INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE FÍSICO – QUÍMICA

GRUPO DE ELETROQUÍMICA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETROQUÍMICAS DE LIGAS DE
HIDRETO METÁLICO PROCESSADAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

Elki Cristina de Souza

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em
Ciências - Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

São Carlos
2006.

DEDICATÓRIA

À minha família pelo incentivo, em especial à minha mãe Anésia, minha melhor amiga, por ser essa pessoa dedicada e por tudo o que tem feito por mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao meu **DEUS** por me conceder saúde e perseverança, fornecendo-me assim, as condições necessárias para eu poder superar todas as dificuldades para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli pelo incentivo científico dado há quase uma década, durante a minha passagem pelo grupo de Eletroquímica. Agradeço sinceramente ao Prof. Edson pela paciência, amizade e por sua excelente orientação prestada durante a realização deste trabalho de doutoramento.

Às agências de fomento pelo incentivo à pesquisa com seus apoios financeiros; principalmente à Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa me concedida. Processo nº 01/13918-9.

Aos professores componentes da Banca Examinadora pelo prestígio nos concedido.

Ao Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, pelo apoio institucional e as facilidades oferecidas. Aos técnicos do Laboratório de Eletroquímica, Valdecir, Maristela, Janete e Jonas.

Às bibliotecárias pelo bom atendimento.

À todos os colegas, professores e funcionários do IQSC/USP, pela colaboração direta ou indireta prestada na elaboração desta tarefa.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, que me possibilitou a realização dos experimentos de Absorção de Raios X.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 - Características Gerais das Baterias de Níquel-Hidreto Metálico	1
1.2 - Funcionamento e Reações da Bateria de NiMH	4
1.3 - Ligas Formadoras de Hidretos Metálicos	7
1.4 - Materiais Utilizados em Baterias de Níquel-Hidreto Metálico	8
1.5 - Elaboração Mecânica de Ligas (Mechanical Alloying)	9
1.5.1 - Formação de Ligas durante o MA	10
1.6 - Revisão Bibliográfica com Ênfase nos Vários Tipos de Ligas Utilizadas em Eletrodo de Hidreto Metálico	12
1.6.1 - Ligas tipo AB ₅	12
1.6.2 - Ligas tipo AB ₂	14
1.6.3 - Ligas à base de MgNi	15
1.7 - OBJETIVOS	20

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	22
2.1 - Reagentes e Elementos Metálicos Utilizados na Preparação das Ligas	22
2.1.1 - Preparação das Ligas em Forno a Arco	22
2.1.2 - Preparação do Compósito a base de Mg em Moinho de Bolas	25
2.1.3 - Tratamento Superficial das Ligas Preparadas	27
2.2 - Deposição Eletroquímica de Paládio	27
2.3 - Caracterização das Ligas Preparadas	28
2.3.1 - Estudo por Dispersão de Energia de Raios X	28
2.3.2 - Estudo por Microscopia Eletrônica de Varredura	29
2.3.3 - Estudo Estrutural por Difração de Raios X	30
2.3.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão	31
2.3.5 - Espectroscopia de Absorção de Raios X	32
2.4 - Estudos Eletroquímicos	36
2.4.1 - Preparação dos Eletrodos e Condições Experimentais	36
2.4.2 - Ciclos Galvanostáticos de Carga e Descarga	36
2.4.3 - Experimentos de Voltametria Cíclica	38
2.4.4 - Determinação da Pressão de Equilíbrio de Hidrogênio na Liga	39
2.4.5 - Experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	40
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
3.1 - Composição das Ligas	43
3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura	46

3.3 - Difração de Raios X	48
3.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão	55
3.5 - Espectroscopia de Absorção de Raios X	57
3.6 - Voltametria Cíclica	68
3.7 - Capacidade de descarga e estabilidade das ligas	71
3.8 - Pressão de Equilíbrio de Hidrogênio	87
3.9 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	89
4 - CONCLUSÕES	102
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da bateria cilíndrica de NiMH.	3
Figura 2 - Ilustração da bateria prismática de NiMH.	3
Figura 3 - Representação esquemática dos processos eletroquímicos de carga/descarga em baterias de NiMH.	5
Figura 4 - Representação esquemática mostrando o impacto entre duas bolas e pó durante o processamento de ligas.	11
Figura 5 - Conjunto completo do forno a arco elétrico.	23
Figura 6 - (i) Dispositivo de fundição; a) sistema de refrigeração; b) eletrodo de ignição do arco; c) câmara de fundição; d) anéis de borracha para isolamento da câmara. (ii) Câmara de fundição, destacando os cadinhos na base de cobre.	24
Figura 7 - Desenho esquemático da cuba de aço utilizada no moinho de bolas: sistema constituído em aço (corpo e tampa mais fina) e alumínio (tampa com encaixes das válvulas).	26
Figura 8 - Padrão de difração (em destaque) registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos.	30
Figura 9 - Esquema ilustrando a realização dos experimentos de absorção de raios X no modo de transmissão.	34
Figura 10 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de absorção de raios X <i>in situ</i> .	35
Figura 11 - Sistema experimental para os ciclos de carga/descarga galvanostáticos; onde (1) representa a célula eletroquímica em H, (2) é o eletrodo de referência, (3) eletrodo de trabalho, (4) eletrodo auxiliar.	38
Figura 12 - Espectro obtido por EDS ilustrando os picos de emissão de raios X dos elementos constituintes da liga $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$.	44
Figura 13 - Espectro de EDS para a liga com composição $Mg_{50}Ni_{50}$.	46

Figura 14 - SEM obtida para o eletrodo (sem ciclar) preparado com a liga $Mg_{50}Ni_{50}$. BSE 200 vezes.	47
Figura 15 - SEM obtida para o eletrodo ciclado preparado com a liga $Mg_{45,7}Ni_{45,7}Ti_{8,6}$ com Pd depositado. BSE 200 vezes.	48
Figura 16 - Difratoograma de raios X obtido para a liga AB_2 ($Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$)	49
Figura 17 - Difratoogramas de raios X obtido para a liga AB_2 ($Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$): sem tratamento por moagem, tratada por moagem sem aditivos e tratada por moagem + 10% pó de Ni.	51
Figura 18 - Difratoograma de raios X obtido para a liga baseada na composição de $Mg_{50}Ni_{50}$.	52
Figura 19 - Difratoograma de raios X obtido para a liga baseada na composição $Mg_{45,7}Ni_{45,7}Ti_{8,6}$.	53
Figura 20 - Difratoograma de raios X obtido para a liga baseada na composição $Mg_{48,9}Ni_{48,9}Pt_{2,2}$.	53
Figura 21 - Difratoogramas de raios X obtidos para a liga baseada na composição $MgNiPt$.	54
Figura 22 - Micrografias obtidas por TEM da liga $Mg_{50}Ni_{50}$: (a) Campo claro, (b) Campo escuro e (c) Padrão de difração de área selecionada.	56
Figura 23 - Micrografias obtidas por TEM da liga $Mg_{50}Ni_{50}$: (a) Campo claro, (b) Campo escuro e (c) Padrão de difração de área selecionada.	56
Figura 24 - Comparação dos espectros XANES obtidos na borda K do Ni para os eletrodos, não submetidos a ciclos prévios, preparados com as ligas $Mg_{50}Ni_{50}$, $Mg_{48,9}Ni_{48,9}Pt_{2,2}$ e $Mg_{45,7}Ni_{45,7}Ti_{8,6}$.	58
Figura 25 - Espectro XANES ex situ na borda K do Ni para a liga $MgNi$ sem ciclos prévios e após o 3º e 10º ciclos.	60
Figura 26 - Comparação dos espectros XANES obtidos na borda K do Ni para a liga $Mg_{50}Ni_{50}$ nos eletrodos com depósito de Pd <i>via</i> eletroquímica no 1º e 8º ciclos.	60

- Figura 27** - Espectro XANES *in situ* no modo de transmissão na borda K do Ni obtidos durante os processos de carga para a liga $Mg_{50}Ni_{50}$ sem ciclar e após a 1ª e 2ª h no processo de carga. 61
- Figura 28** - Espectros XANES obtidos na borda K do níquel para o eletrodo preparado com a liga AB_2 sem tratamento por moagem, para o eletrodo não ciclado e após o 4º, 15º e 30º ciclos. 63
- Figura 29** - Espectros XANES obtidos na borda K do níquel para o eletrodo preparado com a liga $AB_2 + 10\% LaNi_{4,7}Sn_{0,3}$ tratado por moagem, para o eletrodo não ciclado e após o 4º, 15º e 30º ciclos. 63
- Figura 30** - Espectros XANES obtidos na borda K do níquel para o eletrodo preparado com a liga $AB_2 + 10\%$ pó de níquel tratado por moagem, para o eletrodo não ciclado e após o 4º, 15º e 30º ciclos. 64
- Figura 31** - Espectros XANES obtidos na borda K do zircônio para o eletrodo preparado com a liga AB_2 sem tratamento por moagem, para o eletrodo não ciclado e após o 4º, 15º e 30º ciclos. 65
- Figura 32** - Espectros XANES obtidos na borda K do zircônio para o eletrodo preparado com a liga $AB_2 + 10\% LaNi_{4,7}Sn_{0,3}$ tratado por moagem, para o eletrodo não ciclado e após o 4º, 15º e 30º ciclos. 65
- Figura 33** - Espectros XANES obtidos na borda K do zircônio para o eletrodo preparado com a liga $AB_2 + 10\%$ pó de níquel tratado por moagem, para o eletrodo não ciclado e após o 4º, 15º e 30º ciclos. 66
- Figura 34** - Espectros XANES obtidos na borda K do zircônio para as ligas, sem ciclos prévios: AB_2 sem tratamento por moagem, $AB_2 + 10\% LaNi_{4,7}Sn_{0,3}$ tratado por moagem e $AB_2 + 10\%$ pó de níquel tratado por moagem. 67
- Figura 35** - Voltamogramas Cíclicos para a liga $Mg_{50}Ni_{50}$, sem ciclos prévios e após vários ciclos de carga e descarga. 68
- Figura 36** - Voltamogramas Cíclicos para a liga $Mg_{49,5}Ni_{49,5}Pt_{1,0}$, sem ciclos prévios e após vários ciclos de carga e descarga. 69

Figura 37 - Perfil de descarga para o eletrodo formado pela liga $\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Ni}_{1,04}\text{Mn}_{0,64}\text{V}_{0,46}$ do 1º ao 20º ciclo.	72
Figura 38 - Capacidade de descarga do eletrodo formado pela liga $\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Ni}_{1,04}\text{Mn}_{0,64}\text{V}_{0,46}$ não tratada e tratadas com $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$ e Ni.	73
Figura 39 - Perfis de descarga para o eletrodo formado pela liga $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ do 1º ao 8º ciclo.	75
Figura 40 - Perfis de descarga no 1º ciclo para os eletrodos formados pelas ligas a base de Mg com e sem depósito de paládio.	76
Figura 41 - Capacidade de descarga do eletrodo formado pelas ligas a base de Mg-Ni à uma densidade de corrente de descarga de 20 mA g^{-1} , com e sem depósito de paládio.	77
Figura 42 - Perfis de potencial vs. capacidade de descarga para as ligas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, MgNiPt ($\text{Pt} = 1,0, 2,0 \text{ e } 3,0 \text{ \%at.}$) no 1º ciclo de carga/descarga; densidade de corrente anódica 20 mA g^{-1} .	80
Figura 43 - Capacidade de descarga do eletrodo formado pelas ligas a base de MgNiPt à uma densidade de corrente de descarga de 20 mA g^{-1} .	81
Figura 44 - Perfis de potencial vs. capacidade de descarga para a liga $\text{Mg}_{49,0}\text{Ni}_{49,0}\text{Pt}_{2,0}$ no 1º ciclo de carga/descarga; densidades de correntes anódicas 10, 20, 40 e 80 mA g^{-1} .	82
Figura 45 - Perfis de potencial vs. capacidade de descarga para a liga $\text{Mg}_{49,0}\text{Ni}_{49,0}\text{Pt}_{2,0}$ no 1º ciclo de carga/descarga. Descarregado à uma densidade de corrente de 80 mA g^{-1} , posteriormente descarregado à 10 mA g^{-1} .	83
Figura 46 - Curvas de Capacidade de descarga do eletrodo formado pela liga $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ no 1º ciclo de carga/descarga, nas densidades de correntes anódicas 10, 20, 40 e 80 mA g^{-1} .	84
Figura 47 - Curvas de Capacidade de descarga do eletrodo formado pela liga $\text{Mg}_{49,0}\text{Ni}_{49,0}\text{Pt}_{2,0}$ no 1º ciclo de carga/descarga, nas densidades de correntes anódicas 10, 20, 40 e 80 mA g^{-1} .	85

- Figura 48** - Difratograma de raios X obtido para as ligas de composição $Mg_{50}Ni_{50}$ e $Mg_{48,5}Ni_{48,5}Pt_{3,0}$, após 10 ciclos de carga/descarga. 86
- Figura 49** - Pressão de equilíbrio de hidrogênio em função do estado de carga dos eletrodos com as ligas a base de Zr (AB_2) e AB_5 ($LaNi_{4,7}Sn_{0,3}$). 88
- Figura 50** - Pressão de equilíbrio de hidrogênio em função do estado de carga dos eletrodos com as ligas a base de MgNi e AB_5 ($LaNi_{4,7}Sn_{0,3}$). 88
- Figura 51** - Diagramas de Nyquist obtidos para o eletrodo preparado com o pó da liga $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$, tratada com $LaNi_{4,7}Sn_{0,3}$ mostrando o efeito do estado de carga: (a) baixas frequências e (b) altas frequências. $T=26\text{ }^{\circ}C$, onde Z' e Z'' representam os componentes real e imaginária da impedância. 90
- Figura 52** - Diagramas de Nyquist obtidos para o eletrodo preparado com o pó da liga $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$, tratada com $LaNi_{4,7}Sn_{0,3}$ (estado de carga=100%) mostrando o efeito da temperatura: (a) baixas frequências e (b) altas frequências. 91
- Figura 53** - Relação linear entre o logaritmo natural da resistência de polarização em altas frequências e o inverso da temperatura em Kelvin para diversas ligas AB_2 estudadas. 94
- Figura 54** - Relação linear entre o logaritmo natural da resistência de polarização em baixas frequências e o inverso da temperatura em Kelvin para diversas ligas AB_2 estudadas. 94
- Figura 55** - Diagramas de Nyquist obtidos no 1º ciclo, para o eletrodo preparado com o pó da liga $Mg_{50}Ni_{50}$ com $PdCl_2$ 1mM (estado de carga 100%): (a) em altas frequências, (b) em baixas frequências. Efeito da temperatura. 97
- Figura 56** - Diagramas de Nyquist obtidos no 1º e 5º ciclos, para o eletrodo preparado com o pó da liga $Mg_{50}Ni_{50}$ (estado de carga 100%) em baixas frequências. O inserto colocado ilustra os arcos em altas frequências. $T=26\text{ }^{\circ}C$. 98

- Figura 57** - Diagramas de Nyquist obtidos no 1º e 5º ciclos, para o eletrodo preparado com o pó da liga $Mg_{49,5}Ni_{49,5}Pt_{1,0}$ (estado de carga 100%) em baixas frequências. O inserto colocado ilustra em altas frequências. $T=26\text{ }^{\circ}C$. 98
- Figura 58** - Relação linear entre o logaritmo natural da resistência de polarização em altas frequências e o inverso da temperatura em Kelvin para a liga $Mg_{50}Ni_{50}$, em diferentes números de ciclos. 100

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Porcentagens atômicas calculadas e obtidas experimentalmente para as ligas AB_2 ($Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$). 44
- Tabela 2** - Porcentagens atômicas calculadas e obtidas experimentalmente por EDS para ligas a base de Mg. 46
- Tabela 3** - Valores da energia de ativação $E_a^{\neq}$ obtidos para as ligas AB_2 não tratada e tratada. 95
- Tabela 4** - Valores da resistência de polarização $(R_{p1})^{-1}$ obtidos para as ligas $Mg_{50}Ni_{50}$ e $Mg_{49,5}Ni_{49,5}Pt_{1,0}$ na região de altas frequências. 99
- Tabela 5** - Valores da energia de ativação $E_{a1}^{\neq}$ obtidos para as ligas a base de $MgNi$ na região de altas frequências, em diferentes números de ciclos. 100

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AB₅ - Liga com formulação LaNi₅

AB₂ - Liga à base de Zr/Ti

AB - Liga à base de MgNi

AC - Corrente alternada

AES - Espectroscopia de elétrons Auger

BM - Moagem em moinho de Bolas

E_a[‡] - Energia de ativação

EDS - Dispersão de energia de raios X

EXAFS - Espectroscopia da estrutura fina da borda de absorção

EIS - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

H_{abs} - hidrogênio absorvido

HEM - moagem de alta energia

M - liga metálica

MH - Hidreto metálico

MM - moagem mecânica

NiCd - Níquel-cádmio

NiMH - Níquel-hidreto metálico

P_{H_2} - pressão de equilíbrio de hidrogênio

PTFE - politetrafluoretileno

PVC - polivinilcarbono

$Q_{\text{máx.}}$ - capacidade máxima de descarga

RMA - moagem reativa de ligas

$(R_{p1})^{-1}$ - resistência de polarização em altas frequências

$(R_{p2})^{-1}$ - resistência de polarização em baixas frequências

SAEDP - padrão de difração de área selecionada

SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura

TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão

V_H - volume molar de hidrogênio

XANES - Espectroscopia de alta resolução na borda de absorção

XAS - Espectroscopia de absorção de raios X

XPS - Espectroscopia de fotoelétron de raios X

XRD - Difração de raios X

Z - Impedância

RESUMO

Neste trabalho foi feito um estudo das propriedades estruturais e eletroquímicas de eletrodos formados por pó de liga de hidreto metálico $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$ (tipo AB_2) preparada em forno a arco e tratada por moagem em moinho de bolas na presença de pó de Ni ou da liga $LaNi_{4,7}Sn_{0,3}$. Também foram estudadas ligas à base de Mg-Ni preparadas por moagem de alta energia, com e sem a inclusão de um terceiro elemento (Ti ou Pt). Neste último caso, foi realizada deposição eletroquímica de Pd para o revestimento da superfície da liga Mg-Ni com intuito de se estabilizar as propriedades da mesma. Os estudos nos dois sistemas foram conduzidos utilizando-se as técnicas de EDS (dispersão de energia de raios X), XRD (difração de raios X) e SEM (microscopia eletrônica de varredura) para a caracterização física dos materiais. Também foram realizados experimentos espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os estudos eletroquímicos incluíram medidas da polarização dos eletrodos ao longo dos ciclos de carga/descarga, com o monitoramento da capacidade de descarga em função do número de ciclos. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em diferentes estado de carga, temperaturas e números de ciclos foram realizadas nos eletrodos formados com as diferentes ligas. Foi observado que a capacidade de armazenamento de carga da liga AB_2 sem tratamento superficial, aumenta muito lentamente com o decorrer do número de ciclos de carga/descarga, enquanto que os eletrodos formados com essa mesma liga, porém submetida aos tratamentos superficiais pela moagem com os diferentes aditivos, apresentam ativação muito mais rápida. Pelas medidas de impedância eletroquímica observou-se alta similaridade da cinética reacional nas várias amostras AB_2 analisadas. A substituição parcial da liga MgNi pela Pt levou à uma maior estabilidade aos ciclos de carga e descarga, inibindo a formação de hidróxido de Mg e proporcionando uma velocidade do processo, tanto de absorção quanto de dessorção do hidreto maior que sua correspondente liga base. A eletrodeposição de Pd nestas ligas, leva a um incremento adicional na estabilidade do eletrodo.

ABSTRACT

This work reports results of studies on the structure and electrochemical properties of hydrogen storage alloy electrodes, formed by $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{1.04}\text{Mn}_{0.64}\text{V}_{0.46}$ (AB₂-type), prepared in arc furnace and processed by ball milling in the presence of Ni and/or $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.3}$ powder additives. The Mg-Ni based alloys with and without incorporation of Ti and Pt, processed by mechanical alloying were also investigated. In this case, electrochemical deposition of palladium was carried out on the surface of Mg-Ni based alloy particles aiming at improving the alloy stability. The structure of all materials were characterized by energy dispersive X-ray (EDS) analyses, X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM). X-ray absorption spectroscopy (XAS) and transmission electron microscopy (TEM) were also employed for this purpose. Electrochemical studies involved measurements of the electrode polarization along the charge/discharge cycles and also monitoring total discharge capacity as a function of the cycle number. Reaction kinetics were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements, conducted at different states of charge, temperatures and cycle numbers for the different metal hydride electrodes. It was found that the charge storage capacity increased very slowly along the initial charge/discharge cycles for the bare AB₂ alloy, but a significant decrease of the activation time, due to a raise on the active area caused by the milling treatment was seen, independent of the additive nature. Electrochemical impedance showed similar reaction kinetics for different AB₂ samples. The inclusion of small content of Pt in the Mg-Ni alloy led to a significant increase of the material stability for the charge/discharge cycles, probably because of a reduction in the corrosion processes. Consistently, the electrochemical coatings of Pd lead to a raise in the cycling stability of these alloys.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 - Características Gerais das Baterias de Níquel-Hidreto Metálico

A evolução tecnológica trouxe a necessidade de que as baterias recarregáveis utilizadas em aparelhos eletro-eletrônicos e em telefones celulares fossem mais leves, compactas e que pudessem fornecer energia por maior tempo, ou seja, tivessem um incremento em sua autonomia. Com este advento, foram desenvolvidas as baterias de níquel-hidreto metálico (NiMH) que são mais leves, finas e possuem maior autonomia que as de níquel-cádmio, com a vantagem adicional de seus constituintes serem menos tóxicos e poluentes ao meio ambiente¹⁻⁴. Considerando o mesmo volume, a bateria de níquel-hidreto metálico armazena duas vezes mais energia que uma bateria de níquel-cádmio.

Existe uma grande gama de baterias que têm sido desenvolvidas nas últimas décadas, classificadas em três grupos: baterias primárias, secundárias e células a combustível. As baterias primárias, conhecidas pela denominação comum de pilhas, são artefatos eletroquímicos que, uma vez esgotados os reagentes que produzem a energia elétrica, são descartados. A diferença essencial entre as baterias primárias e secundárias é que no segundo caso o

sistema pode ser regenerado, pelo emprego de uma corrente elétrica que reverte as reações responsáveis pela geração de energia elétrica. Estes sistemas geralmente são chamados de baterias⁴⁻⁹. As células a combustível são conversores de energia química em elétrica, como também são os casos das baterias primárias e secundárias. Contudo, neste sistema, os reagentes químicos, que são consumidos numa reação eletroquímica, são continuamente alimentados aos eletrodos⁵. As baterias primárias (pilhas alcalinas, por exemplo) e baterias secundárias (bateria chumbo-ácido, níquel-cádmio, níquel-hidreto, lítio etc.) são empregadas geralmente em equipamentos eletroeletrônicos portáteis, mas o uso de sistemas que convertem energia química em elétrica não se limita a equipamentos eletro-eletrônicos^{1,5-10}, podendo também se dar por exemplo em veículos automotivos elétricos.

As Figuras 1 e 2 ilustram esquematicamente as estruturas das baterias NiMH. Semelhante às baterias de níquel-cádmio, as de níquel-hidreto metálico, são constituídas por camadas contendo hidróxido de níquel funcionando como eletrodo positivo, e uma liga metálica com propriedades de absorver hidrogênio, como eletrodo negativo^{1,5}. As camadas são enroladas em forma de espiral ou em placas. Os dois eletrodos são separados por uma membrana fina de fibras em meio a um eletrólito alcalino que permite a movimentação das cargas elétricas. Todo conjunto é revestido por um recipiente metálico e por um filme plástico de PVC (polivinilcarbono) que favorece a dissipação do calor e protege contra impacto. Nas baterias cilíndricas as placas positivas e negativas são enroladas em espiral, e nas prismáticas, são montadas em camadas. Para proteção e

segurança o sistema possui um dispositivo de auto vedação, acoplado a uma válvula que, em caso de elevação de pressão, funcionará como alívio para evitar explosão¹.

Figura 1 - Ilustração da bateria cilíndrica de NiMH¹.

Figura 2 - Ilustração da bateria prismática de NiMH¹.

1.2 - Funcionamento e Reações da Bateria de NiMH

O eletrodo negativo da bateria de NiMH é constituído por ligas que possuem a propriedade de armazenar de forma reversível o hidrogênio, absorvendo-o e desorvendo-o quando a bateria é carregada e descarregada, respectivamente. Os átomos de hidrogênio que são absorvidos pela liga durante o processo de carga, são formados a partir da decomposição da água no eletrólito; no processo inverso, na descarga, o hidreto metálico é oxidado para regenerar a liga metálica. A Figura 3 mostra um esquema simplificado dos processos de carga e descarga de uma bateria de níquel-hidreto metálico. As reações eletroquímicas dentro da bateria NiMH recarregável são:

Reação Global:

Reação no Eletrodo Positivo:

Reação no Eletrodo Negativo:

onde M é a liga metálica com propriedades de absorver hidrogênio e H_{abs} é o hidrogênio absorvido.

Figura 3 - Representação esquemática dos processos eletroquímicos de carga/descarga em baterias de NiMH¹¹.

O eletrólito utilizado é uma solução aquosa de hidróxido de potássio, sendo que uma quantidade mínima de eletrólito é utilizada na célula selada, com a maior parte do líquido absorvido por um separador e pelos eletrodos¹. Isto tem por objetivo diminuir a massa da bateria e facilitar a difusão do oxigênio para o eletrodo negativo durante o processo de carga, para que o oxigênio gerado em uma eventual sobrecarga do eletrodo positivo possa ser transformado no íon hidroxila, segundo a reação (4), ou possa reagir no eletrodo negativo descarregando-o parcialmente (reação (5)), evitando que ocorra um aumento na pressão interna da bateria.

Na bateria de NiMH, o eletrodo de hidreto metálico é construído de forma a possuir uma capacidade de armazenamento de carga superior ao do eletrodo positivo, para evitar que a geração de hidrogênio gasoso leve aos processos de recombinação do oxigênio, mediante as reações 4 e 5 já apresentadas. Isto também serve para se evitar a oxidação da liga de hidreto metálico durante a descarga.

Dentre as vantagens das baterias seladas de níquel-hidreto metálico em relação às demais baterias estão a alta capacidade, a não necessidade de manutenção, o não uso de metais tóxicos, o processo de recarga rápido, o ciclo de vida longo e a longa vida em qualquer estado de carga; entre as desvantagens pode-se citar a performance de descarga moderada e a pouca retenção de carga¹. Uma outra vantagem das baterias de NiMH em relação às de NiCd é que elas não possuem efeito memória, ou seja, não perdem a capacidade de armazenamento por receberem novas cargas sem terem sido totalmente descarregadas. Porém, para prolongar a sua vida útil é conveniente que elas sejam descarregadas totalmente antes da nova carga.

1.3 - Ligas Formadoras de Hidretos Metálicos

Muitas são as ligas metálicas ou intermetálicos binários e ternários que nas condições normais de temperatura e pressão possuem capacidade de absorver hidrogênio formando os chamados hidretos metálicos. O mecanismo de difusão, e suas propriedades físicas correlacionadas, envolvendo o hidrogênio e outros íons leves em ligas metálicas não cristalinas, tem sido objeto de intensivos estudos por diversos grupos de pesquisadores¹²⁻¹⁴. Os sistemas de armazenamento de hidrogênio pelos hidretos metálicos são baseados no princípio de que alguns metais absorvem o hidrogênio gasoso sob certas condições de pressão e temperatura moderadas para formar os hidretos metálicos. As vantagens do armazenamento utilizando hidretos metálicos estão no fato de que o hidrogênio passa a fazer parte da estrutura química do metal e assim não precisa de altíssimas pressões ou estar no estado criogênico (baixíssima temperatura) para operar. Como o hidrogênio é liberado do hidreto em baixas pressões, os hidretos metálicos são a opção mais segura dentre todos os outros métodos para se armazenar o hidrogênio. Há muitos tipos de hidretos metálicos, mas basicamente eles são materiais formados com metais como o lantânio, zircônio, paládio, magnésio, níquel, ferro, titânio etc^{12,13}.

1.4 - Materiais Utilizados em Baterias de Níquel-Hidreto Metálico

Semelhantemente às baterias de níquel-cádmio, as de níquel-hidreto metálico são constituídas por camadas contendo hidróxido de níquel funcionando como eletrodo positivo, e uma liga metálica com propriedades de absorver hidrogênio, como eletrodo negativo^{3-5,15-17}. As famílias de ligas de hidreto-metálico conhecidas atualmente apresentam composições AB, AB₂, A₂B e AB₅, onde nas classes AB e A₂B, a parte A é geralmente baseada em Mg e B em Ni^{18,19}. Já nas AB₅ e AB₂ mais estudadas, A representa um metal de terras raras (mistura de lantanídeos) para a liga AB₅ e um metal de transição para a liga AB₂ (Ti e Zr); em ambos os casos, B pode incluir vários metais de transição de baixo ou alto números atômicos (Cr, Co, Mn, Ni etc)^{1,18-22}. As ligas tipo AB₂ mais estudadas podem ser compostas por Ti-Zr-V-Ni-Cr e/ou outros elementos, onde Ti e Zr representam o componente A. Estas ligas podem ser também formadas à base de Mg e Ni, porém os materiais obtidos têm-se apresentado bastante instáveis. As ligas AB, A₂B e AB₂ tipicamente têm uma capacidade de armazenamento de carga superior que as ligas AB₅, em muitos casos maiores que 500 mAh g⁻¹, comparada com 300 mAh g⁻¹ para a liga AB₅^{23,24}.

Ligas convencionais dos tipos A₂B, AB, AB₂ têm sido processadas por elaboração mecânica pelo processo de moagem em moinho de bolas, com o intuito de se obter estruturas amorfas ou nanocristalinas, que apresentam cinética de hidratação/desidratação mais rápida e maior capacidade de

absorção de hidrogênio em comparação com seus correspondentes cristalitos²⁵. Esta melhora é devida à “cooperação” entre os nanocristalitos e a região interfacial que facilita a absorção e dessorção de hidrogênio em baixas temperaturas²⁵⁻²⁹. A principal característica estrutural de uma liga no estado amorfo (vítreo) é a inexistência de microestrutura, ao contrário do que ocorre nas ligas tradicionais policristalinas.

1.5 - Elaboração Mecânica de Ligas (Mechanical Alloying)

A elaboração mecânica de ligas (MA, do inglês mechanical alloying) é um processo comumente utilizado em metalurgia de pó e em indústrias de processamento mineral^{30,31}. Consiste no processamento mecânico de materiais por meio da energia transferida pelo impacto das bolas dentro de um recipiente (cuba) que vibra ou gira em alta velocidade, com o objetivo de produzir ligas endurecidas. A designação inglesa “*Mechanical Alloying*, MA” foi generalizada para englobar todos os processos que podem ser resultantes da moagem de alta energia (*high energy milling*, HEM), ou seja, os processos de *elaboração mecânica de ligas*, a própria moagem convencional (*mechanical milling*, MM, ou seja, moagem puramente mecânica) e a moagem reativa (*mechanochemistry*, ou seja, moagem mecano-química).

O processamento de pós por MA permite a mistura dos componentes em nível atômico, acompanhada por um intenso trabalho mecânico dos materiais constituintes que possibilita a produção de misturas, ligas nanocristalinas,

ligas amorfas, microestruturas homogêneas, controle de adições de segunda fase (endurecimento por precipitação), dispersão de fases insolúveis etc., utilizando-se misturas de pós elementares, ou pós de ligas e/ou compostos cristalinos quimicamente inertes ou reativos, além de fase metálicas ou não metálicas³⁰.

Recentemente, tem sido investigada uma nova rota de processamento para ligas e compósitos armazenadores de hidrogênio: a moagem mecânica reativa (*reactive mechanical alloying*, RMA) sob atmosfera de hidrogênio. Este processo consiste na moagem dos elementos puros que constituem a liga, ou a moagem de uma pré-liga, sob atmosfera de hidrogênio³². O interesse nessa rota de processamento foi motivado pelos seguintes aspectos: a) fragilização das ligas durante a moagem, devida à reação com hidrogênio, o que facilita a diminuição do tamanho de partículas durante o processamento, aumentando a área superficial; b) obtenção de hidretos metálicos durante o processamento; c) formação de hidretos que, normalmente, só seriam obtidos em altas pressões ou temperaturas; d) obtenção de um material no estado ativado após o processamento; e) aumento da quantidade de material recuperado após a moagem.

1.5.1 - Formação de Ligas durante o MA

A Figura 4 ilustra o instante da colisão entre duas bolas e os pós durante a elaboração mecânica de ligas. O MA é caracterizado por repetidos processos

de soldagem e fratura das partículas dos pós que estão entre as bolas ou entre a bola e a parede da cuba durante a colisão. Os mecanismos de formação de liga dependem do comportamento mecânico dos materiais constituintes da mistura.

Figura 4 - Representação esquemática mostrando o impacto entre duas bolas e pó durante o processamento de ligas³⁰.

Os parâmetros controladores do processo são essencialmente os mesmos para MA, MM e RMA, com exceção do processo de RMA onde a presença, pressão e quantidade de hidrogênio durante a moagem diferem dos outros processos. A maioria deles está associada com a eficiência da moagem, isto é, com a quantidade de energia transferida pelo impacto das bolas com o material. Entre estes parâmetros estão^{30,33}: tipo de moinho, velocidade ou frequência da moagem, número e tamanho das bolas, forma e dureza do material, relação em peso bolas/material (poder de microforjamento), volume preenchido do

recipiente, temperatura, tempo de duração do processo e atmosfera dentro do recipiente.

No processamento por MA deve-se levar em conta a contaminação do material, ou por oxigênio da atmosfera ou por elementos químicos provenientes das bolas ou do recipiente de moagem. A contaminação pelo ar é contornada pelo uso de uma atmosfera inerte, normalmente de argônio, enquanto a contaminação pelo material das bolas e da cuba é minimizada se este material tiver dureza superior a do material a ser processado.

1.6 - Revisão Bibliográfica com Ênfase nos Vários Tipos de Ligas Utilizadas em Eletrodo de Hidreto Metálico

1.6.1 - Ligas tipo AB₅

Em eletrodos comerciais do tipo LaNi₅, o La é substituído por “mischmetal, (Mm)”, uma mistura natural de metais de terras raras formada principalmente por Ce, La, Nd e Pr^{9,16,20}. Para o componente B₅, o Ni é substituído parcialmente por Co, Mn, Al etc. A substituição parcial do Ni aumenta a estabilidade termodinâmica da fase hidreto, bem como a resistência à corrosão^{18,34}. Vários autores^{3,18,35} têm descrito as vantagens associadas com o uso de Sn como substituinte ternário. A adição de pequenas quantidades de Sn aumenta a vida útil do eletrodo e a cinética dos processos de absorção e

dessorção de hidrogênio, levando a uma diminuição marginal da capacidade de armazenamento de hidrogênio. A resistência à corrosão dos eletrodos AB₅ é principalmente determinada por dois fatores: passivação da superfície das partículas devida à presença de óxidos superficiais ou hidróxidos e a alteração do volume molar de hidrogênio, V_H , na fase hidreto. O valor de V_H é muito importante, pois governa a expansão e contração da liga durante os ciclos de carga/descarga, sendo este um parâmetro que tem sido diretamente correlacionado com a fragilização do eletrodo³⁵. Quando são examinados os efeitos dos vários substituintes sobre a corrosão do eletrodo, uma questão que surge sempre é se a mudança observada é devida a variação da célula unitária ou à passivação da superfície, isto é, a formação de uma camada de óxido resistente à corrosão. Trabalhos prévios têm indicado que a presença de Co, Al, Zr ou Si em eletrodos AB₅ reduz a corrosão pela formação de óxidos (ou oxihidróxidos) combinado com uma redução da expansão da célula cristalina unitária^{18,34,36}.

Alguns aspectos importantes das propriedades eletrônicas, geométricas e superficiais das ligas de hidretos metálicos sobre a estabilidade e o mecanismo das reações de hidretação e desidretação foram estudadas recentemente utilizando técnicas eletroquímicas e espectroscopia de absorção de raios X (XAS)³⁷⁻³⁹. Os estudos foram conduzidos em ligas do tipo LaNi₅, parcialmente substituídas por outros elementos incluindo Mm. Foi observado que uma maior vacância de elétrons na banda *d* do Ni é benéfica no sentido de aumentar a capacidade de armazenamento de hidrogênio.

Estudos sobre os efeitos da incorporação de Pt e da deposição química de Co, Cu e Pd sobre as propriedades físicas e eletroquímicas da liga de hidreto metálico $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$ foram realizados por Ambrosio *et al.*³⁷⁻⁴⁰. Os autores obtiveram resultados de XANES (espectroscopia de alta resolução na borda de absorção) os quais permitiram mostrar que a oxidação dos átomos de níquel foi reduzida pela presença de Pt ou dos filmes superficiais de Co, Cu e Pd, o que é consistente com uma diminuição da degradação da liga após a ciclagem. Medidas de capacidade de descarga em função do número de ciclos de carga/descarga indicaram que somente para as ligas com Pt e Pd houve uma melhora na estabilidade dos eletrodos.

1.6.2 - Ligas tipo AB_2

Ligas AB_2 à base de Zr armazenadoras de hidrogênio preparadas por fusão dos elementos e rapidamente solidificadas, normalmente possuem bom ciclo de vida, mas são muito difíceis de se ativarem. Recentemente, foi sugerido que um processo de moagem usando moinho de bolas, visando a modificação superficial destas ligas por mistura com outros materiais armazenadores de hidrogênio, melhora as propriedades de ativação em relação aos materiais sem este tratamento. Estudos mostram que a liga $\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}(\text{Ni}_{0,57}\text{V}_{0,1}\text{Mn}_{0,28}\text{Co}_{0,05})_{2,1}$ preparada pela fusão em forno de indução seguido por tratamento em moinho de bolas com adição de Co_3Mo apresentou melhoras no tempo de ativação⁴¹. Resultados experimentais mostraram que esta liga também mostrou boa

capacidade de armazenamento de carga depois de duas horas de moagem. Experimentos de voltametria cíclica e de impedância eletroquímica evidenciaram que o processo de moagem das ligas na presença de Co_3Mo , leva à mudanças nas propriedades superficiais das partículas em grande extensão. Isto foi atribuído à um efeito catalítico do Co_3Mo , que tem um maior contato com o pó da liga após a moagem o que favorece o processo de oxidação de hidrogênio. No entanto, um longo tempo de moagem pode diminuir gradualmente a capacidade de descarga devido à promover a formação de uma fase amorfa^{22,41}.

Um tipo de pó de compósito de liga $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}$ foi preparado por meio do moinho de bolas contendo uma pequena quantidade (2% em massa) de nanocristais de LaNi_5 . Resultados de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de dispersão de energia de raios X (EDS) mostraram que a superfície da liga $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}$ foi revestida com uma fina camada de nanocristais de LaNi_5 . Medidas eletroquímicas revelaram que a atividade deste compósito foi superior ao da liga $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}$ não tratada⁴².

1.6.3 - Ligas à base de MgNi

Ligas com composição baseada no Mg têm sido estudadas devido à alta capacidade de armazenamento de hidrogênio e também por possuírem baixo custo e serem bastante leves^{14,17,28,29}. Muitos esforços têm sido feitos no sentido de melhorar o desempenho de hidratação/desidratação desses sistemas, mas

relativamente pouca pesquisa tem investigado o desempenho da absorção/dessorção eletroquímica de ligas baseadas em Mg em solução alcalina^{14,17,43-46}.

Foi sugerido^{19,43-46} que o eletrodo formado pela liga Mg_2Ni sem qualquer modificação não apresenta um bom processo de hidratação e desidratação em meio alcalino. Recentemente, tem sido mostrado que ligas armazenadoras de hidrogênio tipo Mg_2Ni modificadas têm um grande potencial como material para o eletrodo negativo de baterias de NiMH^{19,25,27-29,43-46}. O comportamento de hidratação/desidratação eletroquímica destas ligas modificadas em meio alcalino tem considerável melhora pelos seguintes procedimentos, que incluem: i) substituição de elementos na liga; ii) microencapsulação das partículas do pó da liga; iii) adição de compósitos na liga. A capacidade eletroquímica prática do composto Mg_2Ni modificado, contudo é muito menor que a teórica (1000 mAh g^{-1}). As razões para isto podem ser atribuídas à baixa velocidade de difusão do hidrogênio no “bulk” da liga e a alta resistência de transferência de carga na interface eletrodo/solução^{27-29,43-46}. No entanto, a oxidação da superfície do Mg formando hidróxido de magnésio, é o principal fator que reduz a capacidade de armazenamento de carga, além de dificultar o processo de hidrogenação. O óxido e/ou o hidróxido de magnésio forma sobre a superfície metálica da liga uma camada impermeável à absorção de hidrogênio, que impede que as moléculas do gás atravessem a superfície e penetrem no interior da liga. Portanto, para melhorar as propriedades anticorrosão e superar a limitação

cinética das ligas baseadas em Mg, o controle da oxidação das ligas é de fundamental importância.

Na tentativa de se prevenir a oxidação do Mg, vários procedimentos utilizando-se Ti para incorporação em ligas MgNi foram adotados por vários grupos de pesquisadores⁴⁷⁻⁴⁹. Han *et al.*⁴⁷ mostraram que a incorporação de Ti mostrou-se efetiva para incrementar o ciclo de vida das ligas a base de Mg. Os autores estudaram uma série de ligas $Mg_{1-x}Ti_xNi$ (onde $0,1 \leq x \leq 0,3$). No caso de $x=0,3$ ($Mg_{0,7}Ti_{0,3}Ni_{1,0}$) a liga apresentou um melhor ciclo de vida. Análises por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) mostraram que a resistência de transferência de carga não aumentou com o avanço dos ciclos de carga e descarga. Pela técnica de espectroscopia de fotoelétron de raios X (XPS), os autores observaram que o Mg na liga $Mg_{0,7}Ti_{0,3}Ni_{1,0}$ existe no estado metálico, enquanto o Ti forma uma camada de óxido. Esses resultados indicaram que o filme de óxido de titânio formado, não somente preveniu a oxidação do Mg, mas também induziu à um enriquecimento de uma camada de Ni sobre a superfície da liga.

Em artigos recentes, a adição de metais nobres em ligas baseadas em MgNi processadas por MA têm sido também relatados^{50,51}. Foi notado um incremento nas propriedades eletroquímicas da liga MgNi, quando Pd é colocado como elemento de liga, pela eficácia deste elemento em diminuir a degradação das ligas, decorrente da redução na formação do $Mg(OH)_2$ ⁵⁰.

Ligas amorfas a base de MgNi foram preparadas por Ma *et al.*⁵¹ utilizando-se o procedimento de BM. Os autores processaram Mg_2Ni e Ni

contendo 10% em mol de Pd, por 80 h em um moinho planetário. Os efeitos da modificação do *bulk* da liga por Pd sobre as propriedades das ligas amorfas MgNi foram investigadas utilizando-se difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), sendo observado que o Pd distribui-se uniformemente no *bulk* da liga durante a moagem, sem afetar a estrutura amorfa do material. Como resultado, a capacidade de descarga no 1º ciclo resultou perto de 400 mAh g⁻¹ para as ligas, MgNi e (MgNi)₉₀Pd₁₀, mas para a liga MgNi após o 10º ciclo, a capacidade decai drasticamente para menos que 100 mAh g⁻¹, enquanto que para a liga contendo Pd essa propriedade resultou em 300 mAh g⁻¹. Verifica-se portanto, que o ciclo de vida da liga MgNi modificada com Pd foi significativamente melhorada. Por essas técnicas, os autores observaram que uma densa camada de grãos finos de Mg(OH)₂ revestiu a superfície do pó da liga MgNi não modificada após a imersão em solução alcalina, enquanto que para a liga modificada com Pd a formação dessa camada de óxido foi menos pronunciada.

A técnica de microencapsulamento também tem sido empregada como forma de melhorar o desempenho destas ligas de hidreto metálico. Park *et al.*⁵² fizeram deposições de paládio *in situ* em eletrodos preparados com a liga Mg₂Ni durante os ciclos de carga com o intuito de melhorar as propriedades anticorrosivas dos eletrodos. Durante a etapa de carga, os íons Pd²⁺ foram sendo depositados de forma contínua, sem qualquer outro tratamento adicional. A condutividade iônica do eletrólito, com diferentes concentrações de paládio, mostrou-se similar à do eletrólito sem modificação e o filme de paládio

depositado sobre a superfície do eletrodo não afetou o processo de difusão do hidrogênio. A formação da camada $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi retardada efetivamente e este fato colaborou com a manutenção mais prolongada das propriedades de carga e descarga da liga nanocristalina no eletrólito contendo paládio.

As ligas amorfas mostram boas propriedades para o uso como eletrodos de hidreto metálico como por exemplo, uma alta capacidade de descarga. Iwakura *et al.*⁵³ processaram por elaboração mecânica, ligas com estrutura homogênea amorfa moendo juntos Mg_2Ni e Ni metálico. Essa liga absorveu 4.0% em massa de H/ Mg_2Ni , com boa cinética, a uma pressão de 3MPa a 30 °C. Essa liga apresentou nos ensaios eletroquímicos uma alta capacidade de descarga, com uma densidade de corrente de descarga de 50 mA g⁻¹ (Mg_2Ni) e temperatura de 30 °C.

Zhang *et al.*⁵⁴ apresentaram um estudo sobre o estado de superfície de partículas de ligas amorfas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, processadas por elaboração (moagem) mecânica. Observou-se, através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de elétrons Auger excitados por raios X (XAES), que a superfície das partículas é composta predominantemente pelo Mg na forma de óxido e logo abaixo desta superfície há uma sub-camada mais rica em níquel metálico. Os autores concluíram que esta sub-camada serve efetivamente como catalisadora da absorção de hidrogênio. Além disso, a moagem mecânica facilitou a cinética da reação devido a redução do tamanho efetivo de partículas.

1.7 - OBJETIVOS

Conforme observado nas seções anteriores, a substituição parcial dos componentes tem sido utilizada com sucesso nos casos das ligas AB_2 e AB_5 , levando a extraordinárias melhoras no ciclo de vida dos materiais. Nos últimos anos, vários grupos de pesquisa também conduziram estudos sobre o efeito da substituição parcial no desempenho do eletrodo de ligas a base de Mg-Ni. A escolha dos elementos substituintes (natureza e número) e a proporção de substituição (Mg e/ou Ni) levam a um infinito número de combinações possíveis, o que serve para enfatizar o vasto campo de pesquisa aberto nesta área.

Neste trabalho foi feito um estudo das propriedades estruturais e do comportamento eletroquímico frente à reação de oxidação de hidrogênio, de eletrodos formados por pó de liga de hidreto metálico $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$ (tipo AB_2) preparadas em forno a arco e tratadas por moagem em moinho de bolas na presença de pó de Ni ou da liga $LaNi_{4,7}Sn_{0,3}$ (tipo AB_5). Também foram estudadas ligas Mg-Ni preparadas por moagem de alta energia, com e sem a inclusão de um terceiro elemento (Ti ou Pt). Neste último caso, foi realizada deposição eletroquímica para o revestimento da superfície da liga Mg-Ni, com paládio com o intuito de melhorar a estabilidade em meio alcalino e a cinética de hidratação/desidratação.

Os estudos nos dois sistemas foram conduzidos utilizando-se as técnicas de EDS (dispersão de energia de raios X), XRD (difração de raios X), TEM

(microscopia eletrônica de transmissão) e SEM (microscopia eletrônica de varredura) para a caracterização física dos materiais. Também foram realizados experimentos espectroscopia de absorção de raios X (XAS). Os estudos eletroquímicos incluíram medidas da polarização dos eletrodos durante os ciclos de carga/descarga, com o monitoramento da capacidade de descarga em função do número de ciclos galvanostáticos. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em diferentes estados de carga, temperaturas e números de ciclos foram realizadas nos eletrodos formados com as ligas não tratadas e as que foram submetidas ao tratamento com os diferentes aditivos metálicos.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes e Elementos Metálicos Utilizados na Preparação das Ligas

Os reagentes empregados foram: Hidróxido de potássio (J.T. Baker, 87,2%), Cloreto de Paládio (99,9%, Alfa Aesar). Os elementos metálicos utilizados neste trabalho foram: Magnésio (98%, Aldrich), Níquel (99,9945%, Aldrich), Titânio (99,98%, Aldrich), Platina (99,99%, Jonhson Mathey), Manganês (99,9%, Carlo Erba), Lantânio (99,9%, Johnson Matthey), Estanho (99,9%, Merck), Vanádio (99,5%, Alfa Aesar), Zircônio (99%, Jonhson Mathey).

2.1.1 - Preparação das Ligas em Forno a Arco

A liga base de $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$ e AB_5 ($LaNi_5$) foram preparadas pela fusão dos elementos metálicos em forno a arco sob atmosfera de argônio ultra-seco (5,0 analítico, White Martins). A Figura 5 mostra um

esquema do forno a arco elétrico utilizado neste trabalho, o qual consiste em: câmara de fundição, dispositivo de vácuo, fonte de alta voltagem e sistema de refrigeração à água. A qualidade das ligas está relacionada diretamente ao rigoroso procedimento que antecede o ato de fundição. Inicialmente deve-se polir todas as peças de cobre do forno com lâ de aço para retirar qualquer resíduo proveniente de operações anteriores e efetuar uma limpeza com papel toalha embebido em acetona para retirar as partículas da lâ de aço que se aderem ao cobre.

Figura 5 - Conjunto completo do forno a arco elétrico.

(i)

(ii)

Figura 6 - (i) Dispositivo de fundição; a) sistema de refrigeração; b) eletrodo de ignição do arco; c) câmara de fundição; d) anéis de borracha para isolamento da câmara. **(ii)** Câmara de fundição, destacando os cadinhos na base de cobre.

Depois de selecionados os elementos componentes da liga, efetuaram-se as pesagens baseadas nas proporções previamente definidas e, ao iniciar o procedimento de fundição, adiciona-se os metais no cadinho da câmara de fundição (Figura 6). Em outro cadinho coloca-se um metal de sacrifício (lantânio), para ser fundido antes da amostra e com a finalidade de se eliminar traços de oxigênio por meio da alta reatividade do lantânio com o oxigênio. O preparo das condições da atmosfera da câmara de fundição consiste em ativar a bomba de vácuo e em seguida, injetar gás argônio aumentando a pressão interna da câmara, repetindo este procedimento por seis vezes com intervalo de

15 minutos. O processo de fundição da amostra foi repetido por cinco vezes para proporcionar uma boa homogeneização da liga. Após a fusão, a liga foi pulverizada mecanicamente com o auxílio de um almofariz e pistilo, até que passando-a por uma peneira granulométrica, as partículas possuísem diâmetro médio da ordem de 40 μm .

2.1.2 - Preparação do Compósito a base de Mg em Moinho de Bolas

As misturas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Mg}_{45,7}\text{Ni}_{45,7}\text{Ti}_{8,6}$ e $\text{Mg}_{50-x/2}\text{Ni}_{50-x/2}\text{Pt}_x$ ($x = 1,0; 2,0; 2,2$ e $3,0$ % atômica) foram processadas por moagem de alta energia por 6 horas contínuas, sob atmosfera de argônio em um moinho de bolas Spex 8000 M Mixer Mill. Os materiais de partida utilizados foram: magnésio em grânulos, níquel, titânio e platina em pó. Os elementos metálicos foram colocados em uma cuba contendo três bolas de aço, utilizando-se uma razão bolas/pó de 10/1 em massa. Após a moagem, a cuba contendo o compósito foi aberta em uma *glover box* sob atmosfera de argônio, para minimizar a oxidação do material. A Figura 7 apresenta o desenho esquemático da cuba empregada para acomodar a amostra e as bolas de moagem, e manter este conjunto sob atmosfera controlada.

Figura 7 - Desenho esquemático da cuba de aço utilizada no moinho de bolas: sistema constituído em aço (corpo e tampa mais fina) e alumínio (tampa com encaixes das válvulas).

2.1.3 - Tratamento Superficial das Ligas Preparadas

O procedimento para recobrimento superficial das partículas das ligas AB₂ com os aditivos metálicos consistiu na mistura do pó da liga à base de Ti/Zr com 10% em massa de LaNi_{4,7}Sn_{0,3} pulverizada (~30 µm), ou 10% em massa de pó de Ni (~5 µm), que foram acomodados na cuba de moagem (Figura 7). Utilizaram-se bolas de aço numa proporção em massa 10/1 bolas/material, sendo todo o processo efetuado por 15 min sob atmosfera de argônio.

2.2 - Deposição Eletroquímica de Paládio

O processo de deposição de paládio *via* eletroquímica nos eletrodos de MgNi, consistiu no preparo de 50 mL de KOH 6 mol L⁻¹ contendo uma concentração de PdCl₂ 1 x 10⁻³ M. O eletrodo preparado foi imerso neste eletrólito e no decorrer dos ciclos de carga e descarga os íons Pd²⁺ foram continuamente sendo reduzidos e depositados na superfície do eletrodo durante a etapa de carga⁵².

2.3 - Caracterização das Ligas Preparadas

2.3.1 - Estudo por Dispersão de Energia de Raios X

A técnica de dispersão de energia de Raios X (EDS) utilizada na análise qualitativa e semi-quantitativa, é baseada na observação de dois parâmetros que são: a energia específica dos picos de raios X característicos para cada elemento e o conceito de família de picos de raios X, úteis quando da identificação de elementos e caracterizada pelo aparecimento das famílias de linhas K, L e M⁵⁵. A família K consiste de duas linhas, K_{α} e K_{β} , com uma razão de intensidade de picos de 10:1, que deve ser visível na identificação dos elementos. A série L consiste em $L_{\alpha}(1)$, $L_{\beta}(0,7)$, $L_{\beta}(0,2)$, $L_{\beta 3}(0,08)$, $L_{\beta 4}(0,05)$, $L_{\gamma 1}(0,08)$, $L_{\gamma 3}(0,03)$, $L_{\eta}(0,04)$, $L_{\eta}(0,01)$ e a série M, em $M_{\alpha}(1)$, $M_{\beta}(0,6)$, $M_{\gamma}(0,05)$, $M_{\xi}(0,06)$ e $M_{II}N_{IV}(0,01)$. Os valores entre parênteses dão as intensidades relativas aproximadas, já que variam de acordo com o elemento. No presente trabalho as famílias de linhas e a frequência de picos de raios X utilizadas para os elementos foram as seguintes: Níquel - K_{α} , 7,471 keV; Magnésio - K_{α} , 1,279 keV; Paládio - L_{α} , 2,838 keV; Titânio - K_{α} , 4,512 keV; Platina - K_{α} (9,380 keV), Lantânio - L_{α} , 4,651 keV, Estanho - L_{α} , 3,444 keV e Manganês - K_{α} (5,895 keV).

Para se verificar a composição aproximada das ligas estudadas utilizou-se a técnica de EDS, onde os espectros foram obtidos em um equipamento LEO 440 com filamento de tungstênio, acoplado a um detector de energia dispersiva de raios X.

2.3.2 - Estudo por Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (SEM) permite estudar a morfologia da superfície de materiais, e por apresentar excelente profundidade de foco a SEM permite a análise de regiões irregulares, como superfície de fratura⁵⁶. A microanálise por raios X faz uso do fato de que átomos, na interação com o feixe de elétrons, originam raios X característicos dos elementos contidos na região da amostra em que o feixe incide. Estes raios X são normalmente analisados por suas energias (análise espectroscópica por dispersão de energia de raios X - EDS) ou por seus comprimentos de onda (análise por comprimento de onda - WDX)⁵⁶.

Análises de Microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram realizadas com detecção dos elétrons retro-espalhados (BSE), para a caracterização morfológica dos materiais obtidos antes e após o tratamento por moagem e após serem submetidos aos ciclos de carga e descarga, investigando a estrutura superficial da liga revestida. Foi utilizado um microscópio Zeiss DSM 940A do Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE (UFSCar). As amostras foram preparadas fixando-se uma pequena quantidade de pó sobre uma fita condutora adesiva (dupla face) de carbono, colocada em um suporte de alumínio.

2.3.3 - Estudo Estrutural por Difração de Raios X

Na Figura 8 estão ilustrados os principais espectros da técnica de difração de pó. A amostra espalhada sobre uma placa plana e exposta ao feixe de raios X monocromático, onde o padrão de difração (em destaque) é registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos⁵⁶. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com os padrões de uma base de dados. Partindo-se do difratograma de raios X de uma amostra pulverizada, que apresenta diversos picos, é possível determinar a estrutura tridimensional do cristal. A interpretação dos difratogramas constitui um trabalho complicado e demorado, porém, parte de cálculos na determinação é facilitada consideravelmente pelo uso de computadores.

Figura 8 - Padrão de difração (em destaque) registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos.

Para a análise da estrutura cristalina, obteve-se os difratogramas de raios X (XRD) das diferentes amostras pulverizadas utilizando-se um difratômetro universal de raios X modelo URD6 - Zeiss Zena. Utilizou-se a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) e um intervalo de 2θ varrido de 20° a 80° a uma velocidade de 2° por min. Os difratogramas foram analisados calculando-se manualmente por meio das equações que definem o sistema cristalino⁵⁷, os parâmetros de rede e o volume da cela unitária, sendo que estas equações relacionam os índices de Miller com os ângulos de difração na determinação desses parâmetros.

2.3.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

Análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas em um microscópio Philips CM 120 do LCE (UFSCar), utilizado com tensão de 120 kV para a caracterização estrutural dos materiais MgNi, com o intuito de se verificar as partículas do material em escala nanométrica, bem como investigar as fases presentes por meio de padrões de difração de elétrons em área selecionada (SAEDP). As amostras para as análises de TEM foram preparadas desaglomerando-se as partículas do pó em álcool e depositando essa suspensão em uma grade de cobre com 3 mm de diâmetro recoberta com filme de carbono.

2.3.5 - Espectroscopia de Absorção de Raios X

Nos últimos cinco anos, diversos pesquisadores têm utilizado as técnicas de XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) e EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) em várias áreas da química, como em células a combustível^{58,59}, catálise⁶⁰, baterias alcalinas^{37-40,61}, baterias de íon lítio⁶², polímeros condutores⁶³.

A espectroscopia de absorção de raios X apresenta seletividade atômica, já que a energia de ligação dos elétrons mais internos é característica de cada elemento químico. Desta forma, pode-se estudar o ambiente químico ao redor do átomo de interesse, que constitui o material investigado^{39,64,65}. A espectroscopia de absorção de raios X investiga a vizinhança em torno do átomo excitado, ou seja, o ordenamento a curto alcance, portanto, é possível estudar a estrutura local em torno de átomos em uma matriz, mesmo que este se encontre em concentrações muito baixas. A borda de absorção refere-se à emissão fotoelétrica de um elétron contido em um nível de energia interno do átomo absorvedor, resultante da transferência de energia do fóton de raios X absorvido para o elétron. As informações estruturais e eletrônicas contidas no espectro de absorção de raios X podem ser encontradas na região XANES (que se estende até ~50 eV acima da borda de absorção), que contém informações estereo-químicas, podendo-se obter informações sobre o estado de oxidação e de spin, e a região EXAFS (compreende a faixa de energia de 50 a 1000 eV

acima da borda de absorção), a partir da qual distâncias atômicas precisas e número de coordenação do átomo absorvedor podem ser obtidos⁶⁴.

Neste trabalho, os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na linha de absorção de raios X no modo de transmissão. O método mais simples de se medir um espectro de absorção de raios X é no modo de transmissão. O sistema experimental que consiste em uma fonte de raios X (síncrotron), um monocromador formado por dois monocristais, uma amostra delgada, três câmaras de ionização para monitorar a intensidade do feixe antes e após a passagem pela amostra e pelo material de referência, e um sistema de aquisição de dados. A Figura 9 ilustra o esquema da linha empregada para os experimentos de XAS. Na linha de raios X estavam presentes três câmaras de ionização como detectores da radiação: câmara curta para medir a radiação incidente na amostra (I_0), câmara longa a radiação transmitida (I_T) e câmara média a radiação que atravessa a amostra de referência (I_{Ref}). Para medidas de transmissão, o sinal é dado por $\ln(I_0/I_T)$.

Para a análise dos resultados obtidos experimentalmente, utilizou-se o programa WinXAS⁶⁶. Para a região XANES, o espectro experimental foi primeiramente corrigido pela absorção de fundo (resposta do detector, atenuação do sinal pela própria amostra), pelo ajuste da curva obtida abaixo da borda (-100 a -20 eV) a uma fórmula do tipo linear. Gerou-se uma linha de base que foi subtraída do espectro original. O espectro foi então normalizado com respeito ao ponto de inflexão do primeiro pico de EXAFS. Para finalizar o tratamento, o espectro foi calibrado quanto à posição da borda (eixo x). Para

isto, localizou-se o ponto de inflexão da borda, usando a segunda derivada do espectro experimental da amostra de referência.

Figura 9 - Esquema ilustrando a realização dos experimentos de absorção de raios X no modo de transmissão.

Um experimento de Espectroscopia de Absorção de Raios X corresponde simplesmente à determinação do coeficiente de absorção do material como uma função da energia dos raios X incidentes na amostra, em um domínio de energia abaixo e acima da borda de absorção de um dos elementos contidos no material analisado⁶⁴. A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foi utilizada para investigar estados de oxidação dos átomos de níquel e zircônio nos diferentes materiais, antes e após os estudos eletroquímicos. Para os experimentos nas bordas de absorção do Ni e do Zr, o monocromador foi calibrado utilizando-se folhas metálicas dos respectivos elementos. Para a obtenção do espectro XANES, a energia foi variada em etapas de 0,8 eV e 3 segundos de tempo de aquisição.

O preparo das amostras para a obtenção dos espectros de XAS ex-situ consistiu na prensagem de uma mistura contendo 30 mg de pó da liga e 40 mg

de carbono Teflonado formando uma pastilha com área geométrica de 1 cm². As pastilhas foram envolvidas por uma fita adesiva que não absorve raios X na faixa de energia utilizada. Para as análises dos materiais que foram submetidos aos estudos eletroquímicos, as amostras foram removidas da tela de níquel e lavados com água em abundância, secando-os com acetona. Para a medida de XAS *in situ* foi utilizada uma célula eletroquímica que consiste em duas peças confeccionadas em acrílico com dimensões de 8 x 7 x 2 cm, a qual possui uma janela de 2 x 0,4 cm. O desenho esquemático está apresentado na Figura 10. O eletrodo de trabalho foi ancorado numa tela de níquel perfurada na região correspondente a passagem do feixe de raios X. O contra eletrodo utilizado foi uma tela de platina e o de referência Hg/HgO. O eletrólito utilizado foi KOH 1 mol L⁻¹ embebido numa gaze de poliamida. Na montagem do sistema foram colocados separadores de poliamida para evitar possíveis vazamentos.

Figura 10 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de absorção de raios X *in situ*.

2.4 - Estudos Eletroquímicos

2.4.1 - Preparação dos Eletrodos e Condições Experimentais

Os eletrodos de hidreto metálico foram preparados prensando-se uma mistura formada por 0,1 g da liga com 0,1 g de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72R) contendo 33% em peso do agente ligante politetrafluoretileno (PTFE, Teflon T30, E. I. DuPont), em ambos os lados de uma tela de níquel com área geométrica de aproximadamente 2,0 cm². Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados numa solução eletrolítica de KOH à uma concentração 6,0 mol L⁻¹; como eletrodo auxiliar foi utilizada uma tela de Pt e como eletrodo de referência o Hg/HgO, KOH 6,0 mol L⁻¹.

2.4.2 - Ciclos Galvanostáticos de Carga e Descarga

Os ciclos de carga/descarga são empregados a fim de se obter a variação da capacidade de descarga do eletrodo com o aumento do número de ciclos galvanostáticos, o qual consiste em carregar o eletrodo de hidreto metálico, num determinado período, com a imposição de uma corrente catódica constante até que o eletrodo seja completamente carregado (por segurança,

utiliza-se um excesso de carga). Para que o eletrodo seja descarregado (corrente anódica), inverte-se o sentido da corrente até que o potencial de corte seja atingido (uma grande diminuição do potencial onde o tempo de descarga do eletrodo de hidreto metálico praticamente não variou), situação em que o eletrodo se encontra completamente descarregado. Inverte-se o sentido da corrente para que novamente o eletrodo seja carregado e assim sucessivamente. Com isto é possível obter-se a capacidade de descarga do eletrodo, multiplicando-se a corrente anódica pelo tempo de descarga transcorrido (em horas) em cada ciclo e normalizando-se por grama da liga. Dessa forma, obtêm-se as curvas de capacidade de descarga em função do número de ciclos galvanostáticos.

A Figura 11 apresenta um esquema do sistema experimental empregado nestes estudos. Para se obter a variação da capacidade de descarga do eletrodo com o avanço do número de ciclos galvanostáticos de carga/descarga, os eletrodos de hidreto metálico foram testados em temperatura ambiente (26 ± 2 °C). Nos testes de carga/descarga, o eletrodo a base de Zr foi carregado à uma densidade de 100 mA g^{-1} por 5 h e descarregado em uma mesma densidade de corrente, adotando-se um potencial de corte de $-0,7 \text{ V vs. Hg/HgO}$. Os eletrodos a base de Mg foram carregados à uma densidade de corrente de 200 mA g^{-1} por 3 h e descarregados nas densidades de correntes de 10, 20, 40 e 80 mA g^{-1} até o potencial de corte de $-0,4 \text{ V vs. Hg/HgO}$.

Figura 11 - Sistema experimental para os ciclos de carga/descarga galvanostáticos; onde (1) representa a célula eletroquímica em H, (2) é o eletrodo de referência, (3) eletrodo de trabalho, (4) eletrodo auxiliar.

2.4.3 - Experimentos de Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos para os diferentes eletrodos preparados com as ligas a base de MgNi, fazendo-se varreduras no intervalo de -400 mV a -1200 mV em relação ao eletrodo de referência (Hg/HgO, KOH 6 mol L^{-1}) a uma velocidade de varredura de potencial de 1 mV s^{-1} .

2.4.4 - Determinação da Pressão de Equilíbrio de Hidrogênio na Liga

Foi determinada a variação da pressão de equilíbrio de hidrogênio em função do estado de carga do eletrodo, partindo-se do eletrodo 100% carregado e ativado, verificando-se o tempo máximo de descarga no estágio ativado e dividindo-o em partes iguais de tempo de descarga. Após a anotação do potencial a circuito aberto (sem a passagem de corrente elétrica) para o eletrodo 100% carregado, o eletrodo foi sendo descarregado gradualmente sob uma densidade de corrente constante, 100 mA g⁻¹ para as ligas à base de Zr e 20 mA g⁻¹ para as ligas à base de Mg, a cada fração de tempo programada, foi-se anotando o potencial de equilíbrio (considerado quando o valor de potencial não variava de 1 mV durante 10 minutos) até que o eletrodo chegasse ao estado completamente descarregado.

As equações a seguir (6-8) mostram o equilíbrio do hidrogênio adsorvido na liga de hidreto metálico M, com o hidrogênio gasoso,

Dessa forma, a pressão de equilíbrio de hidrogênio nas ligas de hidreto metálico pôde ser calculada a partir do potencial de equilíbrio (E_{MH}^{eq}) utilizando-se a equação de Nernst⁶⁷.

$$E_{MH}^{eq} = -0,926 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}} \right) \quad (9)$$

onde -0,926 é o potencial (mV) redox reversível do hidrogênio em KOH 6 mol L⁻¹ em relação ao eletrodo de referência (Hg/HgO, KOH 6 mol L⁻¹); R é a constante dos gases; T a temperatura; F a constante de Faraday; n é o número de elétrons envolvidos no processo eletroquímico (de acordo com a equação (8), n corresponde a 2 elétrons); P_{H2} é a pressão de equilíbrio de hidrogênio e P_{ref} é a pressão padrão (1 bar).

2.4.5 - Experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) envolve a aplicação de uma perturbação alternada de potencial ou de corrente ao sistema sob investigação. A perturbação do sistema é feita mediante a aplicação de um potencial contínuo (potencial central aplicado) sobre o qual é superimposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude. Este método possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado estacionário. Além disto, é possível perturbar o sistema usando diferentes valores de frequência, pois a onda de potencial é senoidal. Uma vez que a perturbação no sistema sob

investigação é de pequena amplitude é possível empregar a técnica para a análise de etapas de um mecanismo reacional^{68,69}.

O esquema do circuito experimental utilizado neste trabalho para as medidas de impedância é semelhante ao empregado para voltametria cíclica. A única diferença é que as medidas de impedância requerem o acoplamento de um analisador de resposta em frequência (“Frequency Response Analyser”) ao potenciostato/galvanostato, para separar e analisar a resposta em corrente alternada. Os diagramas de impedância eletroquímica foram obtidos no potencial de circuito aberto, utilizando-se um analisador de impedância Autolab (modelo PGSTAT 30), no intervalo de frequência de 10 kHz a 1 mHz, a uma amplitude AC de 5 mV, com os eletrodos nos diferentes números de ciclos e mantidos em diferentes temperaturas (0, 12, 26 e 38 °C). O objetivo foi obter parâmetros como a resistência de transferência de carga e a energia de ativação da reação de oxidação do hidrogênio.

As análises dos resultados eletroquímicos foram efetuadas tendo como base o seguinte mecanismo geral proposto para os processos de carga e descarga dos eletrodos de hidreto metálico, onde M representa a liga metálica^{70,71}:

Os valores da resistência de polarização R_p foram obtidos pelo ajuste da equação que descreve um circuito providenciado pelo software do equipamento utilizado. Para este ajuste, os dados experimentais foram escolhidos de tal forma que definiam um segmento com comportamento mais próximo possível de um semicírculo. A partir dos valores de R_p obtidos a diferentes temperaturas, determinou-se o valor da energia de ativação ($E_a^\ddagger$) para os processos de hidratação/desidratação, por meio do coeficiente angular do gráfico de Arrhenius, $\ln (R_{p1})^{-1}$ vs. T^{-1} , de acordo com a equação:

$$R_p^{-1} = A e^{-E_a^\ddagger / RT} \quad (15)$$

onde A é o fator pré-exponencial e $E_a^\ddagger$ a energia de ativação.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Composição das Ligas

Os pós das ligas AB₂ (Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}) não tratada e tratada com 10% dos aditivos metálicos foram caracterizados por EDS para se obter as proporções atômicas dos elementos que constituem cada material. A Figura 12 mostra o espectro de EDS para a liga AB₂, onde é possível observar a energia característica de cada elemento e os picos mais intensos que representam os elementos majoritários da liga, os quais, conforme esperado, resultaram em Zr e Ni. A Tabela 1 mostra os resultados quantitativos destas análises. Os valores encontrados para as proporções atômicas dos elementos constituintes das ligas, dentro da margem de erro da técnica utilizada (cerca de 10%), permitiram concluir que em todos os casos as composições são consistentes com as proporções atômicas definidas nominalmente.

Figura 12 - Espectro obtido por EDS ilustrando os picos de emissão de raios X dos elementos constituintes da liga $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$.

Tabela 1 - Porcentagens atômicas calculadas e obtidas experimentalmente para as ligas AB_2 ($Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$).

Porcentagens Atômicas das Ligas	AB ₂ sem tratamento		AB ₂ s/ aditivos, tratada por moagem		AB ₂ tratada por moagem com 10% de LaNi _{4,7} Sn _{0,3}		AB ₂ tratada por moagem com 10% de pó de Ni	
	teórica	exp.	teórica	exp.	teórica	exp.	teórica	exp.
%Zr	28,1	25,8	28,1	26,6	25,2	23,2	25,2	23,5
%Ti	3,1	3,3	3,1	2,7	2,8	2,8	2,8	2,7
%Ni	34,4	33,5	34,4	34,8	38,8	37,8	41,0	40,1
%Mn	20,1	22,1	20,1	20,4	18,1	21,1	18,1	20,3
%V	14,3	15,3	14,3	15,5	12,9	13,3	12,9	13,4
%La	-	-	-	-	1,7	1,5	-	-
%Sn	-	-	-	-	0,5	0,3	-	-
*%Cr	-	-	-	0,67	-	0,58	-	0,87
*%Fé	-	-	-	2,12	-	2,33	-	2,36

*"contaminantes"

Na Figura 13 está apresentado o espectro de EDS para o pó da liga $Mg_{50}Ni_{50}$ (onde os subíndices indicam as porcentagens atômicas) e na Tabela 2 estão apresentadas as porcentagens atômicas obtidas para as ligas $Mg_{50}Ni_{50}$, $Mg_{45,7}Ni_{45,7}Ti_{8,6}$ e $Mg_{48,9}Ni_{48,9}Pt_{2,2}$, sem qualquer outro tratamento. Pela Tabela 2 observa-se que, exceto para a liga com Pt, as proporções de Mg e Ni não são compatíveis com os valores nominais, havendo evidências de perdas apreciáveis de Mg, provavelmente devidas à aderência deste elemento nas paredes da cuba durante o processo de moagem. Esta aderência não foi notada no caso do material que contem Pt. Os valores encontrados das % atômicas dos elementos Ti e Pt são consistentes com o esperado. Nas Tabelas 1 e 2 aparecem uma certa porcentagem de Fe e de Cr (Tabela 1), que estão presentes nas amostras em pequenas proporções devido à inevitável contaminação por parte desse elemento metálico, que faz parte da constituição da cuba e das bolas de aço utilizadas na moagem de alta energia.

A porcentagem dos diferentes elementos constituintes das ligas após os eletrodos serem submetidos aos ciclos de carga e descarga na presença de paládio indicaram que a máxima concentração de Pd ocorre na região onde aparecem os mínimos de Mg e Ni, sendo que os dados indicam valores bastante altos da concentração de Pd na superfície da liga. Todavia o Pd é depositado em toda a extensão do eletrodo, incluindo o carbono e, portanto, os valores não representam a composição real depositada somente sobre as partículas de Mg-Ni, razão pela qual não foram incluídos na Tabela 2.

Figura 13 - Espectro de EDS para a liga com composição $Mg_{50}Ni_{50}$.

Tabela 2 - Porcentagens atômicas calculadas e obtidas experimentalmente por EDS para ligas a base de Mg.

Porcentagens	$Mg_{50}Ni_{50}$		$Mg_{45,7}Ni_{45,7}Ti_{8,6}$		$Mg_{48,9}Ni_{48,9}Pt_{2,2}$	
	Teórica	experim.	Teórica	experim.	Teórica	experim.
%Mg	50	33,4	45,7	26,4	48,9	44,7
%Ni	50	66,4	45,7	63,7	48,9	52,7
%Ti	-	-	8,6	9,8	-	-
%Pt	-	-	-	-	2,2	2,4
%Fe	-	0,2	-	0,1	-	0,2

3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 14 mostra a micrografia do eletrodo preparado com a liga $Mg_{50}Ni_{50}$ ancorada sobre carbono com teflon sem ainda ter sido submetida aos

ciclos de carga e descarga no eletrólito alcalino. A Figura 15 apresenta a imagem para o eletrodo formado pela liga $\text{Mg}_{45,7}\text{Ni}_{45,7}\text{Ti}_{8,6}$ após a eletrodeposição de paládio e depois de 8 ciclos de carga e descarga na presença do sal precursor. Observa-se (Fig. 14) que o material não ciclado é constituído de aglomerados de partículas de Mg-Ni. Na Figura 15 as regiões claras representam a liga e a região escura da micrografia denotam a presença da fração de carbono que serve como elemento estrutural de ancoragem da liga no eletrodo. A micrografia da liga após a eletrodeposição do paládio (Fig. 15) mostrou que o elemento depositado está presente em toda a extensão analisada e, que este se deposita não só na superfície das partículas da liga como também sobre o carbono na forma de um filme.

Figura 14 - SEM obtida para o eletrodo (sem ciclar) preparado com a liga $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$. BSE 200 vezes.

Figura 15 - SEM obtida para o eletrodo ciclado preparado com a liga Mg_{45.7}Ni_{45.7}Ti_{8.6} com Pd depositado. BSE 200 vezes.

3.3 - Difração de Raios X

A Figura 16 mostra o difratograma de raios X do pó da liga AB₂ (Zr_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1.04}Mn_{0.64}V_{0.46}) sem tratamento por moagem. Os principais picos indexados, conforme os números relacionados aos índices de Miller, indicam a presença de uma fase hexagonal tipo C14 (estrutura tipo-MgZn₂). Os difratogramas foram analisados, calculando-se por meio das equações^{57,72} que definem a relação entre o sistema cristalino, e os ângulos de difração, os parâmetros de rede e o respectivo volume de cela unitária, que resultaram em $a = 4,9837 \text{ \AA}$, $c = 8,1969 \text{ \AA}$, $V = \frac{\sqrt{3}.a^2.c}{2}$, $V = 176,32 \text{ \AA}^3$. Tais valores são concordantes com outros trabalhos apresentados na literatura⁷³ para uma liga com composição nominal semelhante. O volume da cela unitária é um dos

fatores importantes relacionados com a estabilidade das ligas na fase hidreto. Este fator determina a magnitude do processo de expansão/contração da cela unitária que ocorre durante os ciclos de carga/descarga, que leva à quebra das partículas acentuando a área de contato com o ambiente corrosivo (eletrólito alcalino). Assim, um maior valor de volume de cela unitária indica um maior valor dos espaços intersticiais que acomodam o hidrogênio na fase hidreto, levando à uma diminuição da expansão e contração da cela cristalina unitária, inibindo assim os processos de corrosão pelo eletrólito. Neste caso a formação da fase hidreto deve resultar numa menor compressão do hidrogênio absorvido, fato que diminui a ruptura das partículas da liga resultando em uma maior estabilidade do eletrodo⁷⁴.

Figura 16 - Difratoograma de raios X obtido para a liga AB_2 ($Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$).

Padrões de difração de raios X para as ligas AB₂ com e sem aditivos depois do processamento por moagem, são apresentados na Figura 17. Estas curvas de difração mostram uma diminuição na intensidade e um alargamento dos picos de difração de raios X para os materiais depois de submetidos ao tratamento por moagem. Este fato se deve exclusivamente a uma diminuição do tamanho dos cristalitos, já que não foram observados deslocamentos dos picos para maiores ou menores ângulos de difração, que pela lei de Bragg^{35,75} denotaria variações nos parâmetros de rede e consequentemente do volume da cela unitária. Um aspecto importante mencionado anteriormente é a pequena contaminação das amostras com Fe e Cr que ocorre durante a moagem, conforme revelado pela microanálise por EDS. Pelos resultados de XRD observou-se que os picos principais indicativos da presença destes elementos deveriam aparecer em torno de $2\theta = 44,5^\circ$, que poderia estar agregado ao sinal do plano (004) da liga; entretanto, nenhuma evidência da presença de picos extras é notada nesta região, o que confirma o baixo teor destes contaminantes.

Apesar dos erros experimentais relativos a obtenção dos dados, da própria técnica de medida e da reprodutibilidade dos materiais, os resultados para as ligas AB₂ evidenciam que não deve ter havido variações apreciáveis da estrutura cristalina dos materiais (p.ex. amorfização) após estes tratamentos, sendo isto confirmado pelos resultados de difração de raios X.

Figura 17 - Difratomogramas de raios X obtido para a liga AB₂ (Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}): sem tratamento por moagem, tratada por moagem sem aditivos e tratada por moagem + 10% pó de Ni.

A Figura 18 mostra o padrão de difração de raios X do compósito Mg₅₀Ni₅₀. Padrões de difração de raios X para as ligas Mg_{45,7}Ni_{45,7}Ti_{8,6} e Mg_{48,9}Ni_{48,9}Pt_{2,2} são apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente. O difratograma da Figura 18 mostra a presença de um pico largo de difração (2θ ~ 35 a 55°), que indica a formação de uma alta fração de um compósito amorfo. Para os materiais que contêm os elementos Ti e Pt formados pelo processamento mecânico de moagem (Figuras 19 e 20) também obteve-se uma considerável fração amorfa, onde se observa também o aparecimento dos picos remanescentes de uma estrutura nanocristalina, relativos à presença de outras fases.

Para se associar cada pico observado às diferentes fases formadas utilizou-se a ficha cristalográfica da Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), onde se encontrou para os difratogramas das Figuras 19-20 que os compostos formados resultaram em Mg_2Ni , MgNi_2 , Ni, Ti e Pt com uma parte considerável de Mg_2Ni , o qual possui a propriedade de armazenar grande quantidade de hidreto²⁹. Em relação à propriedade desses materiais em absorver hidrogênio, além da difusão deste elemento através dos sítios intersticiais metálicos, pode ocorrer um percurso médio livre mais efetivo em regiões com descontinuidades na estrutura cristalina, por exemplo, uma estrutura amorfa²⁸, nos quais os átomos se movimentam com uma velocidade relativamente alta.

Figura 18 - Difratograma de raios X obtido para a liga baseada na composição de $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$.

Figura 19 - Difratoograma de raios X obtido para a liga baseada na composição $\text{Mg}_{45,7}\text{Ni}_{45,7}\text{Ti}_{8,6}$.

Figura 20 - Difratoograma de raios X obtido para a liga baseada na composição $\text{Mg}_{48,9}\text{Ni}_{48,9}\text{Pt}_{2,2}$.

Conforme será apresentado na seção 3.7, os compósitos utilizando-se Pt como elemento de liga, proporcionaram uma cinética tanto de absorção quanto de dessorção do hidreto mais rápida que para a liga $Mg_{50}Ni_{50}$. Assim, um conjunto de ligas a base de Mg foi estudada com a inclusão deste elemento: $Mg_{50-x/2}Ni_{50-x/2}Pt_x$ ($x = 1,0; 2,0$ e $3,0$ % atômica). A Figura 21 mostra os padrões de difração de raios X para essas ligas. O gráfico inserido na Fig. 21 mostra as análises de XRD, para algumas amostras, com maior tempo de aquisição no intervalo 2θ entre 15 e 60 graus. Nestes casos também (Fig. 21), para todas as ligas, é observado um pico largo de difração ($35-50^\circ$), indicando a presença de uma estrutura predominantemente amorfa. Fases nanocristalinas estão também presentes e estão superpostas pelos picos largos de difração, sendo que estas fases identificadas são: Mg_2Ni , $MgNi_2$, Ni e Pt.

Figura 21 - Difrátogramas de raios X obtidos para as ligas de composição MgNiPt.

3.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 22 mostra as micrografias obtidas por TEM para a liga $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, (a) em campo claro, (b) em campo escuro e (c) o padrão de difração de área selecionada (SAEDP), respectivamente. Foi observado, em campo escuro (Fig. 22 b), que as partículas são nanocristalinas com tamanho médio dos cristalitos da ordem de 5 nm. No padrão SAEDP foi detectada apenas a fase tetragonal Mg_2Ni (JCPDS 35-1225).

A Figura 23 mostra as micrografias obtidas por TEM para a liga $\text{Mg}_{48,9}\text{Ni}_{48,9}\text{Pt}_{2,2}$ (a) em campo claro, (b) em campo escuro e (c) o padrão de SAEDP. Como no caso anterior, é observado, em campo escuro e no anel de difração (Figs. 23 b e 23 c), que as partículas apresentam estruturas nanocristalinas com tamanho de cristalitos de aproximadamente 5 nm. O padrão SAEDP indexado, evidenciou a presença das fases Mg_2Ni tetragonal (JCPDS 35-1225) e Pt cúbica centrada na face (JCPDS 04-0802). A Fig. 23 c também indica uma sobreposição entre as contribuições da Pt e do Mg_2Ni no anel de difração. Fases intermetálicas Mg-Pt não foram observadas e a solubilidade na fase sólida da Pt no Mg mostra-se desprezível, embora em princípio estas fases poderiam ser formadas, conforme indicado no diagrama de equilíbrio de fases de suas ligas binárias⁷⁶. A substituição parcial do Ni pela Pt nas fases contendo Ni, durante a formação da liga também é possível porque esses elementos podem formar solução sólida pela quantidade de Pt utilizada nestas ligas⁷⁶. Além disso, a incorporação da Pt em fases amorfas também pode

ocorrer. Entretanto, não há evidências que fenômenos semelhantes tenham ocorrido nas amostras analisadas, conforme indicam os resultados de SAEDP.

Figura 22 - Micrografias obtidas por TEM da liga $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$: (a) Campo claro, (b) Campo escuro e (c) Padrão de difração de área selecionada.

Figura 23 - Micrografias obtidas por TEM da liga $\text{Mg}_{48.9}\text{Ni}_{48.9}\text{Pt}_{2.2}$: (a) Campo claro, (b) Campo escuro e (c) Padrão de difração de área selecionada.

3.5 - Espectroscopia de Absorção de Raios X

A Figura 24 mostra uma comparação dos espectros XANES obtidos na borda K do níquel para os padrões de Ni e NiO com os espectros dos eletrodos, não submetidos a ciclos prévios, preparados com as ligas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Mg}_{48,9}\text{Ni}_{48,9}\text{Pt}_{2,2}$ e $\text{Mg}_{45,7}\text{Ni}_{45,7}\text{Ti}_{8,6}$.

O espectro de XANES na borda K para metais de transição 3d envolve a promoção sucessiva de elétrons 1s para as camadas de valência, orbitais de mais alta energias, e para o contínuo. Em ligações centrossimétricas, a transição de mais baixa energia envolvendo a excitação 1s-3d é proibida. Entretanto, em sistemas com menor simetria, os níveis de valência d e p se hibridizam formando orbitais híbridos d-p, o que aumenta a intensidade dessas transições (característica de pré-borda em 0,0 eV na Figura 24). Em energias acima da excitação 1s-3d, ocorre a principal absorção, ou o maior salto, a qual inclui transições para maiores energias como 1s-4p e 1s-np.

Figura 24 - Comparação dos espectros XANES obtidos na borda K do Ni para os eletrodos, não submetidos a ciclos prévios, preparados com as ligas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Mg}_{48,9}\text{Ni}_{48,9}\text{Pt}_{2,2}$ e $\text{Mg}_{45,7}\text{Ni}_{45,7}\text{Ti}_{8,6}$.

A partir dos resultados apresentados na Figura 24 verifica-se que as características de absorção de raios X dos átomos de Ni variam fortemente com a composição da liga e o grau de oxidação do níquel, refletindo o grau de preenchimento e o arranjo dos níveis eletrônicos referentes à referida absorção. Verifica-se para o caso do NiO que a absorção na região da pré-borda é muito pouco expressiva, fato que tem sido atribuído a alta simetria da cela unitária⁶⁵. No caso das ligas MgNi nota-se um aumento de intensidade do pré-pico em relação ao Ni e NiO, indicando a presença da fase amorfa para todas as ligas à base de MgNi ou a ausência de simetria inerente a esta estrutura e onde se aloja uma alta fração dos átomos de níquel.

O estado de oxidação dos átomos de níquel nos diversos eletrodos ciclados foram investigados tomando-se como base os espectros XANES na borda K do Ni para as ligas não cicladas. As Figuras 25 e 26 mostram os espectros dos eletrodos preparados com a liga $Mg_{50}Ni_{50}$ sem ciclos prévios e após o 3º, 8º e/ou 10º ciclos de carga/descarga, na ausência e na presença do depósito de Pd, respectivamente. Conforme discutido acima (Figura 24), uma redução na intensidade de absorção na região da pré-borda, bem como o aumento na intensidade no pico de absorção centrado em aproximadamente 20 eV são indicativos de oxidação dos átomos de Ni. As análises pelos espectros XANES (Figs. 25 e 26) permitem observar que a oxidação dos átomos de Ni foi pequena até o 8º ciclo, não havendo indicação de que o fenômeno seja menos pronunciado no caso da amostra que contém Pd.

De um modo geral, os resultados de XANES obtidos na borda K do Ni para os materiais à base de Mg e Ni permitem concluir que o níquel apresenta-se incorporado a uma estrutura com alta assimetria (ex. amorfa) e permanecem bastante estáveis ao longo dos ciclos de carga/descarga. Por outro lado, a presença dos filmes de Pd eletrodepositados não leva à alterações significativas no estado de oxidação dos átomos de níquel.

Figura 25 - Espectro XANES ex situ na borda K do Ni para a liga MgNi sem ciclos prévios e após o 3º e 10º ciclos.

Figura 26 - Comparação dos espectros XANES obtidos na borda K do Ni para a liga Mg₅₀Ni₅₀ nos eletrodos com depósito de Pd *via* eletroquímica no 1º e 8º ciclos.

A Figura 27 mostra uma comparação dos espectros XANES *in situ* obtidos na borda K do níquel para a liga $Mg_{50}Ni_{50}$ sem ciclar, após o contato com o eletrólito durante 20 min e após 1 e 2 h de carga. Comparando a resposta para os eletrodos não ciclados e após submetidos aos diferentes tempos de carga, é observado que o eletrodo carregado não apresenta mudanças apreciáveis na característica do espectro XANES. Conforme já mencionado, a presença de um pico próximo a 20 eV na borda K do Ni está associada com a fase oxi/hidróxido de Ni³⁸. A baixa intensidade do pico de oxi/hidroxi de Ni que é observado para a amostra no estado não carregada em contato com o eletrólito, indica um pequeno conteúdo da fase oxi/hidroxi, que provavelmente se encontra na superfície das partículas da liga. Após 1h de carga, o pico de hidróxido de Ni desaparece, indicando sua redução a Ni metálico.

Figura 27 - Espectro XANES *in situ* no modo de transmissão na borda K do Ni obtidos durante os processos de carga para a liga $Mg_{50}Ni_{50}$ sem ciclar e após a 1^a e 2^a h no processo de carga.

Os espectros XANES obtidos na borda K do níquel para a liga AB₂ (Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}) sem tratamento por moagem, AB₂ + 10% LaNi_{4,7}Sn_{0,3} e AB₂ + 10% de pó de níquel, respectivamente, para os eletrodos não ciclados e após o 4º, 15º e 30º ciclos de carga/descarga são mostrados nas Figura 28-30. Analisando-se estes resultados, observa-se que após os primeiros ciclos, o níquel contido no eletrodo apresenta alguma oxidação, conforme indicado pelo aumento na absorção em ~20 eV que é característica da fase oxi/hidroxi de Ni, conforme mencionado acima. Entretanto, com o aumento no número de ciclos, durante o processo de ativação, nota-se uma pequena diminuição na intensidade deste pico de absorção, fato que pode ser relacionado à alguma redução dos óxidos de Ni presentes, devido às transformações que ocorrem na superfície das partículas. Estes resultados indicam uma alta estabilidade química da liga AB₂, ao menos no que se refere aos átomos de Ni, fato que explica a baixa queda de atividade dos eletrodos ao longo dos ciclos de carga e descarga, conforme será visto mais adiante.

Figura 28 - Espectros XANES obtidos na borda K do níquel para o eletrodo preparado com a liga AB_2 sem tratamento por moagem, para o eletrodo não ciclado e após o 4º, 15º e 30º ciclos.

Figura 29 - Espectros XANES obtidos na borda K do níquel para o eletrodo preparado com a liga $AB_2 + 10\% \text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.3}$ tratado por moagem, para o eletrodo não ciclado e após o 4º, 15º e 30º ciclos.

Figura 30 - Espectros XANES obtidos na borda K do níquel para o eletrodo preparado com a liga AB_2 + 10% pó de níquel tratado por moagem, para o eletrodo não ciclado e após o 4º, 15º e 30º ciclos.

Também foram obtidos espectros XANES na borda K do zircônio para a liga AB_2 ($Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$) sem tratamento por moagem, AB_2 + 10% $LaNi_{4,7}Sn_{0,3}$ e AB_2 + 10% de pó de níquel, respectivamente. Estes resultados estão apresentados nas Figuras 31-33, para os eletrodos não ciclados e após o 4º, 15º e 30º ciclos de carga/descarga. O espectro XANES na borda K do zircônio, envolve a transição eletrônica de orbitais 1s híbridos para orbitais 4d-5p, que caracteriza a intensidade da pré-borda em 0,0 eV (Figs. 31-33). Neste caso o pico localizado em cerca de 20 eV, refere-se à transição 1s-5p. A partir dos espectros da Figura 31, obtidos para a liga não submetida ao tratamento por moagem, nota-se que inicialmente este pico apresenta-se um pouco mais

intenso, indicando que o Zr contido no eletrodo apresenta alguma oxidação. Com o aumento no número de ciclos há uma pequena diminuição na intensidade deste pico de absorção, fato que pode ser relacionado à redução dos óxidos de Zr presentes, devido às transformações que ocorrem na superfície das partículas decorrentes do processo de ativação do material (ver abaixo). Entretanto, para os materiais submetidos aos tratamentos por moagem (Figuras 32 e 33), principalmente para a liga tratada com pó de Ni, nota-se que com o aumento no número de ciclos, não há variações na intensidade do pico de absorção, já que o tratamento por moagem deve ter ocasionado uma ativação prévia destas ligas com uma eventual redução dos óxidos presentes. Assim, verifica-se que há uma alta estabilidade química no que se refere aos átomos de Zr para liga AB₂ em função do número de ciclos de carga/descarga.

Figura 31 - Espectros XANES obtidos na borda K do zircônio para o eletrodo preparado com a liga AB₂ sem tratamento por moagem, para o eletrodo não ciclado e após o 4º, 15º e 30º ciclos.

Figura 32 - Espectros XANES obtidos na borda K do zircônio para o eletrodo preparado com a liga $AB_2 + 10\% \text{ LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.3}$ tratado por moagem, para o eletrodo não ciclado e após o 4º, 15º e 30º ciclos.

Figura 33 - Espectros XANES obtidos na borda K do zircônio para o eletrodo preparado com a liga $AB_2 + 10\%$ pó de níquel tratado por moagem, para o eletrodo não ciclado e após o 4º, 15º e 30º ciclos.

A Figura 34 mostra uma comparação entre os espectros XANES obtidos na borda K do zircônio para o Zr metal, com as ligas não submetidas a ciclos prévios: AB₂ (Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}) sem tratamento por moagem, AB₂ + 10% LaNi_{4,7}Sn_{0,3} e AB₂ + 10% de pó de níquel. A partir desses resultados observa-se que o Zr no material não submetido ao tratamento por moagem, apresenta-se mais oxidado, conforme indicado pelo aumento na absorção em ~20 eV. Para as ligas submetidas aos tratamentos por moagem com os diferentes aditivos, o zircônio apresenta uma pequena diminuição na intensidade do pico de absorção, fato que pode ser relacionado à alguma redução dos óxidos de Zr inicialmente presentes, que facilita a ativação dos materiais devido às transformações que ocorrem na superfície das partículas durante os tratamentos por moagem, conforme serão mostrados nas curvas de capacidade de descarga (Fig. 38).

Figura 34 - Espectros XANES obtidos na borda K do zircônio para as ligas, sem ciclos prévios: AB₂ sem tratamento por moagem, AB₂ + 10% LaNi_{4,7}Sn_{0,3} tratado por moagem e AB₂ + 10% pó de níquel tratado por moagem.

3.6 - Voltametria Cíclica

As Figuras 35 e 36 mostram os voltamogramas cíclicos obtidos para as ligas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ e $\text{Mg}_{49,5}\text{Ni}_{49,5}\text{Pt}_{1,0}$, sem ciclos prévios e após o 1º, 2º, 3º, 5º e 10º ciclo de carga/descarga, partindo-se dos eletrodos descarregados. Uma velocidade de varredura de potencial de 1 mV s^{-1} no intervalo de $-0,4\text{V}$ a $-1,2\text{V}$ em relação ao eletrodo de referência (Hg/HgO , $\text{KOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizada para a obtenção desses resultados.

Figura 35 - Voltamogramas Cíclicos para a liga $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, sem ciclos prévios e após vários ciclos de carga e descarga.

Figura 36 - Voltamogramas Cíclicos para a liga $\text{Mg}_{49,5}\text{Ni}_{49,5}\text{Pt}_{1,0}$, sem ciclos prévios e após vários ciclos de carga e descarga.

Para todas as amostras após os diferentes ciclos de carga/descarga, durante a varredura de potencial ($E < -0,9 \text{ V vs. Hg/HgO}$) no sentido catódico, observa-se um aumento no valor da corrente o qual é atribuído à ocorrência da reação de formação do hidreto. A dessorção de espécies de hidrogênio associado com o mecanismo de transferência de carga é observada durante a varredura reversa, no sentido anódico, onde aparece um pico largo correspondente a reação de desidretação⁷⁷.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para as ligas a base de Mg (Fig. 35), não submetidas aos ciclos de carga e descarga, indicam uma maior quantidade de hidrogênio absorvido, quando comparado com os demais casos. Nota-se uma progressiva diminuição das correntes catódica e anódica após os eletrodos MgNi terem sido submetidos aos sucessivos ciclos de carga/descarga. Isto se deve à perda de capacidade, que ocorre como consequência da oxidação do Mg na superfície das partículas^{43,46}, sendo este resultado consistente com os valores de capacidade de armazenamento de carga a serem apresentados mais adiante.

Para a liga $\text{Mg}_{49,5}\text{Ni}_{49,5}\text{Pt}_{1,0}$ (Fig. 36) as magnitudes das cargas envolvidas no processo de desidretação, são apreciavelmente superiores em todos estágios de ciclos, quando comparada com a liga base $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ (Fig. 35). Tal comportamento é consistente com os resultados de uma maior estabilidade aos ciclos de carga e descarga dos eletrodos formados com as ligas contendo Pt. Como consequência, maior capacidade de armazenamento de carga com o avanço do número de ciclos foram obtidos para esses materiais, conforme serão apresentados nas Figs. 43 e 47. A comparação entre os perfis voltamétrico apresentados nas Figuras 35 e 36 não evidenciam mudanças apreciáveis entre os comportamentos das ligas com e sem a presença de Pt, fato que denota que a cinética dos processos envolvidos são similares nas duas situações.

3.7 - Capacidade de descarga e estabilidade das ligas

A partir de medidas de potencial do eletrodo de hidreto metálico em função do tempo ao longo dos ciclos de descarga galvanostática é possível traçar os perfis de descarga para as ligas estudadas, que correspondem aos gráficos do potencial do eletrodo em função do tempo de descarga. Na Figura 37 são apresentados estes resultados para vários ciclos entre o 1º e 20º, obtidos utilizando-se uma densidade de corrente de 100 mA g⁻¹, para o eletrodo formado pela liga $\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Ni}_{1,04}\text{Mn}_{0,64}\text{V}_{0,46}$ sem tratamento por moagem. Analisando-se estes resultados observa-se que a cada ciclo o patamar de potencial do eletrodo se torna mais negativo e que o tempo máximo de descarga avança para maiores valores. Estes dois comportamentos são causados por mudanças na cinética de absorção/dessorção de hidrogênio com o aumento do número de ciclos. Tal fato tem sido explicado levando-se em conta que a cinética de hidretação da liga aumenta durante os primeiros ciclos devido às transformações que ocorrem na superfície das partículas, causadas principalmente pela redução de óxidos inicialmente presentes, sendo que neste trabalho este fato foi confirmado pelos resultados de XANES obtidos na borda K do Zr.

A Figura 38 mostra os perfis de capacidade de descarga em função do número de ciclos de carga/descarga para os eletrodos formados com a liga AB_2 com e sem os tratamentos superficiais. Nesta Figura os valores da capacidade de descarga foram normalizados e apresentados como $Q/Q_{\text{máx.}}$, sendo Q a capacidade real da liga e $Q_{\text{máx.}}$ a capacidade máxima obtida para a liga não tratada (320 mAh g^{-1}). O valor de Q é obtido a partir do produto da corrente pelo tempo máximo de descarga (Figura 37), normalizado pela massa da liga presente no eletrodo.

Figura 37 - Perfil de descarga para o eletrodo formado pela liga $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$ do 1º ao 20º ciclo.

Figura 38 - Capacidade de descarga do eletrodo formado pela liga $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{1.04}\text{Mn}_{0.64}\text{V}_{0.46}$ não tratada e tratadas com $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.3}$ e Ni.

Observa-se que a capacidade de armazenamento de carga da liga AB_2 sem tratamento aumenta muito lentamente com o decorrer do número de ciclos, atingindo um patamar ($Q_{\text{máx.}} \sim 320 \text{ mAh g}^{-1}$) após 35 ciclos de carga e descarga. No entanto, para a liga AB_2 sem os aditivos, mas submetida a moagem ocorre uma diminuição do tempo de ativação, sendo isto acompanhado por uma grande diminuição da capacidade de descarga. O primeiro fato pode ser atribuído à maior pulverização do material, e o segundo fato indica que isto é acompanhado por uma forte perda de atividade da liga ativa durante o tratamento por moagem. Para o eletrodo formado com essa mesma liga submetida ao tratamento superficial com 10% de $\text{LaNi}_{4.7}\text{Sn}_{0.3}$ também verifica-se uma ativação mais rápida (~ 12 ciclos), e neste caso o mesmo $Q_{\text{máx.}}$ da liga não tratada é atingido. Comportamento similar em relação ao tempo de ativação é observado para a liga tratada com 10% de pó de Ni. No entanto,

neste caso verifica-se uma pequena diminuição da capacidade em relação ao valor do $Q_{\text{máx.}}$, que é explicada pelo fato de que o Ni incorporado à liga não participa do processo de armazenamento de carga. Na literatura⁴⁸, a diminuição do tempo de ativação de outras ligas com composição a base de zircônio tratadas com pó de Ni, é explicada com base no fato de que a superfície rica em níquel é mais catalítica para a reação eletrodica. No presente trabalho, a diminuição do tempo de ativação da liga base após o tratamento com $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$ pode ser atribuída ao fato de que estes materiais apresentam alta atividade eletroquímica inicial e, apesar de estarem em pequenas quantidades, ao aderirem-se à superfície da liga base, atuam como sítios ativos auxiliando na reação eletroquímica. Assim, durante os ciclos de carga e descarga, átomos de H são gerados sobre $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$, e em seguida grande parte dos hidretos formados difunde-se para o interior das partículas da liga base.

Na Figura 39 estão apresentados os perfis de descarga do 1º ao 8º ciclo, obtidos utilizando-se uma densidade de corrente anódica de 20 mA g^{-1} , para o eletrodo formado por $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$. Nota-se que para o eletrodo à base de Mg-Ni, o tempo máximo de descarga ocorre no 1º ciclo. Assim como para todas as demais ligas à base de Mg, observou-se que a cada ciclo o tempo de descarga desloca-se para menores valores, até atingir cerca de 10 ciclos, a partir do que o tempo de descarga tende à um menor decaimento.

Figura 39 - Perfis de descarga para o eletrodo formado pela liga $Mg_{50}Ni_{50}$ do 1º ao 8º ciclo.

A Figura 40 apresenta os perfis (1º ciclo) de descarga à uma densidade de corrente anódica de 20 mA g^{-1} , para os eletrodos formados pelas ligas $Mg_{50}Ni_{50}$, $Mg_{45,7}Ni_{45,7}Ti_{8,6}$ e $Mg_{48,9}Ni_{48,9}Pt_{2,2}$, com e sem o recobrimento eletroquímico de paládio. Dentre todas as ligas aqui consideradas, a liga $MgNiPt$ foi a que apresentou o menor sobrepotencial para o processo de oxidação de hidreto. Observa-se para os eletrodos com depósito de Pd, patamares de potenciais para a reação de oxidação de hidrogênio semelhantes aos dos eletrodos preparados com as ligas base, porém nestes casos há um aumento no tempo de descarga, o que indica uma maior capacidade de armazenamento de carga. A maior atividade dos eletrodos com Pt e Pd pode ser atribuída à maior eficiência catalítica destes elementos frente à reação de oxidação do hidreto^{52,78}.

Figura 40 - Perfis de descarga no 1º ciclo para os eletrodos formados pelas ligas a base de Mg com e sem depósito de paládio.

A Figura 41 apresenta as curvas de capacidade de descarga em função do número de ciclos de carga/descarga para os eletrodos formados com as ligas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Mg}_{45,7}\text{Ni}_{45,7}\text{Ti}_{8,6}$ e $\text{Mg}_{48,9}\text{Ni}_{48,9}\text{Pt}_{2,2}$ que foram submetidas ao recobrimento com paládio. Observa-se para todas as ligas processadas utilizando-se os mesmos parâmetros da liga base $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, uma máxima capacidade de descarga no primeiro ciclo (aproximadamente 350 mAh g^{-1}), o que indica a alta atividade eletroquímica das ligas à base de Mg, independente dos elementos de liga existentes. Entretanto, verifica-se que a cada ciclo, a capacidade máxima de descarga decai apreciavelmente. Para o eletrodo Mg-Ni sem tratamento adicional, a alta instabilidade em eletrólito alcalino deve ser causada principalmente pela modificação da superfície das partículas decorrente de uma reação química da amostra pulverizada com a solução KOH.

Sabe-se que a formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sobre a superfície de Mg-Ni é um dos mecanismos dominantes da degradação deste material^{19,46}. No presente trabalho, os espectros de XANES obtidos na borda K do Ni confirmaram a alta estabilidade deste elemento ao longo dos ciclos de carga/descarga. Observa-se para as ligas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ eletrodepositadas com Pd, uma alta capacidade máxima de descarga no primeiro ciclo.

Figura 41 - Capacidade de descarga do eletrodo formado pelas ligas a base de Mg-Ni à uma densidade de corrente de descarga de 20 mA g^{-1} , com e sem depósito de paládio.

Conforme mencionado anteriormente, Zhang *et al.*⁵⁴ apresentaram um estudo sobre o estado de superfície das ligas amorfas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, processadas por elaboração mecânica. Observaram-se, por XPS e XAES, que a superfície destas ligas é composta predominantemente pelo Mg na forma de óxido sendo que logo abaixo desta superfície há uma sub-camada rica em níquel metálico. Concluiu-

se que esta sub-camada de Ni serve como catalisadora da absorção de hidrogênio, além de facilitar a cinética desta reação devido a redução do tamanho efetivo de partículas. Por outro lado, tem sido mencionado que o processo de desidretação do Mg-Ni é em parte determinado pela velocidade de difusão do hidreto do interior da liga, fato que leva ao esgotamento da espécie ativa na superfície das partículas, introduzindo elevados componentes de polarização por difusão⁵⁴.

A substituição parcial da liga MgNi pelo Ti não trouxe mudança na capacidade de descarga inicial, porém provocou uma diminuição da vida cíclica do eletrodo. No caso da Pt houve uma pequena diminuição da capacidade de descarga inicial, comparada com os demais casos, mas pode ser observada uma maior estabilidade aos ciclos de carga e descarga. Este fenômeno é devido ao fato de que os átomos de Pt devem estar localizados nas regiões de superfície das partículas atuando como inibidor a formação de óxido de Mg ou mesmo quebrando a camada compacta de óxido, abrindo caminhos para o hidrogênio se adsorver na superfície e se difundir para o interior da liga. Portanto, esse compósito nanocristalino pôde proporcionar uma cinética tanto de absorção quanto de dessorção do hidreto maior que sua correspondente liga base durante os ciclos de carga e descarga.

A eletrodeposição de Pd nas ligas MgNi, MgNiTi e MgNiPt, leva a um incremento adicional na estabilidade aos ciclos de carga/descarga destes materiais, fato que pode ser atribuído a eficiência do Pd na estabilização das

propriedades da liga base, reduzindo a formação de óxidos superficiais e assim promovendo uma maior estabilização das propriedades da liga base.

Os compósitos amorfos, utilizando-se Pt como elemento de liga, proporcionaram uma considerável melhora na estabilidade em meio alcalino e à cinética de hidretação/desidretação das ligas a base de MgNi. Embora, a platina dispersa, seja conhecida como um catalisador efetivo para os processos de oxidação/desprendimento de hidrogênio, a propriedade deste elemento ainda não havia sido explorada na preparação de ligas de hidreto metálico à base de MgNi, com Pt incorporada à estrutura destes materiais. Dessa forma, os estudos com este elemento foram ampliados com a preparação de outras ligas contendo Pt. Na Figura 42 estão apresentadas as curvas de potencial vs. capacidade de descarga para as ligas $Mg_{50}Ni_{50}$ e as ligas $Mg_{50-x/2}Ni_{50-x/2}Pt_x$ ($x = 1,0; 2,0$ e $3,0$ % atômica) obtidas durante o 1º ciclo de carga/descarga.

As curvas na Fig. 42 apresentaram um único patamar durante o processo de descarga, indicando que uma única espécie, i.e. hidrogênio na fase hidreto, sofre oxidação eletroquímica. No entanto, é possível observar que os patamares apresentam uma certa inclinação, que devem decorrer da presença de multifases e/ou das características de estruturas amorfas das ligas que são energeticamente mais desordenadas (i.e. não apresentam ordenamento a longa distância) que a estrutura policristalina convencional. Consequentemente, há maior distribuição de energia dos sítios disponíveis para a ocupação do hidrogênio⁷⁹. Também é observada que a presença da Pt não levou à mudanças

apreciáveis nos valores de potencial de descarga a baixos tempos de descarga, indicando um pequeno efeito da Pt sobre a cinética da reação de desidretação.

Figura 42 - Perfis de potencial vs. capacidade de descarga para as ligas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, MgNiPt ($\text{Pt} = 1,0, 2,0$ e $3,0$ % at.) no 1º ciclo de carga/descarga; densidade de corrente anódica 20 mA g^{-1} .

A Figura 43 apresenta as curvas de capacidade de descarga em função do número de ciclos galvanostáticos de carga/descarga para as ligas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ e $\text{Mg}_{50-x/2}\text{Ni}_{50-x/2}\text{Pt}_x$ ($x = 1,0; 2,0$ e $3,0$ at. %). Observa-se que os valores da capacidade de descarga são dependentes da composição da liga. Comparando os resultados obtidos para as ligas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Mg}_{49,5}\text{Ni}_{49,5}\text{Pt}_{1,0}$ e $\text{Mg}_{49,0}\text{Ni}_{49,0}\text{Pt}_{2,0}$ nota-se valores similares da capacidade inicial de descarga (380 mAh g^{-1}), mas a adição de Pt diminui fortemente a taxa de degradação do eletrodo. Para a liga com uma maior quantidade de Pt ($\text{Mg}_{48,5}\text{Ni}_{48,5}\text{Pt}_{3,0}$), a cinética de degradação do eletrodo foi retardada, mas houve um decréscimo na capacidade inicial de

descarga. Quando se compara a capacidade de descarga no 10º ciclo, nota-se que todas as ligas MgNiPt têm valores similares (entre 200 e 240 mAh g⁻¹), enquanto o valor para a liga Mg₅₀Ni₅₀ o valor está em torno de 128 mAh g⁻¹. Portanto, esses compósitos amorfos contendo Pt, proporcionaram uma cinética, tanto de absorção quanto de dessorção do hidreto, mais rápida que para a liga Mg₅₀Ni₅₀.

Figura 43 - Capacidade de descarga do eletrodo formado pelas ligas a base de MgNiPt à uma densidade de corrente de descarga de 20 mA g⁻¹.

A Figura 44 apresenta os perfis de potencial vs. capacidade de descarga para a liga Mg_{49,0}Ni_{49,0}Pt_{2,0} obtidos durante o 1º ciclo de descarga, em diferentes densidades de correntes (10, 20, 40, 80 mA g⁻¹). Esses resultados mostram que no geral a capacidade máxima de descarga decresce com o aumento da densidade de corrente, indicando que para baixos estados de carga e altas

correntes de descarga, a difusão do hidrogênio torna-se a etapa determinante na velocidade do processo de desidretação. No final da descarga, isto pode levar a zero a concentração do hidrogênio na superfície das partículas da liga, mesmo que seu interior ainda contenha uma fase hidretada. Isto implica que no potencial de corte, o conteúdo de hidrogênio restante no interior da liga é maior para altas densidades de corrente de descarga. Este fenômeno foi confirmado mediante um experimento com a liga $\text{Mg}_{49,0}\text{Ni}_{49,0}\text{Pt}_{2,0}$ 100% carregada (1º ciclo), onde aplicou-se uma alta densidade de corrente de descarga (80 mA g^{-1}), após restabelecer o equilíbrio ($\sim 5 \text{ min}$), seguiu-se aplicando uma segunda corrente anódica (10 mA g^{-1}), conforme está ilustrado na Figura 45. Este experimento mostrou que a quantidade de hidreto remanescente, após a descarga a 80 mA g^{-1} , representava cerca de 70 mAh g^{-1} .

Figura 44 - Perfis de potencial vs. capacidade de descarga para a liga $\text{Mg}_{49,0}\text{Ni}_{49,0}\text{Pt}_{2,0}$ no 1º ciclo de carga/descarga; densidades de correntes anódicas 10, 20, 40 e 80 mA g^{-1} .

Figura 45 - Perfis de potencial vs. capacidade de descarga para a liga $\text{Mg}_{49,0}\text{Ni}_{49,0}\text{Pt}_{2,0}$ no 1º ciclo de carga/descarga. Descarregado à uma densidade de corrente de 80 mA g^{-1} , posteriormente descarregado à 10 mA g^{-1} .

Nas Figuras 46 e 47 estão apresentadas as curvas de capacidade de descarga como uma função do número de ciclos, obtidas em diferentes densidades de correntes para as ligas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ e $\text{Mg}_{49,0}\text{Ni}_{49,0}\text{Pt}_{2,0}$, respectivamente. Para o $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ (Fig. 46) é observado que a performance inicial aumenta com a diminuição da densidade corrente anódica. Por outro lado, há uma tendência geral de aumento da degradação em função do número dos ciclos para as menores densidades de corrente, sendo isto especialmente aparente para 10 mA g^{-1} . Na Fig. 47 é observado que, comparada com a liga $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, a taxa de degradação para a liga MgNiPt é diminuída drasticamente

para todas as densidades de corrente. Neste caso, a taxa de degradação em função do número de ciclos diminui com a diminuição das densidades de corrente até 20 mA g⁻¹, após o que a tendência se reverte. Esses resultados parecem indicar que os valores medidos da capacidade de descarga são dependentes de dois fatores: da velocidade de difusão do hidrogênio na fase hidreto, a qual aumenta o valor medido de capacidade de descarga em baixas densidades de corrente e, o tempo de exposição da liga no eletrólito, que aumenta a corrosão da liga, diminuindo a capacidade de descarga, fato que se agrava para as menores densidades de corrente. Um balanço entre essas duas tendências opostas é alcançado quando a densidade de corrente de 20 mA g⁻¹ é utilizada.

Figura 46 - Curvas de Capacidade de descarga do eletrodo formado pela liga Mg₅₀Ni₅₀ no 1º ciclo de carga/descarga, nas densidades de correntes anódicas 10, 20, 40 e 80 mA g⁻¹.

Figura 47 - Curvas de Capacidade de descarga do eletrodo formado pela liga $\text{Mg}_{49,0}\text{Ni}_{49,0}\text{Pt}_{2,0}$ no 1º ciclo de carga/descarga, nas densidades de correntes anódicas 10, 20, 40 e 80 mA g^{-1} .

A Figura 48 mostra os padrões de difração de raios X para as ligas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ e $\text{Mg}_{48,5}\text{Ni}_{48,5}\text{Pt}_{3,0}$, após o 10º ciclo de carga/descarga. Como também mostrado para as ligas sem ciclar (Fig. 21); bandas largas e picos largos de difração indicam que a estrutura predominantemente amorfa é mantida após a ciclagem. As fases presentes identificadas após a ciclagem são: MgNi_2 , Mg_2Ni , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e Pt. Para a liga $\text{Mg}_{48,5}\text{Ni}_{48,5}\text{Pt}_{3,0}$ após a ciclagem, a intensidade do pico da fase nanocristalina MgNi_2 é mais intenso que para $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ e também para a mesma liga $\text{Mg}_{48,5}\text{Ni}_{48,5}\text{Pt}_{3,0}$ não ciclada. Este resultado pode indicar que a presença da Pt induz uma cristalização parcial de alguma das fases amorfas quando esta liga é submetida a ciclos consecutivos de hidratação/desidratação.

Figura 48 - Difratoograma de raios X obtido para as ligas de composição $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ e $\text{Mg}_{48,5}\text{Ni}_{48,5}\text{Pt}_{3,0}$, após 10 ciclos de carga/descarga.

Estudos prévios a respeito da estabilidade das ligas Mg-Ni em eletrólito alcalino relatam que a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sobre a superfície das partículas durante os ciclos eletroquímicos é o mecanismo responsável pela degradação da capacidade de descarga dos eletrodos⁵¹. O efeito do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tem sido relacionado à redução da velocidade da reação de transferência de carga, que diminui a velocidade total de dessorção do hidrogênio⁸⁰. A adição de metais de transição, como Ti, Pd e Zr, entre outros, tem sido efetuado para promover o aumento da estabilidade eletroquímica dos eletrodos formados pela liga a base

de Mg-Ni^{46,82}. No caso do titânio, a formação do filme fino protetor de óxido de titânio tem sido considerado como responsável pela melhora na estabilidade do eletrodo em meio alcalino⁸¹. Neste caso, o filme de óxido pode retardar a formação da fase Mg(OH)₂, melhorando o tempo de vida do eletrodo. No presente trabalho, o incremento na estabilidade promovido pela Pt pode ser devido ao enriquecimento da superfície das partículas Mg-Ni com este elemento. Devido a alta estabilidade da Pt metálica no meio alcalino, a camada superficial rica em Pt pode atuar como um revestimento protetor do Mg no interior das partículas, retardando a formação da fase Mg(OH)₂.

3.8 - Pressão de Equilíbrio de Hidrogênio

A pressão de equilíbrio de hidrogênio nas ligas de hidreto metálico foi obtida a partir de medidas do potencial de equilíbrio do eletrodo, mediante a utilização da equação de Nernst (eq. 9), sendo este parâmetro relacionado com o processo de auto-descarga do eletrodo. A Figura 49 mostra estes resultados em função do estado de carga para as ligas à base de Zr (AB₂) não tratada e tratadas por moagem e na Figura 50 os resultados são para as ligas à base de MgNi e uma liga AB₅ (LaNi_{4,7}Sn_{0,3}) que foi colocada para efeito de comparação.

Figura 49 - Pressão de equilíbrio de hidrogênio em função do estado de carga dos eletrodos com as ligas a base de Zr (AB_2) e AB_5 ($LaNi_{4.7}Sn_{0.3}$).

Figura 50 - Pressão de equilíbrio de hidrogênio em função do estado de carga dos eletrodos com as ligas a base de MgNi e AB_5 ($LaNi_{4.7}Sn_{0.3}$).

Pelas Figuras 49 e 50 verifica-se que o máximo de pressão interna de hidrogênio (cerca de 3 atm) é atingido quando o eletrodo se encontra 100%

carregado. Diferentemente do caso de ligas AB_5 ^{67,75}, as ligas AB_2 e MgNi apresentam uma diminuição contínua da pressão de equilíbrio de hidrogênio à medida que se diminui o estado de carga do eletrodo (Figs. 49 e 50), não havendo um patamar definido da pressão de equilíbrio em função do estado de carga para as ligas aqui consideradas. Isto evidencia ausência de transformações de fases ao longo do processo de descarga, como normalmente verifica-se no caso de ligas AB_5 ^{67,75}. Para as ligas à base de Mg a difusão do hidrogênio é explicada supondo-se que cada átomo de hidrogênio que se difunde realiza uma série de saltos aleatórios entre os interstícios da rede do metal, mas há uma maior probabilidade de que o salto seja bem sucedido na direção determinada pelo gradiente de potencial químico estabelecido entre o centro e a superfície das partículas (de alta para baixa concentração química). Após o descarregamento total do eletrodo observa-se uma diminuição da pressão que é devida ao esgotamento do conteúdo de hidreto no interior da liga.

3.9 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As Figuras 51 e 52 apresentam os diagramas de impedância Nyquist obtidos em diferentes estados de carga e diversas temperaturas, ilustrando o comportamento em baixas e altas frequências do eletrodo preparado com a liga AB_2 tratada com 10% de $LaNi_{4,7}Sn_{0,3}$. Observa-se claramente o aparecimento de dois arcos, um em altas e outro em baixas frequências. No caso da liga

descarregada (0% de estado de carga), há uma tendência de crescimento da impedância no limite de baixas frequências. Este comportamento foi qualitativamente o mesmo para todas as ligas AB_2 estudadas neste trabalho.

Figura 51 - Diagramas de Nyquist obtidos para o eletrodo preparado com o pó da liga $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1.04}Mn_{0.64}V_{0.46}$, tratada com $LaNi_{4.7}Sn_{0.3}$ para diferentes estados de carga: (a) baixas frequências e (b) altas frequências. $T=26\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde Z' e Z'' representam os componentes real e imaginária da impedância.

Figura 52 - Diagramas de Nyquist obtidos para o eletrodo preparado com o pó da liga $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1.04}Mn_{0.64}V_{0.46}$, tratada com $LaNi_{4.7}Sn_{0.3}$ (estado de carga=100%) mostrando o efeito da temperatura: (a) baixas frequências e (b) altas frequências.

O primeiro semicírculo, observado no domínio de altas frequências (Figuras 51(b) e 52(b)), (10kHz a 100Hz) tem sido frequentemente associado à resistência de contato entre o coletor de corrente (tela de níquel), o pó de carbono e a liga metálica, em particular para ligas do tipo AB_5 ^{82,83}. No entanto, há uma diferença fundamental entre o comportamento dos diagramas de impedância nesta região para os sistemas estudados neste trabalho em relação aos resultados para a liga AB_5 ⁸²⁻⁸⁵. Na Figura 52(b) verifica-se que os arcos em altas frequências denotam uma dependência exponencial da velocidade do processo cinético associado em função da temperatura (ver Figura 53), fato que não ocorre para a liga AB_5 ^{82,83}, em cujo caso a magnitude do arco permanece aproximadamente constante.

O outro semicírculo na região de frequências baixas (10 Hz a 1 mHz) é normalmente atribuído às relaxações relativas à etapa de transferência de carga que se verifica na interface metal/solução. Finalmente, para os casos em que o estado de carga tende a zero, o aumento acentuado do componente imaginário da impedância no domínio de baixas frequências, tem sido atribuído a fenômenos de relaxação vinculados ao transporte difusional de hidrogênio atômico no interior das partículas da liga. As Figuras 51(a) e 52(a) evidenciam que os comportamentos dos arcos em frequências altas e pequenas são similares aos descritos na literatura⁸³ para a liga AB_5 . A única diferença relaciona-se ao comportamento do arco em baixa frequência em função do

estado de carga. Enquanto que na Figura 51(a) a magnitude do arco decresce com o aumento do estado de carga, no caso das ligas AB₅ o comportamento é oposto⁸⁵.

A dependência exponencial da magnitude do arco de alta frequência com a temperatura (ver Figura 53) indica que o correspondente processo é controlado por ativação, o que descarta a possibilidade de ser relacionado com problemas resistivos de contato elétrico, mas não exclui a possibilidade de que se refira a um processo resistivo associado à presença deficitária de eletrólito em um filme poroso de óxido/hidróxido que deve recobrir as partículas da liga. Por outro lado, publicações anteriores^{52,82-85} sobre sistemas AB₂ e AB₅ têm sugerido que o arco em menor frequência deve ser relativo à etapa de transferência de carga, que se verifica na interface metal/solução, em conexão paralela com a capacitância da dupla camada elétrica⁷³.

Para ampliar a abordagem da presente análise, os valores do recíproco das resistências de polarização associados a ambos os arcos foram colocados em função do recíproco da temperatura, para obter-se os valores das energias de ativação dos correspondentes processos, utilizando-se a equação de Arrhenius. As Figuras 53 e 54 apresentam os gráficos de Arrhenius que demonstram a relação linear entre o logaritmo natural dos valores de $(R_{p1})^{-1}$, $(R_{p2})^{-1}$, e o recíproco da temperatura na escala termodinâmica. A Tabela 3 apresenta os correspondentes valores das energias de ativação obtidos para todas as ligas AB₂ no estado 100% carregadas.

Figura 53 - Relação linear entre o logaritmo natural da resistência de polarização em altas freqüências e o inverso da temperatura em Kelvin para diversas ligas AB₂ estudadas.

Figura 54 - Relação linear entre o logaritmo natural da resistência de polarização em baixas freqüências e o inverso da temperatura em Kelvin para diversas ligas AB₂ estudadas.

Tabela 3 - Valores da energia de ativação $E_a^\ddagger$ obtidos para as ligas AB₂ não tratada e tratada.

Liga	$E_{a1}^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹) (alta frequência)	$E_{a2}^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹) (baixa frequência)
AB ₂ não tratada	9,5	46
AB ₂ tratada com LaNi _{4,7} Sn _{0,3}	10,4	44
AB ₂ tratada com pó de Ni	10,4	42

Analisando os dados das Figuras 53 e 54 a uma dada temperatura, nota-se que ambos os conjuntos de valores de $(R_{p1})^{-1}$ variam para as diferentes ligas, porém, em todos os casos, diminuem com o aumento da temperatura. Devido ao fato de que os tamanhos das partículas são desconhecidos para as ligas no estado ativado torna-se imprópria qualquer tentativa de associar os valores de $(R_{p1})^{-1}$ obtidos para as diferentes ligas com as propriedades catalíticas específicas das mesmas. No entanto, uma comparação direta do desempenho cinético dos sistemas pode ser feita por meio dos correspondentes valores de $E_a^\ddagger$, já que este parâmetro, em princípio, não depende do tamanho de partículas. Este termo somente depende do material eletrodico, sendo, conforme mencionado anteriormente, o valor relativo à alta frequência ($E_{a1}^\ddagger$) mais provavelmente relacionado com um efeito resistivo associado à migração eletrólito contido em um filme poroso de óxido/hidróxido presente na superfície

da liga e aquele em baixas frequências referente ao processo de transferência de carga do processo de hidretação.

Os valores $E_{a1}^{\neq}$ e $E_{a2}^{\neq}$ dados na Tabela 3 indicam que o tratamento por moagem não leva à mudanças significativas nas cinéticas do processo migratório do eletrólito ou da reação de transferência de carga nos diferentes materiais. Assim, conclui-se que a melhora mais significativa na cinética do processo eletroquímico global introduzida pela cobertura da liga AB_2 com Ni ou $LaNi_{4,7}Sn_{0,3}$ restringe-se apenas aos ciclos iniciais de carga/descarga, acelerando o processo de ativação mas apenas até que a liga atinge sua capacidade máxima.

A Figura 55 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos em diversas temperaturas, ilustrando o comportamento da impedância em altas e baixas frequências, respectivamente, do eletrodo preparado com a liga Mg-Ni contendo Pd, após o 1º ciclo de carga. O comportamento observado é bastante similar àquele já discutido para a liga AB_2 notando-se apenas que a definição dos arcos é muito mais pobre. Os diagramas mostram arcos em altas frequências dependentes da temperatura os quais, conforme proposto na literatura devem estar associados à reação de transferência de carga²⁵. Em frequências baixas, ocorre um aumento do componente imaginário da impedância que pode ser atribuído à fenômenos de adsorção na superfície das partículas da liga.

Figura 55 - Diagramas de Nyquist obtidos no 1º ciclo, para o eletrodo preparado com o pó da liga $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ com PdCl_2 1mM (estado de carga 100%): (a) em altas frequências, (b) em baixas frequências. Efeito da temperatura.

As Figuras 56 e 57 apresentam os diagramas de Nyquist obtidos no 1º e 5º ciclos de carga/descarga à 26 °C, dos eletrodos preparados com as ligas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ e $\text{Mg}_{49,5}\text{Ni}_{49,5}\text{Pt}_{1,0}$, ilustrando o comportamento da impedância em altas e baixas frequências, respectivamente. Os valores do recíproco da resistência de polarização $(R_{p1})^{-1}$ obtidos através das Figuras 56 e 57 para as ligas $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ e $\text{Mg}_{49,5}\text{Ni}_{49,5}\text{Pt}_{1,0}$ estão apresentados na Tabela 4. Observa-se, para a liga $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ (Fig. 56) que os comportamentos dos diagramas em altas e baixas frequências são dependentes do número de ciclos, sendo que as magnitudes de $(R_{p1})^{-1}$ (Tabela 4) são maiores para a liga $\text{Mg}_{49,5}\text{Ni}_{49,5}\text{Pt}_{1,0}$. Para a liga $\text{Mg}_{49,5}\text{Ni}_{49,5}\text{Pt}_{1,0}$ (Fig. 57), os diagramas em altas e baixas frequências mostram pouca dependência com o número de ciclos.

Figura 56 - Diagramas de Nyquist obtidos no 1º e 5º ciclos, para o eletrodo preparado com o pó da liga $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ (estado de carga 100%) em baixas frequências. O inserto colocado ilustra os arcos em altas frequências. $T=26^\circ\text{C}$.

Figura 57 - Diagramas de Nyquist obtidos no 1º e 5º ciclos, para o eletrodo preparado com o pó da liga $\text{Mg}_{49.5}\text{Ni}_{49.5}\text{Pt}_{1.0}$ (estado de carga 100%) em baixas frequências. O inserto colocado ilustra os arcos em altas frequências. $T=26^\circ\text{C}$.

Tabela 4 - Valores da resistência de polarização $(R_{p1})^{-1}$ obtidos para as ligas $Mg_{50}Ni_{50}$ e $Mg_{49,5}Ni_{49,5}Pt_{1,0}$ na região de altas frequências.

Liga	1ºciclo $(R_{p1})^{-1}$ (ohm ⁻¹)	5ºciclo $(R_{p1})^{-1}$ (ohm ⁻¹)
$Mg_{50}Ni_{50}$	1/0,22307	1/0,35186
$Mg_{49,5}Ni_{49,5}Pt_{1,0}$	1/0,22178	1/0,20605

A Figura 58 apresenta os gráficos de Arrhenius que demonstram a relação linear entre o logaritmo natural dos valores de $(R_{p1})^{-1}$ em frequências altas e o recíproco da temperatura na escala termodinâmica para a liga $Mg_{50}Ni_{50}$, após vários ciclos de carga/descarga. Na Tabela 5 são apresentados os valores das energias de ativação do processo associado ao arco em alta frequência, obtidos em diferentes ciclos para as ligas a base de Mg. As energias de ativação para o processo em frequências baixas não foram obtidas devido à baixa resolução do arco correspondente.

Figura 58 - Relação linear entre o logaritmo natural da resistência de polarização em altas freqüências e o inverso da temperatura em Kelvin para a liga Mg₅₀Ni₅₀, em diferentes números de ciclos.

Tabela 5 - Valores da energia de ativação $E_{a1}^{\#}$ obtidos para as ligas a base de MgNi na região de altas freqüências, em diferentes números ciclos.

Liga	$E_a^{\#}(\text{kJ mol}^{-1})$	$E_a^{\#}(\text{kJ mol}^{-1})$	$E_a^{\#}(\text{kJ mol}^{-1})$
	1º ciclo	2º ciclo	5º ciclo
Mg ₅₀ Ni ₅₀	17,5	14,6	15,0
Mg ₅₀ Ni ₅₀ _Pd	9,8	-	-
Mg _{49,5} Ni _{49,5} Pt _{1,0}	10,7	10,5	-

Os valores de energia de ativação obtidos para o processo associado ao arco em alta frequência são menores para as ligas com Pt e Pd, o que confirma que estes elementos metálicos aceleram o processo de transferência de carga. Por outro lado, não foi observada variações expressivas dos valores de $E_a^\ddagger$ com o número de ciclos de carga/descarga, indicando que as propriedades catalíticas da superfície das partículas não são alteradas significativamente pela presença da cobertura de $Mg(OH)_2$. Finalmente deve-se mencionar que os resultados de impedância para estas ligas são consistentes com os resultados anteriores, apresentados neste trabalho, pois evidenciam que a etapa de difusão de hidrogênio na fase hidreto, é a etapa mais lenta do processo de hidretação/desidretação. No entanto, nenhum efeito específico da Pt ou do Pd sobre a cinética difusional foi evidenciada nos estudos realizados.

4 - CONCLUSÕES

As análises de EDS e SEM indicaram que as ligas AB₂ apresentam composições reais próximas às definidas nominalmente. Já as ligas Mg-Ni apresentam deficiências em relação ao conteúdo de Mg, exceto para aquela que contém Pt. Nestes materiais a deposição eletroquímica do paládio é feita em toda a extensão na superfície das partículas MgNi na forma de um filme, incluindo o carbono Teflonado. Pelo difratograma de raios X do pó da liga AB₂ (Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}) não tratada, foi observada a presença de uma fase hexagonal do tipo C14 (estrutura tipo-MgZn₂). Já o XRD obtido para a liga Mg₅₀Ni₅₀ revelou a formação de uma estrutura amorfa, enquanto para as ligas contendo Ti e Pt, estruturas nanocristalinas com uma fração considerável de liga amorfa foram presenciadas. Os resultados de XANES obtidos na borda K do níquel e do zircônio para as ligas AB₂, com o eletrodo após diferentes ciclos de carga/descarga, indicam uma alta estabilidade química da liga AB₂ ao processo de hidretação/desidretação, ao menos no que se refere aos átomos de Ni e de Zr, fato que explica a baixa queda de atividade dos eletrodos ao longo dos ciclos de carga e descarga.

Os resultados eletroquímicos mostraram que a capacidade de armazenamento de carga da liga AB₂ sem tratamento aumenta muito lentamente com o decorrer do número de ciclos de carga/descarga, enquanto que os eletrodos formados com essa mesma liga AB₂, porém submetida aos

tratamentos superficiais com 10% de Ni e $\text{LaNi}_{4,7}\text{Sn}_{0,3}$, apresentam ativação muito mais rápida. Para todas as ligas a base de Mg processadas utilizando-se os mesmos parâmetros de moagem, a capacidade máxima de descarga é observada no primeiro ciclo, independente dos elementos de liga existentes. No caso da liga com Pt, uma maior estabilidade aos ciclos de carga e descarga foi observada, podendo esse fenômeno ser devido aos átomos de Pt estarem localizados nas regiões de interface inibindo a formação de hidróxido de Mg ou mesmo quebrando a camada compacta deste hidróxido e abrindo caminhos para o hidrogênio se adsorver na superfície e se difundir para o interior da liga. Observa-se para os eletrodos preparados com as ligas Mg-Ni com depósito de Pd um incremento adicional na estabilidade à ciclagem, sendo que a propriedade promotora do Pd nos sistemas, pode ser atribuída a eficiência deste elemento em reduzir a formação de óxidos superficiais, assim promovendo uma maior estabilização das propriedades da liga base.

Os resultados de pressão de equilíbrio de hidrogênio mostraram que não há um platô definido da pressão de hidrogênio para todas as ligas estudadas, o que evidencia ausência de transformações de fases ao longo do processo de descarga.

Através de medidas de impedância eletroquímica, foi observado que os valores de $(R_{p1})^{-1}$ variam em função do número de ciclos de carga/descarga e da temperatura, havendo um aumento de $(R_{p1})^{-1}$ com o avanço do número de ciclos para a liga AB_2 e uma diminuição para a liga $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$. Para todas as ligas estudadas há um aumento de $(R_{p1})^{-1}$ com a temperatura. Os valores da

resistência de polarização obtidos para as ligas AB₂ permitiram estimar os valores da energia de ativação da reação de transferência de carga envolvida na etapa de hidratação/desidratação, tendo-se observado alta similaridade da cinética reacional para as várias amostras analisadas. Os valores de energia de ativação obtidos para o processo associado ao arco em alta frequência são menores para as ligas com Pt e Pd, o que confirma que estes elementos metálicos aceleram o processo de transferência de carga. Entretanto, não foi observada variações expressivas dos valores de $E_a^\ddagger$ com o número de ciclos de carga/descarga, indicando que as propriedades catalíticas da superfície das partículas não são alteradas significativamente pela presença da cobertura de Mg(OH)₂.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LINDEN, D. **Handbook of Batteries**. New York: Mc Graw-Hill, 1995, p. 33.1-33.9.
2. FENG, F.; NORTHWOOD, D.O. Self-discharge characteristics of a Metal Hydride Electrode for Ni-MH Rechargeable Batteries. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 30, p. 1367-1370, 2005.
3. AMBROSIO, R.C.; TICIANELLI, E.A. Baterias de Níquel-Hidreto, uma alternativa para as Baterias de Níquel-Cádmio. **Quím. Nova**, v. 24, p. 243-256, 2001.
4. TENÓRIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. Recovery of Ni-based alloys from spent NiMH batteries. **J. Power Sources**, v. 108, p. 70-73, 2002.
5. TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica**: princípios e aplicações. São Paulo: Edusp, 1998. p. 176-188.
6. GUENNE, L.L.; BERNARD, P. Life duration of Ni-MH Cells for high power applications. **J. Power Sources**, v. 105, p. 134-138, 2002.
7. BECK, F.; RUETSCHI, P. Rechargeable batteries with aqueous electrolytes. **Electrochim. Acta**, v. 45, p. 2467-2482, 2000.
8. SHINYAMA, K.; MAGARI, Y.; AKITA, H.; KUMAGAE, K.; NAKAMURA, H.; MATSUTA, S.; NOHMA, T.; TAKEE, M.; ISHIWA, K. Investigation into the deterioration in storage characteristics of nickel-metal hydride batteries during cycling. **J. Power Sources**, v. 143, p. 265-269, 2005.
9. RYDH, C.J.; SVARD, B. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries. **The Sci. Total Environm.**, v. 302, p. 167-184, 2003.

10. KNOSP, B.; VALLET, L.; BLANCHARG, Ph. Performance of an AB₂ alloy in sealed Ni-MH batteries for electric vehicles: quantification of corrosion rate and consequences on the battery performance. **J. Alloy Compd.**, v. 293-295, p. 770-774, 1999.
11. GU, W.B.; WANG, C.Y.; LI, S. M.; GENG, M.M.; LIAW, B.Y. Modeling discharge and charge characteristics of nickel-metal hydride batteries. **Electrochim. Acta**, v. 44, p. 4525-4541, 1999.
12. AKIBA, E. Hydrogen-absorbing alloys. **Solid State & Mater. Sci.**, v. 4, p. 267-272, 1999.
13. SITARAM, V.; MANI, N.; KESAVAN, T.R.; RAMAPRABHU. Hydrogen storage studies in Zr_{0.9}Ho_{0.1}MnFe_{0.5}Co_{0.5} Zr_{0.9}Ho_{0.1}MnFe_{0.5}Ni_{0.5}. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 27, p. 413-418, 2002.
14. GOO, N.H.; LEE, K.S. The electrochemical hydriding properties of Mg-Ni-Zr amorphous alloy. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 27, p. 433-438, 2002.
15. YU, J.; LEE, S.; CHO, K.; LEE, J.Y. The Cycle Life of Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{0.5}Mn_{0.5-x}Cr_xNi_{0.8} (x=0 to 0.5) Alloys for Metal Hydride Electrodes of Ni-Metal Hydride Rechargeable Battery. **J. Electrochem. Soc.**, v. 147, p. 2013-2017, 2000.
16. GUO, J.H.; JIANG, Z.T.; DUAN, Q.S.; LIU, G.Z.; ZHANG, J.H.; XIA, C.M.; GUO, S.Y. J. Influence of Ce and Nd contents of Ml(NiCoMnAl)₅ alloy on the performances of Ni-MH batteries. **J. Alloy Compd.**, v. 293-295, p. 821-824, 1999.
17. NIU, H.; NORTHWOOD, D.O. Enhanced electrochemical properties of ball-milled Mg₂Ni electrodes. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 27, p. 69-77, 2002.
18. FENG, F.; GENG, M.; NORTHWOOD, D.O. Electrochemical behavior of intermettallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 26, p. 725-734, 2001.

19. YANG, H.; SUN, H.; YANG, E.; GAO, F.; YUAN, H.; ZHOU, Z.; GUO, S. The corrosion behavior of ternary $Mg_{2-x}Mm_xNi$ alloys. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, p. A543-A545, 2002.
20. CHEN, W.X.; XU, Z.D.; TU, J.P. Electrochemical investigations of activation and degradation of Hydrogen storage alloy electrode in sealed Ni-MH Battery. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 27, p. 439-444, 2002.
21. FENG, F.; HAN, J.; GENG, M.; NORTHWOOD, D.O. Hydrogen desorption Kinetics of a $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ metal hydride electrode using potentiostatic measurements. **Sol. Energy Mater. & Sol. Cells**, v. 62, p. 51-61, 2000.
22. LIU, B. H.; LI, Z.P.; OKUTSU, A.; SUDA, S. A wet ball milling treatment of Zr-based AB_2 alloys as negative electrode materials. **J. Alloys Compd.**, v. 296, p. 148-151, 2000.
23. XU, Y.; CHEN, C.; WANG, X.; LEI, Y.; WANG, Q. The cycle life and surface properties of Ti-based AB_2 metal hydride electrodes. **J. Alloys Compd.**, v. 337, p. 214-220, 2002.
24. VERMEULEN, P.; NIESSEN, R.A.H.; NOTTEN, P.H.L. Hydrogen storage in metastable $Mg_yTi_{(1-y)}$ thin films. **Electrochem. Communications**, v. 8, p. 27-32, 2006.
25. WANG, Y.; GAO, X.P.; LU, Z. W.; HU, W. K.; ZHOU, Z.; QU, J. Q.; SHEN, P. W. Effects of metal oxides on electrochemical hydrogen storage of nanocrystalline $LaMg_{12}Ni$ composites. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 2187-2191, 2005.
26. BERLOUIS, L. E. A.; CABRERA, E.; HALL-BARIENTOS, E.; HALL, P. J.; DODD, S.; MORRIS, S.; IMAM, M. A. A thermal analysis investigation of the hydriding properties of nanocrystalline Mg-Ni based alloys prepared by high energy ball milling. **J. Alloys Compd.**, v. 305, p. 82-89, 2000.
27. LEE, H.Y.; GOO, N.H.; JEONG, W.T.; LEE, K.S. The surface state of nanocrystalline and amorphous Mg_2Ni alloys prepared by mechanical alloying. **J. Alloys Compd.**, v. 313, p. 258-262, 2000.

28. IWAKURA, C.; INOUE, H.; NOHARA, S.; SHIN-YA, R.; KUROSAKA, S.; MIYANOHARA, K. Effects of surface and bulk modifications on electrochemical and physicochemical characteristics of MgNi alloys. **J. Alloys Compd.**, v. 330-332, p. 636-639, 2002.
29. CUI, N.; HE, P.; LUO, J.L. Synthesis and characterization of nanocrystalline magnesium-based hydrogen storage alloy electrode materials. **Electrochim. Acta**, v. 44, p. 3549-3558, 1999.
30. ZHANG, D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Prog. Mater. Sci.**, v. 49, p. 537-560, 2004.
31. AU, M. Hydrogen storage properties of magnesium based nanostructured composite materials. **Mater. Sci. Eng.**, v. 117, p. 34-44, 2005.
32. CASTRO, J.F.R.; SANTOS, S.F.; COSTA, A.L.M.; YAVARI, A.R.; BOTTA, W.J.; ISHIKAWA, T. T. Structural characterization and dehydrogenation behavior of Mg-5 at.%Nb nano-composite processed by reactive milling. **J. Alloys Compd.**, v. 376, p. 251-256, 2004.
33. CONCAS, A.; LAI, N.; PISU, M.; CAO, G. Modelling of comminution process in Spex Mixer/Mill. **Chem. Eng. Sci.**, v. 61, p. 3746-3760, 2006.
34. ADZIC, G.D.; JOHNSON, J.R.; MUKERJEE, S.; MCBREEN, J.; REILLY, J.J. Function of cobalt in AB_xH_x electrodes. **J. Alloy Compd.**, v. 253-254, p. 579-582, 1997.
35. RATNAKUMAR, B.V.; WITHAM, C.; BOWMAN JR. R.C.; HIGHTOWER, A.; FULTZ, B. Electrochemical Studies on $LaNi_{5-x}Sn_x$ Metal Hydride Alloys. **J. Electrochem. Soc.**, v. 143, p. 2578-2584, 1996.
36. LEBLANC, P.; JORDY, C.; KNOSP, B.; BLANCHARG, Ph. Mechanism of Alloy Corrosion and Consequences on Sealed Nickel-Metal Hydride Battery Performance. **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, p. 860-863, 1998.

37. AMBROSIO, R.C.; TICIANELLI, E.A.; Electrochemical and X-Ray Absorption Spectroscopy Studies of Cobalt Coatings on a Hydrogen Storage Alloy. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, p. 1-6, 2003.
38. AMBROSIO, R.C.; TICIANELLI, E.A.; Electrochemical and X-Ray absorption spectroscopy studies of copper on a hydrogen storage alloy. **J. Electroanal. Chem.**, v. 574, p. 251-260, 2005.
39. AMBROSIO, R.C.; TICIANELLI, E.A.; Studies on the influence of palladium coatings on the electrochemical and structural properties of a metal hydride alloy. **Surf. Coat. Technol.**, v. 197, p. 215-222, 2005.
40. AMBROSIO, R.C. **Estudo dos Efeitos do Tratamento Superficial sobre as Propriedades Eletroquímicas, Eletrônicas e Estruturais em Ligas de Hidreto Metálico**. 2004. 118f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
41. YANG, K.; CHEN, D.; CHEN, L.; ZHANG, H.; SUN, W.; LI, Y. Modification of a rapidly solidified hydrogen storage electrode alloy by ball-milling with Co_3Mo . **J. Alloys Compd.**, v. 293-295, p. 670-674, 1999.
42. CHEN, Z.; CHEN, Z.; HUANG, K.; HUANG, P. Properties of $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}$ alloy ball-milled with nanocrystalline LaNi_5 powder. **J. Alloys Compd.**, v. 293-295, p. 712-715, 1999.
43. PASTUREL, M.; BOBET, J.-L.; CHEVALIER, B. Various ways including substitution and protection used to improve the cyclability of 'MgNi' electrodes. **J. Alloys Compd.**, v. 356-357, p. 764-767, 2003.
44. IWAKURA, C.; SHIN-YA, R.; MIYANOHARA, K.; NOHARA, S.; INOUE, H. Effects of Ti-V substitution on electrochemical and structural characteristics of MgNi alloy prepared by mechanical alloying. **Electrochim. Acta**, v. 46, p. 2781-2786, 2001.
45. CUI, N.; LUO, J.L. An AC impedance study of self-discharge mechanism of nickel-metal hydride (Ni-MH) battery using Mg_2Ni -type hydrogen storage alloy anode. **Electrochim. Acta**, v. 45, p. 3973-3981, 2000.

46. ABE, T.; INOUE, S.; MU, D.; HATANO, Y.; WATANABE, K. Electrochemical studies of the effect of surface modification of amorphous MgNi electrodes by carbon or Ni. **J. Alloys Compd.**, v. 349, p. 279-283, 2003.
47. HAN, S-C; LEE, P.S.; LEE, J-Y; ZUTTEL, A.; SCHLAPBACH, L. Effects of Ti on cycle life of amorphous MgNi-based alloys prepared by ball milling. **J. Alloys Compd.**, v. 306, p. 219-226, 2000.
48. RONGEAT, C.; ROUÉ, L. On the cycle life improvement of amorphous MgNi-based alloy for Ni-MH batteries. **J. Alloys Compd.**, v. 404-406, p. 679-681, 2005.
49. LIU, J-W.; YUAN, H-T.; CAO, J-S.; WANG, Y-J. Effect of Ti-Al substitution on the electrochemical properties of amorphous MgNi-based secondary hydride electrodes. **J. Alloys Compd.**, v. 392, p. 300-305, 2005.
50. MA, T.; HATANO, Y.; ABE, T.; WATANABE, K. Effects of Pd addition on electrochemical properties of MgNi. **J. Alloys and Compd.**, v. 372, p. 251-258, 2004.
51. MA, T.; HATANO, Y.; ABE, T.; WATANABE, K. Effects of bulk modification by Pd on electrochemical properties of MgNi. **J. Alloys and Compd.**, v. 391, p. 313-317, 2004.
52. PARK, H.J.; GOO, N. H.; LEE, K.S. *In situ* Pd deposition on Mg₂Ni electrodes for Ni/MH secondary batteries during charge cycles. **J. Electrochem. Soc.**, v. 150, p. A1328-A1332, 2003.
53. IWAKURA C.; NORHARA S.; INOUE H.; FUKUMOTO Y. Hydriding and electrochemical characteristics of a homogeneous amorphous Mg₂Ni-Ni composite. **J. Alloys Compd.**, v. 270, p. 142-144, 1998.
54. ZHANG, S.G.; YORIMITSU, K.; NOHARA, S.; MORIKAWA, T.; INOUE, H.; IWAKURA, C. Surface analysis of an amorphous MgNi alloy prepared by

mechanical alloying for use in nickel-metal hydride batteries. **J. Alloys Compd.**, v. 270, p. 123-126, 1998.

55. GOLDSTEIN, J.L.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; ROMING, A.D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**: a textbook for biologistis, materials scientists and geologistis. 2.ed. New York: Plenum, 1992. p. 820-830.

56. ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**. 5.ed. Oxford: Oxford University, 1997. p. 337-339.

57. CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Reading: Addison-Wesley, 1967. p. 460.

58. CAMARA, G.A.; GIZ, M.J.; PAGANIN, V.A.; TICIANELLI, E.A. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. **J. Electroanal. Chem.**, v. 537, p. 21-29, 2002.

59. RUSSELL, A.E.; MANIGUET, S.; MATHEW, R.J.; YAO, J.; ROBERTS, M.A.; THOMPSETT, D. In Situ X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction of fuel cell electrocatalysts. **J. Power Sources**, v. 96, p. 226-232, 2001.

60. FIGUEROA, S.J.A.; REQUEJO, F.G.; LEDE, E.J.; LAMAITA, L.; PELUSO, M.A.; SAMBETH, J.E. XANES study of electronic and structural nature of Mn-sites in manganese oxides with catalytic properties. **Catal. Today**, v. 107-108, p. 849-855, 2005.

61. RICHARDSON, T.J.; FARANGIS, B.; SLACK, J.L.; NACHIMUTHU, P.; PERERA, R.; TAMURA, N.; RUBIN, M. X-ray absorption spectroscopy of transition metal-magnesium hydride thin films. **J. Alloys Compd.**, v. 356-357, p. 204-207, 2003.

62. LARUELLE, S.; POIZOT, P.; BAUDRIN, E.; BRIOIS, V.; TOUBOUL, M.; TARASCON, J-M. X-ray absorption study of cobalt vanadates during cycling usable as negative electrode in lithium battery. **J. Power Sources**, v. 97-98, p. 251-253, 2001.

63. HUGUENIN, F.; TICIANELLI, E.A.; TORRESI, R.M. XANES study of polyaniline-V₂O₅ and sulfonated polyaniline-V₂O₅ nanocomposites. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 3179-3186, 2002.
64. CEZAR, J.C.; VICENTIN, F.C.; TOLENTINO, H.C.N. Aplicação de Técnicas de Absorção de Raios X no Estudo de Materiais Magnéticos. **Rev. Bras. Ens. Fís.**, v. 22, p. 363-376, 2000.
65. McBRENN, J. In Situ Synchrotron Techniques in Electrochemistry. In: RUBINSTEIN, I. **Physical Electrochemistry**: principles, methods, and applications. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 251-259.
66. RESSLER, T. A new software package not only for the analysis of energy-dispersive XAS data, **J. Phys. IV.**, v. C2, p. 269-270, 1997.
67. NOTTEN, P.H.; LATROCHE, M.; PERCHERON-GUÉGAN, A. The influence of Mn on the Crystallography and Electrochemistry of Nonstoichiometric AB₅-Type Hydride-Forming Compounds. **J. Electrochem. Soc.**, v. 146, p. 3181-3189, 1999.
68. BARD, A.J., AND FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods**: fundamental and applications. New York: John Wiley, 1980. p. 432.
69. DAMOS, F.S.; MENDES, R.K.; KUBOTA, L.T. Aplicações de QMC, EIS e SPR na Investigação de Superfícies e Interfaces para o Desenvolvimento de (Bio)Sensores. **Quím. Nova**, v. 27, p. 970-970, 2004.
70. YUAN, X.; XU, N. Determination of hydrogen diffusion coefficient in metal hydride electrode by cyclic voltammetry. **J. Alloys Compd.**, v. 316, p. 113-117, 2001.
71. CUI, N., LUAN, B., ZHAO, H.J., LIU, H.K., DOU, S.X. Comparative study of electrochemical behaviour of single-crystalline and polycrystalline LaNi₅ alloy electrodes. **J. Alloy Compd.**, v. 248, p. 159-163, 1997.

72. PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia**: microestrutura e propriedades, São Paulo: Hemus, 1997. p. 77-86.
73. SANTOS, A.R.; AMBROSIO, R.C.; TICIANELLI, E.A. Electrochemical and Structural Studies on Nonstoichiometric AB₂-Type Metal Hydride Alloys. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 29, p. 1253-61, 2004.
74. TRIACA, W.E.; PERETTI, H.A.; CORSO, H.L.; BONESI, A.; VISINTIN, A. Hydrogen absorption studies of an over-stoichiometric zirconium-based AB₂ alloy. **J. Power Sources**, v. 113, p. 151-156, 2003.
75. ADZIC, G.D.; JOHNSON, J.R.; REILLY, J.J.; MCBREEN, J.; MUKERJEE, S. AB₅ Hydrides Electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, p. 3429-3433, 1995.
76. MASSALSKI, T.B. **ASM/NIST Data Program for Alloy Phase Diagrams**. on CD-ROM, OH 44073, USA. Pennsylvania, 1998. 1CD-Rom.
77. GAMBOA, S.A.; SEBASTIAN, P.J.; FENG, F.; GENG, M.; NORTHWOOD, D.O. Cyclic Voltammetry Investigation of a Metal Hydride Electrode for Nickel Metal Hydride Alloys. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, p. A137-A139, 2002.
78. SOUZA, E.C.; DE CASTRO, J.F.R.; TICIANELLI, E.A. A new electrode material for nickel-metal hydride batteries: MgNiPt alloy prepared by ball-milling. **J. Power Sources**, 2006. No prelo.
79. MU, D.; HATANO, Y.; ABE, T.; WATANABE, K. Degradation kinetics of discharge capacity for amorphous Mg-Ni electrode. **J. Alloys Compd.**, v. 334, p. 232-237, 2002.
80. HATANO, Y.; TACHIKAWA, T.; MU, D.; ABE, T.; WATANABE, K.; MOROZUMI, S. Degradation of amorphous MgNi electrode and effect of heat treatment in Ar. **J. Alloys Compd.**, v. 330-332, p. 816-20, 2002.
81. RUGGERI, S.; ROUÉ, L.; HUOT, J.; SCHULZ, R.; AYMARD, L.; TARASCON, J.-M. Properties of mechanically alloyed Mg-Ni-Ti ternary hydrogen storage alloys for Ni-MH batteries. **J. Power Sources**, v. 112, p. 547-556, 2002.

82. TICIANELLI, E.A.; MUKERJEE, S.; MCBREEN, J.; ADZIC, G.D.; JOHNSON, J.R.; REILLY, J.J. Reaction Kinetics and X-Ray Absorption Spectroscopy Studies of Yttrium-Containing Metal Hydride Electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 146, p. 3582-3590, 1999.

83. SOUZA, E.C.; TICIANELLI, E.A. Effect of partial substitution of nickel by tin, aluminum, manganese and palladium on the properties of LaNi₅-type metal hydride alloys. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, p. 544-550, 2003.

84. SOUZA, E.C.; TICIANELLI, E.A. Estudo do efeito do tratamento superficial por moagem sobre as propriedades das partículas de uma liga de hidreto metálico. **Quím. Nova**, v. 29, p. 216-222, 2006.

85. CASTRO, E.B.; REAL, S.G.; BONESI, A.; VISITIN, A.; TRIACA, E. Electrochemical impedance characterization of porous metal hydride electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 3879-3890, 2004.