



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INFLUÊNCIA DO Pr NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM
LIGAS À BASE DE LaPrMgAlMnCoNi UTILIZADAS EM BATERIAS DE Ni-HM**

GABRIEL SOUZA GALDINO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

São Paulo
2011



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**INFLUÊNCIA DO Pr NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
ELÉTRICAS EM LIGAS À BASE DE LaPrMgAlMnCoNi
UTILIZADAS EM BATERIAS DE Ni-HM**

GABRIEL SOUZA GALDINO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Materiais

Orientador:

Dr. HIDETOSHI TAKIISHI

SÃO PAULO

2011

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Contexto Histórico.....	2
1.2 – Características das baterias	3
2 – OBJETIVOS	6
3 – REVISÃO DA LITERATURA	7
3.1 – Funcionamento de uma bateria de Ni-HM	7
3.2 – Ligas de hidreto metálico	9
3.3 – Substituições em ligas AB ₅	10
3.3.1 – Função do lantânio	10
3.3.2 – Função do praseodímio	11
3.3.4 – Função do alumínio	15
3.3.5 – Função do cobalto	16
3.3.6 – Função do manganês	17
3.3.7 – Função do níquel	17
3.4 – Tratamento térmico.....	18
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 – Composição química das ligas	20
4.2 – Caracterização das Ligas Metálicas	20
a) – Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry - Espectrometria de Emissão Atômica.....	20
b) – Fluorescência de raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)	21
c) – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	22
□ Caracterização microestrutural das ligas no estado bruto	22
□ Microscopia do material particulado.....	22
d) – Difração de raios X	23
4.3 – Hidrogenação por hidrogênio.....	23
a) – Hidrogenação por baixa pressão.....	23
b) – Pulverização por alta pressão	24

4.4 – Fabricação das baterias de níquel – hidreto metálico (Ni-HM)	25
a) – Preparação da solução do eletrólito.....	25
b) – Separador , Eletrodo Positivo, contatos de Níquel.....	25
c) – Preparação da mistura Carbono - PTFE.....	26
d) – Preparação do eletrodo negativo	26
e) – Montagem e selagem da bateria de Ni-HM.....	27
f) – Caracterização elétrica	28
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.2 – Caracterização microestrutural	32
5.2.1 – Classificação das fases	32
5.2.2 – Identificação das fases	40
5.3 – Hidrogenação das ligas	42
5.3.1 – Micrografias do material hidrogenado	45
5.3.2 – Padrões de difração das amostras hidrogenadas.....	51
5.4 – Ajuste de perfil dos dados de difração de raios X.....	57
5.5 – Capacidade de descarga e estabilidade cíclica	60
6 – CONCLUSÕES	69
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

Lista de Figuras

FIGURA 1 – Gráfico com as respectivas vendas de baterias de Ni-Cd, Ni-HM e íon-Li.	3
FIGURA 2 – Diagrama esquemático da reação eletroquímica de carga e descarga em uma bateria de Ni-HM.	8
FIGURA 3 – Modelo da estrutura das ligas RMg_2Ni_9 (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, e Y): a) arranjo tetraédrico dos átomos do sistema R-Mg-Ni; b) o empilhamento destes arranjos.....	154
FIGURA 4 – Fluxograma da caracterização das ligas e fabricação das baterias.	19
FIGURA 5 – Sistema de vácuo empregado para pulverização das ligas com hidrogênio, constituído por: (a) bomba mecânica, (b) retorta, manômetros: (c) 2 bar e (d) 10 bar,(e) sensor Pirani e (f) forno resistivo EDG.....	265
FIGURA 6 – Material utilizado nas baterias de hidreto metálico: a) separador; b) eletrodo positivo; c) contatos de níquel.....	26
FIGURA 7 – Representação esquemática da montagem da bateria níquel-hidreto metálico.....	28
FIGURA 8 – Bateria de Ni-HM selada no laboratório para ensaios elétricos.	29
FIGURA 9 – Bateria de Ni-HM (A), conexões dos eletrodos no Arbin (B), Arbin BT4 (C) e PC-IBM para aquisição dos dados elétricos (D).	31
FIGURA 10 – Micrografias da liga $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ onde: (a) representa uma visão geral com aumento de 500x e (b) uma visão detalhada, com classificação das fases e aumento de 1000x.....	35
FIGURA 11 – Micrografias da liga $La_{0,6}Pr_{0,1}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ onde: (a) representa uma visão geral com aumento de 500x e (b) uma visão detalhada, com classificação das fases e aumento de 1000x.....	36
FIGURA 12 – Micrografias da liga $La_{0,4}Pr_{0,3}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ onde: (a) representa uma visão geral com aumento de 500x e (b) uma visão detalhada com classificação das fases e aumento de 1000x.....	38

FIGURA 13 – Micrografias da liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ onde: (a) representa uma visão geral com aumento de 500x e (b) uma visão detalhada com classificação das fases e aumento de 1000x.	37
FIGURA 14 – Micrografias da liga $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ onde: (a) representa uma visão geral com aumento de 500x e (b) uma visão detalhada com classificação das fases e aumento de 1000x.	38
FIGURA 15 – Difratogramas de raios X das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x= 0$ a $0,7$) para identificação das fases.	42
FIGURA 16 – Hidrogenação das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x= 0$ a $0,7$) para pressão de $0,2$ MPa e temperatura de 773 K (500°C).	44
FIGURA 17 – Hidrogenação das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x= 0$ a $0,7$) para 1 MPa e temperatura ambiente.	45
FIGURA 18 – Variação da pressão (inicial – final) para condição de 1 MPa e temperatura ambiente (alta) e pressão de 200kPa e temperatura de 773K (baixa), versus aumento porcentual de praseodímio atômico nas ligas.	46
FIGURA 19 – Micrografias da liga hidrogenada $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$; a) baixa pressão e b) alta pressão.	47
FIGURA 20 – Micrografias da liga hidrogenada $\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$; a) baixa pressão e b) alta pressão.	48
FIGURA 21 – Micrografias da liga hidrogenada $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$; a) baixa pressão e b) alta pressão.	49
FIGURA 22 – Micrografias da liga hidrogenada $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$; a) baixa pressão e b) alta pressão.	50
FIGURA 23 – Micrografias da liga hidrogenada $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$; a) baixa pressão e b) alta pressão.	51
FIGURA 24 – Difratograma da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (–) e no estado bruto de fusão (–).	53
FIGURA 25 – Detalhe do deslocamento dos picos de baixo ângulo da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (–) e no estado bruto de fusão (–).	53

FIGURA 26 – Difratoograma da liga $\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (-) e no estado bruto de fusão (-).....	54
FIGURA 27 – Detalhe do deslocamento dos picos de baixo ângulo da liga $\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (-) e no estado bruto de fusão (-).	54
FIGURA 28 – Difratoograma da liga $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (-) e no estado bruto de fusão (-).....	55
FIGURA 29 – Detalhe do deslocamento dos picos de baixo ângulo da liga $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (-) e no estado bruto de fusão (-).	55
FIGURA 30 – Difratoograma da liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (-) e no estado bruto de fusão (-).....	56
FIGURA 31 – Detalhe do deslocamento dos picos de baixo ângulo da liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (-) e no estado bruto de fusão (-).	56
FIGURA 32 – Difratoograma da liga $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (-) e no estado bruto de fusão (-).	57
FIGURA 33 – Detalhe do deslocamento dos picos de baixo ângulo da liga $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (-) e no estado bruto de fusão (-).....	57
FIGURA 34 – Gráfico com o volume das fases $(\text{La,Pr}):(\text{Al,Mn,Co,Ni})_5$ e $(\text{La,Pr}):(\text{Mg})_2:(\text{Al,Mn,Co,Ni})_9$ presentes nas ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x= 0$ a $0,7$).	59
FIGURA 35 – Gráfico com o parâmetro de rede (a) das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x= 0$ a $0,7$) no estado bruto e após hidrogenação. ...	61
FIGURA 36 – Capacidade de descarga da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$	62
FIGURA 37 – Curva de potencial da descarga para a capacidade de descarga máxima da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$	62
FIGURA 38 – Capacidade de descarga da liga $\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$	63

FIGURA 39 - Curva de potencial da descarga para a capacidade de descarga máxima da liga $\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.	63
FIGURA 40 – Capacidade de descarga da liga $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.	64
FIGURA 41- Curva de potencial da descarga para a capacidade de descarga máxima da liga $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.	64
FIGURA 42 – Capacidade de descarga da liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.	65
FIGURA 43- Curva de potencial da descarga para a capacidade de descarga máxima da liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.	65
FIGURA 44 – Capacidade de descarga da liga $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.	66
FIGURA 45- Curva de potencial da descarga para a capacidade de descarga máxima da liga $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.	66
FIGURA 46- Capacidade de descarga das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$).	67
FIGURA 47 – Capacidade de descarga máxima versus aumento percentual de praseodímio atômico nas ligas.	68
FIGURA 48 – Capacidade de descarga da liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ para 150 ciclos.	69

Lista de Tabelas

TABELA 1 – Características das baterias comerciais no mercado.....	5
TABELA 2 – Composição química especificada das ligas metálicas.....	210
TABELA 3 – Composição química das ligas metálicas $La_{0,7-x}Pr_xMg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$) por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente.....	33
TABELA 4 – Composição química das ligas metálicas $La_{0,7-x}Pr_xMg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$) obtidas por fluorescência de raios X.....	33
TABELA 5 – Composição química (% peso) da fase matriz (M) obtida por EDS para as ligas $La_{0,7-x}Pr_xMg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$).	39
TABELA 6 – Composição química (% peso) da fase cinza (C) obtida por EDS para as ligas $La_{0,7-x}Pr_xMg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$).	39
TABELA 7 – Composição química (% peso) da fase cinza escuro (CE) obtida por EDS para as ligas	40
TABELA 8 – Composição química (% peso) da fase escura (E) obtida por EDS para as ligas.....	40
TABELA 9 – Dados cristalográficos das fases $(La,Pr):(Al,Mn,Co,Ni)_5$ e $(La,Pr):(Mg)_2:(Al,Mn,Co,Ni)_9$ presentes nas ligas $La_{0,7-x}Pr_xMg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$).....	58
TABELA 10 – Dados cristalográficos das fases $(La,Pr):(Al,Mn,Co,Ni)_5$ e $(La,Pr):(Mg)_2:(Al,Mn,Co,Ni)_9$ presentes nas ligas $La_{0,7-x}Pr_xMg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$), após hidrogenação a 1 MPa e temperatura de 298 K.....	60
TABELA 11 – Dados cristalográficos das fases $(La,Pr):(Al,Mn,Co,Ni)_5$ e $(La,Pr):(Mg)_2:(Al,Mn,Co,Ni)_9$ presentes nas ligas $La_{0,7-x}Pr_xMg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$), após hidrogenação a 0,2 MPa e temperatura de 773 K.....	60
TABELA 12 – Variação da capacidade de descarga e a eficiência para a liga $La_{0,2}Pr_{0,5}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$	69

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi pela orientação, amizade e compreensão ao longo deste trabalho.

Ao Dr. Rubens Nunes Faria Jr. pela amizade e co-orientação.

Ao CNPq e Fapesp pelo suporte financeiro.

A todos de minha família e amigos pelo companheirismo e incentivo na realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Magnéticos pelo companheirismo e auxílio durante a realização deste trabalho.

A todos os colegas dos demais centros do IPEN que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho.

**INFLUÊNCIA DO Pr NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS
EM LIGAS À BASE DE LaPrMgAlMnCoNi UTILIZADAS
EM BATERIAS DE Ni-HM**

Gabriel Souza Galdino

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x=0$ a $0,7$) no estado bruto de fusão, para utilização em eletrodos negativos de baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-HM). A caracterização das ligas foi realizada através das seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X. Foi também determinada capacidade de absorção de hidrogênio destas ligas. A hidrogenação do material foi realizada em dois processos sendo: o primeiro denominado de baixa pressão (0,2 MPa de hidrogênio e temperatura de 500°C) e o segundo de alta pressão (1 MPa e de hidrogênio e temperatura de 25°C). Foi observado que com o aumento do teor de Pr a capacidade de absorção de hidrogênio diminui. Para o estudo da capacidade de descarga das baterias foi utilizado um analisador digital de quatro canais e observou-se um decréscimo na capacidade de descarga das baterias com adição de praseodímio para as composições $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x=0$ a $0,3$). A maior capacidade de descarga (386 mAhg^{-1}) e estabilidade cíclica foi obtida para a liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$. Esta capacidade obtida pode estar relacionada com a maior proporção da fase LaMg_2Ni_9 encontrada na liga com adição de 0,5 % at. de Pr.

INFLUENCE OF Pr IN THE MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES IN LaPrMgAlMnCoNi BASED ALLOYS FOR USING FOR Ni-MH BATTERIES

Gabriel Souza Galdino

ABSTRACT

The $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{3.8}$ ($x= 0$ a 0.7) as-cast alloys to apply in negative electrodes for nickel-metal hydride batteries (Ni-MH). The characterizations of the alloys were realized by: scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS) and X-ray diffraction techniques. A study of hydrogen absorption capacity of the alloys realized. The hydrogenation of the material was performed in two processes: the low pressure (0.2 MPa of hydrogen and temperature of the 773 K) and high pressure (1 MPa of hydrogen and temperature of the 298 K). It was observed that with increasing Pr content occurred a decrease the hydrogen absorption capacity. The capacity of discharge of the batteries was determined utilizing an analyzer digital computerized composed of four channels. It was observed decreases of the discharge capacity of the batteries when increase praseodymium content in $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{3.8}$ ($x= 0$ a 0.3) alloys. The highest discharge capacity (386 mAhg^{-1}) and stability cyclic were obtained to $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.5}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{3.8}$ alloy. This capacity can be related to the higher proportion of phase LaMg_2Ni_9 in the alloy with the addition of 0.5 at.% Pr.

1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresenta-se uma introdução sobre baterias. Na seção 1.1 é apresentado um breve contexto histórico destes dispositivos e na seção 1.2 as características das tecnologias disponíveis para baterias secundárias.

As pesquisas sobre armazenamento de energia e sistemas de conversão eletroquímica, onde se enquadram as baterias recarregáveis, estão crescendo devido à alta demanda de equipamentos como: telefones celulares, notebooks, câmeras digitais, carros híbridos e outros dispositivos que necessitam de alimentação elétrica. A bateria de níquel-hidreto metálico (Ni-HM) é uma das que mais crescem no mercado devido à sua alta densidade de carga. [1,2,3]

As baterias de Ni-HM, podem ser reprocessadas para separação dos elementos metálicos, fazendo com que sejam baterias não agressivas ao meio ambiente, ao contrário das baterias de Ni-Cd e as de íon-Lítio. [4]

As baterias são classificadas em primárias (não recarregáveis) e secundárias (recarregáveis).

Para uma bateria obter sucesso comercial depende de quatro fatores: [5]

- Custo;
- Alto desempenho (alta densidade de energia, longos ciclos de vida e estabilidade);
- Confiabilidade;
- Geometria compacta.

1.1 – Contexto Histórico

A primeira descrição de uma bateria foi feita em 1800, por Alessandro Volta que detectou em um eletrômetro uma corrente elétrica ao colocar em contato lâminas de prata e zinco superpostas. Em seguida, empilhou diversos discos desses metais, separados por um papelão umedecido com solução salina. Ele notou que as tensões elétricas se somavam, surgindo assim a primeira pilha elétrica. [6,7]

Em 1836, John F. Daniell desenvolveu uma célula eletroquímica que produzia uma corrente mais estável que a pilha de Volta e em 1859, o médico francês Gaston Plate inventou a primeira bateria recarregável. Esta pilha secundária foi baseado no sistema químico da bateria de chumbo-ácido que ainda é utilizada atualmente.

Em 1866, George Leclanché desenvolveu uma pilha que possuía uma placa de zinco (anodo) e dióxido de manganês (MnO_2) como (cátodo) e uma solução de cloreto de amônio (NH_4Cl) como eletrólito.[6]

Em 1886, Carl Gassner aprimorou a pilha de Leclanché substituindo a solução de NH_4Cl por uma pasta eletrolítica e empregando zinco ao mesmo tempo como envoltório e anodo; surgia dessa forma a primeira pilha “seca” de uso único (pilha primária).[6]

Waldmar Jungner em 1899, inventou a bateria de níquel-cádmio, onde foi utilizado o níquel como eletrodo positivo e cádmio como eletrodo negativo.

Na década de 1960 foi desenvolvida na Union Carbide (EUA), a primeira bateria alcalina comercial. Estas pilhas primárias são mais resistentes a altas temperaturas, oferecem maior segurança contra vazamentos e duram de quatro a dez vezes mais que as Zn-C, dependendo do uso.

Em 1977 começaram a ser comercializados as baterias recarregáveis de Ni-Cd que são utilizadas atualmente.

Em 1990, foi iniciada a comercialização das baterias de Ni-HM e em 1999, as baterias de íon-Lítio polimérico.

No final da década de 90 as baterias de Ni-HM tiveram um grande salto na sua aplicação em relação às baterias Ni-Cd. Na FIG.1 [8] está apresentada a evolução das vendas das baterias secundárias, de 1990 a 2001.

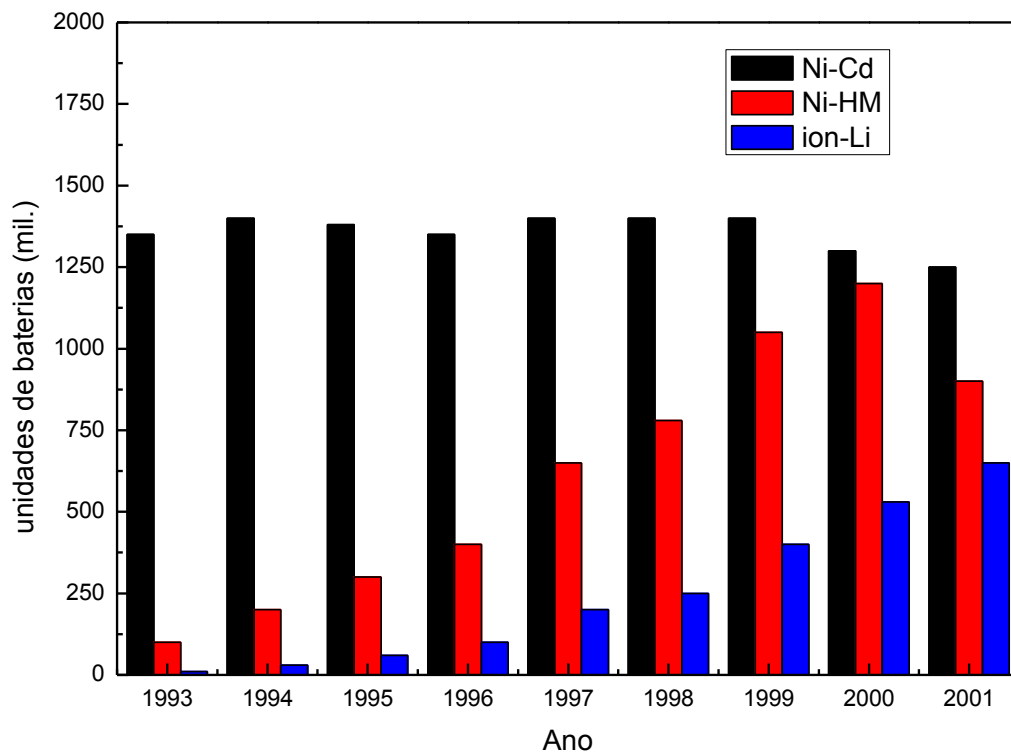


FIGURA 1 – Gráfico com as respectivas vendas de baterias de Ni-Cd, Ni-HM e íon-Li. [8]

1.2 – Características das baterias

As baterias são uma fonte de energia alternativa e que tem melhorado o seu desempenho.

As baterias de Ni-Cd são as mais antigas e a sua principal característica é o efeito memória, que faz com que a bateria ao receber uma seqüência de cargas parciais passe a armazenar cada vez menos carga, até que esteja inutilizada.

O cádmio usado nas baterias Ni-Cd é extremamente tóxico. Com o aumento do consumo das baterias de Ni-Cd, aumentaram também os efeitos ambientais, o que acelerou sua substituição pelas baterias Ni-HM.

As baterias de Ni-HM, que também utilizam o níquel como eletrodo positivo, tem em sua composição ligas formadoras de hidreto metálico no eletrodo negativo que amenizaram a questão ambiental por não serem tóxicos.

As baterias de Ni-HM também possuem seus méritos técnicos, oferecem uma densidade de energia superior, suportam mais ciclos de recarga em relação às baterias de Ni-Cd e não apresentam o efeito memória. Entretanto, as baterias Ni-HM são comercialmente mais caras.

As baterias Ni-Cd e as de Ni-HM são células que produzem 1,25 V, permitindo que ambas utilizem o mesmo carregador desde que apresentem a mesma geometria.

As baterias íon-Li são as mais usadas em equipamentos eletrônicos atualmente. Elas são mais complexas na sua produção que as baterias de Ni-Cd e Ni-HM, mas possuem uma densidade de energia superior, maior tensão de operação e vida útil, variando de acordo com sua geometria.

O lítio é um material muito instável e por isso as baterias explodiam e danificavam os equipamentos eletrônicos. Durante a década de 1980, as pesquisas se concentraram no uso de íons de lítio, uma forma bem mais estável. [9,10]

As baterias de Ni-HM apresentam um custo superior às baterias de Ni-Cd e inferior às baterias de íon-Li e íon-Li polimérico. Algumas características das baterias comerciais estão descritas na TAB.1.

TABELA 1 – Características das baterias comerciais no mercado. [10]

Tecnologia da Bateria	Ni-Cd	Ni-HM	Íon-Li	Íon-Li polimérico
Densidade energia (Wh/kg)	45-80	60-120	110-160	100-130
Ciclos de vida útil	>300	>500	>1000	>1000
Tempo de Carga	10-14h	2-5h	2-5h	1-2h
Tensão nominal	1,25V	1,25V	3,60V	3,60V
Custo (US\$)	50	60	100	100
Percentual de descarga/mês	30%	20%	20%	10%
Início de uso comercial	1950	1990	1991	1999

2 – OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é estudar a hidrogenação e a conseqüente pulverização da liga $\text{La}_{0,7-x}\text{Mg}_{0,3}\text{Pr}_x\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x= 0$ a $0,7$), no estado bruto de fusão, utilizando pressão de 1 a 10 bar de hidrogênio. Será avaliada a melhor temperatura de reação com H_2 para cada liga. A liga LaNi_5 que será utilizada para comparação. Os pós obtidos serão caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X. As ligas metálicas serão caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para classificação das fases presentes e identificadas por difração de raios X. A partir disto, caracterizar o pó obtido da hidrogenação através de ciclos de carga e descarga de eletrodos negativos em baterias do tipo níquel-hidreto metálico (Ni-HM).

3 – REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são apresentados na seção 3.1 é descrito o funcionamento da baterias de Ni-HM, na seção 3.2 são definidas as ligas de hidreto metálico e na seção 3.3 são apresentadas as adições e substituições dos elementos químicos presentes na liga AB₅.

3.1 – Funcionamento de uma bateria de Ni-HM

A bateria consiste em um dispositivo que converte energia química em energia elétrica. Esta conversão de energia é feita por meio da reação REDOX (oxi-redução) no ânodo e no cátodo.

O funcionamento de uma bateria de níquel hidreto-metálico (Ni-HM) é similar as baterias de níquel-cádmio (Ni-Cd). [12]

Os quatro principais componentes de uma bateria são:

Ânodo ou eletrodo negativo – condutor eletrônico que cede elétrons para um circuito externo e é oxidado durante a reação.

Cátodo ou eletrodo positivo – condutor eletrônico que recebe os elétrons de um circuito externo e é reduzido durante a reação.

Eletrólito – condutor iônico que fornece meios de transferência de carga dentro das baterias entre os eletrodos.

Separador – interface entre os eletrodos que permite a transferência iônica e previne um curto circuito.

As baterias são seladas no intuito de evitar a liberação de gases provenientes das reações eletroquímicas. [11]

O eletrodo positivo é o mesmo utilizado em pilhas alcalinas convencionais e o eletrodo negativo da bateria de Ni-HM é constituído por ligas metálicas que armazenam de forma reversível na forma de hidreto, ou seja, absorvendo e desorvendo no processo de carga e descarga da bateria. Na carga os átomos de hidrogênio, são absorvidos (reação exotérmica) pela liga metálica, que é proveniente da decomposição da água do eletrólito. Na descarga o hidreto metálico é oxidado regenerando a liga. [13]

Do ponto de vista da reação eletroquímica, o comportamento é o mesmo que a reação gás-sólido. O gás hidrogênio é adsorvido (H_{ad}) na superfície metálica e, em seguida, se difunde na liga formando o hidreto metálico. [14]

A FIG.1 apresenta o processo eletroquímico que ocorre dentro de uma bateria de Ni-HM. [11,15]

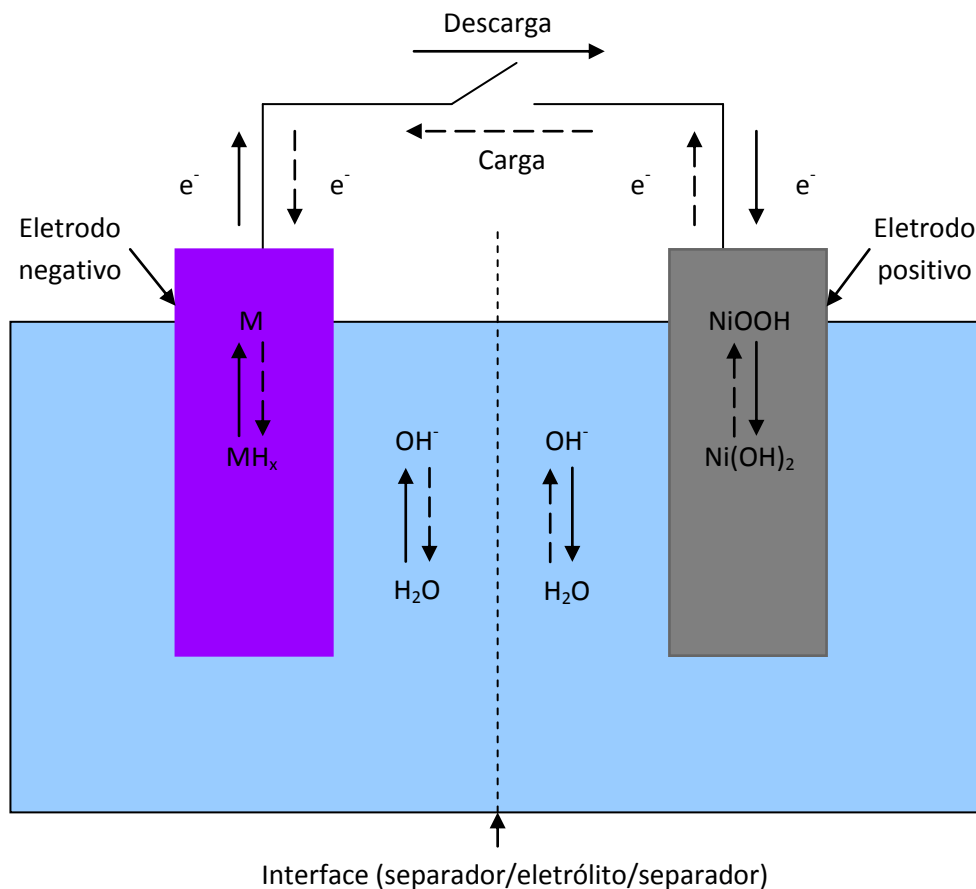


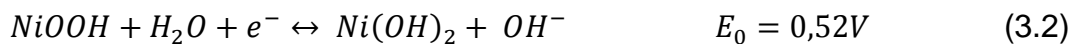
FIGURA 2 – Diagrama esquemático da reação eletroquímica de carga e descarga em uma bateria de Ni-HM.

As reações eletroquímicas que ocorrem na bateria de Ni-HM são descritas pelas Eq. 3.1, 3.2 e 3.3.

Reação Global



Reação no Cátodo



Reação no Ânodo



3.2 – Ligas de hidreto metálico

As ligas de armazenamento de hidrogênio são conhecidas como um grupo de materiais intermetálicos, que pode absorver e desorver hidrogênio em grande quantidade. Um grande número destas ligas foi desenvolvido como materiais de eletrodo negativo para baterias de Ni-HM e estão subdivididas em ligas AB₅ à base de terras raras (LaNi₅) [16] e AB₂, ligas à base de titânio-vanádio. [17]

A classificação em AB₅ e AB₂ significa que A é o elemento que tem uma alta afinidade com o hidrogênio e B é o metal que tem pouca afinidade com o hidrogênio. [19]

As ligas absorvem hidrogênio em condições normais de temperatura e pressão formando os hidretos metálicos. A vantagem no armazenamento do hidrogênio nestas ligas é que não precisa de altas pressões para absorção no material ou que esteja no estado criogênico para operar. A primeira evidência da estocagem de hidrogênio foi observada em 1969 nos laboratórios da Philips em ligas LaNi₅. [18]

- Ligas AB₅

A – Parte constituída por terras raras, principalmente o lantânio e que pode ser substituído pelo praseodímio, cério e neodímio. [20,21]

B – Parte constituída por metais, principalmente o níquel e que pode ser substituído por alumínio, manganês, cobalto, titânio, zircônio e silício.

O magnésio que também é adicionado a estas ligas é utilizado para promover aumento de capacidade de armazenamento do hidrogênio. [22]

- Ligas AB₂

A – Parte responsável pelo aumento do armazenamento de hidrogênio constituído pelos seguintes elementos: titânio, vanádio, zircônio. [21]

B – Parte constituída por níquel e cromo. [21]

3.3 – Substituições em ligas AB₅

O objetivo da modificação da liga metálica (eletrodo negativo) é melhorar o desempenho das baterias, ou seja, melhorar a capacidade de armazenamento de hidrogênio, a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio, os ciclos de vida tornando-os mais longos e estáveis, obter uma ativação inicial mais rápida e melhorar a resistência à corrosão.

Estes parâmetros dependem diretamente da composição química das ligas e fatores microestruturais. [23]

Algumas propriedades dos elementos adicionados são citadas a seguir.

3.3.1 – Função do lantânio

O lantânio (La) é responsável pela formação da liga com o níquel, as taxas de absorção e dessorção do hidrogênio são grandes e promove um aumento capacidade de descarga, a ativação inicial, mas a estabilidade diminui devida ser susceptível à corrosão e a alta expansão volumétrica da cela unitária. [22,23]

Liao et al. [24,25] prepararam ligas com as seguintes composições $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ ($x= 1,0-2,2$) e descobriram que ligas com alto teor de La ($x= 1,8-2,1$) possuem boas propriedades como: capacidade de descarga ($\sim 400 \text{ mAhg}^{-1}$), ativação inicial rápida e alta taxa de descarga.

O aumento na razão La/Mg em $\text{La}_{0,75+x}\text{Mg}_{0,25-x}\text{Ni}_{3,5}$ ($x= 0-0,1$) melhorou a o número de ciclos de vida, mas a capacidade de descarga teve uma redução.[26]

O ciclo de vida da liga $\text{Mm}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{Ni}_{3,1}\text{Al}_{0,2}$ (Mm=mishmetal, mistura de terras-raras) é 2,5 vezes mais do que da liga $\text{Mm}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{3,1}\text{Al}_{0,2}$, para testes nas mesmas condições. Para as ligas $\text{ML}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{2,4}\text{Co}_{0,6}$ ($x=0-0,6$), com um alto teor de Mg tende a ter uma maior capacidade de descarga e mais ciclos de vida devido à redução no volume da cela unitária e a diminuição da decrepitação das partículas. [27]

Para aumentar o número de ciclos e diminuir o custo das ligas à base R-Mg-Ni (R=terras-raras) o La foi parcialmente substituído por Ce em $\text{La}_{0,7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,875}\text{Co}_{0,525}\text{Mn}_{0,1}$ ($x = 0-0,5$). [28] O aumento do teor de Ce fez com que a taxa de decaimento da capacidade diminuisse de $2,65 \text{ mAhg}^{-1}$ ($x = 0$) a $0,10 \text{ mAhg}^{-1}$ ($x= 0,5$). O aumento do teor de Ce leva a uma mudança na cela unitária e a formação de uma película na superfície que inibe a oxidação da liga e diminui a taxa de corrosão. No entanto, um grande problema com o aumento do teor de Ce é que a capacidade de descarga é drasticamente diminuída de 382 mAhg^{-1} ($x = 0$) para $48,6 \text{ mAhg}^{-1}$ ($x = 0,5$). Zhang et al. [29] observaram um fenômeno semelhante para as ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,8}\text{Co}_{0,5}$.

3.3.2 – Função do praseodímio

Como relatado na literatura a substituição da terra-rara lantânio pelo praseodímio provoca a diminuição dos parâmetros de rede e do volume da cela unitária, aumenta a dessorção do hidrogênio e diminui o valor da capacidade máxima de descarga, mas melhora a taxa de descarga e estabilidade cíclica. [22 - 25]

Pan et al. [33] investigaram a função das terras raras Pr e Nd em $\text{La}_{0,7-x}\text{R}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,45}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{0,2}$ (R = Pr e Nd, $x = 0,0-0,3$). Eles descobriram que Pr e Nd têm efeitos semelhantes em La-Mg-Ni-Co-Mn-Al. O aumento do teor de Pr ou Nd nas ligas diminui a capacidade máxima de descarga e aumenta o número de ciclos de vida e estabilidade cíclica. Este comportamento foi encontrado para as ligas $\text{La}_{0,75-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,25}\text{Ni}_{3,2}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{0,1}$ [34].

A diminuição da capacidade máxima de descarga é atribuída a uma formação da fase (La, Mg) Ni_3 . A formação desta fase foi identificada no trabalho das ligas $\text{La}_{0,65-x}\text{Pr}_x\text{Nd}_{0,12}\text{Mg}_{0,23}\text{Ni}_{3,4}\text{Al}_{0,1}$ ($x=0,00-0,20$). A mudança da quantidade de fase faz com que haja uma redução do volume da cela unitária. [32,35]

Para altos teores de praseodímio na substituição ($x=0,15$ e $x=0,20$). A capacidade caiu de 360 mAhg^{-1} ($x=0,00$) para 335 mAhg^{-1} ($x=0,20$). [35]

Zhang et al. também verificaram o aumento da fase (La, Mg) Ni_3 e diminuição da fase matriz LaNi_5 para as ligas $\text{La}_{0,75-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,25}\text{Ni}_{3,2}\text{Co}_{0,2}\text{Al}_{0,1}$ ($0-0,4$). [34]

Pan et al. identificaram também a presença das fases citadas nos outros trabalhos e conforme o aumento do teor de Pr nas ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,45}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{0,2}$ ($x=0,00-0,30$) houve um decréscimo na capacidade de descarga máxima de 366 mAhg^{-1} ($x=0,00$) para 346 mAhg^{-1} ($x=0,30$). [33]

3.3.3 – Função do magnésio

O magnésio (Mg) é um metal bastante resistente e leve, produzido pela redução química ou eletrolítica de seus compostos, tem baixo custo em relação aos demais constituintes da liga AB_5 e tem sido relatado como um dos mais promissores nas substituições.

Os hidretos formados com a base de Mg possuem boas propriedades como: resistência ao calor, aumento da capacidade de descarga máxima e estabilidade cíclica e também aumenta a capacidade de estocagem de hidrogênio nas ligas e é responsável pela diminuição do parâmetro de rede. [36 - 41]

As primeiras ligas ternárias La-Mg-Ni foram obtidas nas composições $La_{1-x}Mg_xNi_2$ ($x=0-0,67$), sinterizadas em um forno de indução em atmosfera de argônio a 1 MPa. [42]

Kadir et al. [38,39] desenvolveram ligas ternárias R-Mg-Ni (R=La,Pr,Ce, Nd, Sm, Gd e Y) produzidas pela mistura do composto intermetálico $MgNi_2$ com RNi_5 sendo logo após sinterizado ou pelo adição dos elementos pela razão atômica R-Mg-Ni (1:2:9) e também sinterizado.

O interesse em obtenção deste composto com RMg_2Ni_9 foi devido a estrutura apresentar melhor capacidade de estocagem de hidrogênio comparado com composto $LaNi_5$. [38, 39]

A estrutura RMg_2Ni_9 (tipo $PuNi_3$ romboédrica) pode ser descrito como um empilhamento de RNi_5 (R=terra-rara) e $MgCu_2$ ($MgZn_2$) ao longo do eixo-c, é apresentado do FIG. 3

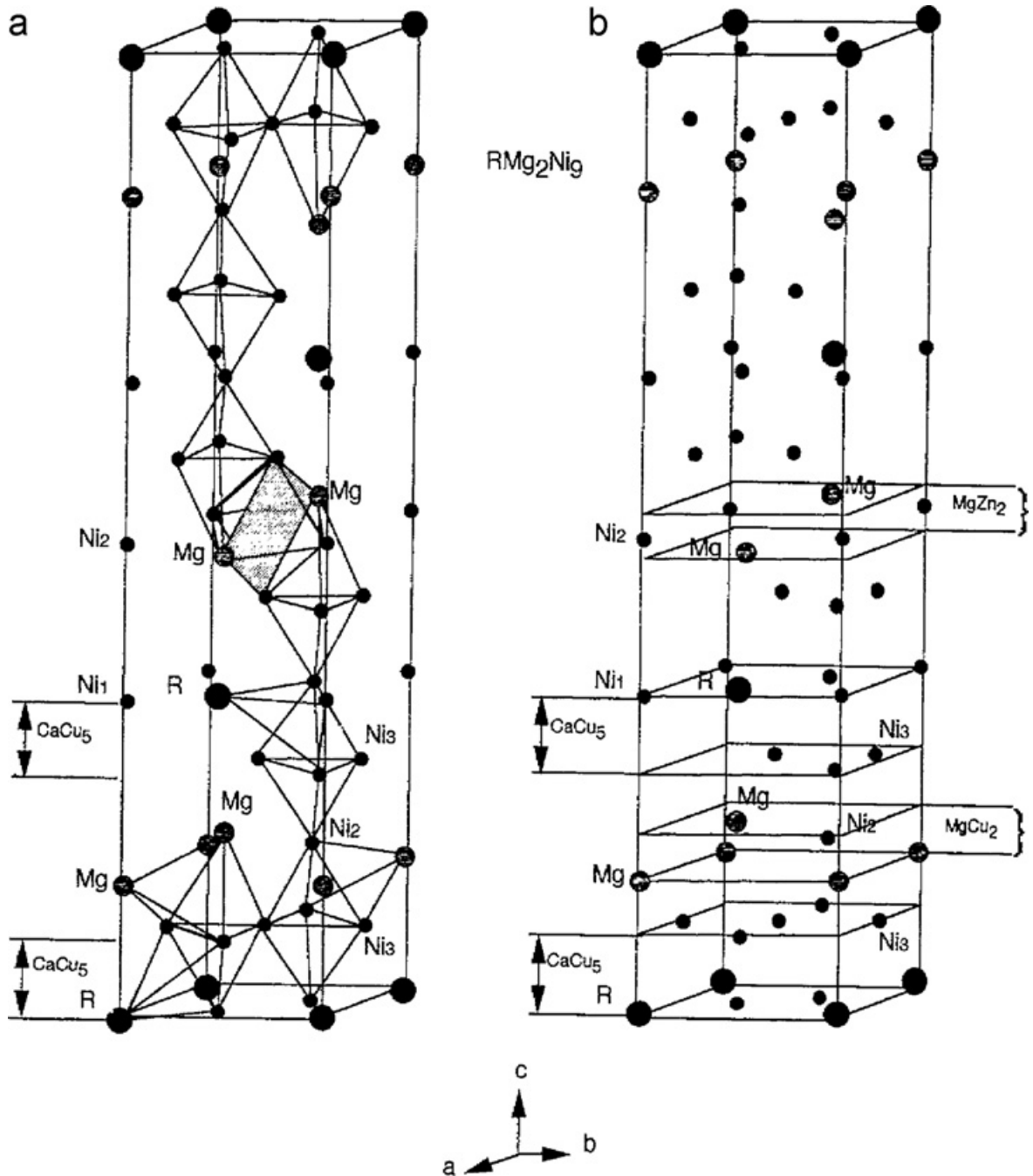


FIGURA 3 – Modelo da estrutura das ligas RMg₂Ni₉ (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, e Y): a) arranjo tetraédrico dos átomos do sistema R-Mg-Ni; b) o empilhamento destes arranjos. [38]

Os átomos R pertencem a estrutura RNi_5 , os átomos de Mg estão localizados na estrutura $MgNi_2$. Os átomos de Ni estão nas duas estruturas. [39]

Na oxidação da superfície do Mg forma-se o hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$). A oxidação das partículas ocorre durante o processo de carga e descarga devido presença do eletrólito de KOH. [43]

A oxidação leva a redução da capacidade de descarga das baterias e a redução da capacidade de armazenamento de hidrogênio por causa da dificuldade da absorção do hidrogênio.

Para melhorar as propriedades e superar a limitação na cinética de absorção e dessorção das ligas baseada em Mg, o controle da oxidação é de fundamental importância. No intuito de reduzir o efeito da formação do $Mg(OH)_2$, foi estudado na literatura a incorporação do titânio em ligas amorfas de MgNi obtidas por moagem de alta energia. [44 - 46]

A adição de Pt nas ligas de MgNi foi realizada também com intuito de reduzir a degradação da liga, ou seja, não ter formação de $Mg(OH)_2$. Verificou-se que houve a melhora da estabilidade cíclica. [41]

Outros relatos de estudos com adição de magnésio foram feitos, mas com sistemas quaternários onde se adicionam outros elementos no lugar do níquel e será relatado nas próximas seções.

3.3.4 – Função do alumínio

O alumínio (Al) é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre e o terceiro elemento mais abundante, depois do oxigênio e o silício. Entretanto, o conteúdo de alumínio na maior parte dos minérios é baixo e a fonte comercial de alumínio, a bauxita é um óxido hidratado impuro e é obtido por meio do processo Bayer.

O alumínio tem baixa densidade. Ele é um metal resistente e um excelente condutor elétrico. Embora oxide facilmente o alumínio é resistente a corrosão,

porque sua superfície é apassivada no ar pela formação de um filme de óxido estável. Acredita-se que esta formação da camada é o responsável pela melhora da capacidade de descarga e estabilidade cíclica. [30]

A função do Al nas ligas é aumentar os parâmetros de rede e o volume da cela unitária. Isto faz com que se reduza a capacidade de armazenamento do hidrogênio, conseqüentemente, reduz a capacidade de descarga e melhora a estabilidade dos ciclos de vida. [27,30]

O aumento no teor de Al nas ligas $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x)_9$ ($x = 0 - 0,05$) mostra uma significativa diminuição na capacidade de descarga, mas a estabilidade cíclica do eletrodo da liga aumenta. [47]

Para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,65-x}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,75}\text{Al}_x$ ($x=0-0,5$), a capacidade de retenção até 100° ciclo foi de 32% para ($x=0$) e 73,8% para ($x=0,3$), demonstrando a melhora na estabilidade cíclica. [23] A qual foi atribuída a formação de uma camada de óxido de alumínio que dificulta a corrosão e decrepitação das partículas durante o processo de carga e descarga da bateria. Em grandes quantidades do alumínio, que demonstrou ser prejudicial de forma a dificultar a difusão do hidrogênio no eletrodo.

3.3.5 – Função do cobalto

O cobalto (Co) é o elemento responsável pelo prolongamento da vida útil, ou seja, aumento dos ciclos de vida e aumento da cela unitária.

Kohno et al. [32], relataram que a capacidade de descarga para liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,8}\text{Co}_{0,5}$ foi de 410 mAhg^{-1} com uma boa estabilidade cíclica até o 30° ciclo. Para a liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,15})_{3,5}$ obteve a capacidade de descarga máxima de 396 mAhg^{-1} com uma alta taxa de descarga. [48]

Liu et al. [49,50] mostraram o efeito da substituição do níquel pelo cobalto nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{3,4-x}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_x$ ($x = 0 - 1,6$). Com o aumento do teor de

cobalto a capacidade de descarga máxima das baterias aumenta de 397 mAhg^{-1} ($x = 0$) para 403 mAhg^{-1} ($x = 0,75$) e depois diminui para 380 mAhg^{-1} ($x = 1,6$).

A melhora na estabilidade de ciclos com o aumento do teor de cobalto pode ser atribuído a baixa expansão do volume da cela unitária durante a hidrogenação/desidrogenação e um aumento na superfície de passivação durante a carga e descarga das baterias. A substituição adequada do Ni pelo Co aumenta a cinética eletroquímica dos eletrodos devido à concentração de Co e Ni na superfície das partículas da liga, e com conseqüente formação de um filme de Ni-Co. [49,50]

O cobalto diminui a pressão interna da bateria aumentando a capacidade de estocagem de hidrogênio, Tem-se também uma melhora da estabilidade cíclica devido à diminuição do volume da cela unitária além do aumento da capacidade de descarga máxima. [48 - 50]

3.3.6 – Função do manganês

O manganês (Mn) é um metal pouco resistente à corrosão e tem uma fina camada de óxido quando exposto ao ar. Nos trabalhos onde ocorre a substituição do níquel por manganês em ligas quaternárias do tipo La-Mg-Ni-Co a sua adição apresenta melhorias na ativação inicial, aumento do valor máximo da capacidade de descarga e estabilidade cíclica e aumento da estocagem de hidrogênio. [23,51]

As ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,55-x}\text{Co}_{0,45}\text{Mn}_x$ ($x = 0 - 0,5$) apresentaram somente as fases $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$ e LaNi_5 , e estas fases aumentaram com o aumento do manganês. A capacidade de descarga aumentou de 342 mAhg^{-1} ($x = 0$) para 368 mAhg^{-1} ($x = 0,3$) e decaiu para 333 mAhg^{-1} ($x = 0,5$). [51]

Para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,975-x}\text{Co}_{0,525}\text{Mn}_x$ ($x = 0 - 0,4$) mostraram que há um aumento na velocidade da de difusão do hidrogênio causado pela expansão do volume da cela unitária. A capacidade de descarga máxima encontrada foi para a liga com $x = 0,3$ (356 mAhg^{-1}). [52]

3.3.7 – Função do níquel

O níquel (Ni) é um elemento muito utilizado na base das ligas para baterias de hidreto metálico em grandes concentrações.

Em uma bateria comercial à base de LaNi_5 , obtém-se a capacidade de descarga de 320 mAhg^{-1} . [30] Com a adição dos elementos Mn, Co ou Al em substituição parcial ao Ni em ligas à base de La-Mg-Ni-Co houve uma melhora nas propriedades eletroquímicas, obtendo melhor desempenho em relação à bateria comercial. [23]

3.4 – Tratamento térmico

Além da adição e substituição dos elementos são estudados os efeitos do tratamento térmico nestas ligas, com o mesmo intuito de melhorar o desempenho.

O tratamento térmico pode diminuir os defeitos cristalinos e aumentar a homogeneização da composição da liga e melhorar o desempenho das baterias.

Pan et al. [31] notaram que para a liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,45}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_{0,2}$ obteve uma capacidade de descarga máxima para amostra em estado bruto de fusão de $350,9 \text{ mAhg}^{-1}$ e para amostra com tratamento térmico à temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ com mesma composição capacidade de descarga de 370 mAhg^{-1} e redução da fase $(\text{La, Mg})\text{Ni}_3$ identificada por análises de difração de raios X e métodos de Rietveld.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Na FIG. 4 é apresentado o fluxograma da metodologia adotada para a caracterização das ligas e fabricação das baterias.

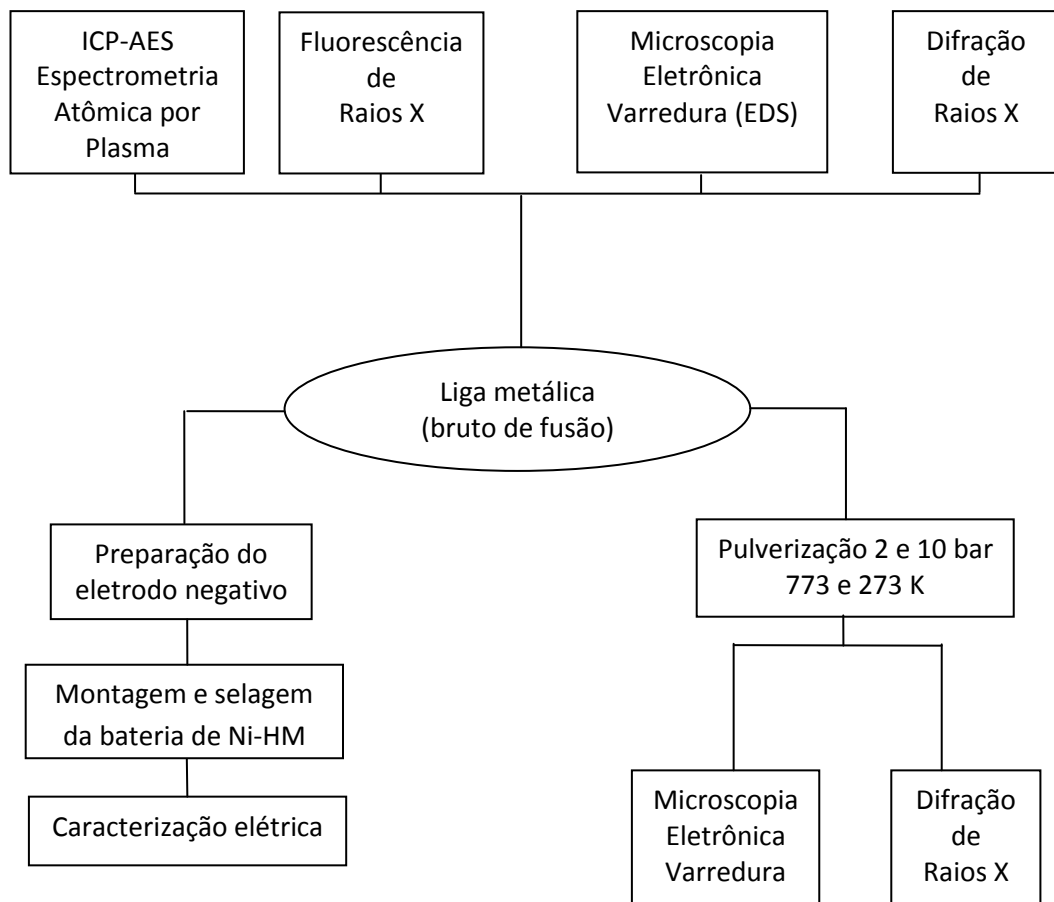


FIGURA 4 – Fluxograma da caracterização das ligas e fabricação das baterias.

Neste capítulo descreve-se o procedimento experimental deste trabalho e está dividido em quatro seções, sendo: 4.1, a relação de ligas metálicas estudadas; 4.2, a caracterização das ligas; 4.3, o processo de pulverização das ligas com hidrogênio, e por último, a seção 4.4, sobre a montagem e caracterização elétrica das baterias.

4.1 – Composição química das ligas

A composição química especificada das ligas metálicas está mostrada na TAB. 2. As ligas metálicas foram obtidas da LCM (Less Common Metals), no estado bruto de fusão.

TABELA 2 – Composição química especificada das ligas metálicas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$).

(% atômica)	(% peso)
$\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$	$\text{La}_{25,12}\text{Mg}_{1,88}\text{Al}_{2,09}\text{Mn}_{5,68}\text{Co}_{7,61}\text{Ni}_{57,62}$
$\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$	$\text{La}_{21,52}\text{Pr}_{3,64}\text{Mg}_{1,88}\text{Al}_{2,09}\text{Mn}_{5,67}\text{Co}_{7,61}\text{Ni}_{57,59}$
$\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$	$\text{La}_{14,33}\text{Pr}_{10,90}\text{Mg}_{1,88}\text{Al}_{2,09}\text{Mn}_{5,67}\text{Co}_{7,60}\text{Ni}_{57,53}$
$\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$	$\text{La}_{7,16}\text{Pr}_{18,15}\text{Mg}_{1,88}\text{Al}_{2,09}\text{Mn}_{5,66}\text{Co}_{7,59}\text{Ni}_{57,47}$
$\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$	$\text{Pr}_{25,39}\text{Mg}_{1,88}\text{Al}_{2,08}\text{Mn}_{5,66}\text{Co}_{7,59}\text{Ni}_{57,41}$

4.2 – Caracterização das Ligas Metálicas

As técnicas utilizadas para caracterização das ligas metálicas, no estado bruto de fusão estão descritas a seguir:

a) – Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry - Espectrometria de Emissão Atômica

A Espectrometria de Emissão Atômica, utilizada pela LCM (Less Common Metals), é uma técnica utilizada para determinação quantitativa de metais, em níveis de concentrações maiores (porcentagem) e menores (ppm), em uma ampla variedade de amostras, tais como: amostras geológicas, ambientais e água, aços e ligas, orgânicas, agricultura e alimentos.

Na espectroscopia de emissão de plasma, o gás, normalmente o argônio, se ioniza em um campo elétrico por uma corrente direta ou por radiofrequência. Ambos os tipos de descarga produzem um plasma de corrente direta (Direct Current Plasma-DCP) ou de acoplamento indutivo (Inductively Coupled Plasma-ICP). Os ICP's são reconhecidamente as fontes de excitação mais utilizadas para análises multielementares seqüenciais ou simultâneas. As fontes de plasma operam com elevada temperatura (7000-15000 K) e alta densidade eletrônica ($1 - 3 \times 10^{15} \text{ e}^- / \text{cm}^3$). Nessas temperaturas, em que normalmente operam as fontes de ICP, há energia suficiente para dissociação de compostos com elevada energia de dissociação, gerando os átomos e íons necessários para que ocorram transições eletrônicas. Outro aspecto a ser considerado é que o plasma possui energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos, proporcionando alta sensibilidade com ampla faixa linear de trabalho e estabilidade temporal satisfatória.

A produção do espectro se dá pela nebulização da amostra em solução no interior de um plasma de argônio, que é sustentado por um campo magnético gerado por uma bobina de radiofrequência. Com auxílio de uma centelha de alta voltagem, o que desencadeia uma avalanche de colisões com um rápido aumento de temperatura. O plasma se forma, tornando-se auto-sustentado.

Nesse tipo de excitação predomina uma população de átomos ionizados sobre átomos neutros, favorecendo a obtenção de limites de detecção muito mais baixos que nas outras fontes convencionais. [54,55]

b) – Fluorescência de raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)

A Fluorescência de raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF) consiste em incidir um feixe de raios X em uma amostra e produzir radiações fluorescentes (transições eletrônicas dos elétrons das camadas mais internas dos átomos), que são características para cada elemento químico. As radiações são difratadas por um cristal analisador e captadas por um detector.

A técnica WDXRF é aplicada para a determinação qualitativa e quantitativa de maiores e menores constituintes e traços em diversos tipos de materiais. As vantagens dessa técnica são: análises químicas multielementares sem o uso de curvas de calibração (Método de Parâmetros Fundamentais), alta sensibilidade, metodologias não destrutivas e rápidas. [53]

c) – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio marca Philips modelo XL30, com sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado.

- **Caracterização microestrutural das ligas no estado bruto**

O embutimento das amostras das ligas no estado bruto foi realizado em resina epóxi da marca Struers, com tempo de cura de 8 horas. Em seguida, realizou-se polimento metalográfico com lixas 600, 1200, 2400, 4000 e pano para polimento da marca Struers e as amostras foram recobertas com filme de carbono para avaliação das fases presentes, por meio da técnica de Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS).

- **Microscopia do material particulado**

As amostras foram preparadas a partir da cominuição da liga em estado bruto em um almofariz de ágata, peneirando-a posteriormente, em uma tela com abertura de 44 μ m (ABNT325).

Recobriram-se as amostras, em forma particulada, com filme de carbono para avaliação de sua forma e tamanho. [19]

d) – Difração de raios X

Para a realização das medidas, utilizou-se um difratômetro marca Rigaku modelo multiflex, radiação CuK α (comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com variação angular de $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ com taxa de varredura de 1° min^{-1} . A identificação das fases foi realizada por meio do programa Crystallographica Search Match (CSM) e a quantificação das fases através do programa Powder Cell. [61,62]

4.3 – Hidrogenação por hidrogênio

Para realização da pulverização por hidrogênio, fragmentou-se a liga metálica em seu estado bruto de fusão e obteve a massa aproximada de (5,00 g \pm 0,02), que foi mensurada em uma balança semi-analítica. Em seguida, o material foi colocado dentro de um cadinho de aço inox 306L e inserido em um vaso de pressurização fabricado também em aço inox 316L. O vaso de pressão foi acoplado a um sistema de vácuo ($\sim 10^{-2}$ mbar), constituído por uma bomba mecânica da marca Edwards modelo E2M5, mostrados na FIG. 5.

Para a pulverização das ligas foram utilizados dois processos definidos como baixa pressão e alta pressão.

a) – Hidrogenação por baixa pressão

Após atingir o vácuo ($\sim 10^{-2}$ mbar) o vaso de pressão foi colocado em forno e aquecido até a temperatura de 773 K (500 °C). Nesta temperatura, a válvula do sistema de vácuo foi fechada e gás hidrogênio foi injetado no vaso à pressão de 2×10^5 Pa (2 bar).

b) – Pulverização por alta pressão

Após atingir o vácuo ($\sim 10^{-2}$ mbar) injetou-se gás hidrogênio a pressão de 1 MPa (10 bar) no sistema. Neste caso, os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

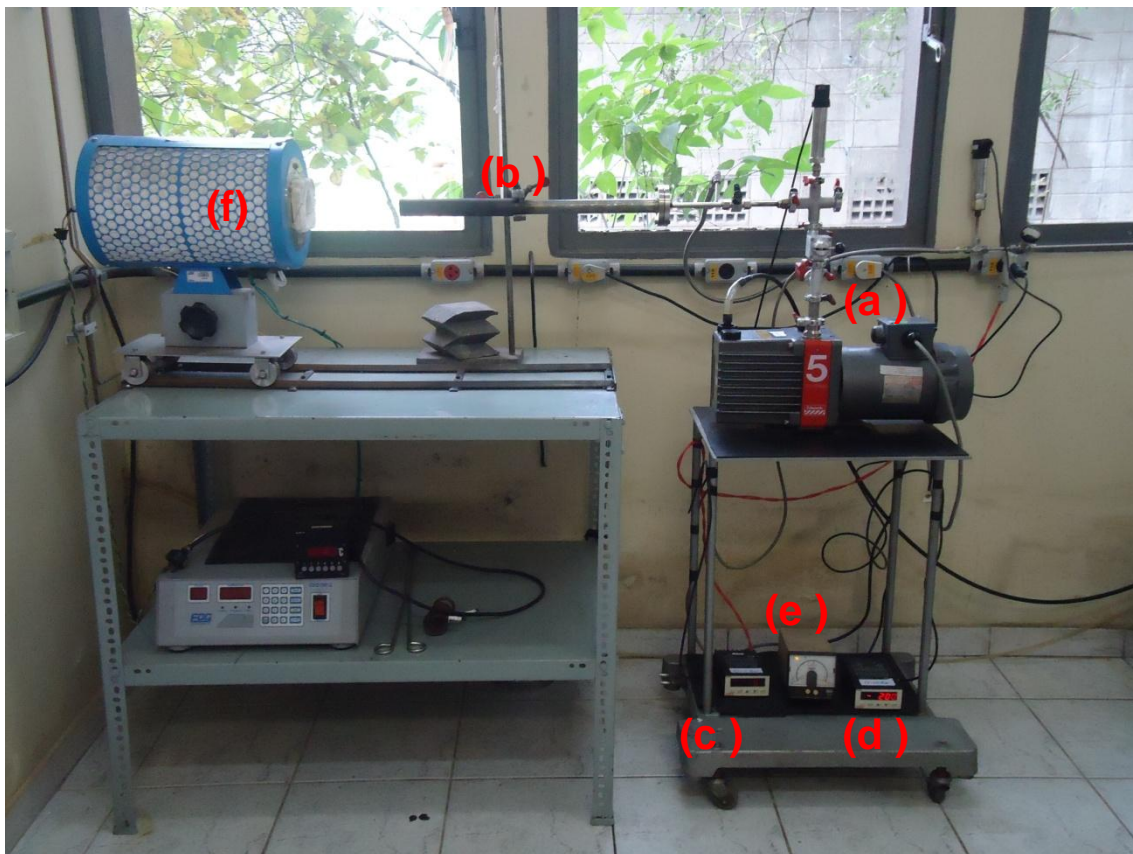


FIGURA 5 – Sistema de vácuo empregado para pulverização das ligas com hidrogênio, constituído por: (a) bomba mecânica, (b) retorta, manômetros: (c) 2 bar e (d) 10 bar, (e) sensor Pirani e (f) forno resistivo EDG.

4.4 – Fabricação das baterias de níquel – hidreto metálico (Ni-HM)

Como visto na revisão da literatura, a bateria é formada pelo eletrólito, separador, contatos de níquel e com os eletrodos positivo e negativo. A seguir, estão descritos os métodos adotados na fabricação das baterias deste trabalho.

a) – Preparação da solução do eletrólito

A solução de 6 mol L^{-1} foi preparada com KOH (99,9 %).

b) – Separador , Eletrodo Positivo, contatos de Níquel

O separador (membrana polimérica), o eletrodo positivo (Ni(OH)_2) e o contato de níquel foram obtidos de uma bateria comercial da marca Sony modelo AA 2500mAh, apresentados na FIG. 6 (a, b e c).

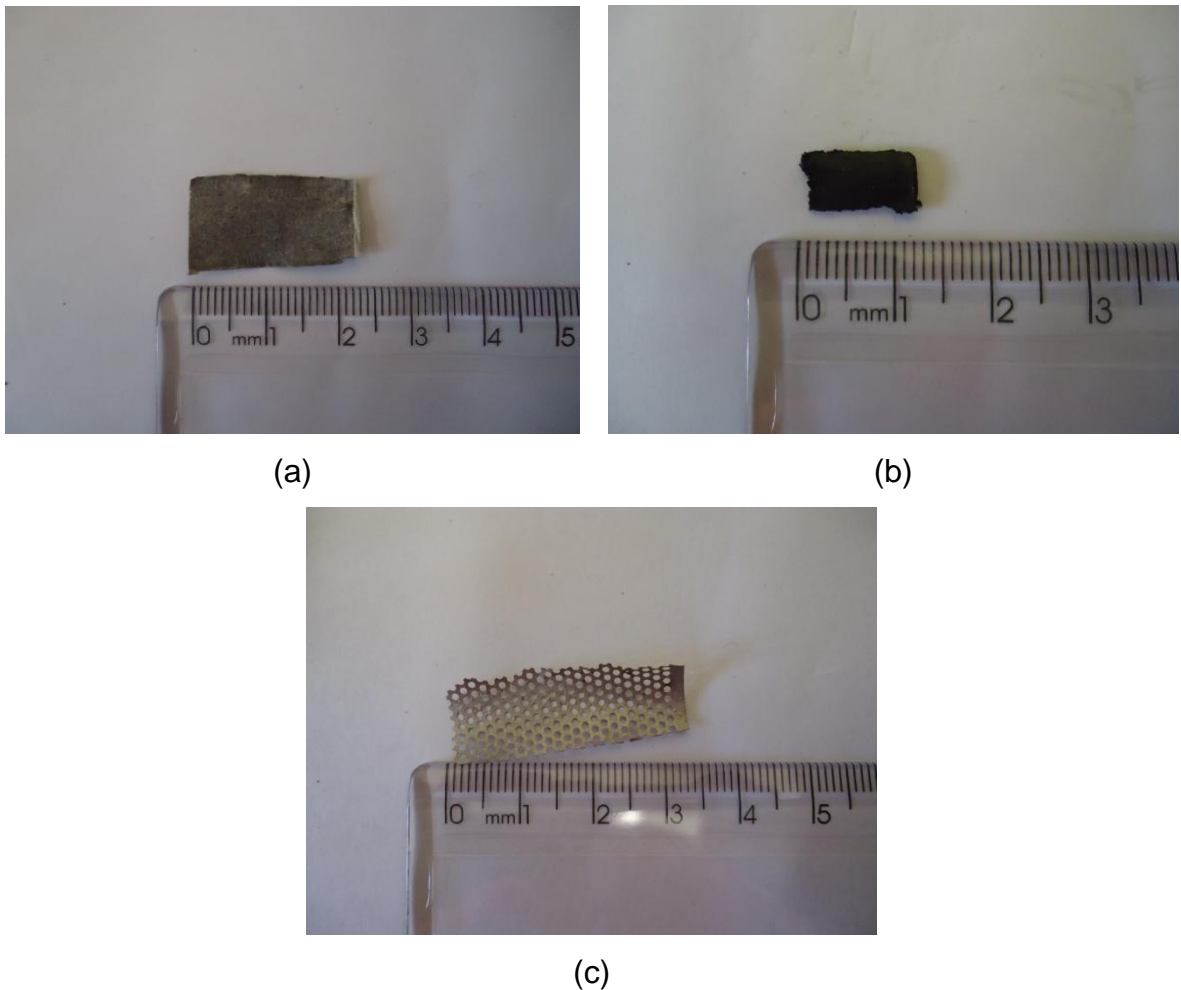


FIGURA 6 – Material utilizado nas baterias de hidreto metálico: a) separador; b) eletrodo positivo; c) contatos de níquel.

c) – Preparação da mistura Carbono - PTFE

A mistura do material utilizado como suporte do eletrodo negativo, para melhorar o contato elétrico entre as partículas da liga, foi fabricada com 67% de

carbono de alta área superficial (negro de fumo – Vulcan XC 72R) e 33% do agente ligante politetrafluoretileno (PTFE, Teflon T30, Daikin). [19,56]

d) – Preparação do eletrodo negativo

A liga metálica, no estado bruto de fusão, foi cominuída manualmente em um almofariz de ágata e peneirado em uma tela com abertura de 44 μ m (ABNT 325).

O eletrodo negativo das baterias de Ni-HM foi fabricado com 140 mg da liga metálica (44 μ m) e 140 mg da mistura utilizada como suporte. Com esta mistura, foi fabricada uma pastilha de área aproximada de 2 cm². A quantidade de eletrólito utilizada foi de 0,25 ml. [56]

e) – Montagem e selagem da bateria de Ni-HM

Na FIG. 7 está mostrada os componentes envolvidos na montagem da bateria níquel-hidreto metálico (Ni-HM) utilizada neste trabalho.

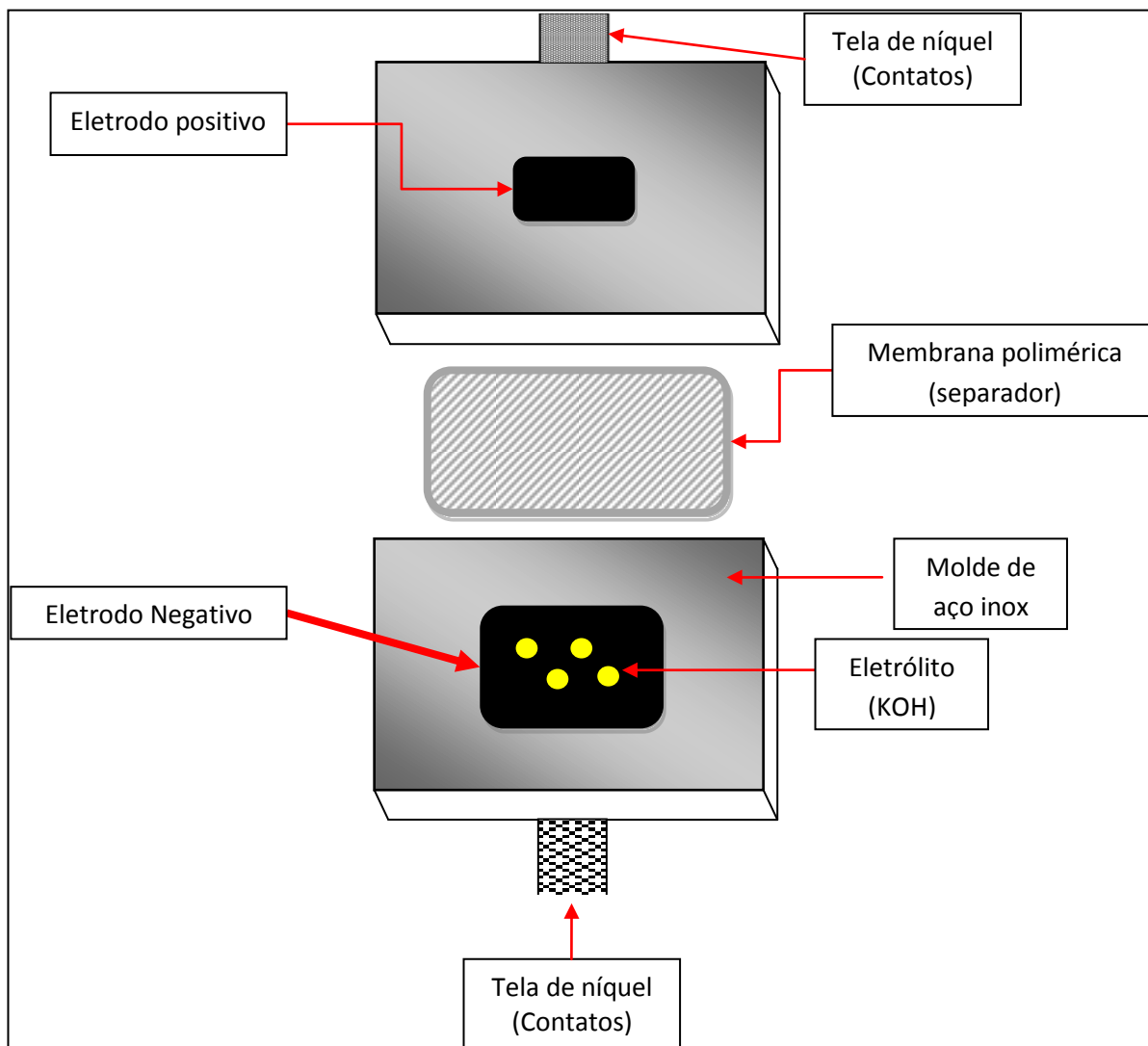


FIGURA 7 – Representação esquemática da montagem da bateria níquel-hidreto metálico.

Na FIG.8, é apresentada a bateria selada no laboratório para ensaios elétricos.

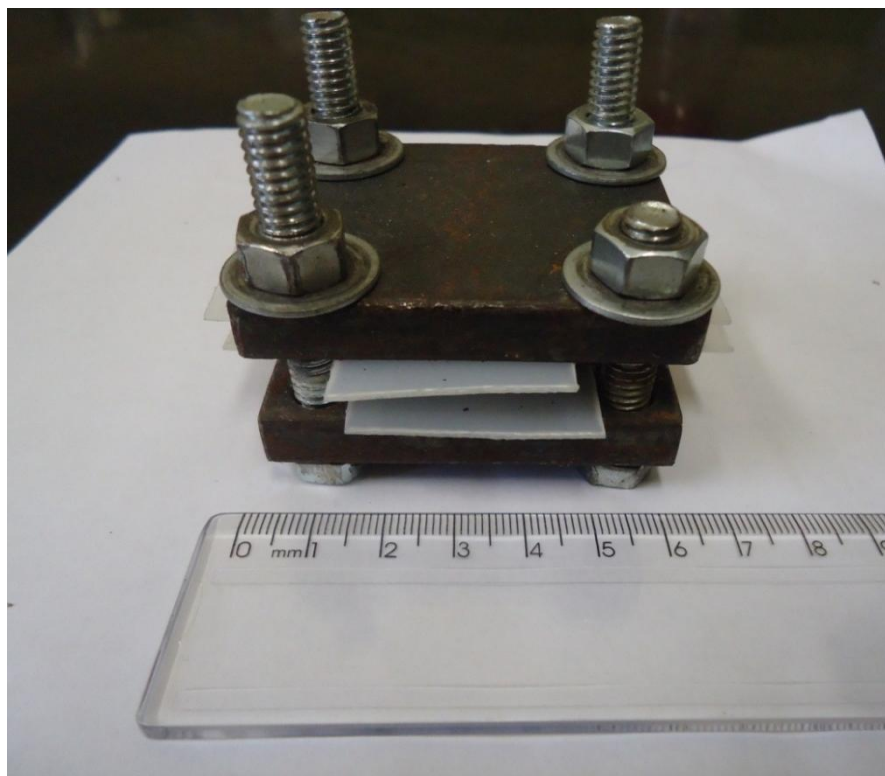


FIGURA 8 – Bateria de Ni-HM selada no laboratório para ensaios elétricos.

f) – Caracterização elétrica

Logo após a montagem das baterias foram realizados os ensaios elétricos para medida da capacidade de descarga. Na FIG. 9 está mostrada a conexão da bateria junto ao equipamento Arbin BT-4 conectado ao PC-IBM para operar o programa de aquisição de dados MITS PRO 4.0.

A densidade de corrente de carga utilizada foi de $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (14 mA durante 5 horas) e a densidade de corrente de descarga de $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (7 mA) com potencial de corte de 0,9 V.



FIGURA 9 – Bateria de Ni-HM (A), conexões dos eletrodos no Arbin (B), Arbin BT4 (C) e PC-IBM para aquisição dos dados elétricos (D).

A capacidade de descarga é a quantidade de energia que ela pode oferecer. É representado por (Ah/g), que indica que um grama do material ativo do eletrodo negativo (liga de hidreto metálico) pode oferecer uma quantidade de corrente por um determinado período de tempo.

A capacidade de descarga é dada pela Eq. 4.1:

$$C_{descarga} = \frac{It}{m} \quad (4.1),$$

onde:

I=corrente de descarga (mA)

t= tempo do ciclo (h)

m= massa da liga de hidreto metálico (g)

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo descreve-se os resultados obtidos no trabalho experimental e discussões. Na seção 5.1 é apresentada a composição química determinada pelas técnicas de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente e fluorescência de raios X, na seção 5.2 a caracterização microestrutural, na seção 5.3 a hidrogenação do material, na seção 5.4 o ajuste de padrão de difração de raios X das ligas, na seção 5.5 as capacidades de descarga máxima e estabilidade cíclica.

5.1 – Composição química

Na TAB. 3 são apresentados os valores da análise química das ligas, obtidas por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES - “Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry”), fornecidos pelo fabricante.

Na TAB. 4 são apresentados os valores da análise das ligas, obtidas pela análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda.

TABELA 3 – Composição química das ligas metálicas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$) por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente.

X (% at)	Composição (%peso)						
	La	Pr	Mg	Al	Mn	Co	Ni
0,0	24,57	----	1,62	1,90	5,58	7,67	58,55
0,1	21,01	3,88	1,71	2,03	5,57	7,77	57,93
0,3	13,63	10,90	1,77	2,06	5,55	7,72	58,28
0,5	6,82	18,18	1,70	2,00	5,63	7,64	57,93
0,7	----	23,98	1,54	2,12	5,62	7,92	58,73

TABELA 4 – Composição química das ligas metálicas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$) obtidas por fluorescência de raios X.

X (% at)	Composição (%peso)						
	La	Pr	Mg	Al	Mn	Co	Ni
0,0	26,7±0,5	----	0,8±0,2	1,9±0,2	5,8±0,5	7,3±0,5	57,4±0,5
0,1	22,6±0,5	3,3±0,2	1,3±0,2	1,7±0,2	6,0±0,5	7,1±0,5	56,9±0,5
0,3	13,1±0,5	10,3±0,5	2,4±0,5	2,2±0,2	6,7±0,5	7,6±0,5	57,7±0,5
0,5	7,7±0,5	19,9±0,5	1,6±0,2	1,7±0,2	6,4±0,5	6,3±0,5	57,0±0,5
0,7	----	26,4±0,5	1,9±0,2	1,6±0,2	6,3±0,5	6,4±0,5	57,3±0,5

As análises mostram que as composições obtidas das ligas metálicas estão próximas dos valores especificados, mostrados na TAB.4 (apresentando

pequenas distorções para os elementos Mg e Al), para as duas técnicas de caracterização.

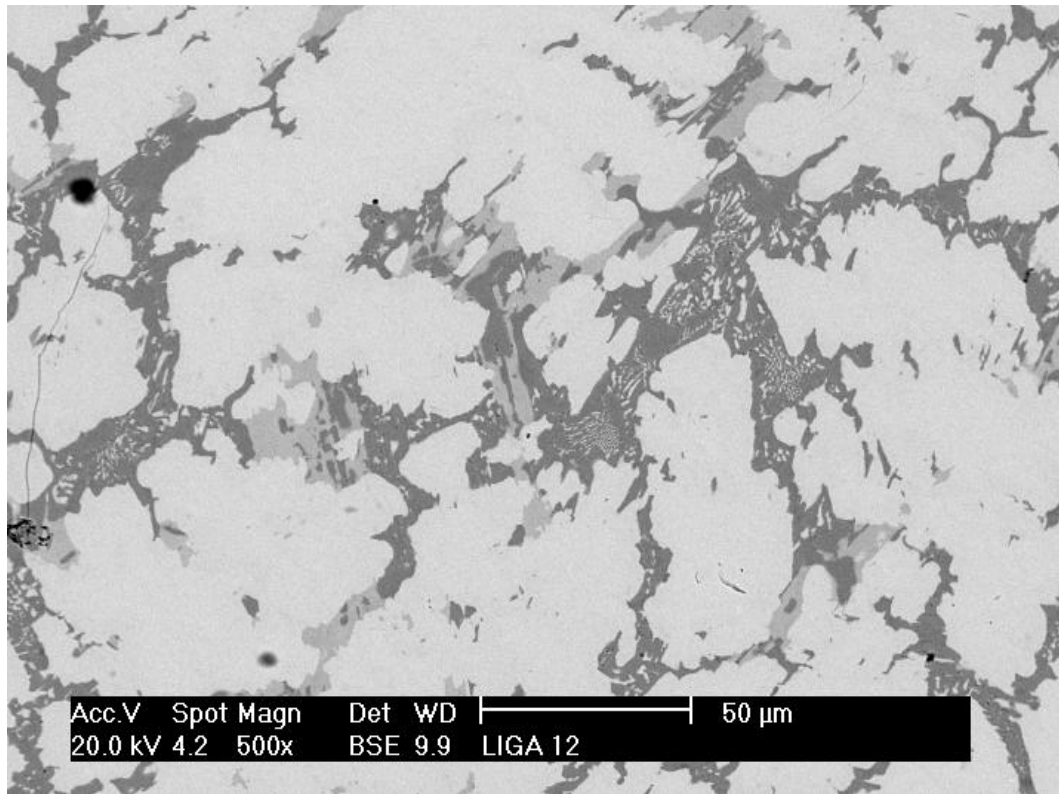
5.2 – Caracterização microestrutural

5.2.1 – Classificação das fases

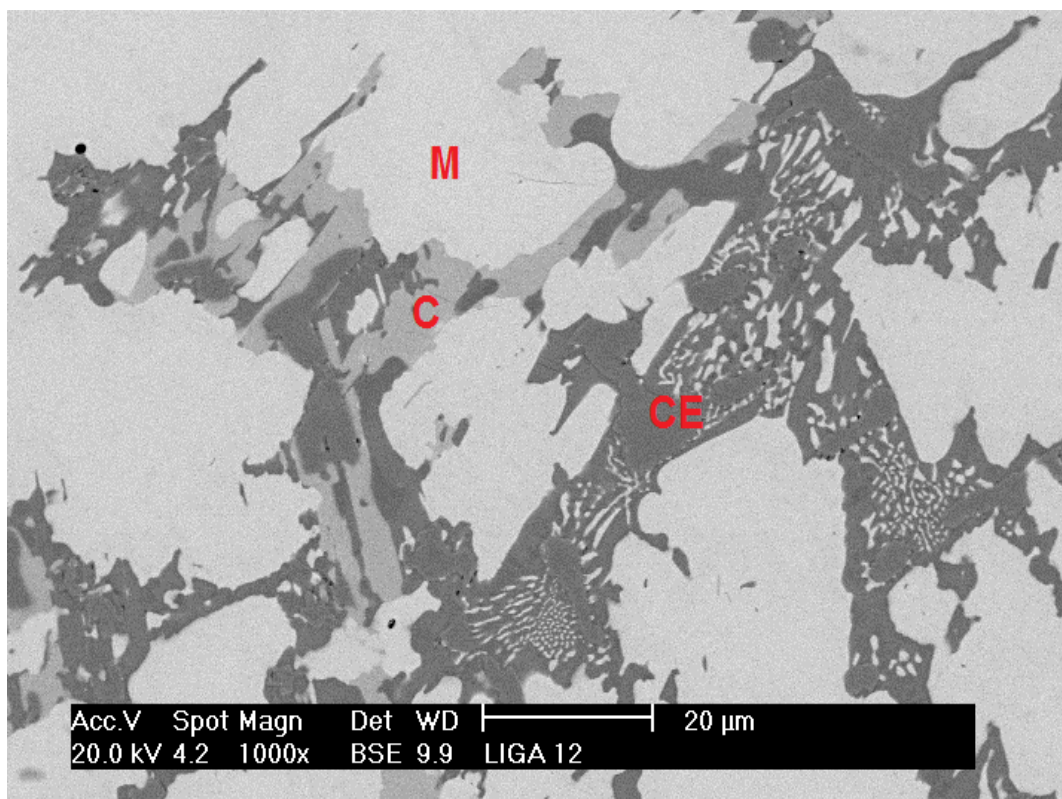
A análise microestrutural das ligas em seu estado bruto de fusão, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu uma avaliação das prováveis fases que as constituem. Estas fases foram nomeadas como matriz (M), cinza (C), cinza escuro (CE) e escuro (E).

As FIG. 10 a 14 (a e b com aumento de 500 e 1000) apresentam as micrografias das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x= 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$).

Os resultados das análises químicas (porcentagem peso) das fases presentes obtidas por espectrometria de energia dispersiva (EDS) estão descritos nas TAB. 5 a 8, assim como suas respectivas razões.

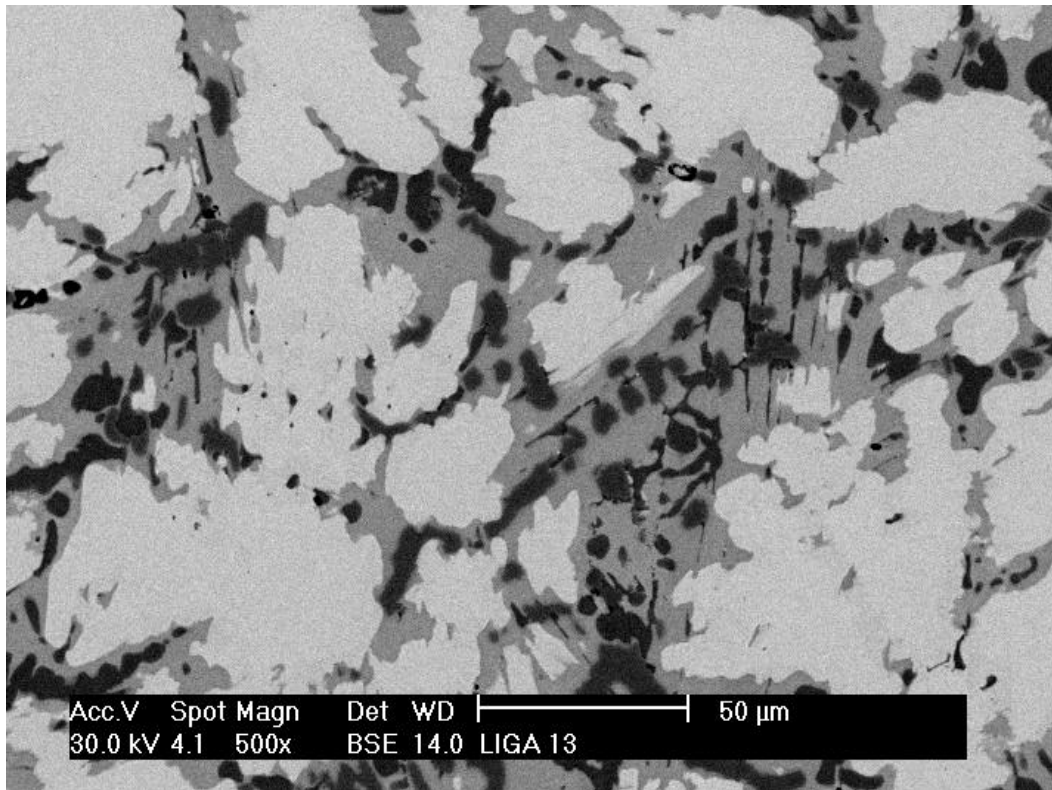


(a)

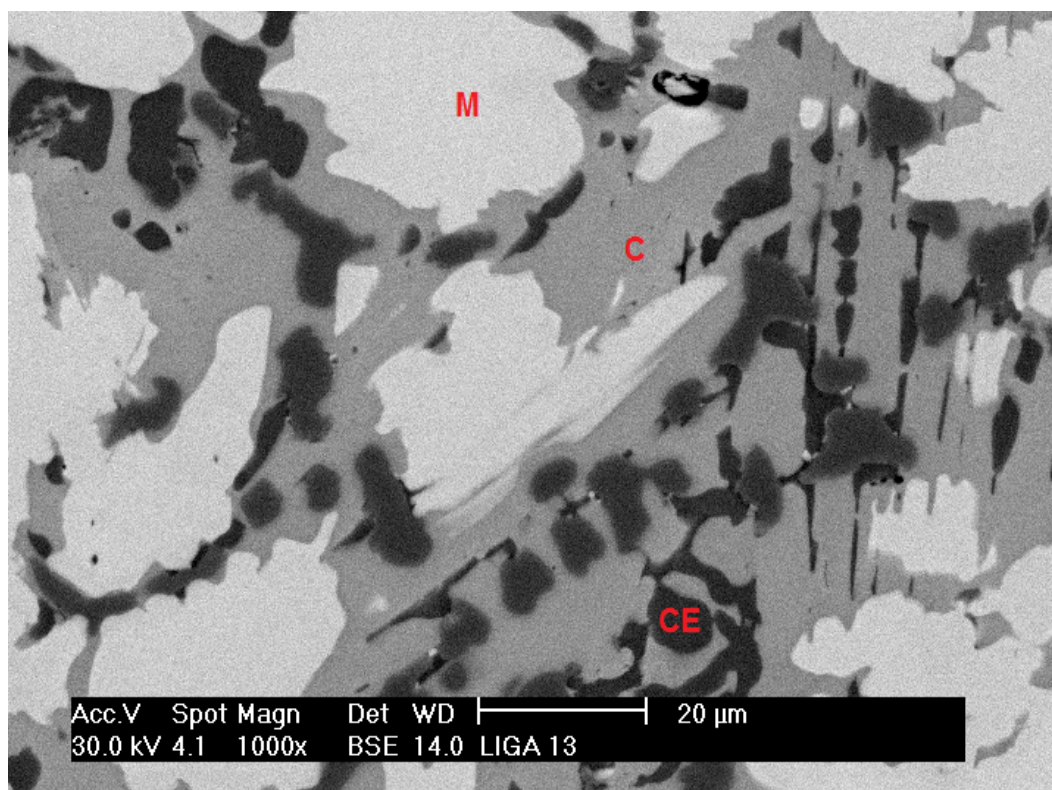


(b)

FIGURA 10 – Micrografias da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ onde: (a) representa uma visão geral com aumento de 500x e (b) uma visão detalhada, com classificação das fases e aumento de 1000x.

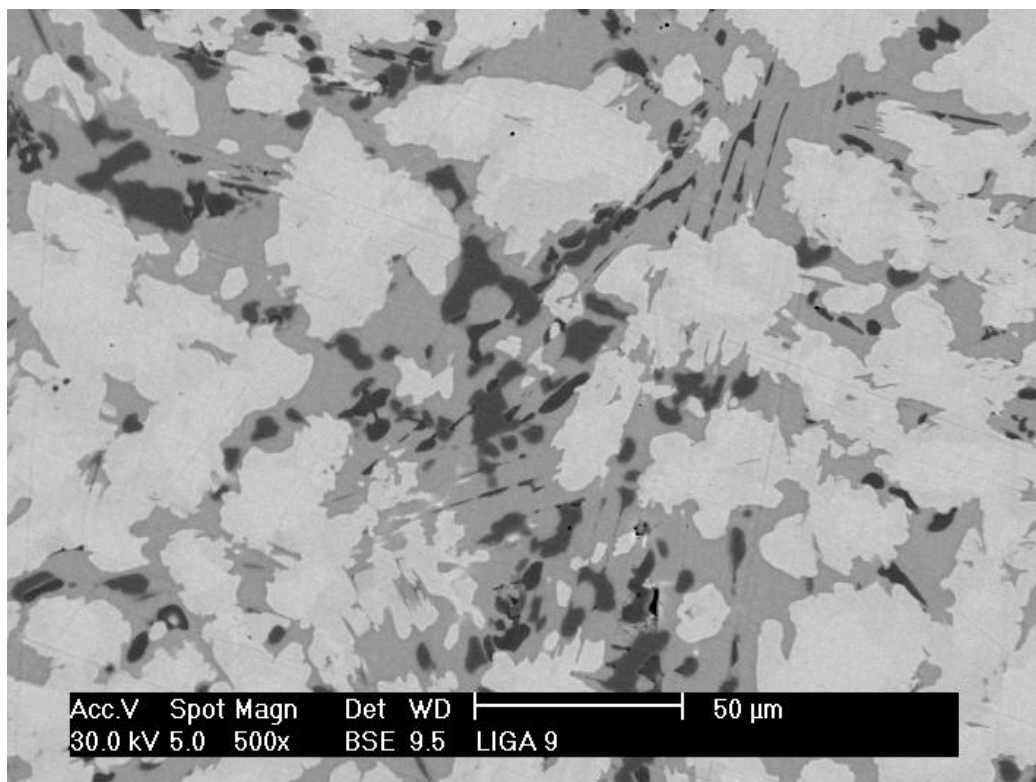


(a)

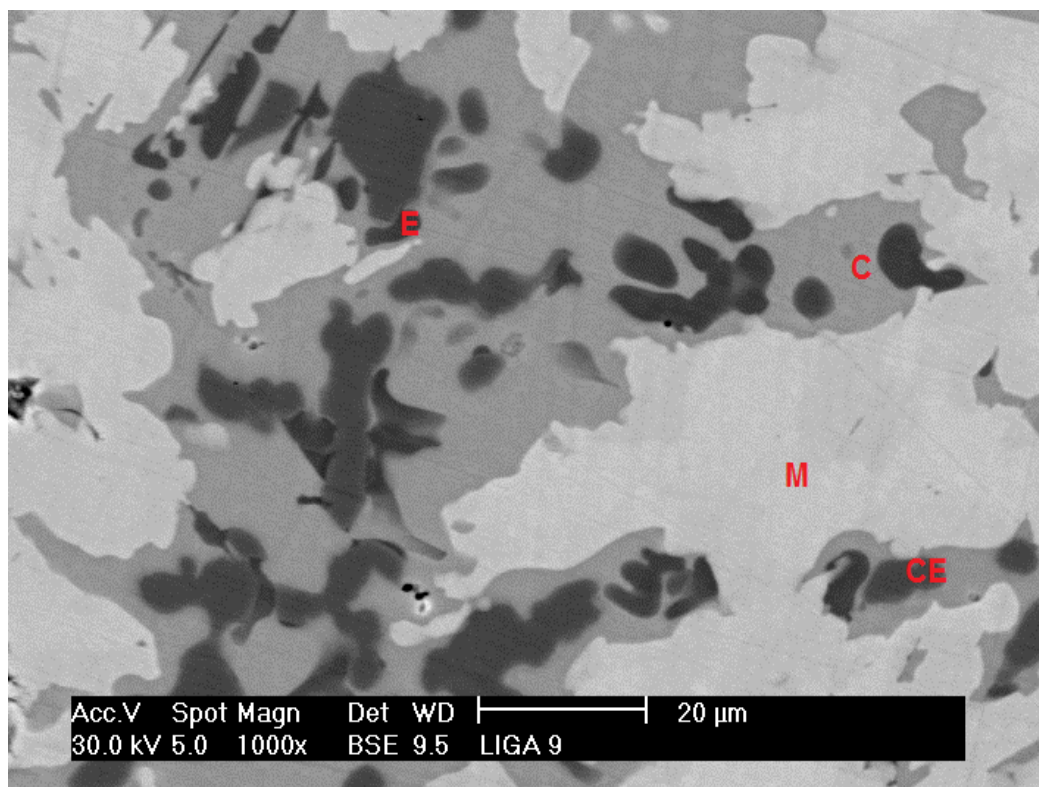


(b)

FIGURA 11 – Micrografias da liga $\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ onde: (a) representa uma visão geral com aumento de 500x e (b) uma visão detalhada, com classificação das fases e aumento de 1000x.

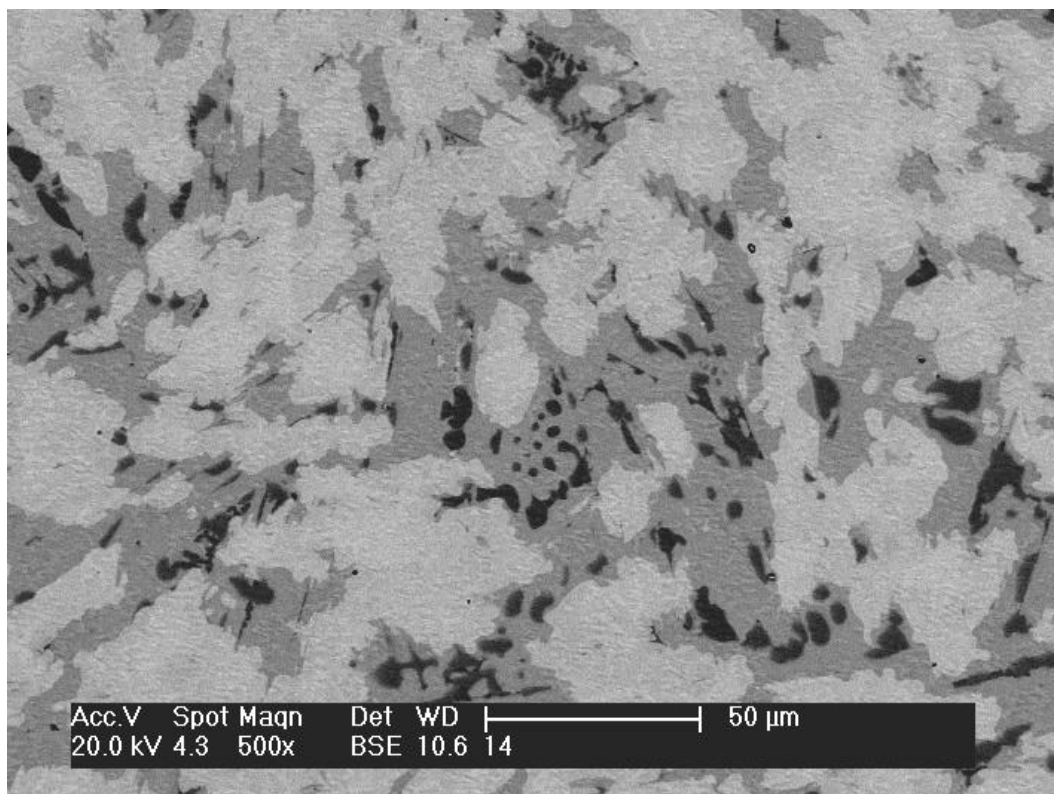


(a)

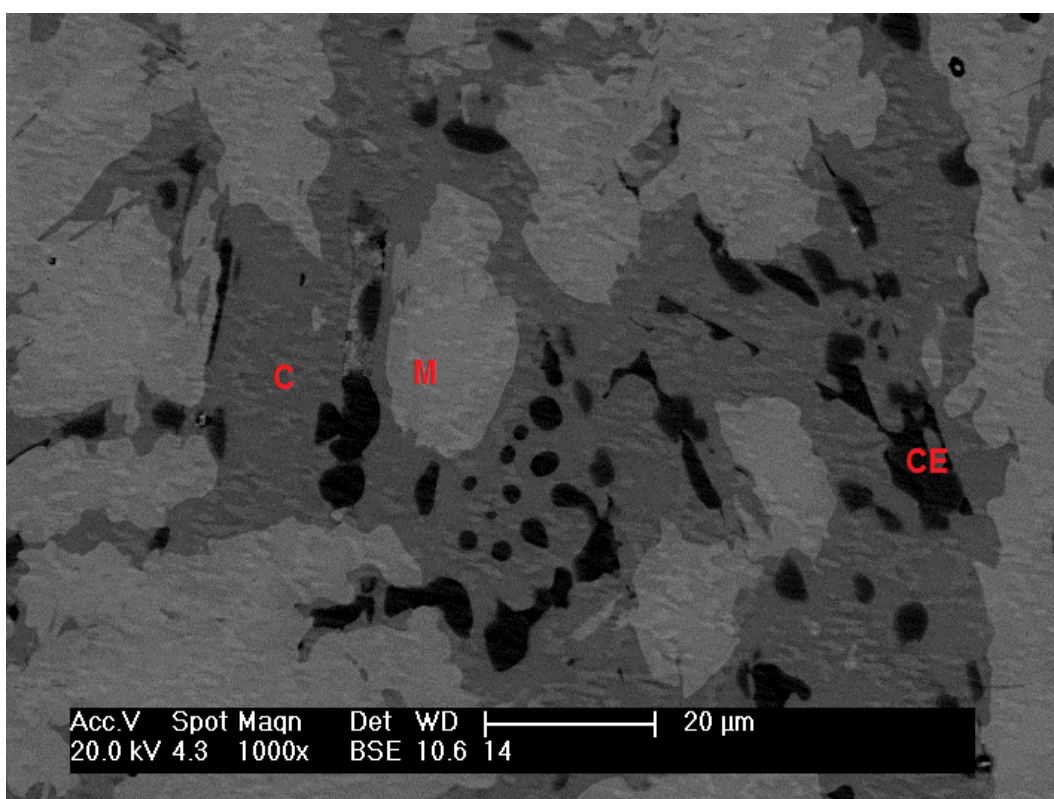


(b)

FIGURA 12 – Micrografias da liga $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ onde: (a) representa uma visão geral com aumento de 500x e (b) uma visão detalhada com classificação das fases e aumento de 1000x.

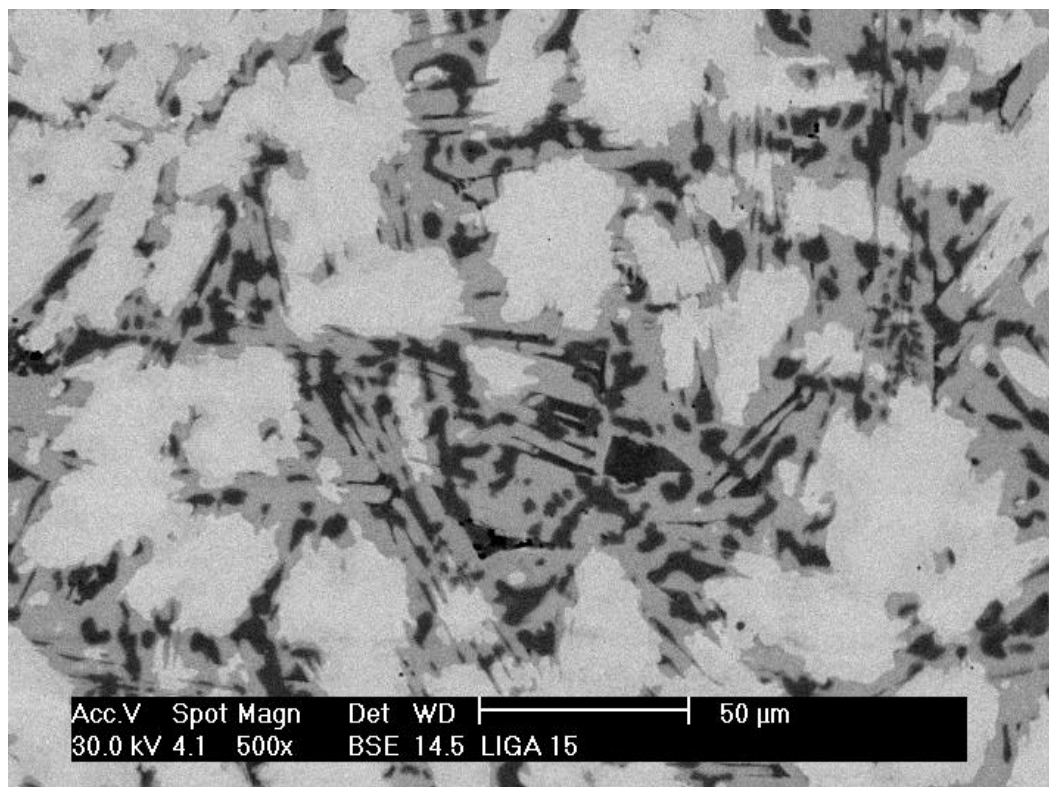


(a)

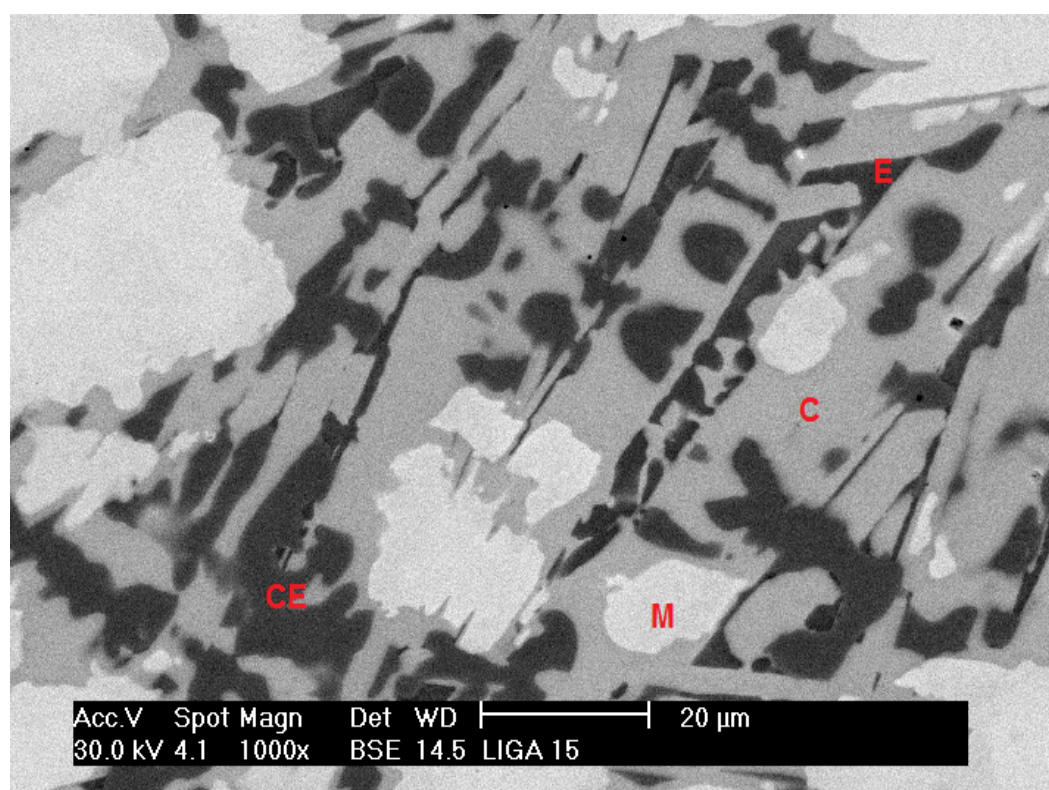


(b)

FIGURA 13 – Micrografias da liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ onde: (a) representa uma visão geral com aumento de 500x e (b) uma visão detalhada com classificação das fases e aumento de 1000x.



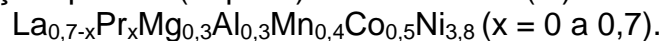
(a)



(b)

FIGURA 14 – Micrografias da liga $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ onde: (a) representa uma visão geral com aumento de 500x e (b) uma visão detalhada com classificação das fases e aumento de 1000x.

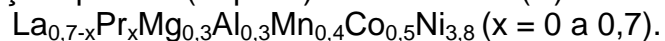
TABELA 5 – Composição química (% peso) da fase matriz (M) obtida por EDS para as ligas



Elemento	La	Pr	Mg	Al	Mn	Co	Ni	Razão
x								
0	18,1±0,1	-----	<1	3,2±0,3	2,5±0,3	7,8±0,2	68,4±0,5	1:4,5
0,1	14,8±0,3	2,3±0,3	<1	3,5±0,3	3,3±0,7	8,0±0,3	68,1±0,4	1:4,8
0,3	9,7±0,1	7,7±0,2	<1	3,3±0,3	2,8±0,6	8,4±0,2	67,8±1,4	1:4,7
0,5	4,2±0,3	11,3±0,2	<1	3,8±0,3	5,0±0,4	8,9±0,3	66,8±0,2	1:5,4
0,7	----	17,6±0,2	<1	3,9±0,4	4,3±0,4	8,5±0,3	65,7±0,6	1:4,7

*(La, Pr) : (Al, Mn, Co, Ni)

TABELA 6 – Composição química (% peso) da fase cinza (C) obtida por EDS para as ligas



Elemento	La	Pr	Mg	Al	Mn	Co	Ni	Razão*
x								
0	8,4±0,3	-----	13,7±0,3	3,1±0,2	8,9±0,2	7,7±0,2	58,2±0,5	0,6:1:9,3
0,1	7,9±0,2	1,5±0,1	8,5±0,1	2,9±0,2	8,6±0,4	8,8±0,3	61,8±0,5	1,1:1:9,6
0,3	5,8±0,1	4,7±0,1	8,7±0,1	2,9±0,1	6,9±0,2	7,0±0,1	64,0±1,8	1,2:1:9,3
0,5	2,7±0,3	8,1±0,4	8,1±0,3	2,6±0,2	6,9±0,4	8,0±0,1	63,6±0,3	1,3:1:10,0
0,7	----	11,6±0,1	11,1±0,5	3,8±0,5	6,1±0,3	7,1±0,1	60,3±0,6	1:1:7,0

*(La, Pr) : (Mg) : (Al, Mn, Co, Ni)

TABELA 7 – Composição química (% peso) da fase cinza escuro (CE) obtida por EDS para as ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$).

Elemento	La	Pr	Mg	Al	Mn	Co	Ni	Razão*
x								
0	<1	----	<1	9,5±0,7	16,4±0,5	16,5±0,3	57,6±0,7	---
0,1	<1	<1	<1	15,8±0,2	16,3±0,6	8,5±0,3	59,4±0,5	---
0,3	<1	<1	<1	9,7±0,5	16,1±0,7	16,1±0,4	58,1±1,0	---
0,5	<1	<1	<1	16,5±0,3	20,2±0,2	14,0±0,4	49,3±0,5	---
0,7	----	<1	<1	11,1±0,1	17,1±0,8	13,7±0,5	58,1±0,4	---

TABELA 8 – Composição química (% peso) da fase escura (E) obtida por EDS para as ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,3$ e $0,7$).

Elemento	La	Pr	Mg	Al	Mn	Co	Ni	Razão*
X								
0,3	<1	<1	15,9±0,3	2,3±0,3	21,1±0,6	7,4±0,3	53,3±1,2	1:5,3
0,7	<1	<1	18,5±0,3	2,4±0,2	22,0±0,3	6,4±0,2	50,7±0,6	1:4,4

*(Mg) : (Al, Mn, Co, Ni)

A fase matriz (M) está presente em todas as ligas. Sua composição mostrada na TAB. 5, teve a razão próxima da fase LaNi_5 (1:5).

A fase cinza (C) mostrada na TAB. 6 apresentou a razão aproximada (1:1:9) para a substituição do praseodímio de 0 a 0,5 % at. e para a liga sem lantânio (Pr = 0,7 % at.) de 1:1:7. Visualmente, a liga com Pr 0,5 % at. apresentou maior presença desta fase.

A fase cinza escura (CE) está presente em todas as ligas. É uma fase que apresenta os metais (Al, Mn, Co, Ni) com alta concentração de Ni, demonstrada na TAB.7.

A fase escura (E) está presente somente nas ligas $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ e $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$. A composição está mostrada na TAB. 8 apresentando a razão de aproximadamente (1:4). A presença desta fase foi relatada em ligas metálicas a base La com altas concentrações de Mg. [56]

O resultado das análises realizadas por EDS na identificação das fases presentes tem mostrado que o processo de fabricação das ligas, em forno de fusão por indução, não apresenta uma boa homogeneidade na microestrutura das ligas.

5.2.2 – Identificação das fases

A identificação das fases foi feita por meio da técnica de difração de raios X e utilizou-se o software Search Match. A FIG. 15 apresenta os difratogramas de raios-X das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$).

As fases encontradas para estas ligas foram: LaNi_5 (Grupo espacial: P6/mmm – “*Powder Diffraction File*” PDF: 50-7777), LaMg_2Ni_9 (Grupo espacial: R3m – PDF 50-1454), MgNi_2 (Grupo espacial: P63/mmc – PDF: 65-3630) e Ni (grupo espacial: Fm-3m – PDF: 65-380).

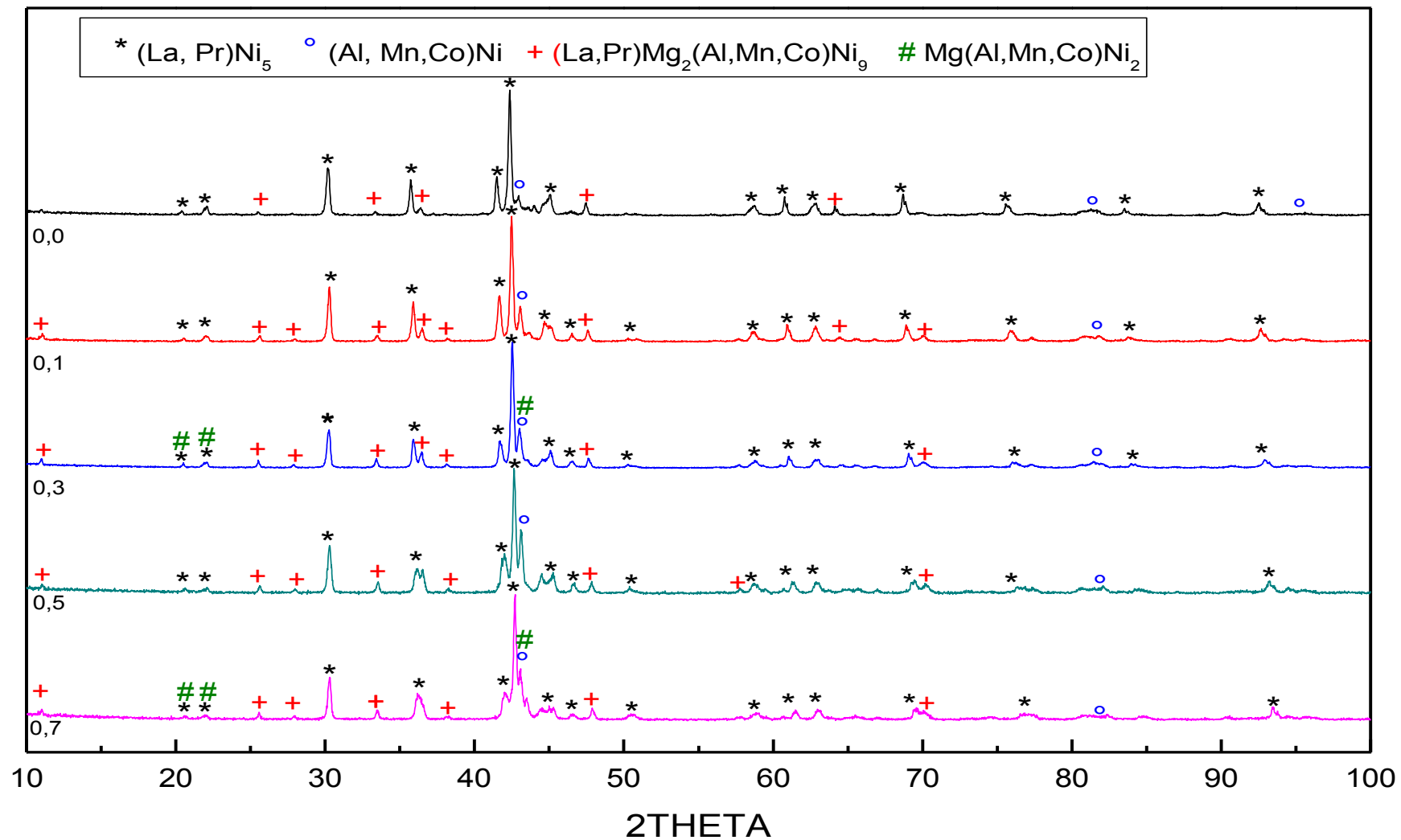


FIGURA 15 – Difractogramas de raios X das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x=0$ a $0,7$) para identificação das fases.

Comparando os resultados obtidos por EDS (TAB. 5 a 8) e os padrões de difração (FIG. 15) foi concluído que as fases presentes para as ligas metálicas foram:

Fase matriz (M): $(\text{La,Pr}):(\text{Al, Mn,Co,Ni})_5$ e está presente em todas as ligas. Esta fase foi determinada também por vários autores. [22, 23, 28, 29, 31-35, 38, 39, 58-60]

Fase cinza (C): $(\text{La,Pr}):(\text{Mg})_2:(\text{Al,Mn,Co,Ni})_9$ e também está presente em todas as ligas. A razão (1:1:9) apresentada na TAB. 6 também foi determinada por outros autores. [24, 25, 38, 39, 58 - 60]

Fase cinza escura (CE): (Al,Mn,Co,Ni) foi determinada como Ni. Esta fase está presente em todas as ligas. [58 - 60]

Fase escura (E): $(\text{Mg}):(\text{Al,Mn,Co,Ni})_2$ foi determinada como fase MgNi_2 . [56]

5.3 – Hidrogenação das ligas

Na FIG. 16 está apresentada a curva da variação da absorção de hidrogênio em função do tempo que o material ficou exposto a uma pressão inicial de 200 kPa e temperatura de 773 K (500°C).

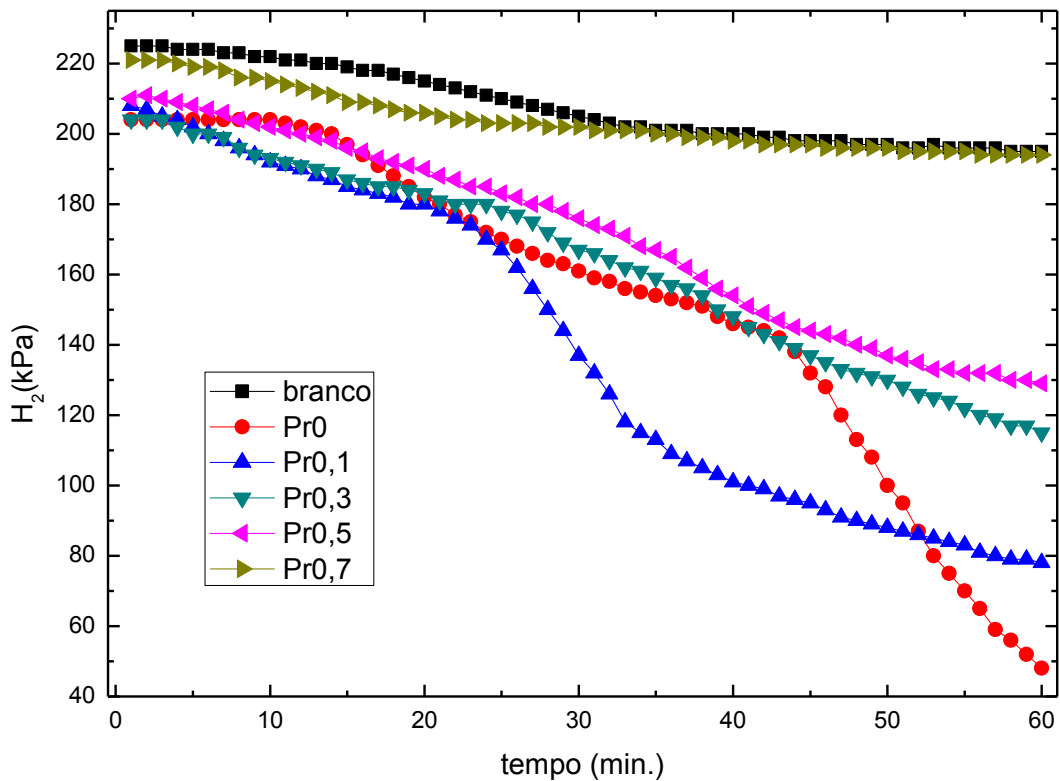


FIGURA 16 – Hidrogenação das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x= 0$ a $0,7$) para pressão de $0,2$ MPa e temperatura de 773 K (500°C).

Como referência da absorção de H_2 pelas ligas foi realizada experimento em branco (sem material).

Com o aumento do teor de praseodímio em substituição ao lantânio, a absorção de H_2 diminui. Na liga $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ não ocorreu a pulverização do material e, conseqüentemente, a absorção de H_2 foi baixa em relação as demais ligas.

A FIG.17 apresenta a curva da variação do hidrogênio em função do tempo que o material ficou exposto ao hidrogênio a uma pressão inicial de 1 MPa (10bar) e temperatura ambiente.

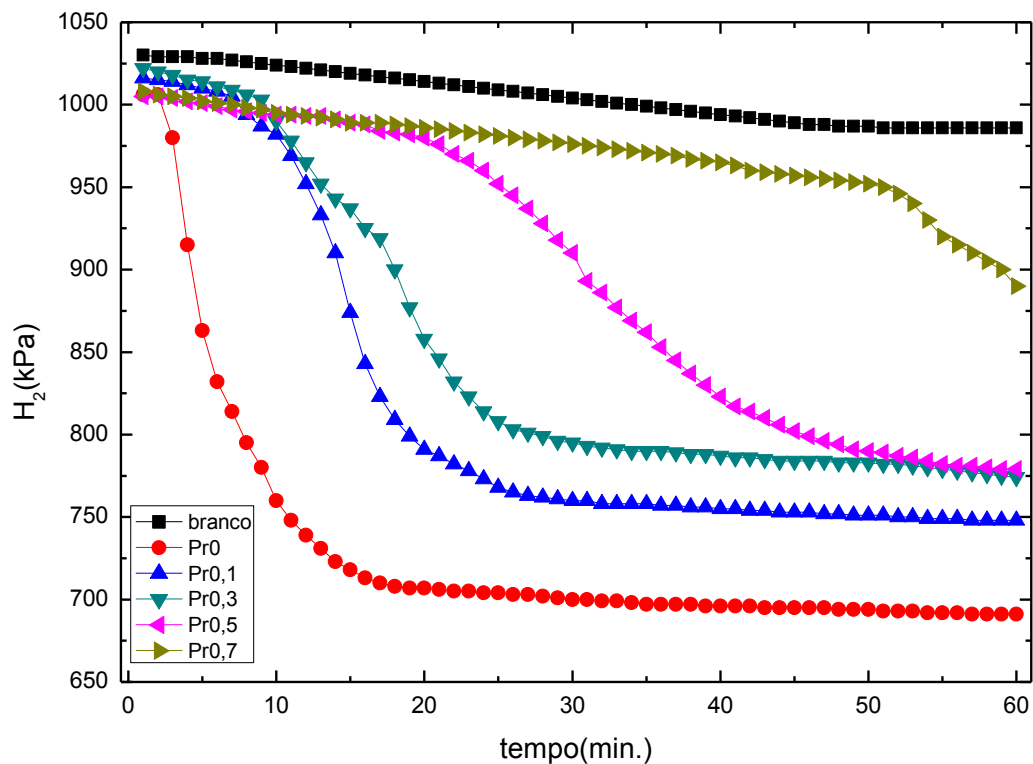


FIGURA 17 – Hidrogenação das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x= 0$ a $0,7$) para 1 MPa e temperatura ambiente.

Na liga $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$, não houve pulverização do material e a absorção de H_2 foi baixa em comparação as outras ligas. Sua curva de absorção está próxima da curva em branco para os dois casos (baixa e alta pressão).

Na FIG. 18 é apresentada a variação de absorção de hidrogênio nas ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x= 0$ a $0,7$) em alta e baixa pressão apresentados nas FIG. 16 e 17.

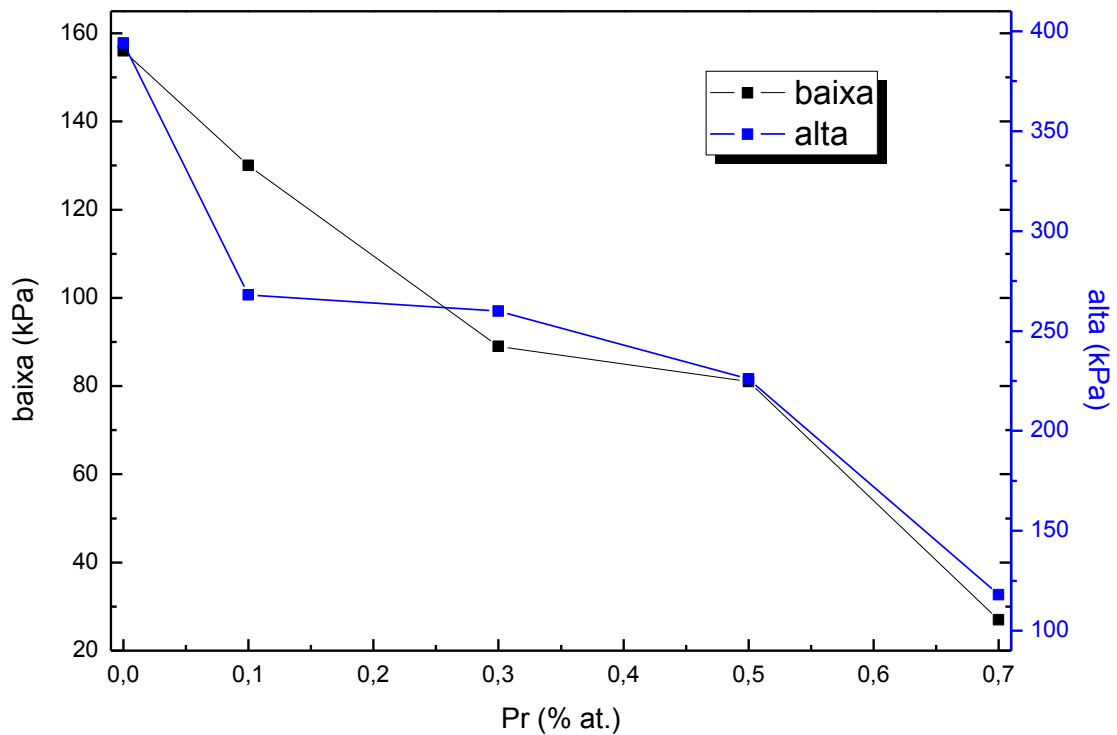
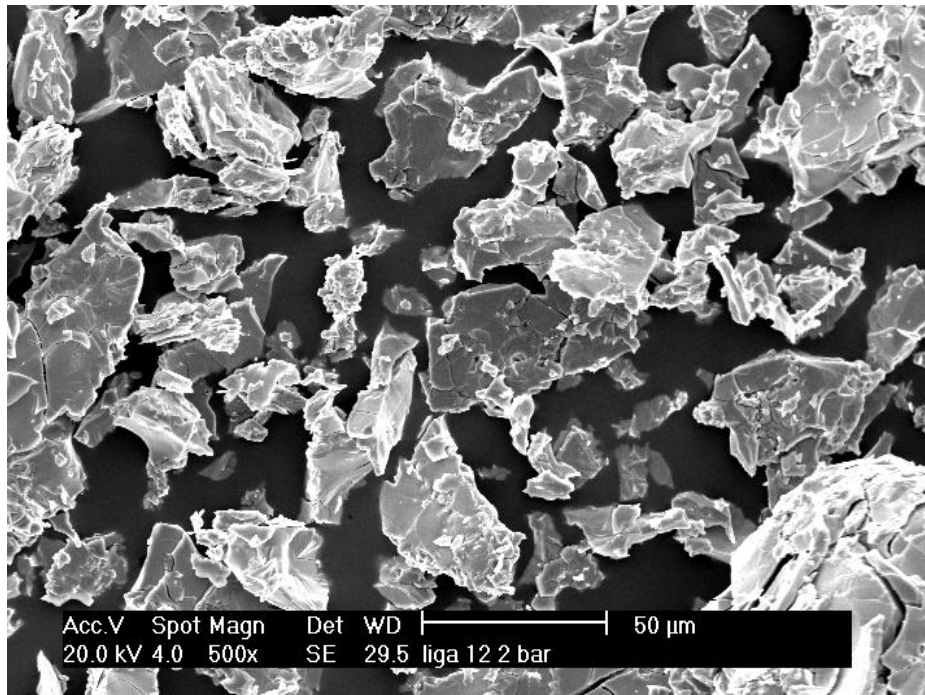


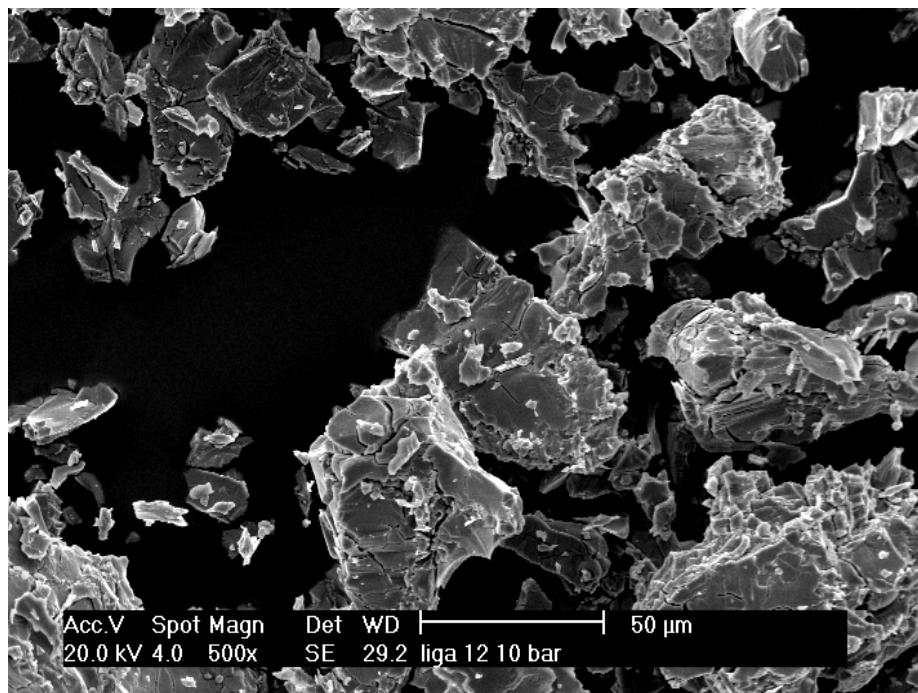
FIGURA 18 – Variação da pressão (inicial – final) para condição de 1 MPa e temperatura ambiente (alta) e pressão de 200kPa e temperatura de 773K (baixa), versus aumento percentual de praseodímio atômico nas ligas.

5.3.1 – Micrografias do material hidrogenado

Nas FIG. 19 a 23 (a e b) são apresentadas as micrografias das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x= 0$ a $0,7$) onde é observada a morfologia do material após hidrogenação sendo: a) amostra pulverizada a 0,2 MPa (baixa pressão) e temperatura de 773 K e b) amostra pulverizada a 1 MPa (alta pressão) e temperatura ambiente.

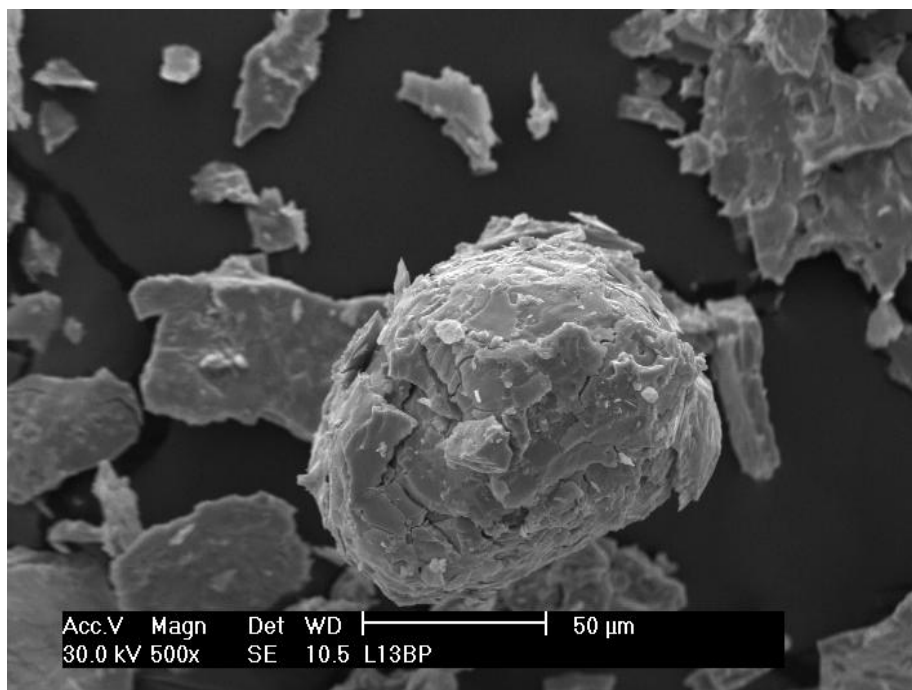


(a)

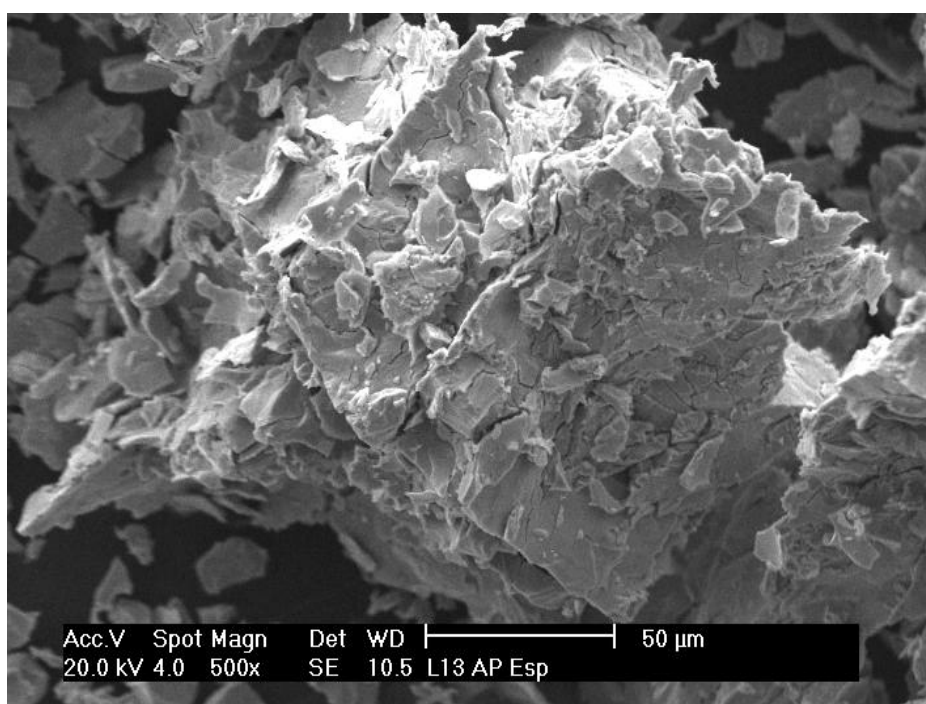


(b)

FIGURA 19 – Micrografias da liga hidrogenada $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$; a) baixa pressão e b) alta pressão.

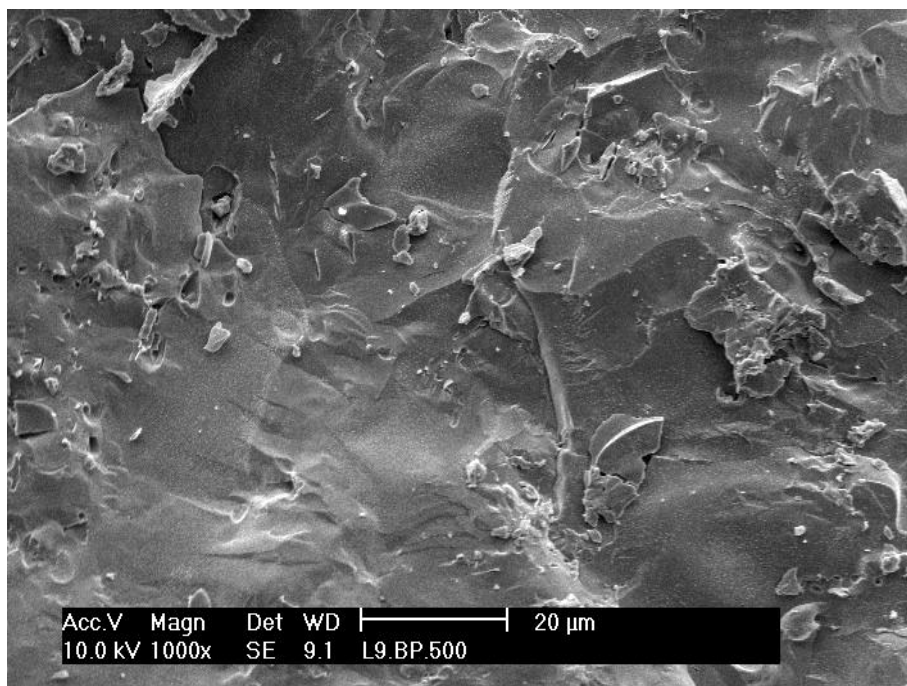


(a)

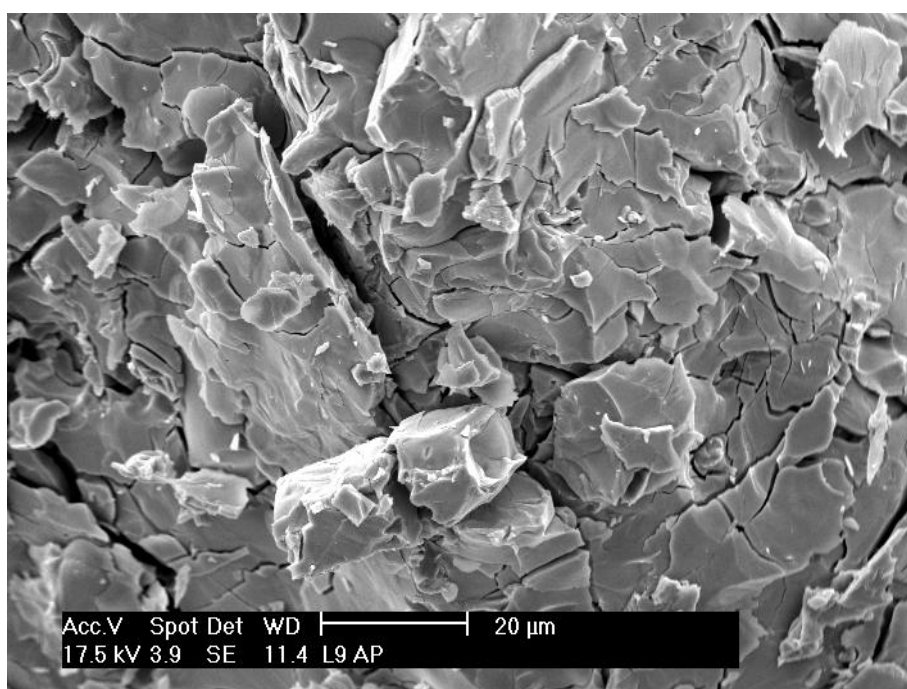


(b)

FIGURA 20 – Micrografias da liga hidrogenada $\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$; a) baixa pressão e b) alta pressão.

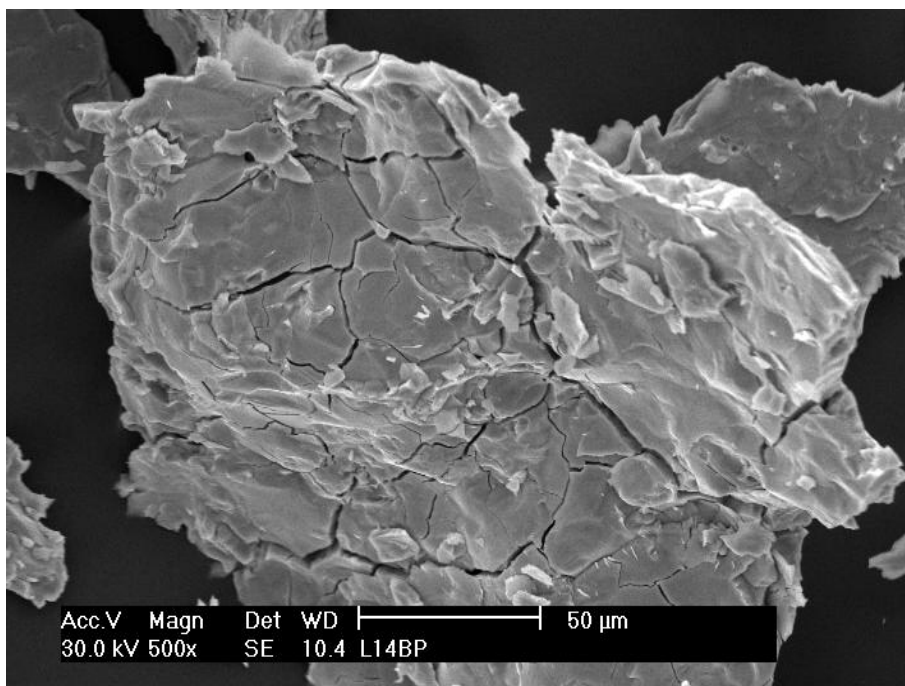


(a)

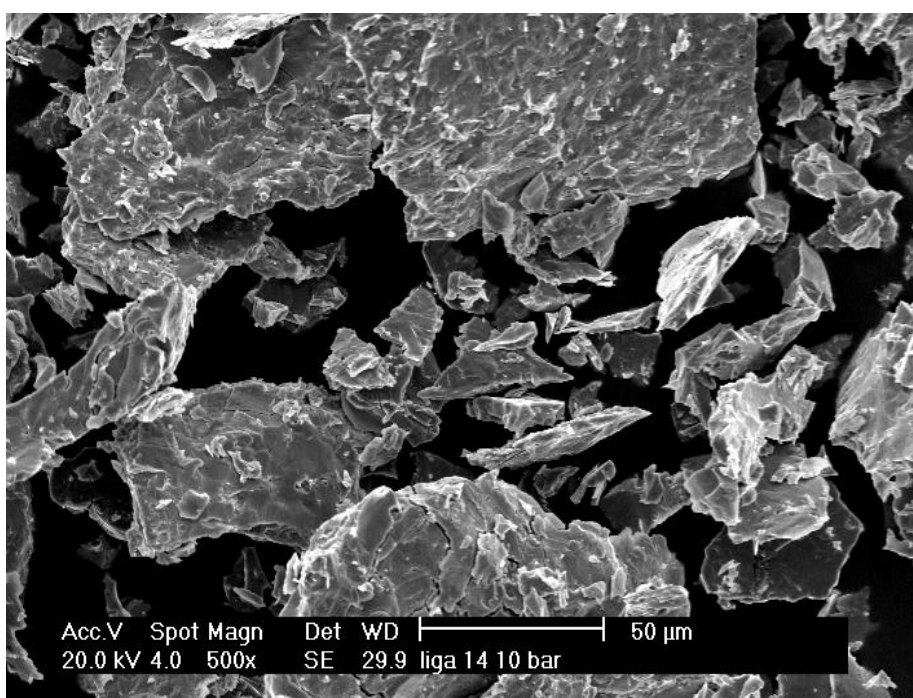


(b)

FIGURA 21 – Micrografias da liga hidrogenada $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$; a) baixa pressão e b) alta pressão.

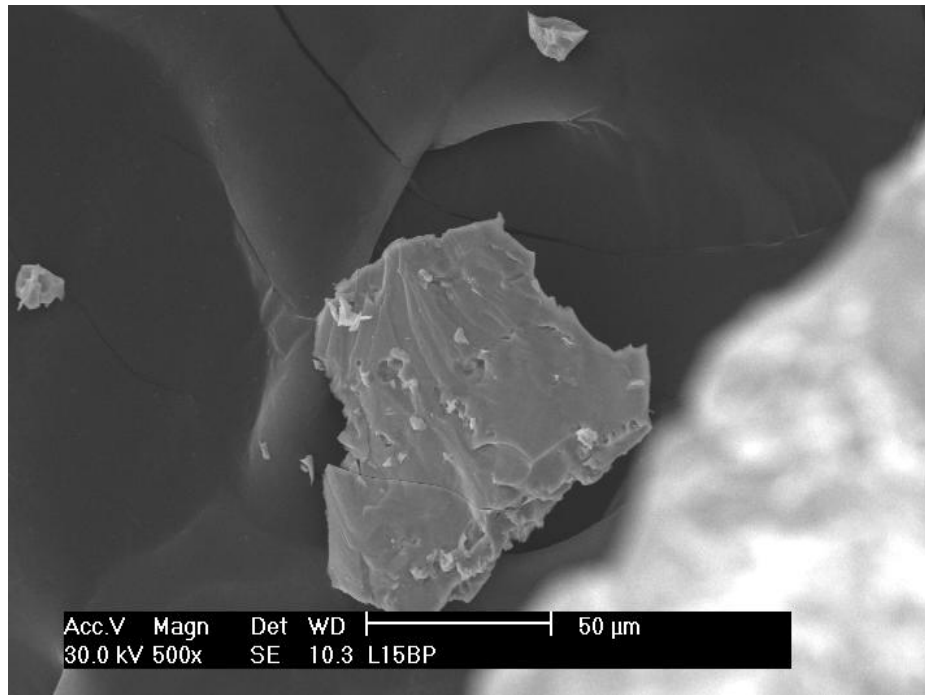


(a)

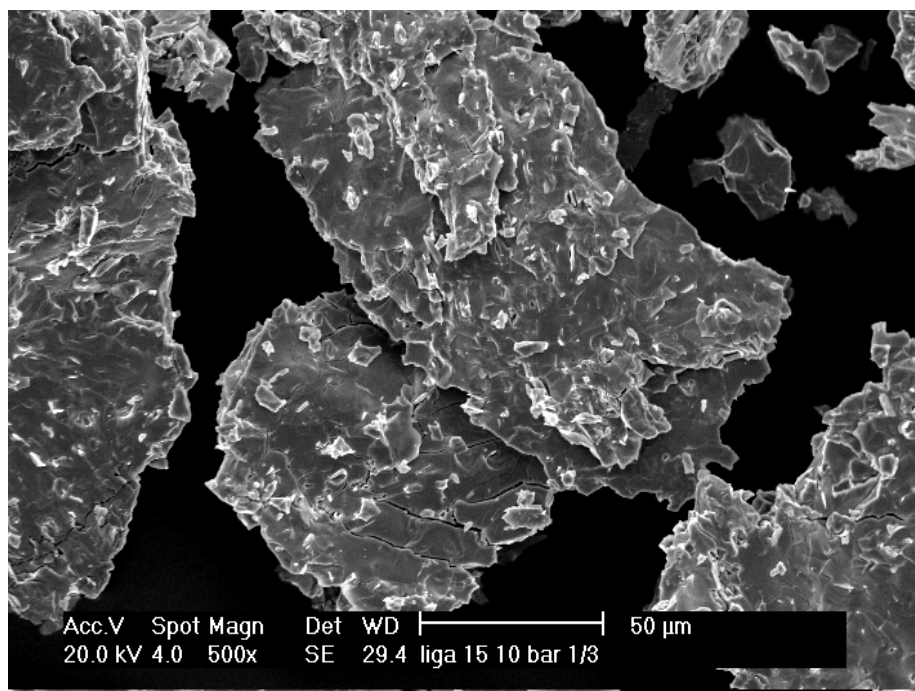


(b)

FIGURA 22 – Micrografias da liga hidrogenada $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$; a) baixa pressão e b) alta pressão.



(a)



(b)

FIGURA 23 – Micrografias da liga hidrogenada $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$; a) baixa pressão e b) alta pressão.

A hidrogenação das ligas realizadas a alta pressão de 1 MPa e temperatura ambiente foram mais eficientes que a baixa pressão como observadas nas FIG. 19 a 22. Os materiais ficaram mais friáveis, podendo ser cominuídos rapidamente. Para a liga com Pr 0,7 % at. não ocorreu a hidrogenação, como observado nas FIG. 16 e 17 e na FIG. 23 onde é apresentado as micrografias do material após esta etapa.

5.3.2 – Padrões de difração das amostras hidrogenadas

Nas FIG. 24, 26, 28, 30 e 32 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras hidrogenada e em estado bruto de fusão das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x= 0$ a $0,7$).

Nas Fig. 25, 27, 29, 31 e 33 estão mostrados picos de baixo ângulo para observar o deslocamento dos picos das amostras hidrogenadas comparado com os das ligas em estado bruto de fusão.

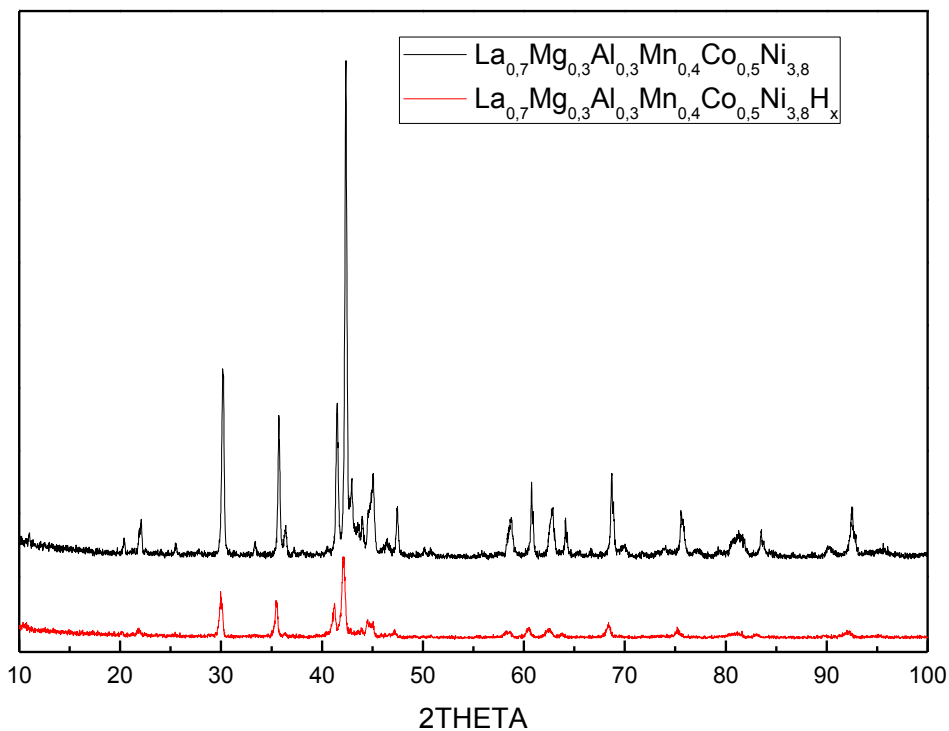


FIGURA 24 – Difratoograma da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (—) e no estado bruto de fusão (—).

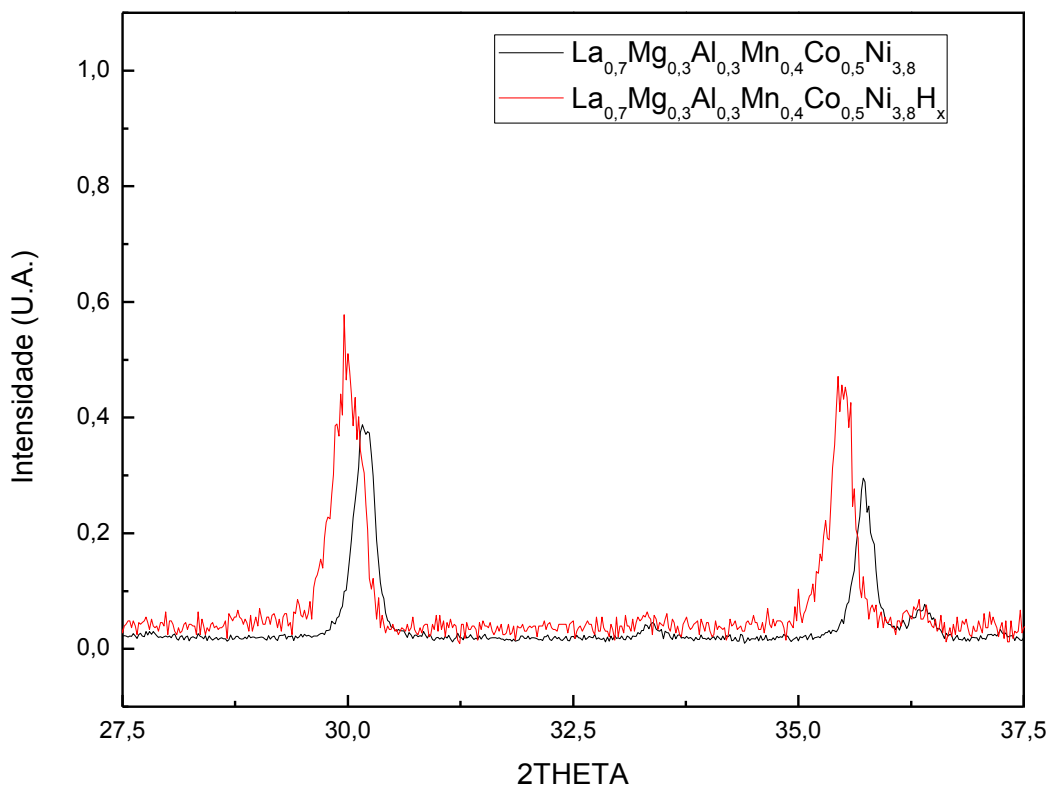


FIGURA 25 – Detalhe do deslocamento dos picos de baixo ângulo da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (—) e no estado bruto de fusão (—).

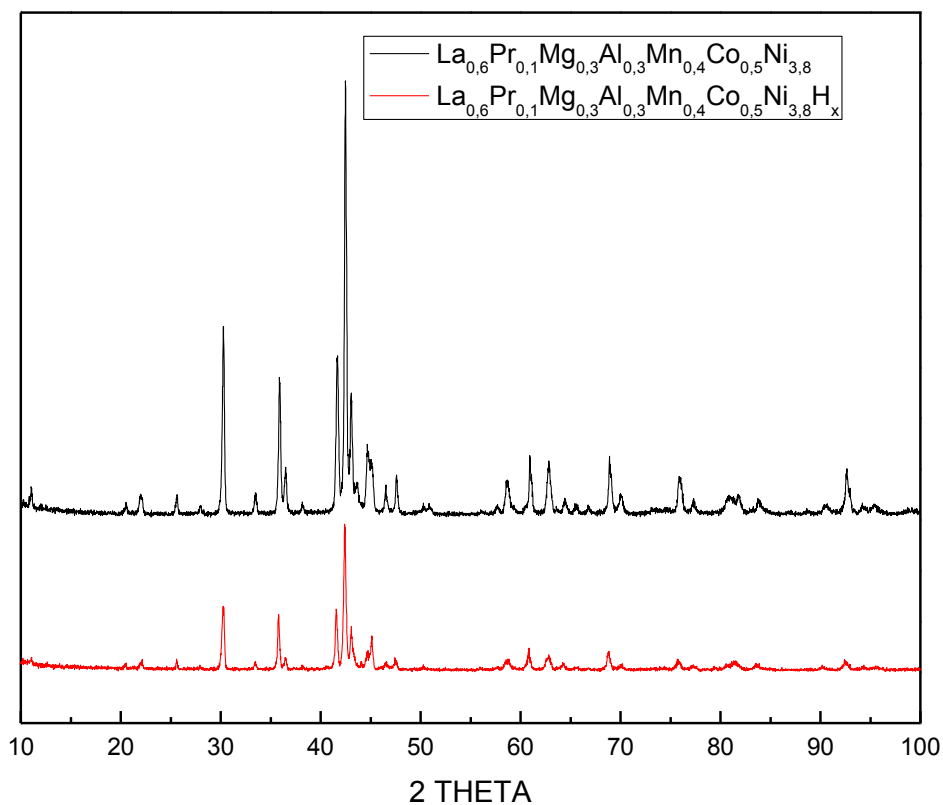


FIGURA 26 – Difratoograma da liga $\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (—) e no estado bruto de fusão (—).

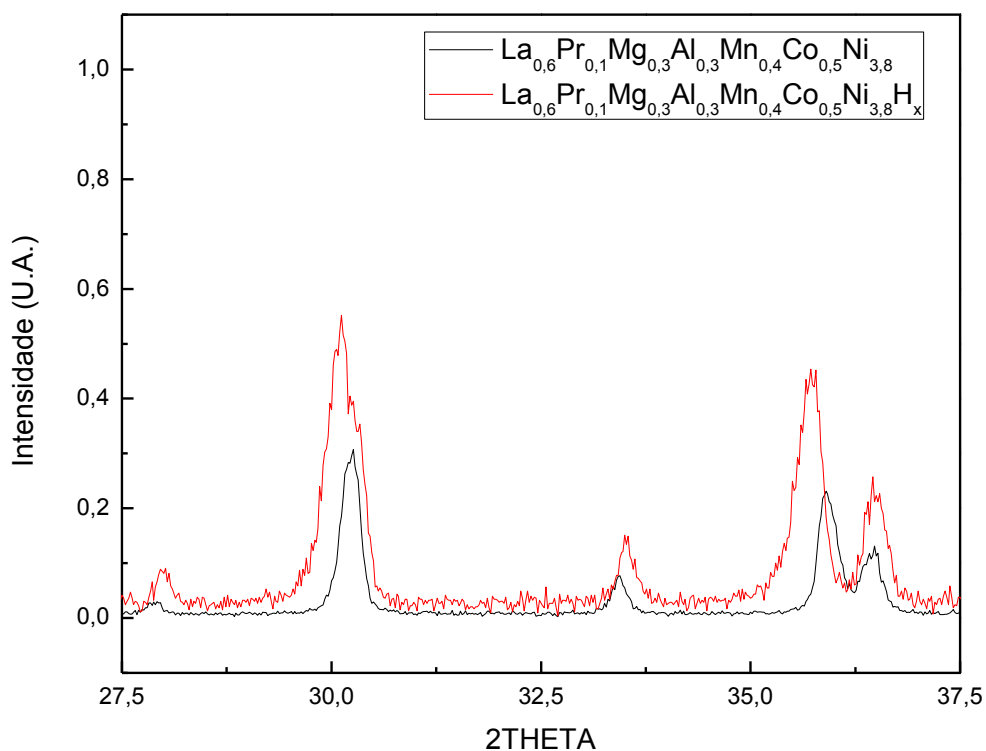


FIGURA 27 – Detalhe do deslocamento dos picos de baixo ângulo da liga $\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (—) e no estado bruto de fusão (—).

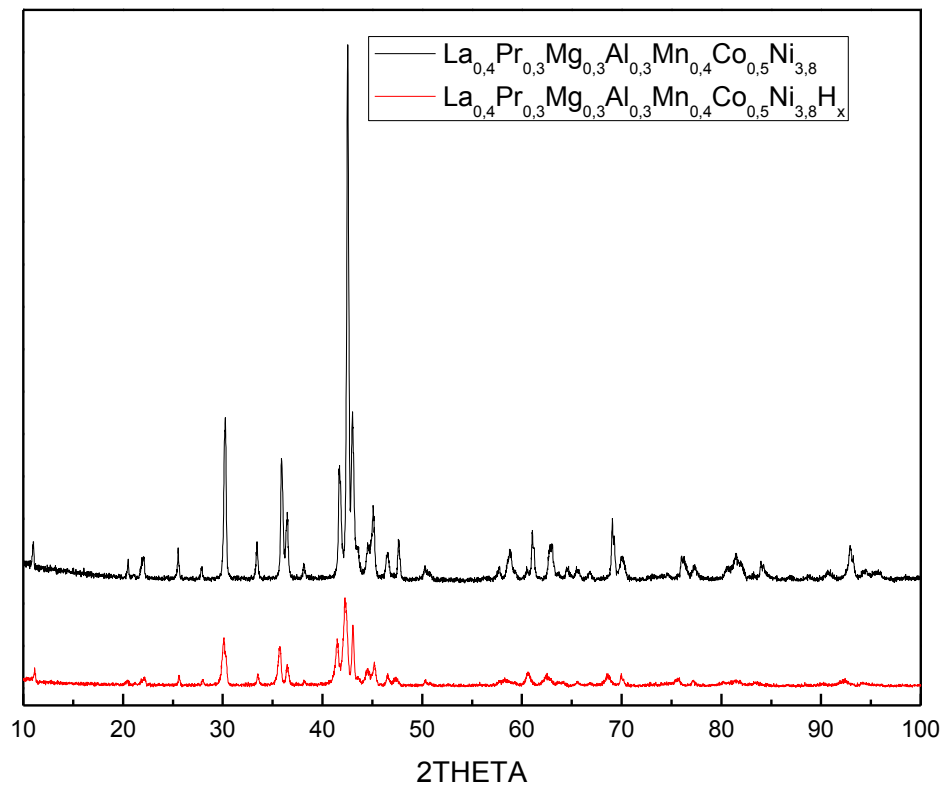


FIGURA 28 – Difratoograma da liga $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (—) e no estado bruto de fusão (—).

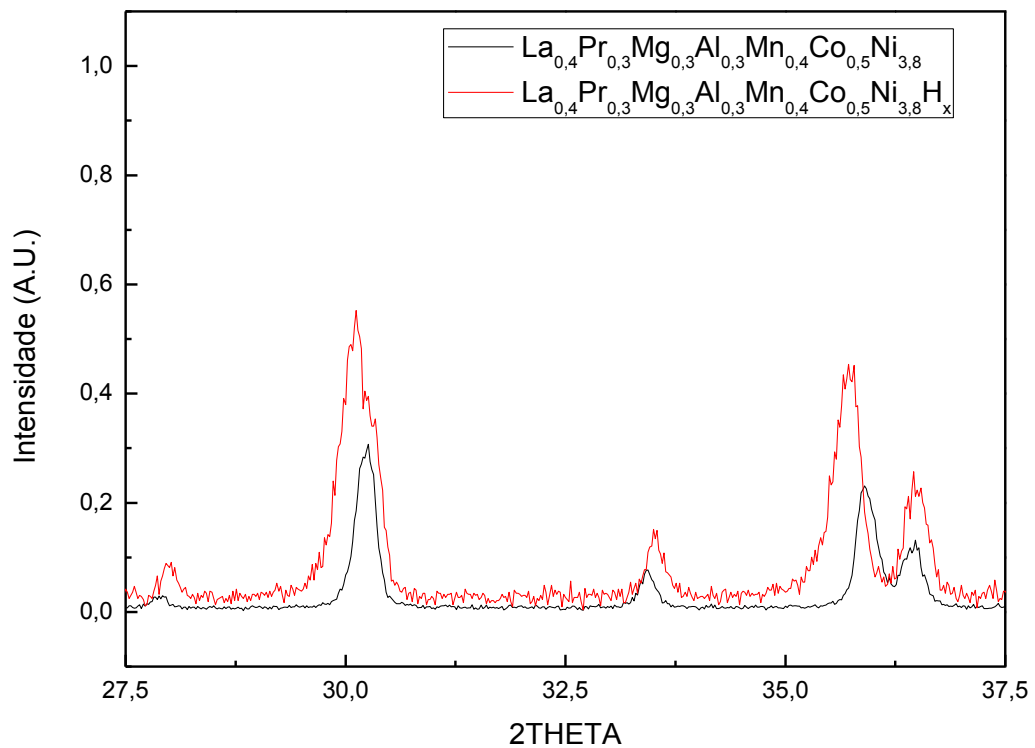


FIGURA 29 – Detalhe do deslocamento dos picos de baixo ângulo da liga $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (—) e no estado bruto de fusão (—).

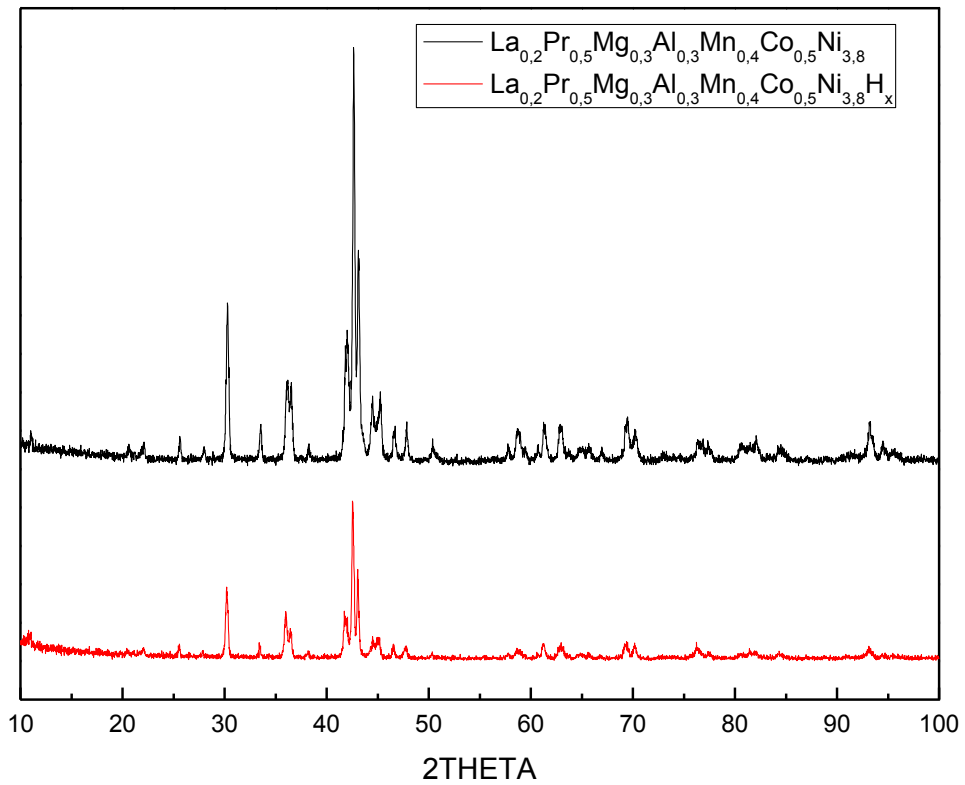


FIGURA 30 – Difratoograma da liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hydrogenada (—) e no estado bruto de fusão (—).

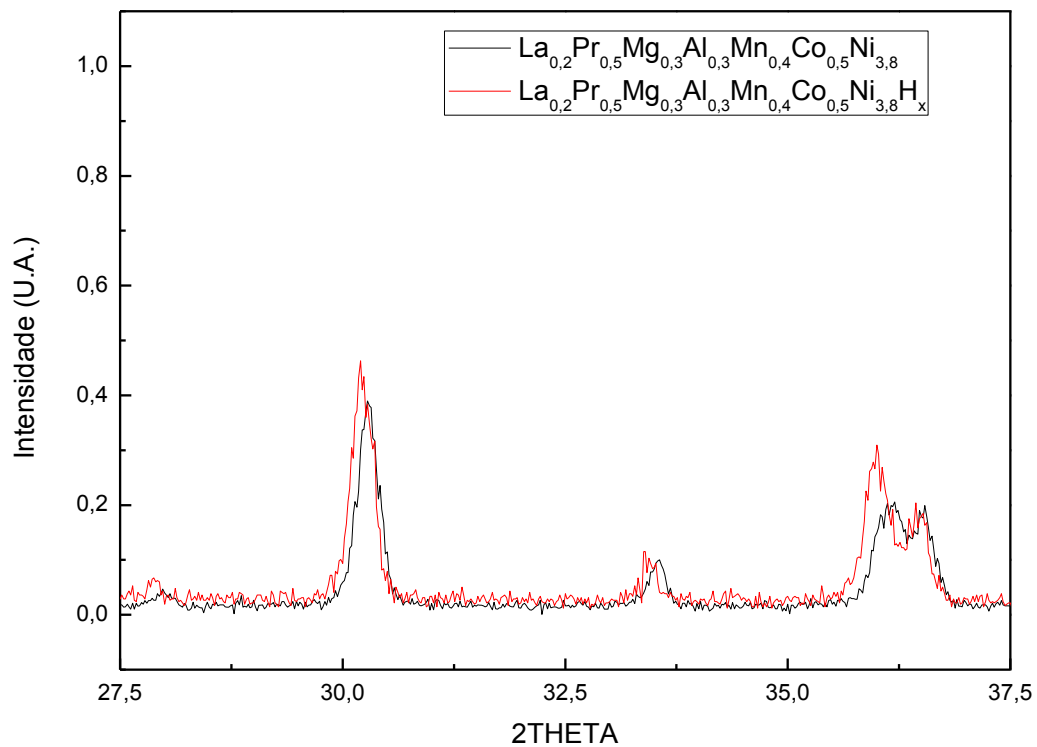


FIGURA 31 – Detalhe do deslocamento dos picos de baixo ângulo da liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hydrogenada (—) e no estado bruto de fusão (—).

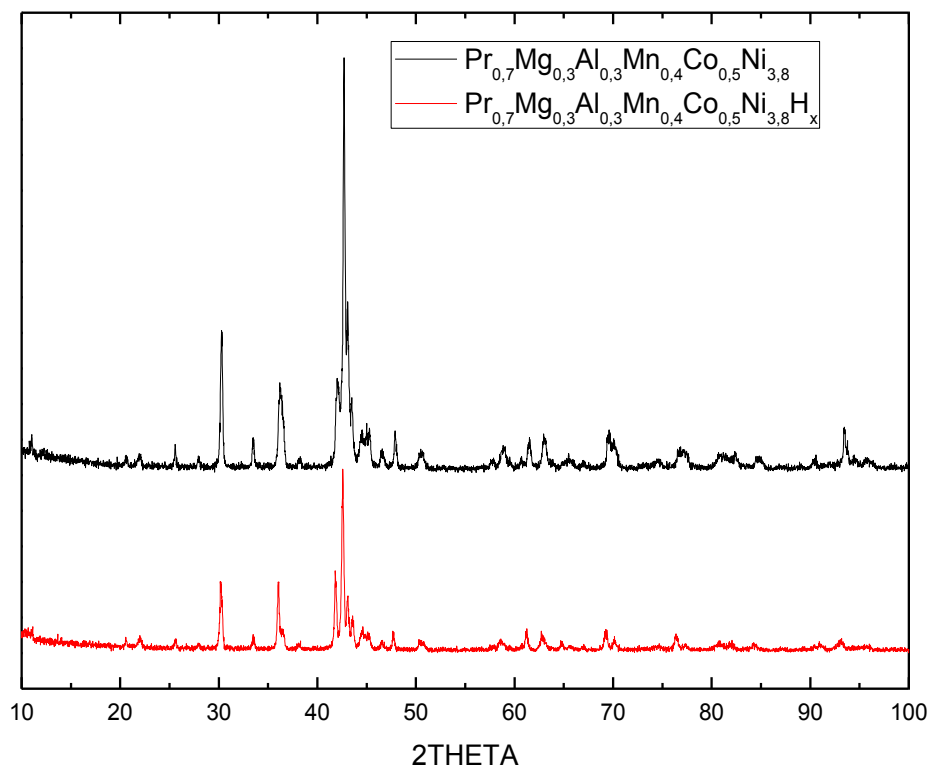


FIGURA 32 – Difratoograma da liga $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (—) e no estado bruto de fusão (—).

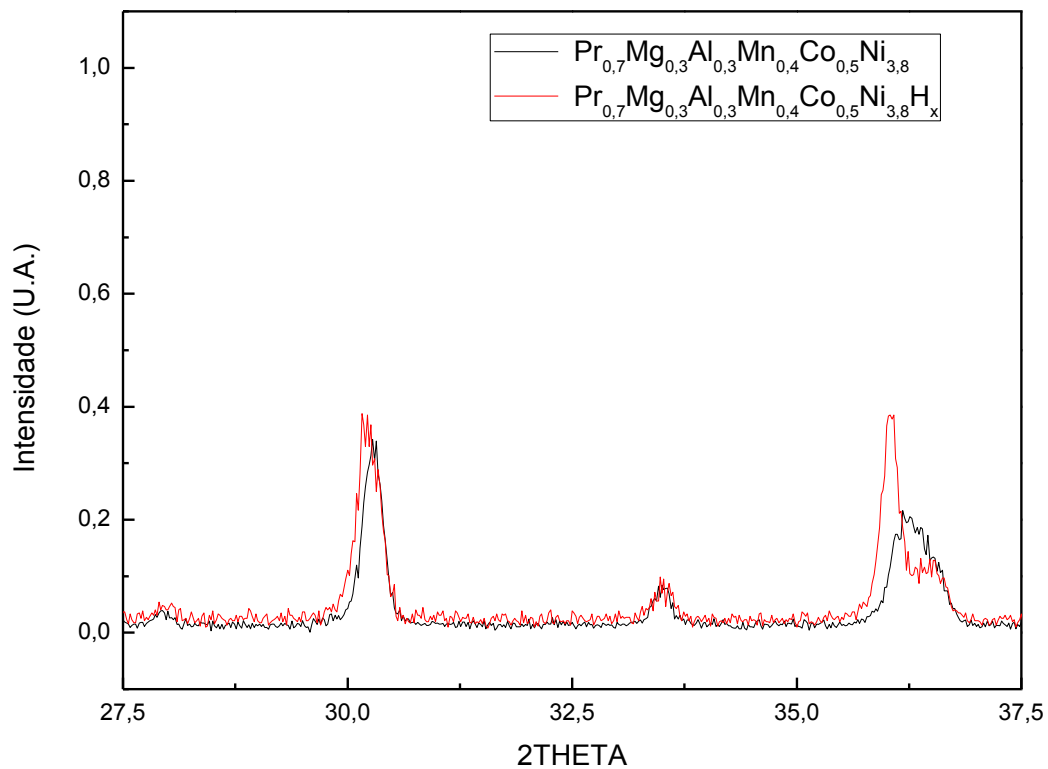


FIGURA 33 – Detalhe do deslocamento dos picos de baixo ângulo da liga $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenada (—) e no estado bruto de fusão (—).

Como pode ser observado, houve um deslocamento dos picos para a esquerda, de aproximadamente $0,2^\circ$ para $d(101)$ da fase matriz (LaNi_5), com radiação de Cu, para amostra sem adição de Pr (0% at.) e $0,15^\circ$ Pr para as amostras com adição de Pr (0,1 e 0,3% at.), mostrado nas FIG. 25, 27 e 29. Para as ligas com adição de (0,5 e 0,7 % at.) o deslocamento foi de aproximadamente $0,08^\circ$ e $0,06^\circ$, respectivamente, para $d(101)$, (FIG. 31 e 33), devido à menor absorção de hidrogênio para estas ligas.

5.4 – Ajuste de perfil dos dados de difração de raios X

Na TAB. 9 apresenta os valores dos parâmetros de rede e fração volumétrica das fases $(\text{La,Pr}):(\text{Al,Mn,Co,Ni})_5$ e $(\text{La,Pr}):(\text{Mg})_2:(\text{Al,Mn,Co,Ni})_9$ obtidos por estimativa dos dados de difração de raios X das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x=0$ a $0,7$).

Na FIG. 34 são apresentados os valores obtidos da fração volumétrica das fases $(\text{La,Pr}):(\text{Al,Mn,Co,Ni})_5$ e $(\text{La,Pr}):(\text{Mg})_2:(\text{Al,Mn,Co,Ni})_9$ versus teor de Pr.

TABELA 9 – Dados cristalográficos das fases $(\text{La,Pr}):(\text{Al,Mn,Co,Ni})_5$ e $(\text{La,Pr}):(\text{Mg})_2:(\text{Al,Mn,Co,Ni})_9$ presentes nas ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x=0$ a $0,7$).

x	Fases	Parâmetros(Å)		Fração de volume (%)
0,0	LaNi_5	a= 5,023	c=4,032	95%
	LaMg_2Ni_9	a=4,957	c=24,072	5%
0,1	$(\text{LaPr})\text{Ni}_5$	a= 5,009	c= 4,044	91%
	$(\text{LaPr})\text{Mg}_2\text{Ni}_9$	a= 4,935	c=24,075	9%
0,3	$(\text{LaPr})\text{Ni}_5$	a= 4,961	c= 4,021	82%
	$(\text{LaPr})\text{Mg}_2\text{Ni}_9$	a= 4,977	c= 23,944	18%
0,5	$(\text{LaPr})\text{Ni}_5$	a=4,970	c=4,047	69%
	$(\text{LaPr})\text{Mg}_2\text{Ni}_9$	a=4,962	c=24,075	31%
0,7	PrNi_5	a= 4,956	c= 4,056	72%
	PrMg_2Ni_9	a= 4,940	c= 23,932	28%

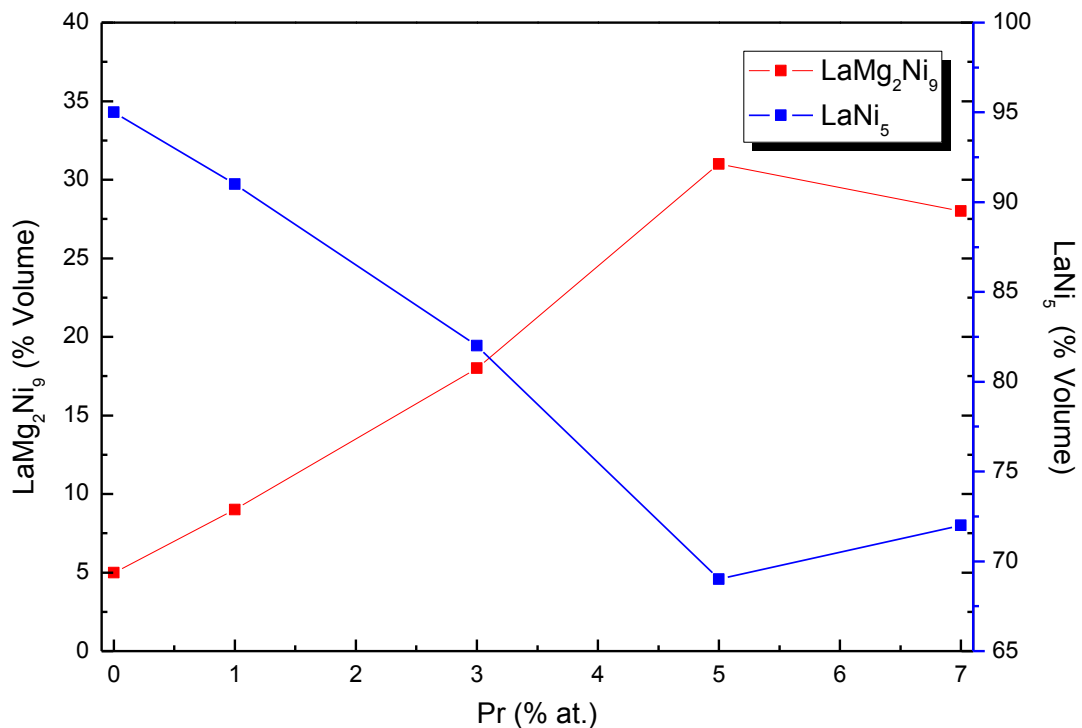


FIGURA 34 – Gráfico com a fração volumétrica das fases $(La,Pr):(Al,Mn,Co,Ni)_5$ e $(La,Pr):(Mg)_2:(Al,Mn,Co,Ni)_9$ presentes nas ligas $La_{0,7-x}Pr_xMg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ ($x= 0$ a $0,7$).

Com a substituição do La pelo de Pr (de 0 a 0,5 %at.) há um aumento da percentagem em volume da fase $(La,Pr):(Mg)_2:(Al,Mn,Co,Ni)_9$ e, conseqüentemente, diminui o volume da fase $(La,Pr):(Al,Mn,Co,Ni)_5$. Já, para a total substituição do La (0,7 %at. de Pr), o volume desta fase (1:2:9) diminui em relação a liga com 0,5 % at. de Pr.

A presença da fase (1:2:9) melhora as propriedades elétricas como será apresentado na seção 5.4. [58 - 60]

A TAB. 10 e 11 apresenta os valores dos parâmetros de rede e volume das fases $(La,Pr):(Al,Mn,Co,Ni)_5$ e $(La,Pr):(Mg)_2:(Al,Mn,Co,Ni)_9$ obtidos por estimativa dos dados de difração de raios X das ligas $La_{0,7-x}Pr_xMg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ ($x= 0$ a $0,7$), para alta pressão e baixa pressão de hidrogênio, respectivamente.

TABELA 10 – Dados cristalográficos das fases (La,Pr):(Al,Mn,Co,Ni)₅ e (La,Pr):(Mg)₂:(Al,Mn,Co,Ni)₉ presentes nas ligas La_{0,7-x}Pr_xMg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8} (x= 0 a 0,7), após hidrogenação a 1 MPa e temperatura de 298 K.

x	Fases	Parâmetros(Å)		Fração de volume (%)
0,0	LaNi ₅	a= 5,053	c= 4,036	99,9 %
	LaMg ₂ Ni ₉	a= 4,915	c= 23,976	0,1 %
0,1	(LaPr)Ni ₅	a= 5,099	c= 4,065	87,2 %
	(LaPr)Mg ₂ Ni ₉	a= 4,915	c= 23,975	12,8 %
0,3	(LaPr)Ni ₅	a= 5,034	c= 4,049	83,1 %
	(LaPr)Mg ₂ Ni ₉	a= 4,915	c= 24,068	16,9 %
0,5	(LaPr)Ni ₅	a=4,983	c= 4,043	77,2 %
	(LaPr)Mg ₂ Ni ₉	a=4,923	c= 24,066	22,8 %
0,7	PrNi ₅	a= 4,968	c= 4,044	76,1%
	PrMg ₂ Ni ₉	a= 4,899	c= 23,875	23,9%

TABELA 11 – Dados cristalográficos das fases (La,Pr):(Al,Mn,Co,Ni)₅ e (La,Pr):(Mg)₂:(Al,Mn,Co,Ni)₉ presentes nas ligas La_{0,7-x}Pr_xMg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8} (x= 0 a 0,7), após hidrogenação a 0,2 MPa e temperatura de 773 K.

x	Fases	Parâmetros(Å)		Fração de volume (%)
0,0	LaNi ₅	a= 5,025	c= 4,038	86 %
	LaMg ₂ Ni ₉	a= 5,015	c=24,075	14 %
0,1	(LaPr)Ni ₅	a= 5,010	c= 4,024	87,7 %
	(LaPr)Mg ₂ Ni ₉	a= 4,920	c= 23,963	12,3 %
0,3	(LaPr)Ni ₅	a= 5,0312	c= 4,054	76,3 %
	(LaPr)Mg ₂ Ni ₉	a= 4,929	c= 24,036	23,7 %
0,5	(LaPr)Ni ₅	a=4,990	c=4,056	83,9 %
	(LaPr)Mg ₂ Ni ₉	a= 4,932	c= 24,058	16 %
0,7	PrNi ₅	a= 4,953	c= 4,046	60,1 %
	PrMg ₂ Ni ₉	a= 4,915	c= 24,075	39,9 %

Na FIG. 35 é apresentado o comparativo do parâmetro de rede (a) da fase (La,Pr)Ni₅ para as ligas La_{0,7-x}Pr_xMg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8} (x= 0 a 0,7) no estado bruto e após hidrogenação para alta e baixa pressão.

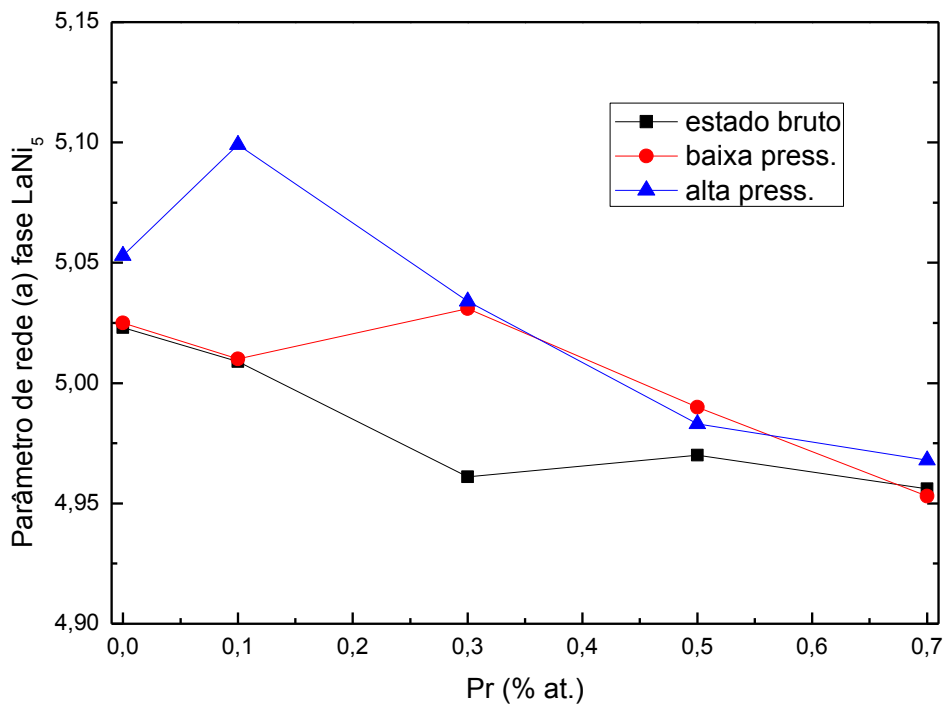


FIGURA 35 – Gráfico com o parâmetro de rede (a) das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x=0$ a $0,7$) no estado bruto e após hidrogenação.

Como foi observado na FIG. 35, houve uma expansão da cela unitária das ligas devido à absorção do hidrogênio assim como relatado na literatura. [23]

5.5 – Capacidade de descarga e estabilidade cíclica

As FIG. 36, 38, 40, 42, 44 apresenta as curvas da capacidade de descarga e estabilidade cíclica em função do número de ciclos e as FIG. 37, 39, 41, 43, 45 apresentam as curvas de potencial pelo tempo de descarga para as ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x=0$ a $0,7$).

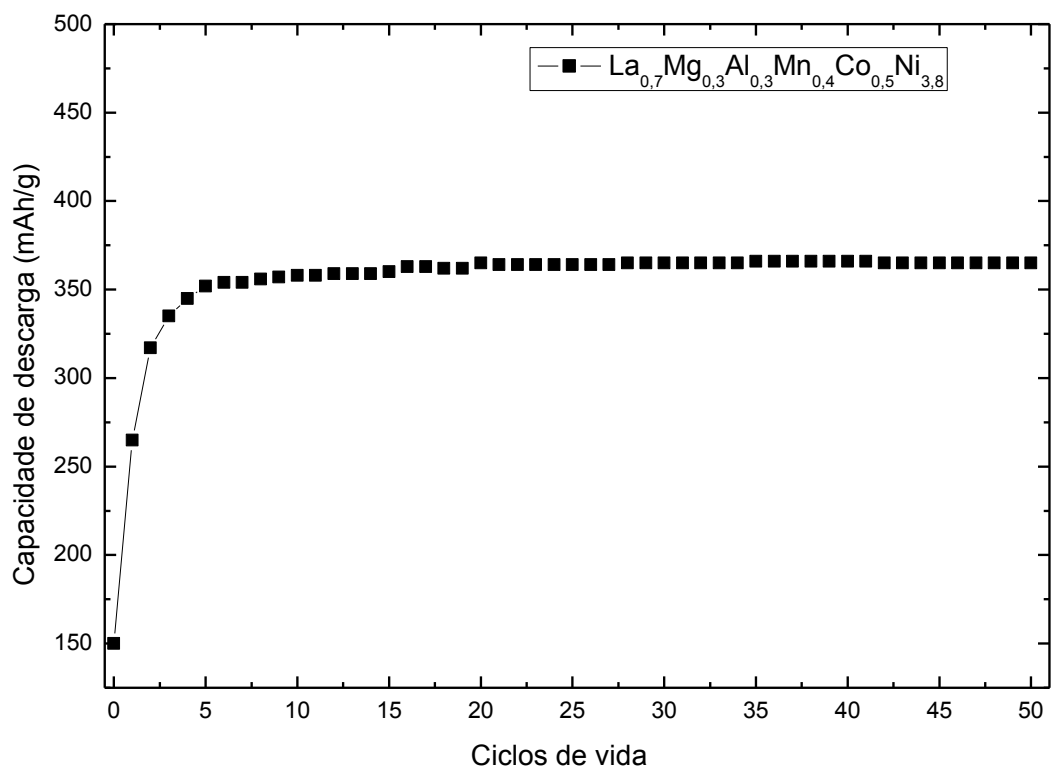


FIGURA 36 – Capacidade de descarga da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.

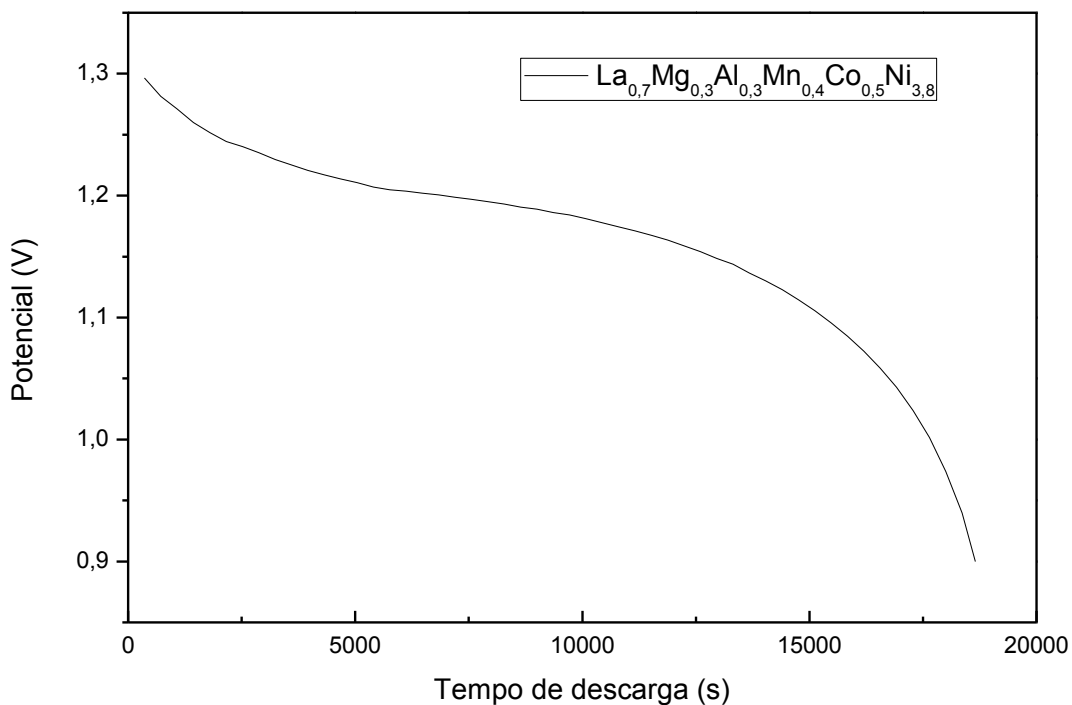


FIGURA 37 – Curva de potencial da descarga para a capacidade de descarga máxima da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.

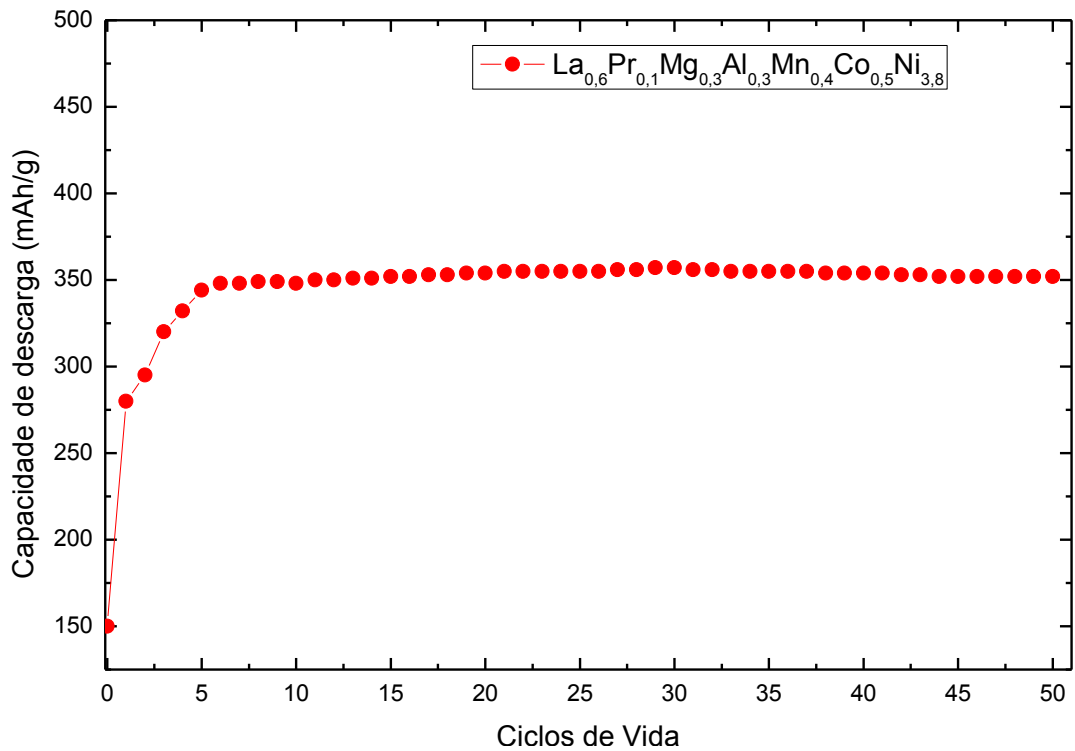


FIGURA 38 – Capacidade de descarga da liga $\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.

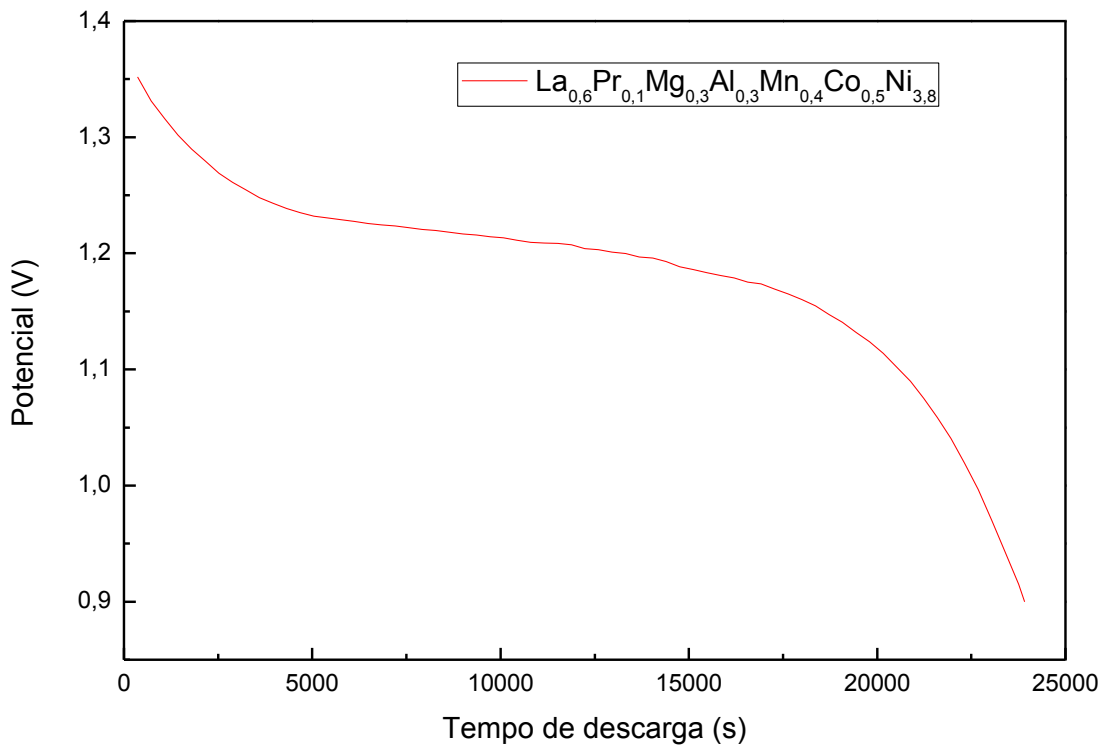


FIGURA 39 - Curva de potencial da descarga para a capacidade de descarga máxima da liga $\text{La}_{0,6}\text{Pr}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.

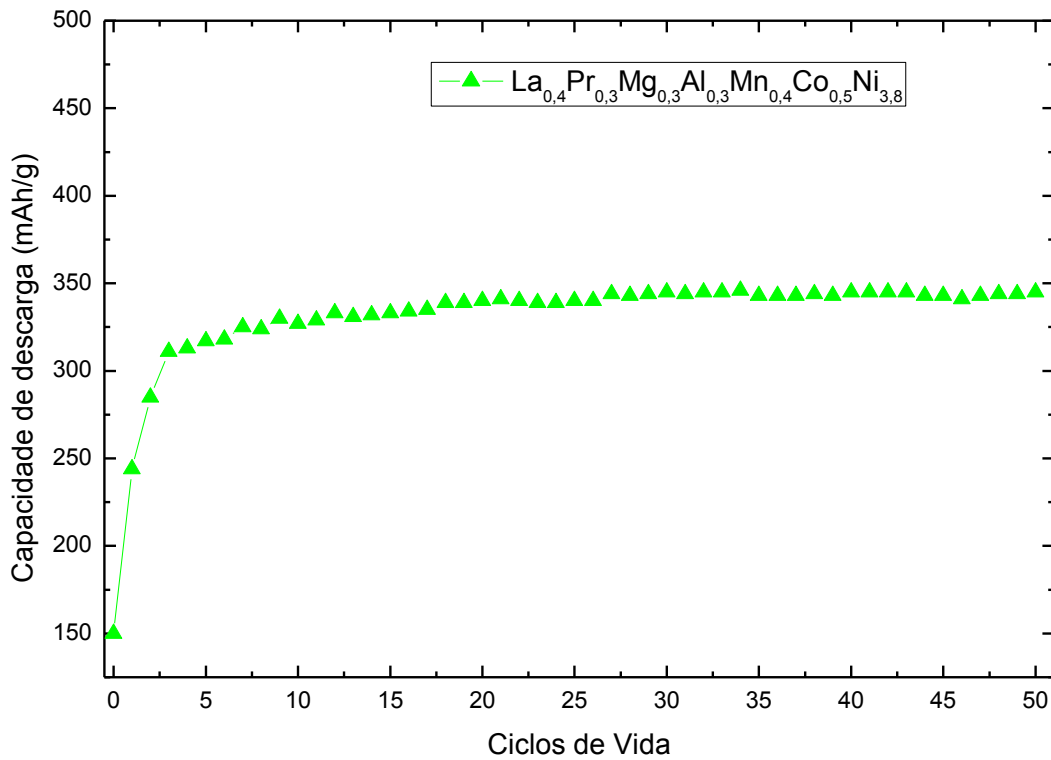


FIGURA 40 – Capacidade de descarga da liga $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.

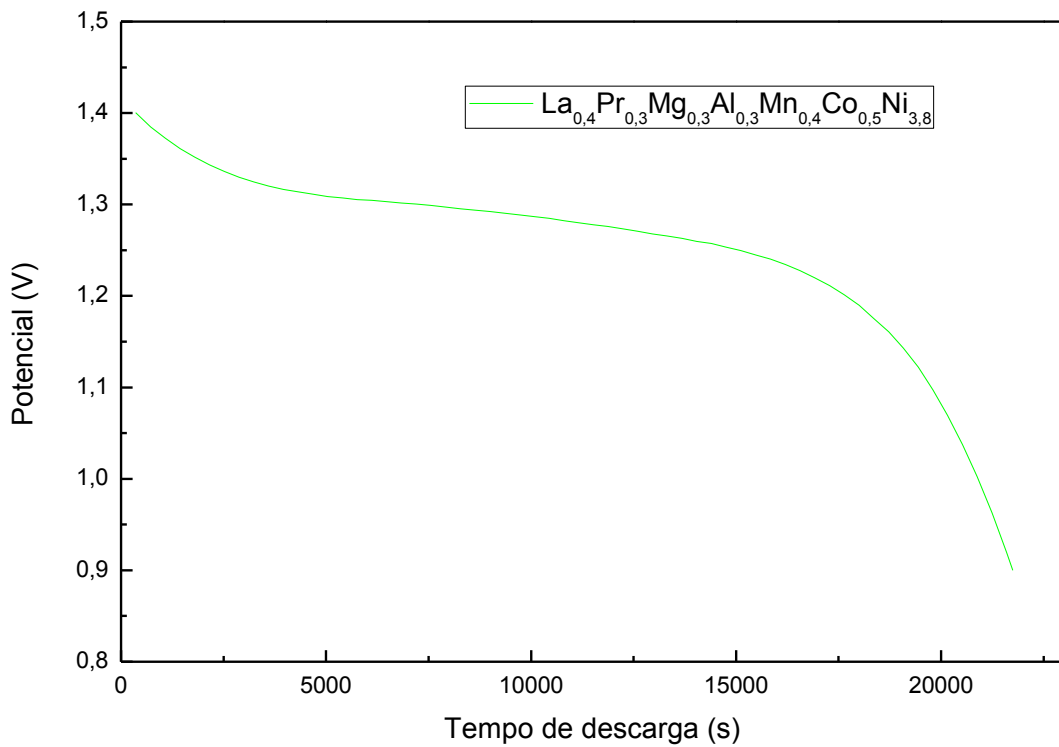


FIGURA 41- Curva de potencial da descarga para a capacidade de descarga máxima da liga $\text{La}_{0,4}\text{Pr}_{0,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.

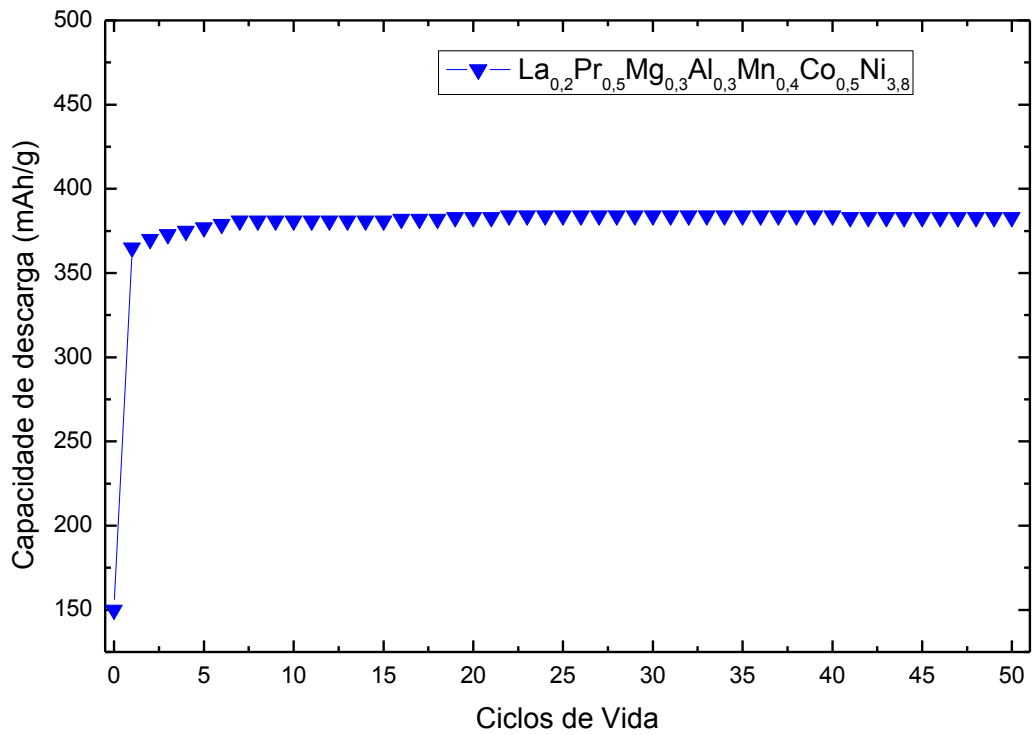


FIGURA 42 – Capacidade de descarga da liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.

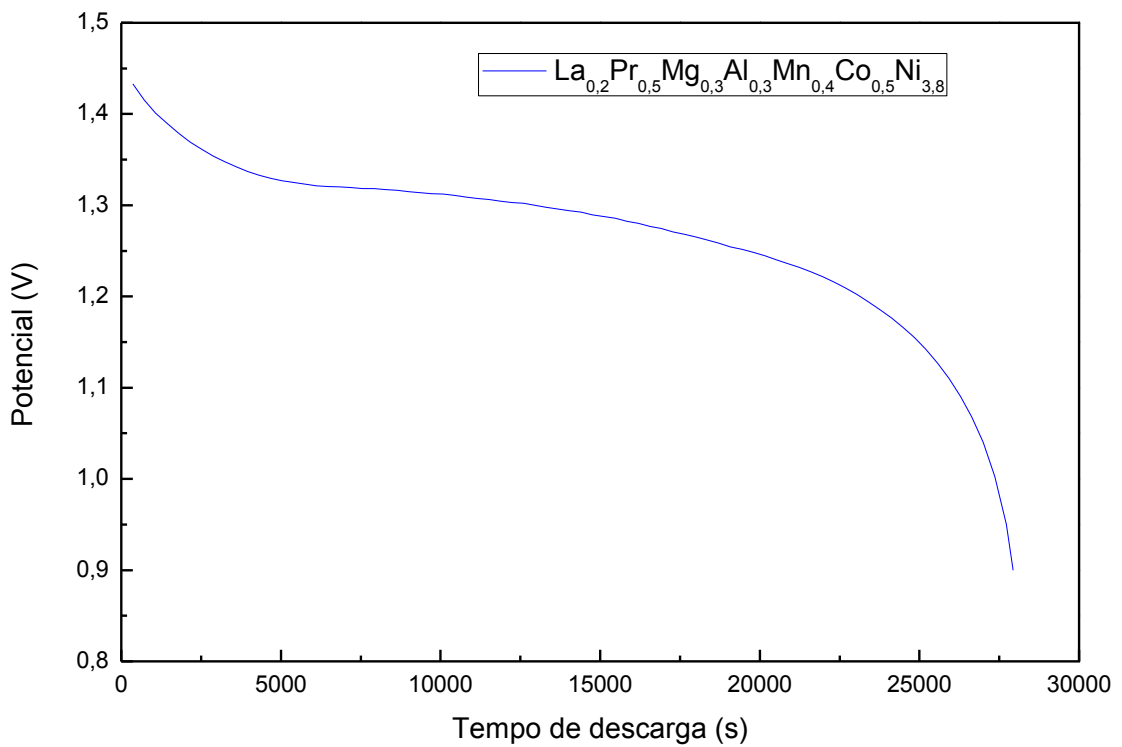


FIGURA 43- Curva de potencial da descarga para a capacidade de descarga máxima da liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.

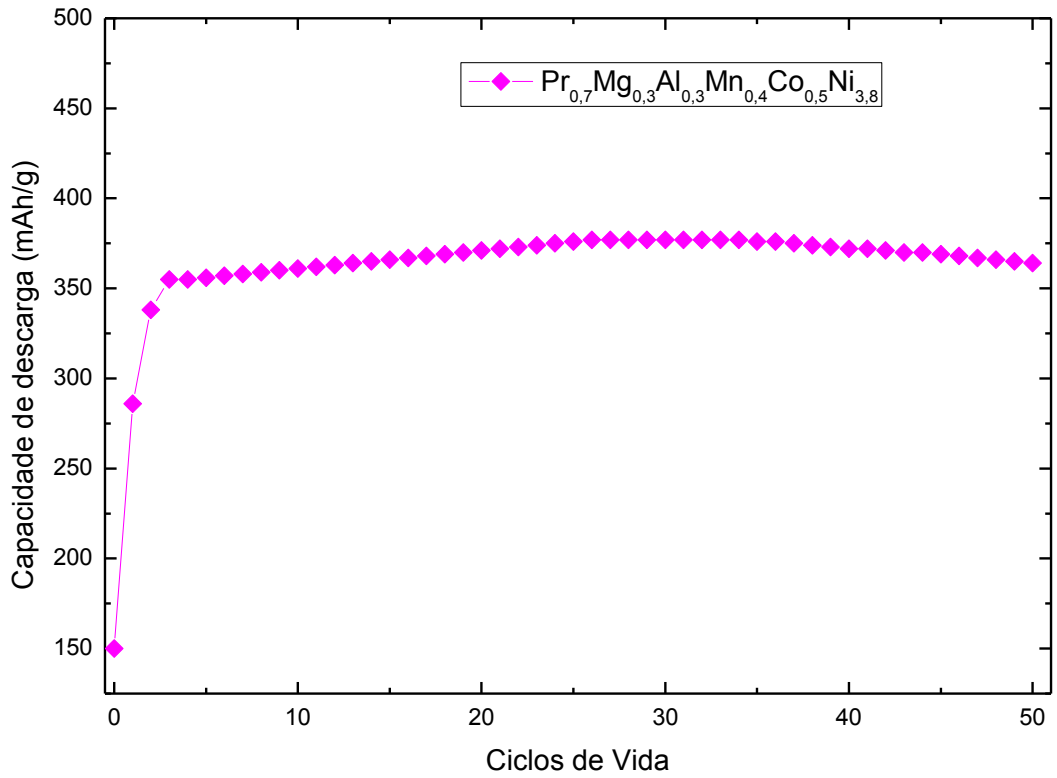


FIGURA 44 – Capacidade de descarga da liga $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.

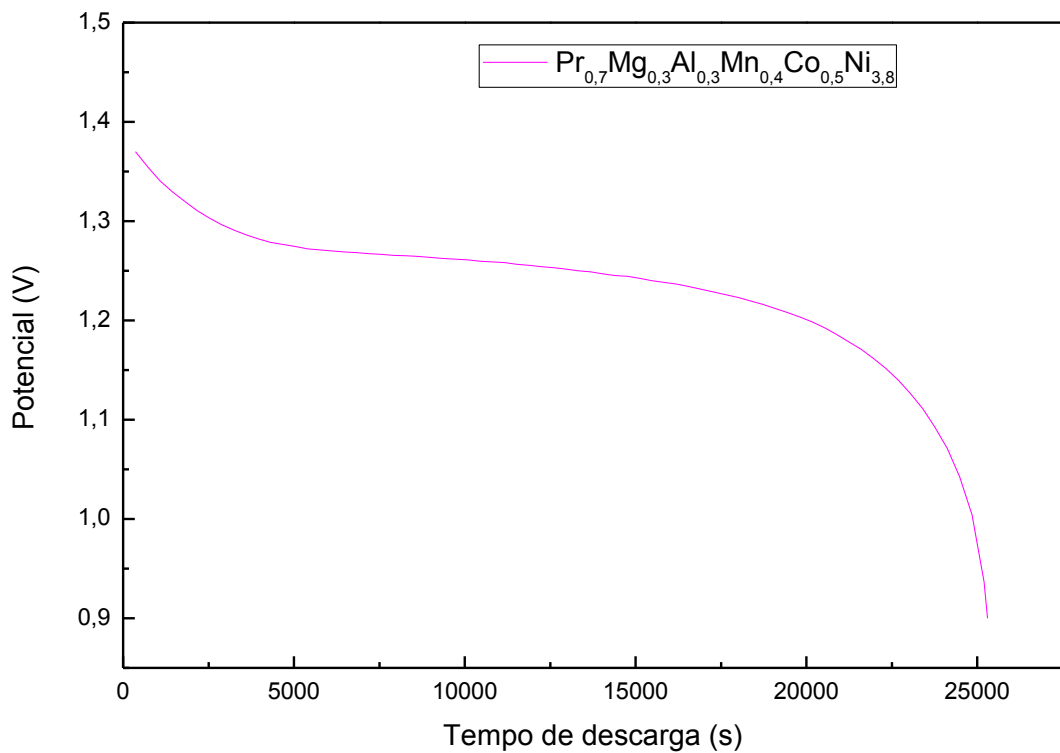


FIGURA 45- Curva de potencial da descarga para a capacidade de descarga máxima da liga $\text{Pr}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$.

Na FIG. 46 apresenta a comparação das curvas da capacidade de descarga e estabilidade cíclica em função do número de ciclos para as ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$).

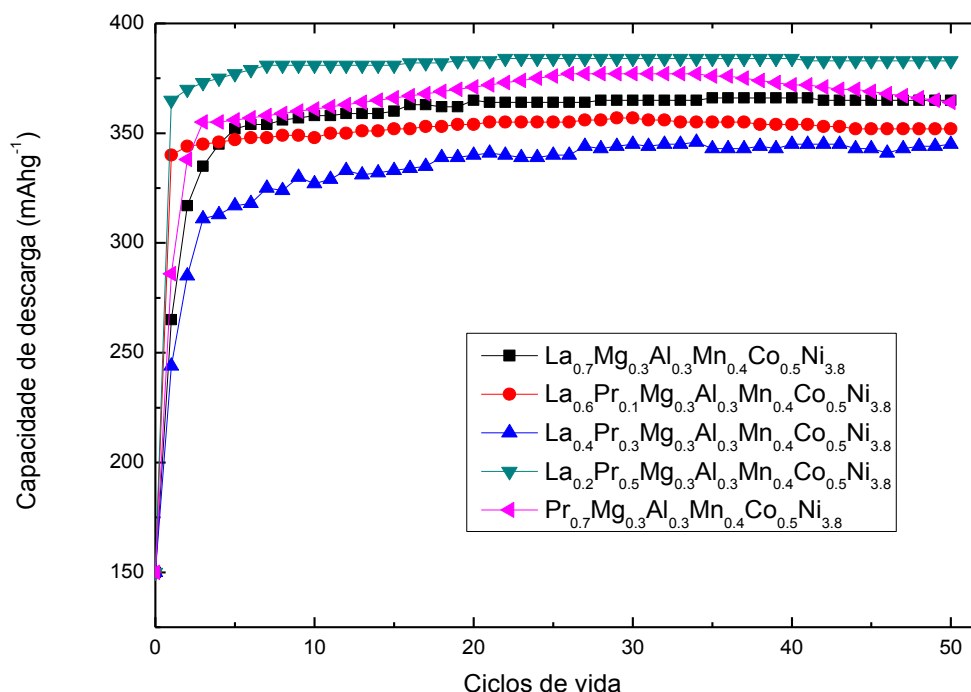


FIGURA 46 – Capacidade de descarga das ligas $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,7$).

Como observado a capacidade de descarga das baterias, para as composições $\text{La}_{0,7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0$ a $0,3$), diminui conforme relatado na literatura. [33 - 35]

A liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ apresentou a maior capacidade de descarga, de 386 mAhg^{-1} comparado com as demais ligas. A fase $(\text{La,Pr})\text{Mg}_2(\text{Al,Mn,Co,Ni})_9$ em maior quantidade (TAB. 9), provavelmente, é a responsável pela maior capacidade de descarga apresentada por esta liga. [24,25]

A FIG. 47 apresenta a variação do teor de Pr em relação a capacidade de descarga máxima. A curva da capacidade máxima de descarga do material tem o mesmo comportamento para baixo teor de Pr. A maior capacidade de descarga apresentada pelas ligas com altos teores de praseodímio, provavelmente, está

relacionado com a maior presença da fase $(La,Pr)Mg_2(Al,Mn,Co,Ni)_9$, conforme foi apresentado anteriormente.

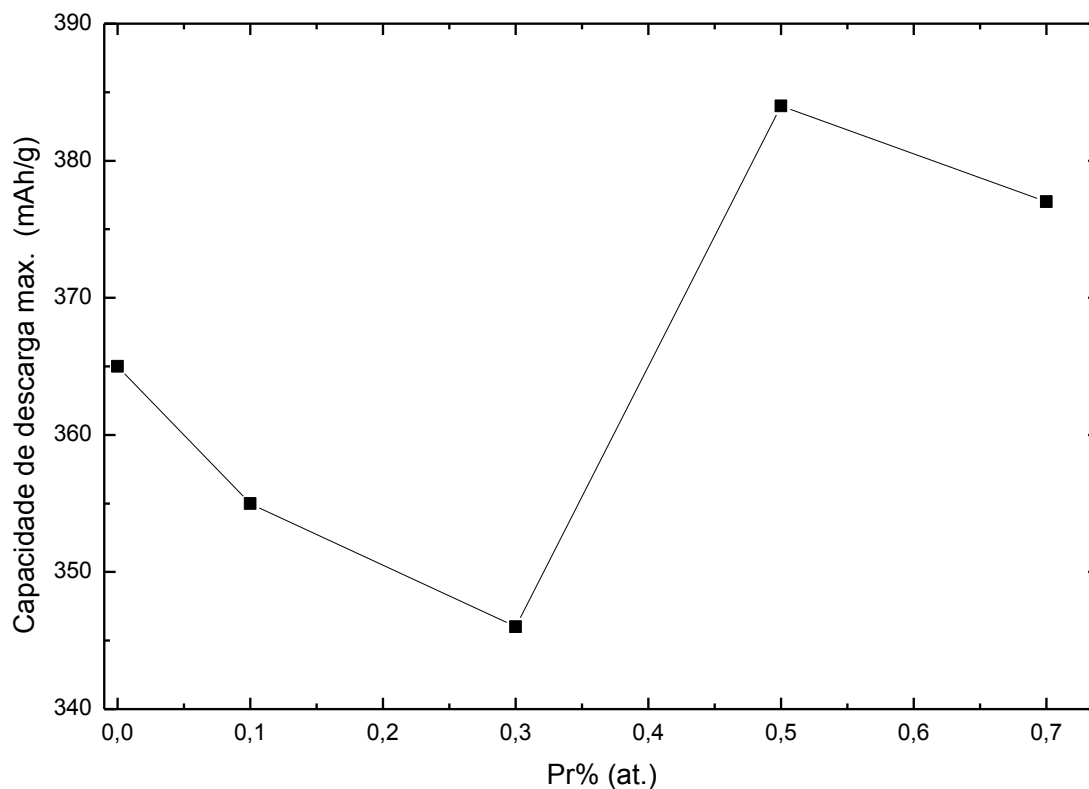


FIGURA 47 – Capacidade de descarga máxima versus aumento percentual de praseodímio atômico nas ligas.

A FIG. 48 apresenta a curva da capacidade de descarga para a liga $La_{0,2}Pr_{0,5}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$, verificando a estabilidade cíclica até 150° ciclo. Na TAB. 12 está mostrada a variação da capacidade de descarga e a porcentagem de eficiência para a liga $La_{0,2}Pr_{0,5}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$.

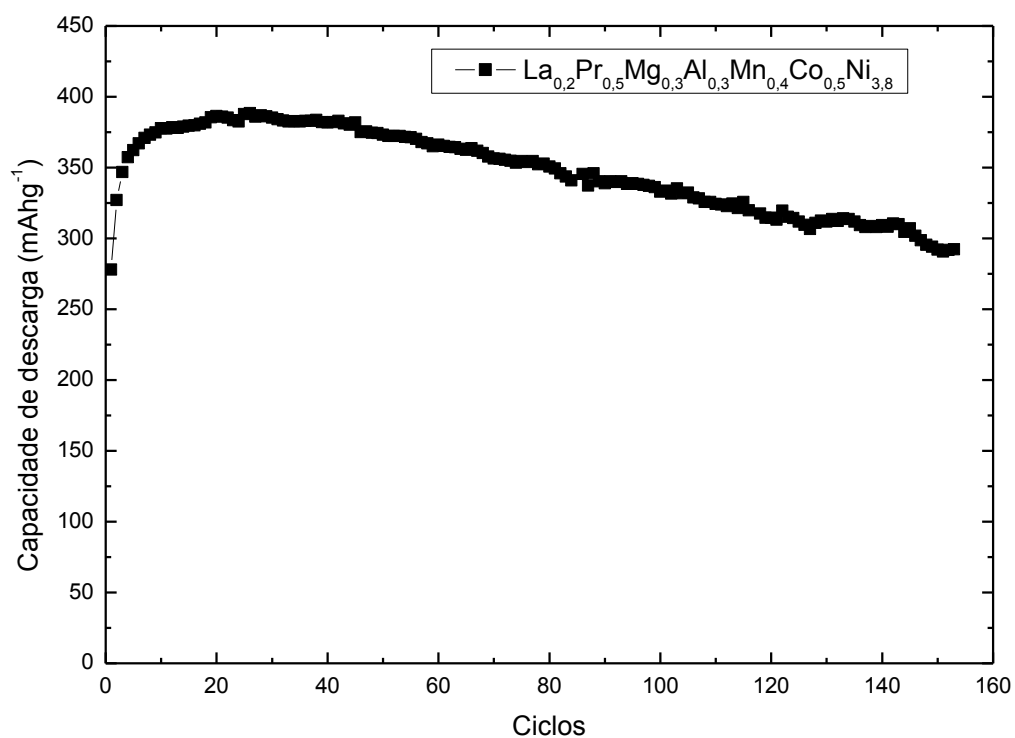


FIGURA 48 – Capacidade de descarga da liga La_{0,2}Pr_{0,5}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8} para 150 ciclos.

TABELA 12 – Variação da capacidade de descarga e a eficiência para a liga La_{0,2}Pr_{0,5}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}.

Ciclo	Capacidade de descarga (mAhg ⁻¹)	Eficiência (%)
1	150	38,64
25	385	99,87
50	371	96,11
75	352	91,31
100	331	85,72
125	310	80,32
150	290	75,21

A queda da eficiência para está liga foi de 25% após 150° ciclo.

6 – CONCLUSÕES

Para as ligas com altos teores de Pr (0,3 e 07 % at.) foi observada a fase $\text{Mg}(\text{AlMnCoNi})_2$ enquanto que a liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ não foi detectada nesta fase, indicando melhor homogeneidade na sua microestrutura.

Com o aumento da substituição do La pelo Pr a capacidade de absorção do hidrogênio diminui, para as condições de baixa e alta pressão.

A absorção de hidrogênio pelas ligas ocorre preferencialmente na fase $(\text{La,Pr})(\text{Al,Mn,Co,Ni})_5$.

Com o aumento da substituição do La pelo Pr aumenta a fração volumétrica da fase $(\text{La,Pr})\text{Mg}_2(\text{Al,Mn,Co,Ni})_9$ para as ligas no estado bruto de fusão.

A melhor capacidade de descarga (386 mAhg^{-1}) foi obtida para liga $\text{La}_{0,2}\text{Pr}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$, provavelmente, devido a maior presença da fase $(\text{La,Pr})\text{Mg}_2(\text{Al,Mn,Co,Ni})_9$.

Com o aumento do teor de Pr até 0,3 % at. a capacidade de descarga das baterias diminui, enquanto que, para altos teores de Pr aumentou.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LINDEN, D.; Handbook of Batteries. Mc Graw-Hill, Inc, 1995.
- [2] RUIZ, F.C., CASTRO, E.B., REAL, S.G., PERETTI, H.A., VISINTIN, A., TRIACA, W.E.; Electrochemical characterization of AB₂ alloys used for negative electrodes in Ni/MH batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33 p.3576–3580, 2008.
- [3] DHAR, S.K; OVSHINSKY, S.R.; GIFFORD, P.R.; CORRIGAN, D. A.. FETCENKO, M.A.; VENKATESAN, S; Nickel-metal hydride batteries technology for consumer and electric vehicle batteries – a review and up-date. *Journal of Power Sources*, v.65, p.1-7, 1997.
- [4] ZHANG, P.; YOKOYAMA, T.; ITABASHI, O.; WAKUI, Y.; SUZUKI, T. M.; INOUE, K.;. Recovery of metal values from spent nickel–metal hydride rechargeable batteries. *Journal of Power Sources.*, v.77, p.166-122, 1999.
- [5] WINTER, M.; BRODD, R. J.; Chemical Reviews, What are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors ?, *American Chemical Society*, v. 104, n° 10, p. 4245-4269, 2004.
- [6] SILVA, BRUNO OLIVEIRA; CÂMARA, SÍLVIO CARRIELO; AFONSO, JÚLIO CARLOS; Série Histórica da Composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009, *Química Nova*, v. 34, n°. 5, 812-818, 2011.
- [7] STOCK, J. T.; From the volta-electrometer to the electronic coulometer; *Journal of Chemical Education*, v.70, p.576, 1993.
- [8] BRODD, R. J.; BULLOCK, K. R.; LEISING, R. A.; MIDDAUGH, R. L.; MILLER, J. R.; TAKEUCHI, E.; Batteries, 1977 to 2002; *Journal of the Electrochemical Society*, v. 151 p. 3 pp. K1-K11, 2004.

- [9] GENG, M.; HAN, J.; FENG, F.; NORTHWOOD, D. O.; Electrochemical measurements of a metal hydride electrode for the Ni/MH battery. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v.25, p.203-210, 2000.
- [10] BUCHMANN, I.; Batteries in a Portable World. Cadex Electronics Inc, Cap.2 Battery Chemistries. p.2, 2001.
- [11] BESENHARD, J.O.; Handbook of Battery Materials, 1st ed., Wiley–VCH, 1999.
- [12] GENG, M.; NORTHWOOD, D.O.; Development of advanced rechargeable Ni/MH and Ni/Zn batteries. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v.23, p.633-636, 2003.
- [13] SOUZA, E. C.; Propriedades Estruturais e eletroquímicas de ligas de hidreto metálico processadas por moagem de alta energia. Tese (Doutorado) – Universidade de São Carlos, 2006.
- [14] FURUKAWA., N; Development and commercialization of nickel-metal hydride secondary batteries. ***Journal of Power Sources***, v. 51, p. 45-59, 1994.
- [15] AMBROSIO, R. C.; TICIANELLI, E. A.; Baterias de níquel-hidreto metálico, uma alternativa para as baterias de níquel-cádmio. ***Química Nova***, v. 24, p. 2, 2001.
- [16] PAN, H.; MA, J.; WANG, C.; CHEN, S.; WANG, X.; CHENG, C.; Studies on the electrochemical properties of $MNi_{4.3-x}Co_xAl_{0.7}$ hydride electrodes. ***Journal Alloys Compounds***, v. 49, p. 927, 2001.
- [17] WILLEMS, J.; BUSCHOW, K.; From permanent magnets to rechargeable hydride electrodes. ***Journal Less Common Metals***, v. 129, p. 13-30, 1987.
- [18] VUCHT, J. H. N. V.; KUJIPERS, F.A.; BRUNING, H.C.A.M.; ***Philips Res. Repts.***, v. 25 p. 133,1970.
- [19] CUEVAS, F.; JOUBERT, J.M.; LATROCHE, M.; PERCHERON-GUÉGAN, A.; Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries. ***Applied Physics A Materials Science & Processing***, v. 72, p. 225-238, 2001.

- [20] CHENG, L. F.; WANG, Y.X.; PU, Z. H.; ZHANG, X. G.; HE, D. H.; Microstructure electrochemical investigations of $\text{La}_{0.76-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.24}\text{Ni}_{3.15}\text{Co}_{0.245}\text{Al}_{0.105}$ ($x=0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) hydrogen storage alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 8073-8078, 2009.
- [21] KIM, D. M.; JEON, S.W.; LEE, J.Y.; A study of the development of capacity and high performance Zr-Ti-Mn-v-Ni hydrogen storage alloy for Ni-MH rechargeable batteries. *Journal of Alloys Compounds*, v. 279, p. 209-214, 1998.
- [22] MA, S.; GAO, M.; LI, R.; PAN, H.; LEI, Y.; A study on the structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}$ ($x=0.0-3.0$) hydrogen storage alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 457, p. 457-464, 2008.
- [23] LIU, Y.; CAO, Y.; HUANG, L.; GAO, M.; PAN, H.; Review Rare earth-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, v.509, p. 675-686, 2011.
- [24] LIAO, B.; LEI, Y.Q.; CHEN, L. X.; PAN, H. G.; WANG, Q. D.; The electrochemical properties of $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ ($x=1,0-2,0$) hydrogen storage alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 356-357, p. 746-749, 2003.
- [25] LIAO, B.; LEI, Y.Q.; CHEN, L. X.; PAN, H. G.; WANG, Q. D.; Effect of the La/Mg ratio on the structure and electrochemical properties of $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ ($x=1.6-2.2$) hydrogen storage electrode alloys for nickel-metal hydride batteries. *Journal of Power Sources*, v. 129, p. 358-367, 2004.
- [26] DONG, X.P.; LU, F.X.; ZHANG, Y.H.; YANG, L.Y.; WANG, X.L.; Effect of La/Mg on the structure and electrochemical performance of La-Mg-Ni system hydrogen storage electrode alloy. *Mater. Chem. Phys.*, v. 108, p. 251-256, 2008.

- [27] YASUOKA, S.; MAGARI, Y.; MURATA, T.; TANAKA, T.; ISHIDA, J.; NAKAMURA, H.; NOHMA, T.; KIHARA, M.; BABA, Y.; TERAOKA, H.; Development of high-capacity nickel-metal hydride batteries using superlattice hydrogen-absorbing alloys. ***Journal of Power Sources.***, v. 156, p. 662-666, 2006.
- [28] PAN, H.G.; JIN, Q.W.; GAO, M.X.; LIU, Y.F.; LI, R.; LU, G.L.; LEI, Y.Q.; Effect of the cerium content on the structural and electrochemical properties of the $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.875}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.525}$ ($x=0-0.5$) hydrogen storage alloy. ***Journal Alloys Compounds.***, v. 373, p. 237-245, 2004.
- [29] ZHANG, X.B.; SUN, D.Z.; YIN, W.Y.; CHAI, Y.J.; ZHAO, M.S.; Effect of La/Ce ratio on the structure and electrochemical characteristics of $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{0.5}$ ($x = 0.1-0.5$) hydrogen storage alloys. ***Electrochimica Acta.***, v. 50, p. 1957-1964, 2005.
- [30] PAN, H.; LIU, Y.; GAO, M.; LEI, Y.; WANG, Q.; Electrochemical properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.6-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75}\text{Al}_x$ ($x = 0-0.5$) hydrogen storage alloy electrodes, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 152 p. A326-A332, 2005.
- [31] PAN, H.; CHEN, N.; LEI, Y.; WANG, Q.; Effects of annealing temperature and the electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{2.45}$ hydrogen storage alloy. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 397, p. 306-312, Hangzhou, China, 2005.
- [32] KOHNO, T.; YOSHIDA, H.; KAWASHIMA, F.; INABA, T.; SAKAI, I.; YAMAMOTO, M.; KANDA, M.; Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$. ***Journal Alloys Compounds***, v. 311, p. L5, 2000.
- [33] PAN, H.; MA, S.; SHEN, J.; TAN, J.; DENG, J.; GAO, M.; Effect of the substitution of PR for LA on the microstructure and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.45}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.2}$ ($x=0.0-0.3$) hydrogen storage electrode alloys. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 32 p. 2949-2956, 2007.
- [34] ZHANG, Y.; REN, H.; LI, B.; GUO, S.; WANG, Q.; WANG, X.; Structures and electrochemical hydrogen storage behaviours of $\text{La}_{0.75-x}\text{Pr}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.2}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}$

($x=0-0.4$) alloys prepared by melt spinning. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 6335-6342, 2009.

[35] HUIZHONG, Y.; FANQING, K.; WEI, X.; BAOQUAN, L.; JIN, L.; Effect of praseodymium substitution for lanthanum on structure and properties of $\text{La}_{0.65-x}\text{Pr}_x\text{Nd}_{0.12}\text{Mg}_{0.23}\text{Ni}_{3.4}\text{Al}_{0.1}$ ($x=0.00-0.20$) hydrogen storage alloys. *Journal of rare earths*, v. 27, n.2, p. 244-249, 2009.

[36] JAIN, I.P.; LAL, C.; JAIN, A.; Hydrogen Storage in Mg: A most promising material. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 5133-5144, 2010.

[37] LIU, Y.; PAN, H.; GAO, M.; LEI, Y.; WANG, Q.; Function of Al on the cycling behavior of the La-Mg-Ni-Co-type alloy electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 124-133, 2008.

[38] KADIR, K.; SAKAI, T.; UEHARA, I.; Structural investigation and hydrogen capacity of LaMg_2Ni_9 and $(\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35})(\text{Mg}_{1.32}\text{Ca}_{0.68})\text{Ni}_9$: new phases in the AB_2C_9 type structure. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 302, p. 112-117, 2000.

[39] KADIR, K.; SAKAI, T.; UEHARA, I.; Structural investigation and hydrogen capacity of YMg_2Ni_9 and $(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{MgCa})\text{Ni}_9$: new phases in the AB_2C_9 system isostructural LaMg_2Ni . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 287, p. 264-270, 1999.

[40] SOUZA, E. C.; TICIANELLI, E. A.; Effect of Partial Substitution of Nickel by Tin, Aluminum, Manganese and Palladium on the Properties of LaNi_5 -Type Metal Hydride Alloys, *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 14, n. 4, p. 544-550, 2003.

[41] 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, p. 1425–1430, 2006.

[42] OESTERRICHER, H.; BITTNER, H.; Hydride formation in $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_2$. *Journal of the Less Common Metals*, v. 13, p. 339-344, 1980.

- [43] ZHANG, A.; HAN, S.; LI, Y.; JING, T.; Electrochemical properties of $Mg_{1-x}Mg_xNi_{3.0}Mn_{0.10}Co_{0.55}Al_{0.10}$ ($x=0,05-0,30$) hydrogen storage alloys. ***Journal of Power Sources.***, v. 431, p. 208-211, 2007.
- [44] HAN, S.; LEE, J. ZUTTEL, A.; SCLAPBACH, L.; Effects of Ti on the cycle life of amorphous MgNi-based alloy prepared by ball milling. ***Journal of Alloys Compounds.***, v. 306, p. 219-226, 2000.
- [45] LIU, J.; YUAN, H.; CAO, J.; WANG, Y.; Effect of Ti-Al substitution on the electrochemical properties of amorphous MgNi-base secondary hydride electrodes. ***Journal of Alloys Compounds.***, v. 392, p. 300-305, 2005.
- [46] ROUE, L.; RONGEAT, C.; On the cycle life improvement of amorphous MgNi-based alloy for Ni-MH batteries. ***Journal of Alloys Compounds.***, v. 404-406, p. 679-681, 2005.
- [47] LIAO, B.; LEI, Y.Q.; CHEN, L. X.; LU, G.L.; PAN, H.G.; WANG, Q.D.; The effect of the Al substitution for Ni on the structure and electrochemical properties of AB₃-type $La_2Mg(Ni_{1-x}Al_x)_9$ ($x= 0-0,05$) alloys. ***Journal of Alloys and Compounds.***, v. 404-406, p. 665-668, 2005.
- [48] PAN, H.; LIU, Y.; GAO, M.; ZHU, Y.; LEI, Y.; WANG, Q.; An investigation on the structural and electrochemical properties of $La_{0.7}Mg_{0.3}(Ni_{0.85}Co_{0.15})_x$ ($x=3,15 -3,80$) hydrogen storage electrode alloys. ***Journal of Alloys and Compounds.***, v. 351, p. 228-234, 2003.
- [49] LIU, Y.; PAN, H.; GAO, M.; LI, R.; LEI, Y.; Effect of Co content on the structural and electrochemical properties of the $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4-x}Mn_{0.1}Co_x$ hydride alloys I. The structure and hydrogen storage. ***Journal of Alloys and Compounds.***, v. 376, p. 296-303, 2004.
- [50] LIU, Y.; PAN, H.; GAO, M.; LI, R.; LEI, Y.; Effect of Co content on the structural and electrochemical properties of the $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.4-x}Mn_{0.1}Co_x$ hydride

alloys II. Electrochemical properties *Journal of Alloys and Compounds*, v. 376, p. 304-313, 2004.

[51] LIU, Y.; PAN, H.; GAO, M.; ZHU, Y.; LEI, Y.; Hydrogen storage electrochemical properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.825-x}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_x$ hydrogen storage electrode alloys. *Journal of Alloys and Compounds.*, v. 365, p.246-252, 2004.

[52] ZHANG, X.B.; SUN, D.Z; YIN, W.Y.; CHAI, Y.J.; ZHAO, M.S.; Effect of Mn Content on the structure and electrochemical characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.975-x}\text{Co}_{0.525}\text{Mn}_x$ ($x=0-0,4$) hydrogen storage alloys *Electrochemical Acta.*, v. 50, p. 2911-2918, 2005.

[53] SCAPIN, M. A.; Aplicação de difração e fluorescência de raios X (WDXRF): Ensaio em Argilominerais, Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, 2003.

[54] FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J. J.; DUTRA, C. V.; GOMES, C. B.; Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas a Geologia. Ed. Edgard Blücher Ltda, 1984.

[55] MENDHAM, M.; RC DENNEY, R.; BARNES, J.; THOMAS, M. J. K.; VOGEL – Análise Química Quantitativa, Ed. LTC, 2002.

[56] CASINI, J. C. S.; Hidrogenação de Ligas à base de terras raras para Fabricação de eletrodos negativos de baterias de níquel-hidreto metálico, Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, BR. 2011.

[57] YU, C.Z.; YAN, G.J.; LAI, W.H.; DONG, Q.H.; A study of the main factors affecting Ni–MH battery activation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 293–295, p. 799–803, 1999.

[58] BANCZEK, E.P.; ZARPELON, L.M.C.; FARIA, R.N.; COSTA, I.; Corrosion resistance and microstructure characterization of rare-earth-transition metal–aluminum–magnesium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 479, p. 342-347, 2008.

[59] CASINI, J. C. S.; ZARPELON, L. M. C.; FERREIRA, E. A.; TAKIISHI, H.; FARIA, R. N.; Hydrogenation and discharge capacity of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{3.8}$ alloy for nickel-metal hydride batteries. ***Materials Science Forum.***, v.660-661, p. 128-132, 2010

[60] FERREIRA, E. A.; ZARPELON, L. M. C.; CASINI, J. C. S.; TAKIISHI, H.; FARIA, R. N.; The Effect of High Charging Rates Activation on the Specific Discharge Capacity and Efficiency of a Negative Electrode Based on a LaMgAlMnCoNi Alloy ***Materials Science Forum.***, v. 660-661, p. 133-138, 2010.

[61] ICDD/PDF2 - Powder Diffraction File, edit by W.F. McClune, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pa, 2003.

[62] ICSD Inorganic Crystal Structure Database - CD ROM, Release, 2003.