MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE LIGAS ARMAZENADORAS DE HIDROGÊNIO POR ÓXIDOS METÁLICOS A PARTIR DO MÉTODO SOL-GEL

ROSANGELA BOCUTTI

Dissertação apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IFSC, IQSC, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo

São Carlos – São Paulo
2003

USP/IFSC/SBI

8-2-001506

Bocutti, Rosangela

"Modificação superficial de ligas armazenadoras de hidrogênio por óxidos metálicos a partir do método sol-gel"/ Rosangela Bocutti – São Carlos, 2003

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2003 – páginas: 78
Área Interunidades: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo

1.: Método sol-gel, 2. Óxidos metálicos, 3. Ligas armazenadoras

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Ciência e Engenharia de Materiais
Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil
Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777 *e-mail: wladerez@if.sc.usp.br*

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ROSANGELA BOCUTTI, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26/05/2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo (Presidente) – UNESP

Prof. Dr. Neriso Bocchi – UFSCar

Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho – IQSC-USP

Você quer alguém em quem confiar?

Confie em si mesmo.

Quem acredita, sempre alcança!

Renato Russo

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo pela orientação, amizade e boa vontade demonstradas, sem as quais, não poderia eu realizar este trabalho.
- Ao Departamento de Química da Unesp – Bauru, pelo apoio institucional e as facilidades oferecidas.
- Ao Instituto de Química da Unesp de Araraquara pelas análises de MEV e DRX.
- Ao Laboratório de Hidrogênio da Unicamp, pela doação da liga Misch-metal.
- Ao Sr. Rômulo do Departamento de Engenharia e UFSCar pelas análises de RTP.
- Prof. Dra. Margarida pela cooperação na obtenção do sol-gel.
- Aos meus familiares pelo incentivo, em especial à minha mãe, Terezinha, pela sua dedicação e tudo o que tem feito por mim.
- Aos meus amigos de Laboratório, Fernando, Edilson e Dra. Joelma, pela ajuda, companheirismo e simpatia dedicadas a mim.
- Aos técnicos de laboratório, Flávio e Toninho, pela dedicação e atenção.
- A Sra. Wladerez pela atenção, amparo e paciência dedicados a mim durante estes anos.
- À FAPESP e CNPq, pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS i

LISTA DE TABELAS iii

RESUMO iv

ABSTRACT v

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVO 1

1.1 – Considerações gerais 1

1.2 - Células Galvânicas 4

1.3 - Histórico das Baterias Primárias e Secundárias 5

1.4 - Baterias de Ni/Cd e Ni/MH 11

1.5 - Ligas Armazenadoras de Hidrogênio 14

1.6 - OBJETIVO 27

CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL 29

2.1 – Origem da Liga 29

2.2 – Método Sol-Gel de Recobrimento 29

2.3 – Preparação do Corpo de Prova e do Eletrodo 31

2.4 – Caracterização do Recobrimento Obtido 33

2.4.1 – Caracterização por MEV 33

2.4.2 – Caracterização por DRX 33

2.4.3 – Caracterização por RTP 34

2.5 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS 34

2.6 – AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA 35

2.6.1 – Ciclos Galvanostáticos de Carga e Descarga 35

2.6.2 – Voltametria Cíclica 37

2.6.3 – Espectroscopia de Impedância 38

2.7 – RESUMO DOS CONCEITOS DAS TÉCNICAS UTILIZADAS PARA AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DO RECOBRIMENTO REALIZADO 39

2.7.1 - Ciclos Galvanostáticos de Carga e Descarga 39

2.7.2 - Voltametria Cíclica 40

2.7.3 - Espectroscopia de Impedância 41

CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÕES 45

3.1 – Caracterização da Modificação Superficial por DRX 45

3.2 – Caracterização do Recobrimento por MEV 48

3.3 – Caracterização do Recobrimento por RTP 51

3.4 – AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA 55

3.4.1 - Voltametria Cíclica 55

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

3.4.2 - Ciclos Galvanostáticos de Carga e Descarga 59

3.4.3 – Análise dos Resultados da Espectroscopia de Impedância 61

CAPÍTULO IV – CONCLUSÕES 69

CAPÍTULO V – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama para obtenção do recobrimento pelo método sol-gel 30

Figura 2 – Estrutura do corpo de prova 32

Figura 3 – Constituição do eletrodo 32

Figura 4 – Gráfico obtido pelo Potenciostato/Galvanostato para obtenção do tempo de descarga para o eletrodo 36

Figura 5 – Circuito de Espectroscopia de Impedância para o eletrodo 39

Figura 6(A) – Difratograma de RDX para a liga Mm não modificada 45

Figura 6(B) - Difratograma de RDX para a liga recoberta por óxidos de Cu 46

Figura 6(C) - Difratograma de RDX para a liga recoberta por óxidos de Ni 46

Figura 6(D) - Difratograma de RDX para a liga recoberta por óxidos de Co 47

Figura 7(A) – MEV realizado com pó da liga Mm não modificada 49

Figura 7(B) – MEV realizado com pó da liga recoberta por óxidos de Cu 49

Figura 7(C) - MEV realizado com pó da liga recoberta por óxidos de Ni 49

Figura 7(D) - MEV realizado com pó da liga recoberta por óxidos de Co 49

Figura 8(A) – MEV realizado em resina, recoberta por óxidos de Cu 50

Figura 8(B) – MEV realizado em resina, liga recoberta por óxidos de Ni 50

Figura 8(C) – MEV realizado em resina, liga recoberta por óxidos de Co 50

Figura 9(A) – RTP para a liga não modificada e para a liga recoberta por óxidos, num intervalo de temperatura de 0°C a 1000°C 52

Figura 9(B) – RTP para a liga não modificada e para a liga recoberta por óxidos, num intervalo de temperatura de 100°C a 350°C 54

Figura 10(A) – Voltamograma Cíclico para a liga Mm não modificada e para a liga recoberta por óxidos, antes dos ciclos de carga e descarga 55

Figura 10(B) – Voltamograma Cíclico para a liga Mm não modificada e para a liga recoberta por óxidos de Cu, após a realização de dez ciclos de carga e descarga 57

Figura 11 – Gráfico da Capacidade de Descarga para a liga Mm não modificada e para a liga recoberta por óxidos 60

Figura 12(A) – Gráfico dos Espectros de Impedância para a liga não modificada e para a liga recoberta por óxidos, no intervalo de potenciais entre -990mV e -940mV. 62

Figura 12(B) – Gráfico dos Espectros de Impedância para a liga não modificada e para a liga recoberta por óxidos, no intervalo de potenciais entre -930mV e -820mVmV 63

Figura 13 – Gráfico para o :ajuste realizado pelo programa EQUIVCRT para a liga modificada por óxidos de Ni, para o potencial de -850mV 65

Figura 14 – Gráfico da Resistência de Transferência de Carga versus Potencial para a liga modificada e para a liga recoberta por óxidos 66

Figura 15 - Gráfico da Difusão de Hidrogênio versus Potencial para a liga modificada e para a liga recoberta por óxidos 67

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores obtidos para o transporte de carga na técnica de Voltametria Cíclica, para a liga Mm não modificada e recoberta por óxidos, antes da realização dos ciclos de carga e descarga 56

Tabela 2 - Valores obtidos para o transporte de carga na técnica de Voltametria Cíclica, para a liga Mm não modificada e recoberta por óxidos, após a realização de dez ciclos de carga e descarga 58

RESUMO

Este trabalho consiste na análise da modificação superficial da liga armazenadora de hidrogênio, $MmNi_{3,4}Co_{0,8}Al_{0,8}$, através de óxidos de Cobre, Níquel e Cobalto, utilizando-se para tanto o método sol-gel.

As técnicas de caracterização usadas para o recobrimento obtido, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Redução Térmica Programada (RTP), permitiram a observação de uma "rede" formada pelos óxidos presentes nos recobrimentos que proporcionam a aglomeração das partículas da liga, sem contudo, impedir a interação de hidrogênio com o material.

O estudo do comportamento eletroquímico do recobrimento foi realizado pelas técnicas de Voltametria Cíclica, Ciclos Galvanostáticos de Carga e Descarga e Espectroscopia de Impedância. Foi possível verificar que a camada de óxidos formada pelo recobrimento através do método sol-gel melhora o desempenho da liga: em relação a sua capacidade de descarga que é significativamente aumentada, principalmente no recobrimento por óxido de cobalto e também em relação a proteção contra a pulverização do material, que proporciona maiores números de ciclos de carga e descarga.

ABSTRACT

This work consists in the analysis of the surface modification of the hydrogen storage alloy, $MmNi_{3,4}Co_{0,8}Al_{0,8}$, through Copper, Nickel and Cobalt oxides, using for this the sol-gel method.

The characterization techniques used for the obtained surface modification (SEM and TPR) allowed the observation of a " net " formed by the presents oxides in the surface modification that provides the gathering of the alloys particles, without however, to harm the hydrogen interaction with the material.

The study of the electrochemical behavior of the surface modification was carried out by the techniques of Cyclic Voltammetry, Charge/Discharge cycles and Electrochemical Impedance. It was possible to verify that the oxides of layer formed by the surface modification for the sol-gel method improves the alloy performance: in relation to its discharge capacity that is significantly increased, mainly in the surface modification by oxide of cobalt, and also in relation to the protection against the deterioration of the material, that provides higher numbers of cycles charge and discharge.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVO

1. INTRODUÇÃO

1.1– CONSIDERAÇÕES GERAIS

Com o crescente desenvolvimento técnico-científico, industrial e aumento dos grandes centros urbanos, o consumo energético tem aumentado excessivamente, tornando-se um fator preocupante, alterando toda uma economia nacional. No caso do Brasil houve necessidade de um plano de racionamento de energia que acabou prejudicando muitas empresas, além do alto custo acrescido ao kWh. Combustíveis como gasolina, diesel, e conseqüente derivados, têm aumento de custo quase que mensal incentivando, de modo muito sutil, o consumo de álcool, como combustível alternativo.

Os combustíveis fósseis têm sido, até hoje, a principal fonte energética mundial, cuja possibilidade de esgotamento, aliada às sucessivas crises econômicas e guerras aos países que detêm a produção e refino desse produto, em especial petróleo, têm dificultado o abastecimento mundial, bem como encarecido de forma drástica o custo do mesmo. Como conseqüência de tal situação, teve origem um crescente interesse em torno do estudo e desenvolvimento de fontes energéticas alternativas, que possam tornar viável a diminuição do consumo das fontes não-renováveis. Dentro deste contexto, novos combustíveis devem se adequar dentro de um padrão esperado para as

novas necessidades mundiais. Desta forma, espera-se materiais pouco poluentes, devido ao crescente interesse em torno da conservação do meio ambiente, de baixo custo, elevado potencial energético e fácil adaptação à tecnologia industrial já existente. Dentre as possíveis alternativas, temos o biodisel que têm sido fonte de investimentos lucrativos em mais de 15 países e que ainda encontra-se em fase experimental no Brasil e o hidrogênio eletrolítico, que apresenta-se de forma bastante satisfatória; pois sua produção por via eletroquímica é totalmente não poluente, além de apresentar um potencial energético muito favorável. Entretanto, sua baixa utilização industrial está vinculada ao ainda elevado custo da produção[1].

A tecnologia aliada ao grande crescimento populacional das últimas décadas são os principais causadores da atual situação energética mundial. As inovadoras descobertas e seus aperfeiçoamentos constantes visando comodidade, acabam tornando-se uma necessidade na rotina diária. Desta forma, com o advento de veículos elétricos, micro-computadores, telefones celulares e outros aparelhos portáteis, a necessidade do desenvolvimento de baterias de alta densidade de energia tem aumentado nos últimos anos.

Embora baterias convencionais baseadas no sistema Níquel/Cádmio (Ni/Cd) e chumbo-ácido, tenham tido seus desempenhos aperfeiçoados nos últimos anos, adequando-as para o uso em aparelhos portáteis, problemas associados com o descarte desses sistemas demonstram a necessidade de desenvolvimento de novos dispositivos de armazenamento de energia.

As baterias de Níquel/Hidretos metálicos (Ni/MH) podem ser consideradas como as sucessoras das baterias Ni/Cd, com a vantagem de não conterem metais tóxicos em sua composição[2], apresentarem potência 1,5 a 2,0 vezes maior, processo de carga mais rápido (enquanto a de Ni/Cd recarrega em 12h, a de Ni/MH se recarrega em 1h e 30 min), maior densidade de energia devido à diminuição do volume e longa vida (nos eletrodos de hidretos metálicos a oxidação das ligas é o principal fator limitante da vida da célula)[3]. Assim sendo, são consideradas baterias ambientalmente melhoradas, pois podem reduzir os problemas relacionados com a produção, uso e descarte das baterias de níquel recarregáveis.

A bateria de Ni/MH é uma tecnologia relativamente nova que apresenta características operacionais similares às da bateria de Ni/Cd. O potencial de célula nos dois sistemas é praticamente o mesmo. Estima-se que o sistema Ni/MH atingirá em torno de 400Wh/L e 200Wh/kg no futuro. A principal diferença é que a bateria de Ni/MH usa hidrogênio absorvido em uma liga, na forma de hidreto metálico, como material ativo no eletrodo negativo, no lugar do Cádmio utilizado nas baterias de Ni/Cd. O eletrodo de hidreto metálico tem uma maior densidade de energia, cerca de 25% a mais de densidade volumétrica, quando comparado com o eletrodo de Cádmio. Portanto, a massa de material ativo para o eletrodo negativo usado em baterias de Ni/MH pode ser menor que a usada em baterias de Ni/Cd. Isto também permite que se possa utilizar uma maior quantidade de material ativo para o eletrodo positivo, o que resulta em

uma maior capacidade e conseqüentemente aumento do tempo de descarga para esta bateria[4].

1.2 - CÉLULAS GALVÂNICAS

As células galvânicas são conversores de energia química em energia elétrica. Uma célula galvânica consiste de dois eletrodos imersos num eletrólito comum onde, no processo de descarga, ocorrem reações eletroquímicas espontâneas, que produzem energia. Esta energia é convertida diretamente em energia elétrica. As células galvânicas podem ser divididas em:

a) células primárias (células de descarga simples): contém uma quantidade finita de reagentes que participam das reações, ou seja, ao final da descarga os reagentes são totalmente consumidos não sendo possível regenerá-los;

b) células secundárias ou ainda, células de múltiplos ciclos, acumuladores, células de armazenagem, células reversíveis ou baterias: são células que mesmo após a descarga, ou seja, completo consumo dos reagentes, podem ser recarregadas ao se passar corrente elétrica no sentido inverso à descarga (processo não-espontâneo). Na recarga os reagentes iniciais são regenerados e a corrente elétrica que circula na célula quando a mesma está sendo carregada é armazenada como energia química que na descarga é liberada como energia elétrica;

IESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

c) células a combustível: são células onde os reagentes são fornecidos e os produtos removidos, ou seja, são células de operação contínua enquanto são introduzidos os reagentes.

Existem ainda dois tipos de células intermediárias:

d) célula composta (semi-célula a combustível): um dos reagentes fica armazenado na célula enquanto o outro é continuadamente fornecido à mesma; a reação cessa quando o reagente armazenado se esgota. Se esse reagente puder ser regenerado por uma corrente de carga, está célula funcionará como uma célula de armazenagem; e

e) células renováveis: são células compostas em que o reagente armazenado é renovado periodicamente após a utilização (descarga)[5].

1.3 - HISTÓRICO DAS BATERIAS PRIMÁRIAS E SECUNDÁRIAS

As transformações que modernizam a humanidade raras vezes podem ser percebidas na época de seu surgimento. A crítica da modernidade só é feita após sua irremediável instalação, quando, de fato (ironicamente), já estão em gestação novas transformações e novas modernidades. As transformações científicas e tecnológicas cursam, em particular, a mesma história: não pudemos imaginar, muito menos nos preparar, em nível da sociedade global, para as invenções da televisão em 1930, do transistor em 1948, da engenharia genética em 1956, cujas transformações em "nossa" modernidade só se consolidaram duas décadas após as descobertas originais. Poderá ser

temerário, portanto, tentar visualizar cenários futuros para a humanidade, no que diz respeito a seus hábitos e necessidades energéticas. Mesmo assim, já sobressai uma tendência mundial inexorável, calcada em eventos científicos, tecnológicos, econômicos, materiais e ecológicos; como pode ser observada a seguir, para a história da descoberta de baterias primárias e secundárias.

Um trabalho arqueológico feito em Köning, a 50 anos atrás aproximadamente[6], nos forneceu algumas evidências de que as células galvanostáticas eram utilizadas por babilônios a aproximadamente 500 anos a.C.; pois durante as escavações, num local próximo a Bagdá foram encontrados potes de louças de barro com aproximadamente 15cm de altura contendo tubos de cobre, inseridos no centro varas de ferro cimentadas com um material muito semelhante ao asfalto, o que trouxe a lembrança de uma célula galvânica. Verificou-se que elas eram preenchidas com substâncias ácidas naturais, onde certamente se produziria a corrente elétrica. Entretanto, desconsiderando esta hipótese de que as células eletroquímicas existiam no mundo antigo, estabele-se científicamente que o desenvolvimento do sistema de baterias e sua tecnologia começou a 200 anos atrás, com os experimentos de Volta[7]. Ele combinou metais como cobre, bronze ou prata no eletrodo positivo e estanho ou zinco no eletrodo negativo, descobrindo o extraordinário para a época: corrente da ordem de amperes (sendo que o gerador eletrostático fornecia corrente em miliamperes). Volta também foi capaz de obter altos potenciais pela combinação de células em série (pilha). Modificações e

melhorias da célula de Volta foram realizadas por muitos cientistas, especialmente Cruikshank[8], Daniell[9], Grove[10] e Bunsen[11].

Em 1860, Leclanché[12] construiu a primeira célula com eletrólito e sistema de bateria fechado, usando dióxido de maganês como eletrodo positivo e zinco no eletrodo negativo. Em 1866, já havia um pequeno interesse comercial em baterias secundárias, desde que mais facilmente recarregáveis e com menor custo em relação ás baterias primárias. Foi então, que Gaston Planté[13] construiu a primeira bateria secundária que consistia de duas camadas finas de chumbo em eletrólito de ácido sulfúrico. Depois de avaliado comercialmente o resultado da bateria secundária, muitos outros experimentos foram realizados e houve um progresso rápido no sistema de baterias chumbo-ácido.

Glasstone e Tribe[14] desenvolveram uma teoria de reação do sulfato, em 1881, ao mesmo tempo que Sellon[15] introduzia a liga chumbo-antimônio. A bateria alcalina original foi criada, ainda em 1881, com patente de Felix de Lalande e Georges Chaperon[16]. Na forma original, esta célula utilizava um prato horizontal como eletrodo positivo contendo óxido de cobre como material ativo, um eletrodo negativo de zinco e o eletrólito consistia de hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio. Entretanto, a força eletromotriz (f.e.m) foi menor que 0,9V. Apesar de Lalande e Chaperon tentarem desenvolver células secundárias, os sistemas construídos funcionaram como uma célula primária.

Na década seguinte, muitas modificações foram descobertas e realizadas quando tentava-se encontrar um sistema prático de baterias

secundárias. Dentre esses esforços podemos destacar: Desmazures[17], De Virloy, Commelin & Bailhache[18], Schoop[19], Waddell & Entz[20], Entz & Phillips[21].

Capitão Charles Renard[22] usou a alta energia da bateria de zinco-cloro como energia para o dirigível "La France" em 1884. Nos anos de 1887-1888 utilizou-se um sistema de baterias como energia para uma embarcação submarina, que aumentou muito o interesse sobre células. A bateria zinco-óxido de cobre, feita por Waddel-Entz[23] foi usada em Nova Iorque em 1893-1894 como energia para um ônibus elétrico de linha. Entretanto, encontrou-se dificuldades práticas com este tipo de célula, devido as aplicações e ao armazenamento, causados pela alta solubilidade do óxido de cobre ou zinco e baixo potencial da célula.

Edison[24] patenteou uma versão melhorada da célula primária de Lalande-Chaperon em 1899, freqüentemente chamada célula Edison-Lalande, e que ainda é muito utilizada em aplicações para sinalização de ferrovias. Uma outra modificação foi realizada na célula de Lalande-Chaperon quando substituiu-se óxido de mercúrio pelo óxido de cobre, proposto inicialmente por Aron[25] em 1886, mas não foi usada imediatamente. Quase 15 anos mais tarde foi novamente modificada por Sammuel Ruben[26] e veio a ser um extremo sucesso para o sistema de baterias primárias, devido a alta qualidade eletrônica em equipamentos médicos que necessitam de alta densidade de energia.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Em 1887, óxido de Ni foi mencionado como um possível material ativo por Dun & Haslacher[27]. Desmazures também mencionaria óxido de Ni como uma possível alternativa para o óxido de Cu em uma de suas patentes de células alcalinas. Entretanto, não pareceu motivo para sérios experimentos com óxidos ou hidróxidos de Ni até que Waldemar Jungner[28] observou esse composto como material ativo, baseado em experimentos com formação de camadas finas de Ni, em 1897-1898. Independentemente, Michalowski[29] descreveu métodos para a preparação do material Ni ativo, em uma patente em 1899. Ainda neste século, incluem-se as atividades de V.Darrieus[30] que descreveu as combinações de bismuto-óxido de Cu e Cádmio-óxido de Cu, em patente de 1893, entretanto esses sistemas apresentaram potenciais muito baixos. Outra interessante patente de 1898, de Pollack[31], foi a da célula que consistia de eletrodos de Fe e óxido de Fe.

Pela primeira vez o cloro foi obtido *in situ* através da reação CrO_3 com HCl, em uma bateria. H.H.Dow fundador da Dow Chemical Company Metal, propôs o armazenamento de zinco-bromo em uma bateria, resultando em um artigo de 1902 na Transactions of the American Electrochemical Society[32]; aproximadamente, entre 5 a 8 anos mais tarde esse sistema foi realmente comercializado. Entretanto, a fundamental invenção e comercialização da bateria secundária ocorreu com o eletrodo de Ni através das atividades independentes de Waldemar Jungner[28] na Suécia e Thomam Alva Edison[24] nos EUA, eles foram motivados por seus interesses em veículos elétricos. Jungner realizou pesquisas com eletrodos positivos mas também com materiais

ativos como a Ag, Mg, Cu, Ni, Fe e Cd. Em estudos paralelos independentes Edison observou os sistemas de óxido de Ni (hidróxido) – Cd, Fe-óxido de Co, óxido de Zn, Hg e outras combinações. Como especificado acima, pode-se notar que eventualmente Jungner e seus assessores desenvolveram a bateria de Ni/Cd e Edison a bateria de Ni/Fe; além dos métodos de manufatura das mesmas, tornando-se artigos comerciais de sucesso, (Edison em 1908 e Jungner 1910).

Cada sistema de baterias é desenvolvido para uma aplicação específica, de acordo com as propriedades físicas e mecânicas do material de que a mesma é constituída, desta forma temos o sistema de baterias com anôdo de lítio, desenvolvido em 1970, especialmente para aparelhos eletrônicos que não requerem altas correntes. Zn-óxido - Ag utilizado para fornecer altas densidades de energia em sistemas de baterias não magnéticas. Apesar de três sistemas principais (Zn-dióxido de Mn, chumbo-ácido e Ni/Cd) dominarem o mercado comercial do sistema de baterias, existe um grande número de outros sistemas usados para aplicações específicas, como os citados acima. Apesar dos novos sistemas de eletrodos metálicos e eletrólitos em soluções aquosas, muitos novos sistemas são de eletrodos ou eletrólitos sólidos[33].

Sistemas de baterias Ni-hidrogênio foram desenvolvidas para substituir Ni/Cd nas aplicações em que há exigência de muitos ciclos de vida e para situações ambientais especiais. Desta forma, nota-se que a tecnologia de baterias evolui constantemente através de novos inventos e aparecimento de aplicações. Muitos sistemas são também modificados para fornecer métodos e

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

materiais convenientes a recuperação das baterias esgotadas. Técnicas de fabricação também são alteradas, dependendo da necessidade de segurança ambiental[34].

1.4 - BATERIAS DE Ni/Cd E Ni/MH

A diferença essencial entre uma bateria primária e uma secundária é que no segundo sistema as reações responsáveis pela geração de energia elétrica podem ser revertidas. Assim, após a descarga, o sistema pode ser regenerado e o número de ciclos de carga e descarga pode passar de 1000. No Brasil a denominação comum para este tipo de sistema é bateria. Existe uma grande diversidade de células secundárias. As mais comuns atualmente são:

a) Baterias que empregam níquel em um dos seus eletrodos, usualmente denominadas de baterias de níquel;

b) As tradicionais baterias de chumbo/ácido;

c) As baterias de zinco/manganês.

Nas baterias de Ni/MH o material ativo para o eletrodo negativo no estado carregado é o hidrogênio armazenado na forma de hidreto em uma liga. Esta liga é capaz de armazenar reversivelmente hidrogênio, absorvendo e dessorvendo este reagente quando a bateria é carregada e descarregada, respectivamente. As ligas que acumulam grandes quantidades de hidrogênio são usualmente formadas por níquel em misturas com metais de terras raras ou, alternativamente, ligas de titânio com zircônio. Em ambos os casos as ligas

são preparadas a partir dos pós metálicos dos componentes que são misturados com agentes aglutinadores e aplicados sobre um substrato condutor, por exemplo níquel ou cobre.

Numa bateria sendo descarregada o eletrodo negativo(placa negativa) é o ânodo (reações de oxidação ocorrem no ânodo e são ditas reações anódicas) e o eletrodo positivo (placa positiva) é o cátodo (reações de redução ocorrem no cátodo e são chamadas reações catódicas). A nomenclatura ânodo e cátodo não estão relacionados à polaridade dos eletrodos e sim à direção da corrente, ou seja, os eletrodos mantém a mesma polaridade negativa ou positiva na carga e na descarga.

A reação de carga no eletrodo positivo para o sistema Ni/Cd ou Ni/MH é a oxidação do hidróxido de Ni, $Ni(OH)_2$, para o oxi-hidróxido de Ni, NiOOH. Durante a descarga, o oxi-hidróxido de Ni é convertido para o mais baixo estado de oxidação, hidróxido de Ni, pelos elétrons do circuito externo[35].

$$Ni(OH)_2 + OH^- \underset{\text{descarga}}{\overset{\text{carga}}{\rightleftarrows}} NiOOH + H_2O + e^-$$

A reação do eletrodo negativo em ambas as baterias (Ni/Cd e Ni/MH) são bastante diferentes. O eletrodo de cádmio corresponde ao eletrodo negativo neste tipo de bateria. Os dois tipos principais de eletrodos de cádmio utilizados são: os empastados e os de cádmio sinterizado. No primeiro caso, uma pasta formada por hidróxido de cádmio, um elemento aglutinante e uma pequena quantidade de material condutor são sedimentados sobre uma folha de cádmio

metálico. No segundo caso, o eletrodo é formado por um substrato de cádmio na forma de esponja ou de uma lâmina sinterizada, onde se deposita o hidróxido de cádmio. Durante a carga, hidróxido de Cd, $Cd(OH)_2$ é reduzido para metal Cádmio; e na descarga, o metal Cádmio é oxidado para hidróxido de Cd liberando elétrons para o circuito externo.

$$Cd(OH)_2 + 2e^- \underset{\text{descarga}}{\overset{\text{carga}}{\rightleftarrows}} Cd + 2OH^-$$

A carga no eletrodo de hidreto metálico resulta na decomposição da água para formar átomos de hidrogênio que são absorvidos pela liga, e os íons hidróxido, que vão para a solução. Análogo a essas duas reações sobre descarga a reação oposta ocorre:

$$\text{Liga} + H_2O + e^- \underset{\text{descarga}}{\overset{\text{carga}}{\rightleftarrows}} \text{Liga}[H] + OH^-$$

O eletrólito empregado em ambos os tipos de bateria é constituído por uma solução de hidróxido de potássio, geralmente misturado com pequenas quantidades de aditivos, cuja função é melhorar o desempenho dos eletrodos.

As reações eletroquímicas que ocorrem nas respectivas baterias estão apresentadas a seguir:

a) A reação da bateria para Ni/Cd:

$$Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \underset{\text{descarga}}{\overset{\text{carga}}{\rightleftarrows}} Cd + 2NiOOH + 2H_2O$$

b) A correspondente reação para a bateria Ni/MH:

$$Liga + Ni(OH)_2 \underset{\text{descarga}}{\overset{\text{carga}}{\rightleftarrows}} Liga[H] + NiOOH$$

1.5 – LIGAS ARMAZENADORAS DE HIDROGÊNIO.

São muitas as ligas armazenadoras de hidrogênio que vêm sendo utilizadas em pesquisas[36-46], devido ao grande número de propriedades físicas e mecânicas apresentadas isoladamente. Entretanto, maior ainda vem sendo a variedade de composições e modificações superficiais realizadas nas ligas armazenadoras de hidrogênio visando uma melhor interação entre as propriedades do material, ou ainda, o tipo de modificação superficial realizada

visando sempre um melhor desempenho da capacidade, acumulando resultados satisfatórios em relação ao desempenho do material.

O comportamento eletroquímico da combinação realizada depende do tipo de intermetálicos utilizados, microestrutura, natureza e quantidade de cada elemento do componente intermetálico[47-48]. A estrutura multi-fase, a alta densidade de corrente de troca e alta difusão do hidrogênio na liga são necessárias para melhorar o desempenho dos eletrodos de hidretos metálicos.

Nos ciclos de carga do eletrodo de MH, ocorre a decomposição da água formando átomos de hidrogênio que são absorvidos pelas partículas da liga, e conseqüentemente há um aumento do volume das mesmas. Durante os ciclos de descarga, o processo citado acima é revertido, e portanto ocorre uma diminuição do volume da liga. Na utilização das baterias em condições reais, muitos ciclos de carga e descarga são realizados, a liga sofre variação constante em seu volume e ocorre a pulverização, causando a desativação do material. Desta forma, há um interesse em modificar a composição das ligas armazenadoras de hidrogênio[49], como, também realizar modificações superficiais; visando sanar o problema relativo a pulverização do eletrodo de MH[50-56].

Iwakura *et al.*[57], em 1992, realizaram um estudo sobre a modificação da superfície no eletrodo negativo de hidretos metálicos e também sobre seu desempenho nos processos de carga e descarga, tal como a capacidade de descarga, atividade eletrocatalíca, alta razão da capacidade de descarga em KOH 6,3M. O eletrodo negativo consistia da liga multicomponente, Mm(misch-

metal)$Ni_{3,6}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,7}$, em um substrato de níquel poroso, que foram modificadas por diferentes tipos de eletrodeposições ou, ainda, soluções alcalinas contaminadas por hipofosfato como agente redutor. A liga $MmNi_{3,6}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,7}$ foi preparada pela técnica de pulverização, onde misturou-se 112mg de partículas da liga com 4,4%m/m de PVA a 30°C e colocado sobre substrato de Ni poroso, secado a vácuo e prensado a 160kg/cm^2. A liga foi imersa num banho (Cu, Ni-B, Ni-P) ou a 6,3M de KOH contendo hipofosfato. Os eletrodos da liga modificados com Cu, Ni-B, Ni-P ou hipofosfato, mostraram uma grande melhora no desempenho do eletrodo negativo, cerca de 110mAh/g e ambas as capacidades de carga e descarga, aumentaram com a modificação.

Matsuoka *et. al.*[58], em artigo de 1993, nos fornece resultados sobre a modificação da superfície do eletrodo de uma liga armazenadora de hidrogênio com solução alcalina contendo borohidreto de potássio como agente redutor. O eletrodo negativo consiste na liga $MmNi_{3,6}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,7}$ em substrato de Ni poroso modificado pela imersão em solução alcalina de borohidreto de potássio (KBH_4). As partículas da liga (112mg) foram prensadas num substrato de Ni poroso 2%m/m de álcool polivinílico (PVA) a 160kg/cm^2 e modificadas com 6M de KOH contendo 10^{-4}-0,2M KBH_4 à 80°C, este tratamento de superfície teve duração de 8h. Esta simples modificação resulta em: 1)uma rápida ativação e obtenção de alta atividade eletrocatalítica pois elimina barreiras de filmes existentes entre a superfície e a liga; 2)um incremento na capacidade; e 3)alta velocidade da capacidade de descarga que sofre um decréscimo com a

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

diminuição da densidade de corrente. A formação de hidretos na superfície da liga modificada e a nova superfície da liga com volume expandido foram confirmadas pela técnica de difração de raios X.

Ishikawa *et al.*[59], em 1993, estudaram a microencapsulação das partículas que constituem a liga $LaNi_5$ com cobre metálico, através de um método de recobrimento, que resume-se em submeter o metal a diversas soluções que proporcionam a microencapsulação da liga. Esta técnica diminuiu a deterioração do material durante os ciclos de carga e descarga. Outro trabalho realizado pelo mesmo autor[60], em 1994, referente a microencapsulação, é a realizada com as partículas das ligas armazenadoras de hidrogênio, $LaNi_5$, também pela técnica de recobrimento, mas com uma fina camada porosa de cobre metálico ou níquel, usando, para tanto, o método de deposição química. Observou-se que este tipo de microencapsulação proporciona ao material uma melhor condutividade térmica e uma redução na deterioração, devido a proteção proporcionada pela camada de cobre ou níquel.

Matsuoka *et al.*[61], em 1993, analisaram as propriedades eletroquímicas das ligas armazenadoras de hidrogênio quando estas foram modificadas, para tanto utilizou a técnica eletrodeposição de metais como ferro, níquel, cobalto e paládio. Este tipo de modificação resultou em uma melhora da ativação e minimização da deterioração do material. Outro trabalho realizado por este mesmo grupo[62] analisou a capacidade de carga e descarga de ligas armazenadoras de hidrogênio após um tratamento feito com borohidreto de potássio(KBH_4), onde primeiramente as ligas são misturadas ao substrato

poroso de níquel usando álcool polivinílico e após as ligas foram modificadas com solução de KOH contaminada com KBH_4 à temperatura de 80°C, proporcionando ao material uma melhora na ativação e uma ótima capacidade de descarga.

Iwakura *et.al.*[63], em 1994, realizaram um estudo sobre o efeito de mistura de metais óxidos na reação do eletrodo negativo na bateria de níquel/ hidreto. Os eletrodos negativos usados em baterias de Ni/MH foram preparados com $MmNi_{3,6}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,7}$. A liga (112mg) foi preparada por fusão em arco voltáico e o recozimento (tratamento térmico) a 1100°C por 2h e mecanicamente pulverizada; o pó de RuO_2 ou Co_3O_4 foram colocados em um substrato de Ni poroso (2%m/m) usando álcool polivinílico (PVA) e prensados a vácuo a 120°C, sob pressão de 2000kgf/cm^2. A RDH (Reação de Desprendimento de Hidrogênio) no eletrodo foi investigada pela técnica de decaimento de potencial. O sobrepotencial foi dividido em dois componentes correspondentes a reação de Tafel e Volmer. Verificou-se que a alteração da atividade catalítica no eletrodo foi devido à modificação de RuO_2 ou Co_3O_4; pois óxidos metálicos diminuem a densidade de corrente de troca. A modificação foi benéfica pois a etapa de Volmer é acelerada enquanto a de Tafel permanece constante. A reação de Volmer foi bem mais acelerada pela modificação da superfície com pó de RuO_2 ou Co_3O_4 que a reação de Tafel, mostrando resultados que aumentam a adsorção de hidrogênio, levando à alta eficiência de carga.

Babu *et al.*[64], em 1995, realizaram um trabalho onde apresenta as baterias de Ni-MH com aspectos favoráveis em relação às de chumbo-ácido e níquel-cádmio. A primeira vantagem citada é a variedade de composições de hidretos metálicos para o eletrodo negativo, onde apresenta a liga $LaNi_5$ como sendo a mais convencional, entretanto as ligas $LaNi_5H_6$ e $LaNi_4Cu$ tem capacidade de armazenamento de aproximadamente 37mAh/g a mais que a liga convencional. Já a liga $LaNi_{5-x}Co_x$ apresenta um aumento de volume em porcentagem de 13-24%. A adição de Co com Al, originando a liga de composição $LaNi_{2,5}Co_{2,5}Al_{0,1}$ fornece uma melhor atividade eletrocatalítica devido ás propriedades do Co que reduz a perda de capacidade, e do Al que reduz a expansão da rede. Outro exemplo similar ainda com o La sendo o componente de destaque, que pode ser citado é o da liga $La_{0,8}Nd_{0,2}Ni_{2,5}Co_{2,4}Si_{0,1}$, que originou as ligas $La_{0,8}Nd_{0,2}Ni_{2,5}Co_{2,4}H_6$ com 2% a mais de eficiência de carga e $La_{0,8}Nd_{0,2}Ni_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ que mostrou maior durabilidade e alta retenção de carga retardando o processo de descarga que durou dias. A segunda vantagem é a modificação da superfície desses eletrodos, com a possibilidade do recobrimento por Cu, melhorando a eficiência da capacidade de descarga e reação de transferência de carga e conseqüentemente diminuindo a área superficial do eletrodo. Outra modificação superficial apresentada pelo artigo é o pré-tratamento com oxigênio, onde a máxima capacidade de carga depende da oxidação e não da área superficial inicial, proporcionando uma rápida ativação. A modificação pelo método "spinning", também é comumente utilizada, onde é preparada em altas

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

rotações, 2000-3000 rpm, mostrando uma estrutura com formato de colunas e uma grande durabilidade em relação às ligas convencionais, com uma vantagem, a liga não precisa ser pulverizada como nos outros métodos convencionais. A terceira vantagem apresentada pelo artigo é a " blindagem" do material usado e tipo de material utilizado para tanto, influenciando nas características eletroquímicas, como por exemplo, na densidade de energia, números de ciclos de ativação, aumento do tempo de vida e área superficial. Ainda nesse mesmo trabalho, os autores também fizeram um estudo sobre as vantagens da variedade de componentes da liga misch-metal que vem sendo muito utilizada em eletrodos negativos de baterias de Ni/MH. Por exemplo, a liga $MmNi_{4,2}Al_{0,8}$ apresenta uma capacidade de carga de 260mAh/g que é reduzido em 60% após 300 ciclos, a mesma adição entre Co e Al citada acima foi realizada onde obteve-se a liga $MmNi_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,8}$ dando a liga maior tempo de vida, ou seja, após os 300 ciclos somente tinha-se perdido 7% de sua capacidade. O Co também pode ser substituído por pó de magnésio gerando uma capacidade de carga por volta de 280mAh/g e diminuição de 40% de sua capacidade de descarga após os 300ciclos.

Uchida *et al.*[65], em 1995, realizaram um trabalho sobre o efeito da contaminação superficial no comportamento de hidretos de $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$, $LaNi_{2,5}Co_{0,25}$ e $LaNi_{4,5}Mn_{0,5}$. As ligas foram obtidas num forno a arco voltáico e o recozimento realizado a 800°C por 8h, no vácuo a 10^{-9} kgf.cm^{-2}. Para a liga $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$, observa-se uma taxa controlada para a dissociação de H_2, independente da modificação superficial efetuada, isto pode acontecer pois a

presença de Al na região superficial ocasiona a alta reatividade de oxidação do Al com H_2. A liga $LaNi_{2,5}Co_{0,25}$ que tem a presença do Co na região superficial, facilita a dissociação de H_2 na superfície; e o efeito permanece inalterado para ambas as contaminações superficiais realizadas, o qual indica a inibição da "pulverização", ou seja, deterioração do material durante os ciclos de carga e descarga efetuados, pois há formação de interfaces coerentes entre a camada de óxido e a liga, conduzindo à inibição da faixa de nucleação entre a interface óxido-liga , ocasionando a menor pulverização. Para a liga $LaNi_{4,5}Mn_{0,5}$, a adição de Mn à superfície aumenta a sensibilidade à contaminação por solução sólida de H e notadamente diminui a taxa de reação na formação de H. Entretanto, ocorre a aceleração da pulverização pela presença dos óxidos de Mn, que contaminam a superfície das ligas $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ e $LaNi_{2,5}Co_{0,25}$ .O tempo de vida do material do material foi aumentado.

Iwakura *et al.*[66], em 1996, publicaram um trabalho sobre os efeitos da substituição de outros metais nas propriedades cristalográficas, termodinâmica e eletroquímicas, da liga armazenadora de hidrogênio do tipo AB_5. O volume da cela unitária da liga $MmNi_{5-x}Al_x$ (Mm $0,2 \leq x \leq 1,0$) e os valores de entalpia na formação do hidreto aumentam com o acréscimo de valores de x, mas a capacidade de descarga e alta taxa de descarregamento têm um valor limite para x, que é $x \geq 0,6$, para obter um conjunto perfeito de todas as propriedades citadas acima. Já para a liga $MmNi_{4,2}Al_{0,4}M_{0,4}$ (M= Cr, Mn e Fe), o volume da cela unitária e da entalpia aumentam com o acréscimo do raio do metal de substituição, foram estudados em especial o magnésio e o cromo, melhorando

a capacidade de descarga que se aproximou de 300mAh/g e também a taxa de descarga, analisada pela técnica de espectroscopia de impedância.

Chen *et. al.*[67], em 1998, publicaram um trabalho a respeito da eficiência de carga em eletrodos de hidretos metálicos; contendo ligas armazenadoras de hidrogênio do tipo $MmNi_5$, $MmNi_{4,5}Mn_{0,5}$, $MmNi_{3,8}Co_{0,7}Mn_{0,5}$, $ZrV_{0,6}Ni_{1,4}$, $ZrV_{0,6}Mn_{0,4}Ni_{1,0}$, $ZrV_{0,6}Mn_{0,4}Co_{0,2}Ni_{0,8}$, que foram preparadas num forno a arco em atmosfera de argônio e o recozimento realizado a 1050°C por 10h. Observou-se que Ni quando substituído por Co ou Mn, nas ligas $MmNi_5$ e $ZrV_{0,6}Ni_{1,4}$, acarreta um aumento na ativação e alta taxa de descarga é obtida e que os eletrodos com 25%m/m de Co ou Ni acrescidos em sua composição, exibem uma eficiência de carga de 98,2%, devido provavelmente a adicional catálise na reação $H_2O + e^- \rightleftarrows H + OH^-$ facilitando, assim, a difusão de H através da liga.

Wu *et al.*[68], em 1999 publicaram um trabalho sobre os efeitos da modificação superficial com pó de hidróxido de Ni em baterias de Ni / MH. O eletrodo foi preparado com a mistura de Ni recoberto e 3%m/m politetrafluoreto em dispersão, obtendo o formato de pasta, que foi comprimida com 450-500 kgf/cm^2 durante 60 minutos. A superfície do hidróxido de Ni foi ativada com a imersão do pó em solução aquosa de $SnCl_2$ / HCl em solução $PdCl_2$ / HCl, Ni puro foi depositado (90-95°C - pH entre 10-12). Os resultados desses experimentos mostraram que a eletrodeposição de Ni na superfície das partículas de hidróxido de Ni podem aumentar extremamente a condutividade do eletrodo de hidróxido de Ni. Conseqüentemente a capacidade do eletrodo é

significativamente aumentada. Existe um parâmetro ótimo para a quantidade de Ni depositada, pois Ni insuficiente não fornece condutividade suficiente, visto que o hidróxido de Ni é formado espontaneamente na camada de Ni superficial em eletrólise KOH. Ni depositado excessivamente leva ao aumento da resistência de transferência de carga e decréscimo da capacidade do eletrodo. Uma ótima quantidade para depósito de Ni está por volta de 11%m/m resultando na capacidade do eletrodo aproximada de 236 mAh/g e utilizando 82% do material ativo. Comparando os eletrodos de Ni depositado com os contaminados com óxido de cobalto, a eficiência de carga para o eletrodo com a camada de Ni a elevadas temperaturas foi superior. A diferença de potencial entre a oxidação do hidróxido de Ni e a evolução de hidrogênio é maior no caso de Ni no que no caso de CoO adicionado.

Weixiang[69], em 2000, publicou um trabalho sobre voltametria cíclica e impedância eletroquímica do eletrodo da liga $MnNi_{3,6}Co_{0,7}Mn_{0,4}Al_{0,3}$ antes e depois de tratadas com solução alcalina quente contendo agentes redutores. Primeiramente, a liga $MnNi_{3,6}Co_{0,7}Mn_{0,4}Al_{0,3}$ foi misturada com solução de álcool polivinílico, secada a vácuo e pressionada a 5000kgf / cm^2 . O eletrodo foi modificado pela imersão de 6 mol /L de KOH + 0,05 mol / L de KBH_4 ou 6 mol / L de KOH + 0,2 mol / L de NaH_2PO_2 a 70°C por 2-8 h. A voltametria cíclica e espectroscopia de impedância foram aplicadas para caracterizar as propriedades eletroquímicas antes e depois do tratamento superficial. Os resultados mostraram que a eficiência de carga e a atividade eletroquímica do hidreto metálico são melhoradas pelo tratamento, pois os resultados das

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

medidas de impedância indicaram que a resistência de transferência de carga no eletrodo MH foi reduzida e a área superficial específica aumentada após o tratamento. Além disso, os eletrodos modificados apresentaram corrente de pico anódica e uma área de pico, maiores em relação ao material não tratado, aumentando por isso, a capacidade e a atividade de reação eletroquímica. A espectroscopia de impedância demonstrou que o tratamento superficial diminuiu a resistência de transferência de carga e acentuou a difusão de átomos de hidrogênio. A modificação superficial eliminou a camada de óxido da superfície da liga, aumentando a área superficial específica e formou uma camada enriquecida com Ni, com alta atividade catalítica devido à dissolução preferencial de Mn e Al. A reação no eletrodo não tratado de MH foi controlada principalmente pelo processo de transferência de carga na interface do eletrodo/ eletrólito, ou pela mistura da transferência de carga e do processo de difusão de hidrogênio; mas a reação do eletrodo tratado foi controlada pela difusão dos átomos de hidrogênio na liga.

Chen[70], em 2001, realizou um estudo sobre a cinética da reação de evolução de hidrogênio em eletrodos da liga armazenadora de hidrogênio, $MmNi_{3,6}Co_{0,7}Mn_{0,4}Al_{0,3}$, em solução alcalina e os efeitos da modificação superficial na atividade eletrocatalítica para a reação de evolução de hidrogênio. A modificação da liga consiste em 0,7g da liga e 10%m/mp de pó de níquel que são misturados com solução de álcool polivinílico, formando um substrato de níquel que após o vácuo é prensado a 5000kgf.cm^{-2}. O material foi tratado através da imersão em solução de 6M de KOH ou em solução de 6M KOH

contendo 0,02M de KBH_4 em 80°C por 7h. A atividade eletrocatalítica do eletrodo MH na HER foi muito melhorada quando modificado em solução alcalina quente com KBH_4; pois após essa modificação a corrente de troca foi aumentada enquanto a energia de ativação decaiu (35,6kJ/mol para a liga não tratada, 29,4kJ/mol para a liga tratada em solução de KOH e 22,7kJ/mol para a liga tratada com solução alcalina quente contendo KBH_4). Uma camada enriquecida com Ni na superfície da liga foi produzida e a área específica superficial foi aumentada pela modificação; resultando no aumento da adsorção de hidrogênio na superfície, proporcionando uma boa atividade eletrocatalítica na RDH.

Chen *et al.*[71], em 2001, publicaram um artigo a respeito da adsorção de hidrogênio na superfície de eletrodos da liga armazenadora de hidrogênio, $MmNi_{4,0}Co_{0,7}Al_{0,4}$, antes e depois do tratamento superficial. A liga foi produzida num forno de indução em atmosfera de argônio e tratada pela sua imersão em solução de 6M de KOH ou em solução de 6M de KOH contendo 0,02M de KBH_4 a 80°C por 6h. Esse tratamento foi analisado pelas técnicas de XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X), EDX (Análise Eletrônica por micro-sonda) e ICP (Espectroscopia de Indução por Plasma). Os resultados obtidos com o XPS, ICP e EDX mostraram que a camada enriquecida com Ni e a camada empobrecida de Al foram produzidas devido á dissolução preferencial do Al. Em adição, os óxidos de Ni e Co na superfície da liga foram reduzidos pelo agente redutor durante o tratamento.

Uchida et *al.*[72], em 2001, publicaram um trabalho sobre os materiais usados no eletrodo negativo da liga $MmNi_5$ baseado em ligas armazenadoras de hidrogênio para baterias de Ni/MH. À liga $MmNi_5$, foram adicionados diferentes materiais condutores, como níquel, cobalto, cobre e grafite e analisada a capacidade de descarga dos eletrodos. Pelas medidas realizadas, os eletrodos com cobalto e grafite apresentaram as mais altas capacidades de descarga, quando comparados com níquel e cobre. A escolha do material condutor, cobalto ou grafite, depende da necessidade ou limitação na fabricação da bateria de Ni/MH; pois grafite é recomendado como material condutor para eletrodos negativos menos densos (baterias de Ni/MH, ferramentas móveis, dispositivos solar e veículos elétricos, enquanto Co é recomendado por sua alta capacidade de carga/descarga para baterias que não levam em conta o peso.

Chen *et al.*[73], em 2002, realizaram uma investigação eletroquímica a respeito da ativação e degradação de eletrodos de ligas armazenadoras de hidrogênio em baterias de Ni/MH. A liga $MmNi_{4,0}Co_{0,6}Al_{0,4}$ foi preparada num forno de indução em atmosfera de argônio; o pó da liga foi tratado pela imersão em solução 6M de KOH contendo 0,02M de KBH_4, a 80°C, pH=7, por 6h no vácuo. Os resultados de XPS e EDX, demonstraram que a camada enriquecida de Ni e empobrecida de Al na superfície da liga, foram produzidas depois do tratamento superficial, favorecendo a combinação do oxigênio com o hidrogênio e a absorção de hidrogênio na superfície da liga; de forma que possam

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

melhorar a atividade eletrocatalítica na reação de hidrogênio e ativar o eletrodo da liga.

Yuexiang *et al.*[74], em 2002, investigaram os efeitos do tamanho das partículas e tratamento térmico no desempenho dos eletrodos com baixo conteúdo de cobalto em ligas armazenadoras de hidrogênio do tipo AB_5. A liga $MmNi_{3,8}Co_{0,3}Fe_{0,2}Mn_{0,4}Al_{0,3}$ foi preparada através do método de indução a vácuo pelo processo de atomização de gás. A pequena estabilidade cíclica dos eletrodos de baixo conteúdo foi melhorada pelo processo, porém a capacidade de descarga e a cinética de ativação foram prejudicadas pela alta quantidade de oxigênio e nitrogênio presentes nos pós atomizados e na fase amorfa. Para as partículas do pó atomizado, o maior tamanho implica em baixo conteúdo de oxigênio, numa melhor capacidade de descarga e ativação cinética

1.6 – OBJETIVO

São muitos os trabalhos que foram, e ainda estão sendo, realizados na tentativa de solucionar o problema enfrentado pelas baterias secundárias a respeito da pulverização das ligas armazenadoras de hidrogênio, durante os ciclos galvanostáticos de carga e descarga.

Os estudos que apresentam melhores resultados á cerca deste problema, optam pela modificação superficial da liga armazenadora de hidrogênio através da contaminação por agentes redutores, eletrodeposição, microencapsulação, entre muitos outros já citados acima.

O método sol-gel de modificação superficial através de óxidos apresenta como principais vantagens um recobrimento homogêneo das partículas da liga e um baixo custo financeiro, quando comparado com as demais modificações.

O objetivo deste projeto foi caracterizar o recobrimento realizado na liga armazenadora de hidrogênio, $MmNi_{3,4}Co_{0,8}Al_{0,8}$, pelo método sol-gel, através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Redução Térmica Programada (RTP) e Difração de Raios X (DRX). E, também, analisar através dos Ciclos Galvanostáticos de Carga e Descarga, Voltamogramas Ciclícos e Técnica de Espectroscopia de Impedância o desempenho relativo a capacidade, da liga metálica misch-metal(Mm).

CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – ORIGEM DA LIGA.

A liga $LaNi_5$ comercial, 99,9%, Johson Matthey, é constituída por Lantânio, Níquel e contém como impurezas Estanho, Alumínio, Manganês e Paládio; e foi usada como recebida.

A liga $MmNi_{3,4}Co_{0,8}Al_{0,8}$ (Mm), fornecida pelo Laboratório de Hidrogênio – UNICAMP apresenta como constituição para o símbolo Mm: 56% de Cério, 18% de Lantânio, 13% de Neodímio, 5%de Praseodímio, 4% de Érbio, 2% de Ferro e 2% de Ítrio; e foi usada como recebida, em uma granulação inferior a 38μ mesh.

2.2 – MÉTODO SOL-GEL DE RECOBRIMENTO.

O recobrimento pelo método sol-gel foi efetuado utilizando-se de uma solução composta por 0,25g de $Cu(SO_4)_2.6H_2O$ (Merck) e 7,5ml de etilenoglicol (Synth), sendo que após a dissolução completa do sulfato de Cobre foi acrescida à solução 2,0g da liga Mm. A solução permaneceu sob agitação vigorosa durante aproximadamente 2 horas, a uma temperatura de 90°C. Ao término deste procedimento foi realizada a calcinação do material obtido, a uma temperatura de 200°C, num forno (Tecnal/ Edgcon 3P), por aproximadamente 24 horas, para obtenção do recobrimento por óxido de Cobre. O diagrama da

Figura 1, especifica mais facilmente, o procedimento já descrito, utilizado para o recobrimento da liga Mm por óxidos de Cobre.

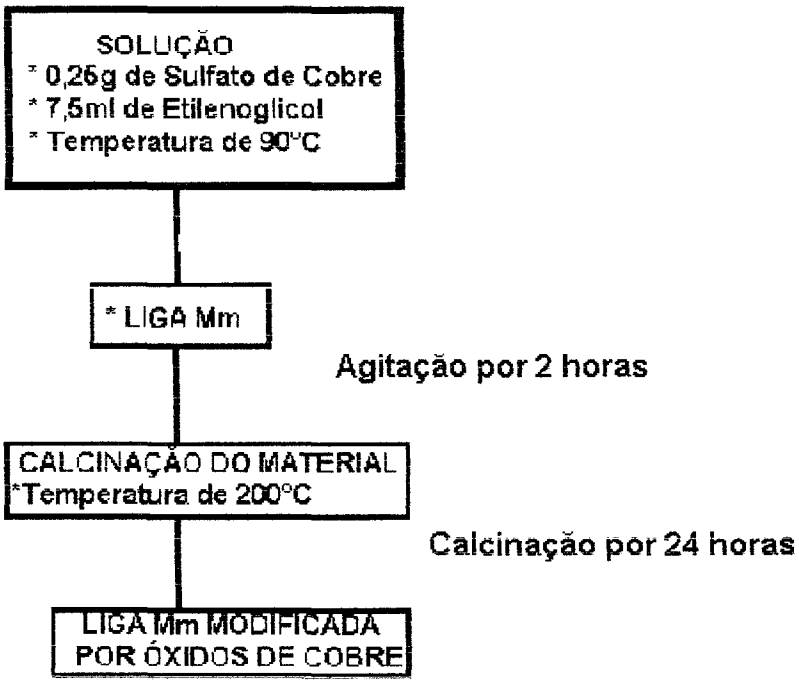


FIGURA 1: Diagrama para obtenção do recobrimento pelo método sol-gel.

Entretanto, todo esse procedimento realizado para o recobrimento por óxido de Cu na liga Mm, pelo método sol-gel, foi primeiramente testado com a liga comercial $LaNi_5$ com o intuito de fixar parâmetros experimentais para a realização da avaliação eletroquímica, aprimorar o recobrimento obtido e as condições experimentais as quais seria submetido, como por exemplo á constituição do eletrodo, a temperatura, a espessura do recobrimento, entre outros.

A temperatura de 200°C para calcinação do material foi escolhida após a realização da Análise Térmica Diferencial com a liga $LaNi_5$, garantindo que a esta temperatura as propriedades características do material não seriam modificadas.

Foi realizada, também, a modificação superficial, pelo método sol-gel, porém com recobrimentos por óxido de Níquel, através da mesma solução usada para o recobrimento por óxido de Cu, apenas substituindo o sulfato de Cu por cloreto de Ni; $NiCl_2.6H_2O$ (Synth). E da mesma forma, obteve-se o recobrimento por óxidos de Cobalto substituindo-se o cloreto de Ni por sulfato de Cobalto, $CoSO_4.7H_2O$ (Mallinckrodt). Em ambos os recobrimentos obtidos, por óxido de Ni e também por óxido de Co, a calcinação foi realizada à temperatura de 200°C.

2.3 – PREPARAÇÃO DO CORPO DE PROVA E DO ELETRODO.

O corpo de prova foi preparado utilizando-se 1,0g de uma mistura de cobre em pó e liga Mm não modificada que foi prensada a 5 ton/cm^2 durante 15 min. Entretanto, esta quantidade de material foi distribuída da seguinte maneira: 0,9g de cobre metálico (Synth) foram colocados na parte inferior do pastilhador o qual denominou-se coletor de corrente e 0,075g de cobre (Synth) foram misturados a 0,025g da liga e colocados na parte superior do pastilhador, denominada camada ativa. A Figura 2 apresenta a estrutura do corpo de prova usado na confecção do eletrodo.

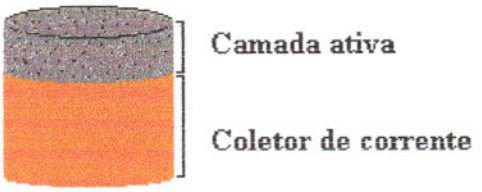


FIGURA 2: Estrutura do corpo de prova.

Esta estrutura do corpo de prova também foi utilizada para a liga Mm recoberta por óxido de Cobre, Níquel e Cobalto.

Para realizar a avaliação eletroquímica, foi necessário conectar o corpo de prova a um fio de cobre, utilizando-se, para tanto, epoxi de prata. Desta forma, obteve-se a constituição do eletrodo, conforme mostra a Figura 3.

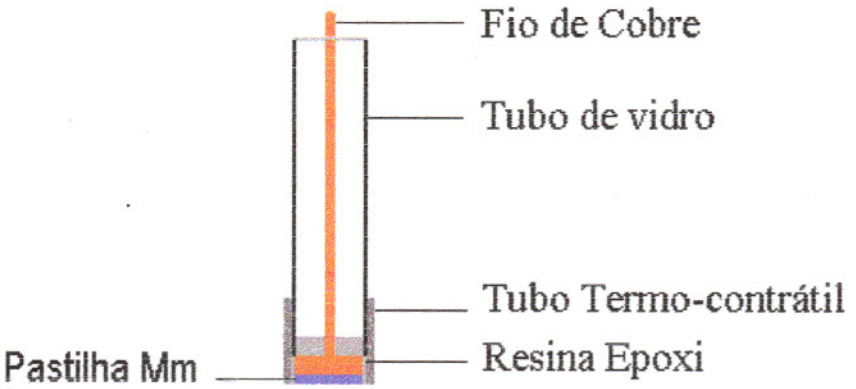


FIGURA 3: Constituição do eletrodo.

2.4 – CARACTERIZAÇÃO DO RECOBRIMENTO OBTIDO.

A liga Mm sem recobrimento e as partículas da liga que foram recobertas pelo método sol-gel, foram analisadas através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raio X (DRX) e Redução Térmica Programada (RTP).

2.4.1 – CARACTERIZAÇÃO POR MEV.

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para observação e verificação da morfologia superficial do recobrimento obtido através do método sol-gel. Para tanto, eram preparados dois tipos de amostras: uma delas consistia no corpo de prova obtido nas condições experimentais descritas anteriormente(Figura 2), e na outra amostra, colocava-se a liga recoberta por óxidos sob uma resina, que era lixada momentos antes da realização do MEV. As amostras foram analisadas pelo equipamento Jeol JSM – T330A do Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

2.4.2 – CARACTERIZAÇÃO POR RAIOS X.

Os difratogramas da liga Mm não modificada e modificada superficialmente pelo método sol-gel foram obtidos utilizando-se o Difratômetro de Raios X D5000 do Instituto de Química da Unesp de Araraquara. Utilizou-se

radiação CuKα (λ=1,54Å) e um intervalo de 2θ varrido de, aproximadamente, 10° a 80°, a uma velocidade de 5° por minuto.

2.4.3 – CARACTERIZAÇÃO POR RTP.

A técnica de Redução Térmica Programada foi utilizada com intuito de obter maiores informações sobre a modificação superficial e analisar as características proporcionadas pelo recobrimento por óxidos metálicos, em condições redutoras.

A liga Mm que não sofreu modificação e a liga Mm recoberta por óxidos de Cu, Ni e Co foram colocadas em atmosfera de hidrogênio e 5% de nitrogênio, 24mL/min, a uma temperatura de 22°C, sob pressão de 700mmHg para serem analisadas pelo equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2750 do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

2.5 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Os experimentos eletroquímicos foram realizados numa célula de vidro pyrex de dois compartimentos. As medidas foram obtidas em solução de KOH 6,3M (Merck), preparada com água deionizada (Barnstead - NANOpure), a temperatura de 70°C (Banho Termostatizado Digital Tecnal TE-184). Como contra-eletrodo foi utilizado uma espiral de platina e o sistema Hg/HgO/solução

alcalina (a temperatura ambiente) foi usado como eletrodo de referência. As soluções foram desaeradas com nitrogênio (White Martins- 5.0).

2.6 – AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA

2.6.1 – Ciclos Galvanostáticos de Carga e Descarga

As curvas de carga/descarga foram obtidas para verificação da variação da capacidade de descarga do eletrodo com o avanço do número de ciclos galvanostáticos de carga/descarga

Os eletrodos foram inicialmente submetidos a avaliação da capacidade de carga/descarga através de ciclos de polarização catódica por 1h e 30 minutos, corrente de 20mA e polarização anódica, na mesma corrente, até um potencial de corte de -0,6V versus o eletrodo de referência utilizado. Essas medidas foram efetuadas utilizando-se o Potenciostato/Galvanostato da EG&G - PAR modelo 283, utilizando o software M270, através do qual obtêm-se o tempo de descarga do eletrodo.

A seguir encontra-se o gráfico obtido com o software M270, em um caso particular da liga recoberta por óxido de Ni.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

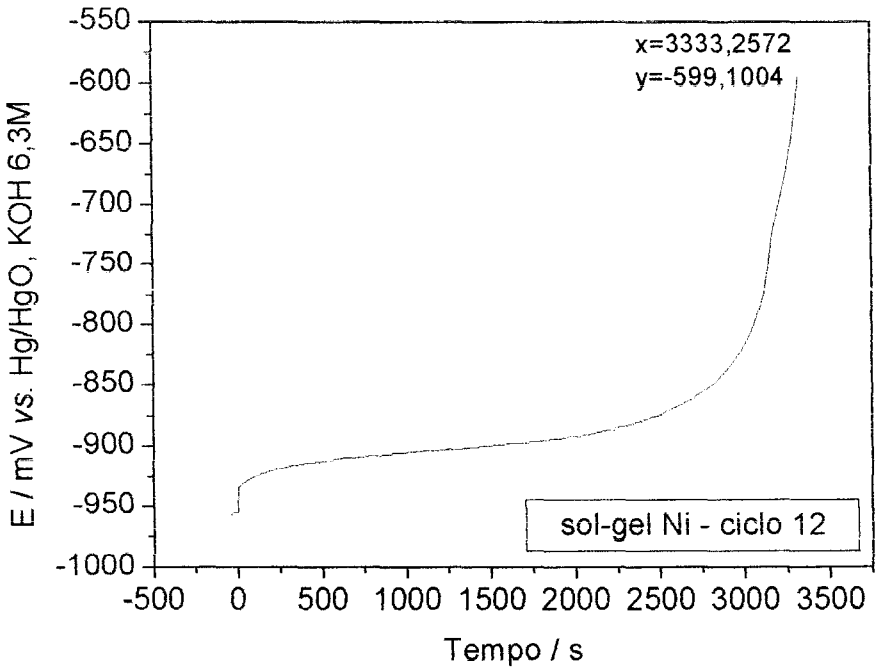


FIGURA 4: Gráfico obtido pelo Potenciostato/Galvanostato da EG&G - PAR ,modelo 283, utilizando o software M270; referente ao tempo de descarga do eletrodo.

Como pode ser observado na Figura 4, o tempo de descarga para o eletrodo recoberto pelo método sol-gel com Ni, no ciclo número 12 é de 3333,2572 segundos, ou seja, 0,926horas.

A capacidade de descarga pode ser calculada pelo produto da corrente de descarga (I) pelo tempo (t), e da respectiva divisão pela massa da camada ativa do eletrodo(m), como mostra a equação a seguir:.

$$C = I \times t / m \qquad (1)$$

Como a corrente de descarga utilizada foi de 20mA e a massa da camada ativa do corpo de prova foi fixada em 0,025g; tem-se que a capacidade de descarga para o eletrodo neste caso específico é de 185,2mAh/g.

Entretanto, torna-se imprescindível, levar em conta alguns fatores como a massa de óxido e da liga que sofreu a modificação, contidas nos 0,025g de massa ativa, além da área geométrica do eletrodo que era de 0,52cm^2. Desta forma, obtém-se um fator multiplicativo para os valores de capacidade calculadas pela equação 1; o que corresponderia a uma a capacidade do eletrodo de descarga de 222,24mAh/g, no caso especificado acima.

2.6.2 – Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos no intervalo de potenciais de -1V a -0,6V, em relação ao eletrodo de referência utilizado, a uma velocidade de varredura de 10mV/s. A escolha deste intervalo de potenciais levou em conta a faixa de potenciais na qual trabalha um eletrodo de hidreto metálico em um sistema prático (reação de descarga).

Essas medidas foram realizadas antes de qualquer ciclo de carga/descarga ser realizado e ao término do décimo ciclo de carga/descarga, quando, então, o material era ativado e iniciava-se as medidas de Espectroscopia de Impedância.

2.6.3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de Espectroscopia de Impedância foram realizadas utilizando-se o Analisador de Respostas em Freqüência da EG&G-PAR, modelo 1025, acoplado ao Potenciostato/Galvanostato da EG&G - PAR ,modelo 283. As medidas foram obtidas para a caracterização do material em análise, ou seja, liga Mm sem modificação e a liga Mm recoberta por óxidos de Cu, Ni e Co, bem como do eletrodo em condições de operação totalmente carregado e totalmente descarregado.

A realização das medidas de Espectroscopia de Impedância teve como principal objetivo, analisar propriedades como a resistência de transferência de carga e a difusão de hidrogênio na liga armazenadora de hidrogênio modificada e não modificada superficialmente.

Para caracterização do material utilizou-se um intervalo de freqüência de pertubação de 10 KHz a 1 mHz, nos potenciais negativos de 990mV, 980mV, 970mV, 960mV, 950mV, 940mV, 930mV, 920mV, 900mV, 870mV, 850mV e 820mV; em relação ao eletrodo de referência utilizado. Os espectros de impedância foram ajustados pelo Método não linear dos mínimos quadrados e analisados pelo programa EQUIVCRT[75] para obtenção de valores de elementos de circuito relacionados a resistência de transferência de carga e difusão do hidrogênio. A Figura 5, apresenta o circuito equivalente utilizado nos ajustes dos Espectros de Impedância obtidos para o eletrodo recoberto por óxido de Ni[69].

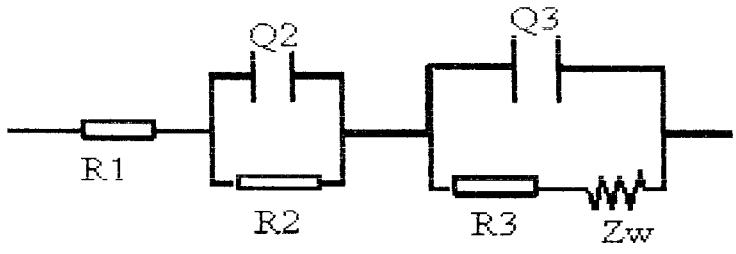


FIGURA 5: Circuito elétrico usado nos ajustes dos Espectros de Impedância para o eletrodo recoberto por óxido de Ni, onde:
R1 é a resistência do eletrólito,
R2 é a resistência de contato entre as partículas da liga e do coletor,
R3 é a resistência de transferência de carga na interface do eletrodo,
Qi são elementos de fase constante, e
Zw é a impedância de Warburg de difusão de hidrogênio.

2.7 – RESUMO DOS CONCEITOS DAS TÉCNICAS UTILIZADAS PARA AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DO RECOBRIMENTO REALIZADO.

2.7.1 – Ciclos Galvanostáticos de Carga e Descarga.

Os ciclos de carga/descarga são empregados a fim de se obter a variação da capacidade de descarga do eletrodo com o aumento do número de ciclos galvanostáticos.

Os ciclos galvanostáticos de carga e descarga consistem em carregar o eletrodo, submetendo-o a uma corrente constante, catódica para o eletrodo de hidreto metálico, por um certo período até que o eletrodo esteja completamente carregado, utilizando-se por segurança, um excesso de carga. Após isto, inverte-se o sentido da corrente para que o eletrodo seja descarregado,

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

corrente anódica até que seja atingido o potencial de corte o que indica que o eletrodo está completamente descarregado. Inverte-se novamente o sentido da corrente para que o eletrodo seja carregado e descarregado continuadamente. Com isto é possível obter-se a capacidade de descarga do eletrodo, multiplicando-se a corrente anódica pelo tempo de descarga transcorrido em cada ciclo e normalizando-se pela massa da liga. Dessa forma, obtêm-se as curvas de capacidade de descarga em função do número de ciclos galvanostáticos[76].

2.7.2 – Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é largamente utilizada para diagnósticos qualitativos dos processos que acontecem na interface eletrodo/solução. Utilizando como variáveis a velocidade de varredura e os potenciais iniciais e finais de varredura, é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção e determinar se eles acontecem em uma ou várias etapas, ou ainda se correspondem a processos reversíveis ou irreversíveis. O método consiste em variar o potencial do eletrodo a partir de um potencial inicial até um potencial final, com velocidade de varredura constante e então retornar ao potencial inicial na mesma velocidade. A programação da variação linear do potencial em função do tempo é imposta ao eletrodo de trabalho através de um equipamento denominado potenciostato. O potenciostato desempenha o papel de controlar o potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, ajustando a magnitude do potencial entre estes eletrodos de forma a manter a

diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e referência, segundo a programação definida.

A voltametria cíclica é uma técnica comum entre os eletroquímicos e profissionais de outras áreas que utilizam em estudos de reações de transferência de carga em diferentes sistemas, como diagnóstico qualitativo de processos interfaciais[77].

2.7.3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica vem sendo amplamente utilizada nos últimos anos, tornando-se uma ferramenta indispensável para o estudo do transporte iônico e eletrônico em diferentes áreas, como estudos de passivação de metais, desenvolvimento de materiais cerâmicos avançados e no estudo das reações de transferência de carga. As razões da expansão do uso da Espectroscopia de Impedância envolvem fatores como o fato da medida ser relativamente simples e o sistema de aquisição de dados ser facilmente automatizado. Outra razão é a obtenção de resultados relacionados ao transporte de massa, velocidades de reações químicas e de corrosão, bem como propriedades dielétricas. Uma vantagem da Técnica de Espectroscopia de Impedância em relação a outras técnicas, está na facilidade do tratamento de dados através da associação do sistema estudado a um circuito equivalente, formado por componentes elétricos ideais ou a elementos reais associados à rugosidade da superfície do eletrodo, transporte de massa etc. Este procedimento empírico, utilizado na maioria da publicações[78-82] que usam

Espectroscopia de Impedância, é fundamentado nos ajustes dos espectros de impedância utilizando-se circuitos equivalentes, através dos quais obtêm-se os valores dos elementos do circuito equivalente. A técnica de Espectroscopia de Impedância permite também uma análise mais rigorosa das propriedades dos materiais *in situ* e *ex situ* sem alterar o desempenho ou danificar o material que está sendo avaliado, além de ser um método rápido para coleta de dados[83].

A caracterização por Espectroscopia de Impedância das ligas armazenadoras de hidrogênio, as mudanças das propriedades dos eletrodos negativos no processo inicial de ativação, além da investigação sobre o mecanismo de degradação de eletrodos de hidretos metálicos vem sendo objetos de estudo de recentes pesquisas. Em sistemas eletroquímicos a variação de potencial (que tem interação entre o circuito elétrico e a capacidade dos elementos) está associada a variação de corrente[84]:

$$\Delta E \approx \Delta Em \ sen(\omega t - \alpha)$$

Entretanto, o comportamento do eletrodo não pode ser descrito em termos de uma simples resistência de polarização, mas somente em termos da impedância (Z) caracterizada por dois parâmetros, o módulo de impedância ($Z = \Delta Em / Im$) e a fase α , como descrita acima, $\Delta E \approx \Delta Em \ sen(\omega t-\alpha)$. O recíproco da impedância é a admitância ($y = 1 / Z$). A resistência e a capacitância, num sistema fornecem dados sobre o eletrodo, conforme a conexão do circuito, desta forma obtêm-se que:

ligação em série: $R_s = R_p[1 + (\omega C_p R_p)^2]^{-1}$

$$C_s = C_p[1 + (\omega C_p R_p)^{-2}]$$

ligação em paralelo: $R_p = R_s [1 + (\omega C_s R_s)^{-2}]$

$$C_p = C_s [1+ (\omega C_s R_s)^2]^{-1}$$

onde: R_s é a resistência em série

R_p é a resistência em paralelo

C_s é a capacitância em série

C_p é a capacitância em paralelo

O cálculo da capacidade de impedância é estabelecido como:

$$X_s = 1 / \omega C_s$$

$$X_p = 1 / \omega C_p$$

A impedância (admitância) do circuito pode ser estabelecida em termos de números complexos, onde a parte real é a resistividade e a parte imaginária é a impedância (admitância). Entretanto, um eletrodo que não tenha freqüência particular, pode ser descrito em termos dos seguintes pares de parâmetros: Z e α, R_s e C_s (ou X_s), R_p e C_p (ou X_p). A célula de impedância é uma combinação em série da impedância do eletrodo de trabalho, de referência e do contra eletrodo. A combinação também pode ser feita em paralelo entre os eletrodos.

A impedância varia conforme o tipo de reação:

1) Para o caso de reações irreversíveis : $R_s = R_e + R_f [1 + (\omega C\rho)^2]^{-1}$

$$C_s = C\delta [1 + (\omega C\rho)^{-2}]$$

$$X_s^2 + (R_s - R_e - R_f / 2)^2 b = (R_f /2)^2$$

onde: R_f e $C\delta$ são parâmetros do circuito com a resistência e a capacidade em série;

$R_f \cdot C\delta = \rho \cdot C$

2) Para o caso de reações reversíveis:

$$\Delta E = (RT/n^2 F^2)(i_m / (\omega)^{0,5})[\, 1/ C_{v/ox} (D_{ox})^{0,5} + 1 /C_{v/red}(D_{red})^{0,5}] x \text{ sen}(\omega t - \pi/4)$$

$$R_\omega = X_\omega = A_\omega /(\omega)^{0,5} \quad \text{e} \quad C_\omega = 1 / A_\omega /(\omega)^{0,5}$$

onde: $A_\omega \approx (RT/n^2 F^2)\,)[\, 1/ C_{v/ox} (D_{ox})^{0,5} + 1 /C_{v/red}(D_{red})^{0,5}]$

C_ω e R_ω não são constantes que dependem da freqüência

3) Para o caso de reações mais complexas[85]: Neste caso são construídos gráficos (espectros) de X_s versus R_s, resultando num semicírculo (arco), que permite a análise dos dados obtidos. Em muitos casos este tipo de gráfico e a análise dos resultados dos mesmos tornam-se complexa, então os semicírculos são analisados separadamente. Segundo Yang and Pyun[86] o espectro de impedância consiste em um arco que representa a reação de transferência de carga e a impedância de Warburg é utilizada quando o processo de difusão do hidrogênio tem comprimento finito. O arco em alta freqüência corresponde à resistência de contato e a capacidade entre as partículas da liga, o arco de freqüência intermediária para a relaxação da resistência de transferência de carga e da capacitância da dupla camada. O arco de baixa freqüência corresponde à relaxação da resistência de evolução de hidrogênio e da capacidade de absorção. A resistência de transferência de carga, parâmetro crítico para avaliação da reação de desprendimento de hidrogênio na superfície de um eletrodo, pode ser determinada pelos valores do semicírculo da freqüência intermediária.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – CARACTERIZAÇÃO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR DRX.

A difração de raios X foi um dos métodos escolhidos para a caracterização da modificação superficial realizada na liga Mm. As figuras 6, mostram os resultados obtidos através desta técnica para a liga Mm sem modificação superficial(A) e para a liga recoberta por óxidos de cobre(B), níquel(C) e cobalto(D), através do método sol-gel.

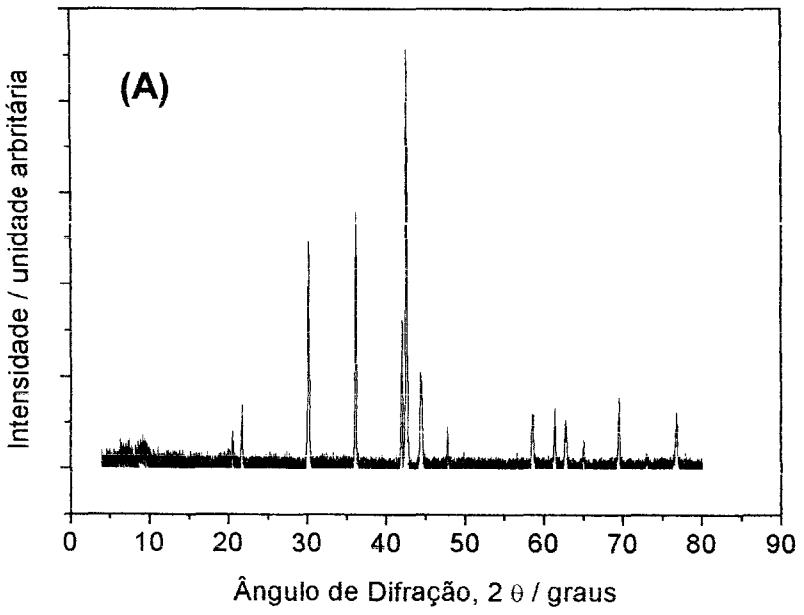


FIGURA 6(A):Difratograma de Raios-X obtido para a liga Mm sem recobrimento.

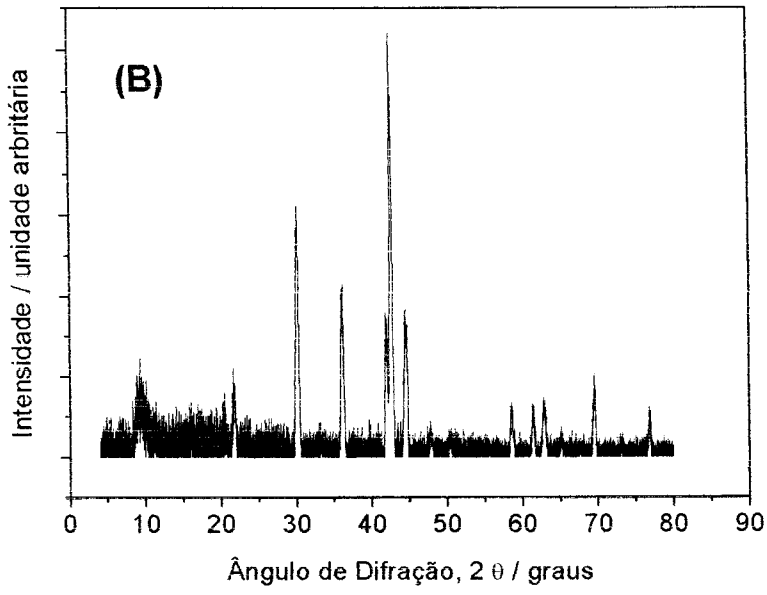


FIGURA 6(B): Difratograma de Raios-X obtido para a liga Mm recoberta por óxido de cobre.

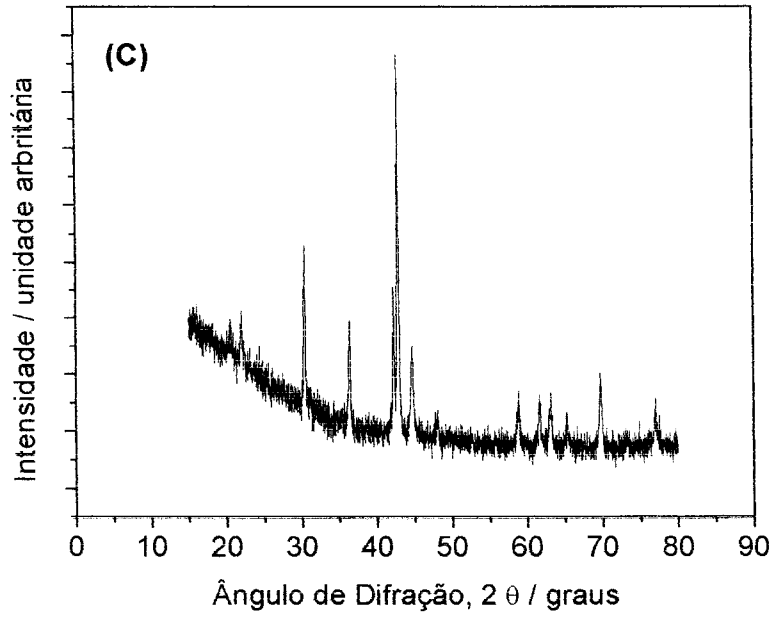


FIGURA 6(C): Difratograma de Raios-X obtido para a liga Mm recoberta por óxido de níquel.

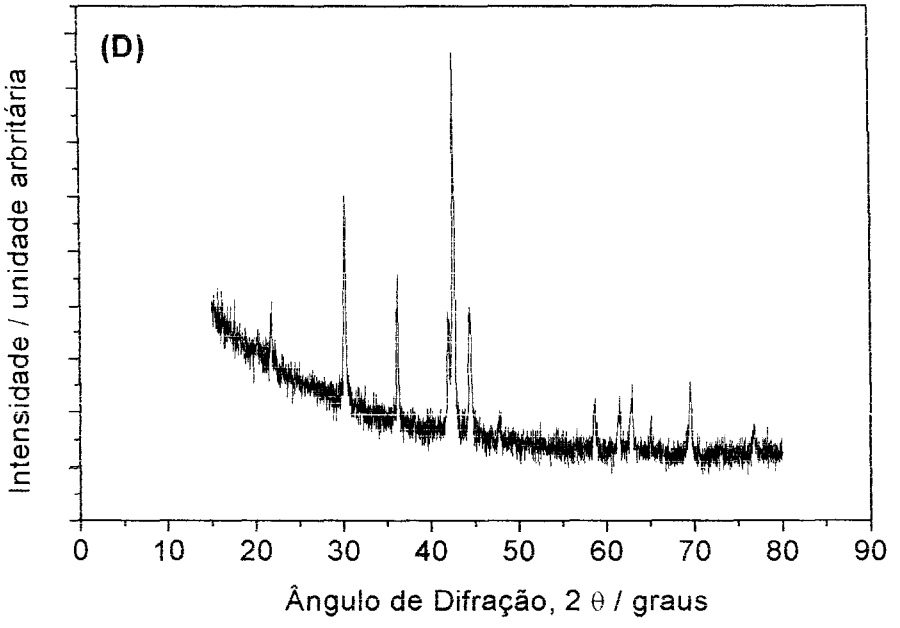


FIGURA 6(D):Difratograma de Raios-X obtido para a liga Mm recoberta por óxido de cobalto.

Pelas figuras apresentadas, relativas aos resultados obtidos com a técnica de difração de Raios X, pode-se observar que não há diferenças significativas entre os picos para a liga Mm sem modificação superficial e para a liga recoberta pelo método sol-gel. Esta técnica proporciona um recobrimento homogêneo das partículas da liga que apresenta como principal característica, um material nanoparticulado ou amorfo. E justamente neste tipo de material não é possível a detecção por difração de raios-X, dos picos relativos aos óxidos que estão presentes no recobrimento obtido.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

3.2 – CARACTERIZAÇÃO DO RECOBRIMENTO POR MEV

As Figuras 7(A), 7(B), 7(C) e 7(D) são relativas, respectivamente, a caracterização da liga Mm não modificada superficialmente e pela liga recoberta pelo método sol-gel, com óxido de cobre, níquel e cobalto, utilizando-se a Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, com as amostras do corpo de prova ilustrados na Figura 2.

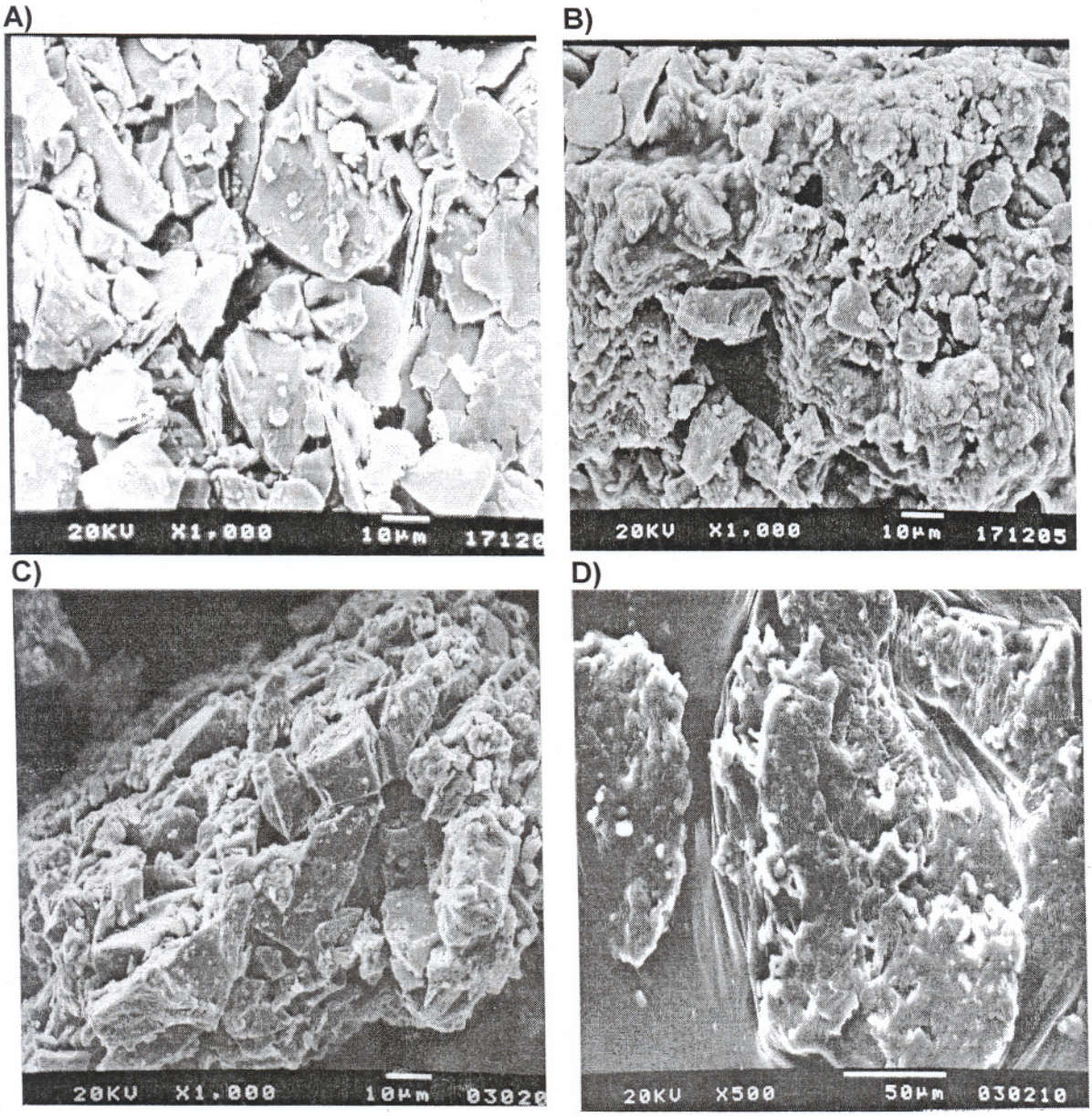
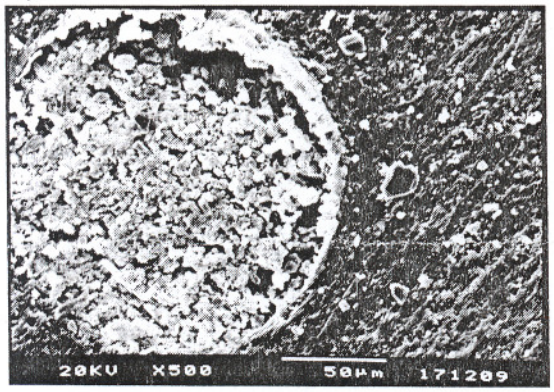


FIGURA 7: Microscopia Eletrônica de Varredura, ampliada 1000 vezes, para (A) liga Mm não modificada; (B) liga Mm recoberta por óxido de cobre; (C) liga recoberta por óxido de Ni e (D) liga modificada por óxido de Cobalto.

Nesta figura é possível observar que a liga não modificada superficialmente esta dispersa sobre o substrato de cobre metálico, enquanto que todas as modificações superficiais realizadas proporcionam uma aglomeração das partículas da liga armazenadora de hidrogênio, Mm.

A seguir, encontram-se as Figuras 8(A), 8(B) e 8(C) relativas a caracterização da liga recoberta pelo método sol-gel, com óxido de cobre, níquel e cobalto, respectivamente, utilizando-se a Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, através de amostras em resinas.

A)



B)

C)

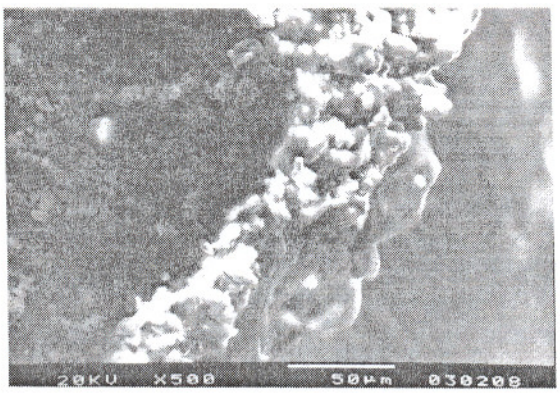


FIGURA 8: Microscopia Eletrônica de Varredura, ampliada 500 vezes, para (A) liga Mm recoberta por óxido de cobre, (B) liga modificada por óxido de Ni e (C) liga recoberta por óxido de Co.

Por essas figuras é possível visualizar com mais facilidade a aglomeração das partículas da liga ocasionada pelo recobrimento, e conseqüentemente, isto possibilita a formação de uma "rede" constituída por óxidos, que também é observada nesta figura.

3.3 – CARACTERIZAÇÃO DO RECOBRIMENTO POR RTP

As Figuras 9(A) e 9(B) mostram os resultados obtidos para caracterização dos recobrimentos através da Técnica de Redução Térmica Programada. Na figura 9(A), observa-se os picos apresentados para a liga Mm recoberta pelos óxidos num intervalo de temperatura de 0°C a 1000°C.

UNICAMP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

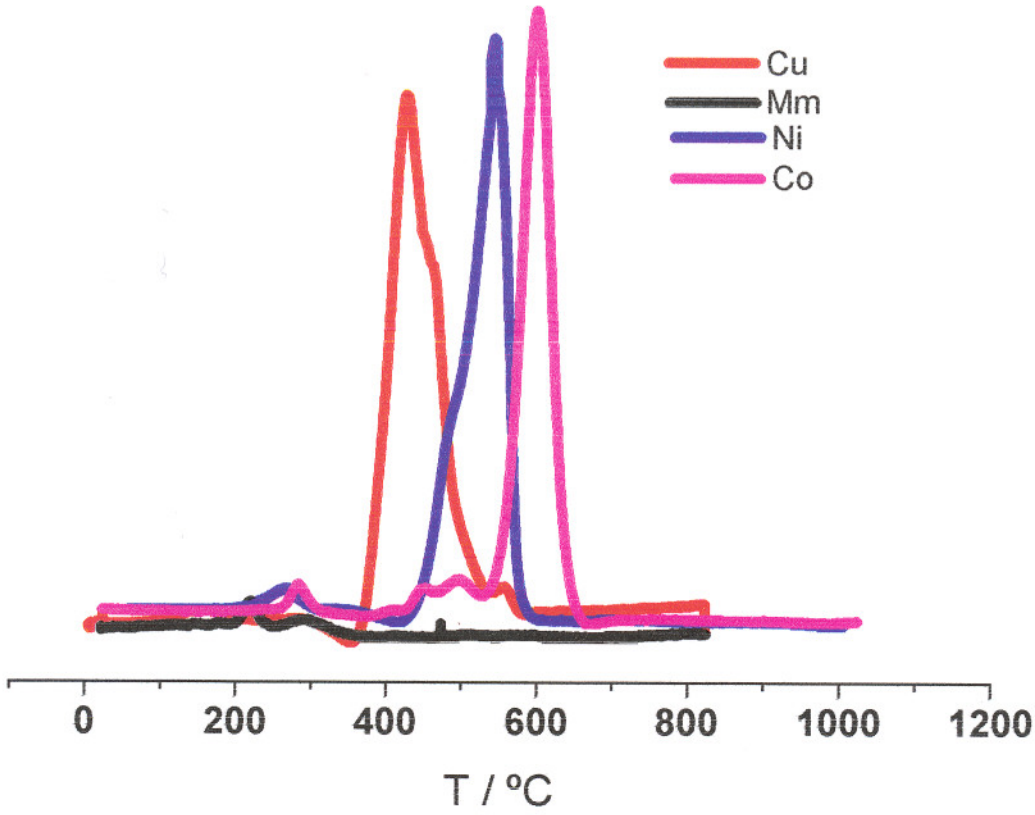


FIGURA 9(A):Redução Térmica Programada para a liga Mm sem recobrimento e para a liga recoberta por óxidos de Cu, Ni e Co; no intervalo de temperatura de 0°C a 1000°C.

Pela figura observa-se que não há nenhum pico para a liga Mm não modificada pelos óxidos, enquanto a liga recoberta por óxido de cobre apresenta dois picos, por volta de 400°C e 500°C. A liga recoberta por óxido de níquel também mostra dois picos, por volta de 500°C e 600°C e a liga modificada por óxido de cobalto apenas um pico por volta de 620°C.

A presença desses picos na técnica de RTP estão relacionados ao consumo de hidrogênio pela liga para a redução dos óxidos presentes no recobrimento. Portanto, a existência de um pico indica a reação dos respectivos óxidos obtidos para cada recobrimento realizado. A presença de um segundo pico ressalta um recobrimento formado por mais de um tipo de óxido. Verifica-se, também, que sob condições redutoras (atmosfera de hidrogênio), os óxidos presentes na superfície do material são reduzidos.

Mediante os resultados obtidos com a Figura 9(A), conclui-se que existe a formação de uma camada de óxidos sobre a superfície da liga que foi modificada.

A Figura 9(B) mostra os resultados da técnica de RTP para a região expandida da Figura 9(A), no intervalo de baixas temperaturas (100°C e 350°C) para a liga Mm sem recobrimento e modificada por óxidos, no intuito de verificar a interação das partículas da liga com o hidrogênio.

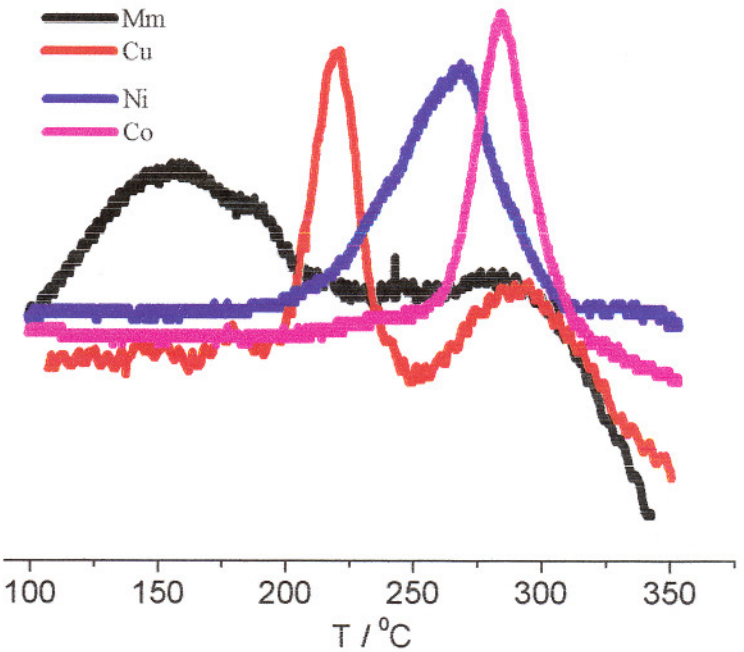


FIGURA 9(B):Redução Térmica Programada para a liga Mm sem recobrimento e para a liga recoberta por óxidos de Cu, Ni e Co no intervalo de temperatura de 100°C a 350°C.

Os picos visualizados nesta figura indicam a absorção de hidrogênio. Desta forma, conclui-se que a camada de óxidos formada na superfície do material não impede o hidrogênio de interagir com as partículas da liga.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

3.4 – AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA

3.4.1 – VOLTAMETRIA CÍCLICA

Na Figura 10(A) encontram-se os resultados obtidos com a técnica de Voltametria Cíclica para a liga Mm não modificada e modificada pelo método sol-gel, antes da realização dos ciclos galvanostáticos de carga e descarga.

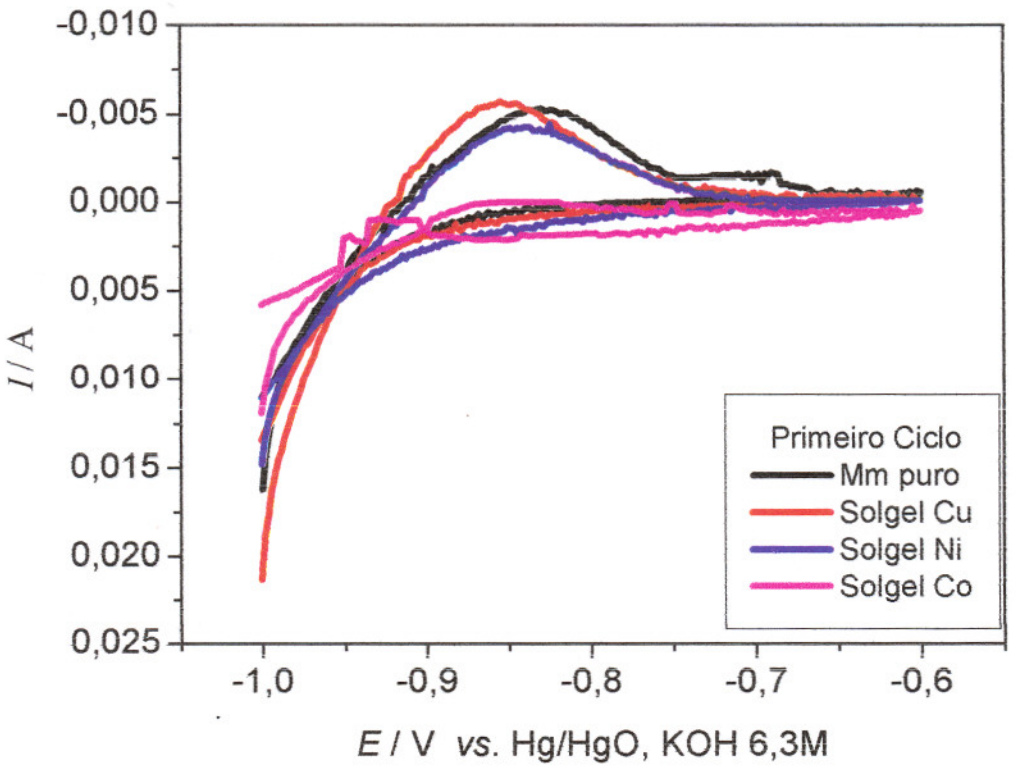


FIGURA 10(A):Voltamogramas Cíclicos obtidos para a liga Mm não modificada e modificada pelo método sol-gel, em KOH 6,3M, a temperatura de 70°C, com velocidade de 10mV/s.

Na Figura 10(A) têm-se os picos de corrente para potenciais anódicos, que correspondem à oxidação dos átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície. Através do programa Origin 6.0, foi possível calcular a área dos picos voltamétricos, que se relacionam à carga de oxidação de hidrogênio. Os valores obtidos estão dispostos na Tabela 1.

TABELA 1:Valores de carga obtidos na técnica de Voltametria Cíclica, para a liga Mm que não foi recoberta e para as ligas recobertas por óxidos, antes da realização dos ciclos de carga e descarga.

LIGA Mm	CARGA(C)
não modificada	$7,97 \times 10^{-4}$
modificada por óxido de cobre	$8,45 \times 10^{-4}$
modificada por óxido de níquel	$7,64 \times 10^{-4}$
modificada por óxido de cobalto	$2,92 \times 10^{-4}$

Na Figura 10(B) encontram-se os resultados obtidos com a técnica de Voltametria Cíclica, para a liga Mm não modificada e modificada pelo método sol-gel, após a realização de dez ciclos galvanostáticos de carga e descarga.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

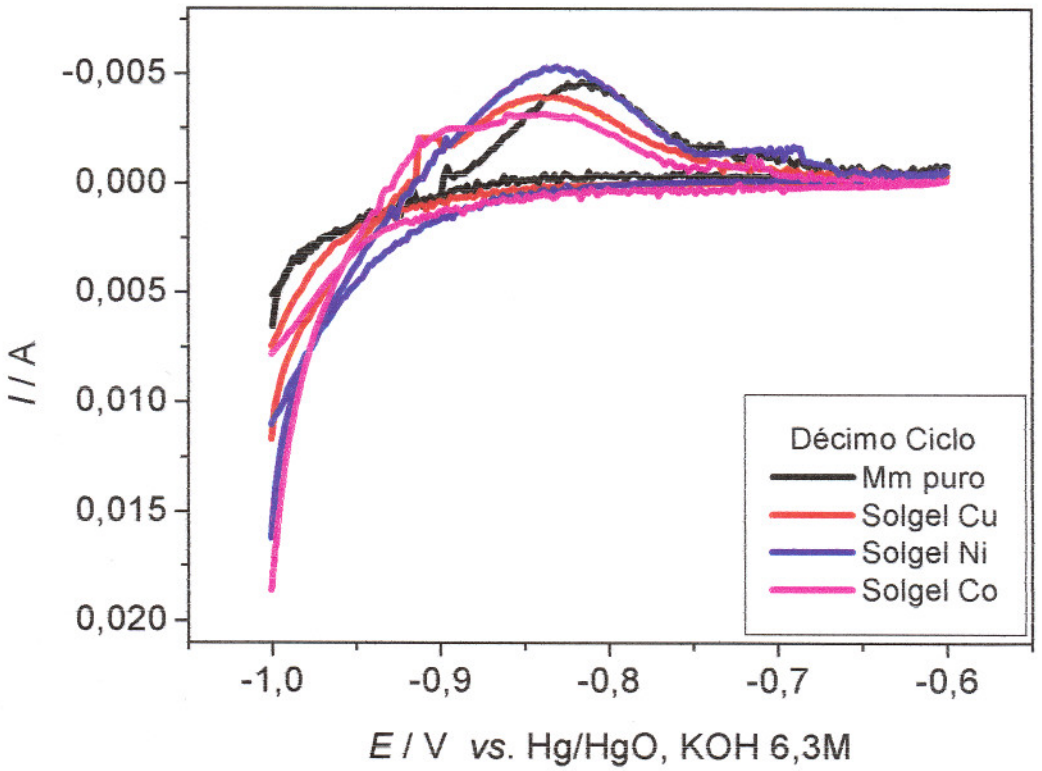


FIGURA 10(B):Voltamogramas Cíclicos obtidos para a liga Mm não modificada e modificada pelo método sol-gel, após a realização de dez ciclos de carga e descarga, em KOH 6M, a temperatura de 70°C, a velocidade de 10mV/s.

A decisão pela realização dos dez ciclos galvanostáticos de carga e descarga ocorreu após a realização de vários ensaios das medidas de voltametria cíclica, onde obteve-se que após dez ciclos de carga e descarga os materiais constituintes do eletrodo atingiam sua ativação.

A Tabela 2, a seguir, reúne os valores de carga para a oxidação de hidrogênio, obtidos a partir da Figura 10(B).

TABELA 2:Valores de carga obtidos na técnica de Voltametria Cíclica, para a liga Mm que não foi recoberta e para a liga recoberta por óxidos, após a realização de dez ciclos de carga e descarga.

LIGA Mm	CARGA(C)
não modificada	$4,76 \times 10^{-4}$
modificada por óxido de cobre	$5,75 \times 10^{-4}$
modificada por óxido de níquel	$7,57 \times 10^{-4}$
modificada por óxido de cobalto	$6,10 \times 10^{-4}$

Comparando as Tabelas 1 e 2 é possível observar, com exceção ao recobrimento por óxido de cobalto, que há uma diminuição da carga após a realização dos dez ciclos de carga e descarga no material. Esta diminuição da carga de oxidação do material está relacionada a ativação do material, espécie de barreira a ser vencida para que o material estabilizar a sua capacidade de descarga. Desta forma, pode-se concluir que aos dez ciclos galvanostáticos de carga e descarga, a liga não recoberta e a liga recoberta por óxido de cobre e

SERVIÇO DE BIB... INFORMAÇÃO

níquel já haviam atingido a energia de ativação. O recobrimento por óxidos de Cobalto foi excluído da ressalva acima, pois necessita de no mínimo, de aproximadamente, vinte ciclos galvanostáticos de carga e descarga para atingir sua ativação, e por este motivo não pode ser comparado com os outros recobrimentos, apresentados nas Tabelas 1 e 2, que já haviam atingido sua ativação no décimo ciclo.

3.4.2 – CICLOS GALVANOSTÁTICOS DE CARGA E DESCARGA.

Pela Figura 11 pode-se observar os resultados obtidos para as curvas de capacidade de descarga realizadas na liga Mm sem modificação superficial e pela liga modificada pelo método sol-gel com óxidos de Cobre, Níquel e Cobalto.

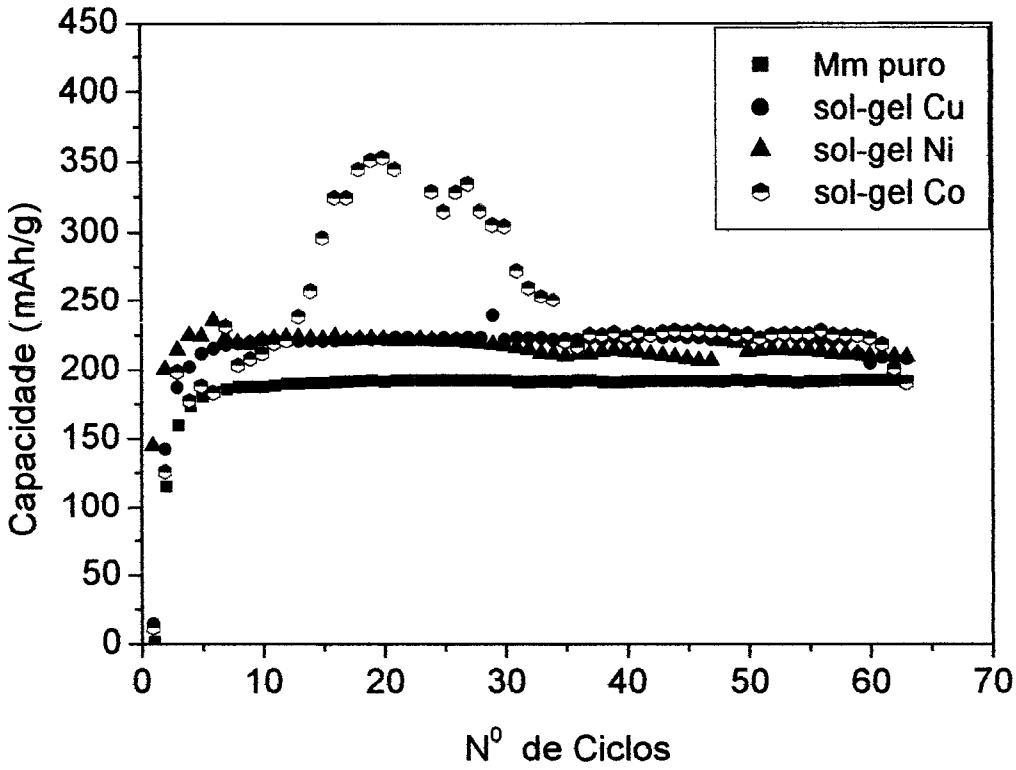


FIGURA 11: Gráfico da Capacidade de descarga para a liga Mm sem recobrimento e recoberta por óxidos de Cobre, Níquel e Cobalto em KOH 6,3M e a temperatura de 70°C.

Por este gráfico pode-se observar que o recobrimento por óxido através do método sol-gel acarreta um aumento significativo na capacidade de descarga do material, em cerca de 50 mAh/g, após a estabilização da capacidade dos materiais. O comportamento apresentado pela liga Mm recoberta com óxido de níquel é semelhante ao da liga Mm recoberta por óxido de cobre, enquanto a liga Mm recoberta com óxido de cobalto mostra um pico em sua capacidade para a ativação do material, e após essa ativação

apresenta um comportamento semelhante aos demais materiais. É importante salientar que o número de 63 ciclos de carga/descarga foi fixado para efeito de comparação da capacidade de descarga dos materiais e que, se necessário, os materiais ainda poderiam ser submetidos a mais ciclos de carga/descarga, pois ainda não haviam sinais de deterioração que viessem a prejudicar a capacidade do material. Nessa fase de estudos chegou-se a realizar cerca de 200 ciclos de carga/descarga para a liga Mm recoberta com cobre sem que esta apresentasse sinais visíveis de deterioração no eletrodo.

Conclui-se que a camada de óxido formada na superfície da liga recoberta pelos óxidos é permeável e que durante os ciclos de carga e descarga onde há variação constante do volume do material, esta impede a pulverização da liga, o que acarreta o aumento na capacidade do material. A camada de óxidos também diminui a oxidação da liga, protegendo-a de um contato dreto com o eletrólito e portanto favorece o aumento do número de ciclos de carga e descarga, aumentando o tempo de vida do material.

3.4.3 - ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA

A seguir apresentam-se as Figuras 12(A) referentes aos espectros de impedância, obtidos num intervalo de potenciais entre –990mV e –940mV e 12(B) referentes aos espectros de impedância, obtidos no intervalo de potenciais entre –930mV e –820mV.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

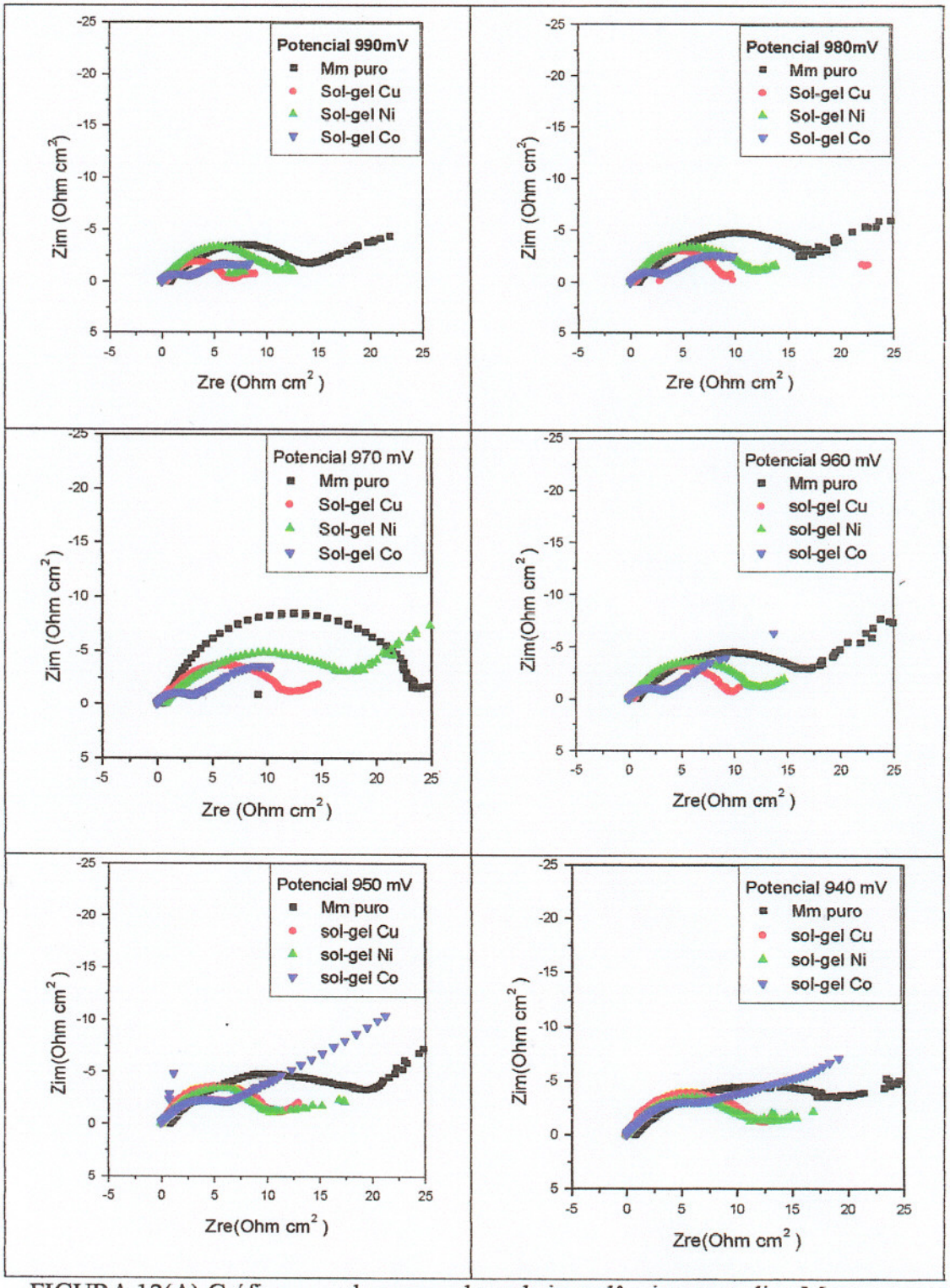


FIGURA 12(A):Gráficos no plano complexo de impedância, para a liga Mm e para a liga Mm modificada com óxidos de Cu, Ni e Co, em KOH 6,3M, a temperatura de 70°C em potenciais negativos de 990mV, 980mV, 970mV, 960mV, 950mV, 940mV.

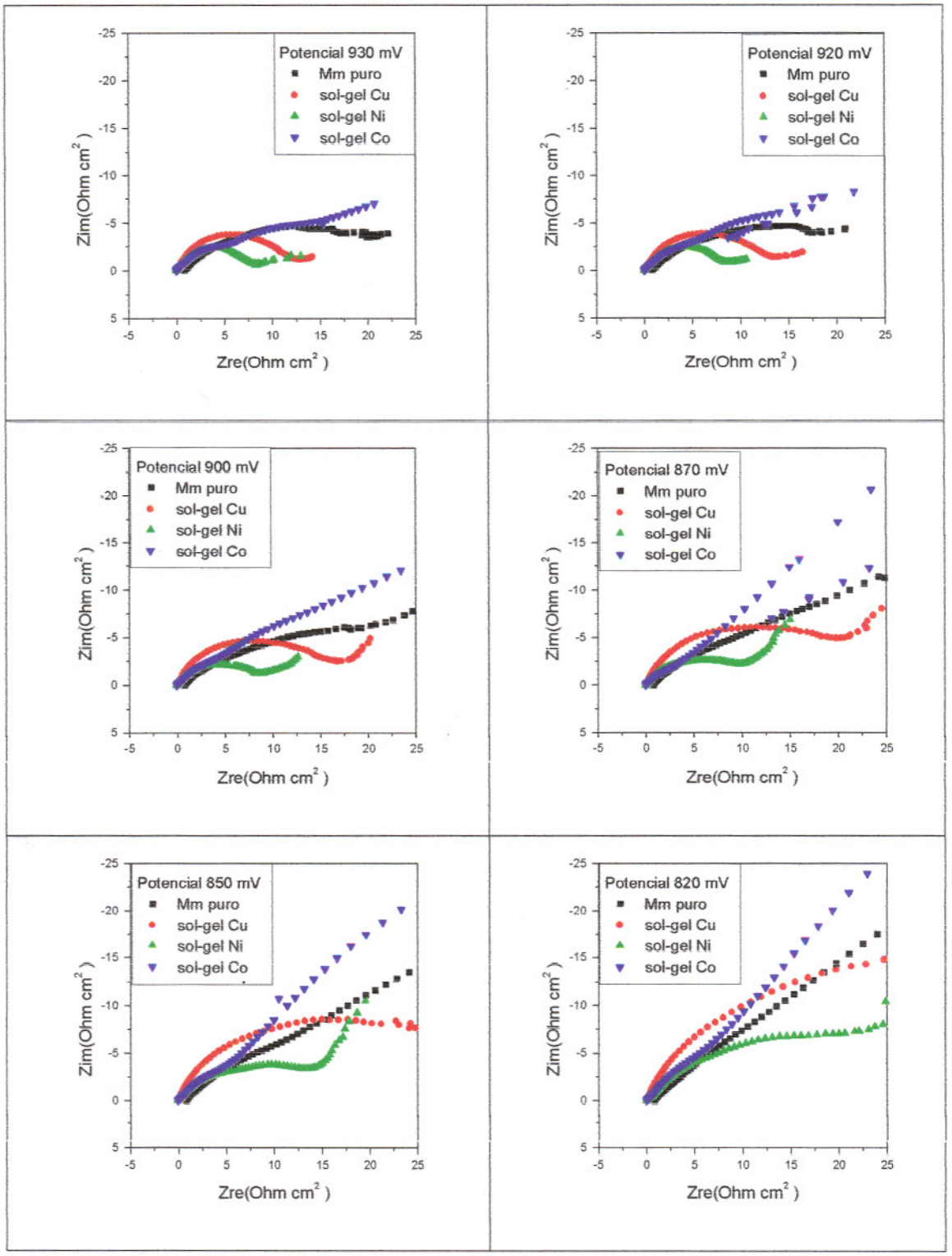


FIGURA 12(B):Gráficos no plano complexo de impedância, para a liga Mm e para a liga Mm modificada com óxidos de Cu, Ni e Co, em KOH 6,3M, a temperatura de 70°C em potenciais negativos de 930mV, 920mV, 900mV, 870mV, 850mV e 820mV.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Pelos espectros de impedância obtidos nas Figuras 12(A) e 12(B) entre os potenciais de -990mV e -940mV, onde ocorre a RDH, observa-se somente a resistência de transferência de carga. Está sempre apresenta menor valor para os recobrimentos realizados na liga armazenadora de hidrogênio se comparada com a liga Mm sem modificação superficial.

3.4.4 – ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS COM A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.

Com a finalidade de obter maiores informações a cerca dos espectros de impedância, utilizou-se o programa EQUIVCRT: a partir dos ajustes realizados usando o circuito equivalente da Figura 5, onde foi possível analisar com precisão, dados referentes á resistência de transferência de carga e difusão de hidrogênio, para os valores de potenciais negativos entre 650mV e 940mV. Entretanto, a análise realizada foi voltada somente aos potenciais relativos a RDH.

Os parâmetros do circuito equivalente foram calculados pelo ajuste não linear dos mínimos quadrados do programa EQUIVCRT. A Figura 13, mostra um desses ajustes realizados para o recobrimento por óxido de níquel no potencial de -850mV.

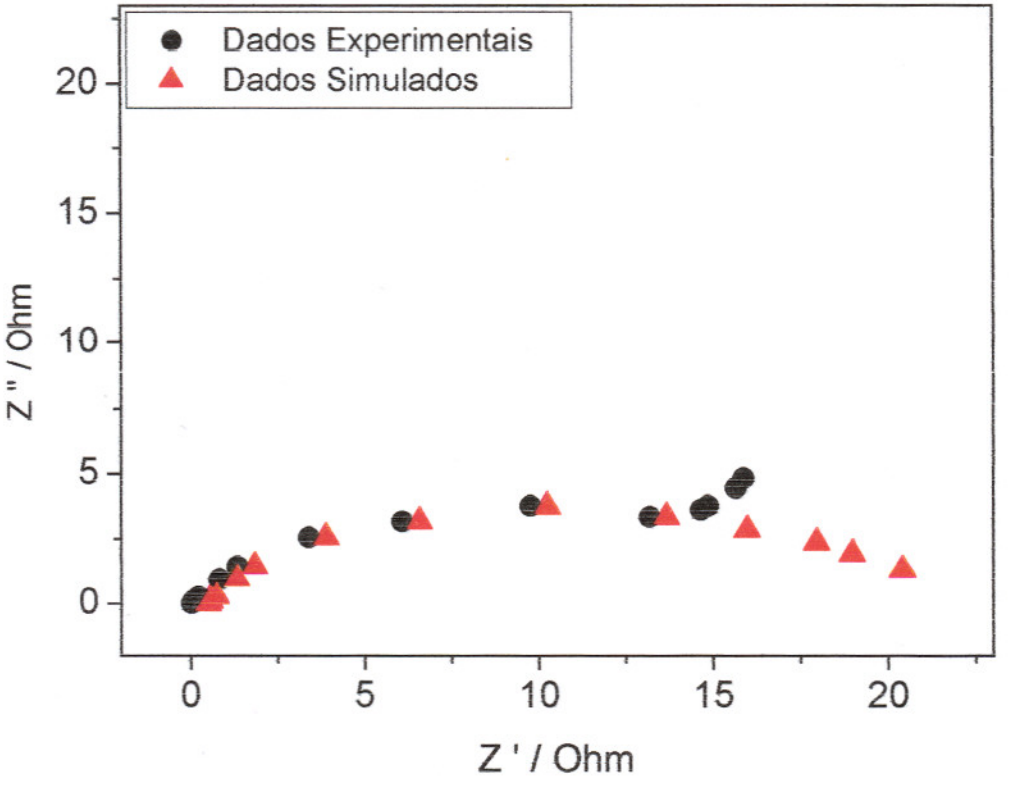


FIGURA 13: Ajuste realizado pelo programa EQUIVCRT para a liga modificada por óxido de Ni para o potencial de -850mV.

A Figura 14, a seguir, apresenta os resultados obtidos para a resistência de transferência de carga, através do programa EQUIVCRT, para a liga Mm não modificada e para a liga recoberta por óxido de Cobre, Níquel e Cobalto.

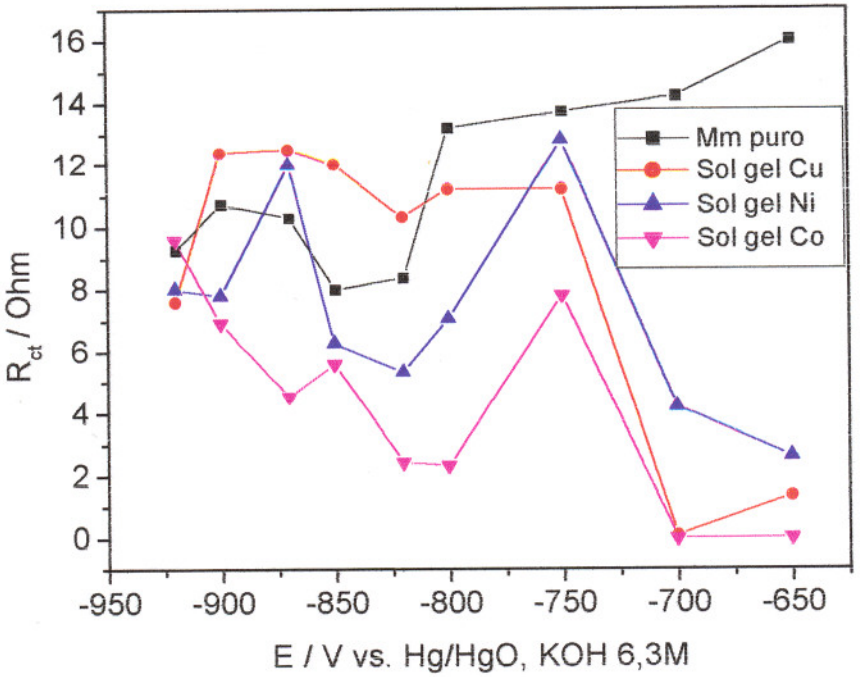


FIGURA 14: Gráfico da Resistência de Transferência de Carga (R_{ct}) em função do Potencial, para a liga Mm sem modificação e modificada pelo método sol-gel.

Pela Figura 14 observa-se que o recobrimento por óxido de Cobalto mostra os menores valores para a resistência de transferência de carga, e conseqüentemente apresenta o melhor desempenho, quando comparado com a liga Mm sem recobrimento.

A modificação superficial por óxidos de Cu e Ni apresentam valores de transferência de carga próximos, que também demonstram melhores desempenhos para o material se comparados com a liga Mm não modificada superficialmente.

Através do programa EQUIVCRT também obteve-se valores relativos a difusão de hidrogênio, que podem ser observados na Figura 15.

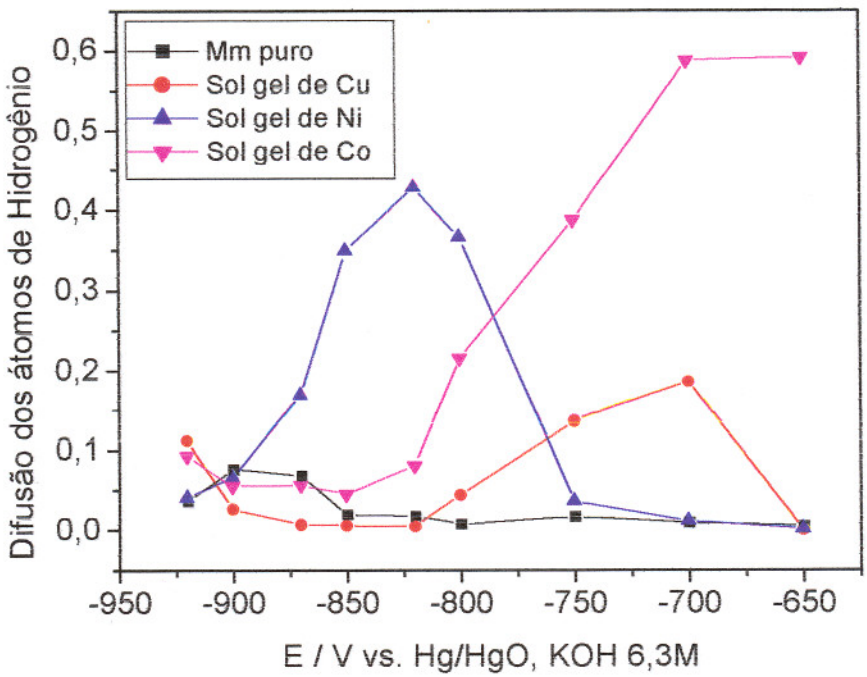


FIGURA 15: Gráfico da Difusão dos Átomos de hidrogênio em função do Potencial, para a liga Mm sem modificação e modificada pelo método sol-gel.

Os parâmetros calculados pelo programa EQUIVCRT, apresentados na Figura 15; está relacionado diretamente com a difusão dos átomos de hidrogênio da liga não modificada e também da liga recoberta por óxidos. Segundo Weixiang[69] a relação entre a difusão dos átomos de hidrogênio esta relacionado com o parâmetro calculado através das equações:

$$Zw(\omega) = [\, Yw\, (j\,\omega)^{\alpha}]^{-1} \quad , \text{onde: } 0{,}5 \leq \alpha < 1 \qquad (2)$$

$$\text{e} \quad Qi\,(\omega) = [Yio\,(j\,\omega)^{n}]^{-1} \quad , \text{onde } 0 < n \leq 1 \qquad (3)$$

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

onde: Zw é a impedância de Warburg de difusão de hidrogênio,

Yw é o parâmetro relativo a difusão de hidrogênio,

Qi é o elemento de fase constante.

Portanto, quanto maior for o valor do parâmetro calculado pelo programa, maior será a difusão dos átomos de hidrogênio. Desta forma, pela Figura 15, novamente nota-se que o recobrimento por óxido de Cobalto mostra os melhores resultados quando comparado com a liga sem modificação superficial.

Observa-se também que o recobrimento por óxido de Níquel apresenta uma melhor difusão dos átomos de hidrogênio, quando comparado com o recobrimento por óxido de Cobre.

O recobrimento por óxido de Cobre mostra um melhor desempenho em relação a difusão de hidrogênio, quando comparada com a liga sem modificação superficial.

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que a modificação superficial através do método sol-gel protege a liga armazenadora de hidrogênio, inibindo a pulverização do material durante os ciclos de carga e descarga, sem prejudicar a interação da mesma com o hidrogênio. Desta forma, o número de ciclos realizado pelo material sofre um acréscimo, aumentando o tempo de vida útil da bateria, ao mesmo tempo, que melhora o desempenho da capacidade

CAPÍTULO IV – CONCLUSÕES

As técnicas de caracterização, MEV, DRX e RTP, utilizadas conjuntamente, comprovam a existência de um recobrimento homogêneo pelos óxidos, através do método sol-gel. Além disso, possibilitam a constatação da existência de uma camada de óxido sobre a superfície do material que não impede a interação de hidrogênio com as partículas da liga Mm.

Pela avaliação eletroquímica realizada, através das técnicas de Voltametria Cíclica e Ciclos Galvanostáticos de Carga e Descarga, pode-se verificar que o recobrimento pelo método sol-gel oferece a liga uma maior resistência à oxidação e pulverização, pois a camada de óxido formada sobre a superfície funciona como uma proteção contra a deterioração da liga durante os ciclos de carga e descarga, onde constantemente seu volume sofre variações; permitindo que a liga tenha um maior tempo de vida, ou seja, possibilita a realização de um maior número de ciclos de carga e descarga e também favorece um aumento na capacidade de descarga do material.

Através da técnica de Espectroscopia de impedância, obteve-se os valores da resistência de transferência de carga e parâmetros relacionados a difusão de hidrogênio, que permitiram concluir que a camada de óxido formada pelo recobrimento, aumenta a capacidade de descarga do material e a difusão dos átomos de hidrogênio na superfície do mesmo, quando comparado com a liga que não sofreu modificação superficial.

Desta forma, o recobrimento pelo método sol-gel, além de ser homogêneo, e favorecer a inibição da pulverização aumentando os ciclos de carga e descarga realizados pela bateria, é uma das modificações superficiais mais econômicas financeiramente, quando comparadas com muitas outras, como por exemplo, a microencapsulação.

CAPÍTULO IV – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1) Silva, E. P., **Introdução à Tecnologia e Economia do Hidrogênio,** Editora da Unicamp, 1ª edição (1991).

2) Lenain, C., Aymard, L., Salver-Disma, F., Leriche, J. B., Chabre, Y. and Tarascon, J. M., **Solid State Ionics.,104**, p.237(1997).

3) Chen, J. and Zhang, Y. S., ***J.Mater Res.,*** **9**(7), p1802(1994).

4) Brodd, R. J., **The Electrochemical Society Interface**; **8** (3), p.20(1999).

5) Tuck, C. D. S., **Modern Battery Techonology**; Ellis Horwood Limited, 1ª edição (1991).

6) Köning, W., **Forsch. Forsch.**, **14**(1), p.8 (1938). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

7) Volta, A., **Phil.Trans. Roy. Soc.**, **90**, p.403 (1800). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

8) Cruikshan, W., **Tilloch's Phil. Mag.,7**, p.337(1800). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

9) Daniell, J. F., **Phil. Mag. III**, **8**, p.421(1836). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

10)Grove, W., **Phil. Mag. III**, **14**, p.338(1839), and **15**, p.287(1839). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

11)Bunsen, R. W., **Pogg. Ann.Physik.**, **54**, p417(1841). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

12)Lechanclé, L., French Patent 69980 (1866). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

13)Platé, G., **Compt. Rend. Acad. Sci. Paris**, **50**, p.640 (1860); **Recherches sur l'Electricite, Gauthier-Villars**, Paris(1883). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

14)Glasstone J. H., & Tribe, A., **Nature, 25**, p.221(1881). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

15)Sellow, British Patent 3987 (1881). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

16)De Lalande, F.& Chaperon, G. US Patent 274110 (1883). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

17)Desmazures, C. French Patent (1887), US Patent 402006 (1889). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

18)De Virloy, A.Commelin, E.& Bailhache. G. French Patent 164681 (1884). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

19)Schoop, P., British Patent 7711 (1893). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

20)Waddell, J. & Entz, J. B., US Patent 461858 (1891). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

IFSC-USP SERVIÇO DE BIB... INFORMAÇÃO

21)Entz, J. B. & Phillips, W.A., US Patent 421916440023440024 (1890). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

22)Renard, C., **The light batteries of the dirigible La France**, Aeronautics Review Library (1890). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

23)Waddel, J. & Entz, J. B., US Patent 461858 (1891). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

24)Discussion in Vinal, G. W., **Primary batteries**, John Wiley, New York (1950). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

25)Aron, H., German Patent 38220 (1886). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

26)Ruben, S., US Patent 2422045 (1947). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

27)Dun, A., Haslacher, F., British Patent 1862 (1887). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

28)Junger, W., Swedish Patent 10177 (1899). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

29)Michalowski, T., British Patente 15370 (1899). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

30)Darrieus, V., French Patent 233083 (1893). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

31)Pollack, C., German Patent 107727 (1898). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

32)Dow, H. H., **Trans. Am. Electrochem. Soc.**, **1**, p.120 (1902). *Apud* Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

33)Vetter, K. J.; **Electrochemical Kinetics**; Academic Press-New York, 1ª edição (1967).

34) Tuck, C. D. S., **Modern Battery Technology**, Ellis Horwood (1991)

35)Bennet, P. D., Bullock, K. R., Fiorino, M. E., **The Electrochemical Society Interface**; **4** (4), p.26 (1995).

36)Sakai, T., Yosinaga, H. , Miyamura, H. , Kuriyama, N., and Ishikawa, H., **Journal of Alloys Compounds**, **180**, p.37(1992)

37)Tanaka, M., Nakamatsu, S., Matsuoka, M., Furukawa, N. e Iwakura, C., **Denki kagaku, 58**, p.317 (1990).

38)Kitamura, T., Iwakura, C., and Tamura, H., **Electrochimica Acta**, **27**(12), p.1729 (1982).

39)Meli, F., Zuttel, A. and Schlapbach, L., **Journal of Alloys Compounds.,192**, p.158(1993).

40)Naito, K. , Matsunami, T., Okuno, K., Matsuoka, M. and Iwakura, C., **J. Appl. Electrochem.**, **23**, p.1051 (1993).

41)Chen, J. and Zhang, Y. S., **J. Mater. Res.**, **9**(7), p.1802 (1994).

42)Ishikawa, H., Oguro, K., Kato, A., Suzuki, H. and Ishii, H., **J.Less-Common Met.**, **107**, p.105(1985).

USC-USP SERVIÇO DE B INFORMAÇÃO

43)Iwakura, C., Fukumoto, Y., Matsuoka, M., Kohno, T. and Shinmou, K., **Journal of Alloys Compounds.**,**192**, p.152 (1993).

44)Wang, C., Zhang, Z. and Cao, Y., **J. Ceramic Soc. Japan, 101**, p.223(1992).

45)Song, M. Y. and Park, H. R., **J. Solid State Chem.**, **134**, p.67(1997)

46)Wang, C., **J. Electrochem. Soc.**,**145,** p.1801 (1998).

47)Yuan, X., Xu, N., **International Journal of Hydrogen Energy**; **26**, p.697 (2001).

48) Ye, H., Xia, B., Wu, W., Du, K., Zhang, H., **Journal of Power Sources**, **111**, p.145 (2002).

49)Feng, F., Geng, M., Northwood, D. O., **International Journal of Hydrogen Energy; 26,** p.725 (2001).

50)Wang, C. Y., Yao, P., Bradhurst, D. H., Liu, H. K., Dou, S. X., **Journal of Alloys and Compounds**, **285**, p.267 (1999).

51)Li, Z. P., Higuchi, E., Liu, B. H., Suda, S., **Electrochimica Acta**, **45**, p.1773 (2000).

52)Wu, M. S., Wu, H. R., Wang, Y., Wan, C., **Journal Alloys Compounds**, **302**, p.248 (2000).

53) Pan, H., Liu, Y., Gao, M., Zhu, Y., Lei, Y., Wang, Q., **International Journal of Hidrogen Energy**, **28**, p.113 (2003).

54) Joubert, J. M., Latroche, M., Percheron-Guégan, A., Bouet, J.; **Journal of Alloys and Compounds, 240**, p.219 (1996).

55) Choi, W. K., Tanaka, T., Morikawa, T., Inoue, H., Iwakura, C.; ***Journal of Alloys and Compounds*, 302,** p.82 (2000).

56) Choi, W. K., Tanaka, T., Miyauchi, R., Morikawa, T., Inoue, H., Iwakura, C., **Journal of Alloys and Compounds, 299**, p.141 (2000).

57) Iwakura, C., Matsuoka, M., Asai, K., Koho, T., **Journal of Power Sources, 38,** p.335 (1992).

58) Matsuoka, M., Asai, K., Fukumoto, Y., Iwakura, C., **Electrochimica Acta, 38 (5),** p.659 (1993).

59) Ishikawa, H., Oguro, K., Kato, A., Suzuki, H. and Ishii, E., **Journal of Alloys Compounds, 192**, p.152(1993).

60) Ishikawa, H., Oguro, K., Kato, A., Suzuki, H. and Ishii, E., **J. Electrochem. Soc., 141**, p.2306 (1994)

61) Matsuoka, M., Kohno, T. and Iwakura, C,. **Electrochimica Acta, 38(6),** p.787(1993).

62) Matsuoka, M., Kohno, T., Fukumoto, Y. and Iwakura, C.; **Electrochimica Acta,38(5),** p.659(1993).

63) Iwakura, C., Matsuoka, M., Koho, T., **J. Electrochem. Soc., 141 (9),** p.2306 (1994).

64) Babu, R. S. A., Viswanathan, B., Murthy, S. S., **Bulletin of Electrochemistry**, **11** (3), p.133 (1995).

65) Uchida, H., Seki, S., Seta, S., **Journal of Alloys and Compounds, 231**, p.403 (1995).

BIBLIOTECA

66) Iwakura, C., Oura, T., Inoue, H., Matsuoka, M., **Electrochimica Acta, 41 (1),** p.117 (1996).

67) Chen, J., Dou, S. X., Bradhurst, D., Liu, H. K., **Journal of Power Sources, 70**, p.110 (1998).

68) Wu, M. S., Huang, C. M., Wang, Y. Y., Wan, C. C., **Electrochimica Acta, 44,** p.4007 (1999).

69) Weixiang, C., **Journal of Power Sources**; **90**, p.201 (2000).

70) Chen, W. X., **International Journal of Hydrogen Energy; 26**, p.603 (2001).

71) Chen, W. X., Xu, Z. D., Tu, J. P., Li, H. Y., Yuan, J., Chen, S., Bao, S. N., **International Journal of Hydrogen Energy; 26**, p.675 (2001).

72) Uchida, H., Matsumoto, T., Watanabe, S., Kobayashi, K., Hoshino, H., **International Journal of Hydrogen Energy; 26**, p.735 (2001).

73) Chen, W. X., Xu, Z. D., Tu, Z.P., **International Journal of Hydrogen Energy, 27**, p.439 (2002)

74)Yuexiang, H., Ye, H., Hong, Z., **Journal of Alloys and Compounds, 330-332,** p.831.

75) Boukamp, B. A., **Solid States Ionics; 20**, p.31 (1986).

76) Bard, A. J., FaulKner, L. R.; **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1980.

77) Ticianelli, E. A., Gonzalez, E. R.; **Eletroquímica-Princípios e Aplicações**; Edusp, 1ª edição (1998).

78) Kim, H. C., Kim, S. Y. and Yoon, S. S., **J. Materials Science, 30**, p.3768(1995).

79) Cui, N., Luan, B., Liu, H. K., Dou, S. X.; **Journal of Power Sources, 63**, p.209(1996).

80) Ishikawa, H., Oguro, K., Kato, A., Suzuki, H. and Ishii, E.; **J.Less-Common Met., 120,** p.123(1986).

81) Liu, F. J., Suda, S., **Journal of Alloys and Compounds**, **232**, p.212 (1996).

82) Kuriyama, N., Sakai, T., Miyamura, H., Uehara, I. and Ishikawa, H., ***J. Alloys Comp.*, 192**, p.161(1993).

83)Morishita, S., Towata, S., Ohya, Y. and Abe, K., **Proceedings of the Fall Meeting of the Electrochemical Society**, Boston, EUA (1998).

84) Bagotzky, V. S., **Fundamentals of Electrochemistry**, New York:Plenum, 1ªedição(1993).

85) Lars, V. O., Lasia, A. and Tunold, R., **Proceedings of the Fall Meeting of the Electrochemical Society , 2000-16**, p.133.

86) Yang, H. T. and Pyun, S., **Journal of Power Sources, 62**, p.175 (1996).