



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE NOVOS ELETRODOS DE NÍQUEL-FERRO PARA BATERIAS DE SÓDIO-
CLORETO METÁLICO**

CAROLINE MACHADO DA SILVA

Foz do Iguaçu - PR
2019



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE NOVOS ELETRODOS DE NÍQUEL-FERRO PARA BATERIAS DE SÓDIO-
CLORETO METÁLICO**

CAROLINE MACHADO DA SILVA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado
Coorientador: Dr. Daniel Augusto Cantane

CAROLINE MACHADO DA SILVA

SÍNTESE DE NOVOS ELETRODOS DE NÍQUEL-FERRO PARA BATERIAS DE SÓDIO-CLORETO METÁLICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado
UNILA

Coorientador: Dr. Daniel Augusto Cantane
PTI

Dr. Bruno Alarcon Fernandes Previdello
PTI

Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes
UNILA

Foz do Iguaçu, _____ de _____ de _____.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus orientadores Daniel Augusto Cantane e José Ricardo Cezar Salgado pela motivação, apoio e ensinamentos transmitidos.

Além disso, agradeço aos colaboradores do projeto: Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso e Liliane Cristina Battirola. Ao técnico do DRX, Diego Osmar Galeano Espindola. E a todos os integrantes do Laboratório de Baterias de Sódio do PTI.

Gostaria de agradecer ao meu pai e minha mãe pelo apoio incondicional, de todas as formas possíveis. Assim, como meu irmão Cristopher, que é meu melhor amigo desde que nasceu.

Agradecimento especial para meu namorado, Alexandre, que esteve presente durante todas as etapas (boas e ruins) deste trabalho.

Agradeço aos professores do curso de Engenharia Química (Andreia, Ivana, Karina, Kátya, Leonardo e Marlei) e todos os outros do ILATIT, ILACVN, etc que participaram da minha trajetória.

Aos colegas de curso de 2015, especialmente, Ana Paula, Loise e Jacqueline. A todas minhas Kapi'ytãs. Ao meu grupo de amigos de longa data: Brenda, Débora, Fabiana, Gabriel, Karin, Luciana, Milton, Nicole e Raquel.

Agradeço também a Fundação Parque Tecnológico Itaipu pela bolsa de inovação tecnológica e a UNILA pela oportunidade de realização do curso de Engenharia Química.

Por fim, agradeço a todos que possam ter contribuído de forma direta, ou indireta, para esse trabalho.

DA SILVA, Caroline Machado. **Síntese de novos eletrodos de níquel-ferro para baterias de sódio-cloreto metálico**. 2019. 54 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método para sintetizar materiais metálicos com diferentes composições químicas (Ni, Fe, Ni₃Fe₁, Ni₁Fe₁ e Ni₁Fe₃). O método utilizou a rota de síntese por combustão, seguido da redução térmica em diferentes temperaturas (300 °C, 400 °C, 500 °C e 600 °C), objetivando obter materiais com morfologia porosa (interconectada tridimensionalmente). Os materiais sintetizados foram caracterizados por meio de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e voltametria cíclica. Os resultados mostraram que o método de síntese é eficaz na formação de ligas com morfologia porosa, principalmente para os materiais com maior quantidade de níquel (Ni e Ni₃Fe₁). Para os materiais com maior quantidade de ferro, a morfologia porosa não foi obtida, formando materiais aglomerados (Fe e Ni₁Fe₃). Já o Ni₁Fe₁ apresentou um misto das duas morfologias, com poros e partes aglomeradas. As amostras de Ni apresentaram poros até 40 µm, com macroporos maiores do que 100 µm; enquanto que, as amostras de Ni₃Fe₁ não tem a presença de macroporos, formando poros até 10 µm. As voltametrias cíclicas sugeriram que esse tipo de morfologia produz materiais com maiores áreas superficiais eletroquimicamente ativas, que pode proporcionar o aumento da capacidade nominal das baterias de sódio-cloreto metálico por grama de material ativo, diminuindo seu custo.

Palavras-chave: baterias de sódio-cloreto metálico, síntese de materiais bimetálicos, síntese por combustão, ligas de Ni-Fe e morfologia porosa.

DA SILVA, Caroline Machado. **Novel synthesis of nickel-iron electrodes for sodium-metallic chloride batteries.** 2019. 54 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

ABSTRACT

A synthesis method to obtain metallic materials with different compositions (Ni, Fe, Ni₃Fe₁, Ni₁Fe₁ and Ni₁Fe₃) was developed. The method is based on a combustion synthesis route, followed by thermal reduction at different temperatures (300 °C, 400 °C, 500 °C and 600 °C), aiming to obtain materials with porous morphology (3-D interconnected). The as-synthesized materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and cyclic voltammetry. Results showed that the method was effective in achieving alloys with porous morphology, mainly for rich-nickel composition materials (Ni and Ni₃Fe₁). For the richest-iron composition materials (Fe and Ni₁Fe₃), the porous morphology was not obtained, resulting in agglomerated materials. On the other hand, the Ni₁Fe₁ material revealed a mixed morphology, containing pores and agglomerated domains. The bare Ni samples presented pores up to 40 μm, with macropores larger than 100 μm, while the Ni₃Fe₁ ones had pores up to 10 μm, without macropores. The cyclic voltammeteries suggested that porous morphology leads to higher electrochemical active surface areas, which may provide the increase of the nominal capacity of sodium-metallic chloride batteries by gram of active material, decreasing its cost.

Keywords: sodium-metallic chloride batteries, synthesis of bimetallic materials, combustion synthesis, Ni-Fe alloys and porous morphology.

LISTA DE SÍMBOLOS

T_{amb}	Temperatura ambiente
n	Número inteiro
λ	Comprimento de onda (radianos)
d	Distância entre camadas atômicas
θ	Ângulo de difração
d_{hkl}	Distância entre os planos h k l
B	Largura do pico à meia altura
k	Constante de Scherrer
L	Tamanho médio de cristalito
a	Parâmetro de rede cristalino
d_{cris}	Diâmetro do cristalito

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
ZEBRA	<i>Zero-emission Battery Research Activity</i>
VCS	<i>Volume combustion synthesis</i>
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
VC	Voltametria cíclica
ICDD	<i>International centre for diffraction data</i>
st	Sem tratamento térmico

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de uma célula de bateria ZEBRA.....	16
Figura 2 – Esquemas dos modos de propagação da síntese por combustão.....	19
Figura 3 - Retículos de Bravais, onde P é uma cela unitária primitiva, F é uma cela unitária centrada nas faces, I é uma cela unitária centrada no corpo e R é usada para sistema romboédrico (ou trigonal).....	21
Figura 4 – Exemplo de voltograma cíclico (na convenção IUPAC).....	22
Figura 5 – Representação esquemática de uma célula eletroquímica para VC.....	23
Figura 6 - Equipamentos utilizados: (a) forno mufla, (b) microscópio eletrônico de varredura, (c) difratômetro, (d) forno tubular, (e) potenciostato e (f) Glovebox.....	25
Figura 7 – Rampa de aquecimento da redução térmica. Linha verde a 300 °C, linha amarela a 400 °C, linha marrom a 500 °C e linha laranja a 600 °C.....	27
Figura 8 - Mistura de Ni e F127 sem tratamento térmico (a) e após a formação da macromolécula (b).....	29
Figura 9 - F127 (a) e nitrato de níquel (b) durante tratamento térmico.....	30
Figura 10 - Mistura de Ni e F127 após a combustão.....	30
Figura 11 - Difração de raios X das amostras referentes ao Ni: linha preta (st), linha vermelha (300 °C), linha verde (400 °C), linha azul (500 °C) e linha rosa (600 °C). Asteriscos são referentes aos picos de NiO, círculos ao Ni e cerquilhas não identificados.....	31
Figura 12 – Imagem de MEV do Ni st (100x).....	32
Figura 13 – Imagem de MEV do Ni 600 (100x).....	33
Figura 14 – Histograma de frequência de tamanho médio dos poros: (a) Ni st e (b) Ni 600.....	33
Figura 15 - Difração de raios X das amostras referentes ao Fe: linha preta (st), linha vermelha (300 °C), linha verde (400 °C), linha azul (500 °C) e linha rosa (600 °C). Asteriscos são referentes aos picos de Fe ₃ O ₄ , círculos ao Fe ₂ O ₃ e cerquilhas ao Fe.....	34
Figura 16 – Imagem de MEV do Fe 500 (1000x).....	35
Figura 17 - (a) Difração de raios X das amostras referentes ao Ni ₃ Fe ₁ : linha preta (st), linha vermelha (300 °C), linha verde (400 °C), linha azul (500 °C) e linha rosa (600 °C). Asteriscos são referentes aos picos de NiO.e cerquilhas são não identificados. (b) Destaque do plano (111) das amostras.....	35
Figura 18 – Imagem de MEV do Ni ₃ Fe ₁ 400 (1000x).....	37
Figura 19 – Imagem de MEV do Ni ₃ Fe ₁ 600 (1000x).....	37
Figura 20 - Histograma de frequência de tamanho médio dos poros: (a) Ni ₃ Fe ₁ 400 e (b) Ni ₃ Fe ₁ 600.....	38
Figura 21 - (a) Difração de raios X das amostras referentes ao Ni ₁ Fe ₁ : linha preta (st), linha vermelha (300 °C), linha verde (400 °C), linha azul (500 °C) e linha rosa (600 °C). Asteriscos são referentes aos picos de NiO e círculos são referentes aos picos de Fe ₂ O ₃ . (b) Destaque do plano (111) das amostras.....	38
Figura 22 – Imagem de MEV do Ni ₁ Fe ₁ 400 (1000x).....	40
Figura 23 – Imagem de MEV do Ni ₁ Fe ₁ 600 (1000x).....	40
Figura 24 - (a) Difração de raios X das amostras referentes ao Ni ₁ Fe ₃ : linha preta (st), linha vermelha (300 °C), linha verde (400 °C), linha azul (500 °C) e linha rosa (600 °C). Asteriscos são referentes aos picos de Ni, círculos são referentes aos picos de Fe ₂ O ₃ e cerquilhas são picos não identificados. (b) Destaque do plano (110) das amostras.....	41
Figura 25 - Imagem de MEV do Ni ₁ Fe ₃ 600 (1000x).....	42

Figura 26 – Voltametrias cíclicas do Ni comercial (a), Ni 400 (b), Ni 600 (c) e Ni ₃ Fe ₁ 600 (d) em diferentes velocidades de varredura. Linhas pretas referentes a 250 mV s ⁻¹ , vermelhas a 100 mV s ⁻¹ , verdes a 50 mV s ⁻¹ , azuis a 25 mV s ⁻¹ e rosas a 10 mV s ⁻¹	43
Figura 27 – Voltamogramas dos materiais em 50 mV/s.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações gerais sobre alguns tipos de baterias.....	15
Tabela 2 - Quantidade utilizada dos precursores metálicos em cada material.....	26
Tabela 3 – Parâmetros de rede das amostras de Ni metálicas.....	32
Tabela 4 - Parâmetros de rede das amostras de Ni ₃ Fe ₁ metálicas em comparação com as amostras de Ni – entre parênteses.....	36
Tabela 5 - Parâmetros de rede das amostras de Ni ₁ Fe ₁ metálicas em comparação com as amostras de Ni – entre parênteses.....	39
Tabela 6 – Estimativa de área eletroquimicamente ativa dos materiais.....	44

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS.....	13
1.2 JUSTIFICATIVA	13
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
2.1 SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA.....	14
2.1.1 Baterias.....	14
2.1.1.1 Baterias ZEBRA.....	15
2.2 MÉTODO DE SÍNTESE DOS MATERIAIS	17
2.2.1 Síntese por combustão	18
2.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS	19
2.3.1 Difração de raios X.....	20
2.4 TESTES ELETROQUÍMICOS	22
2.4.1 Voltametria cíclica.....	22
3 METODOLOGIA.....	25
3.1 REAGENTES	25
3.2 EQUIPAMENTOS	25
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 ESTUDO DA SÍNTESE.....	29
4.2 NÍQUEL E FERRO	31
4.3 MATERIAIS BIMETÁLICOS	35
4.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA	42
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46

REFERÊNCIAS	48
ANEXOS.....	51
ANEXO A - CÁLCULO DOS ÍNDICES DE MILLER E OS PARÂMETROS DE REDE.....	52
ANEXO B – FORMAS QUADRÁTICAS DOS INDICES DE MILLER PARA SISTEMAS CÚBICOS	53

1 INTRODUÇÃO

Atualmente 68% de toda a energia elétrica mundial provêm de fontes fósseis que produzem dióxido de carbono (CO₂), como subproduto, contribuindo para o aumento do efeito estufa (LU et al., 2010). Devido a este cenário, pesquisadores são desafiados a desenvolver tecnologias que usem recursos renováveis, que possam ser produzidas em larga escala e que sejam economicamente viáveis e seguras. Assim, a energia proveniente de fontes renováveis tornou-se necessária, no entanto, a maioria delas, possuem características de geração intermitente para intervalos de tempo curto, necessitando do uso de sistemas de armazenagem, como, por exemplo, as baterias. Além disso, a possibilidade de fabricar baterias compactas e com diferentes tamanhos torna essa tecnologia bastante atrativa para aplicações em dispositivos elétricos portáteis, veículos elétricos, geração distribuída (comunidades isoladas e rurais) e em sistemas de segurança. No entanto, para atender à crescente demanda mundial por energia, a bateria deve ser composta por materiais abundantes, não tóxicos, com baixos custos de extração/beneficiamento e recicláveis (LU et al., 2010).

Nesse contexto, tecnologias de baterias que utilizam o sódio como matéria-prima surgem como uma alternativa promissora visto que esse material é naturalmente abundante, de baixo custo de extração, pois pode ser obtido do cloreto de sódio, e apresenta potencial padrão favorável (ARMAND; TARASCON, 2008; ELLIS; NAZAR, 2012). Dentre as tecnologias de bateria de sódio, as que utilizam metais de transição (M = ferro e/ou níquel) e NaCl como materiais ativos, conhecidas como baterias de sódio-cloreto metálico (Na-MCl₂, ZEBRA) (DUSTMANN, 2004), são interessantes por serem seguras, de alta densidade de energia - 788 Wh kg⁻¹ - (ARMAND; TARASCON, 2008; ELLIS; NAZAR, 2012), eficiência coulômbica elevada (sem reações paralelas durante os ciclos de carga e descarga) e tempo de vida útil satisfatório (entre 3000-7000 ciclos) (DUSTMANN, 2004; LI et al., 2016). Os metais de transição Ni e Fe são comercialmente utilizados devido ao baixo custo e por apresentarem bom potencial redox (DUSTMANN, 2004; LI et al., 2016).

Um fator que necessita ser otimizado nessas baterias é a modificação da morfologia do cátodo para aumento de condução iônica e elétrica (KIM et al., 2017). O cátodo poroso permite que o eletrólito permeie os poros, além de aumentar a superfície de reação de Ni (KIM et al., 2017). Com isso, o presente trabalho tem como tema a síntese cátodos porosos de Ni e Fe para baterias de sódio-cloreto metálico.

1.1 JUSTIFICATIVA

Um dos desafios que essa tecnologia apresenta é garantir a condução elétrica e iônica satisfatória durante os ciclos de carga/descarga. Como solução, suportes condutores de estruturas porosas do metal de transição são impregnados com NaAlCl_4 (eletrólito utilizado para aumentar a condutividade iônica e elétrica da célula), porém isso diminui a energia específica da bateria, além de aumentar seu custo (BENATO et al., 2015). Outro problema é a variação da morfologia do cátodo durante os ciclos, pois o crescimento das partículas proporciona uma menor área ativa do material, um aumento da resistência interna e uma diminuição da capacidade da bateria. Atualmente, aditivos inorgânicos são adicionados como solução a esses problemas, porém esses podem causar modificações na superfície do metal e reações paralelas que diminuem a eficiência eletroquímica da bateria (BENATO et al., 2015; LI et al., 2016).

Nesse contexto, o trabalho se justifica por apresentar materiais com morfologia do tipo porosa e interconectada, visando garantir o aumento de condutividade elétrica e iônica, sem aumento de custo e diminuição de energia específica das baterias de sódio-cloreto metálico.

1.2 OBJETIVOS

Desenvolver um método de síntese química de materiais para obtenção de materiais à base níquel e ferro com diferentes proporções atômicas (Ni , Fe , Ni_3Fe_1 , Ni_1Fe_1 e Ni_1Fe_3) com morfologia porosa do tipo interconectada para atuarem como cátodos em baterias de sódio-cloreto metálico. Para atingir tal objetivo, os seguintes objetivos específicos são definidos:

- i. Estudo teórico da metodologia de síntese proposta;
- ii. Estudo da síntese do Ni ;
- iii. Estudo teórico de difração de raios X e voltametria cíclica;
- iv. Caracterização física e eletroquímica dos materiais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esse capítulo apresenta alguns sistemas de armazenamento de energia, enfatizando as baterias ZEBRA, que são a futura aplicação desse projeto. Além disso, discute o tipo de síntese que será utilizado e os tipos de caracterizações dos materiais que serão realizados.

2.1 SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

A obrigação de diminuição da emissão de CO₂ na Terra – consequência inerente ao uso dos combustíveis fósseis – gerou a necessidade de pesquisas e aplicações na área de energias renováveis (LARCHER; TARASCON, 2014). As fontes renováveis de energia demandam de sistemas de armazenamento de energia devido a sua intermitência (LARCHER; TARASCON, 2014; YANG et al., 2011). Esses sistemas podem ser químicos ou eletroquímicos (baterias e células a combustível regenerativa), mecânicos (*flywheel*, bombas e compressores), elétricos (supercapacitores, supercondutores) e térmicos (armazenamento de calor em tanques) (OULD AMROUCHE et al., 2016).

Nos sistemas eletroquímicos, a energia química contida no material ativo é convertida em energia elétrica (PALIZBAN; KAUHANIEMI, 2016). Nos sistemas mecânicos, a energia elétrica é convertida em energia mecânica e armazenada utilizando volantes de inércia, energia potencial hidráulica e ar comprimido (PALIZBAN; KAUHANIEMI, 2016). Os sistemas elétricos podem ser capacitores – circuito RC (resistência-capacitor), onde parte da energia se armazena no capacitor e a outra parte se transforma em calor ou um circuito RL (resistência-indutor) que dispõe de energia eletromagnética para armazenamento (PALIZBAN; KAUHANIEMI, 2016). Finalmente, os sistemas térmicos se baseiam em converter a energia elétrica em gelo ou água quente (PALIZBAN; KAUHANIEMI, 2016).

2.1.1 Baterias

Uma bateria é formada por um grupo de células eletroquímicas conectadas em série ou paralelo. As reações de oxidação e redução eletroquímica ocorrem no ânodo (liberando elétrons) e no cátodo (consumindo elétrons), respectivamente (SOLOVEICHIK, 2011). Existem diversos tipos de baterias e algumas tem suas informações observadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Informações gerais sobre alguns tipos de baterias.

	Li-íon	ZEBRA	Li-S	Li-ar	Na-S
Energia específica (Wh kg ⁻¹)	60-250	130-200	400-500	500-1000	150-240
Ciclos de vida (ciclos)	500-6000	3.000-7.000	1.000	-	<2000
Temperatura de operação (°C)	-10 a 50	250 a 300	-20 a 30	-	300

Fonte: Adaptada de HUESO et al. (2017), DUNN; KAMATH; TARASCON (2011) e CAVANAGH et al. (2015).

As baterias de íon lítio, existentes em quase todos os dispositivos portáteis, apresentam diversas vantagens: o lítio possui baixo potencial-padrão de redução (-3,04 V vs. ERH, eletrodo reversível de hidrogênio), o que gera células com alta tensão e densidade de energia, além de possuir grande ciclo de vida e alta capacidade (ELLIS; NAZAR, 2012). Porém, o alto uso desse tipo de baterias pode causar um aumento na demanda do lítio, aumentando seu custo e, de qualquer forma, mesmo com programas de reciclagem dessa tecnologia, não é prudente depender apenas de uma tecnologia (ELLIS; NAZAR, 2012).

Com isso, é interessante contextualizar que as baterias que utilizam sódio como material ativo, pois o elemento possui alta abundância e baixo custo (ELLIS; NAZAR, 2012). As principais baterias que utilizam sódio são as do tipo: sódio-enxofre (Na-S), sódio-ar (Na-O₂) e sódio-cloreto de níquel (Na-NiCl₂). A célula da bateria de Na-S contém sódio fundido (ânodo) dentro de um tubo de β"-alumina (Na₂O.5Al₂O₃), a qual opera entre 270 e 350 °C (ELLIS; NAZAR, 2012). As baterias de Na-O₂, têm seu princípio embasado na reação do oxigênio do ar com o Na, formando um superóxido metálico (NaO₂) estável, no entanto, é uma tecnologia nova e em fase de estudos (assim como as de lítio-ar) (ELLIS; NAZAR, 2012). As baterias ZEBRA, que são o foco desse trabalho, serão discutidas em seção própria, a seguir.

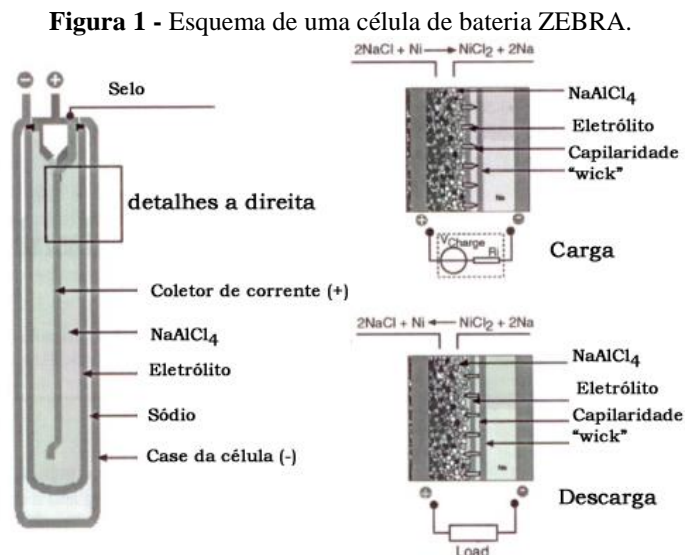
2.1.1.1 Baterias ZEBRA

As baterias ZEBRA, também chamadas de baterias de sódio-cloreto metálico, foram inventadas na África do Sul em 1978, utilizando pó de níquel como cátodo, cloreto de sódio como ânodo e um eletrólito sólido de cerâmica, a β"-alumina, trabalhando em uma temperatura de operação de 270-350 °C e tensão de circuito aberto de 2,58 V (DUSTMANN, 2004; ELLIS; NAZAR, 2012). O eletrólito sólido torna a bateria promissora para uma gama de aplicações devido à sua segurança (sem risco de vazamento), longo ciclo de vida (mais que

4000 ciclos), além de ser quimicamente mais estável que um eletrólito líquido (HUESO et al., 2017). O ânodo é impregnado com NaAlCl_4 (eletrólito), que tem a função de proporcionar a condutividade iônica – conduzindo os íons de sódio entre o seio do material ativo até a interface da cerâmica de β'' -alumina - e elétrica da célula, servindo de reserva de sódio (DUSTMANN, 2004). A reação no ânodo e no cátodo, se encontram nas equações (1) e (2), respectivamente.

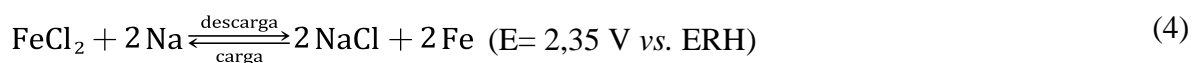
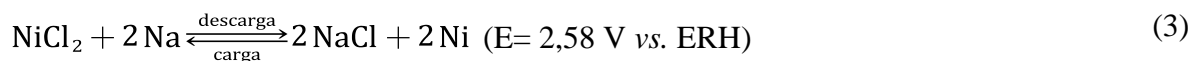


A Figura 1 mostra um esquema de uma célula desse tipo de bateria:



Fonte: Adaptado de Dustmann (2004).

Na Figura 1 se observa os principais componentes de uma célula de bateria ZEBRA: o case da célula (polo negativo), o coletor de corrente (polo positivo), o eletrólito cerâmico de β'' -alumina e o eletrólito secundário de NaAlCl_4 . As reações globais que ocorrem em seu interior estão descritas a seguir (equações 3 e 4):



A Figura 1 e as equações 3 e 4 elucidam o funcionamento dessa célula quando está operando com níquel ou ferro como material ativo no cátodo, respectivamente. É

importante salientar que essa célula é produzida em seu estado de descarga – o que é vantajoso pois torna a operação de montagem mais segura. Os íons de sódio resultantes da oxidação no polo negativo são transportados através do tubo de β'' -alumina até o polo positivo, reduzindo o NiCl_2 após ser transportado pelo eletrólito secundário (NaAlCl_4) até sua interface (ELLIS; NAZAR, 2012). Além disso, em alguns casos é adicionado o ferro metálico na célula (reação 4), para aumentar seu poder de resposta, pois se a tensão cair abaixo de 2,35 V, a reação do Fe “aumenta” a reação do Ni e quando a tensão fica maior que 2,35 V, o Fe produzido é reoxidado a FeCl_2 pelo NiCl_2 , tornando o disponível para a próxima queda abaixo de 2,35 V (ELLIS; NAZAR, 2012).

O desenvolvimento inicial das baterias do tipo ZEBRA foi para veículos elétricos ou híbridos (carros, vans, ônibus), porém essa tecnologia é atualmente utilizada em aplicações estacionárias – por ser tecnicamente adequada, principalmente, para climas quentes (devido à baixa manutenção e ausência da necessidade de refrigeração) e possuir grande número de ciclos (sem sofrer perdas com temperaturas ambientes elevadas), tendo uma grande duração, reduzindo o custo e a repetição de trocas de baterias (DUSTMANN, 2004). Suas aplicações estacionárias são armazenamento de energia em sistemas fotovoltaicos e geradores eólicos (MANZONI; METZGER; CRUGNOLA, 2008) e em sistemas de propulsão elétrica de navios e submarinos (HUESO et al., 2017).

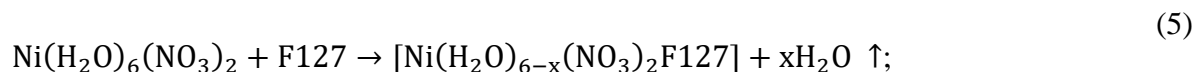
Para obtenção de um bom ciclo de vida, as baterias são carregadas com uma quantidade excessiva de Ni no cátodo e por isso, a energia específica obtida é de 90 a 120 Wh kg^{-1} (quase 7 vezes menor que a teórica de 788 Wh kg^{-1}) (LI et al., 2016). Esse fato ocorre, pois, a reação de redução ocorre apenas na superfície das partículas de Ni e conforme a reação ocorre na célula há a formação de uma camada de NiCl_2 (atuando como isolante elétrico) diminuindo a condutividade e exigindo maior quantidade de Ni em seu interior (KIM et al., 2017). Logo, a morfologia das partículas de Ni é essencial para a otimização da condutividade da célula, e conseqüente, aumento da energia específica (KIM et al., 2017). Pois com diferentes morfologias é possível diminuir a quantidade de Ni necessária para a célula da bateria.

2.2 MÉTODO DE SÍNTESE DOS MATERIAIS

A rota de síntese desenvolvida nesse projeto pode ser dividida em três etapas:

- i. Formação da macromolécula: etapa de solução sólida amorfa dos reagentes onde uma macromolécula é formada por meio de ligações de hidrogênio, perdendo a cristalinidade que cada composto possuía anteriormente (LIANG et al., 2016). A macromolécula é

formada com o auxílio de um copolímero surfactante, comumente chamado de F127 (fórmula molecular: $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH})_y(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z\text{OH}$). Além disso, nessa etapa parte da água de hidratação que estava presente no nitrato precursor vaporiza e causa o crescimento da mistura (LIANG et al., 2016). A provável reação dessa etapa se encontra na equação 5 (LIANG et al., 2016):



- ii. Combustão: ocorre a síntese por combustão, formando óxidos, hidróxidos e compostos metálicos. A combustão ocorre por ação do F127 e será melhor detalhada na seção 2.2.1;
- iii. Redução: os óxidos/hidróxidos formados são reduzidos em atmosfera de H_2 , visando a obtenção de materiais puramente metálicos. Estudos indicam que em baixas pressões de H_2 , a redução do óxido de níquel e do óxido férrico (Fe_2O_3) é termodinamicamente favorecida em temperaturas de 400 até 1546 °C (CORTEZ et al., 2014). Já outros óxidos de ferro são reduzidos em temperaturas de 550 até 650 °C, indicando que materiais bimetálicos de Ni/Fe podem ser reduzidos em uma mesma faixa de temperatura (CORTEZ et al., 2014). Nesse caso, temperaturas mais altas favorecem a formação de Fe_xO_y ao invés de Fe metálico (CORTEZ et al., 2014).

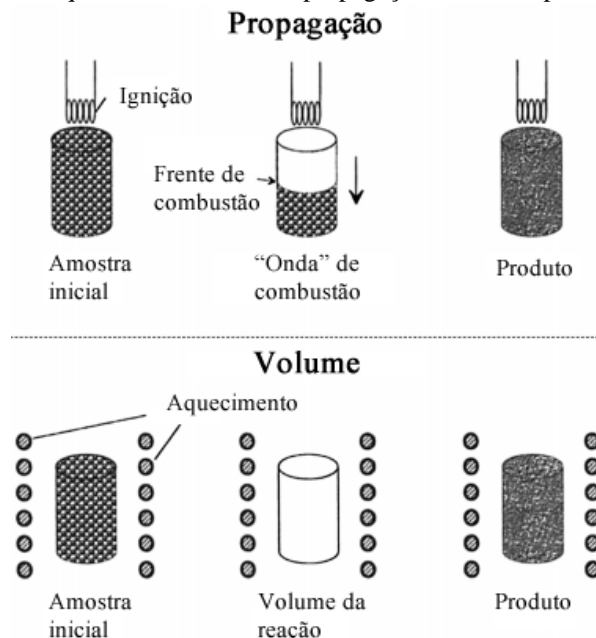
2.2.1 Síntese por combustão

A combustão é uma oxidação rápida que gera calor ou uma sequência de reações químicas exotérmicas entre um combustível e um oxidante (comburente) que produz calor (LIU; LI; CHEN, 2015). O método de síntese por combustão (CS – *combustion synthesis*, ou seja, síntese por combustão) utiliza o calor gerado pela combustão para a formação de novos materiais (LACKNER, 2010). Hoje em dia, atividades de pesquisa e desenvolvimento em mais de 50 países utilizam esse método para preparar uma gama de materiais inorgânicos como: cerâmicas, metais, ligas, materiais intermetálicos, compósitos e nanomateriais (LIU; LI; CHEN, 2015; PATIL; ARUNA; MIMANI, 2002). Esse tipo de síntese é vantajosa devido ao baixo custo, alta eficiência e produtividade e pode ser aplicada em larga escala (LIU; LI; CHEN, 2015). Além disso, utiliza equipamentos simples e forma produtos de alta pureza e estáveis, de qualquer tamanho e forma (PATIL; ARUNA; MIMANI, 2002).

A síntese por combustão pode ocorrer de duas maneiras, que estão esquematizadas na Figura 2. Especificamente, por meio da propagação – a combustão começa de forma localizada por ignição e depois se espalha de forma auto-propagante, ou por meio do

volume (também chamada explosão térmica), onde toda a amostra é aquecida uniformemente e a combustão ocorre de forma simultânea em toda a amostra (LIU; LI; CHEN, 2015).

Figura 2 – Esquemas dos modos de propagação da síntese por combustão.



Fonte: Adaptada de Liu; Li; Chen (2015).

Dependendo da natureza dos reagentes e da exotermicidade da reação a síntese pode ser chamada de: síntese auto-propagante em alta temperatura (*self-propagating high temperature synthesis* – SHS), síntese de combustão em baixa temperatura (*low-temperature combustion synthesis* – LCS), síntese de combustão em solução (*solution combustion synthesis* – SCS), combustão sol-gel (*sol-gel combustion*), combustão em emulsão (*emulsion combustion*), síntese de combustão por volume (*volume combustion synthesis* – VCS), entre outros (PATIL; ARUNA; MIMANI, 2002).

A síntese utilizada nesse projeto é uma combustão em estado sólido (*solid state combustion* – SSC), onde os reagentes iniciais, intermediários e produtos finais estão no estado sólido e se propaga por volume (VCS), necessitando de um aquecimento antes da combustão (PATIL; ARUNA; MIMANI, 2002). A VCS é adequada para reações menos exotérmicas que a SHS – ambas as formas de como pode ocorrer a SSC (LACKNER, 2010).

2.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS

Os materiais sintetizados são caracterizados fisicamente, para verificar a estrutura/morfologia. Assim, essa seção enfoca os aspectos necessários para análise dos padrões de difração de raios X (DRX) e as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

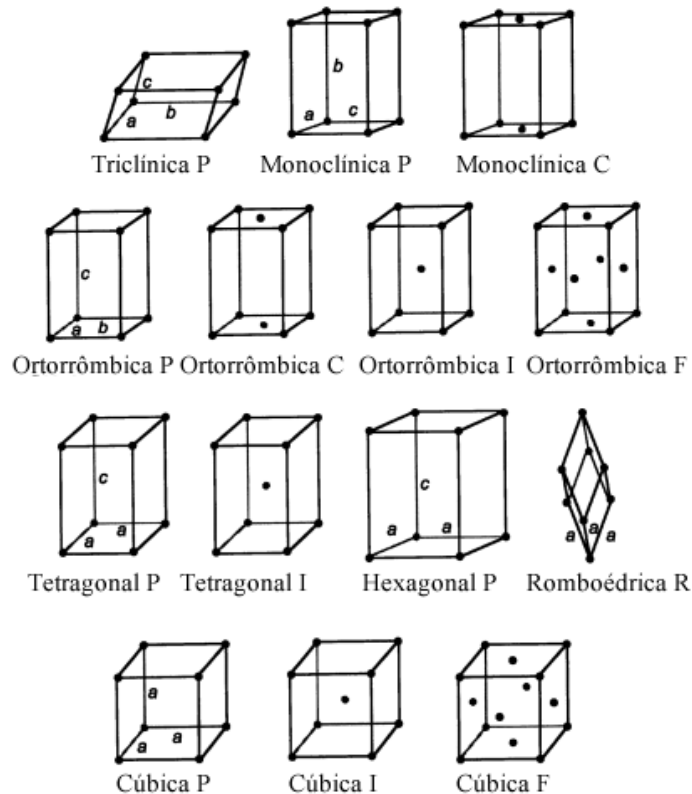
2.3.1 Difração de raios X

O uso de DRX para estudo de materiais sólidos e cristais é uma ferramenta muito importante em química, física, biologia e ciência dos materiais (BUTERA; WALDECK, 1997). Os difratogramas de raios X podem ser utilizados para determinar as estruturas cristalinas de qualquer material cristalino como: metais, ligas, minerais, compostos inorgânicos, polímeros e materiais orgânicos – determinando tamanho de cristalito, tensões na estrutura cristalina, composição química, índices de Miller, parâmetro de rede, etc desses materiais (SURYANARAYANA, C., GRANT NORTON, 1998). O perfil do difratograma depende do tipo de estrutura cristalina, de acordo com a Lei de Bragg, definida na equação 6:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (6)$$

Existem sete tipos de sistemas de cristais (cúbico, tetragonal, ortorrômbico, hexagonal trigonal, monoclínico e triclínico) e são definidos pelo comprimento dos eixos (a, b, c) e ângulos entre as faces (α , β , γ) – chamados de parâmetros de rede (SURYANARAYANA, C., GRANT NORTON, 1998). As celas unitárias podem estar em 14 configurações diferentes chamadas de Retículos de Bravais, visualizadas na Figura 3 (SURYANARAYANA, C., GRANT NORTON, 1998). Cada material possui o seu próprio padrão de difração (difratograma), podendo ser utilizado para identificação estrutural do mesmo, observando os três picos mais intensos do padrão de difração (SURYANARAYANA, C., GRANT NORTON, 1998).

Figura 3 - Retículos de Bravais, onde P é uma cela unitária primitiva, F é uma cela unitária centrada nas faces, I é uma cela unitária centrada no corpo e R é usada para sistema romboédrico (ou trigonal).



Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA; NORTON (1998).

Para o cálculo dos índices de Miller e parâmetro de rede em sistemas cúbicos é importante o conhecimento da equação 8:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} = \frac{4\text{sen}^2\theta}{\lambda^2} = \frac{\text{sen}^2\theta}{\text{sen}^2\theta_{\min}} \quad (8)$$

Para definir se houve formação de liga, é importante a seguinte contextualização. Quando dois metais diferentes são misturados, eles podem formar dois tipos de ligas: fase única – liga efetivamente - (*single phase*) e duas fases (*two-phase*), influenciadas pelo tamanho relativo atômico de cada elemento e o tipo de ligação química entre eles (BUTERA; WALDECK, 1997). Se os raios atômicos são semelhantes ou existe ligação química entre os elementos são formadas ligas substitucionais, cujos átomos trocam de lugar dentro do sistema cristalino, enquanto materiais com raios atômicos de tamanhos diferentes, formam materiais intermetálicos, sem a substituição de átomos, apenas uma inserção nos interstícios do cristal (BUTERA; WALDECK, 1997). Alguns critérios indicam se um material vai ser inserido na rede cristalina do outro: tamanhos atômicos com diferença menor de $\pm 15\%$, estrutura cristalina igual, grande diferença de eletronegatividade e valência mais alta (CALLISTER; RETHWISCH, 2014). Quando há a inserção de um átomo de menor raio

atômico, a estrutura é comprimida, deslocando os picos para ângulos menores (CAMPOS; CUEVAS; ESPARZA MUÑOZ, 2016).

2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de MEV permite a observação e caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos em escala nanométrica a micrométrica (GOLDSTEIN et al., 2012). Essa tecnologia analisa microvolumes com a irradiação de um feixe de elétrons através de uma superfície para (varredura) para formação de imagens (GOLDSTEIN et al., 2012; KAZMIRUK, 2012). A MEV pode ser utilizada para análise estrutural e elementar de materiais (GOLDSTEIN et al., 2012).

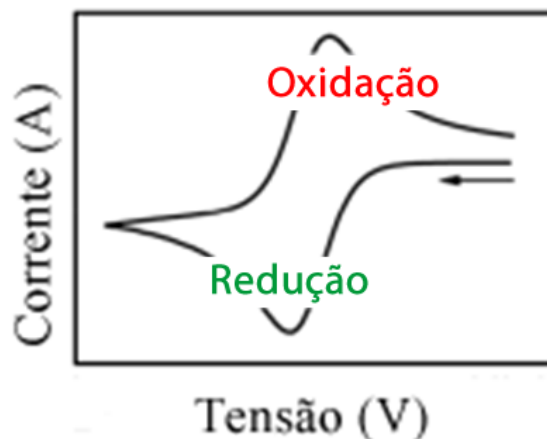
2.4 TESTES ELETROQUÍMICOS

Visando a aplicação desses materiais em baterias ZEBRA é importante a caracterização eletroquímica desses, por meio de voltametria cíclica. Essas serão discutidas nessa seção.

2.4.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica utilizada para investigar os processos de oxidação e redução em espécies moleculares (ROUNTREE et al., 2017). Nessa técnica se aplica um potencial (eixo x) e se obtêm como resposta a corrente resultante (eixo y), resultando em um voltamograma cíclico. Com esse gráfico é possível identificar o pico de oxidação e redução do material, como exposto na Figura 4 (ROUNTREE et al., 2017).

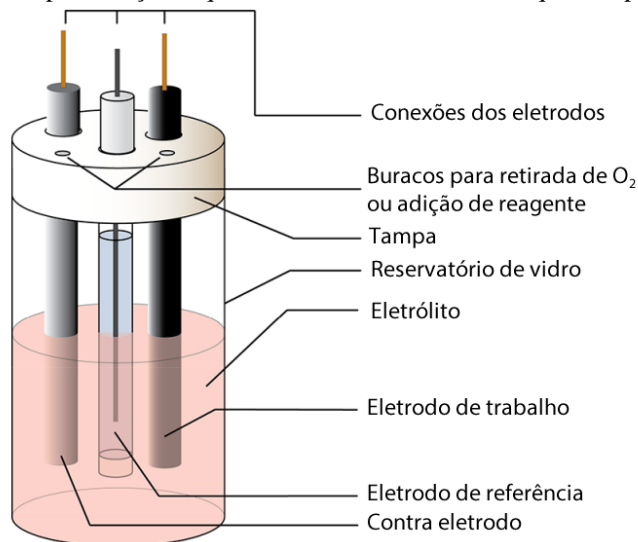
Figura 4 – Exemplo de voltograma cíclico (na convenção IUPAC).



Fonte: Adaptado de Rountree et al. (2017).

Para a realização de uma voltametria cíclica é utilizada uma célula eletroquímica que possui os componentes observados na Figura 5.

Figura 5 – Representação esquemática de uma célula eletroquímica para VC.



Fonte: Adaptado de Rountree et al. (2017).

O eletrólito tem como função aumentar a condutividade da solução, devido a presença de íons, podendo ser básica, ácida ou neutra, dependendo do eletrodo de trabalho (ABDALLAH et al., 2017). No eletrodo de trabalho ocorre a reação eletroquímica de interesse e o contra eletrodo tem como função fechar o circuito elétrico para ocorrer a reação (devendo ser de material inerte, como platina ou carbono vítreo) (ROUNTREE et al., 2017). O eletrodo de referência tem um potencial de equilíbrio estável e definido, sendo utilizado como referência para o potencial dos eletrodos medidos na célula – como eletrodo de calomelano, eletrodo padrão de hidrogênio e eletrodo de Ag/AgCl (ROUNTREE et al., 2017).

Geralmente, para materiais de Ni metálico, se considera pico de oxidação referente a oxidação do Ni(0) para Ni(+2) na forma de α -Ni(OH)₂ entre valores de 0,68 V até 0,78 V e pico de redução referente a redução do α -Ni(OH)₂ para Ni(0) entre valores de 0,58 V até 0,68 V, ambos intervalos referentes ao ERH, em pH básico (ABDALLAH et al., 2017; GRDEŃ; ALSABET; JERKIEWICZ, 2012). O Ni(OH)₂ pode existir em duas formas: α -Ni(OH)₂ e β -Ni(OH)₂, sendo que normalmente aparece apenas na forma α (MUENCH et al., 2013). No caso da forma β , é comum aparecer dois (ou mais) picos de oxidação, referentes a forma β , seguida pelo aparecimento de um óxi-hidróxido (MUENCH et al., 2013).

Já materiais de Fe metálico, não possuem consenso geral, podendo apresentar picos referentes a hidróxidos de ferro (α , β ou γ) e até óxidos de ferro (AMARAL; MÜLLER, 1999). Para simplificar, consideraremos que o material de Fe metálico apresenta pico de

oxidação indicando a oxidação de Fe(0) para Fe(2+) na forma de Fe(OH)₂ entre valores de 0,69 V até 0,89 V e pico de redução significando a redução do Fe(OH)₂ para Fe(0) entre valores de 0,49 V e 0,69 V, ambos intervalos utilizando o ERH, em pH básico (CERNY; MICKA, 1989; HAWTHORNE; WAINRIGHT; SAVINELL, 2014).

Para materiais de Ni_xFe_y foram estudadas diferentes combinações de oxidações de Ni e óxidos de NiFe, sugerindo uma tendência de atividade de β-NiOOH / NiFe₂O₄ / NiOOH dopado com Fe / Fe₃O₄ (GONG; DAI, 2015).

A VC também pode ser utilizada para calcular a área eletroquimicamente ativa de materiais, por meio de alguns métodos: adsorção de hidrogênio, superfície de oxidação, superfície de redução de óxido, capacitância da dupla camada, adsorção de CO e deposição sobrepotencial de metais (LUKASZEWSKI; SOSZKO; CZERWIŃSKI, 2016).

O método de superfície de oxidação considera o pico de oxidação da VC, cujo há a formação de M-OH (M = Ni ou Fe) e deve ser conhecido um valor padrão que relaciona a carga de formação de M-OH (em μC) com área (cm⁻²) (LUKASZEWSKI; SOSZKO; CZERWIŃSKI, 2016). Nesse caso, se integra o pico de oxidação, obtendo sua carga em μC e então, se descobre o valor estimado da área eletroquimicamente ativa (GRDEŇ; ALSABET; JERKIEWICZ, 2012).

3 METODOLOGIA

As próximas seções descrevem a metodologia do projeto, incluindo reagentes, equipamentos, procedimento experimental e caracterizações dos materiais.

3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados foram: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%, DINAMICA), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, SIGMA-ALDRICH), Pluronic F127 (SIGMA-ALDRICH), pó de níquel (99%, Novamet) e solução de resina perfluorada Nafion (SIGMA-ALDRICH, 20 wt. %).

3.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos foram: forno mufla (SANCHIS), Glovebox (MBRAUN – MB200B), forno tubular (ANALOGICA – AN1031), difratômetro (PANALYTICAL) com tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potenciostato/galvanostato (AUTOLAB – PGSTAT 302N) e microscópio eletrônico de varredura (ZEISS), expostos na Figura 6.

Figura 6 - Equipamentos utilizados: (a) forno mufla, (b) microscópio eletrônico de varredura, (c) difratômetro, (d) forno tubular, (e) potenciostato e (f) Glovebox.



Fonte: A autora/manuais do fabricante.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Resumidamente, F127 foi manualmente triturado em um cadinho até a formação de um pó fino e, subsequentemente, o(s) nitrato(s) metálico(s) foram adicionados e misturados com o F127 com o auxílio do pistilo até se formar uma mistura homogênea. A Tabela 2 apresenta as quantidades utilizadas, em mols, dos precursores metálicos, sendo que a relação quantidade (em mols) da espécie metálica em relação ao F127 foi mantida constante.

Tabela 2 - Quantidade utilizada dos precursores metálicos em cada material.

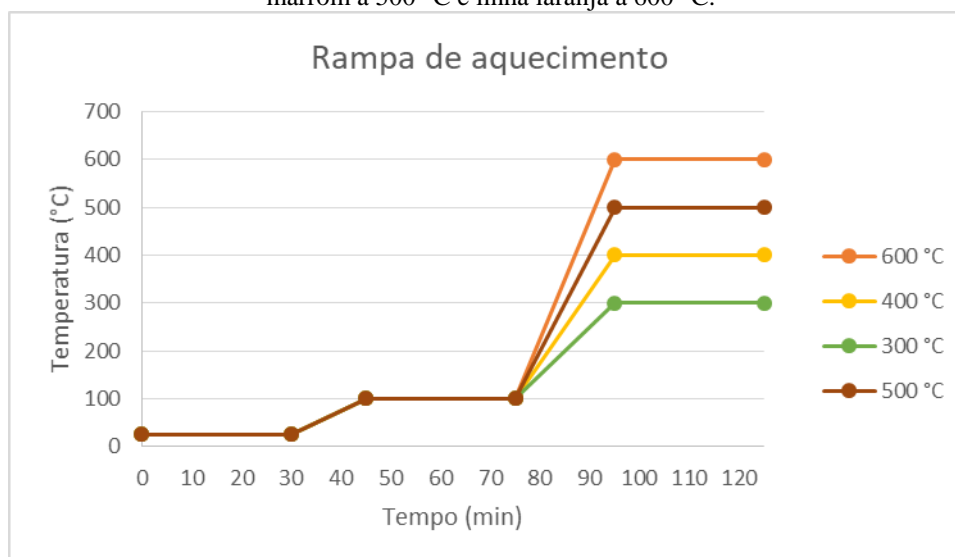
Precursores	Composição química dos materiais sintetizados				
	Ni	Fe	Ni ₁ Fe ₃	Ni ₁ Fe ₁	Ni ₃ Fe ₁
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (mols)	4,94	-	1,23	2,47	3,70
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (mols)	-	4,94	3,70	2,47	1,23

Fonte: A autora.

Os reagentes nitrato de níquel e F127 foram pesados em atmosfera e temperatura ambiente, enquanto que o nitrato de ferro, por ser higroscópico, foi pesado em ambiente inerte e seco (H₂O e O₂ < 5 ppm, na Glovebox). Após isso, a mistura foi transferida para uma placa de Petri e levada para dentro de um forno do tipo mufla por 18 horas em diferentes temperaturas (60, 80 e 120 °C). Em seguida, o forno foi aquecido para a temperatura de 300 °C (3 °C min⁻¹), permanecendo nesse patamar por 1 hora e 30 minutos. Finalmente, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente, rotuladas e armazenadas.

As amostras sintetizadas foram reduzidas, seguindo a rampa de aquecimento que pode ser visualizada na Figura 7, em forno tubular em atmosfera de hidrogênio (4% de H₂ em N₂) em diferentes temperaturas (300, 400, 500 e 600 °C). Por fim, as amostras foram retiradas do forno após resfriadas até temperatura ambiente e guardadas até a etapa de caracterização. A fim de simplificação foram utilizadas as seguintes nomenclaturas (M = Ni/Fe/Ni_xFe_y): M st (amostra sem tratamento térmico), M 300 (amostra reduzida a 300 °C), M 400 (amostra reduzida a 400 °C), M 500 (amostra reduzida a 500 °C) e M 600 (amostra reduzida a 600 °C).

Figura 7 – Rampa de aquecimento da redução térmica. Linha verde a 300 °C, linha amarela a 400 °C, linha marrom a 500 °C e linha laranja a 600 °C.



Fonte: A autora.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Após sintetizados, os materiais foram caracterizados fisicamente e eletroquimicamente. A caracterização física determina a morfologia e estrutura dos materiais e se utilizaram as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). A caracterização eletroquímica foi feita por meio da técnica de voltametria cíclica.

Os índices de Miller de cada material foram calculados utilizando os picos do difratograma seguindo a tabela do Anexo A e utilizando o Anexo B para identificação das estruturas cristalinas por comparação. Além disso, os elementos químicos foram identificados utilizando os padrões de difração do catálogo *Powder Diffraction File (PDF)* do *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*.

Com as imagens de MEV foi possível observar a estrutura e morfologia dos materiais formados. Além disso, com o uso do *software ImageJ™* foi feita análise de imagens para obtenção dos diâmetros médios dos poros do material e seu histograma de distribuição, quando possível.

A voltametria cíclica foi feita utilizando um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de hidrogênio (ERH). O eletrólito utilizado foi de NaOH 0,5 mol L⁻¹ e antes da realização da VC foi borbulhado N₂ para desaerar a solução. Para o preparo do eletrodo dos materiais sintetizados, foi feita uma suspensão de 2 mg do material em 15 µL de Nafion e 500 µL de água destilada, com dispersão em banho

ultrassom. As voltametrias foram realizadas em cinco diferentes velocidades de varredura (250 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 25 mV s^{-1} e 10 mV s^{-1}). A área eletroquimicamente ativa foi calculada com o método da superfície de oxidação, considerando $q_{\text{NiOH}_2} = 514 \mu\text{C cm}^{-2}$ (GRDEŃ; ALSABET; JERKIEWICZ, 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

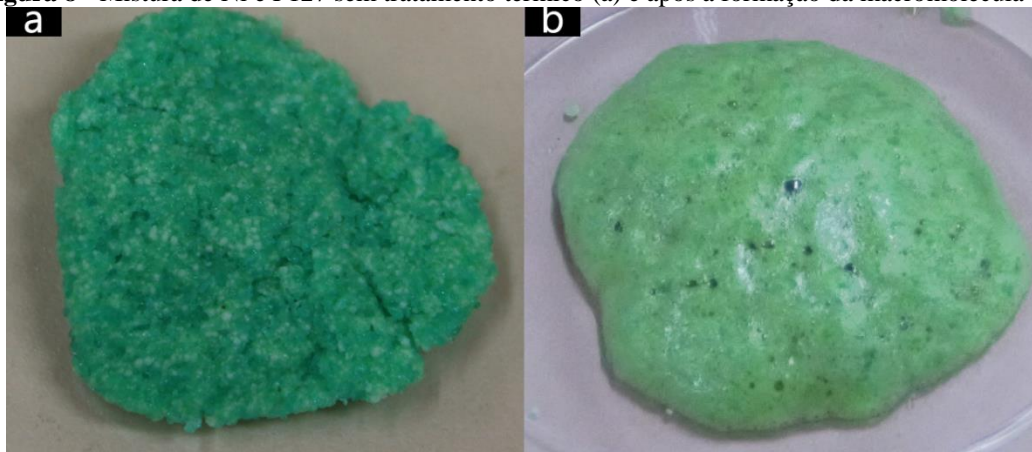
Esse capítulo descreve a síntese utilizada, a caracterização física do Ni, Fe, Ni₃Fe₁, Ni₁Fe₁ e Ni₁Fe₃, caracterização eletroquímica do Ni e Ni₃Fe₁ e a discussão desses resultados.

4.1 ESTUDO DA SÍNTESE

Liang et al. (2016) realizou a síntese de Ni e foi utilizado como referência para escolha da melhor temperatura de aquecimento para formação da macromolécula. O aquecimento a 60 °C apresentou um crescimento na mistura, porém esse não era estável. Já o aquecimento a 80 °C possuía o mesmo crescimento, de forma estável (com duração de dias). Por fim, a mistura aquecida a 120 °C sofreu combustão, indicando que essa ocorre em temperatura próxima dessa. Com isso, se escolheu a temperatura de 80 °C para a etapa de aquecimento da síntese.

A Figura 8 ilustra a etapa (i) de formação da macromolécula para o precursor de níquel, a 80 °C.

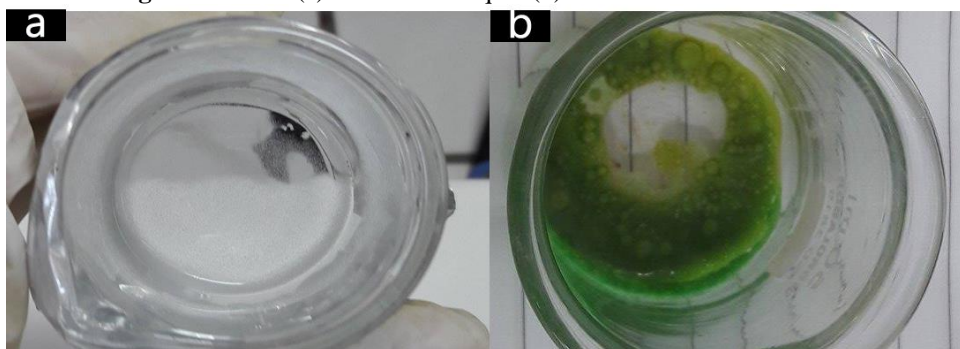
Figura 8 - Mistura de Ni e F127 sem tratamento térmico (a) e após a formação da macromolécula (b).



Fonte: A autora.

A Figura 8a é a mistura física dos reagentes, enquanto a Figura 8b é a “mistura química” da síntese, com um aspecto pastoso e gelatinoso, praticamente homogêneo, com pequenos “buracos” que possivelmente, darão a estrutura porosa ao material. Esses resultados condizem com os encontrados na literatura (LIANG et al., 2016). A fim de comprovar a formação da macromolécula, estudos do efeito da temperatura nos reagentes antes de serem misturados foram realizados a 80 °C, expostos na Figura 9.

Figura 9 - F127 (a) e nitrato de níquel (b) durante tratamento térmico.



Fonte: A autora.

A Figura 9 revela que os materiais puros apresentam comportamento distinto daquele observado na mistura. Especificamente, o F127 (Figura 9a) passa de um pó branco para totalmente transparente após aquecido a 80 °C, enquanto o nitrato de níquel mostra sinais de decomposição. Na Figura 10 podemos observar a etapa (ii) da síntese (combustão da macromolécula).

Figura 10 - Mistura de Ni e F127 após a combustão.



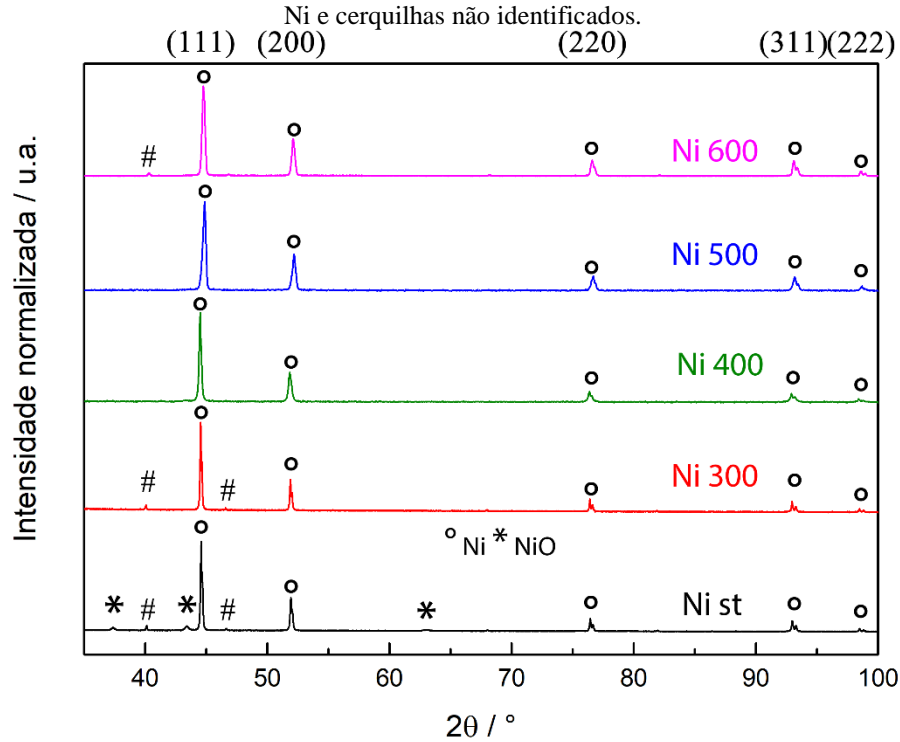
Fonte: A autora.

Nota-se na Figura 10 a formação de uma estrutura esponjosa. A amostra tem um aspecto de espuma (*foam*) – similar ao resultado exposto na literatura (LIANG et al., 2016). Além disso, é visível a presença de poros (vazios) no material. Com isso, percebe-se que a síntese por combustão com aquecimento a 80 °C seguido de combustão a 300 °C aparenta ser adequada para a formação de materiais com morfologia porosa do tipo esponja.

4.2 NÍQUEL E FERRO

As amostras de Ni e Fe puro, após sintetizadas, foram caracterizadas por DRX e MEV. A Figura 11 exibe os difratogramas do Ni puro após a síntese e os tratamentos térmicos.

Figura 11 - Difração de raios X das amostras referentes ao Ni: linha preta (st), linha vermelha (300 °C), linha verde (400 °C), linha azul (500 °C) e linha rosa (600 °C). Asteriscos são referentes aos picos de NiO, círculos ao Ni e cerquilhas não identificados.



Fonte: A autora.

Observa-se na Figura 11 que a amostra Ni st possui picos referentes aos planos cristalográficos do Ni metálico (ICDD 00-004-0850) e ao NiO (ICDD 00-047-1049). No entanto, após a redução na temperatura de 300 °C, a amostra revela um padrão de difração com planos cristalográficos típicos de fase metálica. Esses resultados sugerem uma completa redução para a fase metálica, já na temperatura de 300 °C e permanecendo reduzido nas outras temperaturas (400 °C, 500 °C e 600 °C). Os difratogramas também mostraram que as estruturas cristalinas das amostras reduzidas a 400, 500 e 600 °C são do tipo cfc (cúbico de face centrada) - com os planos (111), (200), (220) e (311) e (222) - assim como o Ni metálico padrão. Além disso, as amostras st, 300 e 600 possuem picos não identificados, que podem indicar a formação de novas fases nessas temperaturas. Os parâmetros de rede (a) dessas amostras foram calculados e se encontram na Tabela 3.

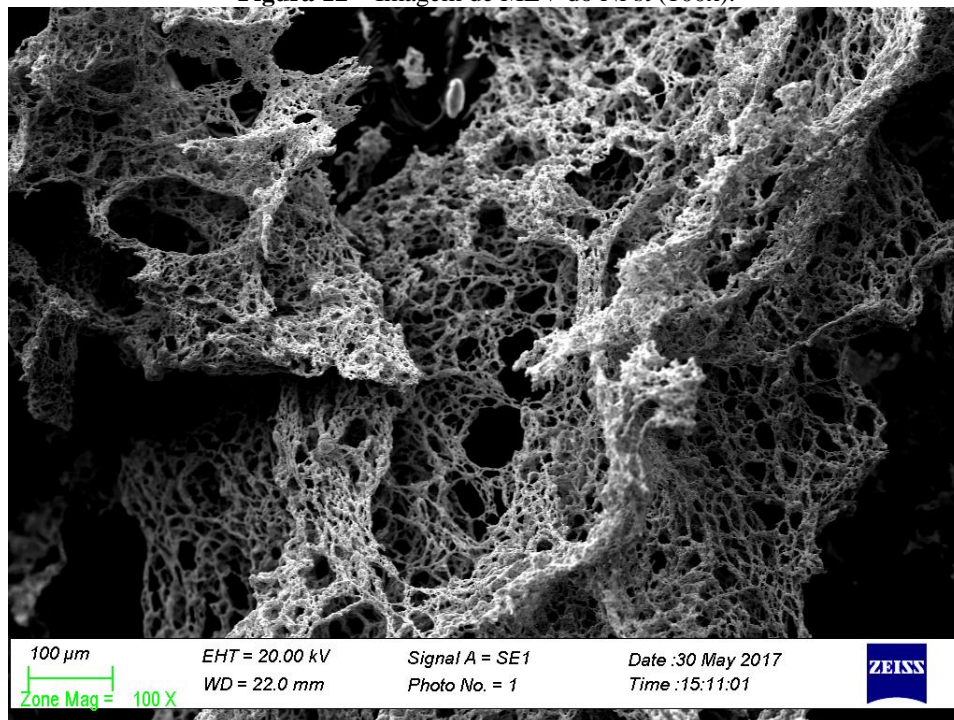
Tabela 3 – Parâmetros de rede das amostras de Ni metálicas.

	Ni 400	Ni 500	Ni 600
a (Å)	3,527	3,511	3,514

Fonte: A autora.

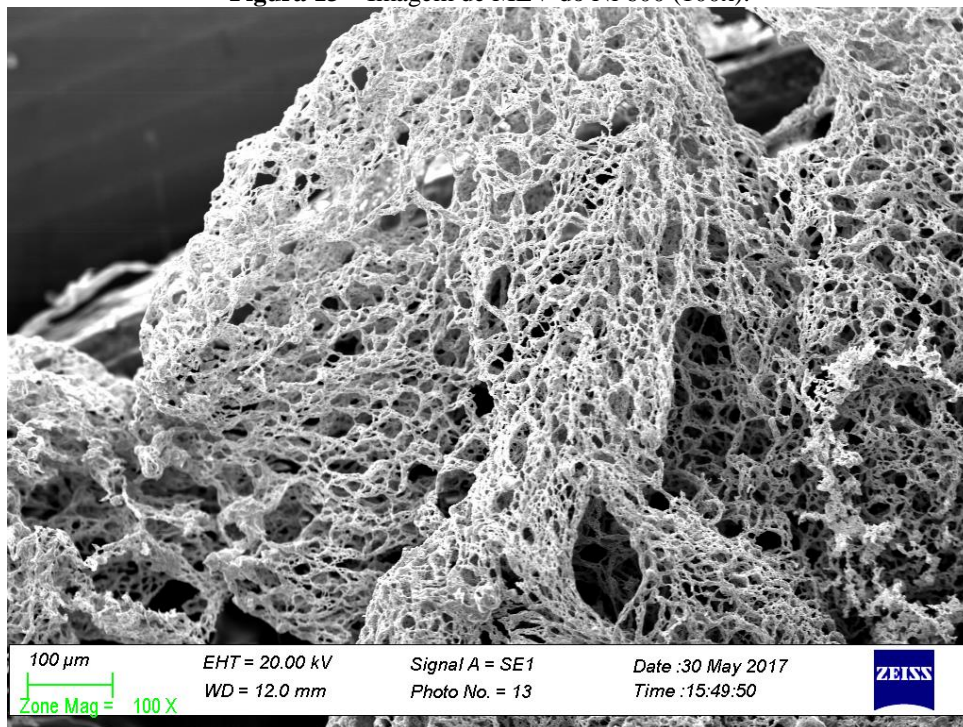
Nota-se na Tabela 3 que as três amostras obtiveram parâmetros de rede similares ao do Ni teórico (ICDD 00-004-0850), de 3,5238 Å.

As imagens de MEV foram obtidas para a amostra de Ni antes do tratamento (Figura 12) e após redução térmica a 600 °C (Figura 13), objetivando avaliar a morfologia e efeito do tratamento térmico.

Figura 12 – Imagem de MEV do Ni st (100x).

Fonte: A autora.

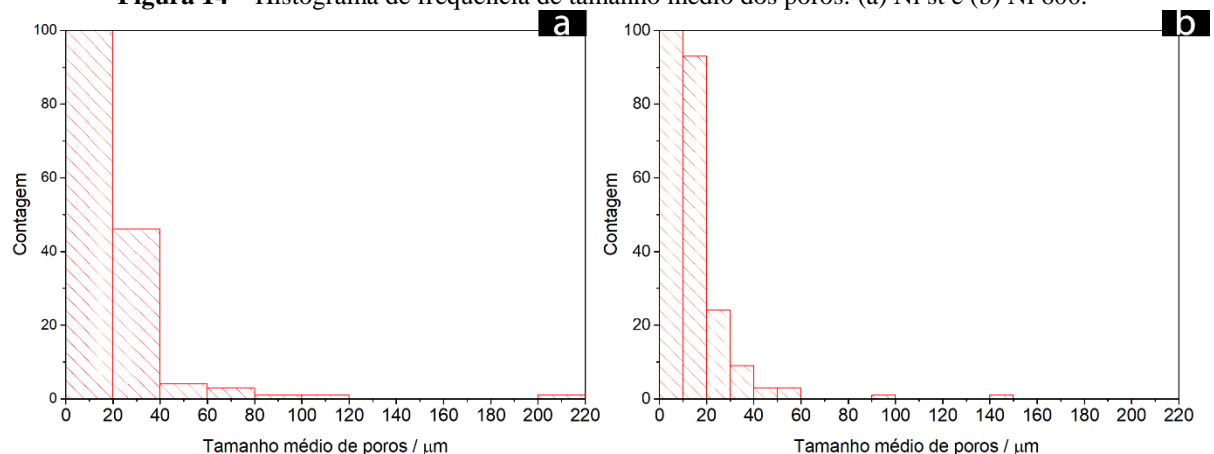
Figura 13 – Imagem de MEV do Ni 600 (100x).



Fonte: A autora.

Observa-se que tanto a Figura 12 quanto a Figura 13 apresentam uma morfologia do tipo esponja, contendo macro e microporos, logo, a redução térmica não afetou a morfologia da amostra. Com essas microscopias é possível fazer a análise de imagens para obter a distribuição dos tamanhos médios dos poros, conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Histograma de frequência de tamanho médio dos poros: (a) Ni st e (b) Ni 600.



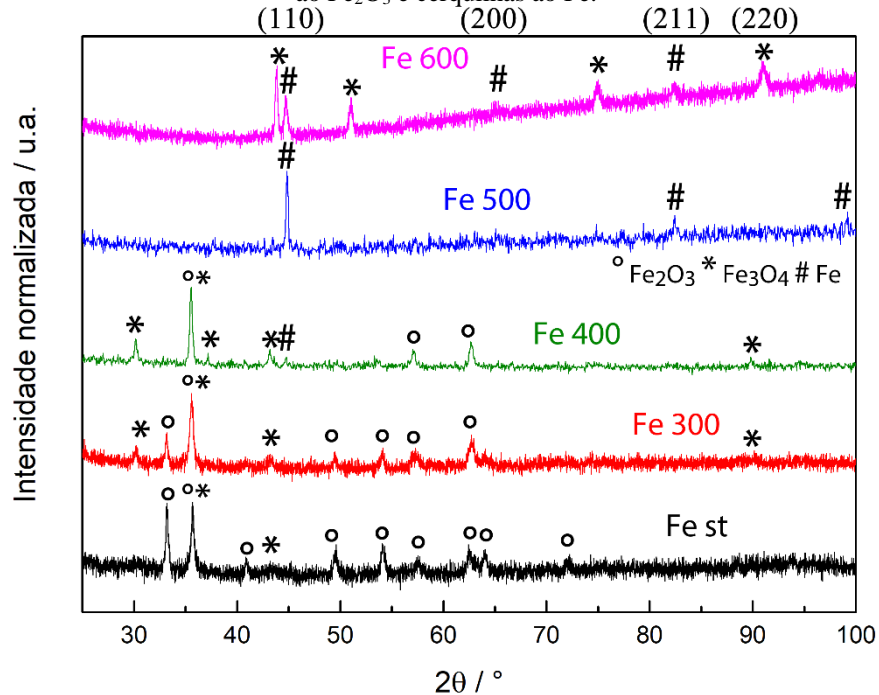
Fonte: A autora.

Na Figura 14a, nota-se que a maior parte dos poros tem diâmetro de até 40 μm , possuindo alguns *outliers* com diâmetros maiores. Já na Figura 14b, os diâmetros médios se encontram com valores até 40 μm (assim como na Figura 14a), porém com *outliers* com

menores tamanhos. Esse fato pode ter ocorrido devido ao fato da amostra de Ni tratada a 600 °C não possuir mais NiO, enquanto a amostra sem tratamento térmico, ainda possuía esse óxido.

A Figura 15 apresenta os difratogramas das amostras de Fe puro.

Figura 15 - Difração de raios X das amostras referentes ao Fe: linha preta (st), linha vermelha (300 °C), linha verde (400 °C), linha azul (500 °C) e linha rosa (600 °C). Asteriscos são referentes aos picos de Fe₃O₄, círculos ao Fe₂O₃ e cerquilhas ao Fe.

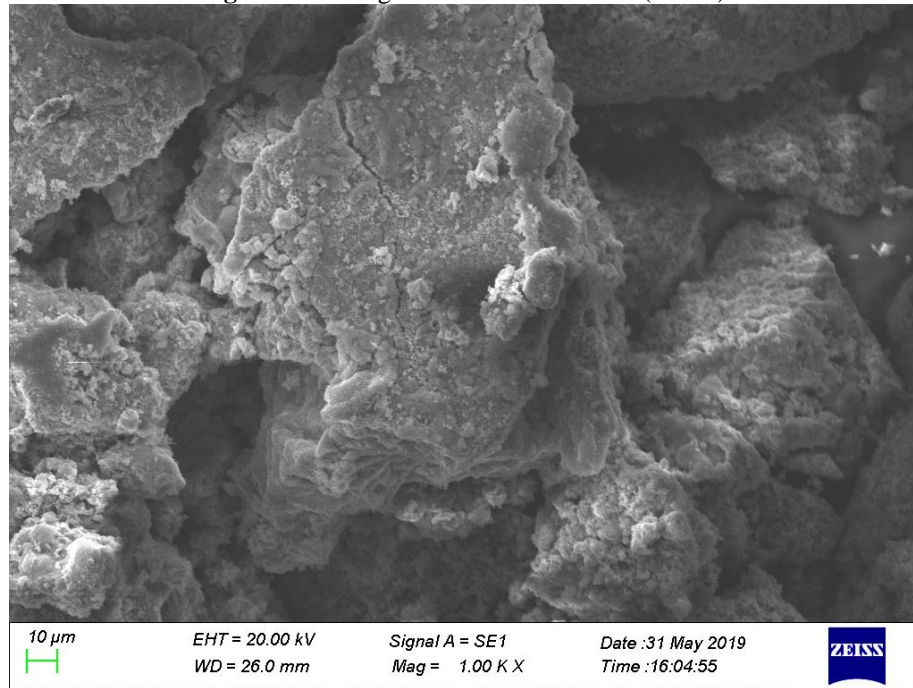


Fonte: A autora.

A Figura 15 revela que a única amostra que possui apenas picos referentes aos planos cristalográficos do Fe metálico (ICDD 00-006-0696) é a de Fe 500. A amostra Fe st possui picos referentes ao Fe₂O₃ (ICDD 00-033-0664) e ao Fe₃O₄ (ICDD 00-019-0629) assim como a Fe 300. Esses picos seguem aparecendo na amostra Fe 400, porém agora começam a aparecer picos que podem ser devido ao Fe metálico. Já o Fe 600 possui picos referentes ao Fe metálico assim como ao Fe₃O₄. Esses resultados indicam que para redução completa do material, essa deve ocorrer em torno de 500 °C. Esse fato pode ocorrer devido as diversas fases (com diferentes estruturas cristalinas) que o ferro possui, em diferentes temperaturas. O difratograma também possibilitou a análise da estrutura cristalina do Fe 500, sendo do tipo ccc (cúbico de corpo centrado – com os planos (110), (211) e (220) - assim como o Fe metálico padrão. Além disso, se calculou o parâmetro de rede dessa amostra, obtendo um valor de 2,862 Å, similar ao valor teórico (ICDD 00-006-0696) de 2,8664 Å.

A amostra de Fe 500 teve sua imagem obtida por MEV e se encontra na Figura 16.

Figura 16 – Imagem de MEV do Fe 500 (1000x).



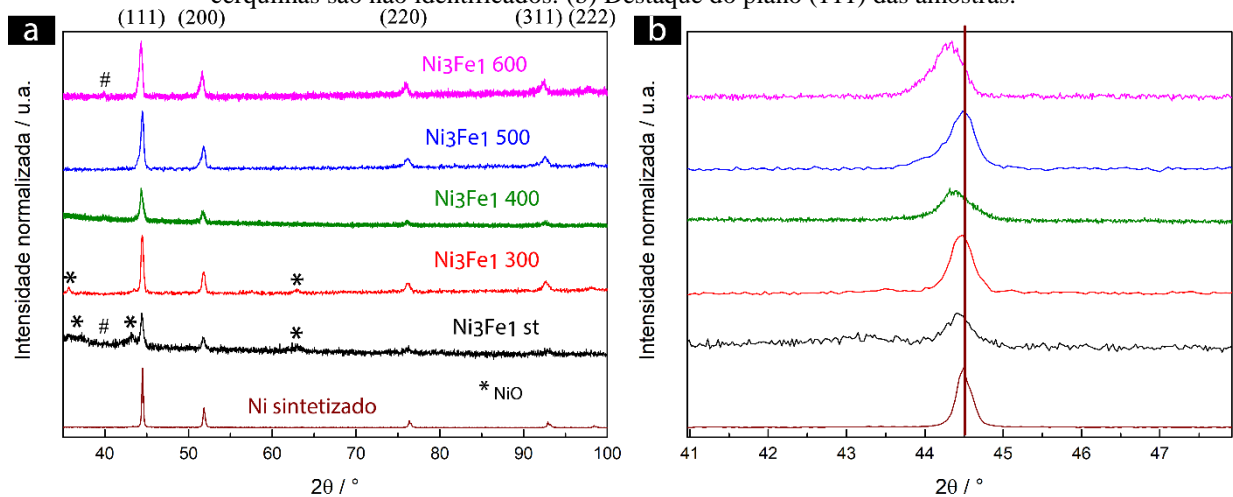
Fonte: A autora.

A Figura 16 permite notar que a amostra de Fe não possui a estrutura esperada (esponjosa com poros), possuindo uma estrutura aglomerada, diferente das amostras de Ni.

4.3 MATERIAIS BIMETÁLICOS

Após os estudos com Ni e Fe puros, foram caracterizadas as amostras bimetalicas (Ni_3Fe_1 , Ni_1Fe_1 e Ni_1Fe_3) por DRX e MEV. Na Figura 17 se observa os difratogramas da amostra de Ni_3Fe_1 , comparando-os com a amostra de Ni 600.

Figura 17 - (a) Difração de raios X das amostras referentes ao Ni_3Fe_1 : linha preta (st), linha vermelha (300 °C), linha verde (400 °C), linha azul (500 °C) e linha rosa (600 °C). Asteriscos são referentes aos picos de NiO.e cerquilhas são não identificados. (b) Destaque do plano (111) das amostras.



Fonte: A autora.

Na Figura 17a se nota que as amostras Ni_3Fe_1 st e Ni_3Fe_1 300 possuem picos referentes ao NiO (ICDD 00-047-1049) que não aparecem mais após a redução a 400 °C (Ni_3Fe_1 400, Ni_3Fe_1 500 e Ni_3Fe_1 600). Logo, pode-se dizer que a completa redução desse material ocorre em temperaturas acima de 400 °C, pois essas amostras possuem apenas picos referentes ao Ni sintetizado (linha marrom). Além disso, na Figura 17b se observou a existência de deslocamento do pico (111) para a esquerda no Ni_3Fe_1 400 e Ni_3Fe_1 600, sugerindo a substituição de átomos de Fe no retículo cristalino de Ni. Além disso, assim como na amostra de Ni sintetizada, aparecem picos não identificados próximo de 40 °C na amostra st e 600 °C. A substituição de átomos na rede cristalina também altera o parâmetro de rede, logo, os valores para as amostras metálicas (Ni_3Fe_1 400, Ni_3Fe_1 500 e Ni_3Fe_1 600) se encontram na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de rede das amostras de Ni_3Fe_1 metálicas em comparação com as amostras de Ni – entre parênteses.

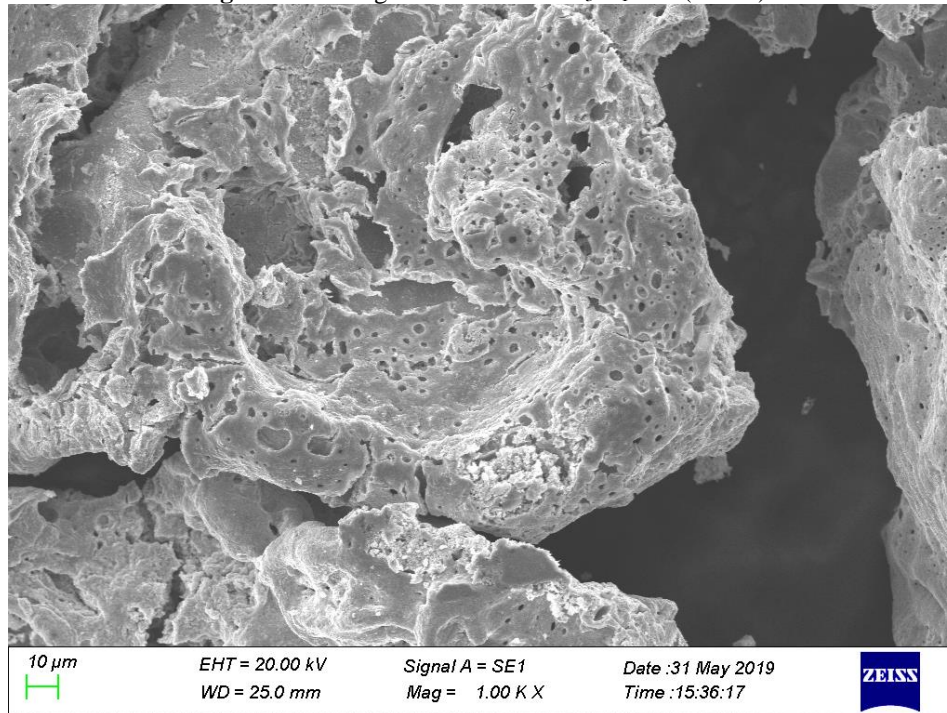
	Ni_3Fe_1 400 (Ni 400)	Ni_3Fe_1 500 (Ni 500)	Ni_3Fe_1 600 (Ni 600)
a (Å)	3,537 (3,527)	3,531 (3,511)	3,539 (3,514)

Fonte: A autora.

Nota-se na Tabela 4 que as três amostras resultaram em valores ligeiramente maiores que os valores do Ni sintetizado – como esperado para ligas. No mais, também pode-se observar que nesses materiais a estrutura é tipo cúbica de face centrada, com os picos (111), (200), (220), (311) e (222), assim como o Ni puro sintetizado.

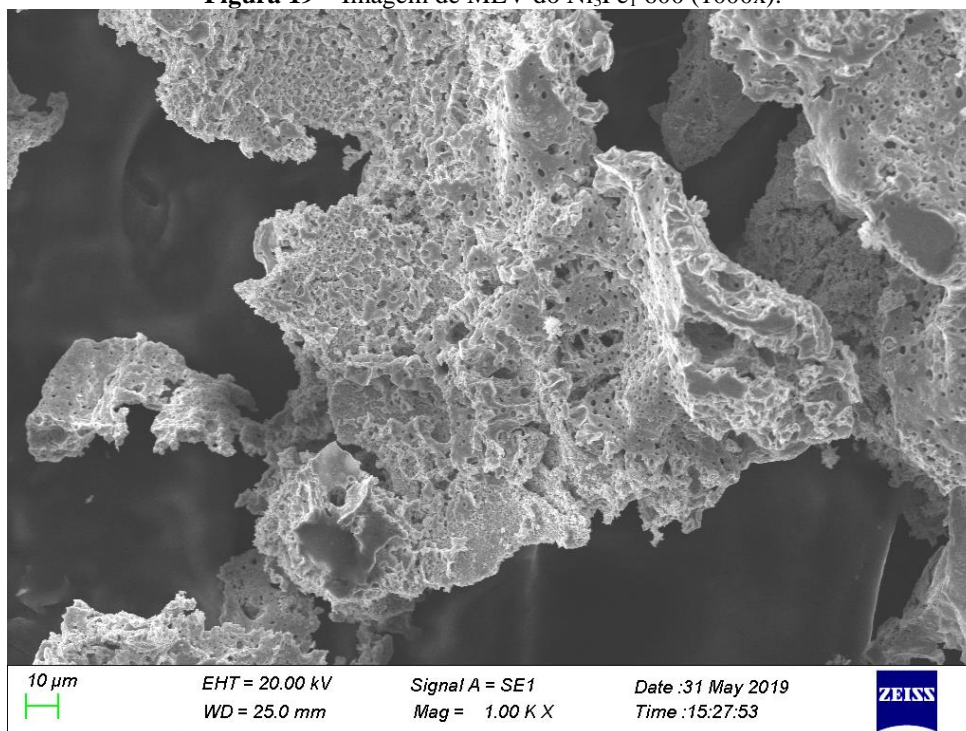
As imagens de MEV das amostras reduzidas a 400 °C e 600 °C foram obtidas para verificar se o material apresenta morfologia porosa ou aglomerada e também para verificar se a temperatura de redução influencia na morfologia. Essas imagens se encontram na Figura 18 e Figura 19.

Figura 18 – Imagem de MEV do Ni_3Fe_1 400 (1000x).



Fonte: A autora.

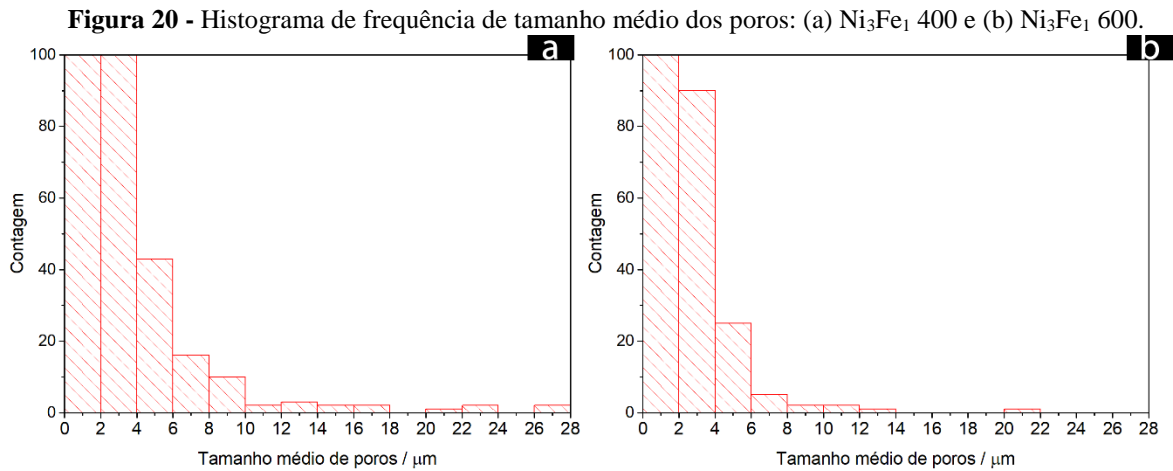
Figura 19 – Imagem de MEV do Ni_3Fe_1 600 (1000x).



Fonte: A autora.

Observa-se que ambas as Figura 18 e Figura 19 possuem poros e uma morfologia relativamente esponjosa, mais evidente na amostra reduzida a 600 °C. Esse resultado sugere que a redução térmica influencia na morfologia dos materiais bimetálicos.

Com essas imagens foram obtidos os histogramas de frequência do diâmetro médio dos poros, encontrados na Figura 20.

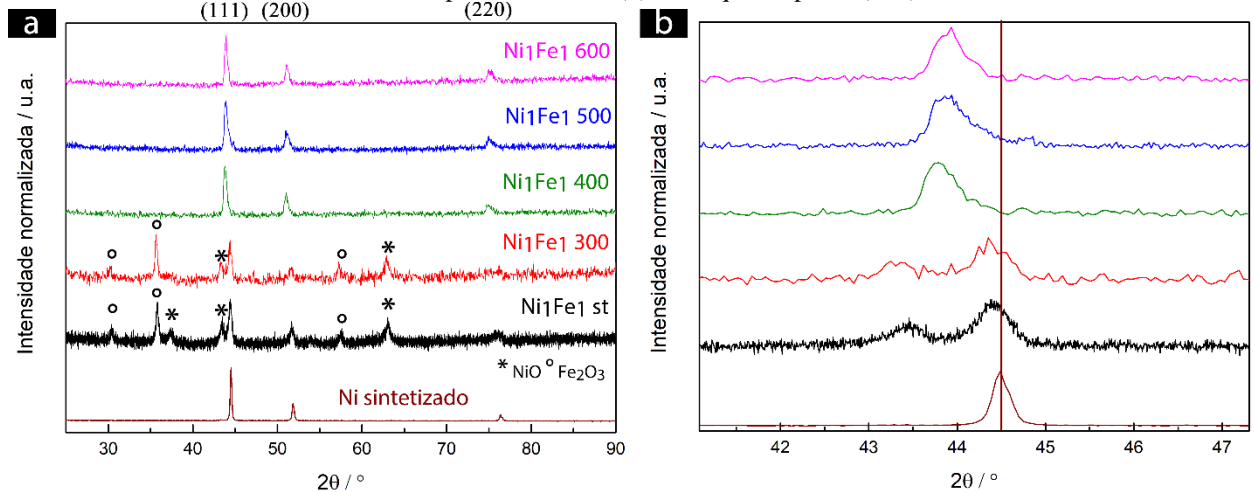


Fonte: A autora.

Na Figura 20a se observam poros até 10 μm , com alguns maiores entre 10 e 28 μm e na Figura 20b se observa em sua maioria poros até 6 μm , com menos *outliers* que na amostra anterior. Logo, a amostra reduzida a 600 $^{\circ}\text{C}$ possuía uma composição de poros similar a amostra de Ni 600. Além disso, ambas apresentaram poros menores que na síntese do Ni (até 40 μm), sem a presença de macroporos.

Na Figura 21 são observados os difratogramas da amostra de Ni_1Fe_1 .

Figura 21 - (a) Difração de raios X das amostras referentes ao Ni_1Fe_1 : linha preta (st), linha vermelha (300 $^{\circ}\text{C}$), linha verde (400 $^{\circ}\text{C}$), linha azul (500 $^{\circ}\text{C}$) e linha rosa (600 $^{\circ}\text{C}$). Asteriscos são referentes aos picos de NiO e círculos são referentes aos picos de Fe_2O_3 . (b) Destaque do plano (111) das amostras.



Fonte: A autora.

Na Figura 21a se nota que Ni_1Fe_1 st e Ni_1Fe_1 300 possuem picos referentes a óxidos – NiO (ICDD 00-047-1049) e Fe_2O_3 (ICDD 00-033-0664), enquanto as amostras

reduzidas as temperaturas de 400 °C, 500 °C e 600 °C possuem apenas picos referentes ao Ni metálico, assim como na amostra de Ni₃Fe₁. A Figura 21b permite notar que houve um deslocamento para ângulos menores em relação ao Ni sintetizado, sugerindo a formação de liga, com a substituição de átomos de Fe na estrutura de Ni. Além disso, a amostra apresentou deslocamentos maiores que a amostra de Ni₃Fe₁ (25% de Fe), provavelmente devido a maior quantidade de Fe (50% de Fe). Os materiais Ni₁Fe₁ 400, Ni₁Fe₁ 500 e Ni₁Fe₁ 600 apresentaram estrutura cúbica de face centrada, com os picos (111), (200) e (220), assim como o Ni sintetizado. A formação de liga altera o parâmetro de rede em relação ao material da rede cristalina (Ni) e esses resultados são apresentados na Tabela 5.

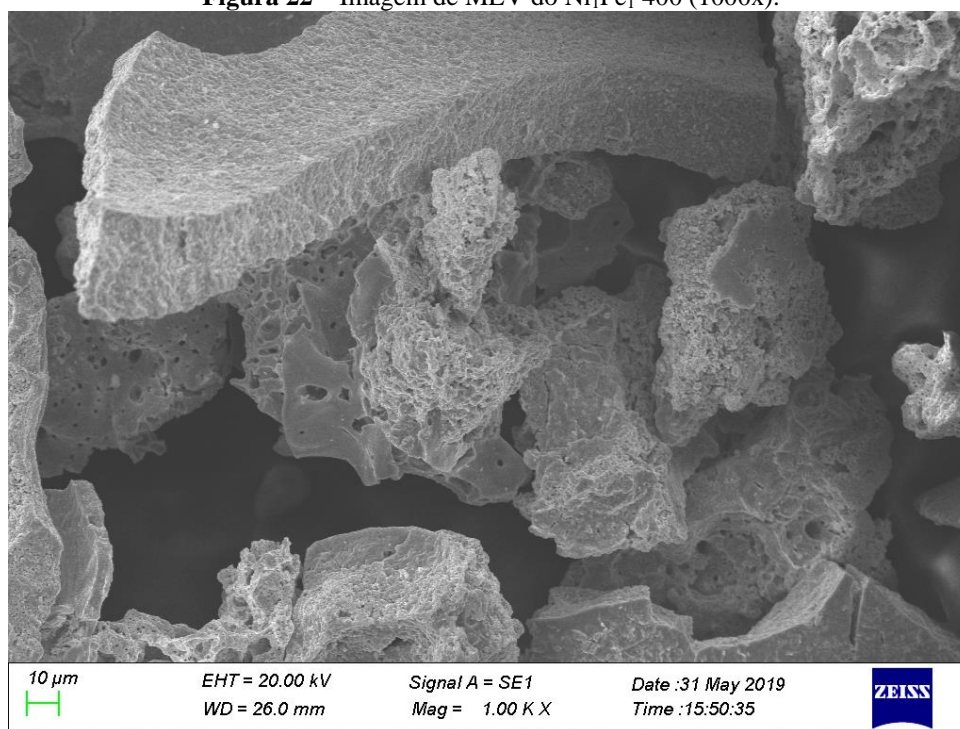
Tabela 5 - Parâmetros de rede das amostras de Ni₁Fe₁ metálicas em comparação com as amostras de Ni – entre parênteses.

	Ni₁Fe₁ 400 (Ni 400)	Ni₁Fe₁ 500 (Ni 500)	Ni₁Fe₁ 600 (Ni 600)
a (Å)	3,582 (3,527)	3,579 (3,511)	3,575 (3,514)

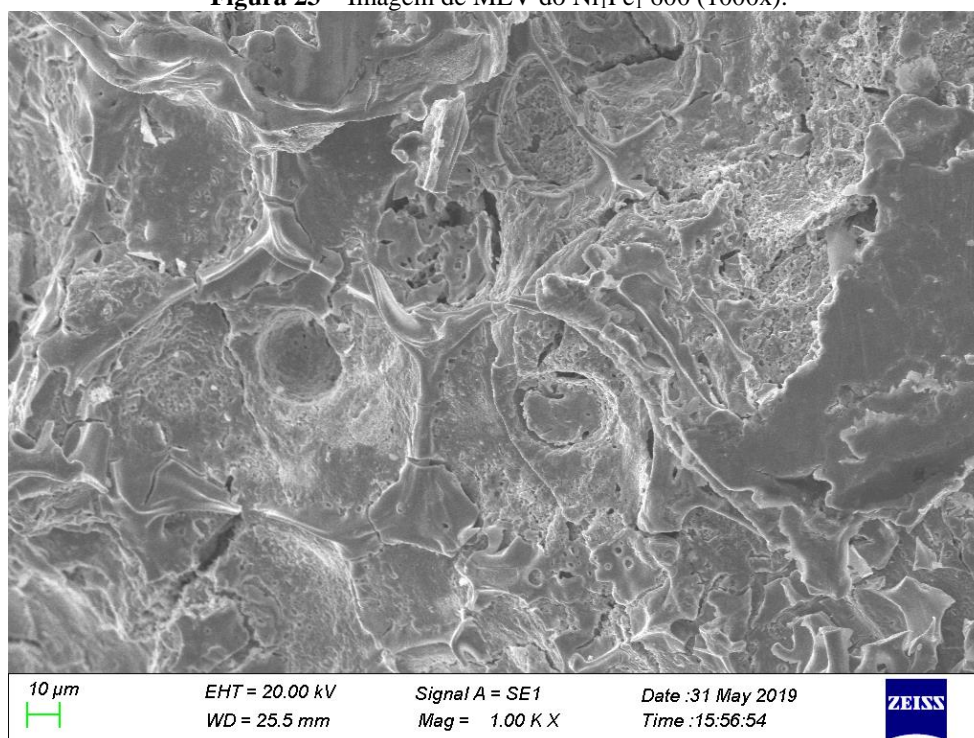
Fonte: A autora.

Na Tabela 5 se nota que os parâmetros de rede calculados foram maiores que o valores obtidos para o Ni sintetizado, sendo um resultado condizente com a substituição de átomos de Fe na rede de Ni. Os valores também foram maiores que os encontrados para a mostra de Ni₃Fe₁, devido a maior quantidade de Fe no material.

Novamente, foram feitas imagens de MEV do material em duas temperaturas de redução, 400 °C e 600 °C, observadas na Figura 22 e Figura 23.

Figura 22 – Imagem de MEV do Ni_1Fe_1 400 (1000x).

Fonte: A autora.

Figura 23 – Imagem de MEV do Ni_1Fe_1 600 (1000x).

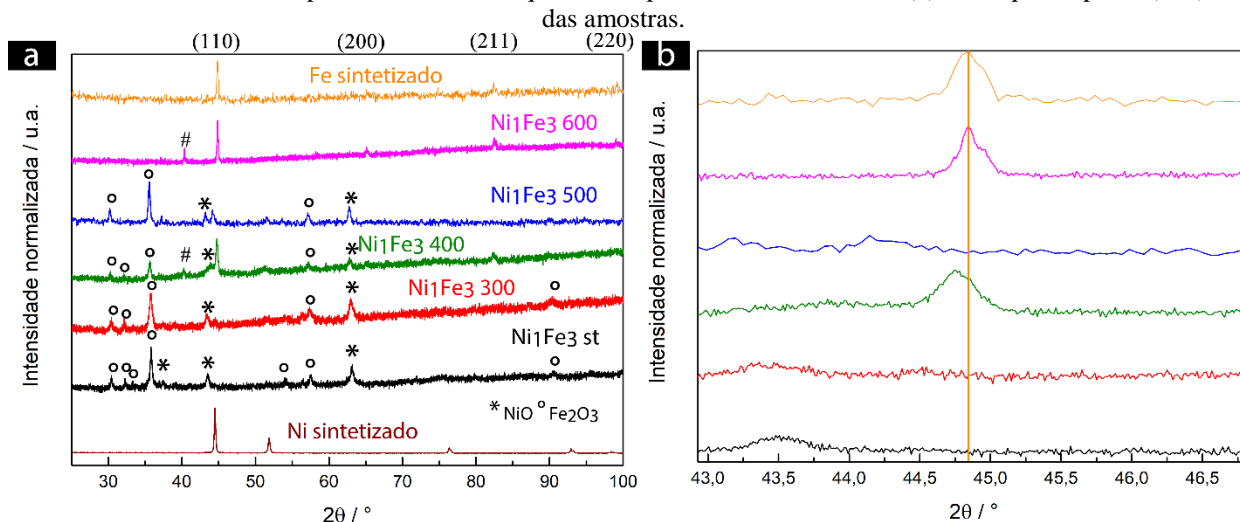
Fonte: A autora.

Pode-se observar que ambas as figuras (Figura 22 e Figura 23) possuem poucos poros, em relação ao material de Ni e Ni_3Fe_1 , com um aspecto mais aglomerado do que esponjoso. Devido a tridimensionalidade dos materiais, não foi possível realizar a análise de

imagens para determinação dos tamanhos médios de seus poros. Além disso, se nota uma diferença entre o material reduzido a 400 °C e o reduzido a 600 °C, sugerindo a influência da temperatura de redução na morfologia de ligas.

Na Figura 24 se apresentam os padrões de difração para a amostra de Ni_1Fe_3 .

Figura 24 - (a) Difração de raios X das amostras referentes ao Ni_1Fe_3 : linha preta (st), linha vermelha (300 °C), linha verde (400 °C), linha azul (500 °C) e linha rosa (600 °C). Asteriscos são referentes aos picos de Ni, círculos são referentes aos picos de Fe_2O_3 e cerquilhas são picos não identificados. (b) Destaque do plano (110) das amostras.

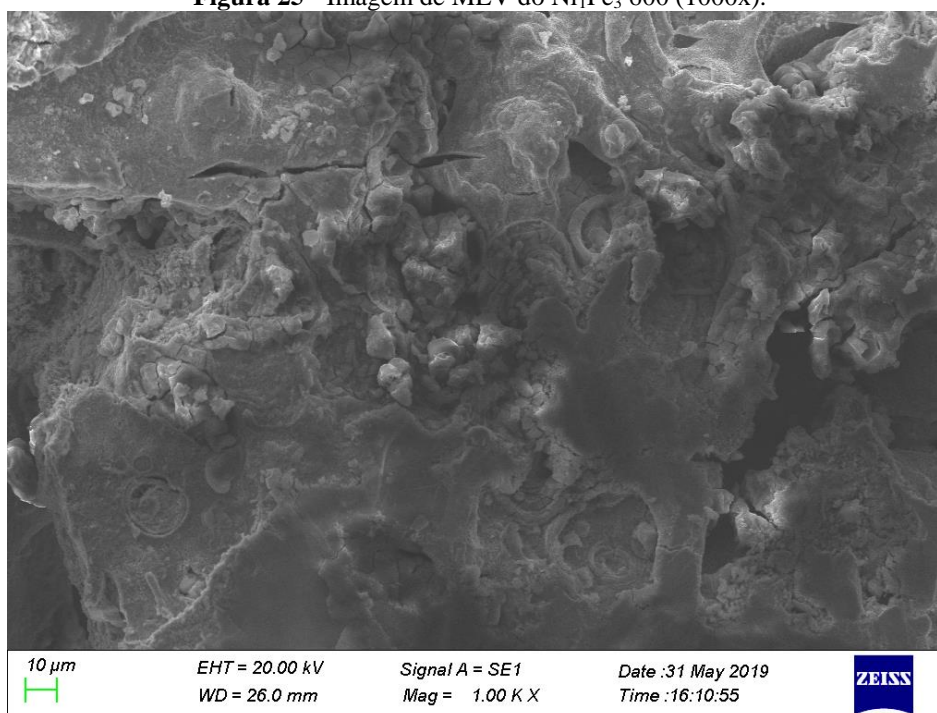


Fonte: A autora.

Na Figura 24a se pode notar que o único material que apresenta apenas picos referentes ao Fe sintetizado é o Ni_1Fe_3 600, pois todos os outros apresentam picos referentes ao NiO (ICDD 00-047-1049) e Fe_2O_3 (ICDD 00-033-0664). Esse fato sugere que a redução desse material com maior quantidade de ferro (75% de Fe) tem uma temperatura ótima de redução. Além disso, na Figura 24b foi feita uma ampliação do pico (110) para verificar se houve deslocamento. Nesse caso, se percebe que as amostras Ni_1Fe_3 st, Ni_1Fe_3 300 e Ni_1Fe_3 500 nem possuem esse pico, enquanto Ni_1Fe_3 400 e Ni_1Fe_3 600 o possuem, porém sem deslocamento visível. Esse resultado aponta a não formação de um material intermetálico, sem substituição de átomos de Ni na rede cristalina de Fe, sendo então uma liga de duas fases. Com o padrão de difração também se calculou o parâmetro de rede do Ni_1Fe_3 600, que possuía os picos (110), (200), (211) e (220), indicando uma estrutura cúbica de corpo centrado, assim como o Fe sintetizado. Assim, o valor calculado foi de 2,861 Å, similar ao valor obtido ao Fe sintetizado de 2,862 Å, sugerindo que não houve formação de liga. Além disso, o pico não identificado a 40 °C apareceu a 600 °C, assim como a amostra de Ni 600 e Ni_3Fe_1 600.

O material reduzido a 600 °C teve sua imagem obtida por MEV, observada na Figura 25.

Figura 25 - Imagem de MEV do Ni_1Fe_3 600 (1000x).



Fonte: A autora.

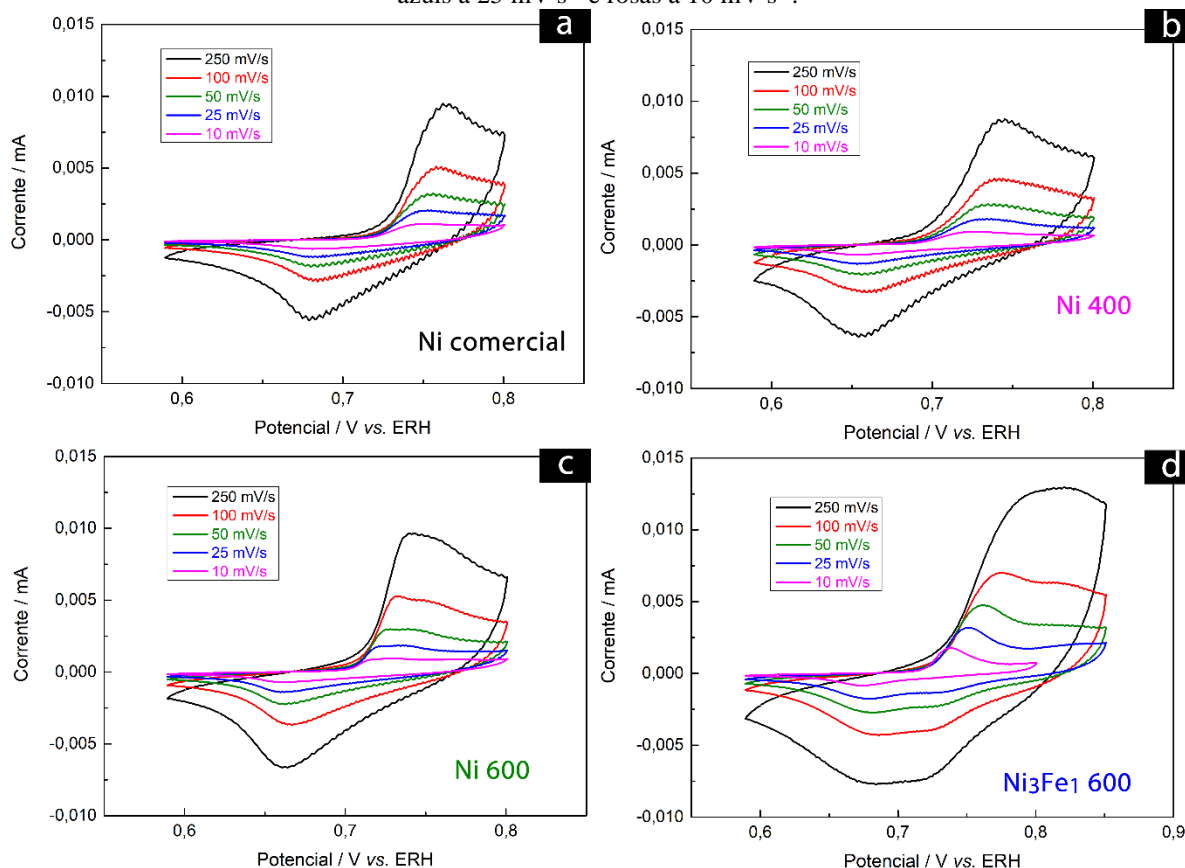
Na Figura 25 pode-se perceber que o Ni_1Fe_3 não possui a morfologia porosa e esponja, e sim uma morfologia aglomerada, assim como o Fe sintetizado.

Após os resultados obtidos pela caracterização física (DRX e MEV) se observou que os materiais que obtiveram a morfologia esperada (porosa, interconectada e esponja) foram Ni e Ni_3Fe_1 , sendo que o Ni_1Fe_3 e o Fe apresentavam uma morfologia aglomerada e o Ni_1Fe_1 tinha uma morfologia intermediária (esponja aglomerada). Por esse motivo, foram feitas voltametrias cíclicas do Ni e Ni_3Fe_1 .

4.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Para o Ni puro se caracterizou o mesmo em duas diferentes temperaturas de redução (400 °C e 600 °C) para verificar se essa influenciaria no comportamento eletroquímico do material. Já para o Ni_3Fe_1 se realizou a voltametria apenas para o material a 600 °C, pois esse apresenta poros mais homogêneos e uma morfologia mais esponjosa, de acordo os resultados do MEV. Além desses, foi realizada a voltametria de um níquel comercial (Novamet) para comparação qualitativa – no entanto esse material não é do tipo poroso interconectado. Os voltamogramas realizados em diferentes velocidades de varredura (250 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 25 mV s^{-1} e 10 mV s^{-1}) podem ser observados na Figura 26.

Figura 26 – Voltametrias cíclicas do Ni comercial (a), Ni 400 (b), Ni 600 (c) e Ni₃Fe₁ 600 (d) em diferentes velocidades de varredura. Linhas pretas referentes a 250 mV s⁻¹, vermelhas a 100 mV s⁻¹, verdes a 50 mV s⁻¹, azuis a 25 mV s⁻¹ e rosas a 10 mV s⁻¹.

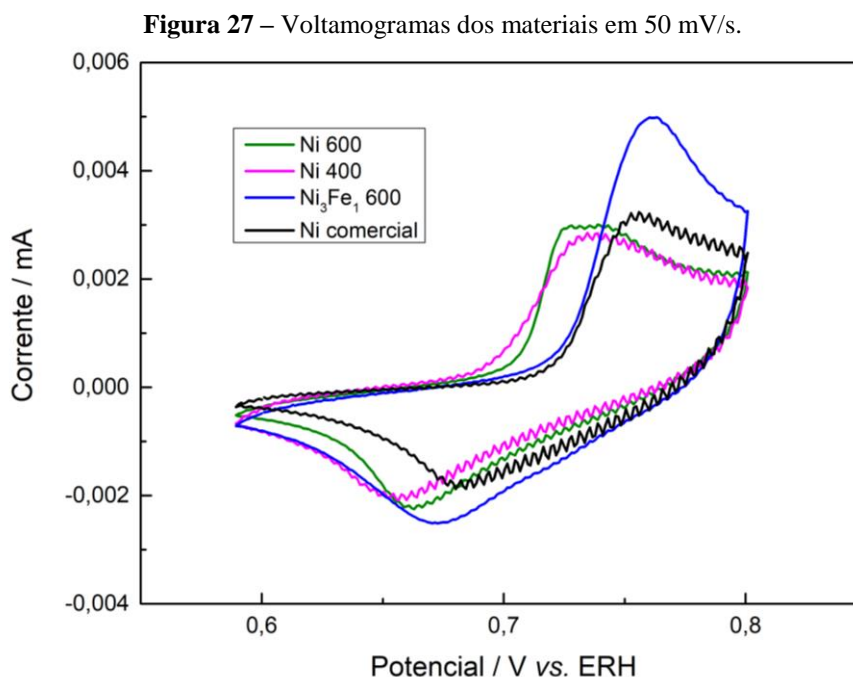


Fonte: A autora.

Na Figura 26a se observa a presença de um pico de oxidação em, aproximadamente, 0,76 V e um pico de redução em, aproximadamente, 0,68 V. Para o Ni 400 (Figura 26b), também se observa um pico de oxidação e um de redução, respectivamente, em torno de 0,74 V e 0,66 V. Já no Ni 600 (Figura 26c) se percebe dois picos de oxidação em velocidades menores que 250 mV/s, um em 0,73 V e outro em 0,75 V (aproximadamente) e um pico de redução, em torno, de 0,66 V. A presença de dois picos pode ser devido a formação de β -Ni(OH)₂ no primeiro pico, seguida pela formação de óxi-hidróxido de Ni (NiOOH) em temperaturas mais elevadas, conforme esperado em materiais com morfologia do tipo esponja, segundo Muench et al. (2013). Por fim, na Figura 26d se notam dois picos de oxidação – aproximadamente, em 0,77 V e 0,82 V – e dois picos de redução, aproximadamente, em 0,72 V e 0,68 V. Esses resultados sugerem que para esses materiais, o pico de oxidação referente ao Ni⁰/Ni²⁺ ocorre em valores entre 0,72 V e 0,75 V e o de redução Ni²⁺/Ni⁰ entre valores de 0,66 V a 0,68 V, valores condizentes com Abdallah et al. (2017) e Grdén; Alsabet; Jerkiewicz (2012). Nesse caso, pode-se inferir que o primeiro pico de oxidação do Ni₃Fe₁ 600 seja referente

a um intermediário, provavelmente o β -NiOOH dopado com Fe - de acordo com Gong; Dai (2015) - e o segundo pico ao material (2+).

Para melhor análise, na Figura 27 se observam os voltamogramas de todos os materiais juntos, na velocidade de 50 mV s^{-1} .



Fonte: A autora.

Na Figura 27 se observa que os materiais Ni 400 e Ni 600 apresentaram um deslocamento para menores valores de potencial no pico de oxidação em comparação ao Ni comercial, assim como no pico de redução. Além disso, não se percebe grande diferença de área de picos entre o Ni 400 e Ni 600, sugerindo que a temperatura de redução não influencia na área superficial eletroquimicamente ativa, ou seja, preserva a estrutura porosa conforme observado na Figura 13.

Na Tabela , foram estimadas as áreas eletroquimicamente ativas dos materiais, supondo a carga por área do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, nas diferentes velocidades de varredura.

Tabela 6 – Estimativa de área eletroquimicamente ativa dos materiais.

Velocidade de varredura (mV s^{-1})	$A \times 10^{-3} (\text{cm}^2)$			
	Ni comercial	Ni 400	Ni 600	Ni_3Fe_1 600
10	0,45	0,58	0,56	0,79
25	0,91	1,16	1,14	1,76
50	1,49	1,84	1,83	2,39
100	2,33	2,53	3,32	2,13
250	3,66	4,81	5,60	7,35

Fonte: A autora.

Na Tabela 6, pode-se notar que todos os materiais sintetizados apresentaram maiores áreas que o Ni comercial (em todas as velocidades de varredura), indicando uma maior área eletroquimicamente ativa. Essa discussão ocorre de forma qualitativa apenas, pois os materiais tiveram sua morfologia afetada durante a caracterização eletroquímica, logo, não apresentavam sua real área eletroquímica ativa. Esses resultados sugerem que os materiais porosos do tipo esponja, podem possuir maior área eletroquimicamente ativa que o Ni comercial utilizado em baterias.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho realizou-se a síntese de materiais em diferentes composições atômicas: Ni, Fe, Ni₃Fe₁, Ni₁Fe₁ e Ni₁Fe₃. Dentre esses, dois tipos apresentaram a morfologia porosa do tipo esponja e interconectada – Ni e Ni₃Fe₁, cumprindo o principal objetivo do trabalho e sugerindo que essa morfologia ocorra devido a formação da macromolécula do copolímero F127 com o níquel.

O estudo da síntese utilizando o Ni permitiu escolher a temperatura ideal para a etapa de formação da macromolécula a 80 °C. Além disso, se obteve outros dois tipos de morfologia, uma aglomerada para os materiais com maior quantidade de ferro (Fe e Ni₁Fe₃) e um aglomerado com poros, com partes do tipo esponja para o Ni₁Fe₁. Mais ainda, a síntese foi eficaz na formação de ligas com uma fase, exceto no caso do Ni₁Fe₃, comprovando que a síntese por combustão de nitratos metálicos seguida por redução térmica em ambiente de H₂ pode ser utilizada para produção de materiais monometálicos e bimetálicos. A redução térmica se mostrou eficiente em temperaturas entre 400 e 600 °C para os materiais com maior quantidade de níquel de entre 500 e 600 °C para os materiais com maior proporção de ferro.

Os materiais Ni, Ni₃Fe₁ e Ni₁Fe₁ apresentaram estrutura do tipo cúbica de face centrada, assim como o Ni padrão e os materiais Fe e Ni₁Fe₃ tinham estrutura do tipo cúbica de corpo centrado, assim como o Fe padrão.

O tamanho médio dos poros de Ni foi até 40 µm, com a presença de macroporos (maiores que 100 µm), enquanto nas ligas foi até 10 µm, sem a presença de macroporos. É importante a observação que materiais reduzidos a temperaturas mais altas (600 °C) apresentavam poros mais homogêneos.

Na caracterização eletroquímica os picos de oxidação e redução de cada material foram entre 0,72 e 0,75 V para a oxidação do Ni e 0,66 a 0,68 V para a redução do Ni⁺². Os materiais Ni 400, Ni 600 e Ni₃Fe₁ obtiveram maiores áreas eletroquimicamente ativas que o Ni comercial.

Pode-se concluir que os materiais sintetizados com maior quantidade de níquel podem ser utilizados em baterias de sódio-cloreto metálico, em menores quantidades na fabricação de baterias, aumentando a energia específica e diminuindo seu custo de produção. Para trabalhos futuros, se sugere o aprofundamento das caracterizações eletroquímicas dos materiais que obtiveram a morfologia esperada (Ni e Ni₃Fe₁), com estudos dos estados de oxidação dos elementos químicos através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Neste sentido, avaliar uma metodologia de preparo do eletrodo de trabalho, realizar

estudos em diferentes concentrações de eletrólito e avaliar a estabilidade dos eletrodos pela técnica de cronoamperometria. Mais ainda, é imprescindível a realização de ensaios em células para avaliar o desempenho e envelhecimento desses materiais quando comparados com os comercialmente utilizados, para averiguar a aplicação desses materiais nas baterias de sódio.

REFERÊNCIAS

- ABDALLAH, M. et al. Electrochemical behavior of nickel alloys and stainless steel in HNO₃ using cyclic voltammetry technique. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 8, n. 4, p. 1320–1327, 2017.
- AMARAL, S. T.; MÜLLER, I. L. Electrochemical Behaviour of Iron in NaOH 0.01 mol/L Solutions Containing Variable Amounts of Silicate. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 3, p. 214–221, 1999.
- ARMAND, M.; TARASCON, J.-M. Building better batteries. **Nature**, v. 451, n. 7179, p. 652–657, 2008.
- BENATO, R. et al. Sodium nickel chloride battery technology for large-scale stationary storage in the high voltage network. **Journal of Power Sources**, v. 293, p. 127–136, 2015.
- BUTERA, R. A.; WALDECK, D. H. X-ray Diffraction Investigation of Alloys. **Journal of Chemical Education**, v. 74, n. 1, p. 115, jan. 1997.
- CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. Materials Science & Engineering. **Computing in Science & Engineering**, 2014.
- CAMPOS, R. P.; CUEVAS, A. C.; ESPARZA MUÑOZ, R. A. **Characterization of metals and alloys**. Switzerland: Springer, 2016.
- CAVANAGH, K. et al. **Electrical Energy Storage: technology overview and applications**. Australia: [s.n.].
- CERNY, J.; MICKA, K. Voltammetric Study of an Iron Electrode in Alkaline Electrolytes. **Journal of Power Sources**, v. 25, p. 111–122, 1989.
- CORTEZ, O. A. et al. Fe-Ni Alloy Synthesis Based on Nitrates Thermal Decomposition Followed by H₂ Reduction. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 45, n. 6, p. 2033–2039, 2014.
- DUNN, B.; KAMATH, H.; TARASCON, J. M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. **Science**, v. 334, n. 6058, p. 928-930, 2011.
- DUSTMANN, C.-H. Advances in ZEBRA batteries. **Journal of Power Sources**, v. 127, p. 85–92, 2004.
- ELLIS, B. L.; NAZAR, L. F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 16, n. 4, p. 168–177, 2012.
- GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. [s.l.] books.google.com, 2012.
- GONG, M.; DAI, H. A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts. **Nano Research**, v. 8, n. 1, p. 23–39, 3 jan. 2015.

GRDEŃ, M.; ALSABET, M.; JERKIEWICZ, G. Surface science and electrochemical analysis of nickel foams. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, n. 6, p. 3012–3021, 2012.

HAWTHORNE, K. L.; WAINRIGHT, J. S.; SAVINELL, R. F. Studies of Iron-Ligand Complexes for an All-Iron Flow Battery Application. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 10, p. A1662–A1671, 23 jul. 2014.

HUESO, K. B. et al. Challenges and perspectives on high and intermediate-temperature sodium batteries. **Nano Research**, v. 10, n. 12, p. 4082–4114, 2017.

KAZMIRUK, V. (ED.). **Scanning electron microscopy**. [s.l.] InTech, 2012.

KIM, M. et al. Effects of Ni particle morphology on cell performance of Na/NiCl₂ battery. **Metals and Materials International**, v. 23, n. 6, p. 1234–1240, 2017.

LACKNER, M. **Combustion synthesis: novel routes to novel materials**. Viena: Bentham e-Books, 2010.

LARCHER, D.; TARASCON, J.-M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. **Nature Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 19–29, 2014.

LI, G. et al. Advanced intermediate temperature sodium–nickel chloride batteries with ultra-high energy density. **Nature Communications**, v. 7, p. 1–6, 11 fev. 2016.

LIANG, J. et al. In situ formation of NiO on Ni foam prepared with a novel leaven dough method as an outstanding electrocatalyst for oxygen evolution reactions. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 25, p. 9797–9806, 2016.

LIU, G.; LI, J.; CHEN, K. Combustion synthesis. In: WILEY-VCH (Ed.). . **Handbook of Combustion: Online**. [S.I]: Wiley Online Library, 2015.

LU, X. et al. Sodium-beta alumina batteries: Status and challenges. **Journal of Power Sources**, v. 62, n. 9, p. 31–36, 2010.

LUKASZEWSKI, M.; SOSZKO, M.; CZERWIŃSKI, A. Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - an overview. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 6, p. 4442–4469, 2016.

MANZONI, R.; METZGER, M.; CRUGNOLA, G. **ZEBRA electric energy storage system: from R&D to Market**. HTE-HI.TECH.EXPO. **Anais...**Milão: 2008.

MUENCH, F. et al. Electroless synthesis of nanostructured nickel and nickel–boron tubes and their performance as unsupported ethanol electrooxidation catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 222, p. 243–252, jan. 2013.

OULD AMROUCHE, S. et al. Overview of energy storage in renewable energy systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 45, p. 20914–20927, 2016.

PALIZBAN, O.; KAUHANIEMI, K. Energy storage systems in modern grids—Matrix of

technologies and applications. **Journal of Energy Storage**, v. 6, n. 2015, p. 248–259, 2016.

PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; MIMANI, T. Combustion synthesis: An update. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 6, p. 507–512, 2002.

ROUNTREE, K. J. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, p. 197–206, 2017.

SOLOVEICHIK, G. L. Battery Technologies for Large-Scale Stationary Energy Storage. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 2, n. 1, p. 503–527, 2011.

SURYANARAYANA, C., GRANT NORTON, M. **X-Ray Diffraction A practical Approach**. Nova Iorque, 1998.

YANG, Z. et al. Electrochemical Energy Storage for Green Grid. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 5, p. 3577–3613, 11 maio 2011.

ANEXOS

ANEXO A - CÁLCULO DOS ÍNDICES DE MILLER E OS PARÂMETROS DE REDE

Tabela 1.2 do SURYANARAYANA; NORTON (1998).

Material: Alumínio			Radiação: Cu K α			$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154056$	
Pico	2 θ (°)	sen ² θ	$\frac{\text{sen}^2\theta}{\text{sen}^2\theta_{\text{min}}}$	$\frac{\text{sen}^2\theta}{\text{sen}^2\theta_{\text{min}}} \times 3$	$h^2+k^2+l^2$	hkl	a (nm)
1	38,52	0,1088	1	3	3	111	0,40448
2	44,76	0,1450	1,333	3,999	4	200	0,40457
3	65,14	0,2898	2,664	7,992	8	220	0,40471
4	78,26	0,3983	3,661	10,983	11	311	0,40480
5	82,47	0,4345	3,994	11,982	12	222	0,40480
6	99,11	0,5792	5,324	15,972	16	400	0,40485
7	112,03	0,6876	6,320	18,960	19	331	0,40491
8	116,60	0,7238	6,653	19,958	20	420	0,40491
9	137,47	0,8684	7,982	23,945	24	422	0,40494

**ANEXO B – FORMAS QUADRÁTICAS DOS INDICES DE MILLER PARA SISTEMAS
CÚBICOS**

Apêndice 2 do SURYANARAYANA; NORTON (1998).

$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	Disposição espacial
1	100	P
2	110	P, I
3	111	P, F, D
4	200	P, I, F
5	210	P
6	211	P, I
8	220	P, I, F, D
9	300, 221	P
10	310	P, I
11	311	P, F, D
12	222	P, I, F
13	320	P
14	321	P, I
16	400	P, I, F, D
17	410, 322	P
18	411, 330	P, I
19	331	P, F, D
20	420	P, I, F
21	421	P
22	332	P, I
24	422	P, I, F, D
25	500, 430	P
26	510, 431	P, I
27	511, 333	P, F, D
29	520, 432	P
30	521	P, I
32	440	P, I, F, D
33	522, 441	P
34	530, 433	P, I
35	531	P, F, D
36	600, 442	P, I, F
37	610	P
38	611, 532	P, I
40	620	P, I, F, D

Onde, P = cúbico primitivo, I = cúbico de corpo centrado, F = cúbico de face centrada e D = cúbico diamante.