INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DO COBALTO POR ESTANHO E
COBRE NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS
EM LIGAS A BASE DE LaMgAlMnCoNi**

JULIO CESAR SERAFIM CASINI

Orientador:

Dr. Hidetoshi Takiishi

Co-Orientador:

Dr. Rubens Nunes de Faria

SÃO PAULO

2015

AOS MEUS FAMILIARES PELO
CARINHO, PRESENÇA E AUXÍLIO NOS
MOMENTOS MAIS NECESSITADOS.

AGRADECIMENTOS

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

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

A todos do Laboratório de Materiais Magnéticos pela amizade, companheirismo e incentivo na realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) pela oportunidade concedida.

A todos do instituto de semicondutores e materiais elétricos (ISEM) da Universidade de Wollongong – Austrália (UOW) pela orientação e amizade no período de doutorado sanduiche.

A CNPq pelo suporte financeiro (CNPq 472504/2010-0 e CNPq 471889/2013-0).

Ao programa Ciência sem Fronteiras (CNPq - SWE/CSF 237694/2012-3) pelo auxílio financeiro.

A todos de minha família pelo companheirismo.

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

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	I
AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	X
ABSTRACT	XI
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – PANORAMA ATUAL	2
1.2 – OBJETIVO	4
1.3 – MOTIVAÇÃO	4
1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	6
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1 – HIDRETOS METÁLICOS	8
2.2 – CINÉTICA DE FORMAÇÃO DOS HIDRETOS METÁLICO	12
2.2.1 – ISOTERMAS DE PRESSÃO-COMPOSIÇÃO-TEMPERATURA	14
2.2.2 – ATIVAÇÃO	19
2.3 – BATERIAS DE Ni-HM	21
2.4 – CORRELAÇÕES	23
2.5 – LIGAS DO TIPO AB ₅	24
2.6 – SUBSTITUIÇÕES EM LIGAS DO TIPO AB ₅	25
2.6.1 – EFEITO DO MANGANÊS	25
2.6.2 – EFEITO DO ALUMÍNIO	25
2.6.3 – EFEITO DO COBALTO	26
2.7 – COMPOSTOS BINÁRIOS DE SISTEMAS LA-Ni E MG-Ni E SEUS HIDRETOS	28
2.8 - COMPOSTO PSEUDOBINÁRIO (LA-MG)-Ni E SEUS HIDRETOS	35

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 – MATERIAIS	42
3.2 – COMPOSIÇÃO DAS LIGAS	42
3.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X	44
3.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	44
3.5 – HIDROGENAÇÃO	45
3.6 – FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS	47
3.6.3 – MONTAGEM DAS BATERIAS	51
3.6.4 – TESTES ELÉTRICOS	51
3.7 – ENSAIO DE CORROSÃO	54
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	56
4.2 – IDENTIFICAÇÃO DE FASES E MICROESTRUTURA	57
4.2.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X	57
4.2.1.1 – QUANTIFICAÇÃO	59
4.3 – ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO	78
4.4 – CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS	86
4.5 – CORROSÃO	98
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES FINAIS	102
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
PUBLICAÇÕES	105
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Diagrama de blocos esquemático das principais ligas e complexos que formam hidreto metálico _____	9
FIGURA 2 – Tabela periódica dos elementos, onde: em vermelho estão representados os elementos formadores de hidretos estáveis e em azul os elementos formadores de hidretos instáveis _____	9
FIGURA 3 – As seis etapas da absorção de hidrogênio em metais _____	12
FIGURA 4 – (a) Curvas Pressão-Composição-Temperatura para comportamento ideal com elevação da temperatura e (b) representação do decaimento logarítmico da pressão de equilíbrio de hidrogênio em função do inverso da temperatura (lei de Van't Hoff) _____	14
FIGURA 5 – Esquema de transição entre as fases α e β durante o processo de absorção e dessorção de hidrogênio em metais durante a carga e descarga de hidrogênio _____	17
FIGURA 6 – Representação esquemática de isotermas de absorção e dessorção, considerando amostra real _____	18
FIGURA 7 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando o processo de ativação no pó de LaNi_5 , em que: (a,b) após 1 ciclo e (b,d) após 5 ciclos _____	19
FIGURA 8 – Diagrama de funcionamento de uma bateria de Ni-HM _____	22
FIGURA 9 – Diagrama de fase do sistema La-Ni _____	29
FIGURA 10 – Posicionamento da fase $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ no diagrama de fase La-Ni _____	29
FIGURA 11 – Diagrama de fase do sistema Mg-Ni _____	33
FIGURA 12 – Seção isotérmica a 500°C do diagrama ternário do sistema La-Mg-Ni entre 0 até 66,7 at% de Ni _____	36
FIGURA 13 - Seção isotérmica a 500°C do diagrama ternário do sistema La-Mg-Ni entre 66,7 até 100 at% de Ni _____	36
FIGURA 14 – Estrutura do empilhamento $[\text{A}_2\text{B}_4]$. $[\text{AB}_5]$ _____	39
FIGURA 15 – Aparato de Sierverts. _____	45

FIGURA 16 – Isoterma de pressão-composição com as definições de H_f , S_f , Capacidade reversível e máxima	46
FIGURA 17 – Representação esquemática da montagem completa do eletrodo negativo	48
FIGURA 18 – Representação esquemática da montagem completa do eletrodo positivo	50
FIGURA 19 – Representação esquemática da montagem final das baterias de Ni-HM	51
FIGURA 20 – Equipamento de testes de baterias modelo CT2001A	53
FIGURA 21 – Difractogramas de raios X das ligas $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5-x}Sn_xNi_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$), no estado bruto de fusão	58
FIGURA 22 – Difractogramas de raios X das ligas $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Sn_{0,5-y}Cu_yNi_{3,8}$, no estado bruto de fusão	58
FIGURA 23 – Variação da fração das fases em função do aumento do teor de Sn nas ligas $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5-x}Sn_xNi_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$)	61
FIGURA 24 – Variação da fração das fases em função do aumento do teor de Cu nas ligas $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Sn_{0,5-y}Cu_yNi_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$)	62
FIGURA 25 – Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x	64
FIGURA 26 – Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,4}Sn_{0,1}Ni_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x	65
FIGURA 27 – Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,3}Sn_{0,2}Ni_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x	66
FIGURA 28 – Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,2}Sn_{0,3}Ni_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x	67
FIGURA 29 – Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Sn_{0,5}Ni_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x	68

FIGURA 30 – Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x	71
FIGURA 31 – Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x	72
FIGURA 32 – Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x	73
FIGURA 33 – Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x	74
FIGURA 34 – Micrografia da liga $\text{La}_{8,5}\text{Ni}_{76,5}\text{Mg}_{15,0}$ no estado bruto de fusão	77
FIGURA 35 - Isotermas de pressão-composição a temperatura de 30°C das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$), no estado bruto de fusão	78
FIGURA 36 – Correlações entre frações de fase com a capacidade máxima de absorção de hidrogênio e S_f das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$)	80
FIGURA 37 – Relação entre fator de histerese (H_f) e o volume da célula unitária da fase LaNi_5 para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$)	81
FIGURA 38 – Isotermas de pressão-composição a temperatura de 30°C das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$), no estado bruto de fusão	82
FIGURA 39 – Correlações entre frações de fase com a capacidade máxima de absorção de hidrogênio e S_f das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$)	83
FIGURA 40 – Relação entre fator de histerese (H_f) e o volume da célula unitária da fase LaNi_5 para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$)	84
FIGURA 41 – Ativação dos eletrodos fabricados com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$)	87
FIGURA 42 – Ativação dos eletrodos fabricado com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$)	87
FIGURA 43 – Variação da capacidade máxima de descarga em função do aumento do teor de Sn nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$)	88

FIGURA 44 – Variação da capacidade máxima de descarga em função do aumento do teor de Cu nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$)	88
FIGURA 45 – Relação entre capacidade máxima de descarga e teor da fração de fase LaNi_5 nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$)	90
FIGURA 46 – Relação entre capacidade máxima de descarga e teor da fração de fase LaNi_5 nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$)	90
FIGURA 47 – Relação entre a capacidade máxima de absorção de hidrogênio e a capacidade de descarga das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$)	91
FIGURA 48 – Relação entre a capacidade máxima de absorção de hidrogênio e a capacidade de descarga das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$)	91
FIGURA 49 – Perfis de descarga dos eletrodos negativos fabricados com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$)	93
FIGURA 50 – Perfis de descarga dos eletrodos negativos fabricados com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$)	93
FIGURA 51 – Estabilidade cíclica no centésimo ciclo ($C_{100}/C_{\max}$) dos eletrodos fabricados com as ligas: (a) $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$) e (b) $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$)	94
FIGURA 52 – Alta taxa de descarga dos eletrodos produzido com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$)	95
FIGURA 53 – Alta taxa de descarga dos eletrodos produzido com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$)	95
FIGURA 54 – HRD para densidades de corrente de 600 mA/g (HRD_{600}) e 1400 mA/g (HRD_{1400}) para os eletrodos fabricado com as ligas: (a) $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$) e (b) $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$)	96
FIGURA 55 – Curvas de polarização das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$ a $0,5$)	98
FIGURA 56 – Curvas de polarização das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$ a $0,5$)	100

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Preço comercial dos elementos puros atualizados em 06/03/2015	6
TABELA 2 – Capacidade de descarga teórica para diferentes tipos de ligas formadoras de hidreto metálico.	23
TABELA 3 – Temperatura, transformação e reação que ocorrem no diagrama do sistema La-Ni.	30
TABELA 4 – Grupo espacial e parâmetro de rede das fases do sistema La-Ni.	31
TABELA 5 – Propriedades de hidrogenação dos compostos do diagrama de fase do sistema La-Ni	32
TABELA 6 – Temperatura, transformação e reação que ocorrem no diagrama do sistema Mg-Ni	33
TABELA 7 – Grupo espacial e parâmetro de rede das fases do sistema Mg-Ni [58].	34
TABELA 8 – Propriedades de hidrogenação dos compostos do diagrama de fase do sistema Mg-Ni	35
TABELA 9 – Composição das fases do diagrama ternário do sistema La-Mg-Ni	37
TABELA 10 – Propriedades estruturais das principais fases do sistema La-Mg-Ni	38
TABELA 11 – Capacidade de absorção de hidrogênio das principais fases do diagrama de fase do sistema ternário La-Mg-Ni.	40
TABELA 12 – Descrição dos materiais químicos utilizados.	42
TABELA 13 – Porcentagem nominal em peso dos elementos, para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).	43
TABELA 14 – Porcentagem nominal em peso dos elementos, para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).	43
TABELA 15 – Lista de materiais para montagem do eletrodo negativo.	47
TABELA 16 – Lista de materiais para montagem do eletrodo positivo.	49
TABELA 17 – Porcentagem em peso obtida experimentalmente por ICP das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).	56
TABELA 18 – Porcentagem em peso obtida experimentalmente por ICP das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).	56

TABELA 19 – Parâmetros obtidos através do refinamento por Rietveld das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$). _____	59
TABELA 20 – Parâmetros obtidos através do refinamento por Rietveld das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$). _____	60
TABELA 21 – Composição química encontrada na fase LaNi_5 nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS. _____	69
TABELA 22 – Composição química encontrada na fase MgNi_2 nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS. _____	69
TABELA 23 – Composição química encontrada na fase LaNiSn nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS. _____	70
TABELA 24 – Composição química encontrada na fase $(\text{La},\text{Mg})\text{Ni}_3$ nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS. _____	70
TABELA 25 – Composição química encontrada na fase LaNi_5 nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS. _____	75
TABELA 26 – Composição química encontrada na fase MgNi_2 nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS. _____	75
TABELA 27 – Composição química encontrada na fase LaNiSn nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS. _____	76
TABELA 28 – Composição química encontrada na fase $(\text{La},\text{Mg})\text{Ni}_3$ nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS. _____	76
TABELA 29 – Capacidade máxima de absorção de hidrogênio, H_f e S_f das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$). _____	79
TABELA 30 – Capacidade máxima de absorção de hidrogênio, H_f e S_f das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$). _____	82
TABELA 31 – Potencial e corrente de corrosão para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$ a $0,5$). _____	99
TABELA 32 – Potencial e corrente de corrosão para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$ a $0,5$). _____	100

INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DO COBALTO POR ESTANHO E COBRE NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM LIGAS A BASE DE LaMgAlMnCoNi

JULIO CESAR SERAFIM CASINI

RESUMO

Neste trabalho, avaliou-se inicialmente o efeito da substituição de elementos em ligas à base de LaMgAlMnCoNi do tipo AB₅ com adição de estanho (Sn) e cobre (Cu) em substituição ao cobalto (Co), para utilização em ligas absorvedoras de hidrogênio e em eletrodos negativos de baterias de Ni-HM. Avaliou-se a influência desta substituição na microestrutura do material. Notou-se que o aumento da concentração de estanho promove a formação da fase LaNiSn nas ligas, bem como a diminuição das duas fases principais: LaNi₅ e (La,Mg)Ni₃. Adicionalmente, utilizou-se o refinamento de Rietveld para quantificar as fases em cada composição. Posteriormente, propôs-se um estudo da absorção de hidrogênio. Notou-se que a liga com cobalto apresentou a melhor capacidade de absorção de hidrogênio. Ademais, verificou-se o comportamento destas ligas na capacidade de descarga, estabilidade cíclica e na alta taxa de descarga de baterias de Ni-HM. A maior capacidade de descarga medida foi para a liga de cobalto, atingindo 337,1 mAh/g. Notou-se, posteriormente uma melhora na estabilidade cíclica das baterias com o aumento do teor de cobre. Além disso, observou-se que a alta taxa de descarga apresenta melhores valores com a adição de cobre na composição. Por fim, avaliou-se o efeito da susceptibilidade a corrosão. Notou-se que o estanho promove um aumento na resistência à corrosão das ligas em eletrólito alcalino.

INFLUENCE OF REPLACEMENT OF COBALT BY TIN AND COPPER ON MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF LaMgAlMnCoNi BASED ALLOYS

JULIO CESAR SERAFIM CASINI

ABSTRACT

In this work, it has firstly been evaluated the effect of tin (Sn) and copper (Cu) substituting cobalt (Co) in LaMgAlMnCoNi AB₅-type alloys for use in hydrogen storage materials and negative electrodes of Ni-MH batteries. The influence of this substitution on the microstructure of these materials has been evaluated. It could be noted that increasing the tin concentration promotes the formation of LaNiSn phase and decrease of two main phases of these alloys: LaNi₅ and (La,Mg)Ni₃. Additionally, the Rietveld refinement has been evaluated to quantify phases in each composition. Subsequently, it has been proposed a study of the hydrogen absorption in these alloys. It could be observed that the cobalt alloy showed the best hydrogen absorption capacity. Moreover, the behavior of these alloys has been investigated in the discharge capacity, cyclic stability and high rate dischargeability of Ni-MH batteries. The highest discharge capacity has been measured for cobalt alloy, reaching 337.1 mAh/g. It has been noted, further improvement in the cyclic stability batteries with increasing copper content in the alloys. Furthermore, it has been observed that the high rate dischargeability has better values with the addition of copper in the composition. Finally, it has been evaluated the effect of susceptibility to corrosion. It has been noted that tin promotes an increase in corrosion resistance of the alloys in an alkaline electrolyte.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Com o rápido desenvolvimento da economia global, a depleção dos combustíveis fósseis e o crescimento da poluição ambiental, houve uma urgente necessidade por pesquisas sobre fontes de energia eficiente, limpa e também novas tecnologias associadas à conversão e estocagem de energia. Nas demais aplicações, algumas das mais efetivas tecnologias para conversão e estocagem de energia são baterias, células a combustível e supercapacitores.

A redução da emissão de carbono nos meios de transporte é um dos grandes desafios da indústria automotiva devido a alguns fatores, dentre eles estão: a poluição causada por veículos com motor a combustão, a emissão de gases e de partículas que aumentam o efeito estufa e afetam não apenas o clima, mas também a saúde dos seres humanos, a redução do petróleo e o crescimento populacional.

O setor de transporte atualmente é responsável por aproximadamente 13,1% das emissões de gases que aumentam o efeito estufa (5 bilhões de toneladas CO₂ por ano) [1]. Atualmente há cerca de 1 bilhão de automóveis no mundo [2] e segundo o anuário do departamento nacional de trânsito (DENATRAN), através do sistema de registro nacional de veículos automotores, a frota brasileira passou de cerca de 20 para 40 milhões de automóveis em um período no período de 2000 a 2012 [3].

A indústria automobilística é, portanto, uma das maiores forças econômicas no mundo, empregando cerca de 10 milhões de pessoas [1]. Como consequência, o grande número de automóveis em uso continua causando a série de questões anteriormente citadas em nossa sociedade. Os principais desenvolvimentos em baterias estão, portanto, voltados para aplicação automotiva. Sistemas de estocagem de energia requerem baterias com alto desempenho quanto à estabilidade de ciclos e vida útil. Os dois principais tipos de baterias aplicados em automóveis são as de níquel hidreto metálico (Ni-HM) e íons de lítio (íon-Li).

Na grande maioria dos casos as baterias de Ni-HM são utilizadas como fonte de energia secundária em automóveis híbridos (*“Hybrid Electrical Vehicles – HEVs”*). No caso das baterias de íon-Li, são aplicáveis como fontes de energia primária em veículos elétricos (*“Electrical Vehicles – EVs”*), que utilizam apenas o motor elétrico alimentado por uma bateria (Nissan Leaf e Mitsubishi iMeiv) [4 - 5].

A aplicação mais bem sucedida dos hidretos é como material ativo de eletrodos negativos de uma bateria de Ni-HM. O ânodo, portanto, é composto principalmente de ligas metálicas absorvedoras de hidrogênio.

O uso deste tipo de ligas metálicas para esta aplicação está em constante estudo. O principal foco é a substituição estequiométrica de elementos em ligas do tipo AB₅ (LaNi₅), pois pequenas mudanças na composição das ligas alteram consideravelmente a microestrutura do material, a capacidade de armazenamento de hidrogênio, resistência à corrosão, a cinética de transferência de elétrons, etc.

Estudos de baterias recarregáveis de níquel hidreto metálico são vastos e as pesquisas se dividem em: materiais para ânodo, cátodo, eletrólito, aditivos; separadores e o projeto da célula. Neste trabalho de doutorado propõe-se, como foco principal, estudar ligas à base de LaMgAlMnCoNi, do tipo AB₅, com adição de estanho (Sn) e cobre (Cu) em substituição ao cobalto (Co), para utilização em ligas absorvedoras de hidrogênio e em eletrodos negativos de baterias de Ni-HM. Com isso, inicialmente foi realizado a substituição do Sn ao Co obtendo as composições La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5-x}Sn_xNi_{3,8} (x = 0,0 até 0,5) e, posteriormente substituindo o Sn por Cu, obtendo as composições La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Sn_{0,5-y}Cu_yNi_{3,8} (y = 0,0 até 0,5).

1.1 – Panorama Atual

A humanidade tem muito a explorar os recursos energéticos renováveis a fim de atender os principais desafios energéticos. No entanto, as principais fontes de energias limpas, como a eólica e solar, podem não atender a demanda durante longo tempo, ou seja, a produção de energia não contínua pode não ser suficiente para as intensas atividades humanas. Utilizando o hidrogênio como vetor de energia primário, a energia pode ser armazenada de forma segura e

eficiente. Quando necessário, a energia armazenada transforma-se em energia elétrica, podendo adequá-las para uma grande variedade de aplicações: desde a produção em grande escala para veículos de transporte até pequenos dispositivos de consumo, como telefones celulares e computadores portáteis [6].

A eletrólise é uma maneira muito tradicional para produzir hidrogênio. A eletricidade necessária pode vir de fontes eólica, solar, hídrica e geotérmica. A energia solar também pode ser utilizada para produzir hidrogênio por meio de eletrólise da água, utilizando células solares, ou por separação da água fotocatalítica. Atualmente, todas essas tecnologias ainda enfrentam seus respectivos conjuntos de desafios e melhorias substanciais em termos de eficiência e custos operacionais [6].

Os motores de combustão e células a combustível são os dois principais meios de liberar a energia armazenada em hidrogênio. Em 2007, a União Europeia apresentou o desenvolvimento motor de combustão a hidrogênio, que apresentou vantagens claras sobre outros sistemas de propulsão, em termos de desempenho e custos [7]. Células a combustível podem converter a energia química armazenada por hidrogênio em energia elétrica com alta eficiência e baixa poluição. O tamanho da célula de combustível pode ser variado para atender às necessidades de energia, aplicações e de fabricação. Existem muitos programas de demonstração de célula a combustível de hidrogênio em todo o mundo, tais como ônibus e carros movidos por célula a combustível [8].

A flexibilidade da utilização do hidrogênio como vetor de energia requer meios de armazenamento eficientes e seguros. Em termos gerais, o armazenamento de hidrogênio precisa atender a dois tipos de requisitos de saída de energia. O primeiro é para aplicações estacionárias, tais como aquecimento ou geração de energia elétrica residencial, e algumas aplicações específicas em indústrias. Este tipo de aplicação requer um método de armazenamento que se adapte a operação em diferentes faixas de temperatura e de pressão. O segundo requisito está relacionado a aplicativos móveis, tais como dispositivos portáteis e de transporte, que precisam de um método de armazenamento com alta densidade de volume de hidrogênio.

Transporte, por exemplo, requer armazenamento com o mínimo de espaço no veículo e que tenha suficiente abastecimento de hidrogênio para

permitir boa autonomia, bem como taxas de liberação de hidrogênio a temperatura ambiente suficientes para alimentar as células a combustível. Em suma, um sistema de armazenamento de hidrogênio deve possuir alta capacidade de armazenamento, cinética rápida, transferência de calor eficaz, ciclo de vida longo, de alta resistência mecânica e durabilidade, segurança em condições de utilização normal.

Tratando-se da aplicação de ligas absorvedoras de hidrogênio, as baterias de níquel hidreto metálico, obtiveram baixa reputação desde a entrada das baterias de Lítio no mercado mundial. Todavia esse tipo de bateria ainda está em estudo para algumas aplicações específicas.

Ao contrário das aplicações de consumo, no qual há a necessidade de baterias mais compactas com altas densidades de energia como *smartphones* e *ultrabooks*, as baterias de Ni-HM tem sido substituída completamente pelas de lítio. Além disso, as baterias de Ni-HM ainda têm destaque em aplicação automotiva, na qual é utilizada para alimentar o motor elétrico de veículos elétricos híbridos. Atualmente esse tipo de aplicação completou 10 anos. A grande vantagem desta aplicação é a faixa de temperatura de operação (-30 °C a + 75 °C) o que a torna interessante para aplicação automotiva.

1.2 – Objetivo

Analisar a influência do estanho (Sn) e cobre (Cu) nas ligas a base de LaMgAlMnCoNi, em substituição ao cobalto (Co), considerando a aplicação como ligas absorvedoras de hidrogênio e eletrodos negativos de baterias de níquel hidreto metálico (Ni-HM).

1.3 – Motivação

As ligas absorvedoras de hidrogênio do tipo LaNi_5 (AB_5) são capazes de absorver consideráveis quantidade de hidrogênio formando o hidreto LaNi_5H_6 . Por exemplo, o metro cubico do hidreto metálico LaNi_5H_6 contém 88kg de hidrogênio e o mesmo volume de hidrogênio liquido contém apenas 71 kg. A principal vantagem do uso deste tipo de liga é de que o hidrogênio pode ser

absorvido rapidamente em temperatura ambiente, e por sua vez também é capaz de liberar o hidrogênio por aquecimento a temperaturas entre 50°C a 100°C [9].

A grande desvantagem são os elevados preços das terras raras, em especial do lantânio (La). Com isso opta-se pela troca desse elemento pelo *mischmetal* (Mm), composto de terras raras com La, Pr, Ce e Nd sob variadas porcentagens. Esta troca pode afetar as características de absorção de hidrogênio.

Em baterias atuais de níquel hidreto metálico, ligas multicomponentes são as mais atrativas como por exemplo $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Ni}_{2,5}\text{Co}_{2,4}\text{Si}_{0,1}$, $\text{MmNi}_{3,55}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$. Embora a capacidade de absorção de hidrogênio destas ligas seja inferior à da liga LaNi_5 , esta desvantagem é compensada pela sua maior resistência a corrosão em ambiente alcalino, e a menor pulverização das partículas durante a etapa de carga e descarga das baterias (ciclagem).

Analizando esse cenário e tratando especificamente de substituição de elementos, as possibilidades atuais estão voltadas para o cobalto. Devemos analisar, inicialmente, as duas partes destas ligas do tipo AB_5 . A parte A da liga deve ser composta na maior parte por terras raras, sendo que em alguns casos elementos como o magnésio também podem ocupar esse sítio. Porém, ao tratarmos da parte B da liga, majoritariamente composta por Al, Mn, Co e Ni, encontra-se alguns elementos poucos explorados, que é o caso de estanho e cobre.

Nota-se que grande parte das pesquisas que visam a substituição de elementos de liga estão voltadas majoritariamente para a substituição do cobalto. Dentre os motivos, pode-se citar a toxicidade desse elemento e principalmente o elevado custo comparando com os outros elementos de liga, como pode ser verificado na TABELA 1.

Ao definir o elemento de substituição, pensou-se em dois elementos poucos explorados na literatura internacional, nesse caso o estanho e o cobre.

Ao escolher o estanho visou-se o aumento da resistência a corrosão dessas ligas em solução alcalina (eletrólito utilizado em baterias de Ni-HM). Para o cobre, a substituição visa o aumento da condutividade elétrica no eletrodo negativo das baterias de Ni-HM.

TABELA 1 - Preço comercial dos elementos puros atualizados em 06/03/2015
[10].

Elementos	Preço (R\$/Kg)
<i>Mischmetal</i>	45,25
Lantânio	50,51
Magnésio	6,21
Alumínio	4,80
Manganês	5,47
Cobalto	81,23
Estanho	50,52
Cobre	16,74

1.4 - Organização do trabalho

O **capítulo 2** apresenta uma breve revisão da literatura sobre a teoria envolvida em hidretos metálicos. Discute-se, inicialmente, a origem e evolução destas ligas metálicas apresentando os conceitos da absorção de hidrogênio no processo físico e eletroquímico. Posteriormente, mostra a influência dos elementos de substituição em ligas do tipo AB₅ e, por fim, a análise dos diagramas de fase envolvidos nesse trabalho.

O **capítulo 3** trata dos materiais e métodos empregados na caracterização microestrutural das ligas, a absorção de hidrogênio e a montagem e fabricação dos eletrodos negativos para os testes elétricos em baterias de hidreto metálico.

O **capítulo 4** reporta os resultados da caracterização microestrutural das ligas bem como a influência dos elementos estudados neste trabalho tanto na microestrutura quanto na absorção de hidrogênio. Adicionalmente, apresenta-se o comportamento destas ligas nas baterias de Ni-HM. Por fim, discute-se a influência da resistência a corrosão destas ligas em ambiente alcalino.

O **capítulo 5** relata as conclusões obtidas durante o desenvolvimento deste projeto.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA

Para um melhor entendimento do trabalho, é necessário definir a influência dos elementos nas ligas metálicas e suas correlações com a absorção de hidrogênio e capacidade de descarga. O objetivo deste capítulo é mostrar sucintamente a teoria que envolve estes assuntos, divididos em oito seções. A seção 2.1 descreve de forma simplificada o que são os hidretos metálicos do tipo AB_5 . A seção 2.2 aborda os conceitos de absorção física de hidrogênio em ligas metálicas, mostrando a obtenção das curvas de pressão-composição-temperatura nos comportamentos ideal e experimental. A seção 2.3 aborda os conceitos de absorção química, ou seja, a aplicação direta dessas ligas como eletrodos negativos de baterias de Ni-HM. Na seção 2.4 está apresentado as correlações entre os processos físico e eletroquímico. As seções 2.5 e 2.6 detalham sucintamente a formação da fase $LaNi_5$ bem como a influência dos elementos químicos que substituem o lantânio e o níquel nessas ligas metálicas. Por fim, As seções 2.7 e 2.8 exploram os diagramas de fases envolvidos nesse trabalho, bem como todas as fases e os hidretos conhecidos.

2.1 – Hidretos Metálicos

A primeira definição de hidreto metálico foi dada por Thomas Gibb em 1948 [11]. Hidreto metálico foi definido como “um composto estequiométrico ou não estequiométrico em que há presença de uma ligação metal-hidrogênio”.

Quase todos os elementos da tabela periódica podem ser classificados de acordo com a sua afinidade com o hidrogênio. Nesta classificação, há uma separação entre os elementos com elevada e baixa afinidade com hidrogênio [12].

Os elementos do tipo A são os que possuem elevada afinidade com hidrogênio, portanto formam hidreto termodinamicamente estáveis à pressão e temperatura ambiente. Estes elementos são as terras raras e alguns metais de transição.

Os elementos do tipo B possuem baixa afinidade com hidrogênio. O hidreto formado é termodinamicamente instável e são formados sob alta pressão.

Observa-se que a liga formada é constituída pelas misturas dos elementos do tipo A e B, que tem afinidades distintas com hidrogênio, formando o composto intermetálico A_aB_b . Este pode reagir reversivelmente com hidrogênio formando um hidreto intermediário $A_aB_bH_x$. Os compostos intermetálicos de uso comum são classificados em termos de sua composição estequiométrica em quatro categorias: AB_5 , AB_2 , AB e A_2B [13 - 14].

A FIGURA 1 mostra um diagrama de blocos exemplificando as famílias de ligas e complexos, com destaque para as ligas de compostos intermetálicos do tipo AB_5 .

A FIGURA 2 mostra à tabela periódica classificados em elementos do tipo A (vermelho) e B (azul) de acordo com a sua afinidade com hidrogênio.

FIGURA 1 – Diagrama de blocos esquemático das principais ligas e complexos que formam hidreto metálico [12].

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	-----	VIII	-----	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	We
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr															

FIGURA 2 - Tabela periódica dos elementos, onde: em vermelho estão representados os elementos formadores de hidretos estáveis e em azul os elementos formadores de hidretos instáveis [15].

Ligas da categoria AB_5 possuem estrutura hexagonal enquanto AB_2 possuem estrutura cúbica. Estes dois tipos de categorias são comumente utilizados para aplicação em baterias de Ni-HM e constantemente são estudadas substituindo ou adicionando elementos formando ligas multicomponentes. A mudança de elementos permite alterar características específicas, tais como: parâmetro de rede da liga, pressão de equilíbrio de hidrogênio, prevenir formação de óxidos, alterar a resistência à corrosão, dentre outros.

O grande avanço na tecnologia dos hidretos veio no final da década de 1960, com pesquisas na absorção de hidrogênio em ligas do tipo TiFe e $LaNi_5$ (AB_5), mostrando que estes dois tipos de ligas metálicas podem absorver grandes quantidades de hidrogênio [16 - 17]. Um novo campo científico e tecnológico foi aberto e chamado de “ligas de armazenamento de hidrogênio”. Desde então estas ligas começaram a ser estudadas em eletrodos negativos em baterias de níquel hidreto metálico, utilizando compostos intermetálicos tais como TiNi e Ti_2Ni por Justi et al [18], $LaNi_5$ por Ewe et al [19] e $LaNi_{5-x}M_x$ ($M = Cu, Al, Mn$ e Cr) por Bronoel et al [20]. No entanto, esta nova aplicação inicialmente não estimulou muito interesse científico e industrial, devido ao baixo desempenho, alto custo para fabricação das ligas e pouco mercado.

Em 1980, com o rápido desenvolvimento das áreas de comunicação, computação e eletroeletrônicos criou-se uma necessidade de desenvolvimento de baterias com alta densidade de armazenamento, levando a um crescimento em larga escala na produção destas ligas [12; 21 - 22].

Van Vucht et al. [23] em 1960 relatou as propriedades de hidrogenação da liga $LaNi_5$. Os autores encontraram que este composto poderia ser facilmente hidrogenado obtendo 6 átomos de hidrogênio por formula unitária (H/f.u) a temperatura ambiente sobre uma pressão de 2 bar de hidrogênio. Quando esta liga foi testada como eletrodo negativo em baterias de Ni-HM exibiu alta pressão de equilíbrio de hidrogênio, mas um baixo número de ciclos para aplicação como baterias comerciais. A perda da capacidade de descarga em função do número de ciclos das baterias foi atribuída a decomposição da liga em $La(OH)_3$ e partículas de níquel.

Entretanto, ligas pseudo-binárias (ligas multicomponentes) podem ser obtidas a partir da liga LaNi_5 (AB_5), substituindo parte dos elementos do tipo B (Ni) ou A (La) por outros metais de transição e terras raras, respectivamente. As substituições de elementos envolvem modificações nas características termodinâmicas para formação dos hidretos (pressão de equilíbrio e capacidade de descarga). Estudos mais detalhados realizados em nosso grupo no IPEN podem ser encontrados na literatura [24 - 25].

2.2 – Cinética de formação dos hidretos metálico

O processo de absorção de hidrogênio em metais pode ser descrito em seis etapas distintas, como apresentado na FIGURA 3.

FIGURA 3 – As seis etapas da absorção de hidrogênio em metais [15].

Inicialmente observa-se duas fases separadas: metal e gás de hidrogênio. Na segunda etapa as moléculas de hidrogênio estão adsorvidas (van der Waals). Na terceira etapa as moléculas de hidrogênio interagem com os elétrons na superfície do metal, e se ligam e se dissociam na superfície do metal para formar o estado de adsorção química. O hidrogênio difunde-se na rede cristalina do metal formando solução sólida (α), 4° e 5° etapas. Finalmente, ocorre a expansão da célula unitária e o hidreto (β) é formado (6° etapa).

A formação do hidreto é um processo exotérmico de reação global (Eq. 2.1):

Onde ΔQ representa o calor liberado durante a absorção de hidrogênio. A absorção de hidrogênio pode alterar significativamente o volume da célula unitária ($\Delta V/V$) de 15 a 30%. Esta rápida expansão provoca a pulverização do composto a tamanhos de partícula da ordem micron após alguns ciclos de absorção/dessorção. Este fenômeno é denominado de decrepitação por hidrogênio.

Belkbir et al. estudaram o efeito da hidrogenação na liga $LaNi_5$. Como resultado, observaram a diminuição do tamanho de partícula de 25 para 5 micron entre segundo e o quinto ciclo de hidrogenação [26].

Uma das vantagens do armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos do tipo AB_5 consiste no fato do hidrogênio integrar-se a liga metálica, não sendo necessárias altíssimas pressões ou baixíssimas temperaturas para armazená-lo.

Resumidamente, no processo de adsorção as moléculas de hidrogênio (H_2) aderem à superfície metálica e separam-se em átomos de hidrogênio (H). Posteriormente, esses átomos penetram no interior da matriz metálica formando-se, então, os hidretos metálicos. Durante esse processo ocorre a expansão da matriz metálica para acomodar os átomos de hidrogênio, no qual em alguns casos leva à fragilização e pulverização da matriz metálica por hidrogênio. Já no processo de dessorção, os átomos de hidrogênio (H) migram do interior para a superfície do hidreto metálico, no qual se combinam em moléculas de hidrogênio (H_2).

2.2.1 – Isotermas de Pressão-Composição-Temperatura

Uma das propriedades termodinâmicas dos hidretos são geralmente obtidas com a medição da pressão de equilíbrio de hidrogênio em função da quantidade de hidrogênio absorvida (H/M) a uma determinada temperatura. Esta análise é realizada através de gráficos conhecidos como curvas isotermas de pressão-concentração de hidrogênio (PCT), que estabelecem uma relação entre concentração de hidrogênio, pressão e temperatura para o sistema metal-hidrogênio.

No sistema ocorre a formação de duas fases diferentes: a fase α (solução sólida) e a fase β (fase hidreto), dependentes da concentração de hidrogênio dissolvida no metal (5° e 6° etapas da FIGURA 3).

A FIGURA 4 ilustra a formação do hidreto a partir da curva P-C-T em seu comportamento ideal.

FIGURA 4 - (a) Curvas Pressão-Composição-Temperatura para comportamento ideal com elevação da temperatura e (b) representação do decaimento logarítmico da pressão de equilíbrio de hidrogênio em função do inverso da temperatura (lei de Van't Hoff) [27].

Este tipo de curva pode ser descrito em três partes: formação da fase α , formação da fase β e dissolução do hidrogênio na fase β .

Para baixas concentrações de hidrogênio ($< \alpha_{\max}$), os átomos de hidrogênio apresentam-se difundidos na liga metálica (M) em solução sólida (MH_x), denominada de fase α . A capacidade máxima da fase α ($\alpha_{\max}$) aumenta com a temperatura e pressão. A fase α é formada pela seguinte reação (Eq. 2.2):

De acordo com a regra das fases de Gibbs onde a variância (V) caracteriza o número de variáveis independentes (temperatura, pressão e composição) que podem variar arbitrariamente sem que ocorram transformações de fases [28].

A regra de fases de Gibbs é representada pela seguinte equação (Eq. 2.3):

$$V = c + n - \varphi \quad (\text{Eq.2.3})$$

Em que:

c é o número de componentes independentes, isto é, a diferença entre o número de componentes e o número de equações químicas;

n é o número de fatores (variáveis) que depende do equilíbrio, neste caso $n = 2$ (pressão e temperatura);

φ é o número de fases.

Na primeira parte da curva, formação da fase α (Eq. 2.3), o número de componentes independentes é igual a dois ($c = 2$) e possui duas fases presentes ($\varphi = 2$; gás e sólido). A variância do sistema é, portanto, igual a dois ($V = 2$). Conclui-se que se a temperatura é constante a pressão irá variar com a concentração de hidrogênio.

Quando o limite de solubilidade de hidrogênio no metal é atingido (x), qualquer nova contribuição de hidrogênio será utilizada na formação da fase β

(fase hidreto). A fase α desaparece em favor da fase β segundo a reação (Eq. 2.4):

Nesta parte da curva, as fases α e β coexistem. Neste caso há três espécies químicas ligadas por uma equação ($C = 2$), bem como três fases presentes neste sistema ($\phi = 3$; gás, sólido e hidreto). A variância do sistema é igual ($V = 1$), ou seja, como a temperatura do sistema é constante, a reação só pode ocorrer a uma determinada pressão. Esta pressão, denominada de platô de equilíbrio, mantém-se inalterada enquanto a reação não está completa, ou seja, até que toda a fase α transforme-se em fase β (Eq. 2.4).

Quando a fase α é totalmente convertida em fase β , o sistema continua a ser enriquecido com hidrogênio. A variância no sistema passa a ser novamente igual a dois ($V = 2$), ou seja, a pressão varia com a concentração de hidrogênio. A FIGURA 5 mostra um esquema de transição entre as fases α e β durante o processo de absorção e dessorção de hidrogênio em metais durante a carga e descarga de hidrogênio.

FIGURA 5 - Esquema de transição entre as fases α e β durante o processo de absorção e dessorção de hidrogênio em metais durante a carga e descarga de hidrogênio [29].

A FIGURA 4 mostra a evolução da pressão de equilíbrio do hidreto em função da temperatura. É possível notar que a pressão de equilíbrio aumenta com a temperatura, enquanto a largura do platô de equilíbrio ($\alpha + \beta$) diminui até uma temperatura crítica (T_c). Para temperaturas acima da temperatura crítica o platô de equilíbrio não se forma, e somente se observa a formação da solução sólida (fase α).

A relação entre a pressão obtida do platô de equilíbrio e a temperatura é obtida através da equação de Van't Hoff (Eq. 2.5):

$$\ln(P_{H_2}) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{Eq.2.5})$$

A pressão de equilíbrio P_{H_2} (pressão corresponde ao platô) varia em função da temperatura, essa relação é descrita por variações na entalpia e entropia (ΔH e ΔS , respectivamente) durante a formação e dissociação do hidreto. Essas grandezas são características do comportamento termodinâmico de um

sistema metal-hidreto. A variação de entropia corresponde, na maior parte, a passagem do gás hidrogênio molecular em átomos de hidrogênio dissolvido na rede cristalina do sólido e a variação de entalpia caracteriza a estabilidade da ligação do hidrogênio no metal [15]. R é a constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura (Kelvin) do sistema.

Através dos dados obtidos das isotermas PCT podemos obter o gráfico de $\ln(P_{H_2})$ versus $1/T$, com isso é possível determinar os valores de ΔH e ΔS , através dos coeficientes angulares e lineares, respectivamente, da curva resultante. Estas curvas permitem comparar os diferentes graus de estabilidade dos hidretos através de uma simples observação do grau de inclinação da curva plotada [30].

De fato, a maioria dos compostos intermetálicos que formam hidretos não apresentam isotermas com a formação perfeita de um platô de equilíbrio.

O processo de formação dos hidretos (absorção de hidrogênio) não é coincidente com o processo de dissociação dos hidretos (dessorção de hidrogênio), ou seja, ocorre deslocamento entre as curvas absorção e dessorção, conhecido como fenômeno de histerese como apresentado na FIGURA 6.

FIGURA 6 - Representação esquemática de isotermas de absorção e dessorção, considerando amostra real.

O fenômeno da histerese é manifestado pela não sobreposição das isotermas de absorção e dessorção de hidrogênio. A pressão de equilíbrio de dessorção (P_d) é menor que a pressão de equilíbrio de absorção (P_a). Isto é normalmente atribuído ao excesso de energia necessária para acomodar as limitações associadas à expansão do volume durante a formação do hidreto [31 - 32].

2.2.2 – Ativação

A palavra “ativação” é utilizada para descrever os ciclos iniciais ininterruptos de absorção e dessorção de hidrogênio em ligas metálicas.

Yamamoto e colaboradores [33] explicam que a ativação é necessária para romper a barreira superficial da liga metálica formando pequenas fissuras na superfície das partículas que auxiliam na penetração dos átomos de hidrogênio para o interior da matriz metálica.

O número de ciclos necessários para ativação de um hidreto varia de acordo com material. A FIGURA 7 mostra o processo de ativação do 1º ao 5º ciclo de uma amostra de pó de LaNi_5 .

FIGURA 7 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando o processo de ativação no pó de LaNi_5 , em que: (a,b) após 1 ciclo e (b,d) após 5 ciclos [33].

Observa-se que o tamanho das partículas diminuiu com o aumento do número de ciclos de adsorção e dessorção. A ativação procura maximizar a capacidade de armazenamento e a cinética de adsorção e dessorção do hidreto.

De um modo geral, a expansão e a contração interna do hidreto metálico conduzem à pulverização das partículas do metal em “pó” (decrepitação), maximizando a relação área superficial e volume para a consequente adsorção de hidrogênio.

2.3 – Baterias de Ni-HM

O funcionamento teórico do processo que envolve a carga e a descarga das baterias desse tipo é o mesmo, ou seja, absorção de hidrogênio na liga durante a carga e dessorção de hidrogênio na descarga, liberando elétrons neste último processo.

No processo de carga de uma bateria de Ni-HM, no eletrodo positivo ocorre a combinação do Ni(OH)_2 com o hidróxido (OH^-) do eletrólito, gerando o oxihidróxido de níquel (NiOOH), água (H_2O) e um elétron (e^-). No eletrodo negativo, a liga metálica (M), a água do eletrólito e o elétron interagem para produzir o hidreto metálico (HM).

No processo de descarga da bateria de Ni-HM as reações químicas são inversas das que ocorrem no processo de carga. O hidrogênio armazenado como hidreto metálico é liberado no eletrólito para formar água. A água do eletrólito libera um íon de hidrogênio que é absorvido pelo eletrodo positivo formando Ni(OH)_2 .

As Eq. 2.6 e 2.7 mostram reações químicas reversíveis que ocorrem na carga e descarga do eletrodo positivo e negativo, respectivamente, e na Eq. 2.8 a reação global da bateria de Ni-HM, todos com respectivos potenciais [34].

➤ Reação no eletrodo positivo:

➤ Reação no eletrodo negativo:

➤ Reação global:

A FIGURA 8 ilustra o processo de transferência de hidrogênio durante o processo de carga e descarga de uma bateria de Ni-HM. Pode-se observar que no processo de carga, o hidrogênio dissocia do Ni(OH)_2 e é absorvido pela liga metálica. No processo de descarga, o átomo de hidrogênio é liberado da liga metálica e reage com NiOOH para formar Ni(OH)_2 .

FIGURA 8 - Diagrama de funcionamento de uma bateria de Ni-HM [35].

2.4 – Correlações

As propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio em compostos intermetálicos são geralmente descritos pelas isotermas PCT, como mencionado anteriormente. Existe uma relação direta entre a pressão de equilíbrio de hidrogênio (P_{H_2}) e o potencial do eletrodo de hidreto metálico ($E_{(e)}$), representado pela Eq. 2.9:

$$E_{(e)} = \frac{RT}{nF} \ln P_{H_2} \quad (\text{Eq.2.9})$$

Onde R é a constante dos gases ideais, n é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday (96.485 C).

A capacidade teórica (C_{teo}) expressa em mAh/g está relacionada à absorção de hidrogênio medida em uma reação gás-sólido (isotermas PCT) pela Eq. 2.10 [36]:

$$C_{\text{teo}} = \frac{xF}{3,6M_w} \quad (\text{Eq 2.10})$$

Em que, x é o número máximo de átomos de hidrogênio por fórmula unitária (H/f.u.) obtidos de uma reação gás-sólido da liga, F é a constante de Faraday, M_w é a massa molar da liga de hidreto metálico.

Na TABELA 2 estão apresentados os valores de capacidade de descarga teórica de diferentes tipos de ligas de hidreto metálico.

TABELA 2 - Capacidade de descarga teórica para diferentes tipos de ligas formadoras de hidreto metálico.

Liga	Número átomos de hidrogênio absorvidos (x)	Massa molar	C_{teo} (mAh/g)
LaNi ₅	6	432	372
ZrV ₂	5,4	193	750
Mg ₂ Ni	4	107	1002
TiNi	1	107	250
TiFe	2	104	515

2.5 – Ligas do tipo AB₅

Compostos intermetálicos do tipo LaNi₅ baseadas no tipo AB₅ têm sido extensivamente estudados substituindo-se os elementos e componentes modificando-se seu processamento. No caso da aplicação em ligas absorvedoras de hidrogênio o intuito é melhorar sua estabilidade procurando obter um sistema de armazenamento de fácil ativação com longo ciclo de vida. Visam também o aperfeiçoamento de outras propriedades como maior capacidade de descarga, atividade eletroquímica e resistência a corrosão.

Geralmente o lantânio é parcialmente substituído por outros elementos de terras raras, porém nenhuma mudança significativa nas propriedades descritas foi observada. Por outro lado, misturas de terras raras (“*mischmetal*”) têm sido utilizadas comercialmente, visando principalmente à redução dos custos. O níquel, por outro lado, é parcialmente substituído por alumínio, manganês e cobalto, visando principalmente aumentos da atividade eletroquímica e resistência à corrosão.

Durante o processo de substituição e processamentos, tais como moagem e tratamentos térmicos, a microestrutura do material é modificada e podem alterar as principais propriedades desejáveis desses materiais.

A fase principal observada em ligas com modificação na composição, como por exemplo a liga La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}, é a fase LaNi₅ devido a todas as substituições serem realizadas na liga padrão LaNi₅. Essa fase tem a capacidade de absorver 6 átomos de hidrogênio por célula unitária, tornando-se a fase mais interessante para ambas as aplicações (ligas de absorção de hidrogênio e baterias de Ni-HM) [37].

2.6 – Substituições em ligas do tipo AB₅

Nessa seção do trabalho será abordado os efeitos da substituição dos elementos da liga LaNi₅. Inicialmente será discutida a influência da substituição parte B da liga (Ni). O efeito do magnésio está detalhado na seção 2.8, mostrando o composto pseudobinário (La-Mg)-Ni e seus hidretos.

2.6.1 – Efeito do manganês

Os trabalhos envolvendo a substituição do níquel pelo manganês em ligas do tipo La-Mg-Ni-Co apresentaram boas melhorias na ativação das baterias, além de aumentarem a capacidade de descarga das baterias.

Em estudos das ligas La_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{2,55-x}Co_{0,45}Mn_x (x = 0 - 0,5) apresentaram somente a presença das fases (La,Mg)Ni₃ e LaNi₅. A capacidade de descarga das baterias aumentou de 342 mAh/g (x = 0) para 368 mAh/g (x = 0,3) e decaiu para 333 mAh/g quando x = 0,5 [38].

O efeito do manganês nas ligas (La_{0,7}Ce_{0,2}Pr_{0,1})Ni_{2,6-x}Mn_xCo_{0,9} (x = 0,0; 0,225; 0,45; 0,675; 0,90) mostraram resultados similares. A capacidade de descarga aumenta até uma determinada concentração de manganês e depois decai. A capacidade de descarga máxima obtida foi 352 mAh/g (x = 0,45), e depois diminui para 307 mAh/g para x = 0,9 [39]. O manganês auxilia com o aumento no coeficiente de difusão do hidrogênio causado pela expansão do volume da célula unitária, com isso a capacidade de descarga máxima aumenta [40].

2.6.2 – Efeito do Alumínio

Trabalhos envolvendo a substituição do Ni pelo Al em ligas do tipo AB₅ mostram uma melhoria significativa na estabilidade cíclica das baterias de Ni-HM.

Os estudos realizados nas ligas La₂Mg(Ni_{1-x}Al_x)₉ (x = 0 - 0,05) mostraram a presença da fase principal, do tipo-PuNi₃, e pequenas quantidades da fase La₂Ni₇, citada como impureza. A capacidade de descarga das baterias

mostrou decréscimo de 400 mAh/g ($x = 0$) para 374 mAh/g ($x = 0,02$), atingindo um ponto mais baixo a $x = 0,05$ (221 mAh/g) [41].

Pan e colaboradores encontraram resultados semelhantes para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Ni}_{2,65-x}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,75}\text{Al}_x$ ($x = 0 - 0,5$). Os resultados mostraram uma boa melhoria na estabilidade da capacidade de descarga após 100 ciclos a retenção de carga aumentou de 32% ($x = 0,0$) para 74% ($x = 0,3$) [42].

Liu et al. atribuíram o aumento da estabilidade cíclica à formação de uma camada de óxido de alumínio dificultando a corrosão e decrepitação das partículas durante os ciclos de carga/descarga. Porém, em grandes quantidades de alumínio esta camada de óxido dificulta a difusão do hidrogênio no interior da liga [43].

2.6.3 – Efeito do Cobalto

O cobalto é um dos elementos de adição mais importantes para a melhoria nas propriedades eletroquímicas de ligas à base de terras raras para eletrodos de baterias de Ni-HM, especialmente no prolongamento da vida útil (número de ciclos) das baterias.

Liao e colaboradores estudaram o efeito da substituição do níquel pelo cobalto nas ligas $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_9$ ($x = 0,1 - 0,5$). Os resultados de difração de raios X mostraram a presença da fase principal $(\text{La},\text{Mg})\text{Ni}_3$ (estrutura romboédrica tipo- PuNi_3) e duas fases em pequenas quantidades (LaNi e La_2Ni_7). A capacidade de descarga das baterias mostrou um aumento de 400 mAh/g ($x = 0$) para 404 mAh/g ($x = 0,2$). Para a liga com $\text{Co}_{0,5}$ a capacidade de descarga diminuiu para 328 mAh/g, porém apresentou melhor estabilidade cíclica. Este resultado foi explicado devido à baixa expansão da célula unitária quando se aumenta o teor de cobalto nas ligas, causando uma baixa taxa de decrepitação e corrosão das partículas durante a carga e descarga das baterias [44].

Liu e colaboradores 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 mAh/g ($x = 0$) para 403 mAh/g ($x = 0,75$) e depois diminui para 380 mAh/g ($x = 1,6$). Com altos teores de cobalto nas ligas a cinética eletroquímica diminui,

devido à diminuição do coeficiente de difusão do hidrogênio. A melhoria na estabilidade cíclica foi atribuída à baixa expansão do volume da célula unitária durante a absorção e dessorção de hidrogênio e o aumento da 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 consequente formação de um filme de Ni-Co [45 - 46].

2.7 – Compostos binários de sistemas La-Ni e Mg-Ni e seus hidretos

Os dois sistemas binários La-Ni e Mg-Ni são descritos nas seções seguintes (2.7.1 e 2.7.2). Estes serão discutidos, bem como as reações ocorridas, propriedades estruturais e informações adicionais sobre seus hidretos, quando conhecidos.

2.7.1 – Sistema binário La-Ni

O primeiro estudo sistemático conhecido no diagrama de fases de La-Ni foi feito por Vogel em 1947, que encontrou seis composições para esse sistema: La_3Ni , LaNi , LaNi_2 , LaNi_3 , LaNi_4 e LaNi_5 [47]. A fase LaNi_4 foi posteriormente foi caracterizada como La_2Ni_7 [48].

Virkar e colaboradores mostraram que a fase La_2Ni_7 cristaliza-se em duas formas: a primeira estrutura do tipo Ce_2Ni_7 , chamada de fase α , formada a temperatura ambiente e a segunda fase com estrutura do tipo Gd_2Co_7 , chamada de fase β , sendo que essa se forma em temperaturas elevadas [48]. Zhang e colaboradores, durante a revisão desse diagrama de fases, em 1991, estabeleceram a temperatura 976°C como a temperatura de transição de α para β na fase La_2Ni_7 [49]. Nesse trabalho os autores também citam a fase LaNi_2 como uma fase não estequiométrica, mas uma fase incompleta $\text{La}_{0,875}\text{Ni}_2$ ($\text{LaNi}_{2,28}$).

Em 1972, Buschow e colaboradores relataram a existência da fase $\text{LaNi}_{1,4}$, que posteriormente foi identificada como La_2Ni_3 [50 - 51]. O último diagrama datado foi em 2002 por Okamoto como apresentado na FIGURA 9. Contudo, esse diagrama não está completo. Yamamoto e colaboradores [52], em 1997, observaram a presença da fase $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ entre as fases La_2Ni_7 e LaNi_5 . Essa fase é estável a 1000°C e, em seguida, decompõe-se em La_2Ni_7 e LaNi_5 na temperatura de 900°C , como observado no diagrama de fases da FIGURA 10. Na TABELA 3 reporta-se todas as fases do diagrama de fases do sistema La-Ni.

Os parâmetros de rede, o grupo espacial e a estrutura cristalina das fases do sistema binário La-Ni estão apresentadas na TABELA 4.

FIGURA 9 – Diagrama de fase do sistema La-Ni [53].

FIGURA 10 – Posicionamento da fase La₅Ni₁₉ no diagrama de fase La-Ni [52].

TABELA 3 – Temperatura, transformação e reação que ocorrem no diagrama do sistema La-Ni.

Temperatura	Transformação	Reação
865°C	$L + \gamma\text{La} \rightarrow \beta\text{La}$	Peritética
524 °C	$L \rightarrow \text{LaNi}_3 + \beta\text{La}$	Eutética
310°C	$\beta\text{La} \rightarrow \alpha\text{La}$	Alotrópica
532°C	$L \rightarrow \text{LaNi}_3$	Eutética
530°C	$L \rightarrow \text{La}_7\text{Ni}_3 + \text{La}_3\text{Ni}$	Eutética
511°C	$L \rightarrow \text{La}_7\text{Ni}_3 + \text{LaNi}$	Eutética
715°C	$L \rightarrow \text{LaNi}$	Eutética
676°C	$L \rightarrow \text{LaNi} + \text{La}_2\text{Ni}_3$	Eutética
690°C	$L \rightarrow \text{LaNi}_{2,28} + \text{La}_3\text{Ni}$	Eutética
795°C	$L + \text{LaNi}_3 \rightarrow \text{LaNi}_{2,28}$	Peritética
955°C	$L + \alpha\text{La}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{LaNi}_3$	Peritética
995°C	$L + \text{La}_5\text{Ni}_{19} \rightarrow \alpha\text{La}_2\text{Ni}_7$	Peritética
976°C	$\alpha\text{La}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \beta\text{La}_2\text{Ni}_7$	Polimórfica
1014°C	$L + \text{LaNi}_5 \rightarrow \beta\text{La}_2\text{Ni}_7$	Peritética
1027°C	$L + \text{LaNi}_5 \rightarrow \alpha\text{La}_5\text{Ni}_{19}$	Peritética
Desconhecida	$\alpha\text{La}_5\text{Ni}_{19} \rightarrow \beta\text{La}_5\text{Ni}_{19}$	Polimórfica
1270°C	$L \rightarrow \text{LaNi}_5 + \text{Ni}$	Eutética

TABELA 4 – Grupo espacial e parâmetro de rede das fases do sistema La-Ni.

Fase	Grupo espacial	Estrutura	Parâmetros de rede (Å)
α -La	Hexagonal P6 ₃ /mmc	La	a = 3,770 c = 12,159
β -La	Cubica Fm3m	Cu	a = 5,296
γ -La	Cubica Fm3m	W	a = 4,254
La ₃ Ni	Ortorrômbica Pnma	Fe ₃ C	a = 7,189 b = 10,160 c = 6,650
La ₇ Ni ₃	Hexagonal P6 ₃ mc	Th ₇ Fe ₃	a = 10,140 c = 6,383
LaNi	Ortorrômbica Cmcm	CrB	a = 3,907 b = 10,810 c = 4,396
La ₂ Ni ₃	Ortorrômbica Cmca	La ₂ Ni ₃	a = 5,1138 b = 9,7316 c = 7,9075
LaNi _{2,28}	Cubica Fm3m	MgCu ₂	a = 7,372
LaNi ₃	Romboédrica R3m	PuNi ₃	a = 5,089 c = 25,01
α La ₂ Ni ₇	Hexagonal P6 ₃ /mmc	Ce ₂ Ni ₇	a = 5,058 c = 24,71
β La ₂ Ni ₇	Romboédrica R3m	Gd ₂ Co ₇	a = 5,056 c = 36,98
α La ₅ Ni ₁₉	Hexagonal P6 ₃ /mmc	Sm ₅ Co ₁₉	a = 5,050 c = 32,64
β La ₅ Ni ₁₉	Romboédrica R3m	Ce ₅ Co ₁₉	a = 5,020 c = 48,06
LaNi ₅	Hexagonal P6 ₃ /mmc	CaCu ₅	a = 5,018 c = 3,981
Ni	Cubica Fm3m	Cu	a = 3,5238

Na TABELA 5 reporta-se os todos os hidretos, atualmente conhecidos, formados pelos compostos do sistema La-Ni. Esses hidretos foram obtidos na faixa de pressão de 0,1 MPa até 5 MPa a temperatura 20°C.

Oesterreicher e colaboradores confirmam os hidretos $\text{LaNi}_2\text{H}_{4.5}$, $\text{LaNi}_3\text{H}_{5.3}$, $\text{LaNi}_5\text{H}_{6-7}$ e $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_{10}$ [54].

A fase LaNi_5 é a única a manter-se na mesma estrutura após absorver hidrogênio, o que mostra uma característica interessante para aplicação em ligas de estocagem de hidrogênio. O mesmo não ocorre com os compostos La_3Ni , $\text{LaNi}_{2.28}$, LaNi_3 e La_2Ni_7 que se transformam em compostos amorfos com a absorção de hidrogênio. Cabe ressaltar que, o composto $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ foi último a ser caracterizado, formando o hidreto $\text{La}_5\text{Ni}_{19}\text{H}_{13.3}$ a 0,8 MPa, também amorfo [55]

TABELA 5 – Propriedades de hidrogenação dos compostos do diagrama de fase do sistema La-Ni [54].

Fase	Capacidade (H/f.u.)	H/M	Estrutura do hidreto
La	3,0	3	Cubica
La_3Ni	8,5	2,15	Amorfa
LaNi	3,1	1,55	Amorfa
$\text{LaNi}_{2.28}$	4,2	1,28	Amorfa
LaNi_3	5,3	1,32	Amorfa
La_2Ni_7	11,3	1,25	Amorfa
LaNi_5	6-7	1,60	CaCu_5
Ni	0,8 (250° C)	0,8	Cubica

2.7.2 – Sistema binário Mg-Ni

Apenas dois compostos são formados no sistema binário Mg-Ni, o primeiro é o Mg_2Ni , obtido a partir da reação peritética, e o segundo é o composto congruente MgNi_2 , como apresentado no diagrama de fases do sistema Mg-Ni na FIGURA 11. As principais reações (eutéticas e peritéticas) estão reportadas na TABELA 6.

FIGURA 11 - Diagrama de fase do sistema Mg-Ni [56].

TABELA 6 - Temperatura, transformação e reação que ocorrem no diagrama do sistema Mg-Ni [56 - 57].

Temperatura	Transformação	Reação
506 °C	$L \rightarrow \text{Mg} + \text{Mg}_2\text{Ni}$	Eutética
760 °C	$L + \text{MgNi}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Ni}$	Peritética
1097 °C	$L \rightarrow \text{MgNi}_2 + \text{Ni}$	Eutética

As propriedades estruturais dos compostos do diagrama de fase do sistema binário Mg-Ni estão reportadas na TABELA 7. Ambos os compostos formados Mg_2Ni e $MgNi_2$ apresentam-se na forma hexagonal, contudo em diferentes grupos espaciais, $P6_222$ e $P6_3/mmc$, respectivamente.

TABELA 7 - Grupo espacial e parâmetro de rede das fases do sistema Mg-Ni [58].

Fase	Grupo espacial	Parâmetro de rede (Å)
Mg	Hexagonal	$a = 3,2094$
	$P6_3/mmc$	$c = 5,2105$
Mg_2Ni	Hexagonal	$a = 5,208$
	$P6_222$	$c = 13,243$
$MgNi_2$	Hexagonal	$a = 4,815$
	$P6_3/mmc$	$c = 15,80$
Ni	Cubica	$a = 3,5238$
	$Fm3m$	

Rielly e colaboradores demonstraram, em 1968, que o composto intermetálico Mg_2Ni formava o hidreto Mg_2NiH_4 na presença de hidrogênio. Obteve-se a capacidade máxima de absorção 3,6% em peso do hidrogênio. Foi relatado, também, que a temperatura de reversibilidade de hidrogênio era mais baixa (cerca de 250 °C) do que para o hidreto de magnésio (MgH_2 – 350 °C) [59]. Posteriormente foi definida a temperatura 230 °C como a de transição entre a estrutura monoclinica e cúbica para o hidreto Mg_2NiH_4 [60].

O composto $MgNi_2$ reage com hidrogênio a pressões e temperatura superiores a 3,0 MPa e 350 °C [59].

Na TABELA 8 constam as capacidades de absorção de hidrogênio dos compostos do sistema binário de Mg-Ni.

TABELA 8 - Propriedades de hidrogenação dos compostos do diagrama de fase do sistema Mg-Ni [61].

Composto	Capacidade (H/f.u.) (P_{H_2} (MPa), T (°C))	H/M
Mg	2	2
Mg ₂ Ni	4 (1, 200)	1,33
MgNi ₂	-	-
Ni	0,8 (600, 250)	0,8

2.8 - Composto pseudobinário (La-Mg)-Ni e seus hidretos

O sistema (La-Mg)-Ni possui grande potencial para armazenamento de hidrogênio. Ao acoplar ao sistema La-Ni com magnésio forma-se um intermetálico pseudobinário muito promissor para absorver hidrogênio. O intermetálico (La-Mg)-Ni é conhecido como composto binário e não ternário, pois o magnésio substitui o lantânio para formar solução sólida [55].

No entanto, o diagrama de fases ternário do sistema La-Mg-Ni está pouco desenvolvido. Apenas alguns dados estão disponíveis na literatura.

Negri e colaboradores estudaram o sistema La-Mg-Ni a 500°C para composições de 0 até 66,7 at% de Ni [62] e, posteriormente, 66,7 até 100 at% de Ni [63].

As FIGURA 12 e FIGURA 13 apresentam o diagrama ternário do sistema La-Mg-Ni entre 0 até 66,7 at% de Ni e de 66,7 até 100 at% de Ni, respectivamente.

Na TABELA 10 estão reportadas as composições das fases τ_n ($n = 1, 2 \dots 7$) e de 1 a 14 apresentadas nos diagramas fases do sistema ternário La-Mg-Ni.

FIGURA 12 – Seção isotérmica a 500°C do diagrama ternário do sistema La-Mg-Ni entre 0 até 66,7 at% de Ni [62].

FIGURA 13 - Seção isotérmica a 500°C do diagrama ternário do sistema La-Mg-Ni entre 66,7 até 100 at% de Ni [63].

TABELA 9 – Composição das fases do diagrama ternário do sistema La-Mg-Ni [62 - 63].

Composto	Composição da fase
τ_1	LaMg_2Ni
τ_2	La_2MgNi_2
τ_3	$(\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Ni}_2, 0 < x \leq 0,60$
τ_4	$\text{La}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$
τ_5	$\text{La}_2\text{Mg}_{0,34}\text{Ni}_{0,66}$
τ_6	$\text{La}_{66-70}\text{Mg}_{2,8-7,7}\text{Ni}_{23,2-28,8}$
τ_7	$\text{La}_{1-x}\text{Mg}_2\text{Ni}_x, x=0,0155$
1	$\text{La}_{21,0}\text{Mg}_{12,0}\text{Ni}_{67,0}$
2	$\text{La}_{16,5}\text{Mg}_{15,0}\text{Ni}_{68,5}$
3	$\text{La}_{27,0}\text{Mg}_{3,5}\text{Ni}_{69,5}$
4	$\text{La}_{11,0}\text{Mg}_{18,5}\text{Ni}_{70,5}$
5	$\text{La}_{3,5}\text{Mg}_{27,0}\text{Ni}_{69,5}$
6	$\text{La}_{29,0}\text{Ni}_{71,0}$
7	$\text{La}_{19,5}\text{Mg}_{8,0}\text{Ni}_{72,5}$
8	$\text{La}_{26,0}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{73,5}$
9	$\text{La}_{13,0}\text{Mg}_{11,5}\text{Ni}_{75,5}$
10	$\text{La}_{20,0}\text{Mg}_{5,0}\text{Ni}_{75,0}$
11	$\text{La}_{8,5}\text{Mg}_{15,0}\text{Ni}_{76,5}$
12	$\text{La}_{13,5}\text{Mg}_{8,5}\text{Ni}_{78,0}$
13	$\text{La}_{18,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Ni}_{79,0}$
14	$\text{La}_{9,0}\text{Mg}_{8,5}\text{Ni}_{82,5}$

TABELA 10 – Propriedades estruturais das principais fases do sistema La-Mg-Ni
[62 – 66].

Fase	Grupo espacial	Estrutura	Parâmetros de rede (Å)
LaMg ₂ Ni	Cmcm	CuMgAl ₂	a=4,227 b=10,303 c=8,360
(La _{1-x} Mg _x)Ni ₂ 0<x≤0,60	Fd3m	MgCu ₂	a=7,198 para x=0,25
	F43m	MgCu ₄ Sn	a=7,179 para x=0,5
La ₂ MgNi ₂	P4/mbm	Mo ₂ FeB ₂	a=7,544 c=3,852
LaMg ₂ Ni ₉	R3m	PuNi ₃	a=4,9235 c=23,866
La ₂ MgNi ₉	R3m	PuNi ₃	a=5,0336 c=24,2759
La ₃ MgNi ₁₄	P6 ₃ /mmc	Ce ₂ Ni ₇	a=5,033 c=24,237

Na parte rica do diagrama ternário La-Mg-Ni, o a fase La_{20,0}Mg_{5,0}Ni_{75,0} também pode ser escrito como (La,Mg)₃Ni₉ (composto 10 da TABELA 9) é reportado como estrutura do tipo PuNi₃ hexagonal, descrito como empilhamento de camadas da estrutura CaCu₅ (AB₅). Para essas fases (LaMg₂Ni₉ ou La₂MgNi₉) o magnésio pode substituir lantânio em vários sítios de uma das camadas [A₂B₄] ou [AB₅], porém no caso AB₅ o a fase MgNi₅ não é encontrada (FIGURA 11), portanto o magnésio acaba substituindo o lantânio nas camadas A₂B₄ [66].

A FIGURA 14 mostra a representação dessa estrutura de camadas, em que é possível observar que a fase LaNi₃ é formada pelo empilhamento das camadas LaNi₅ e La₂Ni₇ (A₂B₄ e AB₅).

FIGURA 14 – Estrutura do empilhamento $[\text{A}_2\text{B}_4] \cdot [\text{AB}_5]$ [64].

Na TABELA 11 apresenta as capacidades de absorção de hidrogênio das fases do sistema ternário La-Mg-Ni.

A fase LaNi_2 forma um hidreto estável em condições de temperatura ambiente e baixa pressão (0,1 MPa e 25 ° C), porém o mesmo não é observado para o composto MgNi_2 . Com a substituição La pelo Mg no composto $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_2$ é possível observar aumento na absorção de hidrogênio a temperatura ambiente até o valor de $x = 0,67$. No entanto, para valores acima desse não foi possível a obtenção do hidreto [67].

As fases de estrutura tipo PuNi_3 , $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$ ($0 < x < 3$) também têm diferentes propriedades relacionadas com a capacidade de absorção de hidrogênio em relação a quantidade de magnésio substituído. Por exemplo, para $x = 2$, a quantidade de hidrogênio absorvida é 2,04 H/f.u. Já para o teor de magnésio $x = 1$, a capacidade aumenta para 12,6 H/f.u., ambos à temperatura ambiente e pressão de hidrogênio inferior a 1,0 MPa [65].

TABELA 11 – Capacidade de absorção de hidrogênio das principais fases do diagrama de fase do sistema ternário La-Mg-Ni.

Composição	Capacidade (H/f.u.) (P_{H_2}(MPa);T (°C))
La _{0,5} Mg _{0,5} Ni ₂	3,4 (1,0;25)
LaMgNi ₂	-
LaMg ₂ Ni ₉	2,04 (0,5;25)
La ₂ MgNi ₉	12,6 (0,5;25)
La ₃ MgNi ₁₄	19,6 (1,0;20)

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo, que descreve o procedimento experimental adotado neste trabalho, foi sintetizado a fim de mostrar as etapas mais importantes e está dividido em 5 seções. Inicialmente, a seção 3.1 mostra todos os materiais químicos que foram usados. A seção 3.2 apresenta as composições e o meio de obtenção das ligas. A seção 3.3 relata as condições experimentais das análises de difração de raios X. Posteriormente, a seção 3.4 reporta a metodologia para a preparação e caracterização metalográficas. A seção 3.5 apresenta as condições dos experimentos de absorção de hidrogênio para obtenção das curvas de pressão – composição – temperatura. A seção 3.6 mostra as condições e etapas de montagem dos eletrodos negativos para as caracterizações eletroquímicas bem como o procedimento de montagem final das baterias e das condições para a caracterização elétrica. Por fim, na seção 3.7 relata-se as condições experimentais para o ensaio eletroquímico de resistência a corrosão.

3.1 – Materiais

Todos os materiais químicos utilizados nesse trabalho bem como informações relevantes estão listados na TABELA 12.

TABELA 12 – Descrição dos materiais químicos utilizados.

Nome	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante
Fluoreto de polivinilideno (<i>PVDF</i>)	$-(C_2H_2F_2)_n-$	n/a	Sigma Aldrich
Hidrogênio	H ₂	>99,9	White Martins
Hidróxido de potássio	KOH	98,0	Sigma Aldrich
Hidróxido de níquel	Ni(OH) ₂	99,5	Sigma Aldrich
N-metil-2-pirrolidona (<i>NMP</i>)	C ₅ H ₉ NO	99,5	Sigma Aldrich
Níquel (pó 3 µm)	Ni	99,8	Alfa Aesar
Níquel (tela abertura 40)	Ni	n/a	Alfa Aesar
Platina (fio)	Pt	99,9	Heraeus Vectra

3.2 – Composição das ligas

As ligas metálicas, no estado bruto de fusão, foram adquiridas pelo projeto CNPQ 472504/2010-0 e fabricadas pela empresa Whole Win Materials Sci. & Tech. Co., Ltd. utilizando um forno de indução a vácuo. Todas as matérias-primas tiveram pureza superior a 99,9%.

Todas as ligas foram submetidas à análise de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (*ICP-AES - Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*). As ligas foram divididas em duas séries (estanho e cobre) como representadas abaixo:

Série Estanho, $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5-x}Sn_xNi_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$)

- $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$
- $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,4}Ni_{3,8}Sn_{0,1}$
- $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,3}Ni_{3,8}Sn_{0,2}$
- $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,2}Ni_{3,8}Sn_{0,3}$
- $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Ni_{3,8}Sn_{0,5}$

Série Cobre, $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Sn_{0,5-y}Cu_yNi_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$)

- $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Ni_{3,8}Sn_{0,5}$
- $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Sn_{0,4}Ni_{3,8}Cu_{0,1}$
- $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Sn_{0,3}Ni_{3,8}Cu_{0,2}$
- $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Sn_{0,2}Ni_{3,8}Cu_{0,3}$
- $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Ni_{3,8}Cu_{0,5}$

Cabe ressaltar que as ligas $X = 0,5$ e $Y = 0,0$ são as mesmas composições e serão apresentadas em duplicidade para melhor visualização dos resultados e discussão. As porcentagens em peso calculadas teoricamente das ligas das séries, estanho e cobre, estão respectivamente apresentadas nas TABELA 13 e TABELA 14.

TABELA 13 – Porcentagem nominal em peso dos elementos, para as ligas $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5-x}Sn_xNi_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).

Porcentagem em peso das ligas							
X	La	Mg	Al	Mn	Co	Sn	Ni
0,0	25,12	1,88	2,09	5,67	7,66	-	57,61
0,1	24,74	1,85	2,05	5,59	5,99	3,01	56,73
0,2	24,37	1,82	2,02	5,50	4,43	5,94	55,88
0,3	24,01	1,80	1,99	5,42	2,90	8,79	55,06
0,5	23,32	1,74	1,94	5,26	-	14,23	53,48

TABELA 14 - – Porcentagem nominal em peso dos elementos, para as ligas $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Sn_{0,5-y}Cu_yNi_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

Porcentagem em peso das ligas							
Y	La	Mg	Al	Mn	Sn	Cu	Ni
0,0	23,32	1,74	1,94	5,26	14,23	-	53,48
0,1	23,63	1,77	1,96	5,34	11,53	1,54	54,20
0,2	23,95	1,79	1,99	5,41	8,77	3,13	54,93
0,3	24,28	1,82	2,02	5,48	5,92	4,76	55,69
0,5	24,97	1,87	2,07	5,64	-	8,15	57,27

3.3 – Difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificação de fases cristalinas na amostra bem como suas estruturas e também avaliar a porcentagem em massa das fases presentes na amostra.

A preparação de cada amostra para a difração de raios X partiu-se inicialmente da britagem manual do lingote bruto de fusão e posteriormente da moagem mecânica em almofariz de ágata até obter partículas de dimensões inferiores a 75 μ m (peneira com abertura 200 mesh).

Utilizou-se um difratômetro MMA (*The Mini-Material – Analyser*) da empresa *GBC Scientific Equipment*. Os principais parâmetros operacionais são apresentados a seguir:

- **Faixa angular (2θ):** $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$;
- **Velocidade de varredura:** 0,25°/min.;
- **Radiação:** CuK α
- **Passo:** 0,02°.

A identificação das fases foi realizada através do programa Crystallographica-Search Match versão 2.4 (CSM, PDF 2002) e, posteriormente utilizando o método refinamento Rietveld através do programa Materials Studio versão 4.3.

3.4 – Microscopia eletrônica de varredura

Para a caracterização metalográfica da matéria prima (ligas no estado bruto de fusão), empregaram-se técnicas convencionais. Dentre estas técnicas estão inicialmente a secção do lingote, obtendo uma região interna, posteriormente embutimento em resina epóxi e, por fim, o lixamento e polimento. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (Philips XL 30) com EDS.

Nas análises de EDS, foram realizados em cinco regiões diferentes de cada amostra, assim obtida a média aritmética e o desvio padrão.

3.5 – Hidrogenação

Um dos mais versáteis e utilizados equipamentos, baseado em medidas de absorção de gases em materiais, é o aparato de Sieverts. De um modo geral, o aparato de Sierverts é um instrumento que contém dois reservatórios de volume precisamente conhecidos ligados por uma válvula, como apresentado na FIGURA 15. A amostra, então, é colocada no porta-amostra e a leitura inicial da pressão é feita. O gás é inicialmente inserido no reservatório e posteriormente a válvula de isolamento entre os dois reservatórios é aberta. O gás irá equilibrar entre os dois volumes. Por fim, conhecendo-se as a pressão inicial do gás e os volumes iniciais do reservatório e do porta-amostra a quantidade de gás absorvido pela amostra pode ser determinada.

FIGURA 15 – Aparato de Sierverts [68].

O teste de hidrogenação das ligas (PCT) consistiu na determinação da capacidade máxima de absorção de hidrogênio e sua respectiva pressão de saturação máxima, que para este tipo de ligas (LaNi_5) está em torno de 1 a 3 MPa. Sabendo desta pressão, varia-se a pressão até o limite de saturação mantendo um intervalo de tempo constante.

Levando em consideração esses aspectos, os experimentos de hidrogenação foram realizados com as ligas previamente cominuídas em

fragmentos inferiores a 75 μ m. Outro fator existente é a etapa de ciclagem, que consiste em repetidas injeções e retiradas de hidrogênio para ocorrer a denominada ativação do material. Neste trabalho foram realizados 5 ciclos de ativação.

Realizou-se as medidas no instrumento de medidas de isothermas pressão-composição-temperatura da empresa Advanced Materials Corporation,

A FIGURA 16 mostra as definições matemáticas e numéricas do fator de histerese (H_f), fator de inclinação (S_f) e a capacidade máxima de hidrogênio (% em peso).

FIGURA 16 – Isoterma de pressão-composição com as definições de H_f , S_f , Capacidade reversível e máxima [12].

Neste caso, a pressão encontra-se numa escala logarítmica e a composição é definida como o quociente entre a quantidade de hidrogênio e de metal. A maioria dos hidretos metálicos não apresenta patamares de equilíbrio completamente horizontais, sendo o declive do patamar a derivada do logaritmo da pressão de equilíbrio em relação à capacidade de absorção de hidrogênio. Outro aspecto importante das isothermas PCT dos hidretos metálicos é a histerese, definida como o logaritmo do quociente entre a pressão de adsorção (P_a) e a pressão de dessorção (P_d).

3.6 – Fabricação dos eletrodos

Esta seção foi subdividida em duas para organizar as etapas, na qual a primeira seção mostra os materiais e o processo de fabricação do cátodo e a segunda seção mostra os materiais e o processo de fabricação do ânodo.

3.6.1 – Cátodo

Para a montagem desse eletrodo foram utilizados os seguintes materiais descritos na TABELA 15.

TABELA 15 – Lista de materiais para montagem do eletrodo negativo.

Material	Quantidade (mg)
Liga metálica (<75µm)	100
Níquel em pó	400
PVDF	5

A etapa de fabricação do cátodo consiste na mistura desses três materiais em um almofariz de ágata por 30 minutos. Após essa homogeneização adiciona-se aproximadamente 2 gotas, de uma seringa, de N-metil-2-pirrolidona (*NMP*). Esse solvente atua na dissolução do fluoreto de polivinilideno (*PVDF*) auxiliando na prensagem do material, bem como evitando a dissolução do eletrodo durante os ciclos de carga e descarga.

Finaliza-se, então, a montagem do eletrodo negativo com a prensagem uniaxial, 3 t, desta mistura em uma tela de níquel, com dimensões 1x1 cm, e posterior secagem em estufa a 100°C por 1 hora. O processo completo e detalhado da montagem do eletrodo negativo está apresentado na FIGURA 17.

FIGURA 17 – Representação esquemática da montagem completa do eletrodo negativo.

3.6.2 – Ânodo

Para a montagem desse eletrodo foram utilizados os seguintes materiais descritos na TABELA 16.

TABELA 16 - Lista de materiais para montagem do eletrodo positivo.

Material	Quantidade (mg)
Ni(OH) ₂	600
Níquel em pó	200
PVDF	10

A quantidade de material, descrita na TABELA 16, foi utilizada para a fabricação de dois eletrodos positivos que será mostrada na seção da montagem das baterias. Cabe ressaltar que, a quantidade do eletrodo positivo deve ser no mínimo o dobro do negativo para garantir que todos os resultados obtidos serão efetivamente do eletrodo negativo.

Finaliza-se, então, a montagem do eletrodo positivo com a prensagem uniaxial, 3 t, desta mistura em uma tela de níquel, com dimensões 1x1 cm, e posterior secagem em estufa a 100°C por 1 hora. O processo completo e detalhado da montagem do eletrodo positivo está apresentado na FIGURA 18.

FIGURA 18 - Representação esquemática da montagem completa do eletrodo positivo.

3.6.3 – Montagem das baterias

A montagem final das baterias de Ni-HM consistiu em colocar o eletrodo negativo em face com os dois eletrodos positivos, conforme mostrado na FIGURA 19. Posteriormente, o conjunto montado foi imerso no eletrólito de 6 mol/L KOH.

FIGURA 19 – Representação esquemática da montagem final das baterias de Ni-HM.

3.6.4 – Testes elétricos

O ciclo de carga-descarga (ciclagem) é a técnica que se utiliza para caracterizar o material ativo diretamente. Trata-se de fazer carga e descarga completa de uma bateria em condições controladas.

Existem muitos métodos para carregar baterias. Para todos os testes elétricos realizados nesse trabalho utilizou-se o método de corrente constante, por um período de tempo suficiente para exceder 20% na capacidade de descarga nominal da bateria (~300 mAh/g).

Os principais parâmetros operacionais são apresentados a seguir:

Carga: 100 mA/g por 5 horas;

Descarga: 50 mA/g com potencial de corte de 0,6 V.

A capacidade de descarga dos eletrodos negativos é obtida de acordo com a equação 3.1:

$$C_{\left(\frac{mAh}{g}\right)} = \frac{I_d(mA)t_d(h)}{m(g)} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

No qual t_d representa o tempo total de descarga do eletrodo a uma corrente de descarga I_d com potencial de corte 0,6 V e m a massa de material ativo (*liga metálica*) do eletrodo negativo.

Outro parâmetro que fornece informações importantes sobre o desempenho do material estudado é a variação da capacidade de descarga de acordo com a densidade de corrente de descarga, o qual é chamado de alta taxa de descarga (HRD), conhecido em inglês como *high rate dischargeability*.

O HRD é calculado de acordo equação 3.2:

$$HRD = \frac{C_d}{C_d + C_{50}} \quad (\text{Eq.3.2})$$

No qual C_d representa a capacidade de descarga do eletrodo a uma densidade de corrente I_d com potencial de corte 0,6 V e C_{50} representa a capacidade de descarga residual, ou seja, a capacidade de descarga a uma densidade de corrente de 50 mA/g após a bateria ter completado o ciclo com a densidade de corrente anterior I_d .

Para os testes de HRD utilizou-se as seguintes densidades de corrente (I_d): 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 e 1400 mA/g.

Todos os testes elétricos foram realizados no equipamento de testes de baterias Land modelo CT2001A de oito canais com medida de corrente máxima de 100 mA. Como mostrado na FIGURA 20.

FIGURA 20 – Equipamento de testes de baterias modelo CT2001A.

3.7 – Ensaio de corrosão

Para avaliar a susceptibilidade à corrosão das ligas foi realizado o ensaio eletroquímico que consistiu do levantamento de curvas potenciodinâmicas. O ensaio foi realizado utilizando solução alcalina 6 mol/L KOH, como eletrólito, a 25°C utilizando arranjo experimental de 3 eletrodos (Eletrodo de referência de Mercúrio/Óxido de mercúrio – Hg/HgO, Contra- eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho).

O eletrodo de referência foi confeccionado em laboratório obtendo potencial de -928 ± 1 mV a 25°C [69].

O potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente de corrosão (I_{corr}) das ligas foram medidos no potenciostato Solartron SI1287 aplicando velocidade de varredura controlado de 5 mV/s de -500 até 1500 mV/s (vs. potencial de circuito aberto).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos da seguinte forma: a seção 4.1 mostra resultados da caracterização química das ligas no estado bruto de fusão. A seção 4.2 aborda a caracterização das ligas, isto é, resultados da difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. A seção 4.3 reporta a influência dos elementos estanho e cobre na absorção de hidrogênio das ligas, discutindo os valores de absorção máxima de hidrogênio absorvido pelas ligas. A seção 4.4 discute as características eletroquímicas dos elementos na capacidade de descarga de baterias de Ni-HM. Por fim, a seção 4.5 mostra a influência da substituição destes elementos na corrosão em meio alcalino de 6 mol/L KOH.

4.1 – Caracterização química

As TABELA 17 e TABELA 18 apresentam a composição química obtida por ICP das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$) e $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$), respectivamente. Os valores encontrados para as proporções em peso dos elementos constituintes das ligas permitiram concluir que em todos os casos as composições são consistentes com as proporções em peso definidas anteriormente nas TABELA 13 e TABELA 14.

TABELA 17 – Porcentagem em peso obtida experimentalmente por ICP das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).

Teor (%)							
X	La	Mg	Al	Mn	Co	Sn	Ni
0,0	24,96	1,93	2,34	6,97	6,66	-	57,43
0,1	24,44	1,91	2,17	5,72	5,13	4,01	56,62
0,2	24,43	1,90	2,05	5,65	4,22	5,83	55,92
0,3	23,20	1,88	1,92	5,85	2,98	9,02	55,15
0,5	23,40	1,72	1,89	5,20	-	14,15	53,50

TABELA 18 - Porcentagem em peso obtida experimentalmente por ICP das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

Teor (%)							
Y	La	Mg	Al	Mn	Sn	Cu	Ni
0,0	23,40	1,72	1,89	5,20	14,15	-	53,50
0,1	23,61	1,82	2,02	5,33	11,53	1,50	54,22
0,2	24,10	1,85	2,12	5,35	8,25	3,15	55,53
0,3	24,32	1,89	2,20	5,45	5,52	4,75	55,96
0,5	25,00	1,90	2,10	5,60	-	8,20	57,30

4.2 – Identificação de fases e microestrutura

4.2.1 – Difração de raios X

As FIGURA 21 e FIGURA 22 apresentam, respectivamente, os difratogramas de raios X das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$) e $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$) no estado bruto de fusão.

Para ambas as series quatro fases foram identificadas: $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$ (grupo espacial: R-3m PDF: 22-1124), LaNi_5 (grupo espacial: P6/mmm – PDF: 50-7777), MgNi_2 (grupo espacial: P63/mmc – PDF: 65-3630) e LaSnNi (grupo espacial: Pnma – PDF: 38-1164).

Verifica-se que ambas séries de ligas são compostas principalmente pelas fases LaNi_5 (tipo CaCu_5 – estrutura hexagonal) e MgNi_2 (estrutura hexagonal) conforme apresentado anteriormente nas TABELA 4 e TABELA 7, respectivamente.

A presença da fase MgNi_2 deve-se ao processo de fundição para confeccionar essas ligas em que, inicialmente, faz-se uma liga binária de MgNi_2 para posteriormente misturá-la com a liga LaNi_5 , conforme mostrado na Eq. 4.1 [67; 70].

A fase $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$ (tipo PuNi_3 de estrutura romboédrica; composto τ_1 TABELA 9 e TABELA 10) é observada somente nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($\text{Co}_{0,5}$) e $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($\text{Cu}_{0,5}$).

Nota-se que a presença do Sn na liga faz com que uma nova fase seja formada, LaNiSn .

FIGURA 21 - Difratomogramas de raios X das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$), no estado bruto de fusão.

FIGURA 22 - Difratomogramas de raios X das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$, no estado bruto de fusão.

4.2.1.1 – Quantificação

As TABELA 19 e TABELA 20 mostram os resultados obtidos do refinamento por Rietveld das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$) e $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$), respectivamente.

TABELA 19 - Parâmetros obtidos através do refinamento por Rietveld das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).

Amostras (X)	Fases	Parâmetro de ajuste (%)	Fração de fase (% peso)	Parâmetros de rede (Å)			Volume da célula unitária (Å ³)
				a	b	c	
0,0	LaNi ₅	R _{wp} = 5,8	75,4	5,029		4,051	88,73
	MgNi ₂		21,5	4,855		15,710	320,69
	(La,Mg)Ni ₃		3,0	5,060		25,093	556,40
0,1	LaNi ₅	R _{wp} = 12,5	73,3	5,054		4,067	89,97
	MgNi ₂		22,3	4,843		15,297	310,72
	LaNiSn		4,4	7,563	4,613	7,571	264,14
0,2	LaNi ₅	R _{wp} = 15,6	68,9	5,064		4,082	90,65
	MgNi ₂		23,3	4,839		15,358	311,42
	LaNiSn		7,7	7,585	4,658	7,523	265,80
0,3	LaNi ₅	R _{wp} = 13,6	60,6	5,079		4,085	91,26
	MgNi ₂		25,4	4,816		15,598	313,309
	LaNiSn		13,8	7,629	4,729	7,406	267,19
0,5	LaNi ₅	R _{wp} = 7,8	53,4	5,088		4,107	92,08
	MgNi ₂		27,8	4,813		15,731	315,59
	LaNiSn		18,9	7,672	4,915	7,357	277,42

Verifica-se claramente o aumento dos parâmetros a e c, bem como o volume da célula unitária LaNi₅ com a substituição de cobalto por estanho. Tal resultado pode ser explicado pelo raio atômico dos elementos em estudo, no qual o raio atômico do cobalto (1,25 Å) é menor que o do estanho (1,51 Å).

TABELA 20 - Parâmetros obtidos através do refinamento por Rietveld das ligas

$$\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8} \quad (y = 0,0 - 0,5).$$

Amostras (Y)	Fases	Parâmetro de ajuste (%)	Fração de fase (% peso)	Parâmetros de rede (Å)			Volume da célula unitária (Å ³)
				a	b	c	
0,0	LaNi ₅	R _{wp} = 7,8	53,4	5,088		4,107	92,08
	MgNi ₂		27,8	4,813		15,731	315,59
	LaNiSn		18,9	7,672	4,915	7,357	277,42
0,1	LaNi ₅	R _{wp} = 8,2	67,9	5,082		4,103	91,77
	MgNi ₂		16,1	4,816		15,367	308,66
	LaNiSn		15,8	7,597	4,675	7,480	265,66
0,2	LaNi ₅	R _{wp} = 8,3	73,2	5,072		4,088	91,07
	MgNi ₂		16,3	4,829		15,642	315,88
	LaNiSn		10,3	7,552	4,382	7,514	248,65
0,3	LaNi ₅	R _{wp} = 9,2	78,3	5,066		4,078	90,63
	MgNi ₂		16,5	4,855		15,878	324,11
	LaNiSn		5,1	7,529	4,339	7,590	247,95
0,5	LaNi ₅	R _{wp} = 6,7	55,6	5,050		4,046	89,35
	MgNi ₂		7,1	5,092		15,842	355,72
	(La,Mg)Ni ₃		37,1	4,941		23,678	500,60

Verifica-se que diminuição dos parâmetros a e c, bem como o volume da célula unitária LaNi₅ com a substituição estanho por cobre. Tal fato novamente é explicado pela diferença entre raios atômicos dos elementos cobre (1,28 Å) e estanho (1,51 Å).

As FIGURA 23 e FIGURA 24 mostram, respectivamente, a influência da substituição dos elementos Sn e Cu nas na fração das fases LaNi₅, LaNiSn, MgNi₂ e (La,Mg)Ni₃ das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$) e $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$) no estado bruto de fusão.

FIGURA 23 – Variação da fração das fases em função do aumento do teor de Sn nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).

Nota-se, inicialmente a redução da fase LaNi_5 de 75,4% ($x=0,0$) para 53,4% ($x=0,5$) com a substituição do Co por Sn nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$). Tal fato pode ser explicado pela migração dos elementos La e Ni da fase matriz LaNi_5 para a formação da fase LaNiSn .

Porém, para a fase MgNi_2 notou-se um aumento de 21,5% ($x=0,0$) para 27,8% ($x=0,5$) devido a migração, para essa fase, de Mg e Ni provenientes da fase $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$.

O aumento da fase MgNi_2 não apresenta uma aplicação interessante para baterias de Ni-HM, pois esta fase necessita de altas temperaturas para absorver hidrogênio, o que não se aplica a esse tipo de dispositivos. Já para a fase LaNiSn resultados posteriores poderão ser analisados nesse no decorrer do trabalho.

FIGURA 24 - Variação da fração das fases em função do aumento do teor de Cu nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

Nota-se, inicialmente o aumento da fase LaNi_5 de 53,4% ($y=0,0$) para 78,3% ($y=0,3$) e, posteriormente a redução para 55,6% ($y=0,5$) com a substituição do Sn por Cu nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Sn}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$). O aumento inicial deve-se a redução da fase LaNiSn , no qual La e Ni migram para a fase matriz LaNi_5 , porém a seguida redução deve-se a formação da fase $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$.

Com a substituição completa de Cu por estanho (liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$) foi possível observar a fração da fase $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$ com teor de 37,1%, apresentando resultados superiores a liga de cobalto $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$. Pode-se dizer que o Cu nessas ligas propicia na formação da fase $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$ ao invés de formar a fase MgNi_2 , visto que a fração e fase de MgNi_2 , para a liga de cobre, ficou em 7,1%, bem abaixo da liga de cobalto (21,5%).

4.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura

Nas FIGURA 25 até a FIGURA 29 estão apresentadas as microestruturas obtidas por MEV das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$), e nas FIGURA 29 até a FIGURA 33 estão apresentadas as microestruturas das ligas da série cobre, $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$). Sendo que para todas (a) representa visão geral com magnitude 1000x e (b) visão detalhada com magnitude 3000x.

Foi possível observar todas as fases identificadas nos difratogramas de raios X apresentados nas FIGURA 21 e FIGURA 22. Nas micrografias, foram destacadas as fases: LaNi_5 (matriz), MgNi_2 (identificada pelas regiões escuras), LaNiSn (identificada pelas regiões brancas) e a fase $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$ (identificadas pelas regiões cinza claro).

A identificação das regiões nas micrografias foi realizada por EDS, sendo que para as TABELA 21 a TABELA 24 apresentam os resultados para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$) e nas TABELA 25 a TABELA 28 das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

(a)

(b)

FIGURA 25 - Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x.

(a)

(b)

FIGURA 26 - Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Sn}_{0,1}\text{Ni}_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x.

(a)

(b)

FIGURA 27 - Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Sn}_{0,2}\text{Ni}_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x.

(a)

(b)

FIGURA 28 - Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Sn}_{0,3}\text{Ni}_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x.

(a)

(b)

FIGURA 29 - Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x.

TABELA 21 - Composição química encontrada na fase LaNi_5 nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS.

Composição analisada (at%)							
X	La	Mg	Al	Mn	Co	Sn	Ni
0,0	15,4 ± 0,5	<1	4,5 ± 0,2	2,5 ± 0,5	7,9 ± 0,6	-	69,5 ± 0,9
0,1	14,9±0,9	2,9±0,5	4,7±0,8	3,6±0,6	6,7±0,4	1,0±0,6	65,1±1,1
0,2	14,5±0,3	2,1±0,3	4,8±0,5	3,7±0,5	4,9±0,7	3,0±0,6	67,2±1,7
0,3	14,2±0,8	2,5±0,6	5,1±0,6	3,8±0,8	2,8±0,3	5,2±0,3	66,0±1,4
0,5	14,6±0,6	2,3±0,6	4,9±0,3	3,4±0,1	-	6,8±0,8	68,8±0,5

TABELA 22 - Composição química encontrada na fase MgNi_2 nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS.

Composição analisada (at%)							
X	La	Mg	Al	Mn	Co	Sn	Ni
0,0	1,2 ± 0,3	19,5 ± 0,6	3,2 ± 0,5	12,5 ± 1,3	8,5 ± 0,7	-	54,9 ± 0,9
0,1	2,4±0,1	20,9±0,7	2,6±0,1	10,1±0,6	7,0±0,3	<1	55,8±0,7
0,2	2,2±0,8	20,0±0,8	3,2±0,5	10,5±0,7	6,2±0,1	<1	57,1±1,1
0,3	2,3±0,3	21,0±0,7	3,1±0,2	10,8±0,9	2,8±0,2	<1	59,0±1,3
0,5	2,8±0,8	21,5±0,9	3,1±0,3	11,0±0,8	-	<1	60,4±1,2

TABELA 23 - Composição química encontrada na fase LaNiSn nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS.

Composição analisada (at%)							
X	La	Mg	Al	Mn	Co	Sn	Ni
0,0	-	-	-	-	-	-	-
0,1	20,8±0,3	3,9±0,6	2,7±0,8	3,1±0,4	2,6±0,4	19,8±0,6	46,7±0,9
0,2	19,6±0,9	2,9±0,6	2,4±0,6	3,9±0,5	2,6±0,4	19,7±0,9	48,6±1,0
0,3	19,3±0,8	4,4±0,8	1,7±0,3	3,9±0,3	<1	19,5±0,8	49,8±1,1
0,5	19,8±0,7	4,1±0,5	2,4±0,3	3,2±0,8	-	20,1±0,7	50,1±1,0

TABELA 24 - Composição química encontrada na fase (La,Mg)Ni₃ nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS.

Composição analisada (at%)							
X	La	Mg	Al	Mn	Co	Sn	Ni
0,0	8,4±0,2	10,3±0,7	2,8±0,5	6,9±0,8	8,0±0,3	-	63,3±0,7
0,1	-	-	-	-	-	-	-
0,2	-	-	-	-	-	-	-
0,3	-	-	-	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-	-	-	-

(a)

(b)

FIGURA 30 - Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x.

(a)

(b)

FIGURA 31 - Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x.

(a)

(b)

FIGURA 32 - Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Ni}_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x.

(a)

(b)

FIGURA 33 - Micrografia obtida por elétrons retro espalhados da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ no estado bruto de fusão, em que: (a) visão geral 1000x e (b) visão detalhada 3000x.

TABELA 25 - Composição química encontrada na fase LaNi_5 nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS.

Composição analisada (at%)							
Y	La	Mg	Al	Mn	Sn	Cu	Ni
0,0	14,6±0,6	2,3±0,6	4,9±0,3	3,4±0,1	6,8±0,8	-	68,8±0,5
0,1	14,1±0,9	2,6±0,4	4,8±0,8	3,3±0,5	3,7±0,5	1,2±0,5	70,0±2,8
0,2	14,3±0,9	2,3±0,6	4,6±0,5	4,2±0,6	2,9±0,1	3,8±0,4	67,3±1,5
0,3	14,1±0,9	2,2±0,6	4,9±0,6	3,8±0,3	2,2±0,3	4,5±0,2	68,0±1,1
0,5	14,3±1,0	2,0±0,5	4,8±0,6	3,4±0,5	-	7,2±0,8	68,0±1,2

TABELA 26 - Composição química encontrada na fase MgNi_2 nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS.

Composição analisada (at%)							
Y	La	Mg	Al	Mn	Sn	Cu	Ni
0,0	2,8±0,8	21,5±0,9	3,1±0,3	11,0±0,8	<1	-	60,4±1,2
0,1	2,5±0,73	21,7±0,9	2,40±0,4	9,6±1,1	<1	1,58±0,2	61,5±1,0
0,2	2,5±0,74	21,2±0,7	2,7±0,6	9,1±0,9	<1	3,73±0,7	60,0±1,1
0,3	2,6±0,87	21,2±1,0	2,58±0,4	9,3±0,9	<1	4,75±0,4	59,1±1,0
0,5	2,7±0,8	22,5±0,9	3,3±0,3	11,8±0,8	-	<1	59,4±1,2

TABELA 27 - Composição química encontrada na fase LaNiSn nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS.

Composição analisada (at%)							
Y	La	Mg	Al	Mn	Sn	Cu	Ni
0,0	19,8±0,7	4,1±0,5	2,4±0,3	3,2±0,8	20,1±0,7	-	50,1±1,0
0,1	19,5±1,2	4,6±0,8	2,5±0,6	3,4±0,5	22,3±0,6	<1	47,0±0,9
0,2	19,5±0,9	4,5±0,6	2,4±0,2	3,6±0,7	20,3±1,1	2,7±0,4	46,8±1,2
0,3	20,3±0,6	4,6±0,4	1,7±0,1	3,8±0,4	19,6±0,6	3,0±0,9	47,0±1,1
0,5	-	-	-	-	-	-	-

TABELA 28 - Composição química encontrada na fase (La,Mg)Ni₃ nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$ a $0,5$), obtidas por EDS.

Composição analisada (at%)							
Y	La	Mg	Al	Mn	Sn	Cu	Ni
0,0	-	-	-	-	-	-	-
0,1	-	-	-	-	-	-	-
0,2	-	-	-	-	-	-	-
0,3	-	-	-	-	-	-	-
0,5	9,0±0,3	13,1±0,6	3,7±0,6	6,5±0,8	-	8,7±0,4	59,1±1,0

Verifica-se a presença de três regiões diferentes em cada amostra. Em cada uma dessas regiões foi realizado a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Contudo, analisando esses resultados concomitantemente com os de difração de raios X, pode-se se dizer que as regiões caracterizadas correspondem com as fases identificadas anteriormente. Esses resultados estão de acordo com o que foi publicado por Zhang e colaboradores [71].

Observou-se que com o aumento da concentração de estanho nas ligas, a fase LaNiSn também aumenta gradativamente, porém reduz a quantidade da fase MgNi_2 . Resultados similares foram encontrados por Ma e colaboradores [72].

De Negri e colaboradores [63] em estudos no diagrama de fases do sistema ternário La-Mg-Ni mostram a micrografia da liga $\text{La}_{8,5}\text{Ni}_{76,5}\text{Mg}_{15,0}$ (FIGURA 34) muito próxima aos das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$, como apresentado na FIGURA 25 e FIGURA 33. As fases foram identificadas por EDS, a região escura como MgNi_2 , as regiões cinza claro como $(\text{La},\text{Mg})\text{Ni}_3$ e as regiões cinza escura como LaNi_5 .

FIGURA 34 – Micrografia da liga $\text{La}_{8,5}\text{Ni}_{76,5}\text{Mg}_{15,0}$ no estado bruto de fusão [63].

4.3 – Absorção de hidrogênio

A FIGURA 35 apresenta as isotermas de pressão-composição a 30°C das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$). Os valores extraídos das isotermas, tais como capacidade máxima de absorção de hidrogênio (% em peso), fator de histerese (Hf) e fator da inclinação (Sf) estão reportados na TABELA 29.

FIGURA 35 - Isotermas de pressão-composição a temperatura de 30°C das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$), no estado bruto de fusão.

TABELA 29 - Capacidade máxima de absorção de hidrogênio, H_f e S_f das ligas $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5-x}Sn_xNi_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).

X	Capacidade de hidrogênio (% peso)	H_f	S_f (%)
0,0	1,48	1,06	38,85
0,1	1,11	0,89	49,54
0,2	1,03	0,82	52,35
0,3	0,99	0,73	55,07
0,5	0,85	0,71	65,24

Verificou-se que houve a redução da máxima capacidade de absorção de hidrogênio nas ligas da série estanho de 1,48% ($x = 0,0$) para 0,85% ($x = 0,5$). Este fato pode ser atribuído pela redução da fase $LaNi_5$ na microestrutura do material, observado anteriormente na microestrutura das ligas da série estanho (FIGURA 23). Ma e colaboradores [72] reportam comportamento similar entre a absorção de hidrogênio máxima das ligas com o aumento da concentração de estanho.

O aumento da fase $LaNiSn$ e a consequente redução da fase $LaNi_5$ pode ser o fator que esteja atribuído a queda drástica na capacidade máxima de absorção de hidrogênio, melhor visualizado na FIGURA 36.

O H_f é um valor inversamente proporcional a reversibilidade entre a absorção e dessorção de hidrogênio em ligas metálicas, em suma quanto maior o valor de H_f menor a reversibilidade com hidrogênio. Para as ligas de estanho verificou-se decréscimo de 1,06 ($x = 0,0$) para 0,71 ($x = 0,5$). Huang e colaboradores [73] suportam a ideia que o aumento da célula unitária $LaNi_5$ é atribuído a redução da pressão necessária para que o hidrogênio penetre na rede cristalina, dessa forma facilitando tanto o processo de absorção quanto a dessorção de hidrogênio nessa fase. Tal explicação fica evidente com os resultados obtidos nesse trabalho, conforme mostrado na FIGURA 37.

Analisando os resultados referentes ao fator de inclinação (S_f) verifica-se aumento de 38,85% ($x = 0,0$) para 65,24% ($x = 0,5$). Huang [73], Zhou [74] e colaboradores defendem a ideia que há uma influente ligação entre o valor de S_f com a homogeneidade das fases nas ligas. Tais autores explicam que uma distribuição homogênea de fases na microestrutura do material faz com que o S_f

diminua. Levando se em conta essa explicação, no caso das ligas estudadas neste trabalho o aumento de aproximadamente 25% do S_f , comparando as ligas com e sem estanho, pode-se dizer que a formação da fase LaNiSn levou a uma redução na homogeneidade das ligas.

FIGURA 36 – Correlações entre frações de fase com a capacidade máxima de absorção de hidrogênio e S_f das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ (x = 0,0 - 0,5).

FIGURA 37 – Relação entre fator de histerese (H_f) e o volume da célula unitária da fase LaNi_5 para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).

A FIGURA 38 apresenta as isotermas de pressão-composição a 30°C das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$). Os valores extraídos das isotermas, tais como capacidade máxima de absorção de hidrogênio (% em peso), fator de histerese (H_f) e fator da inclinação (S_f) estão reportados na TABELA 30.

FIGURA 38 - Isotermas de pressão-composição a temperatura de 30°C das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$), no estado bruto de fusão.

TABELA 30 - Capacidade máxima de absorção de hidrogênio, H_f e S_f das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

Y	Capacidade de hidrogênio (% peso)	H_f	S_f (%)
0,0	0,85	0,71	65,24
0,1	0,88	0,76	62,53
0,2	1,07	0,95	56,32
0,3	1,14	0,99	48,32
0,5	1,32	1,06	44,59

Verificou-se que houve o aumento da máxima capacidade de absorção de hidrogênio nas ligas de cobre de 0,85% ($y = 0,0$) para 1,32% ($y = 0,5$). Tal fato

atribui-se ao aumento da fase LaNi_5 e a redução da fase LaNiSn a medida em que o estanho é substituído por cobre. Este efeito está representado na FIGURA 39.

FIGURA 39 - Correlações entre frações de fase com a capacidade máxima de absorção de hidrogênio e S_f das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

Na FIGURA 39 verifica-se que para liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,5$) a fração de fase referente a LaNi_5 é de 55,6% e que esse valor é próximo ao da liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$), porém a diferença entre a absorção máxima de hidrogênio é alta. Cabe lembrar que a liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ além de apresentar a fase LaNi_5 também apresenta a fase $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$ (37,15%), que conforme apresentado na TABELA 11 essa fase possui capacidade de absorver hidrogênio a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). Tal fato explica a alta absorção de hidrogênio para a liga com cobre. Liu [38], [45] e colaboradores relatam que a otimização das fases LaNi_5 e $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$ é o principal fator a ser considerado para promover o aumento da capacidade de absorção de hidrogênio em ligas do tipo AB_5 .

A FIGURA 40 apresenta Relação entre fator de histerese (H_f) e o volume da célula unitária da fase LaNi_5 para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

FIGURA 40 - Relação entre fator de histerese (H_f) e o volume da célula unitária da fase LaNi_5 para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

Verifica-se que para a série cobre houve aumento do H_f de 0,71 ($y = 0,0$) para 1,06 ($y = 0,5$). Tal fato pode ser explicado pela redução do volume da célula unitária da fase LaNi_5 , conforme relatado anteriormente para série estanho.

Analisando os resultados referentes ao S_f verifica-se o decréscimo de 65,24% ($x = 0,0$) para 44,59% ($x = 0,5$). Visto que o S_f é calculado na região em que ocorre a reversibilidade de hidrogênio (Capacidade reversível, FIGURA 16) também compreendido pela faixa de coexistência entre as fases α e β . Nota-se que quanto menor o valor de S_f , há uma tendência da curva aproximar-se de uma isoterma ideal. Logo, quanto maior esse valor, mais inclinada a isoterma, e menor será a região de transição entre α e β (FIGURA 4).

Para esse tipo de liga, as duas principais fases que devem ser formadas são: LaNi_5 e $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$. Essas duas fases absorvem hidrogênio a temperatura ambiente e em condições de pressão próximas. À medida que modificações são feitas nas ligas, novas fases podem ser formadas, nesse caso MgNi_2 e LaNiSn . Notou-se que essas duas fases não absorvem hidrogênio nas condições ambiente. Isto explica essa variação no fator de inclinação (S_f), reportado por Huang [73] e Zhou [74] como homogeneidade da liga. Porém fica claro observar que os autores referiam-se a homogeneização da liga como melhor distribuição das fases LaNi_5 e $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$.

4.4 – Características eletroquímicas

A FIGURA 41 apresenta o perfil de ativação das baterias de Ni-HM, ou seja, capacidade de descarga em função do número de ciclos iniciais (~15 ciclos) dos eletrodos negativos fabricados com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$). Já a FIGURA 42 apresenta o mesmo perfil de ativação, porém com os eletrodos negativos fabricados com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).

Verificou-se que para a ativação inicial dos eletrodos negativos para ambas séries (estanho e cobre) ficou em torno de 5 a 6 ciclos. Em suma, para esse tipo de baterias, a ativação inicial dos eletrodos negativos está em torno destes valores [75] [76].

Após a ativação do eletrodo a bateria atinge a capacidade máxima de descarga. As FIGURA 43 e FIGURA 44 mostram a influência da capacidade máxima de descarga em função da substituição dos elementos estanho e cobre, respectivamente.

FIGURA 41 - Ativação dos eletrodos fabricados com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).

FIGURA 42 - Ativação dos eletrodos fabricado com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

FIGURA 43 – Variação da capacidade máxima de descarga em função do aumento do teor de Sn nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).

FIGURA 44 - Variação da capacidade máxima de descarga em função do aumento do teor de Cu nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

Verificou-se que a capacidade de descarga máxima dos eletrodos diminuiu de 337,1 mAh/g ($x = 0,0$) para 239,8 ($x = 0,5$) com a substituição do cobalto por estanho, totalizando uma perda de 28,8% na capacidade de descarga. Resultados similares foram relatados por Ma e colaboradores [72] na seguinte liga $MI_{Ni(4,45-x)}Mn_{0,4}Al_{0,15}Sn_x$, em que MI representa uma mistura de terras raras. Esse decréscimo na capacidade de descarga foi de 343,2 mAh/g para 235,4 mAh/g, porém nesse caso resultou numa perda de 31,4% na capacidade de descarga. Entretanto, verifica-se que na substituição do estanho por cobre resultou no aumento da capacidade de 239,8 mAh/g ($y = 0,0$) para 305,2 ($y = 0,5$).

Fato importante a ser notado é a proximidade na capacidade de descarga das ligas $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,5}Ni_{3,8}$ ($x = 0,0$) e $La_{0,7}Mg_{0,3}Al_{0,3}Mn_{0,4}Cu_{0,5}Ni_{3,8}$ ($y = 0,5$), em que a diferença entre as capacidades de descarga está em 10%. Huang e colaboradores [73] relatam que, em ligas com substituição do Co por Cu, a capacidade de descarga das baterias aumenta atingindo o valor máximo de 318,2 mAh/g com a liga $La_{0,7}Mg_{0,3}Co_{0,2}Cu_{0,15}Ni_{3,2}$.

Nota-se que a relação entre a capacidade de absorção de hidrogênio e o teor da fase $LaNi_5$, reportada anteriormente, também explica o efeito das variações da capacidade máxima de descarga. Essa relação está apresentada nas FIGURA 45 e FIGURA 46, em que mostra a relação entre o teor da fração de fase $LaNi_5$ com a capacidade máxima de descarga para as ligas da série estanho e cobre, respectivamente.

Verifica-se, também, que há uma relação direta entre a capacidade de descarga e a absorção de hidrogênio, ou seja, a redução na capacidade máxima de absorção de hidrogênio reflete diretamente no decréscimo da capacidade máxima de descarga, conforme relatado na Eq. 2.10. Tal fato pode ser observado nas FIGURA 47 e FIGURA 48 que relacionam a máxima absorção de hidrogênio (H/M_{max}) com a capacidade máxima de descarga das ligas da série estanho e cobre, respectivamente.

FIGURA 45 – Relação entre capacidade máxima de descarga e teor da fração de fase LaNi_5 nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).

FIGURA 46 - Relação entre capacidade máxima de descarga e teor da fração de fase LaNi_5 nas ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

FIGURA 47 – Relação entre a capacidade máxima de absorção de hidrogênio e a capacidade de descarga das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).

FIGURA 48 - Relação entre a capacidade máxima de absorção de hidrogênio e a capacidade de descarga das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

As FIGURA 49 e FIGURA 50 mostram os perfis de descarga, até o centésimo ciclo dos eletrodos negativos produzidos com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$) e $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$), respectivamente.

Para os eletrodos fabricados com as ligas da série estanho o aumento foi de 70,2% ($x = 0,0$) para 78% ($x = 0,5$), resultando em ganho de 7,8% na estabilidade cíclica em comparação com a liga de cobalto.

Para os eletrodos fabricados com as ligas da série cobre o ganho foi ainda maior, passando de 78% ($y = 0,0$) para 81,8% ($y = 0,5$), resultando em ganho de 3,8% em relação à liga de estanho e 11,6% em relação a de cobalto.

Estes resultados podem ser explicados por um decréscimo da variação de volume da célula unitária LaNi_5 durante a absorção/dessorção de hidrogênio durante a ciclagem das baterias, bem como um possível aumento da passivação superficial das partículas resultando numa menor decrepitação das partículas durante a ciclagem [77 - 79].

De um modo geral, os resultados revelaram que para ambas as substituições (estanho e cobre) resultaram numa notável melhoria na estabilidade cíclica das baterias no centésimo ciclo (C_{100}/C_{max}). Primeiramente, o estanho aumenta a estabilidade cíclica em relação ao cobalto; por outro lado, o cobre faz com que essa estabilidade cíclica supere o estanho nos eletrodos negativos produzidos, conforme apresentado na FIGURA 51.

FIGURA 49 – Perfis de descarga dos eletrodos negativos fabricados com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).

FIGURA 50 - Perfis de descarga dos eletrodos negativos fabricados com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

FIGURA 51 - Estabilidade cíclica no centésimo ciclo ($C_{100}/C_{\max}$) dos eletrodos fabricados com as ligas: (a) $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$) e (b) $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

As FIGURA 52 e FIGURA 53 apresentam os valores da alta taxa de descarga (HRD) dos eletrodos produzidos com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$) e $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$), respectivamente.

Já a FIGURA 54 apresenta uma comparação entre os valores de HRD para três densidades de corrente (200, 800 e 1400 mA/g) para ambas séries de ligas.

FIGURA 52 - Alta taxa de descarga dos eletrodos produzido com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0 - 0,5$).

FIGURA 53 - Alta taxa de descarga dos eletrodos produzido com as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0 - 0,5$).

FIGURA 54 – HRD para densidades de corrente de 600 mA/g (HRD₆₀₀) e 1400 mA/g (HRD₁₄₀₀) para os eletrodos fabricado com as ligas: (a) $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3.8}$ (x = 0,0 - 0,5) e (b) $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Sn}_{0.5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3.8}$ (y = 0,0 - 0,5).

Verificou-se que para as ligas da série estanho, em todas as densidades de corrente, houve decréscimo no HRD. Adotando a densidade de corrente de 1400 mA/g (HRD₁₄₀₀), nota-se uma queda drástica no HRD₁₄₀₀, tais valores reduziram de 68,4% (x = 0,0) para 25,7% (x = 0,5). Tais valores foram similares aos reportados por Ma e colaboradores [72].

Este resultado pode ser atribuído ao aumento do volume da célula unitária da fase LaNi_5 que facilita a entrada e saída de hidrogênio, liberando-o com maior facilidade em altas densidades de corrente. Com isso pode-se notar que a redução do H_f também está atribuída a redução do HRD (FIGURA 37).

Ao analisar as ligas da série cobre nota-se que o HRD se recupera, aumentando os valores de 25,7% ($y = 0,0$) para 80,6% ($y = 0,5$).

Adotando como exemplo a densidade de corrente de 1400 mA/g (HRD_{1400}), ao verificar as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$) e $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,5$) nota-se que o cobre apresentou valores de HRD_{1400} superiores a liga de cobalto, tais valores foram de 68,4% ($x = 0,0$) contra 80,6% ($y = 0,5$). Tal fato pode estar atribuído a maior quantidade da fase $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$ na liga de cobre. Pode-se dizer que essa fase apresenta melhor benefício para altas taxas de descarga.

4.5 – Corrosão

A FIGURA 55 ilustra as curvas de polarização das ligas da série estanho $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$ a $0,5$) e a TABELA 31 mostra o potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente de corrosão (I_{corr}) para cada uma das ligas desta série.

FIGURA 55 - Curvas de polarização das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$ a $0,5$).

TABELA 31 - Potencial e corrente de corrosão para as ligas

$\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Sn}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($x = 0,0$ a $0,5$).

X	E_{corr} (V vs. Hg/HgO)	I_{corr} (mA/cm ²)
0,0	-0,41	1120
0,1	-0,066	2254
0,2	-0,151	2744
0,3	-0,160	3086
0,5	-0,178	3580

Com os resultados obtidos foi possível observar a tendência do potencial de corrosão (E_{corr}) a valores mais anódicos. Ocorre uma possível formação de uma camada de passivação; este fenômeno é observado à medida que a concentração de estanho aumenta nas ligas.

A FIGURA 56 ilustra as curvas de polarização das ligas da série cobre $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$ a $0,5$) e a TABELA 32 mostra o potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente de corrosão (I_{corr}) para cada uma das ligas desta série.

FIGURA 56 - Curvas de polarização das ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$ a $0,5$).

TABELA 32 - Potencial e corrente de corrosão para as ligas $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Cu}_y\text{Ni}_{3,8}$ ($y = 0,0$ a $0,5$).

Y	E_{corr} (V vs. Hg/HgO)	I_{corr} (mA/cm ²)
0,0	-0174	3580
0,1	-0,036	1007
0,2	-0,040	1104
0,3	-0,045	1204
0,5	-0,051	1356

Nota-se que há uma diferença no perfil Potencial vs Densidade de corrente das curvas da série com estanho com a do cobre. Com o cobre, as curvas em potenciais menores e maiores são mais simétricas. Provavelmente, o mecanismo do processo de oxidação e de redução é o mesmo, ou seja, a etapa

que determina a cinética do processo é o mesmo e não se nota outros tipos de processos, pelo menos no intervalo de potencial estudado.

Através dos resultados obtidos foi possível observar a tendência do potencial de corrosão (E_{corr}) a valores mais anódicos, mas apresentando resultados inferiores aos das ligas da série estanho. Todavia, em linhas gerais, a adição de cobre torna o material menos resistente à corrosão (E_{corr} é tanto mais negativo com o aumento no teor de cobre bem como o i_{corr} é menor).

De modo geral, os resultados apresentados da estabilidade cíclica dos eletrodos (C_{100}/C_{max}) confirmam os resultados de resistência a corrosão, porem nota-se a influência da fase LaNiSn na resistência a corrosão da liga de estanho, no qual tal fato também foi encontrado por Ma e colaboradores [72].

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES FINAIS

Apresentou-se uma avaliação dos efeitos da substituição do cobalto por estanho e cobre em ligas do tipo LaNi_5 para aplicação como ligas de estocagem de hidrogênio, bem como eletrodo negativo de baterias do tipo níquel hidreto metálico. Verificou-se o efeito destas substituições na microestrutura e distribuição de fases das ligas. Quatro fases foram caracterizadas, sendo que a fase matriz LaNi_5 e a fase MgNi_2 mostram-se presentes em todas as composições e que a fase $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$ foi observada nas composições $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$. Observou-se presença do estanho em ligas do tipo LaNi_5 propiciou a formação de uma nova fase com lantânio e níquel, caracterizada como LaNiSn .

Tomando-se por base o efeito da capacidade de absorção de hidrogênio das ligas, verificou-se um decréscimo na capacidade máxima de absorção com a presença de estanho nas ligas. Observou-se melhores comportamentos para as ligas com a presença de cobalto e cobre ($\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$).

Realizou-se um estudo do comportamento destas ligas em baterias de níquel hidreto metálico. A capacidade de descarga máxima obtida foi para liga de cobalto ($\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$). Verificou-se que a liga de cobre ($\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$) apresentou melhores resultados na estabilidade cíclica e na alta taxa de descarga.

Propôs-se um estudo da susceptibilidade a corrosão das ligas utilizando-se como meio corrosivo o mesmo eletrólito usado em baterias de níquel hidreto metálico. Notou-se um incremento na resistência a corrosão na medida em que se aumentou a concentração de cobre nas ligas.

Por fim, conclui-se deste trabalho que a substituição do cobalto por estanho não apresentou melhorias significativas tanto na capacidade de absorção de hidrogênio quanto nas propriedades elétricas das baterias. Porém notou-se um aumento da resistência a corrosão. A substituição por cobre alavancou os resultados para melhores, e em alguns casos até superiores do que a liga de cobalto.

O alto custo de cobalto pode desempenhar um papel decisivo no que respeita à seleção do elemento de adição e o cobre é uma opção melhor do que o de estanho. Verificou-se, também, que o cobre mostrou ser uma alternativa em relação ao cobalto. A liga $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$ mostrou os resultados mais próximos da liga de cobalto $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{3,8}$, sendo que em alguns resultados, valores superiores.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como tema para trabalho futuro:

- Estudar a influência dos elementos cobre e cobalto, na mesma composição, por exemplo, substituindo cobalto por cobre até obter uma composição satisfatória $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{3,8}$ ($X = 0,0 - 0,5$);
- Posteriormente, avaliar a influência do cobre em substituição ao níquel ou aos elementos alumínio ou manganês.

PUBLICAÇÕES

1. **CASINI, J.C.S.;** GUO, Z.; LIU, H.K.; FERREIRA, E.A.; FARIA, R.N.; TAKIISHI, H. Effect of Sn substitution for Co on microstructure and electrochemical performance of AB₅ type La_{0.7}Mg_{0.3}Al_{0.3}Mn_{0.4}Co_{0.5-x}Sn_xNi_{3.8} (x=0–0.5) alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 25 (2), p. 520–526, 2015. [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63633-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63633-0)
2. **CASINI, J.C.S.;** GUO, Z.; LIU, H.K.; FARIA, R.N.; TAKIISHI, H. Effects of substituting Cu for Sn on the microstructure and hydrogen absorption properties of Co-free AB₅ alloys, **(Submetido para revista)**.
3. **CASINI, J.C.S.;** GUO, Z.; LIU, H.K.; FARIA, R.N.; TAKIISHI, H. Effects of Cu substitution for Sn on the electrochemical performance of La_{0.7}Mg_{0.3}Al_{0.3}Mn_{0.4}Sn_{0.5-x}Cu_xNi_{3.8} (x = 0-0.5) alloys for Ni-MH batteries, *Batteries*, v. 1, 2015. **(Aceito para publicação em ISSN 2313-0105)**.
4. **CASINI, J.C.S.;** SAEKI, M. J.; GUO, Z.; LIU, H.K.; FARIA, R.N.; TAKIISHI, H. Effects of Sn and Cu on corrosion resistance of LaMgAlMnCoNi type alloys, **(Submetido para Tenth International Latin American Conference on Powder Technology)**.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] POLLET, B. G.; STAFFELL, I.; SHANG J. L. Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: From electrochemistry to market prospects, ***Electrochimica Acta***, v. 84, p. 235-249, 2012.
- [2] PLUNKET, J. W. Automobile Industry Market Research.
Disponível em: <<http://www.plunkettresearch.com/automobiles-trucks-market-research/industry-and-business-data>>. Acesso em: 21 maio 2015.
- [3] DENATRAN, Anuário frota nacional de 2012.
Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/frota.htm>>. Acesso em: 21 maio 2015.
- [4] NISSAN, Nissan LEAF.
Disponível em:
<<http://umtri.umich.edu/content/Brendan.Jones.Nissan.Marketing.PT.2012.pdf>>. Acesso em: 21 maio 2015.
- [5] HOSOKAWA, T.; TANIHATA, K.; MIYAMOTO, H. Development of iMiEV Next-Generation Electric Vehicle (Second Report), ***Mitshubishi Motors Techinal Review***, v. 20, p. 52-59, 2008.
- [6] U.S DEPARTMENT OF ENERGY, Basic Research Needs for the Hydrogen Economy. Disponível em:
<http://science.energy.gov/~media/bes/pdf/reports/files/nhe_rpt.pdf>. Acesso em: 21 maio 2015.
- [7] BMW Group, EU endorses Hydrogen Combustion Engine as Technology of the Future EU HyICE project results in the first ever successful transatlantic hydrogen-cooperation. 27 fevereiro 2007.
Disponível em:
<https://www.press.bmwgroup.com/portugal/pressDetail.html?title=eu-endorses-hydrogen-combustion-engine-as-technology-of-the-future-eu-hyice-project-results-in-the&outputChannelId=34&id=T0047552PT&left_menu_item=node__5237>. Acesso em: 21 maio 2015.

- [8] BINDER, M.; FALTENBACHER, M.; KENTZLER, M.; SCHUCKERT, M. Clean Urban Transport for Europe Final Report, 30 Maio 2006.
Disponível em:
<http://www.transport.wa.gov.au/mediaFiles/about-us/ACT_P_alt_CUTEreport.pdf> Acesso em: 21 maio 2015.
- [9] BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; GERVEN, T. V.; YANG Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M. Recycling of rare earths: a critical review, ***Journal of Cleaner Production***, v. 51, p. 1-22, 2013.
- [10] INVESTMENTMINE. Commodity and Metal Prices,
Disponível em: <<http://www.infomine.com/investment/metal-prices/>>.
Acesso em: 21 maio 2015.
- [11] GIBB, T. R. Compounds of Hydrogen with Metals and Metalloids, ***Journal of The Electrochemical Society***, v. 93 (5), p. 198-211, 1948.
- [12] SANDROCK, G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, ***Journal of Alloys and Compounds***, v293-295, p. 877–888, 1999.
- [13] RITCHER, D.; HEMPELMANN, R.; BOWMAN, R. C. Dynamics of hydrogen in intermetallic hydrides. ***Hydrogen in Intermetallic Compounds II***, v. 67, 1992.
- [14] BUSCHOW, K. H. J.; BOUTEN P. C.; MIEDEMA, A. R. Hydrides formed from intermetallic compounds of two transition metals: a special class of ternary alloys, ***Reports on Progress in Physics***, v. 45, p. 937-1039, 1982.
- [15] ZUTTEL, A. Hydrogen storage and distribution systems, ***Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change***, v. 12, p. 323-345, 2007.
- [16] REILLY J. J.; WISWALL, R. H. Formation and properties of iron titanium hydride, ***Inorganic Chemistry***, v. 13, p. 218-222, 1974.
- [17] ZIJLSTRA, H.; WESTENDORP, F. F. Influence of hydrogen on the magnetic properties of SmCo₅, ***Solid State Communications***, v. 7, p. 857-859, 1969.
- [18] JUSTI, E. W.; EWE, H. H.; KALBERLAH, A. W.; SARIDAKIS, N. M.; SCHAEFER, M. H. Electrocatalysis in the nickel-titanium system, ***Energy Conversion***, v. 10, p. 183-187, 1970.

- [19] EWE, H.; JUSTI, E. W.; STEPHAN, K., Elektrochemische Speicherung und Oxidation von Wasserstoff mit der intermetallischen Verbindung LaNi_5 , ***Energy Conversion***, v. 13 (3), p. 109-113, 1973.
- [20] BRONOEL, G.; SARRADIN, J.; BONNEMAY, M.; PERCHERON, A.; ACHARD, J. C.; SCHLAPBACH, L. A new hydrogen storage electrode, ***International Journal of Hydrogen Energy***, v.1 (3), p. 251-254, 1976.
- [21] KANDA, M.; YAMAMOTO, M.; KANNO, K.; SATOH, Y.; HAYASHIDA H.; SUZUKI, M. Cyclic behaviour of metal hydride electrodes and the cell characteristics of nickel-metal hydride batteries, ***Journal of the Less Common Metals***, v. 172-174, p. 1227-1235, 1991.
- [22] CHEN, J. ***High energy storage materials for rechargeable nickel-metal hydride batteries***. 1999. Tese (Doutorado) - Institute for Superconducting and Electronic Materials, Wollongong, Austrália.
- [23] VUCHT V.; KUIJIPERS, F. A.; BUNNIG, M. ***Philips Research Reports***, v. 25, p. 133, 1970.
- [24] CASINI, J. C. S. ***Hidrogenação de ligas à base de terras raras para fabricação de eletrodos negativos de baterias de níquel-hidreto metálico***. 2011. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil.
- [25] GALDINO, G. S. ***Influência do Pr na microestrutura e propriedades elétricas em ligas à base de LaPrMgAlMnCoNi utilizadas em baterias de Ni-HM***. 2011. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil.
- [26] BELKBIR, L.; JOLY, E.; GERARD, N., Evolution of the kinetic properties in a family of substituted LaNi_5 hydrides during activating formation-decomposition cycling, ***Journal of the Less-Common Metals***, v. 73, p. 69-77, 1980.
- [27] FÉRREE, M. A. P. ***Élaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type abx ($a=\text{la, mg}$; $b=\text{ni}$ et $x=3$ à 4) en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d'accumulateur Ni-MH***. 2008. Tese (Doutorado) - Université Paris XII-Val de Marne, Paris, França.

- [28] LEMORT, L. ***Elaboration et caractérisation d ' alliages hydrurables de type AB x en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d ' accumulateurs NiMH.*** 2010. Tese (Doutorado) - Université De Paris-Est Creteil, Paris, França.
- [29] CUI, N.; LUO, J. L.; CHUANG, K. T. Study of hydrogen diffusion in α - and β -phase hydrides of Mg_2Ni alloy by microelectrode technique, ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v. 503, p. 92 - 98, 2001.
- [30] CONCEIÇÃO, M. O. T. Conceição, ***Síntese E Caracterização De Ligas De Mg-Pd Para Armazenamento De Hidrogênio.*** 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- [31] FLANAGAN, T. B.; PARK, C.N. Hysteresis in Metal Hydrides, ***Journal of the Less Common Metals***, v. 83, p. 127-141, 1982.
- [32] BALASUBRAMANIAM, R. Hysteresis in metal–hydrogen systems, ***Journal of Alloys and Compounds***, v.253-254, p. 203-206, 1997.
- [33] YAMAMOTO, T.; INUI, H.; YAMAGUCHI, M. Effects of lattice defects on hydrogen absorption – desorption pressures in $LaNi_5$, ***Materials Science and Engineering: A***, v. 331, p. 367-371, 2002.
- [34] SOUZA, E. C. 2006. ***Propriedades estruturais e eletroquímicas de ligas de hidreto metálico processadas por moagem de alta energia.*** Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.
- [35] CUCUETA, D. J. ***Elaboración , caracterización e hidruración de materiales para electrodos negativos de baterías.*** 2010. Tese (Doutorado) - Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche, Argentina.
- [36] WILLEMS, J. G. ***Philips Journal of Research***, v. 1, p. 39, 1984.
- [37] MIZUNO, M.; ARAKI, H.; SHIRAI, Y. Investigation of lattice defects in $LaNi_5$ by positron annihilation spectroscopy and first-principles calculations, ***International Journal of Quantum Chemistry***, v. 109, p. 2758-2763, 2009.

- [38] LIU, Y.; PAN, H.; GAO, M.; ZHU, Y.; LEI, Y.; WANG, Q. The effect of Mn substitution for Ni on the structural and electrochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.55-x}\text{Co}_{0.45}\text{Mn}_x$ hydrogen storage electrode alloys, ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 29, p. 297-305, 2004.
- [39] JIANG, L.; LI, G.; XU, L.; JIANG, W.; LAN, Z.; GUO, J. Effect of substituting Mn for Ni on the hydrogen storage and electrochemical properties of $\text{ReNi}_{2.6-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.9}$ alloys, ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 35, p. 204-209, 2010.
- [40] 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, ***Electrochimica Acta***, v. 50, p. 2911-2918, 2005.
- [41] LIAO, B.; LEI, Y. Q.; CHEN, L. X.; LU, G. L.; PAN, H. G.; WANG, Q. D. The effect of Al substitution for Ni on the structure and electrochemical properties of AB_3 -type $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x)_9$ alloys, ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 404-406, p. 665-668, 2005.
- [42] PAN, H.; LIU, Y.; GAO, M.; LEI, Y.; WANG, Q. Electrochemical properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.65-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75}\text{Al}_x$ ($x=0-0.5$) hydrogen storage alloy electrodes, ***Journal of The Electrochemical Society***, v. 152, p. A326, 2005.
- [43] LIU, Y.; PAN, H.; GAO, M.; MIAO, H.; 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 (1), p. 124-133, 2008.
- [44] LIAO, B.; LEI, Y. Q.; CHEN, L. X.; LU, G. L.; PAN, H. G.; WANG, Q. D. Effect of Co substitution for Ni on the structural and electrochemical properties of $\text{La}_2\text{Mg}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_9$ ($x = 0.1-0.5$) hydrogen storage electrode alloys, ***Electrochimica Acta***, v. 50, p. 1057-1063, 2004.
- [45] LIU, Y.; PAN, H.; ZHU, Y.; LI, R.; LEI, Y. Effect of Co content on the structural and electrochemical properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_x$ hydride alloys I. The structure and hydrogen storage, ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 376, p. 296-303, 2004.
- [46] LIU, Y.; PAN, H.; GAO, M.; LI, R.; LEI, Y. Effect of Co content on the structural and electrochemical properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_x$ hydride alloys II. Electrochemical properties, ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 376, p. 304-313, 2004.
- [47] VOGEL R. ***Z. Metallkd***, v. 38, p. 97-103, 1947.

- [48] VIRKAR, A. V.; RAMAN, A. Crystal structures of AB_3 and A_2B_7 rare earth-nickel phases, ***Journal of the Less Common Metals***, v. 18, p. 59-66, 1969.
- [49] ZHANG, D. Y.; TANG, J.; GSCHNEIDNER, K. A Redetermination of the La-Ni Phase Diagram from LaNi to $LaNi_5$ (50 to 83.3 at. %Ni), ***Journal of the less-common metals***, v. 169, p. 45-53, 1991.
- [50] BUSCHOW, K. H.; VAN MAL, H. H. Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system, ***Journal of the Less Common Metals***, v. 29, p. 203-210, 1972.
- [51] VAN VUCHT, J. H.; BUSCHOW, K. H. The crystal structure of La_2Ni_3 , ***Journal of the Less Common Metals***, v. 46, p. 133-138, 1976.
- [52] YAMAMOTO, T.; INUI, H.; YAMAGUCHI, M.; SATO, K.; FUJITANI, S.; YONEZU, I.; NISHIO, K. Microstructures and hydrogen absorption/desorption properties of LaNi alloys in the composition range of $La_{77.8} \sim 83.2$ at.%Ni, ***Acta Materialia***, v. 45 (12), p. 5213-5221, 1997.
- [53] OKAMOTO, H. "La-Ni (Lanthanum-Nickel)," ***Journal of Phase Equilibria***, v. 23 (3), p. 287-288, 2002.
- [54] OESTERREICHER, H.; CLINTON, J.; BITTNER, H. Hydrides of La-Ni compounds, ***Materials Research Bulletin***, v. 11 (13), p. 1241-1247, 1976.
- [55] PETIT FÉRREE, M. A. P. ***Élaboration et caractérisation d'alliages hydrurables de type abx ($a=La, Mg$; $b=Ni$ et $x=3$ à 4) en vue de leur utilisation comme matière active pour électrode négative d'accumulateur Ni-MH.*** 2008. Tese (Doutorado) - Université Paris, Paris, França.
- [56] MIETTINEN, J. Thermodynamic description of Cu-Mg-Ni and Cu-Mg-Zn systems, ***Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry***, v. 32, p. 389-398, 2008.
- [57] ISLAM, F.; MEDRAJ, M. The phase equilibria in the Mg-Ni-Ca system, ***Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry***, v. 29, p. 289-302, 2005.
- [58] VILLARS, P. ***Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases***, ASM International, 1991.

- [59] REILLY, J. J.; WISWALL, R. H. The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Nickel and the Formation of Mg_2NiH_4 , ***Inorganic Chemistry***, v. 7, p. 2254-2256, 1968.
- [60] ZENG, K.; KLASSEN, T.; OELERICH, W.; BORMANN, R. Thermodynamic analysis of the hydriding process of Mg–Ni alloys, ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 283, p. 213-224, 1999.
- [61] JANOT, R.; CUEVAS, F.; LATROCHE, M.; PERCHERON-GUÉGAN, A. Influence of crystallinity on the structural and hydrogenation properties of Mg_2X phases (X=Ni, Si, Ge, Sn), ***Intermetallics***, v. 14, p. 163-169, 2006.
- [62] DE NEGRI, S.; GIOVANNINI, M.; SACCONI, A. Phase relationships of the La–Ni–Mg system at 500°C from 0 to 66.7at.% Ni, ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 397, p. 126-134, 2005.
- [63] DE NEGRI, S.; GIOVANNINI, M.; SACCONI, A. Phase relationships of the La–Ni–Mg system at 500C from 66.7 to 100 at.% Ni, ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 439, p. 109-113, 2007.
- [64] 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 of Alloys and Compounds***, v. 311, p. 5-7, 2000.
- [65] LIAO, B.; LEI, Y. Q.; LU, G. L.; CHEN, L. X.; PAN, H. G.; WANG, Q. D. The electrochemical properties of $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ ($x=1.0\text{--}2.0$) hydrogen storage alloys, ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 356-357, p. 746-749, 2003.
- [66] AKIBA, E.; HAYAKAWA, H.; KOHNO, T. Crystal structures of novel La-Mg-Ni hydrogen absorbing alloys, ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 408-412, p. 280-283, 2006.
- [67] OESTERREICHER, H.; BITTNER, H. HYDRIDE FORMATION IN $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_2$, v. 13, p. 339-344, 1980.
- [68] BLACH, T. P; GRAY, E. M. Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts, ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 446-447, p. 692–697, 2007.
- [69] Thacker, R. A Simple Procedure for Making Hg\HgO Reference Electrodes, ***Journal of Chemical Education***, v. 45 (3), p. 180, 1964.

- [70] 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 with LaMg_2Ni_9 , ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 287, p. 264-270, 1999.
- [71] ZHANG, P.; LIU, Y.; ZHU, J.; WEI, X.; YU, G. "Effect of Al and W substitution for Ni on the microstructure and electrochemical properties of $\text{La}_{1.3}\text{CaMg}_{0.7}\text{Ni}_{9-x}(\text{Al}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x$ hydrogen storage alloys, ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 32, p. 2488-2493, 2007.
- [72] MA, J.; PAN, H.; CHEN, C.; WANG, Q. The electrochemical properties of Co-free AB_5 type $\text{MgNi}_{(4.45-x)}\text{Mn}_{0.40}\text{Al}_{0.15}\text{Sn}_x$ hydride electrode alloys, ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 343, p. 164-169, 2002.
- [73] HUANG, T.; HAN, J.; ZHANG, Y.; YU, J.; SUN, G.; REN, H.; YUAN, X. Study on the structure and hydrogen absorption-desorption characteristics of as-cast and annealed $\text{La}_{0.78}\text{Mg}_{0.22}\text{Ni}_{3.48}\text{Co}_{0.22}\text{Cu}_{0.12}$ alloys, ***Journal Power Sources***, v. 196, p. 9585-9589, 2011.
- [74] ZHOU, Z.; SONG, Y.; CUI, S.; HUANG, C.; QIAN, W.; LIN, C.; ZHANG, Y. Effect of annealing treatment on structure and electrochemical performance of quenched $\text{MmNi}_{4.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Mg}_{0.03}$ hydrogen storage alloy, ***Journal Alloys and Compounds***, v. 501, p. 47-53, 2010.
- [75] CUSCUETA, D. J.; CORSO, H. L.; ARENILLAS, A.; MARTINEZ, P. S.; GUILARDUCCI, A. A.; SALVA, H. R. Electrochemical effect of carbon nanospheres on an AB_5 alloy, ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 37 (19), p. 14978-14982, 2012.
- [76] BENAVIDES, L.; CUSCUETA, D. J.; TROIANI, H.; GHILARDUCCI, A. A.; SALVA, H. R. Effect of carbon nanotubes purification in the performance of a negative electrode of a Ni/MH battery, ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 39 (16), p. 8841-8845, 2014.
- [77] VOGT, T.; REILLY, J. J.; JOHNSON, J. R.; ADZIC, G. D.; MCBREEN, J. Site Preference of Cobalt and Deuterium in the Structure of a Complex AB_5 Alloy Electrode: A Neutron Powder Deffraction Study Articles, ***Journal of The Electrochemical Society***, v. 146, p. 15-19, 1999.
- [78] SAKAI, T.; OGURO, K.; MIYAMURA, H.; KURIYAMA, N.; KATO, A.; ISIKAWA, H.; IWAKURA, C. Some factors affecting the cycle lives of LaNi_5 -based alloy electrodes of hydrogen batteries, ***Journal of the Less Common Metals***, v. 161, p. 193-202, 1990.

- [79] FIORINO, M. E.; OPILA, R. L.; KONSTADINIDAS, K.; FANG, W. C. Electrochemical and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Surface Films on $\text{MmNi}_{3,5}\text{Al}_{0,8}\text{Co}_{0,7}$, ***Journal of The Electrochemical Society***, v. 143, p. 2422-2428, 1996.
- [80] REDDY, T. B. ***Linden's Handbook of Batteries***. 4.ed., McGraw-Hill, 2010.
- [81] QUEST BATTERIES. Nickel Metal Hydride. Disponível em:
<<http://www.hardingenergy.com/pdfs/3%20Nickel%20Metal%20Hydride.pdf>
>. Acesso em: 21 Maio 2015.