Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Departamento de Físico – Química
Grupo de Eletroquímica

**Avaliação das propriedades estruturais e eletroquímicas de ligas de hidreto
metálico MgNi modificadas**

Flávio Ryoichi Nikkuni

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em
Ciências – Físico Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

São Carlos 2008

Dedicatória

Aos meus familiares, principalmente meus pais que sempre incentivaram e contribuíram muito em minha formação pessoal e acadêmica.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli por orientar o trabalho com assiduidade, dedicação e profissionalismo e principalmente a sua amizade.

À minha família por tudo o que tem feito por mim.

À todos os Professores que colaboraram de alguma forma na elaboração deste trabalho.

Ao Instituto de Química de São Carlos-USP pelo apoio.

Ao Fernando, Elki e Sydney pela paciência, pelo conhecimento transmitido e por terem contribuído para a elaboração deste trabalho.

A todos os técnicos, principalmente do grupo de eletroquímica, (Valdecir, Maristela e Jonas) que colaboraram para a realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório pelas valiosas discussões que contribuíram na minha formação científica.

A todos os amigos.

Ao pessoal da Poko Loko, Cativoiro, CCCP e Justus.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

Lista de Ilustrações	I
Lista de Tabelas.....	III
Lista de Abreviações e Símbolos.....	IV
Capítulo 1.....	1
1 – Introdução	1
1.1 - Baterias	1
1.2 - Funcionamento da Bateria de NiMH.....	3
1.3 – Ligas de Hidreto Metálico	7
1.4 - Moagem de alta energia.....	9
1.5 - Revisão bibliográfica.....	10
Capítulo 2.....	14
2 – Objetivos e estratégias deste trabalho	14
Capítulo 3.....	15
3 - Procedimento experimental	15
3.1 – Reagentes	15
3.2 - Preparação das ligas em moinho de bolas.	15
3.3 - Caracterização das ligas.....	17
3.4 - Estudos eletroquímicos.....	19
Capítulo 4.....	22
4 – Resultados e Discussão	22
4.1 - Composição das ligas	22
4.3 - Ensaio eletroquímico	33
Capítulo 5.....	45
5 - Conclusões.....	45
Capítulo 6.....	47
6 – Referências Bibliográficas	47

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Pilha de Leclanché comercial.	2
Figura 2 - Bateria chumbo ácida comercial usada em “no-breaks”.	3
Figura 3 - Diagrama esquemático de uma bateria tipo hidreto metálico.	6
Figura 4 - Sistema interno de uma bateria de hidreto metálico tipo AA.	7
Figura 5 - Moinho de bolas de alta energia tipo vibratório, SPEX 8000.	16
Figura 6 - Célula eletroquímica experimental para ciclos de carga e descarga, na qual, (1) contra-eletródo, (2) eletródo de trabalho e (3) eletródo de referência.	21
Figura 7 - Espectro mostrando a energia característica de cada elemento contido na liga $Mg_{47}Ti_8Ni_{41}Pt_4$, analisado por EDX.	23
Figura 8 - MEV das ligas: (a) $Mg_{55}Ni_{45}$ mag 500X, (b) $Mg_{51}Ti_6Ni_{41}Pd_4$ mag 2500X, (c) $Mg_{55}Ni_{41}Pd_4$ mag 3000X, (d) $Mg_{55}Ni_{41}Pt_4$ mag 5000X.	25
Figura 9 – Padrões de difração para as ligas do tipo $Mg_{55-x}Ti_xNi_{45}$, ($0 < x < 8$)	27
Figura 10 - Padrões de difração para as ligas (a) $Mg_{55}Ni_{45-x}Pt_x$ e (b) $Mg_{55}Ni_{45-x}Pd_x$ ($0 < x < 4$).	28
Figura 11 - Padrões de difração para as ligas (a) $Mg_{55-x}Ti_xNi_{43}Pt_2$ (b) $Mg_{55-x}Ti_xNi_{41}Pt_4$ (c) $Mg_{55-x}Ti_xNi_{43}Pd_2$ (d) $Mg_{55-x}Ti_xNi_{41}Pd_4$ ($2 < x < 8$).	29
Figura 12 - Padrões de difração da Figura 11, apresentados com uma configuração diferente. (a) $Mg_{53}Ti_2Ni_{45-x}M_x$, (b) $Mg_{51}Ti_4Ni_{45-x}M_x$, (c) $Mg_{49}Ti_6Ni_{45-x}M_x$, (d) $Mg_{47}Ti_8Ni_{45-x}M_x$ em todos os casos x pode ser 2 ou 4 e M pode ser Pt ou Pd.	30

Figura 13 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{43}\text{Pt}_2$ (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) padrão de difração de área selecionada.	32
Figura 14 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{41}\text{Pt}_4$ (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) padrão de difração de área selecionada.	32
Figura 15 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{43}\text{Pd}_2$ (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) padrão de difração de área selecionada.	32
Figura 16 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{41}\text{Pd}_4$ (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) padrão de difração de área selecionada.	33
Figura 17 - Voltamograma para diversos estados de carga do eletrodo de $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{45}$.	34
Figura 18 - Voltamograma para diversos estados de carga do eletrodo de $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{41}\text{Pt}_4$.	34
Figura 19 - Voltamograma para diversos estados de carga do eletrodo de $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{41}\text{Pd}_4$.	35
Figura 20 - Perfil de descarga nos 20 primeiros ciclos da liga $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{45}$.	36
Figura 21 - Perfil de descarga para ligas com composições variadas.	36
Figura 22 - Capacidade de descarga versus o número de ciclos para vários materiais.	37
Figura 23 - Capacidade de descarga versus o número de ciclos para ligas tipo $\text{Mg}_{55-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{45}$, ($0 < x < 8$).	38

Figura 24 - Capacidade de descarga versus número de ciclos (a) $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{45-x}\text{Pt}_x$ (b) $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{45-x}\text{Pd}_x$ cujo $0 < x < 4$. 40

Figura 25 - Capacidade de descarga versus número de ciclos (a) $\text{Mg}_{55-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{43}\text{Pt}_2$ (b) $\text{Mg}_{55-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{41}\text{Pt}_4$ (c) $\text{Mg}_{55-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{43}\text{Pd}_2$ (d) $\text{Mg}_{55-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{41}\text{Pd}_4$ ($2 < x < 8$). 41

Figura 26 - Capacidade de descarga versus número de ciclos para ligas tipo (a) $\text{Mg}_{53}\text{Ti}_2\text{Ni}_{45-x}\text{M}_x$ (b) $\text{Mg}_{51}\text{Ti}_4\text{Ni}_{45-x}\text{M}_x$ (c) $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{45-x}\text{M}_x$ (d) $\text{Mg}_{47}\text{Ti}_8\text{Ni}_{45-x}\text{M}_x$ ($x = 2$ ou 4 e $M = \text{Pt}$ ou Pd). 42

Figura 27 - Capacidade de descarga versus numero de ciclos (a) comparando adição de Ti, Pt e Ti + Pt (b) comparando adição de Ti, Pd e Ti + Pd. 44

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição experimental obtida por análise de EDX. 23

Lista de Abreviações e Símbolos

NiMH – Níquel Hidreto metálico

NiCd – Níquel Cádmio

AB₅ – Liga com formulação baseada em LaNi₅

AB₂ – Liga com formulação baseada em Zr, Ti e Ni

EDX – Energia dispersiva de raios – X

DRX – Difração de raios – X

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de Transmissão

R_p – Resistência de polarização

E_a[#] - Energia de Ativação

Resumo

Neste trabalho eletrodos negativos de baterias de níquel-hidreto metálico constituídos por ligas de hidreto metálico baseadas em MgNi, processadas por moagem de alta energia utilizando-se um moinho de bolas tipo vibratório, foram preparadas e inicialmente investigadas utilizando técnicas como difração de raios-X, energia dispersiva de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura para caracterização estrutural e morfológica. Em seguida foram feitos estudos eletroquímicos como ciclos galvanostáticos de carga e descarga e voltametria cíclica para se obter informações como a estabilidade e a capacidade de descarga da liga, bem como conhecer os processos de difusão que ocorrem no interior das ligas. As ligas foram baseadas em $Mg_{55}Ni_{45}$ com o Mg sendo substituído parcialmente por Ti em até 8% atômico e o Ni substituído parcialmente por Pt ou por Pd em até 4%, em cada um dos casos. As análises consistiram em avaliar ligas com 1 ou 2 substituintes, gerando uma série de combinações devidas às variações na quantidade de cada substituinte. Foi observado que as ligas contendo Ti apresentaram melhora na capacidade de descarga inicial quando comparadas à liga base; ligas contendo Pt ou Pd melhoraram a capacidade de reter carga durante os ciclos, apresentando maior estabilidade; ligas contendo Ti e Pt apresentam melhores capacidades de descarga inicial, inclusive maiores que as ligas contendo Ti, finalmente as ligas contendo Pd apresentaram as maiores capacidades, com e sem adição de Ti.

Abstract

This work investigated negative electrodes for nickel-metal hydride batteries, formed by Mg-based metal hydride alloys and prepared by high energy mechanical alloying. The prepared alloys were first characterized using X-ray diffraction, energy dispersive X-ray analyses, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy, for obtaining structural and morphological information's of the materials. Electrochemical analyses comprised galvanostatic charge/discharge cycling and cyclic voltammetry, used for obtaining information's on the alloy discharge capacity and stability as well as on the diffusion processes occurring in the bulk of the alloys. The alloys were based on Mg₅₅Ni₄₅, in which Mg was partially substituted by Ti up to 8 % (atomic) and Ni partially substituted by Pt or Pd up to 4 % (atomic). These materials were formed with 1 or 2 substituting elements, in a series of several Ti, Pt, Pd, Ti and Pt and Ti and Pd combinations. It was seen the alloys containing Ti show higher initial discharge capacity when compared to the base material. In the case where Pt or Pd substitutes Ni, higher charge retention capacity along the cycles was seen, but when Ti and Pt or Pd are used together, the alloys show higher initial discharge capacity, larger than when Ti used alone. Finally, it was seen that the alloys containing Pd present the largest discharge capacity, both in the absence or in the presence of Ti.

Capítulo 1

1 – Introdução

1.1 - Baterias

As baterias se fazem altamente necessárias nos dias de hoje, principalmente devido ao crescente aumento da quantidade de dispositivos portáteis, em particular os telefones celulares, laptops, etc. que exigem baterias cada vez menores, mais leves e com maior capacidade de acumular carga.

Estes sistemas podem ser definidos como dispositivos que convertem a energia química de componentes eletroativos, contidos em seu interior, em energia elétrica. Têm-se basicamente dois tipos de baterias: as baterias primárias e as baterias secundárias. As baterias primárias, que no Brasil são conhecidas como pilhas, têm como principal característica o fato de um ou ambos os eletrodos não apresentar reações reversíveis; as baterias secundárias também denominadas simplesmente como baterias, ao aplicar uma corrente externa, oposta à corrente que a bateria fornece, as reações eletroquímicas são revertidas e a bateria é recarregada^{1,2}.

Tem-se também as chamadas células a combustível que não se classificam da forma supracitada; nas células a combustível o funcionamento consiste em alimentá-la

com um combustível que é oxidado, em geral por redução do oxigênio do ar, gerando energia elétrica, e funcionando indefinidamente enquanto for alimentada².

Uma bateria para ser aplicável, deve apresentar: reações eletródicas rápidas para evitar quedas bruscas de corrente; pelo menos 1 V de diferença entre os potenciais de equilíbrio dos eletrodos; os componentes internos não devem reagir entre si a menos que a bateria esteja a funcionar; é desejável também que as baterias sejam feitas com materiais baratos, abundantes e se possível não tóxicos para o meio ambiente¹.

A seguir nas Figuras 1 e 2 apresenta-se fotografias dos componentes de uma bateria primária e uma bateria secundária, ou seja a pilha de leclanché e a bateria de chumbo-ácido.

Figura 1 - Pilha de Leclanché comercial.

As reações que ocorrem na pilha de Leclanché são:

Figura 2 - Bateria chumbo ácida comercial usada em “no-breaks”.

enquanto que as reações em uma bateria chumbo ácida são:

1.2 - Funcionamento da Bateria de NiMH

As baterias de NiMH têm como princípio de funcionamento a oxidação do hidrogênio, inserido na liga de hidreto metálico, formando água e a redução do NiOOH, do eletrodo positivo, transformando-o em Ni(OH)₂ como mostra as equações eletródicas a seguir³:

Assim, a reação global da bateria de níquel - hidreto metálico é dada pela equação:

O eletrodo de níquel (equação 5) consiste em um substrato de níquel no qual se deposita o hidróxido de níquel. Dois métodos podem ser utilizados para este processo, o primeiro é a impregnação de um precipitado de nitrato de níquel que é convertido a hidróxido de níquel; ou a impregnação é feita a partir da oxidação da solução de nitrato de níquel.

Existem também reações que são responsáveis pelo controle de pressão interna da bateria, as quais consistem na redução do oxigênio dissolvido no eletrólito, que foi gerado pelo eletrodo de Ni, no eletrodo ou pelo hidrogênio na liga como mostram as equações:

A reação 8 consiste na redução do O₂ em uma eventual sobrecarga, e a reação 9 corresponde à redução do O₂ quando o gás chega até o eletrodo negativo e este é parcialmente descarregado. Deve-se mencionar que a bateria é sempre projetada de modo que o eletrodo negativo tenha maior capacidade de carga e de uma forma que a difusão do O₂ dentro da bateria seja facilitada.

Infelizmente estas baterias possuem a desvantagem da alta autodescarga, (cerca de 20% por mês) devido às reações a seguir¹:

(a) reação de auto-descarga do eletrodo de NiOOH carregado:

(b) curto circuito iônico proveniente do ciclo redox amônia-nitrito; (a amônia provém de KOH impuro).

(c) redução química do NiOOH pelo hidrogênio liberado lentamente do eletrodo de hidreto metálico.

A seguir apresenta-se um diagrama esquemático do funcionamento de uma bateria de NiMH (Figura 3) e uma imagem do sistema interno de uma bateria NiMH tipo “AA” (Figura 4) que consiste em uma tela de Ni como eletrodo positivo, inserido entre camadas de carbono misturado com a liga de MH. A este conjunto é adicionada uma tira de tecido sintético umedecida com solução de KOH com alguns aditivos que melhoram o desempenho dos eletrodos. Estas camadas são então enroladas sobre si mesmas, como mostra a Figura 4, e inseridas em um invólucro cilíndrico de aço inoxidável que serve de coletor de corrente; a bateria é selada e para evitar explosões há uma válvula que pode aliviar a pressão caso esta se eleve demasiadamente.

Figura 3 - Diagrama esquemático de uma bateria tipo hidreto metálico.

Figura 4 - Sistema interno de uma bateria de hidreto metálico tipo AA.

1.3 – Ligas de Hidreto Metálico

As ligas de hidreto metálico mais utilizadas são divididas em categorias, que são classificadas em: ligas AB_5 e ligas AB_2 . Em ligas tipo AB_5 , mais antigas, a parte A é um metal de terras raras e a parte B um metal de transição; são ligas cristalinas e geralmente se apresentam na forma $LaNi_5$ ou $MmNi_5$ (Mm = mischmetal, liga constituída por vários metais de terras raras). Já nas ligas tipo AB_2 , também cristalinas, tanto a parte A quanto a parte B podem ser um metal de transição, sendo apresentados em geral como $ZrNi_2$.

Ambas as ligas originais são muito instáveis em meio alcalino, por isso alguns elementos são adicionados ou seus componentes são parcialmente substituídos, no intuito de se estabilizar as ligas. Alguns exemplos destas substituições ou adições são: $LaNi_{4,7}Sn_{0,3}$ e $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,04}Mn_{0,64}V_{0,46}$. Ligas similares a estas são comercialmente produzidas desde 1990 no intuito de se substituir o eletrodo negativo (Cd) nas baterias de

NiCd, pois apresentam capacidade de descarga, vida útil (estabilidade de 1500 ciclos), densidade de corrente e perfil de descarga semelhantes ou superiores^{4,5}.

No entanto, mais recentemente, baterias de íons de lítio têm mostrado altas densidades de potência, mas pelo outro lado, apresentam alto custo e precisam de um circuito de proteção para se evitar sobrecarga e aumento de temperatura, pois estas baterias são altamente inflamáveis⁶. Todos esses fatores influenciaram na busca de uma nova geração de baterias de NiMH, que sejam mais baratas e tenham maior capacidade de descarga, fazendo destas boas candidatas para acumuladores de energia para veículos elétricos.

Ligas de uma nova geração são baseadas em MgNi que possuem capacidade de descarga teórica de 1000 mAh g^{-1} ⁴. Na prática ligas amorfas de MgNi preparadas por moagem de alta energia apresentam capacidade de descarga perto de 500 mAh g^{-1} , que é um valor alto se comparado com as tradicionais AB_5 ou AB_2 (300 mAh g^{-1}). No entanto, as ligas baseadas em MgNi ainda não são satisfatórias para a aplicação prática, pois após alguns ciclos as ligas apresentam quedas bruscas na capacidade de descarga (cerca de 80% de queda após 20 ciclos), pois as ligas são muito susceptíveis à oxidação que leva a formação de um filme inativo de Mg(OH)_2 .

Por isso várias tentativas vêm sendo feitas no intuito de se estabilizar as ligas baseadas em MgNi, como por exemplo, substituir parcialmente o Ni por Pt, adicionar Ti, depositar eletroquimicamente o Pd sobre o eletrodo ou até mesmo modificações superficiais por vias mecânicas usando Ti ou Ni⁶⁻⁹.

1.4 - Moagem de alta energia

O processo de obtenção das ligas de hidreto metálico do tipo MgNi envolve moagem de alta energia. Este método processa pós de metais elementares misturados, transformando-os em ligas metálicas homogêneas. Os moinhos de bolas de alta energia, diferentemente de um moinho de bolas convencional, a cuba de moagem gira ou vibra em altas velocidades fazendo com que as esferas metálicas no seu interior atinjam altas velocidades e assim o impacto entre as bolas ou entre as bolas e a parede da cuba é altamente energético, o que faz o pó fragmentar e soldar repetitivamente formando a liga metálica¹⁰.

O moinho mais utilizado para escalas laboratoriais é do tipo “mixer”, sendo conhecido também por SPEX, que é o nome de um dos seus fabricantes. O moinho funciona girando a 1200 rpm com uma amplitude de 5 cm uma cuba contendo algumas esferas que atingem uma velocidade de 5 m/s.

Além disso, pode-se utilizar diferentes tipos de atmosfera no interior da cuba, podendo esta ser, por exemplo, ar atmosférico para formar óxidos, argônio para uma atmosfera inerte e hidrogênio para reduzir a amostra ou se formar hidretos metálicos durante a moagem. Alterando-se os parâmetros de moagem, tais como, frequência de agitação, pressão dentro da cuba, tamanho e número das esferas, massa de material inserido, temperatura e tempo do processo, pode se obter uma liga mais homogênea ou menos cristalina. É muito comum contaminações provenientes da cuba ou de uma atmosfera contaminada e para se minimizar estas contaminações, deve-se otimizar os

parâmetros para que se prepare a liga no menor tempo possível, além de utilizar-se cubas e esferas formadas por materiais com dureza superior daquele a ser moído.

1.5 - Revisão bibliográfica

Dentre as inúmeras tentativas de aumentar a vida útil da liga baseada em MgNi, pode-se citar a modificação do eletrólito, a deposição eletroquímica de elementos protetores, a modificação superficial via mecânica, a preparação de compósitos, a modificação da composição da liga, entre outros. A deposição eletroquímica visa encapsular as partículas da liga de forma a protegê-la da formação de Mg(OH)_2 , mas as ligas baseadas em MgNi aumentam e diminuem muito o volume durante o processo de hidratação e desidratação. Isso cria fissuras ou quebra as partículas expondo superfícies não protegidas. Nesse aspecto a modificação do eletrólito com a introdução do elemento a ser depositado leva vantagem, pois a camada protetora é depositada ao longo dos ciclos, protegendo a liga a cada fissura ou fratura.

Alguns autores cobriram as partículas de ligas MgNi por deposição eletroquímica, sendo que os resultados mostraram que a estabilidade aumenta, mas ainda não é satisfatória quando comparada à obtidas quando as deposições foram feitas em ligas AB_5 e AB_2 ^{9, 11-17}. Outros pesquisadores¹⁸⁻²⁰ adicionaram ao eletrólito produtos como PdCl_2 para formar um filme protetor de Pd ou KF para formar uma camada de fluoreto de magnésio, ambos inibidores da formação de Mg(OH)_2 , porém também apresentaram resultados considerados insatisfatórios pois as ligas cobertas com Pd, apresentaram

quedas de 40% após 20 ciclos e a liga coberta por fluoreto, apresentou o patamar de estabilidade muito baixo (cerca de 100 mAh g^{-1}).

Já o tratamento mecânico também consiste em modificar a superfície, porém, utilizando um moinho de alta energia, a liga é misturada ao pó do elemento que formará a camada protetora e a mistura é levada ao moinho de alta energia que moerá a liga por um curto período de tempo. Este tratamento leva vantagem com relação às deposições eletroquímicas, pois apresenta menos sensibilidade com relação às expansões e contrações da partícula. Elementos como Ni, Ti e C já foram utilizados, chegando a reter de 70 a 80% da carga inicial após 5 ciclos^{7, 21, 22}.

Uma outra modificação consiste na preparação de compósitos utilizando o moinho de alta energia. Pode-se, por exemplo, preparar um compósito de Mg_2Ni e TiNi , colocando no moinho Mg, Ni e Ti na proporção de 2:2:1; este compósito estudado por Han et al²³ mantém 80% da carga inicial após 20 ciclos.

A alteração da composição das ligas como forma de estabilizá-las, tem sido também muito estudada. A técnica consiste em adicionar ou substituir pequenas quantidades do Mg, Ni ou ambos por outros elementos, isso faz com que possa haver algumas modificações em: interação do hidrogênio com o metal, tamanho do sítio de absorção do hidrogênio ou induzir a formação de novas fases. Os elementos a serem utilizados para substituir o Ni ou o Mg devem apresentar algumas características, como por exemplo²⁴:

- os elementos devem formar um filme passivante ou camada de óxidos na superfície das partículas,

- o filme formado deve ser compacto,
- o filme formado deve ser resistente à penetração do eletrólito,
- o filme formado deve ser permeável ao hidrogênio,
- o filme formado deve aumentar a resistência a fissuras e fraturas durante os ciclos de carga e descarga.

Alguns elementos se mostraram muito promissores, por exemplo, o Pd^{25, 26} e a Pt^{9, 27}. Ma et al substituíram até 10% atômico da liga MgNi por Pd e a nova composição apresentou uma queda de 35% após 30 ciclos e a capacidade inicial de descarga permaneceu próxima da liga base. Souza et al ao substituir 10% em massa da liga MgNi por Pt, apresentaram melhorias na estabilidade da liga, após 10 ciclos a queda foi de 30%, no entanto a capacidade inicial diminuiu com concentrações de Pt maiores que 2% atômico.

Ao preparar ligas tipo Mg_{2-x}Al_xNi (0 < x < 30) Kohno, Kanda e Jianshi et al^{28, 29} melhoraram a ciclabilidade da liga obtendo materiais que apresentaram perdas de 30% após 30 ciclos sem diminuir muito a capacidade inicial com relação a liga base, este efeito pode ser explicado pelo fato do Al formar Al₂O₃ na superfície da liga da mesma forma que o vanádio^{30, 31} que também forma uma camada de óxido.

Ligas contendo Y também têm chamado a atenção, pois este elemento melhora a capacidade inicial da liga (570 mAh g⁻¹) mas apresenta baixa estabilidade (queda de 80% após alguns ciclos) quando na composição Mg₆₁Ni₃₀Y₉ e também há estudos mostrando que a liga Mg_{0,9}Y_{0,1}Ni apresentou baixa capacidade inicial, mas com alta estabilidade, que é devido ao fato do Y impedir a migração do Mg para a superfície^{4, 32}.

Muitos estudos envolvendo Ti foram realizados, pois este elemento protege a liga formando óxidos de Ti na superfície^{8, 9, 33-35}. Ruggeri et al⁸ estudaram ligas do tipo $MgNiTi_x$ e $Mg_{1-x}TiNi$ ($0 < x < 0,5$) e as maiores estabilidades foram alcançadas em ligas em que o Mg foi substituído ao invés de apenas adicionar Ti. No entanto a adição de Ti juntamente com outros elementos tais como V, Zr, Cr, e Al^{24, 31, 36-39}, leva a um efeito sinérgico, provavelmente pelo fato da superfície apresentar uma camada de óxidos mais compacta do que quando se utiliza somente um elemento substituinte. Zhang et al prepararam ligas do tipo $Mg_{35}Ti_5M_5Ni_{55}$ ($M = Zr, Cr, V$) e constataram que essas ligas ao invés de formar $Mg(OH)_2$ ou $(TiO_2)_l(NiO)_m(Mg(OH)_2)_n$ formam um filme multicomponente do tipo $(M_2O_x)_l(TiO_2)_m(NiO)_n(Mg(OH)_2)_y$ ($x =$ estado de oxidação de M) ($M = V, Cr, Zr$) cuja propriedade protetora é mais efetiva.

Capítulo 2

2 – Objetivos e estratégias deste trabalho

O fato das ligas de hidreto metálico baseadas em MgNi poderem ter os seus componentes parcialmente substituídos por vários materiais e em proporções diferentes, levam a inúmeras combinações que torna muito rico este campo de pesquisa. Assim no presente trabalho o objetivo é estudar as propriedades estruturais e o comportamento eletroquímico de eletrodos formados por pó de ligas tipo MgNi substituídas em diversas proporções por elementos tais como Ti, Pt e Pd, produzidas por moagem de alta energia em moinhos de bolas. Especificamente pretende-se esclarecer o estado atual de conhecimento destes sistemas e o mecanismo de atuação do Ti, Pt e Pd que leva as alterações de desempenho da liga base de MgNi

Para a caracterização das ligas foram utilizadas técnicas como o EDX (energia dispersiva de raios X), DRX (difração de raios X), MEV (microscopia eletrônica de varredura), MET (microscopia eletrônica de transmissão). Para a caracterização eletroquímica dos eletrodos, foi realizada por medidas da polarização do eletrodo ao longo do ciclo de carga e descarga, com o monitoramento da capacidade de descarga, medidas de voltametria cíclica.

Capítulo 3

3 - Procedimento experimental

3.1 – Reagentes

Os materiais utilizados neste trabalho foram: PTFE (*Teflon*® T30, E. I. DuPont), pó de carbono (Vulcan XC – 72R), tela de níquel, tela de platina, Hidróxido de Potássio (J.T. Baker, 87,2%), Magnésio (Aldrich, 98%, 10 mesh), Níquel (Aldrich, 99,9945% 3 micron), Negro de Platina (Engelhard 99%), Titânio (Aldrich, 99,98%, 325mesh), Argônio (White Martins, 99,9%), Pd (Aldrich, 99,9% , 200 mesh).

3.2 - Preparação das ligas em moinho de bolas.

Todas as ligas utilizadas neste trabalho foram obtidas na forma de pó por processamento pelo método de moagem de alta energia por 6 horas contínuas em um moinho modelo Spex 8000. A Figura 5 exibe a fotografia de um moinho tipo SPEX.

Figura 5 - Moinho de bolas de alta energia tipo SPEX.

Os materiais necessários (Mg em grânulos, Ni em pó, e substituintes como Ti, Pt ou Pd quando necessários) foram colocados na cuba de moagem contendo 3 esferas de aço que pesavam juntas 10 vezes mais que o material inserido, sendo que 2 das esferas são menores com 11 mm de diâmetro e a maior com 12 mm. Depois da moagem, a cuba era aberta em uma câmara seca com atmosfera inerte de argônio para se minimizar os efeitos da oxidação, a liga foi retirada da cuba raspando-se as incrustações da parede e armazenada em um frasco dentro da câmara seca.

3.3 - Caracterização das ligas

3.3.1 – Energia Dispersiva de Raios-X

Cada elemento quando atingido por um feixe de elétrons de alta energia (na região dos raios-X) gera radiação em um intervalo contínuo, mas em alguns comprimentos de onda específico; são gerados máximos estreitos de intensidade que são utilizados pela técnica de EDX para análise semiquantitativa dos elementos presentes na amostra.

Para estas análises, os pós das ligas de hidreto metálico foram prensados em um pastilhador para se obter uma superfície regular, para que a reflexão dos raios-X fosse mais homogênea. As pastilhas foram fixadas em uma fita condutora de carbono sobre um suporte de alumínio que é inserido em um sistema de microscópio de varredura de elétrons LEO, 440 SEM-EDX (Leica-Zeiss, DSM-960) com um microanalisador (Link Analytical QX 2000), tendo SiLi como detector e usando um feixe de elétrons com 20 kV de energia.

3.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura envolve a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra metálica ou coberta por um filme metálico. Os elétrons que incidem sobre a amostra são fortemente espalhados devido às interações com a carga dos elétrons e dos núcleos dos átomos na amostra, sendo que estes elétrons espalhados

são detectados a fim de se obter uma imagem da superfície do material em estudo. Esta técnica é ideal para se estudar a superfície da amostra permitindo a análise, por exemplo, de regiões irregulares.

Para analisar as ligas de hidreto metálico, os pós das ligas foram fixados em uma fita de carbono sobre um suporte de alumínio e o conjunto é inserido em um sistema de microscópio de varredura de elétrons LEO, 440 SEM-EDX (Leica-Zeiss, DSM-960) com um microanalisador (Link Analytical QX 2000), tendo SiLi como detector e usando um feixe de elétrons com 20 kV de energia, conforme já mencionado na seção anterior.

3.3.3 – Difração de Raios-X

Para as medidas por difração de raios-X de pós, uma radiação monocromática incide sobre a amostra, que possui alguns cristalitos estejam orientados que geram a difração. No aparelho utilizado para este trabalho, o detector gira em torno da amostra, no plano em que contém o raio incidente de forma perpendicular a amostra. Obtém-se então, a intensidade em função do ângulo de incidência, sendo esses dados utilizados para se comparar com um banco de dados e assim determinar as fases presentes na mistura^{40, 41}.

Os experimentos foram conduzidos utilizando-se um aparelho da marca RIGAKU modelo RU200B em um intervalo de 2θ de 15° até 55° usando radiação Cu $K\alpha$ (com velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$).

3.3.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste basicamente, em um canhão que produz um feixe de elétrons, que por sua vez passa por algumas lentes eletromagnéticas que alinham os elétrons que atravessa a amostra. Depois do feixe passar pela amostra, os elétrons são focalizados por uma outra lente e estes sensibilizam um papel, chapa fotográfica ou um sensor CCD⁴².

As análises foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos, utilizando-se um microscópio Philips CM120, com filamento LaB₆ e operando a uma tensão de 120 kV. Para preparar a amostra, o pó da liga de hidreto metálico foi desaglomerado em álcool etílico utilizando-se um aparelho de ultra-som e depositado em um filme polimérico (Formavar) suportado em uma grade de cobre.

3.4 - Estudos eletroquímicos

Todos os estudos foram conduzidos utilizando-se solução de KOH a 6 mol L⁻¹, o eletrodo de referência tipo Hg/HgO e o contra-eletrodo formado por uma tela de Pt.

3.4.1 - Confeção do eletrodo de trabalho

Para a confecção dos eletrodos de trabalho, 0,1 g do pó da liga de hidreto metálico, que é retirado diretamente da cuba de moagem, são misturados à mesma quantidade de carbono que contém 45% de politetrafluoretileno (*Teflon*®, Dupont) sendo então o

material prensado em ambos os lados de uma tela de níquel de 2 cm^2 , que serve de coletor de corrente a uma pressão de aproximadamente 7 Ton cm^{-2} .

3.4.2 - Ciclos galvanostáticos de carga e descarga

Submetem-se as ligas a ciclos contínuos de carga e descarga para se obter o perfil de descarga e a capacidade de carga/descarga de um eletrodo em função do número de ciclos e assim caracterizar a estabilidade desta liga. O processo de carga consiste em impor uma corrente constante por um tempo determinado. Por precaução admite-se um tempo superior ao necessário para que se garanta a carga completa do eletrodo. A descarga consiste em impor uma corrente inversa cujo valor pode ser diferente da adotada para a carga, até que o eletrodo atinja o potencial de corte, indicando que o eletrodo está descarregado e caracterizando 1 ciclo completo. repete-se essa ação automaticamente a cada ciclo completo.

Multiplicando-se a corrente de descarga pelo tempo de descarga e normalizando pela massa da liga de hidreto metálico no eletrodo, obtém-se a capacidade de descarga do material, podendo-se então traçar um gráfico da capacidade de descarga pelo número de ciclos. Já para se obter um perfil de descarga do eletrodo, monitora-se durante o ciclo, o potencial pelo tempo de descarga

A Figura 6 exhibe de forma esquemática o aparato experimental usado para estas medidas

Figura 6 - Célula eletroquímica experimental para ciclos de carga e descarga, na qual, (1) contra-eletrodo, (2) eletrodo de trabalho e (3) eletrodo de referência.

Para este trabalho, os eletrodos foram submetidos a uma densidade corrente de carga de 200 mA g^{-1} por 3 horas e descarregados a uma densidade de corrente de 20 mA g^{-1} utilizando-se -500 mV como potencial de corte. Todas as medidas foram realizadas em condições ambientais ($25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão atmosférica).

3.4.3 - Voltametria cíclica

Para os experimentos de voltametria cíclica, o aparelho utilizado foi um potenciostato Autolab PGSTAT 30. Utilizou-se o mesmo arranjo eletroquímico empregado para os ciclos de carga e descarga. Para todos os eletrodos analisados, foram utilizados os mesmos parâmetros, que são: a varredura nos intervalos de -400 mV a -1200 mV em relação ao eletrodo de referência (Hg/HgO , $\text{KOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$) e a velocidade de varredura que foi de 20 mV s^{-1} e 1 mV s^{-1} . A faixa de potencial foi escolhida de forma que os limites sejam semelhantes aos potenciais que os eletrodos de hidreto metálico são submetidos durante os ciclos de carga e descarga.

Capítulo 4

4 – Resultados e Discussão

Primeiramente serão apresentados os resultados das análises por EDX as quais foram realizadas de modo a quantificar a proporção dos metais na liga. Em seguida serão mostrados os resultados das análises por DRX, MET e MEV, as quais foram empregadas para a caracterização morfológica dos materiais. Finalmente serão apresentados os resultados das análises eletroquímicas, para os fenômenos estudados deverão ser correlacionados com as propriedades estruturais das ligas de hidreto metálico apresentadas nas seções anteriores.

4.1 - Composição das ligas

As ligas de hidreto metálico processadas por moagem de alta energia utilizadas para o presente trabalho, tiveram seus pós submetidos à análise por EDX para quantificar a proporção atômica de cada liga. A Figura 7 mostra o espectro de EDX onde é possível observar a energia característica de cada elemento presente na liga $\text{Mg}_{47}\text{Ti}_8\text{Ni}_{41}\text{Pt}_4$. A Tabela 1 lista a composição experimental e teórica para cada liga de hidreto metálico.

Figura 7 - Espectro mostrando a energia característica de cada elemento contido na liga $\text{Mg}_{47}\text{Ti}_8\text{Ni}_{41}\text{Pt}_4$, analisado por EDX.

De acordo com a Tabela 1, nota-se que em todas as ligas a composição teórica (de acordo com a massa adicionada ao moinho) não confere com a obtida experimentalmente. Isso se deve ao fato do magnésio ser muito dúctil e aderir às paredes da cuba de moagem durante o processo de formação da liga. Por esse motivo, em termos gerais, observa-se uma maior proporção dos demais elementos.

Algumas ligas apresentam uma pequena quantidade de Fe, cuja origem deve ser a própria cuba de moagem, no entanto, tal contaminação não apresentou nenhuma interferência significativa.

Tabela 1 – Composição experimental obtida por análise de EDX.

	Mg	Ti	Ni	Pt	Pd	Fe
Mg ₅₅ Ni ₄₅	41,2	-	58,8	-	-	-
Mg ₄₇ Ti ₈ Ni ₄₅	33,2	9,0	57,8	-	-	-
Mg ₄₉ Ti ₆ Ni ₄₅	40,1	6,8	52,9	-	-	0,2
Mg ₅₁ Ti ₄ Ni ₄₅	34,9	4,5	60,6	-	-	-
Mg ₅₂ Ti ₃ Ni ₄₅	43,5	3,7	52,7	-	-	0,2
Mg ₅₃ Ti ₂ Ni ₄₅	43,3	2,6	54,0	-	-	0,1
Mg ₅₄ Ti ₁ Ni ₄₅	45,8	1,3	52,7	-	-	0,2
Mg ₅₅ Ni ₄₁ Pt ₄	40,4	-	56,6	3,1	-	-
Mg ₅₅ Ni ₄₂ Pt ₃	46,5	-	50,2	2,9	-	0,4
Mg ₅₅ Ni ₄₃ Pt ₂	38,1	-	60,1	1,9	-	-
Mg ₅₅ Ni ₄₄ Pt ₁	44,7	-	54,0	1,0	-	0,3
Mg ₅₅ Ni ₄₁ Pd ₄	41,0	-	55,0	-	4,0	-
Mg ₅₅ Ni ₄₂ Pd ₃	46,6	-	49,8	-	3,3	0,3
Mg ₅₅ Ni ₄₃ Pd ₂	42,1	-	56,0	-	1,9	-
Mg ₅₅ Ni ₄₄ Pd ₁	46,5	-	52,1	-	1,1	0,3
Mg ₄₇ Ti ₈ Ni ₄₁ Pt ₄	36,8	9,8	49,7	3,7	-	0,1
Mg ₄₇ Ti ₈ Ni ₄₃ Pt ₂	38,0	9,2	50,7	1,9	-	0,3
Mg ₄₇ Ti ₈ Ni ₄₁ Pd ₄	39,2	9,3	46,9	-	4,4	0,2
Mg ₄₇ Ti ₈ Ni ₄₃ Pd ₂	38,1	9,1	50,6	-	2,1	0,2
Mg ₄₉ Ti ₆ Ni ₄₁ Pt ₄	41,0	6,9	48,4	3,5	-	0,2
Mg ₄₉ Ti ₆ Ni ₄₃ Pt ₂	40,4	6,8	50,6	1,9	-	0,2
Mg ₄₉ Ti ₆ Ni ₄₁ Pd ₄	41,3	7,0	47,0	-	4,4	0,3
Mg ₄₉ Ti ₆ Ni ₄₃ Pd ₂	40,9	6,8	49,9	-	2,2	0,2
Mg ₅₁ Ti ₄ Ni ₄₁ Pt ₄	42,2	4,8	48,9	3,9	-	0,3
Mg ₅₁ Ti ₄ Ni ₄₃ Pt ₂	42,6	5,0	50,2	2,0	-	0,3
Mg ₅₁ Ti ₄ Ni ₄₁ Pd ₄	43,7	5,0	46,7	-	4,3	0,4
Mg ₅₁ Ti ₄ Ni ₄₃ Pd ₂	43,1	4,7	49,6	-	2,1	0,4
Mg ₅₃ Ti ₂ Ni ₄₁ Pt ₄	44,4	2,4	49,2	3,9	-	0,0
Mg ₅₃ Ti ₂ Ni ₄₃ Pt ₂	45,1	2,4	50,4	2,0	-	0,2
Mg ₅₃ Ti ₂ Ni ₄₁ Pd ₄	43,9	2,5	48,9	-	4,5	0,2
Mg ₅₃ Ti ₂ Ni ₄₃ Pd ₂	43,8	2,4	51,4	-	2,2	0,2

4.2 - Caracterização das ligas

4.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As ligas de hidreto metálico, assim como foram preparadas, foram submetidas à análise por MEV. A Figura 8, mostra os resultados para algumas dessas ligas, exibindo em vários aumentos alguns dos tipos de grãos e aglomerados que se formam. Nota-se que tais formas são encontradas em todas as ligas analisadas, ou seja, nenhum tipo de liga apresenta características visuais únicas. Verifica-se através destes resultados que o tamanho das partículas varia de aproximadamente 3 μm a 200 μm .

Figura 8 - MEV das ligas: (a) $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{45}$ mag 500X, (b) $\text{Mg}_{51}\text{Ti}_6\text{Ni}_{41}\text{Pd}_4$ mag 2500X, (c) $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{41}\text{Pd}_4$ mag 3000X, (d) $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{41}\text{Pt}_4$ mag 5000X.

4.2.2 - Difração de Raios X

Nesta seção serão discutidos os padrões de difração obtidos para as ligas de hidreto metálico. A liga base $Mg_{55}Ni_{45}$ foi estudada previamente com 1 substituinte, sendo este Ti, Pt ou Pd, ou adicionando Ti juntamente com Pt ou Pd, de modo que os efeitos da presença de um único substituinte possam ser comparados aos efeitos da presença de 2 substituintes.

Para associar os picos com as respectivas fases, foram utilizadas fichas cristalográficas da Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Em todos os casos o intervalo de aquisição de dados foi de 15° a 55° , sendo que os picos mais relevantes apareceram em 20° , $39,5^\circ$, e $44,5^\circ$ e todas as fases identificadas neste trabalho são: Mg_2Ni , $MgNi_2$, Ti, TiNi e Pt. Em todos os difratogramas verifica-se a presença de dois picos largos que aparecem no intervalo de 35° a 48° e que evidenciam a presença de fração amorfa e de fases nanocristalinas.

A Figura 9 mostra os padrões de difração para as ligas do tipo $Mg_{55-x}Ti_xNi_{45}$ ($0 < x < 8$), em cujo caso a fração de Mg_2Ni é considerável. Nota-se que ao substituir parcialmente o Mg por Ti, a liga torna-se um pouco menos amorfa, mas conforme a quantidade de Ti aumenta, esta tendência se reverte, o que pode ser observado pelo pico da fase Mg_2Ni , em aproximadamente 20° , que é o componente responsável em grande parte pela capacidade de descarga do material^{4, 43-45}. Há também picos característicos do Ti e da fase TiNi presente principalmente em ligas contendo 3% a 4% atômico de Ti, que também são as ligas mais amorfas. Ligas nanocristalinas apresentam absorção e dessorção de hidrogênio mais rápidas quando comparadas as ligas policristalinas⁴³.

Figura 9 - Padrões de difração para as ligas do tipo $Mg_{55-x}Ti_xNi_{45}$, ($0 < x < 8$).

A Figura 10 (a) mostra os padrões de difração para a liga baseada em $Mg_{55}Ni_{45}$, porém substituindo o Ni parcialmente pela Pt. Nota-se que a adição de Pt faz com que o pico em 40° fique mais alto, o que deve decorrer da contribuição deste metal e também do aumento da quantidade da fase Mg_2Ni . Nota-se também que este pico se torna mais agudo, evidenciando aumento de cristalinidade quando se substitui parcialmente o Ni por Pt, sendo que o material mais cristalino se apresenta com 2% atômico de Pt. O pico em $2\theta = 20^\circ$ correspondente à fase Mg_2Ni , aumenta de intensidade com a adição de Pt, porém, sua intensidade permanece a mesma para todas as concentrações de Pt.

Os padrões de difração para as ligas em que o Ni foi parcialmente substituído por Pd, (Figura 10 (b)), assim como para a Pt, evidenciam um aumento da quantidade de Mg_2Ni , porém, com menor cristalização desta fase, o que deve favorecer a difusão do hidrogênio. Em contraste com as ligas contendo Pt, nota-se as maiores quantidades de Mg_2Ni nas ligas contendo 1% e 4% atômico de Pd.

Figura 10 - Padrões de difração para as ligas (a) $Mg_{55}Ni_{45-x}Pt_x$ e (b) $Mg_{55}Ni_{45-x}Pd_x$ ($0 < x < 4$).

Os padrões de difração de ligas tipo $Mg_{55-x}Ti_xNi_{45-y}Pt_y$ e $Mg_{55-x}Ti_xNi_{45-y}Pd_y$, ($0 < x < 8$ e $0 < y < 4$) são exibidos na Figura 11. Observa-se que de forma geral a maior quantidade da fase $TiNi$ é encontrada quando o Ti está presente com 8% atômico nas ligas; há também um pico de Ti em aproximadamente 35° para todos os difratogramas assim como visto na Figura 9 (liga substituída apenas por Ti).

Quando analisada a Figura 11 (a) (para ligas contendo 2% de Pt) o pico em 20° , correspondente a Mg_2Ni , não apresenta mudanças conforme se altera a quantidade de Ti . Por outro lado a Figura 11 (b) (para ligas com 4% de Pt) exibe um máximo deste mesmo pico quando o Ti se apresenta com 4%. Já para as Figuras 11 (c) e (d) (para ligas contendo Pd), percebe-se que em ambos os casos a adição de Ti leva a um máximo do pico em 20° também para 4% de titânio, o que não se observa quando se analisa ligas contendo apenas Ti .

Figura 11 - Padrões de difração para as ligas (a) $Mg_{55-x}Ti_xNi_{43}Pt_2$ (b) $Mg_{55-x}Ti_xNi_{41}Pt_4$ (c) $Mg_{55-x}Ti_xNi_{43}Pd_2$ (d) $Mg_{55-x}Ti_xNi_{41}Pd_4$ ($2 < x < 8$).

Os mesmos difratogramas são exibidos em uma disposição diferente como mostra a Figura 12 para enfatizar o efeito do outro metal, além do Ti. Em todos os casos, nota-se que as ligas com 4% atômico de Pd apresentaram maiores quantidades de Mg_2Ni que as ligas com 2% de Pd. Entretanto, no caso das ligas contendo Pt, a Figura 12 (a) (ligas com 2% de Ti) indica a presença semelhante de Mg_2Ni tanto para 2% ou 4% de Pt. Já as Figuras 12 (b) e (c) (ligas com 4% e 6% de Ti) evidenciam maiores quantidades da fase Mg_2Ni para 4% de Pt. Finalmente a Figura 12 (d) (ligas com 8% de Ti), diferentemente das demais, mostram picos da fase Mg_2Ni maiores para a liga contendo 2% de Pt.

Em resumo, os resultados mostram que as ligas que contém as maiores quantidades da fase Mg_2Ni , são $\text{Mg}_{51}\text{Ti}_4\text{Ni}_{41}\text{Pt}_4$ e $\text{Mg}_{51}\text{Ti}_4\text{Ni}_{41}\text{Pd}_4$.

Figura 12 - Padrões de difração da Figura 11, apresentados com uma configuração diferente. (a) $\text{Mg}_{53}\text{Ti}_2\text{Ni}_{45-x}\text{M}_x$, (b) $\text{Mg}_{51}\text{Ti}_4\text{Ni}_{45-x}\text{M}_x$, (c) $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{45-x}\text{M}_x$, (d) $\text{Mg}_{47}\text{Ti}_8\text{Ni}_{45-x}\text{M}_x$ em todos os casos x pode ser 2 ou 4 e M pode ser Pt ou Pd.

4.2.3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

Nesta seção serão expostos os resultados obtidos pela técnica de microscopia de transmissão. Esta técnica permite obter um padrão de difração de elétrons em área

selecionada, podendo complementar os padrões de difração de raios-X e as micrografias de campo escuro, permite uma análise do tamanho dos cristalitos. Para este estudo, a série de ligas utilizadas foram $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{45-x}\text{Pt}_x$ e $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{45-x}\text{Pd}_x$ em que x para ambos os casos vale 2 ou 4.

As Figuras 13 a 16, apresentam as micrografias obtidas por MET. As micrografias de campo escuro e os padrões de difração indicam a presença de partículas nanocristalinas. O campo escuro difrata os cristalitos de forma que podem ser visto na micrografia e estes se apresentam com tamanhos da ordem de 5 nm o que está em concordância com o alargamento dos picos de difração observados nos padrões de raios-X das ligas. Utilizando-se as fichas JCPDS, os padrões de difração de elétrons em área selecionada foram associados às fases correspondentes, Sendo que as fases mais prováveis para Mg_2Ni são 114, 209, 006 e 215; para o MgNi_2 são 114, 205 e 006 e para o Ti são 100, 101 e 102. A Pt e o Pd estão provavelmente presentes, porém, os anéis correspondentes a estes metais estão sobrepostos a outros o que não permite a identificação.

Nota-se também que as ligas contendo Pt apresentam maior fração de fase amorfa, especialmente para a liga $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{43}\text{Pt}_2$. E assim como nos padrões de difração de raios-X não foram observados fases intermetálicas como Mg-Pt, Mg-Pd.

Figura 13 - micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{43}\text{Pt}_2$ (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) padrão de difração de área selecionada.

Figura 14 - micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{41}\text{Pt}_4$ (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) padrão de difração de área selecionada.

Figura 15 - micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{43}\text{Pd}_2$ (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) padrão de difração de área selecionada.

Figura 16 - micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{41}\text{Pd}_4$ (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) padrão de difração de área selecionada.

4.3 - Ensaios eletroquímicos

4.3.1 - Voltametria Cíclica

Aqui neste tópico, serão apresentados os resultados de voltametria cíclica obtidos para as ligas $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{45}$, $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{41}\text{Pt}_4$ e $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{41}\text{Pd}_4$.

A Figura 17 corresponde ao voltamograma obtido para a liga $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{45}$ com diferentes estados de carga. O aumento da corrente observado no sentido catódico é atribuído à reação eletroquímica de formação de hidreto, enquanto o processo reverso refere-se ao processo de dessorção. Nota-se que conforme se aumenta o estado de carga do eletrodo, as correntes nos sentido catódico e anódico aumentam, indicando maior quantidade de hidrogênio absorvido, ou mais provavelmente um aumento da área reacional, causado pela redução de fases superficiais inicialmente oxidadas.

Figura 17 - Voltamograma para diversos estados de carga do eletrodo de $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{45}$.

Observa-se que o perfil voltamétrico obtido para a liga $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{41}\text{Pt}_4$ (Figura 18), é semelhante ao da liga base porém as correntes são maiores, em particular no sentido catódico. Estes resultados são consistentes, pois quando comparados com os resultados que serão apresentados na seção 4.3.2, nota-se que as ligas contendo Pt e Ti possuem capacidades de descarga maiores que a da liga base.

Figura 18 - Voltamograma para diversos estados de carga do eletrodo de $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{41}\text{Pt}_4$.

Por outro lado, quando se compara os voltamogramas da liga $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{41}\text{Pd}_4$ (Figura 19) com relação aos voltamogramas anteriores, nota-se que os perfis são diferentes, sugerindo que a camada formada por óxidos de Pd, Ti, Ni e Mg, que protegem a liga, são mais compactas no caso das ligas com Pd e por isso possuem uma cinética de reação mais lenta. Além disso, o Pd absorve e desorve hidrogênio de forma mais lenta, o que explica a menor corrente, apesar destas ligas apresentarem altas capacidades de descarga como será discutido nos tópicos a seguir.

Figura 19 - Voltamograma para diversos estados de carga do eletrodo de $\text{Mg}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{41}\text{Pd}_4$.

4.3.2 – Perfis de descarga

A Figura 19 exibe os perfis de descarga em função do tempo de descarga para a liga $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{45}$, do primeiro ao vigésimo ciclo. Verifica-se que o tempo de descarga decresce de acordo com o aumento do número de ciclos, observando-se que este comportamento resultou o mesmo para todas as ligas baseadas em MgNi estudadas neste trabalho.

Figura 19 - Perfil de descarga nos 20 primeiros ciclos da liga $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{45}$.

A seguir (Figura 20) os perfis de descarga para o primeiro ciclos de descarga das ligas $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{55}$, $\text{Mg}_{51}\text{Ti}_4\text{Ni}_{45}$, $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{41}\text{Pd}_4$, $\text{Mg}_{51}\text{Ti}_4\text{Ni}_{43}\text{Pt}_2$ e $\text{Mg}_{51}\text{Ti}_4\text{Ni}_{41}\text{Pd}_4$. Os perfis de descarga apresentam sobrepotenciais para o processo de oxidação de hidrogênio próximos da liga base $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{45}$, e o tempo de descarga diferem de acordo com a capacidade de armazenar hidrogênio de cada liga.

Figura 20 - Perfil de descarga do terceiro ciclo para ligas com composições variadas.

4.3.3 - Capacidade de descarga e estabilidade das ligas

Neste tópico será discutida a capacidade de descarga e estabilidade das ligas. Inicialmente as substituições foram feitas empregando-se $M = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ru}, \text{Al}$ e Cr , que foram incorporadas em um material base formado por $\text{Mg}_{51}\text{Ti}_4\text{Ni}_{43}\text{M}_2$. Estes resultados são apresentados na Figura 22. Nota-se que as ligas contendo Pt e Pd foram as únicas que apresentaram boa estabilidade juntamente com alta capacidade de descarga inicial, em relação ao material de base. Nos demais casos houve decréscimo da atividade.

Figura 22 - Capacidade de descarga versus o número de ciclos para vários materiais.

A Figura 23 mostra os perfis das capacidades para as ligas $\text{Mg}_{55-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{45}$ ($2 < x < 8$), demonstrando o efeito da incorporação de Ti no material de base. Aqui observa-se que conforme se aumenta a quantidade de Ti , a curva desloca-se para uma maior capacidade de descarga apresentando inclusive uma maior capacidade de descarga inicial.

As maiores capacidades iniciais podem ser atribuídas à maior quantidade de hidreto armazenado na liga. No entanto, as ligas baseadas em MgNi podem apresentar uma importante corrente anódica proveniente da formação de Mg(OH)_2 pela seguinte reação irreversível:

Figura 23 - Capacidade de descarga versus o número de ciclos para ligas tipo $\text{Mg}_{55-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{45}$, ($0 < x < 8$).

destacando-se a fase Mg_2Ni , mais suscetível a esta oxidação, sendo que esta corrente deve diminuir progressivamente até a passivação das partículas²⁴. Nota-se também que as ligas mais estáveis são as que possuem 8% de Ti, em cujo caso a quantidade da fase TiNi é mais alta, segundo os difratogramas de raios X. A fase TiNi apesar de absorver

hidrogênio, precisa de alguns ciclos para ativação (cerca de 10 ciclos), sendo que após esses ciclos auxilia na estabilidade da liga⁴⁶, pois propicia a formação de camada de óxidos de Ti compacta que recobre as partículas da liga. No entanto muito Ti forma uma camada espessa que prejudica a hidratação e desidratação da liga. Menciona-se que este não é o caso dos materiais constantes na Figura 23, pois se trata de no máximo 8% atômico de Ti.

A Figura 24 (a) mostra os resultados para as ligas do tipo $Mg_{55}Ni_{45-x}Pt_x$ ($0 < x < 4$). Aqui nota-se que ao se adicionar Pt na liga base, a estabilidade inicialmente melhora, porém a capacidade inicial reduz conforme a quantidade de Pt aumenta. A partir de 3% atômico de Pt a estabilidade não se altera pois a compactação da camada protetora não deve diferir em 3% ou 4% de Pt. Segundo as análises dos difratogramas de raios-X, a maior capacidade de descarga inicial é atribuída ao aumento significativo da presença da fase Mg_2Ni que apresenta maior capacidade de absorção de hidrogênio. O declínio da capacidade inicial conforme se aumenta a quantidade Pt pode ser devido ao fato deste metal ser inativo no que se refere a hidratação. Já a maior estabilidade da liga pode ser atribuída ao recobrimento das partículas das ligas de hidreto metálico por Pt que forma uma camada de óxidos compacto com o Ni e o Mg, que por sua vez protege a liga contra a formação de um filme superficial de $Mg(OH)_2$ prejudicial à absorção de hidrogênio. Acima de 3% atômico, a proteção exercida pela Pt deve ser similar.

A Figura 24 (b) corresponde aos resultados obtidos para a série de ligas do tipo $Mg_{55}Ni_{45-x}Pd_x$ ($0 < x < 4$). A adição de Pd aumenta tanto a estabilidade quanto a capacidade de descarga no decorrer dos ciclos. Nota-se que ao contrário do caso da Pt, um aumento da quantidade de Pd, aumenta um pouco a capacidade inicial pois o Pd tem a

capacidade de armazenar hidrogênio. A estabilidade melhora significativamente devido a camada de óxidos constituído por Pd, Ni e Mg, que diferentemente da camada das ligas contendo Pt, permite a passagem do hidrogênio.

Figura 24 - Capacidade de descarga versus número de ciclos (a) Mg₅₅Ni_{45-x}Pt_x (b) Mg₅₅Ni_{45-x}Pd_x cujo 0 < x < 4.

Os resultados dos ensaios da capacidade de descarga para ligas contendo substituintes tanto de Pd ou Pt juntamente com Ti, são apresentados na Figura 25. Na série Mg_{55-x}Ti_xNi₄₃Pd₂ (2 < x < 8), (Figura 25 (a)) as diferenças nas concentrações de Ti não levam a alterações significativas entre as curvas. Para a série Mg_{55-x}Ti_xNi₄₁Pd₄ (Figura 25 (b)), o mesmo efeito é notado, com exceção da liga Mg₅₁Ti₄Ni₄₁Pd₄, que apresenta a maior capacidade de descarga inicial. Isto decorre do fato de que este material contém maior quantidade de Mg₂Ni.

Figura 25 - Capacidade de descarga versus número de ciclos (a) $\text{Mg}_{55-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{43}\text{Pt}_2$ (b) $\text{Mg}_{55-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{41}\text{Pt}_4$ (c) $\text{Mg}_{55-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{43}\text{Pd}_2$ (d) $\text{Mg}_{55-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{41}\text{Pd}_4$ ($2 < x < 8$).

Já as ligas contendo Pt, para ambos os casos (Figuras 25 (c) e (d)), mostram um pequeno deslocamento conforme se varia a quantidade de Ti, sendo que as curvas com maiores capacidades de descarga se apresentam com 4% atômico de Ti, sendo a provável razão a maior quantidade de fase Mg_2Ni aliada à proteção das partículas formadas pelas camadas de óxidos.

Os mesmos resultados serão em seguida analisados fixando-se a quantidade de Ti e colocando estas curvas no mesmo gráfico, conforme se observa na Figura 26. Pode se

observar que como regra geral, independente da quantidade de Ti, as ligas do tipo $Mg_{55-x}Ti_xNi_{41}Pd_4$ possuem a maior capacidade de carga/descarga seguida por $Mg_{55-x}Ti_xNi_{43}Pd_2$, a seguir por $Mg_{55-x}Ti_xNi_{43}Pt_2$ e por último $Mg_{55-x}Ti_xNi_{41}Pt_4$ (em todos os casos $0 < x < 8$). As ligas tipo $Mg_{55-x}Ti_xNi_{41}Pt_4$ apresentam o patamar mais paralelo ao eixo X, portanto essas ligas depois de um certo número de ciclos ultrapassam a capacidade tanto das ligas com 2% atômico de Pt e como das que contêm 2% de Pd, porém não ultrapassa as que contêm 4% atômico de Pd.

Figura 26 - Capacidade de descarga versus número de ciclos para ligas tipo (a) $Mg_{53}Ti_2Ni_{45-x}M_x$ (b) $Mg_{51}Ti_4Ni_{45-x}M_x$ (c) $Mg_{49}Ti_6Ni_{45-x}M_x$ (d) $Mg_{47}Ti_8Ni_{45-x}M_x$ ($x = 2$ ou 4 e $M = Pt$ ou Pd).

As ligas do tipo $Mg_{55-x}Ti_xNi_{41}Pt_4$ ($2 < x < 8$), apesar de serem bastante estáveis, possuem baixa capacidade de descarga inicial, menores inclusive que as ligas do tipo $Mg_{55-x}Ti_xNi_{43}Pt_2$ ($2 < x < 8$). Isso se deve ao fato da Pt proteger a liga contra a formação de $Mg(OH)_2$, porém a Pt em excesso prejudica na absorção de hidrogênio. Já no caso das ligas contendo Pd, a concentração alta não prejudica na capacidade de descarga pois o Pd é permeável e absorve hidrogênio. Assim como a Pt, o Pd também protege a liga contra a formação de $Mg(OH)_2$, obtendo-se assim uma maior capacidade de descarga e uma boa estabilidade

A Figura 27 é apresentada de forma que é possível comparar os desempenhos da liga base e da liga base contendo substituintes de Ti, Pt, Pd e das ligas de Ti com Pt ou de Ti com Pd. As ligas contendo apenas Ti, apresenta a capacidade inicial maior que a liga base pois o Ti aumenta a quantidade de fase Mg_2Ni , no entanto a proteção exercida por esse metal não é satisfatória. A substituição de Ni por Pt ou Pd, por outro lado, leva a um aumento da quantidade da fase Mg_2Ni ao mesmo tempo em que promove a estabilização da liga. Ao utilizar Ti e Pt simultaneamente, observa-se um efeito sinérgico que desloca a curva para capacidades mais altas que as ligas utilizando apenas Ti ou Pt. Tudo indica que o filme de óxidos se torna mais compacto e permeável quando comparado aos filmes formados pelas ligas contendo apenas Ti ou Pt aliado ao considerável aumento da fase Mg_2Ni , quando estes 2 componentes estão presentes. No caso de ligas contendo Ti e Pd, esse efeito não é tão pronunciado, exceto pelo aumento da capacidade inicial, que é devido à maior quantidade da fase Mg_2Ni .

Figura 27 - Capacidade de descarga versus numero de ciclos (a) comparando adição de Ti, Pt e Ti + Pt (b) comparando adição de Ti, Pd e Ti + Pd.

No entanto as ligas tipo Mg₅₁Ti₄Ni₄₃Pt₂ e Mg₅₁Ti₄Ni₄₁Pd₄ apresentam um decaimento mais acentuado acima de 30 ciclos quando comparadas às curvas das ligas que contm menos ou nenhum Ti.

Levando em consideração essas observações, pode-se afirmar que o Ti quando utilizado juntamente com Pt ou Pd é um elemento que torna a camada de óxidos mais porosa, permitindo que o hidrogênio passe por ela mais facilmente, mas que também permite a passagem do íon OH⁻ que degrada a liga de hidreto metálico. Esse efeito pode ser também atribuído ao fato de ligas contendo Ti eventualmente serem mais frágeis frente  formação de fissuras ou fraturas durante os ciclos de carga e descarga.

A liga Mg₅₁Ti₄Ni₄₁Pd₄ apresentou a maior capacidade de descarga no primeiro ciclo de 485,75 mAh g⁻¹ e reteve 83% da carga após 10 ciclos e 64% da carga após 30 ciclos.

Capítulo 5

5 - Conclusões

As análises de EDX e MEV mostraram que as ligas de hidreto metálico baseadas em MgNi, quando preparadas por moagem de alta energia, apresentam teores de Mg menores do que a quantidade inserida na cuba e também que o tamanho das partículas variam de 1 μm a 200 μm , notando-se também que há uma grande variedade no formato dos grãos.

Os padrões de difração de raios-X mostraram que as ligas amorfas e contém fases importantes para a absorção de hidrogênio, tais como Mg_2Ni , responsável pela alta capacidade de descarga e TiNi . Quando o Ti substitui o Mg em ligas baseadas em $\text{Mg}_{55}\text{Ni}_{45}$, os difratogramas apresentaram maiores conteúdos da fase TiNi quando há de 3% a 4% atômico de Ti, quando se substitui o Ni por Pd, há um aumento expressivo dos picos referentes à fase Mg_2Ni , principalmente nas maiores concentrações de Pd; no caso de substituições por Pt, não há diferenças no conteúdo da fase Mg_2Ni . No entanto, quando se substitui os componentes da liga por Ti e Pt ou Ti e Pd como substituintes, há um maior incremento na quantidade de Mg_2Ni no caso das ligas com 4% atômico de Ti e 4% de Pt ou de Pd.

As micrografias de MET confirmaram o alto grau de amorfização das ligas e evidenciaram o tamanho de cristalitos que se apresentaram em torno de 5 nm.

As análises eletroquímicas, mostraram que como regra geral as substituições do Ni por Pd ou Pt melhora a retenção da carga, pois estes metais nobres protegem a liga, provavelmente por formar uma camada compacta de óxidos na superfície que previne a oxidação do Mg, além de aumentar a quantidade da fase Mg_2Ni que é a fase mais ativa na absorção de hidrogênio. Por outro lado a substituição do Mg por Ti aumenta a capacidade inicial, porém a retenção da carga não .

Quando se utilizou dois substituintes como Ti e Pt, observa-se um efeito sinérgico, que melhora a capacidade inicial e a retenção de carga se mantém próximo às ligas contendo apenas Pt. Finalmente, quando se utilizou Ti e Pd simultaneamente, o efeito não foi tão significativo quanto ao observado para Ti e Pt. Aqui propõe-se que o Ti atua na camada passivante de modo a melhorar a permeabilidade do hidrogênio uma vez que a Pt como único substituinte, não apresentou boas características quanto as ligas contendo apenas Pd.

As ligas com melhores desempenhos foram as que contêm 4% atômico de Pd e 0% a 4% de Ti, e as que contêm 2% de Pt e 2% a 4% de Ti, o que é consistente com a quantidade de fase Mg_2Ni observada para estas ligas. Porém nota-se que as capacidades de absorção de hidrogênio destas ligas, não se apresentaram proporcionais à quantidade da fase Mg_2Ni , ou seja, uma outra propriedade também atua na definição da capacidade de carga. Esta pode ser a presença de uma camada de óxidos de Pt, Ni e Ti e $Mg(OH)_2$, que exerce influência sobre permeabilidade de hidrogênio, a compactação do filme, a passivação do filme ou mesmo na resistência a fraturas ou fissuras.

Capítulo 6

6 – Referências Bibliográficas

- 1 HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 531 p.
- 2 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. São Paulo: Edusp - Editora da Universidade de São Paulo, 1998. 224 p.
- 3 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. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 25, p. 4525-4541, 1999.
- 4 KHORKOUNOV, B.; GEBERT, A.; MICKEL, C.; SCHULTZ, L. Improving the performance of hydrogen storage electrodes based on mechanically alloyed Mg₆₁Ni₃₀Y₉. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 458, n. 1-2, p. 479-486, 2008.
- 5 ZHANG, Y.-H.; ZHAO, D.-L.; REN, H.-P.; WU, Z.-W.; DONG, X.-P.; WANG, X.-L. Investigation on the microstructure and electrochemical performances of as-cast and quenched La_{0.7}Mg_{0.3}Co_{0.45}Ni_{2.55-x}M_x (M = Cu, Al, Mn; x = 0-0.4) electrode alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 446-447, p. 643-647, 2007.
- 6 CUI, N.; LUO, J. L. An AC impedance study of self-discharge mechanism of nickel-metal hydride (Ni-MH) battery using Mg₂Ni-type hydrogen storage alloy anode. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 24, p. 3973-3981, 2000.
- 7 JIANG, J.-J.; GASIK, M. An electrochemical investigation of mechanical alloying of MgNi-based hydrogen storage alloys. **Journal of Power Sources**, v. 89, n. 1, p. 117-124, 2000.
- 8 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. **Journal of Power Sources**, v. 112, n. 2, p. 547-556, 2002.

- 9 SOUZA, E. C.; TICIANELLI, E. A. Structural and electrochemical properties of MgNi-based alloys with Ti, Pt and Pd additives. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 18, p. 4917-4924, 2007.
- 10 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.
- 11 WANG, C. Y.; YAO, P.; BRADHURST, D. H.; LIU, H. K.; DOU, S. X. Surface modification of Mg₂Ni alloy in an acid solution of copper sulfate and sulfuric acid. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 285, n. 1-2, p. 267-271, 1999.
- 12 CHEN, J.; BRADHURST, D. H.; DOU, S. X.; LIU, H. K. The effect of chemical coating with Ni on the electrode properties of Mg₂Ni alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 280, n. 1-2, p. 290-293, 1998.
- 13 LUO, J. L.; CUI, N. Effects of microencapsulation on the electrode behavior of Mg₂Ni-based hydrogen storage alloy in alkaline solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 264, n. 1-2, p. 299-305, 1998.
- 14 SAKAI, T.; ISHIKAWA, H.; OGURO, K.; IWAKURA, C.; YONEYAMA, H. Effects of Microencapsulation of Hydrogen Storage alloy on the Performance of Sealed Nickel/Metal Hydride Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 134, n. 3, p. 558-562, 1987.
- 15 HARAN, B. S.; POPOV, B. N.; WHITE, R. E. Studies on Electroless Cobalt Coatings for Microencapsulation of Hydrogen Storage Alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 9, p. 3000-3007, 1998.
- 16 AMBRÓSIO, R. C.; TICIANELLI, E. A. Electrochemical and X-Ray Absorption Spectroscopy Studies of Cobalt Coatings on a Hydrogen Storage Alloy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 9, p. E438-E443, 2003.
- 17 WU, M.-S.; WU, H.-R.; WANG, Y.-Y.; WAN, C.-C. Surface treatment for hydrogen storage alloy of nickel/metal hydride battery. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 302, n. 1-2, p. 248-257, 2000.
- 18 SOUZA, E. C. **Propriedades estruturais e eletroquímicas de ligas de hidreto metálico processadas por moagem de alta energia**. 2006. 114 p. - Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, 2006.
- 19 PARK, H. J.; GOO, N. H.; LEE, K. S. *In Situ* Pd Deposition on Mg₂Ni Electrodes for Ni/MH secondary batteries during Charge Cycles. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 10, p. A1328-A1332, 2003.

- 20 KIM, J. S.; LEE, C. R.; CHOI, J. W.; KANG, S. G. Effects of F-treatment on degradation of Mg_2Ni electrode fabricated by mechanical alloying. **Journal of Power Sources**, v. 104, n. 2, p. 201-207, 2002.
- 21 GOO, N. H.; WOO, J. H.; LEE, K. S. Mechanism of rapid degradation of nanostructured Mg_2Ni hydrogen storage alloy electrode synthesized by mechanical alloying and the effect of mechanically coating with nickel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 288, n. 1-2, p. 286-293, 1999.
- 22 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. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 330-332, p. 636-639, 2002.
- 23 HAN, S. S.; GOO, N. H.; JEONG, W. T.; LEE, K. S. Synthesis of composite metal hydride alloy of A_2B and AB type by mechanical alloying. **Journal of Power Sources**, v. 92, n. 1-2, p. 157-162, 2001.
- 24 RONGEAT, C.; ROUÉ, L. Synergetic Effect between Ti and Al on the Cycling Stability of Mg-Ni based Metal Hydride Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 7, p. A1354-A1360, 2005.
- 25 MA, T.; HATANO, Y.; ABE, T.; WATANABE, K. Effects of bulk modification by Pd on electrochemical properties of MgNi . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 391, n. 1-2, p. 313-317, 2005.
- 26 MA, T.; HATANO, Y.; ABE, T.; WATANABE, K. Effects of Pd addition on electrochemical properties of MgNi . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 372, n. 1-2, p. 251-258, 2004.
- 27 SOUZA, E. C.; CASTRO, J. F. R.; TICIANELLI, E. A. A new electrode material for nickel-metal hydride batteries: MgNiPt alloy prepared by ball-milling. **Journal of Power Sources**, v. 160, n. 2, p. 1425-1430, 2006.
- 28 KOHNO, T.; KANDA, M. Effect of Partial Substitution on Hydrogen Storage Properties of Mg_2Ni Alloy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, n. 7, p. 2384-2388, 1997.
- 29 JIANSHE, X.; GUOXUN, L.; YAOQIN, H.; JUN, D.; CHAOQUN, W.; GUANGYONG, H. Electrochemical characteristics of Al-substituted Mg_2Ni As negative electrode. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 307, n. 1-2, p. 240-244, 2000.
- 30 NOHARA, S.; HAMASAKI, K.; ZHANG, S. G.; INOUE, H.; CHIAKI, I. Electrochemical characteristics of an amorphous $\text{Mg}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Ni}$ alloy prepared by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 280, n. 1-2, p. 104-106, 1998.

- 31 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. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 18, p. 2781-2786, 2001.
- 32 LENAIN, C.; AYMARD, L.; DUPONT, L.; TARASCON, J. M. A new Mg_{0.9}Y_{0.1}Ni hydride forming composition obtained by mechanical grinding. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 292, n. 1-2, p. 84-89, 1999.
- 33 HAN, S.-C.; LEE, P. S.; LEE, J.-Y.; ZÜTTEL, A.; SCHLAPBACH, L. Effects of Ti on the cycle life of amorphous MgNi-based alloy prepared by ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 306, n. 1-2, p. 219-226, 2000.
- 34 CHEN, J.; YAO, P.; BRADHURST, D. H.; DOU, S. X.; LIU, H. K. Mg₂Ni-based hydrogen storage alloys for metal hydride electrodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293-295, p. 675-679, 1999.
- 35 ZHANG, Y.; ZHANG, S.-K.; CHEN, L.-X.; LEI, Y.-Q.; WANG, Q.-D. The study on the electrochemical performance of mechanically alloyed Mg-Ti-Ni-based ternary and quaternary hydrogen storage electrode alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, n. 8, p. 801-806, 2001.
- 36 ZHANG, Y.; CHEN, L.-X.; LEI, Y.-Q.; WANG, Q.-D. The effect of partial substitution of Ti with Zr, Cr or V in the Mg₃₅Ti₁₀Ni₅₅ electrode alloy on its electrochemical performance. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 11, p. 1739-1746, 2002.
- 37 ZHANG, Y.; LEI, Y.-Q.; CHEN, L.-X.; YUAN, J.; ZHANG, Z.-H.; WANG, Q.-D. The effect of partial substitution of Zr for Ti on the electrochemical properties and surface passivation film of Mg₃₅Ti_{10-x}Zr_xNi₅₅ (x=1, 3, 5, 7, 9) electrode alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 337, n. 1-2, p. 296-302, 2002.
- 38 WANG, Q.-D.; ZHANG, Y.; LEI, Y.-Q. The electrochemical properties of the mechanically alloyed Mg₃₅Ti_{10-x}Cr_xNi₅₅ (x=5, 7, 9) electrode alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 356-357, p. 784-788, 2003.
- 39 HAN, S.-C.; JIANG, J.-J.; PARK, J.-G.; JANG, K.-J.; CHIN, E.-Y.; LEE, J.-Y. The electrochemical evaluation of ball milled MgNi-based hydrogen storage alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 285, n. 1-2, p. L8-L11, 1999.
- 40 ATKINS, P.; PAULA, J. D. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2004. 593 p.
- 41 SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-Ray Diffraction**. New York: Plenum Press, 1998. 273 p.

42 WISCHNITZER, S. **Introduction To Electron Microscopy**. New York: Pergamon Press, 1970. 292 p.

43 ZALUSKI, L.; ZALUSKA, A.; STRÖM-OLSEN, J. O. Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg_2Ni formed by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 217, n. 2, p. 245-249, 1995.

44 ORIMO, S.; ZÜTTEL, A.; IKEDA, K.; SARUKI, S.; FUKUNAGA, T.; FUJII, H.; SCHLAPBACH, L. Hydriding properties of the MgNi-based systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293-295, p. 437-442, 1999.

45 VARIN, R. A.; CZUJKO, T.; MIZERA, J. Microstructural evolution during controlled ball milling of $(\text{Mg}_2\text{Ni}+\text{MgNi}_2)$ intermetallic alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 350, n. 1-2, p. 332-339, 2003.

46 JANKOWSKA, E.; MAKOWIECKA, M.; JURCZYK, M. Electrochemical performance of sealed NiMH batteries using nanocrystalline TiNi-type hydride electrodes. **Renewable Energy**, v. 33, n. 2, p. 211-215, 2008.