



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

ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS POROSOS DE
NÍQUEL PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS DE SÓDIO**

JULIA SAFRANSKI SOARES

Foz do Iguaçu
2019



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

ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS POROSOS DE
NÍQUEL PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS DE SÓDIO**

JULIA SAFRANSKI SOARES

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

Orientador: Prof. Eduardo Gonçalves Reimbrecht
Coorientador: Dr. Daniel Augusto Cantane

Foz do Iguaçu
2019

JULIA SAFRANSKI SOARES

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS POROSOS
DE NÍQUEL PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS DE SÓDIO**

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

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Reimbrecht
UNILA

Ms. Ediane Karine Scherer Isernhagen
PTI

Prof. Dr. José Ferreira da Silva Júnior
UNILA

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de _____.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tornar tudo possível.

Aos meus pais Ronaldo e Marisa, por terem me dado todo suporte para que eu chegasse até aqui e pelas tantas vezes em que acreditaram em mim, mais do que eu mesma acreditava. Aos meus irmãos João Vitor e Helena, pelo apoio e por me fazerem rir, quando tudo parece muito difícil. Muito obrigada, amo muito vocês.

Aos meus familiares por todo apoio e amor dedicado a mim. Muito obrigada!

Aos meus orientadores Eduardo Reimbrecht e Daniel Cantane, por tudo que me ensinaram, pela disponibilidade, ajuda e suporte.

Aos que já colaboraram com o projeto: Dr. Flávio Nikkuni e Prof. José Salgado. Ao técnico do DRX, Diego Galeano. E todos os integrantes do Laboratório de Baterias de Sódio do PTI.

Aos professores do curso de Engenharia de Materiais (Gislaine, José Ferreira, Rafael Mancosu, Gustavo, Liliane e Priscila). Agradeço em especial aos professores, Gislaine e José Ferreira por serem verdadeiros “pais” do curso de Engenharia de Materiais. Agradeço também a todos os professores do ILATIT, ILACVN E ILAESP que foram parte da minha trajetória acadêmica, e aos técnicos dos laboratórios de ensino da UNILA, em especial a Paula e ao Luciano.

Aos meus amigos Michele, Alef, Caroline, Briza, Bárbara, Bruno, Nathiele, Lucas, Viktor, Natan e tantos outros que foram companheiros nessa caminhada e torceram por mim. Muito obrigada! Também aos meus amigos Célia, Maristela e a todos do Espaço Ágape, gratidão por tudo.

A Fundação Parque Tecnológico Itaipu pela bolsa de iniciação tecnológica e a UNILA pela oportunidade de cursar Engenharia de Materiais.

E a todos que de alguma forma contribuíram com esse trabalho.

*Na vida, não há nada a se temer, apenas a ser
compreendido. **Marie Curie***

SOARES, Julia Safranski. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos porosos de níquel para aplicação em baterias de sódio**. 2019. 68 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método para fabricar eletrodos de níquel por sinterização de pó solto, variando os parâmetros de sinterização (temperatura, tempo e morfologia) de modo a obter eletrodos de morfologia porosa interconectada. A influência dos diferentes parâmetros de sinterização utilizados foi avaliada, por meio de cálculos de retração linear, densidade aparente e área superficial eletroquimicamente ativa, das amostras fabricadas. Além disso, as amostras também foram caracterizadas por meio de difração de raios X, microscopia ótica e voltametria cíclica. Os resultados mostraram que a sinterização de pó solto foi eficaz para fabricar eletrodos porosos, gerando materiais com alta porcentagem de porosidade geométrica, baixa densidade aparente e resistência mecânica satisfatória. As voltametrias cíclicas demonstraram que a morfologia porosa dos materiais fabricados, confere a esses, elevadas áreas eletroquimicamente ativas, tornando-os materiais com potencialidade para atuar como eletrodos em baterias de sódio, armazenando maiores quantidades de energia por grama de material ativo, utilizando menos material, reduzindo assim, o custo.

Palavras-chave: baterias de sódio, eletrodos de níquel, sinterização, parâmetros de sinterização e morfologia porosa.

SOARES, Julia Safranski. **Development and characterization of porous nickel electrodes for application in sodium batteries.** 2019. 68 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

ABSTRACT

A method to manufacture interconnected porous nickel electrodes was developed by using the loose powder sintering process. A set of sintering parameters (temperature, time and powder morphology) was evaluated. The manufactured samples were analyzed by linear shrinkage, electrochemically active surface area and apparent density. In addition, X-ray diffraction patterns and optical microscopy images were also recorded for all samples characterization. The results showed that the loose powder sintering process is effective for manufacturing electrodes with high percentage of geometric porosity, low apparent density and satisfactory mechanical resistance. Cyclic voltammograms revealed that the interconnected porous electrodes were obtained for both morphologies, making them potentially promise to act as electrodes in sodium batteries, once its specific energy was increased and thus reducing the cost.

Key words: sodium batteries, nickel electrodes, sintering, sintering parameters and porous morphology.

LISTA DE SÍMBOLOS

n	Número inteiro
λ	Comprimento de onda
d	Distância interplanar
θ	Ângulo de difração
D	Diâmetro de cristalito
k	Constante de Scherrer
β	Largura a meia altura
\emptyset	Diâmetro
\emptyset_m	Diâmetro da matriz de sinterização
h	Altura
P_g	Porosidade geométrica
r	Raio da amostra
ρ	Densidade aparente
ρ_{Ni}	Densidade teórica do níquel
q	Carga de formação de hidróxido de níquel

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
ZEBRA	<i>Zero-emission Battery Research Activity</i>
MP	Metalurgia do pó
DRX	Difração de raios X
MO	Microscopia ótica
VC	Voltametria cíclica
ASEA	Área superficial eletroquimicamente ativa
PA	Protocolo de aquecimento
TCS	Temperatura crítica de sinterização
SP	Sem peneiramento

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de uma célula de bateria ZEBRA	17
Figura 2- Esquema de funcionamento de uma célula eletroquímica de três eletrodos em que, (1) eletrodo de trabalho, (2) eletrodo auxiliar e (3) eletrodo de referência...	22
Figura 3- Fresadora de três eixos.....	24
Figura 4- Matriz de sinterização. (a) Vista lateral. (b) Vista superior	25
Figura 5- Fluxograma das etapas de fabricação das amostras	25
Figura 6- Fluxograma das etapas de fabricação das amostras sem classificação ...	26
Figura 7- (a) Balança analítica (imagem à esquerda). (b) Peneiras dispostas no agitador (imagem à direita).....	27
Figura 8- Forno tubular - Analógica AN1021.....	28
Figura 9- (a) Protocolo de aquecimento 01. (b) Protocolo de aquecimento 02.	30
Figura 10- Microscópio ótico utilizado nas análises.....	31
Figura 11- Difratômetro PANanalytical empyrean.....	32
Figura 12- (a) Amostra após o corte. (b) Eletrodo de trabalho feito a partir de amostra sinterizada.	34
Figura 13- Célula teste e seus componentes: 1- Eletrodo de referência, 2- Tubo de entrada de gás, 3- Plug conectado ao eletrodo de trabalho e 4- Plug conectado ao contra-eletrodo.	35
Figura 14- Potenciostato Iviumstat.XRe.	36
Figura 15- Efeito da temperatura de sinterização no diâmetro dos eletrodos porosos sintetizados. Variação de diâmetro (linha preta) e altura (linha verde) para as diferentes amostras.....	37
Figura 16- Retração linear em função da temperatura de sinterização para os eletrodos sintetizados.....	38
Figura 17- Variação da porosidade em função da temperatura de sinterização para as amostras de níquel.	40
Figura 18- Imagem macroscópica mostrando as vistas inferiores e superiores das amostras (a) Ni-600_f30min, (b) Ni-500_f30min	41
Figura 19- Microscopias óticas das amostras (a) Ni-700_f30min (b) Ni-650_f30min (c) Ni-600_f30min (d) Ni-500_f30min. Magnitude de 200x.....	42
Figura 20- Difração de raios x das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.	42
Figura 21- Variação da porosidade em função do tempo de sinterização	45
Figura 22- Retração linear em função do tempo de sinterização para os eletrodos sinterizados.	46
Figura 23- Microscopias óticas das amostras (a) Ni-600_f30min (b) Ni-600_f60min. Magnitude de 200x.....	46
Figura 24- Difração de raios x das amostras sinterizadas em diferentes tempos....	47
Figura 25- Microscopias óticas das amostras (a) Ni-600_f30min e (b) Ni-600_e30min. Magnitude de 200x.	49
Figura 26- Difração de raios x das amostras sinterizadas de pó de níquel esférico.50	
Figura 27- Microscopias óticas das amostras (a) Ni-600_e30min SP (b) Ni-600_e30min. Magnitude de 200x.	51
Figura 28- Microscopias óticas das amostras (a) Ni-600_f30min SP (b) Ni-600_f30min . Magnitude de 200x.	53

Figura 29- Voltamogramas cíclicos das amostras Ni-600_f60 min (linha preta) e Ni-500_f60 min (linha vermelha) em 0,5 mol L ⁻¹ de KOH, v= 10mV s ⁻¹ .	54
Figura 30- Voltamogramas cíclicos das amostras Ni-600_f60 min (linha preta) e Ni-600_f30 min (linha vermelha) em 0,5 mol L ⁻¹ de KOH, v= 10mV s ⁻¹ .	55
Figura 31- Voltamogramas cíclicos das amostras Ni-600_e30 min (linha preta) e Ni-600_f30 min (linha vermelha) em 0,5 mol L ⁻¹ de KOH, v = 10mV s ⁻¹ .	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Dimensões das matrizes de sinterização	24
Tabela 2- Variáveis de peneiramento dos pós de níquel.....	26
Tabela 3- Massa das amostras sem peneiramento.	27
Tabela 4- Massa das diferentes amostras e protocolo.....	28
Tabela 5- Protocolos de aquecimento do níquel.	29
Tabela 6- Massa dos eletrodos de trabalho.	34
Tabela 7- Medições das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas.....	38
Tabela 8- Cálculos dos parâmetros das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas.	39
Tabela 9- Tamanho médio de cristalito das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas de pó de níquel filamentar, comparadas ao pó de níquel filamentar sem tratamento.	43
Tabela 10- Medições das amostras sinterizadas em diferentes tempos.	43
Tabela 11- Cálculos dos parâmetros das amostras sinterizadas em diferentes tempos	44
Tabela 12- Tamanho médio de cristalito das amostras sinterizadas em diferentes tempos de pó de níquel filamentar, comparadas ao pó de níquel filamentar sem tratamento.	47
Tabela 13- Medições das amostras sinterizadas de pó de níquel filamentar e esférico.....	48
Tabela 14- Cálculos dos parâmetros das amostras sinterizadas de pó de níquel filamentar e esférico.	48
Tabela 15- Tamanho médio de cristalito das amostras sinterizadas de pó de níquel esférico e filamentar.	50
Tabela 16- Comparação de parâmetros para amostras de pó de níquel esférico com e sem peneiramento (SP).....	51
Tabela 17- Comparação de parâmetros para amostras de pó de níquel filamentar com e sem classificação.	52
Tabela 18- Valores da área superficial eletroquimicamente ativa para as amostras Ni-600_f60 min e Ni-500_f60min,.....	54
Tabela 19- Comparativo da área superficial eletroquimicamente ativa das amostras Ni-600_f30 min e Ni-600_f60min.....	55
Tabela 20- Comparativo da área eletroquimicamente ativa das amostras Ni-600_f30 min e Ni-600_e30min	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	JUSTIFICATIVA.....	13
2	OBJETIVOS	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA.....	15
3.1.1	Baterias	15
3.1.1.1	Baterias ZEBRA	16
3.2	MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE MATERIAIS POROSOS	18
3.2.1	Metalurgia do pó	18
3.2.1.1	<i>Sinterização</i>	18
3.2.1.2	<i>Variáveis do processo de sinterização</i>	19
3.2.2	Técnicas de fabricação de estruturas porosas metálicas	20
3.2.2.1	<i>Sinterização de pó solto</i>	20
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTERIZADOS	20
3.3.1	Difração de raios X	20
3.3.2	Microscopia ótica	21
3.4	AVALIAÇÃO DA ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA DOS MATERIAIS SINTERIZADOS	21
3.4.1	Voltametria cíclica	22
4	METODOLOGIA	24
4.1	FABRICAÇÃO DA MATRIZ DE SINTERIZAÇÃO	24
4.2	CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS AMOSTRAS	25
4.3	FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS VIA SINTERIZAÇÃO.....	28
4.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETRODOS POROSOS	30
4.4.1	Determinação da retração	30
4.4.2	Determinação da porosidade pelo método geométrico	31
4.4.3	Microscopia ótica	31
4.4.4	Difração de raios X	31
4.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	32
4.5.1	Voltametria Cíclica	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO	37
5.2	ESTUDO DO EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO	43
5.3	ESTUDO DO EFEITO DA MORFOLOGIA DO PÓ DE NÍQUEL.....	48
5.4	INFLUÊNCIA DA CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA	50

5.4.1	Comparação amostras pó de níquel esférico	50
5.4.2	Comparação amostras pó de níquel filamentar	52
5.5	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	53
5.5.1	Efeito da temperatura de sinterização	53
5.5.2	Efeito do tempo de sinterização.....	54
5.5.3	Efeito da morfologia do pó de níquel	56
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
	REFERÊNCIAS	60
	APÊNDICES	63
	APÊNDICE A – HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO PÓ DE NÍQUEL FILAMENTAR	65
	APÊNDICE B – HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO PÓ DE NÍQUEL ESFÉRICO	66

1 INTRODUÇÃO

A capacidade de produção elétrica mundial é da ordem de 20 terawatts-hora, sendo os combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) responsáveis por aproximadamente 68% da energia final consumida, enquanto que as energias provenientes de fontes renováveis (solar, vento, água, biomassa, etc.) e nuclear representam cerca de 18% e 14%, respectivamente.^[1] Tal padrão de utilização de fontes fósseis de energia tem sido amplamente discutido devido a liberação de gases na atmosfera, tal como, o dióxido de carbono. Desde o início da Revolução Industrial, a concentração média de dióxido de carbono na atmosfera aumentou em torno de 40%, sendo atualmente em torno de 400 ppm e com previsões de alcançar 650 ppm em 2100.^[2] Essa projeção é alarmante uma vez que o dióxido de carbono é um dos principais gases responsáveis pelo chamado efeito estufa - que pode gerar perturbações irreversíveis no clima e ambiente. Além disso, o crescente aumento da população mundial poderá impulsionar a demanda por energia, agravando ainda mais a problemática citada, se as fontes fósseis permanecerem como fonte principal, não somente pelos impactos ambientais, assim como pela possível escassez dessas fontes.^[3]

Devido à problemática gerada, pela massiva utilização de fontes fósseis de energia, surge a necessidade de que tecnologias mais sustentáveis para a geração de energia sejam adotadas, tais como, a energia solar, eólica e hidráulica, sem que haja prejuízo ao desenvolvimento mundial. Apesar da abundância e disponibilidade imediata, essas fontes de energia são intermitentes. Uma abordagem tecnológica para suavizar a intermitência das fontes renováveis, aumentando assim, sua confiabilidade, é a utilização de sistema de armazenamento de energia, tal como a bateria.^[4] Dentro dessa demanda, as baterias de sódio-cloreto de níquel (Na-NiCl_2) são consideradas uma das mais promissoras para aplicações estacionárias, por apresentarem na sua composição matéria-prima abundante, ser reciclável, possuírem elevada energia específica, vida prolongada, entre outros.^[5]

Mesmo sendo uma tecnologia vantajosa, ainda existem muitos desafios para o desenvolvimento de uma bateria prática de Na-NiCl_2 . A quantidade de níquel utilizado na composição do material ativo, que efetivamente é utilizado para armazenar energia é baixo (~ 20%), tal fato influencia negativamente, ao gerar

aumento de custo de produção e diminuição na energia específica (kW kg^{-1}) da bateria.^[6] Com isso, o presente trabalho tem como tema o desenvolvimento de eletrodos porosos de níquel para baterias de sódio.

1.1 JUSTIFICATIVA

A quantidade de níquel utilizada na bateria Na-NiCl₂ é bem maior do que a mostrada na teoria. Esse excesso de níquel ocorre pela necessidade de fornecer uma área superficial suficientemente elevada e manter a condutividade elétrica no interior da célula até o coletor de corrente.^[7]

Diante do problema discutido, torna-se necessário o desenvolvimento de novos cátodos para baterias de sódio-cloreto de níquel. Materiais porosos vêm sendo amplamente pesquisados em diversas áreas que vão desde nanociência, catálise, separação, energia, ciências da vida entre outras, por suas propriedades que combinam alta área de superfície, altas taxas de volume de poros, alta acessibilidade, boas propriedades de transporte de massa e alta capacidade de armazenamento.^[8] Em particular, o controle de poros dos eletrodos pode oferecer benefícios importantes, tais como, acesso do eletrólito à superfície do eletrodo, bem como a facilidade na transferência de massa através da interface eletrodo-eletrólito.^[9] Além disso, materiais porosos de elevada área superficial, em geral, utilizam menores quantidades de matéria prima na sua fabricação.^[10]

Neste contexto o trabalho se justifica por visar o desenvolvimento de um método de fabricação de eletrodo poroso de níquel por meio do processo de sinterização de pó solto. De modo aplicado, esse tipo de eletrodo pode maximizar a capacidade de armazenar energia por massa de célula de bateria de Na-NiCl₂, além de reduzir o custo de produção.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um método de fabricação de peças de níquel poroso, que possam atuar como eletrodos em baterias de sódio-cloreto de níquel. Para que tal objetivo seja atingido, tem-se como objetivos específicos:

- I) Produzir peças via sinterização;
- II) Estudo dos parâmetros de sinterização sob as características das amostras;
- III) Caracterização física das amostras;
- IV) Caracterizar eletroquimicamente as amostras que apresentarem melhores características.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo será apresentado uma introdução aos sistemas de armazenamento de energia, mais detalhadamente nas baterias, com enfoque nas baterias ZEBRA, em que serão aplicadas futuramente as amostras fabricadas. Além disso, será discutida a influência dos parâmetros de sinterização a serem utilizados e caracterização eletroquímica a qual o material será submetido.

3.1 SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Em ampla escala, a inovação energética desempenha um papel importante na redução da emissão de carbono na atmosfera e no aquecimento global. Como consequência, são necessários avanços na tecnologia de armazenamento de energia para a integração de recursos intermitentes de energia renovável nos mercados e redes de eletricidade. ^[11] Os sistemas de armazenamento de energia atuam absorvendo a energia elétrica da fonte geradora, convertendo-a em outras formas de energia para a armazenagem, tais como, energia química ou mecânica e, por fim, injetando a energia elétrica armazenada de volta no sistema quando necessário. ^[12]

Nos sistemas de armazenamento de energia do tipo eletroquímico, a energia química contida no material ativo é convertida diretamente em energia elétrica. ^[12] Como exemplo desse tipo de sistema, podem-se citar as baterias, que vem sendo aceitas como uma das maneiras mais importantes e eficientes de estabilizar redes de eletricidade. ^[13]

3.1.1 Baterias

As baterias são dispositivos nos quais a energia química se converte em energia elétrica, de modo espontâneo, sendo essas formadas por um conjunto de pilhas conectadas em série ou em paralelo. ^[14] As baterias se dividem em dois tipos: primárias e secundárias. As baterias primárias podem ser definidas como um conjunto de células que não podem ser sujeitas à inversão das reações eletrolíticas, ou seja, seus reagentes químicos não podem ser realocados nas suas posições e capacidades iniciais pela passagem de corrente elétrica no seu interior, assim, estes sistemas são aqueles que não podem ser recarregados, pois a sua energia é produzida a partir de reações eletroquímicas irreversíveis. ^[14]

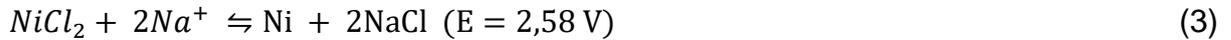
Já uma bateria secundária consiste num conjunto de geradores que utiliza as reações eletroquímicas que diferentemente dos sistemas primários são passíveis de ser eletricamente invertidas. Assim seus reagentes químicos podem ser reconvertidos até quantidades muito próximas às iniciais por intermédio da passagem de uma corrente elétrica que flui no seu interior. Por isso estas baterias podem ser recarregadas, tendo assim ciclos de vida mais longos. Nesse tipo de bateria o material ativo do eletrodo positivo é oxidado, transferindo assim elétrons que vão fluir e gerar a corrente desejada, reduzindo o eletrodo negativo. ^[14]

Dentro do contexto das baterias secundárias, algumas tecnologias se destacam, como as baterias de íons de lítio, o tipo mais comum de bateria secundária, encontradas em larga escala em eletrônicos portáteis, que possuem diversas vantagens tais como, o lítio ser um elemento metálico leve e que possui potencial redox baixo (-3,04 V vs. ERH, eletrodo reversível de hidrogênio), o que permite células com alta voltagem e alta densidade de energia. ^[15]

As baterias de íons de lítio, apesar de apresentarem vários atributos, possuem como desvantagem, o alto custo e a disponibilidade limitada de matéria prima (muitas reservas de lítio estão localizadas em áreas remotas ou politicamente instáveis). Como candidatas a utilização em média e grande escala, como dispositivo de armazenamento de energia estacionária, surgem às baterias de sódio. Tais são promissoras a tal aplicação, por serem compostas de um elemento naturalmente abundante e de baixo custo e por possuírem potencial redox favorável (-2,71 V vs. ERH, eletrodo reversível de hidrogênio). ^[11]

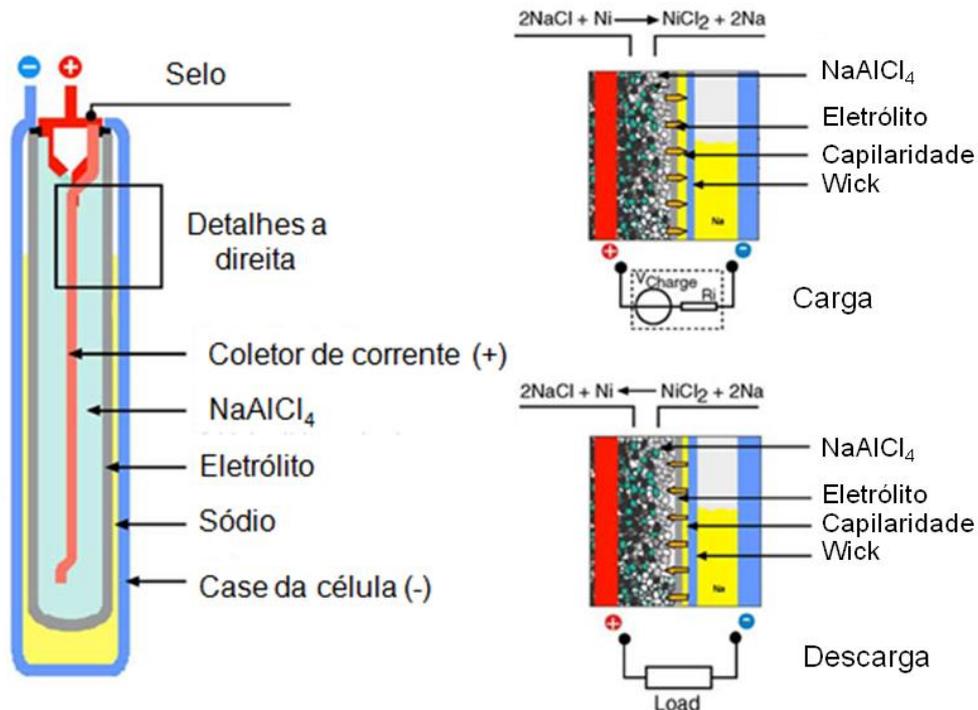
3.1.1.1 Baterias ZEBRA

As baterias ZEBRA (*ZEolite Battery Research Africa ou Zero Emission Battery Research Activity*), também chamadas de sódio-cloreto de níquel ou baterias de sódio, são baterias em que um eletrólito sólido cerâmico (β'' Al₂O₃) é utilizado para separar um ânodo de sódio fundido e um cátodo de cloreto de níquel, operando no intervalo de temperatura de 250-330 °C, com tensão de circuito aberto de 2,58 V por célula. No eletrodo de cloreto de níquel é adicionado um eletrólito fundido secundário (NaAlCl₄) para facilitar o transporte de íons de sódio. ^[4, 11,16] As semireações que ocorrem no cátodo e no anodo da bateria são mostradas nas Equações 1 e 2, respectivamente; assim como a reação global na Equação 3.



A Figura 1 mostra um esquema da célula de bateria ZEBRA.

Figura 1- Esquema de uma célula de bateria ZEBRA.



Fonte: Adaptado de Dustmann (2004).

Na Figura 1 pode-se observar os componentes de uma célula de bateria ZEBRA: o coletor de corrente (polo positivo), o eletrólito cerâmico de β'' -alumina, o eletrólito secundário de NaAlCl_4 e o case da célula (polo negativo).

Durante a descarga, o sódio metálico (ânodo) é oxidado na interface sódio / β'' - Al_2O_3 para formar íons sódio. Os íons de Na^+ são transportados através do tubo de β'' - Al_2O_3 , bem como pelo eletrólito secundário fundido, e reagem com o cloreto de níquel no cátodo. O cloreto de níquel é então reduzido para níquel metálico. Durante a carga, essas reações são revertidas.^[4]

A Figura 1 e a equação 1 mostram o funcionamento do níquel como material ativo da bateria, em que a razão estequiométrica Ni / NaCl é de 0,5. Nas baterias convencionais essa razão é de cerca de 1,8, o que é mais de três vezes a razão estequiométrica.^[7] Isso ocorre porque o excesso de níquel é necessário para

fornecer uma superfície suficiente para as reações eletroquímicas e para manter a condução eletrônica no interior da célula.^[8] Logo, se faz necessário otimizar o processo de produção do eletrodo positivo, ou seja, obter um material de elevada área superficial com estrutura capaz de manter o contato elétrico da fase metálica durante os ciclos de carga/descarga.^[9] Assim, a utilização de eletrodos porosos com estrutura interconectada parece ser uma proposta promissora.

3.2 MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE MATERIAIS POROSOS

Nos últimos anos, estratégias para preparação de materiais porosos tornaram-se alvo de pesquisa.^[17] Dentre as tecnologias básicas pesquisadas, há métodos como a modelagem de surfactante, em que agregados moleculares de surfactante são empregados como agentes direcionadores de estrutura para formar estruturas porosas.^[17] Nas tecnologias químicas em que o procedimento se baseia em processos químicos, há métodos tais como: modelação em emulsão e separação de fases, tal tecnologia pode ainda, estar relacionada com métodos de replicação.^[17] Nos métodos da tecnologia físico-química, em que os procedimentos utilizam um processo químico seguido de um processo físico, ou vice-versa, um sistema obtido após uma reação química pode ser exposto a uma etapa física, tal como uma mistura física, que pode ser sinterização mecânica.^[17]

3.2.1 Metalurgia do pó

A metalurgia do pó (MP), método que consiste no aquecimento do pó metálico em temperaturas elevadas, porém abaixo do ponto de fusão deste, em condições controladas de tempo, temperatura e atmosfera de fabricação, é uma técnica promissora na fabricação de elementos porosos, por permitir maior controle da microestrutura, da porosidade e ser economicamente viável devido ao baixo consumo de material e energia de transformação.^[18] A MP é constituída de três passos básicos: produção do pó, compactação do pó e sinterização, sendo essa a etapa mais importante.

3.2.1.1 Sinterização

A sinterização pode ser considerada o processo pelo qual um conjunto de partículas, compactadas sob pressão ou simplesmente confinadas em um recipiente, se ligam quimicamente em um corpo coerente sob a influência de

uma temperatura elevada. A temperatura geralmente está abaixo do ponto de fusão do constituinte principal. A força motriz para a sinterização em estado sólido é o excesso de energia livre de superfície. [19]

O processo de sinterização pode ser fenomenologicamente dividido em três etapas. O estágio inicial deste processo é o transporte de material, que ocorre por fluxo de difusão, que faz crescer o contato entre as partículas, resultando em uma ligação inicial entre elas, formando então “necks”. Devido à formação dos “necks”, a estrutura tem, nessa etapa, como característica poros interligados entre si e que estes quando ligados a superfície, confere ao elemento sinterizado uma elevada superfície específica. [20] No estágio intermediário da sinterização, as partículas começam a perder a identidade devido ao crescimento de grão, e como a estrutura possui alta porcentagem de porosidade aberta e intercomunicante (gerada no estágio inicial), a maior retração ocorre neste estágio, pelo início da difusão volumétrica que aumenta conforme a temperatura. No estágio final da sinterização ocorre a esferoidização dos poros e a densidade do material se aproxima da teórica. [21]

3.2.1.2 Variáveis do processo de sinterização

Os fatores mais importantes envolvidos durante o processo de sinterização são a temperatura, tempo e atmosfera do forno. A temperatura de sinterização é diretamente proporcional à taxa e magnitude de todas as alterações que ocorrem durante a sinterização. O tempo influencia no grau de sinterização. A atmosfera fornece proteção contra a oxidação e re-oxidação dos pós de metal sinterizado, dentre as atmosferas de sinterização existentes, as redutoras são as mais utilizadas, tendo o gás hidrogênio como excelente gás redutor. [19]

Outro importante fator no processo de sinterização é a distribuição de tamanho de partícula. Esse parâmetro influencia no grau de empacotamento alcançado pelo pó, sendo o empacotamento a relação entre o volume real das partículas e o volume ocupado pelas mesmas em um determinado arranjo. O empacotamento influi na retração durante a sinterização e depende do tamanho e forma das partículas. Para obter-se alto empacotamento é necessário selecionar um pó metálico que tenha distribuição de tamanho de partícula largo, de modo que partículas de tamanho menor ocupem os espaços intersticiais das partículas

maiores, sem forçar a separação destas. [21]

3.2.2 Técnicas de fabricação de estruturas porosas metálicas

Existem muitas maneiras diferentes de produzir metais porosos e espumas metálicas e esses métodos são geralmente classificados em quatro tipos diferentes de produção, usando metais líquidos, metais em pó, vapor de metal ou íons metálicos. Dentre os métodos que empregam metais em pó, a sinterização de pó solto se destaca, produzindo peças altamente porosas. [23]

3.2.2.1 Sinterização de pó solto

Este método é amplamente utilizado para a fabricação de peças altamente porosas como filtros. Além disso, a sinterização solta também é utilizada para fabricar níquel poroso, utilizado no preparo de eletrodos para baterias alcalinas. [22] Neste processo, basicamente, o pó de metal é derramado ou vibrado em um molde que é então aquecido até a temperatura de sinterização em uma atmosfera apropriada, a porosidade dos componentes fabricados é simplesmente derivada do preenchimento incompleto do espaço de pós derramados e sinterizados em uma matriz. [19,23]

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTERIZADOS

A morfologia/estrutura dos materiais fabricados pelo processo de sinterização será avaliada em função dos parâmetros de sinterização, observando as características físicas das amostras por difração de raios X (DRX) e análise de imagens por microscopia ótica (MO).

3.3.1 Difração de raios X

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 4), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) [24].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

Sendo, n um número inteiro, λ o comprimento de onda dos raios X incidentes, d a distância interplanar, e θ o ângulo de difração.

Utilizando-se dados obtidos com a difração de raios X (largura à meia altura dos picos dos difratogramas), pode-se calcular o tamanho médio de cristalito do material, ao introduzir tal dado na equação de Scherrer (5):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

Em que D representa o tamanho médio do cristalito, K é uma constante cujo valor depende da forma da partícula (sendo igual a 0,9 para partículas aproximadamente esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$, valor referente à radiação característica principal emitida pelo cobre), θ é a metade do ângulo de difração ou ângulo de Bragg e β é a contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura a meia-altura do pico de difração correspondente em radianos. ^[25]

3.3.2 Microscopia ótica

A microscopia ótica (MO) é uma técnica em que uma fonte de luz é concentrada por um sistema de lentes condensadoras sobre uma amostra montada sobre uma lâmina. O feixe luminoso incide sob a amostra e é captado por uma lente objetiva que produz uma primeira imagem ampliada do objeto, que será em seguida captada pela lente ocular que projetará a imagem final na retina do observador. ^[26]

O aumento final é o resultado da multiplicação do aumento dado pela lente objetiva pelo aumento da lente ocular. Como existem várias lentes objetivas num mesmo microscópio, uma grande variedade de aumentos pode ser facilmente atingida. Assim, se utilizamos uma objetiva de 20x e uma ocular de 10x, o aumento final (também chamado de magnitude) será de 200x ($10 \times 20 = 200$). ^[26]

Com o avanço da tecnologia, a imagem final pode ser capturada por uma câmara fotográfica, de vídeo ou ainda por um sistema de computação, facilitando o tratamento e análise de imagens.

3.4 AVALIAÇÃO DA ÁREA ELETROQUIMICAMENTE ATIVA DOS MATERIAIS SINTERIZADOS

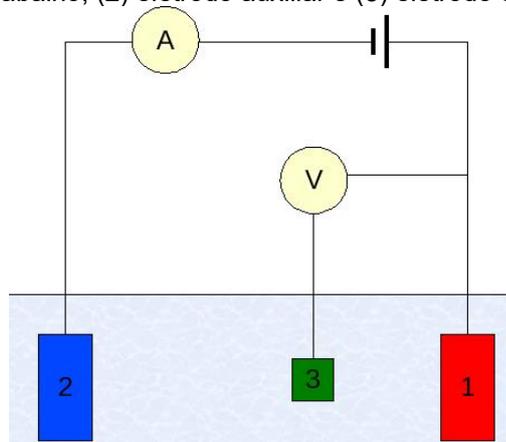
Tendo em vista o objetivo de obter um material de elevada área superficial, mas com boa condutividade eletrônica, que seja aplicável como eletrodo de baterias ZEBRA, é importante avaliar a área superficial eletroquimicamente ativa destes materiais, tal pode ser determinada via a técnica de voltametria cíclica.

3.4.1 Voltametria cíclica

A voltametria (VC) consiste em, a partir de um potencial inicial, variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura constante até um potencial catódico final e então retornar, à mesma velocidade, ao valor inicial. ^[27] A resposta do sistema ao intervalo de potencial é uma curva de intensidade de corrente (I) versus potencial aplicado (E). Quando o varrimento do potencial é efetuado de um potencial inicial (E_i) até um potencial final (E_f), regressando ao potencial inicial obtém-se uma curva I vs. E designada por voltamograma cíclico. ^[28]

A voltametria cíclica pode ser aplicada em uma célula eletroquímica de dois ou três eletrodos. Uma célula de três eletrodos (mais comumente utilizada) é composta de: um eletrodo de referência, um contra eletrodo e um eletrodo de trabalho; além de um eletrólito. Um eletrodo de referência é um tipo de eletrodo que mantém um potencial constante em relação ao qual o potencial de outra meia-pilha pode ser medido. Alguns exemplos de eletrodos de referência são os de prata – cloreto de prata ($Ag/AgCl$) e o de Calomelano Saturado. O contra eletrodo, ou eletrodo auxiliar, é utilizado para impedir a passagem de corrente pelo eletrodo de referência e é utilizado juntamente a um eletrólito suporte para proporcionar um meio condutor. O eletrodo de trabalho é o eletrodo sob o qual é aplicado o potencial. ^[27] A Figura 2 mostra o esquema de funcionamento de uma célula eletroquímica de três eletrodos.

Figura 2- Esquema de funcionamento de uma célula eletroquímica de três eletrodos em que, (1) eletrodo de trabalho, (2) eletrodo auxiliar e (3) eletrodo de referência.



Fonte: (TICIANELLI, GONZALEZ, 2013)

A área superficial eletroquimicamente ativa (ASEA) de um material é definida como a área acessível ao eletrólito em que pode ocorrer à transferência de

elétrons.^[29] A área ativa de materiais de níquel que possuem uma superfície estendida, pode ser determinada utilizando-se a carga de formação de α -Ni(OH)₂, ao aceitar que a densidade de carga associada à formação de uma monocamada de α -Ni(OH)₂ é $q_{\text{Ni(OH)}_2} = 514 \mu\text{C cm}^{-2}$. A densidade de carga associada a formação de α -Ni(OH)₂, pode ser determinada via voltametria cíclica, com o quociente da área do pico de oxidação (formação de α -Ni(OH)₂) pela taxa de varredura utilizada durante o teste.^[29]

4 METODOLOGIA

4.1 FABRICAÇÃO DA MATRIZ DE SINTERIZAÇÃO

O material escolhido para ser utilizado como matriz de sinterização, nos procedimentos subsequentes, foi o grafite por, segundo a literatura, ^[30] possuir baixa interação com o níquel na temperatura de sinterização. Um tarugo de grafite de forma cilíndrica de 30 cm de altura e de 6 cm de diâmetro foi usinado por meio de fresadora de três eixos, conforme equipamento mostrado na Figura 3. As dimensões do furo foram calculadas a partir de dados de retração do pó a ser utilizado. A Tabela 1 apresenta as dimensões e volume da matriz fabricada.

Tabela 1- Dimensões das matrizes de sinterização

Diâmetro do furo (cm)	Altura do furo (cm)	Volume (cm³)
2,80	0,45	2,77

Fonte: A autora.

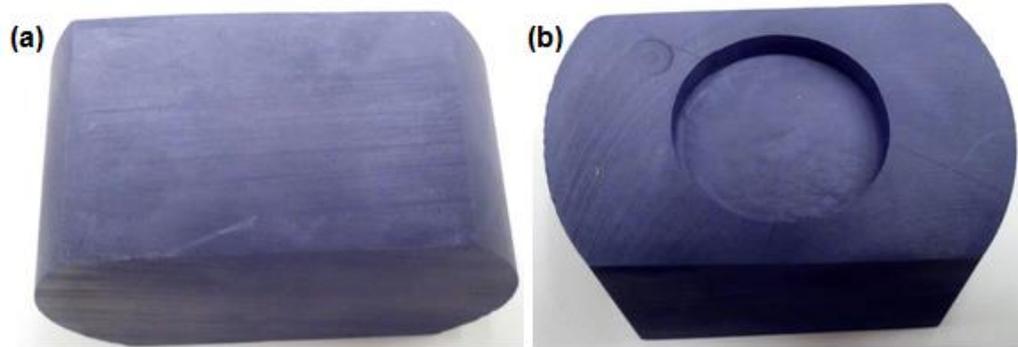
Figura 3- Fresadora de três eixos.



Fonte: A autora

A Figura 4 mostra a matriz de sinterização de grafite após a fabricação.

Figura 4- Matriz de sinterização. (a) Vista lateral. (b) Vista superior



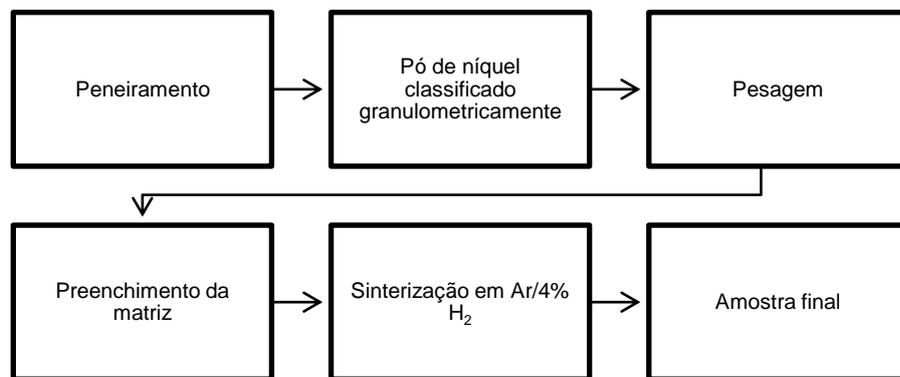
Fonte: A autora

4.2 CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS AMOSTRAS

Diferentes amostras foram fabricadas utilizando pó de níquel com morfologia esférica (SIGMA-ALDRICH) ou filamentar (NOVAMET), utilizando diferentes tamanhos de partícula.

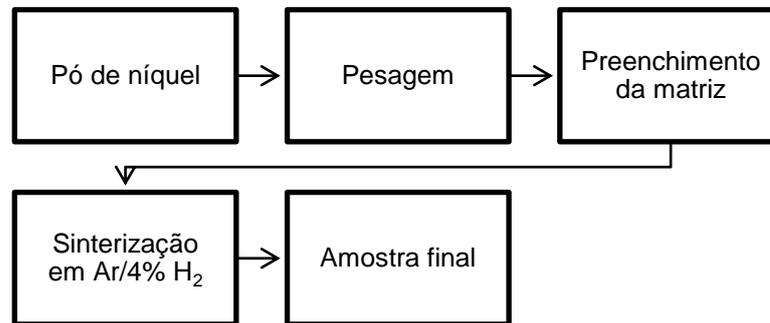
Com o intuito de analisar a influência da distribuição de tamanho de partícula e da morfologia do pó em função da temperatura e tempo de fabricação, amostras com diferentes distribuições de tamanho de partícula foram preparadas. As etapas envolvidas estão mostradas no fluxograma (Figura 5).

Figura 5- Fluxograma das etapas de fabricação das amostras



Fonte: A autora

Amostras utilizando o pó metálico sem prévio ensaio de classificação granulométrica foram também preparadas para fins de comparação, conforme etapas do fluxograma mostrado na Figura 6.

Figura 6- Fluxograma das etapas de fabricação das amostras sem classificação

Fonte: A autora

Os diferentes parâmetros de fabricação (tempo, temperatura, morfologia e tamanho) foram avaliados em função do empacotamento, retração linear e porosidade geométrica das amostras obtidas.

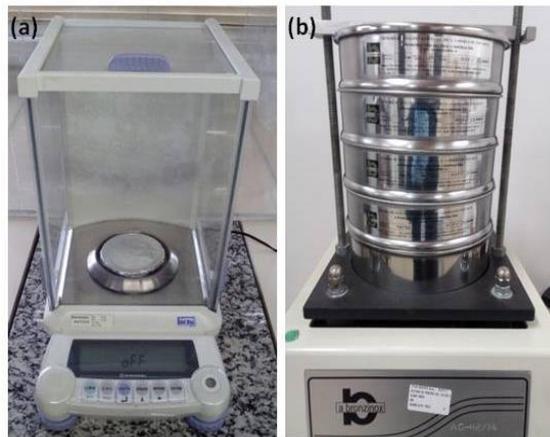
Os ensaios realizados de classificação granulométrica por peneiramento para ambas as morfologias dos pós metálicos estão descritas a seguir. Primeiramente, uma quantidade de pó foi pesada com o auxílio de balança analítica e reservada. Foram então selecionadas as peneiras a serem utilizadas, levando em consideração dados técnicos do pó, tal como, o tamanho de partícula. Peneiras com abertura de tela de 53, 45, 38, 35 μm foram utilizadas. A Tabela 2 mostra as variáveis utilizadas nos ensaios de peneiramento.

Tabela 2- Variáveis de peneiramento dos pós de níquel

Massa de pó por ensaio (g)	Peneiras (abertura μm)	Tempo (min)	Frequência (u.f.)
25	53, 45, 38, 35	10 min	4

O pó previamente pesado foi colocado sobre a primeira peneira do conjunto selecionado, tal então foi levado a um agitador de peneiras. O conjunto foi preso ao agitador com o auxílio de uma barra metálica que foi comprimida ao conjunto pela ação de roscas. Foram então ajustadas as variáveis: tempo de peneiramento e frequência de agitação no controlador do agitador, anteriormente ao início do peneiramento. Após o fim do peneiramento, as peneiras contendo o pó foram pesadas com auxílio de balança semi analítica e histogramas com a distribuição massa/tamanho foram obtidos, tais são apresentados no apêndice deste trabalho. A Figura 7 mostra a balança analítica utilizada e as peneiras dispostas no agitador.

Figura 7-(a) Balança analítica (imagem à esquerda). (b) Peneiras dispostas no agitador (imagem à direita).



Fonte: A autora

A quantidade de massa preenchida dentro da matriz foi controlada por meio de balança analítica. A massa de cada pó, a ser utilizada na fabricação das amostras, foi estipulada de modo a preencher totalmente o volume do cadinho (peça de grafite). Para as amostras de níquel filamentar, utilizou-se aproximadamente 4,00 g de pó de níquel para preencher o cadinho. Já para as amostras de níquel esférico, utilizou-se aproximadamente 2,45 g de pó de níquel para preencher o cadinho. A Tabela 3 mostra a massa utilizada para cada morfologia sem o processo de peneiramento.

Tabela 3- Massa das amostras sem peneiramento.

Morfologia	Massa (g)
Esférico	2,5102
Filamentar	4,0216

Fonte: A autora

Para cada fabricação, o pó foi vertido na matriz com o auxílio de espátula e, uniformizado na mesma, por meio de impactos aplicados perpendicularmente e paralelamente à superfície da matriz, ou seja, sem contado direto com o pó. Terminado o preenchimento, o cadinho contendo o pó de níquel foi levado ao forno tubular para o processo de sinterização. Em particular, os pós metálicos provenientes do processo de peneiramento apresentaram distribuição de tamanho de partícula entre de 53 e 45 μm . A Tabela 4 mostra a massa utilizada para a fabricação das diferentes amostras após o peneiramento, juntamente com o seu respectivo protocolo.

Tabela 4- Massa das diferentes amostras e protocolo

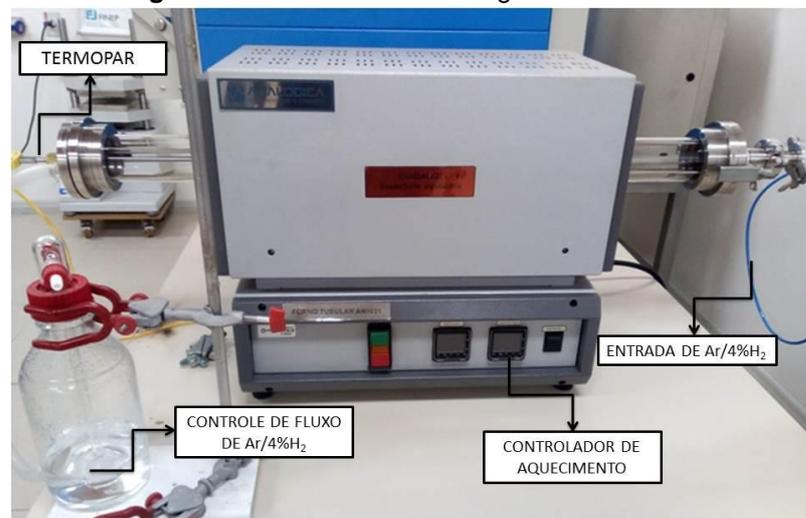
Nome	Morfologia	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Massa (g)
Ni-500_f30min	Filamentar	500	30	4,0200
Ni-550_f30min	Filamentar	550	30	3,9928
Ni-600_f30min	Filamentar	600	30	3,9966
Ni-650_f30min	Filamentar	650	30	3,9797
Ni-700_f30min	Filamentar	700	30	3,9908
Ni-500_f60min	Filamentar	500	60	3,9898
Ni-600_f60min	Filamentar	600	60	3,9846
Ni-650_f60min	Filamentar	650	60	3,9945
Ni-500_e30min	Esférico	500	30	2,4562
Ni-600_e30min	Esférico	600	30	2,4470
Ni500_e60min	Esférico	500	60	2,4900

Fonte: A autora

Foram utilizadas frações de pó com estreita faixa de distribuição de tamanho, com intuito de prejudicar o empacotamento das partículas, gerando assim, maiores vazios e, possivelmente, amostras mais porosas após a sinterização.

4.3 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS VIA SINTERIZAÇÃO.

As amostras de pó de níquel esférico e filamentar foram sinterizadas por meio do mesmo protocolo de aquecimento (PA), em forno tubular (ANALÓGICA – AN1031), conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8- Forno tubular - Analógica AN1021.

Fonte: A autora

Um fluxo de atmosfera redutora (4% H₂ em argônio, 4%H₂/Ar) foi utilizado dentro do forno durante todo o processo. O PA contém a etapa de pré-tratamento, seguido do aquecimento até a temperatura crítica de sinterização. A etapa de pré-tratamento consiste na limpeza e pré-aquecimento da amostra. Na limpeza, as amostras foram mantidas em temperatura ambiente por 30 minutos sob fluxo da atmosfera redutora. Esse procedimento tem como objetivo remover os gases residuais presentes dentro do tubo do forno. Por fim, iniciou-se o pré-aquecimento, partindo da temperatura ambiente até a temperatura de 100 °C, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e permanecendo no patamar por 30 minutos. É importante salientar que se adotou o pré-aquecimento a fim de remover umidade do pó de níquel.

Finalizado o tempo requerido pelo pré-aquecimento, iniciou-se o aquecimento até a temperatura crítica de sinterização (TCS). As amostras foram aquecidas, partindo da temperatura de 100 °C, (anteriormente alcançado) até a TCS, respeitando a taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, e, após atingir a TCS, a amostra foi mantida no patamar por 30 min. Terminado o PA, a amostra foi naturalmente resfriada até a temperatura ambiente em atmosfera redutora (fluxo de gás, Ar/4%H₂).

Os diferentes tempos de permanência no patamar de sinterização, com suas respectivas TCS, são mostrados na Tabela 5. Os parâmetros foram variados visando avaliar os efeitos desses sobre as características mecânicas e eletroquímicas das amostras.

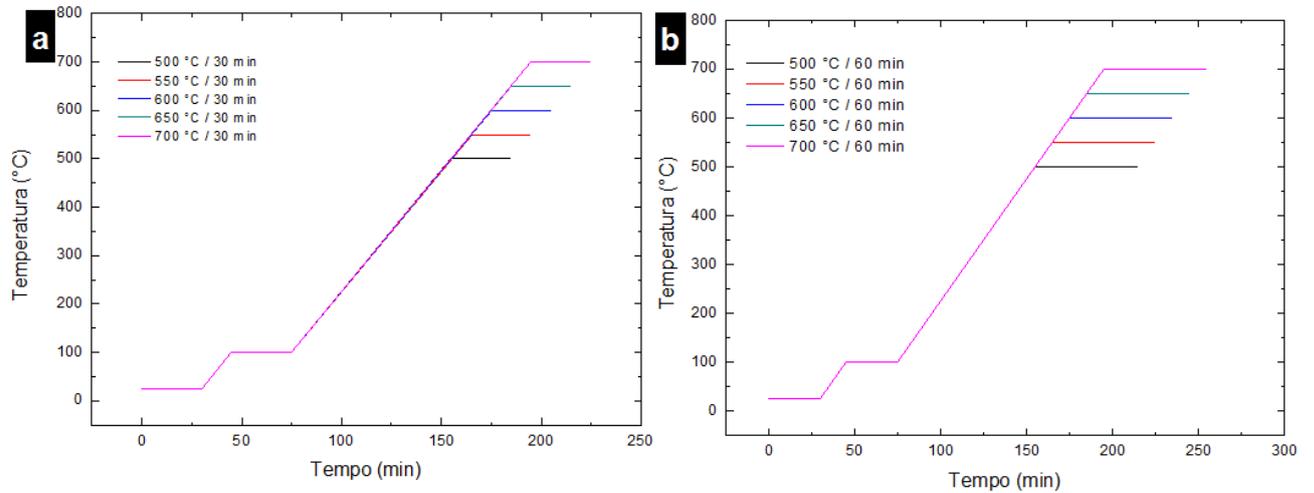
Tabela 5- Protocolos de aquecimento do níquel.

Programação	Pré-tratamento	Temperatura	Tempo
PA 01	30 min Ar/ 4%H ₂ + 30 min 100°C	500, 550, 600, 650, 700 °C	30 min
PA 02	30 min Ar/ 4%H ₂ + 30 min 100°C	500, 550, 600, 650 °C	60 min

Fonte: A autora

O cadinho contendo a massa de pó pesada foi levado até o forno tubular e centralizada nesse, a fim de evitar irregularidade na sinterização. Fechado o forno, iniciou-se a programação escolhida para a amostra empregando o protocolo descrito, ou seja, o pré-tratamento, seguido do aquecimento até a TCS (taxa de aquecimento de 5 °C / min e fluxo de atmosfera redutora). Os protocolos de aquecimento podem ser visualizados na Figura 9.

Figura 9- (a) Protocolo de aquecimento 01. (b) Protocolo de aquecimento 02.



Fonte: A autora

Após a sinterização, o forno foi desligado e a amostra resfriada naturalmente até a temperatura ambiente em atmosfera redutora (fluxo de gás, Ar/4%H₂).

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETRODOS POROSOS

A retração linear e porosidade geométrica foram determinadas para todas as amostras. Essas grandezas foram utilizadas para definir, quais condições de fabricação resultavam em amostras mais adequadas à futura aplicação, ou seja, as que possuísem maior porosidade, menor retração e resistência mecânica satisfatória. A avaliação da resistência mecânica foi realizada de forma qualitativa, observando-se a resistência apresentada durante o manuseio das amostras. Além disso, foram realizadas análises por microscopia ótica e difração de raios x, como complemento a caracterização morfológica e estrutural das amostras fabricadas.

4.4.1 Determinação da retração

A influência das condições de sinterização das amostras na retração linear foi avaliada, para isso realizou-se medições de diâmetro (\emptyset) perpendiculares entre si. O cálculo da retração foi realizado utilizando-se a Equação 6, em que \emptyset_m é o diâmetro da matriz ($\emptyset_m = 2,80 \text{ cm}$) e $\emptyset_{\text{médio}}$ é a média das medições de diâmetro.

$$Rl = \left(\frac{D - \emptyset_{\text{médio}}}{D} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

4.4.2 Determinação da porosidade pelo método geométrico

A porosidade das amostras fabricadas foi determinada utilizando-se a técnica geométrica, nessa mede-se a massa m , altura h e utiliza-se o diâmetro médio $\varnothing_{\text{médio}}$. Com os dados obtidos, calcula-se a porosidade geométrica (P_g) segundo as Equações 7 e 8, onde r é igual a metade de $\varnothing_{\text{médio}}$, ρ representa a densidade aparente (g/cm^3) e ρ_{Ni} a densidade teórica do níquel ($\rho_{\text{Ni}} = 8,91 \text{ g/cm}^3$).

$$P_g = 100. \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{Ni}}} \right) \quad (7)$$

$$\rho = \frac{m}{\pi.r^2.h} \quad (8)$$

4.4.3 Microscopia ótica

Com intenção de identificar a morfologia dos materiais após o processo de sinterização, realizou-se análise por meio de microscopia ótica. As amostras foram observadas com o auxílio de microscópio ótico da marca Laborama em diferentes magnitudes. Com auxílio de câmera acoplada ao microscópio, conectada a um computador, foi possível obter imagens das amostras, utilizando-se o software TS View. Na Figura 10, pode-se observar o microscópio utilizado nas análises.

Figura 10- Microscópio ótico utilizado nas análises.



Fonte: A autora

4.4.4 Difração de raios X

As amostras fabricadas foram submetidas à ensaio de difração de

raios X (DRX). Para a obtenção dos padrões de DRX, foi utilizado o difratômetro PANanalytical empyrean, com fonte de Cu, operando com 40 kV de potencial e 40 mA de corrente. O difratômetro utilizado é mostrado na Figura 11.

Figura 11- Difratômetro PANanalytical empyrean.



Fonte: A autora

Com os dados retirados dos difratogramas obtidos nas medições, calculou-se o tamanho médio de cristalito das amostras por meio da equação de Scherrer.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Levando em consideração a aplicação dos materiais fabricados em baterias de sódio, realizou-se a caracterização eletroquímica por meio de voltametria cíclica para determinar a área superficial eletroquimicamente ativa.

4.5.1 Voltametria Cíclica

4.5.1.1 *Fabricação dos componentes da célula eletroquímica de três eletrodos.*

Para a realização dos ensaios por voltametria cíclica e obtenção da área superficial eletroquimicamente ativa, foi necessário confeccionar os componentes da célula eletroquímica.

- Eletrodo de referência de hidrogênio

Para a fabricação do eletrodo de referência reversível de hidrogênio, prendeu-se um fio de platina a uma pipeta de pasteur com resina epóxi, de modo que a resina vedasse a abertura superior da pipeta de pasteur. Após a secagem da resina, testou-se vazamentos por meio da adição de líquido pela abertura superior da pipeta. Por fim, um plug metálico foi soldado ao fio de platina e eletricamente isolado com fita termo retrátil. O eletrodo foi preenchido com solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH para a geração de hidrogênio por meio da eletrólise da água.

Para gerar H_2 pela eletrólise da água no eletrodo fabricado, esse foi colocado em um béquer contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH (eletrólito suporte), juntamente com um fio de platina (contra-eletrodo). O eletrodo foi conectado ao polo negativo da fonte e o fio de platina ao polo positivo. Em seguida, foi aplicado um potencial superior a $1,23 \text{ V}$ (potencial em que ocorre a dissociação da molécula de água) sobre o sistema e aguardou-se a formação de hidrogênio no interior da pipeta. Após pronto (com hidrogênio em seu interior) o eletrodo foi mantido com a abertura inferior imersa na solução de KOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (para evitar o escape do hidrogênio e a permeação de outros gases em seu interior), até ser colocado na célula eletroquímica de teste.

- Fabricação do contra-eletrodo de níquel

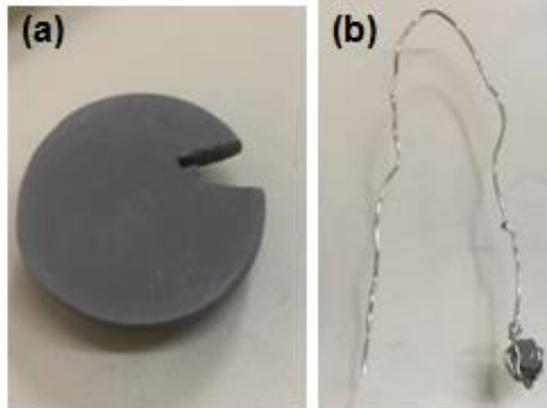
Um contra-eletrodo de níquel de elevada área superficial foi fabricado a partir do pó de níquel com morfologia filamentar. Pesou-se aproximadamente 15 g de pó de níquel que foi transferido para a matriz de grafite. Após isso, a matriz foi levada ao forno tubular para realizar a sinterização, sob atmosfera redutora (4% de H_2 em Ar) utilizando o PA 01. Com o término da sinterização e após o resfriamento natural do forno, o contra-eletrodo foi conectado a um fio de níquel e montado na célula eletroquímica.

- Preparo dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalhos das diferentes amostras sinterizadas foram cortados com o auxílio de arco de serra e, então, conectados a um fio de níquel para o contato elétrico. A Figura 12 apresenta uma amostra após o corte e um

eletrodo fabricado a partir da mesma.

Figura 12- (a) Amostra após o corte. (b) Eletrodo de trabalho feito a partir de amostra sinterizada.



Fonte: A autora

A Tabela 6 mostra as massas dos eletrodos de trabalho fabricados a partir das amostras sinterizadas.

Tabela 6- Massa dos eletrodos de trabalho.

Amostras	Massa (g)
Ni-600_f60min	0,2290
Ni-600_f30min	0,2635
Ni-500_f60min	0,1389
Ni-600_e30min	0,0808
Ni-500_e60min	0,1164

Fonte: A autora

As amostras sinterizadas, tanto com o pó de níquel filamentar, quanto com o pó de níquel esférico, a 500° C por 30 min deformaram muito durante o corte por isso não foram preparadas para serem testadas eletroquimicamente.

4.5.1.2 Voltametria cíclica das amostras sinterizadas

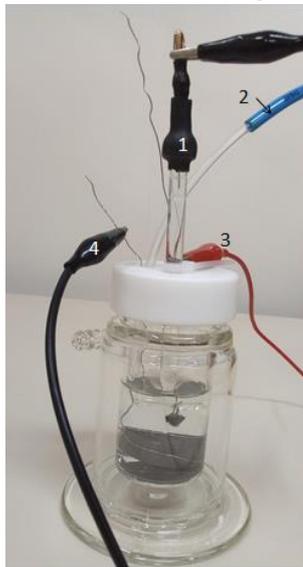
Para a realização de voltametria cíclica é necessário um meio eletrolítico, na literatura os eletrólitos mais utilizados, ao se trabalhar com níquel são soluções alcalinas, principalmente de hidróxido de sódio e de potássio. ^[29,31] Foi então preparada uma solução de KOH 0,5 mol L⁻¹ a fim de servir de meio eletrolítico.

O sistema para voltametria foi então montado, tal foi composto: pelo eletrodo de referência de hidrogênio fabricado anteriormente, contra-eletrodo de níquel também fabricado anteriormente e como eletrodo de trabalho foi utilizado às

amostras sinterizadas, sob as quais se intencionava medir a área ativa.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em célula de vidro com tampa de Teflon. Os eletrodos foram fixados na tampa de teflon e mergulhados na solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. A célula continha um sistema para a passagem do gás inerte. O eletrólito foi impregnado no eletrodo de trabalho em condição de vácuo. A célula eletroquímica utilizada, juntamente com os eletrodos, é mostrada na Figura 13.

Figura 13- Célula teste e seus componentes: 1- Eletrodo de referência, 2- Tubo de entrada de gás, 3- Plug conectado ao eletrodo de trabalho e 4- Plug conectado ao contra-eletrodo.



Fonte: A autora.

O gás argônio foi então borbulhado na solução a ser utilizada por 30 minutos antes do início dos testes, a fim de desaerar o eletrólito. Feito isso, o sistema teste teve seus eletrodos ligados aos fios correspondentes do potenciostato da marca Ivium modelo Iviumstat XRe, aparelho utilizado para realizar o teste.

Com o auxílio do software Ivium Soft iniciou-se o teste. Este se desenvolveu nas velocidades de varredura de 10 e 5 mV s^{-1} . A área eletroquimicamente ativa foi calculada com o método da superfície de oxidação, considerando-se a carga de formação de uma monocamada de NiOH_2 ($q_{\text{NiOH}_2} = 514 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$). A Figura 14 apresenta o Potenciostato Iviumstat XR e utilizado durante os testes eletroquímicos.

Figura 14- Potenciostato Iviumstat.XRe.



Fonte: A autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

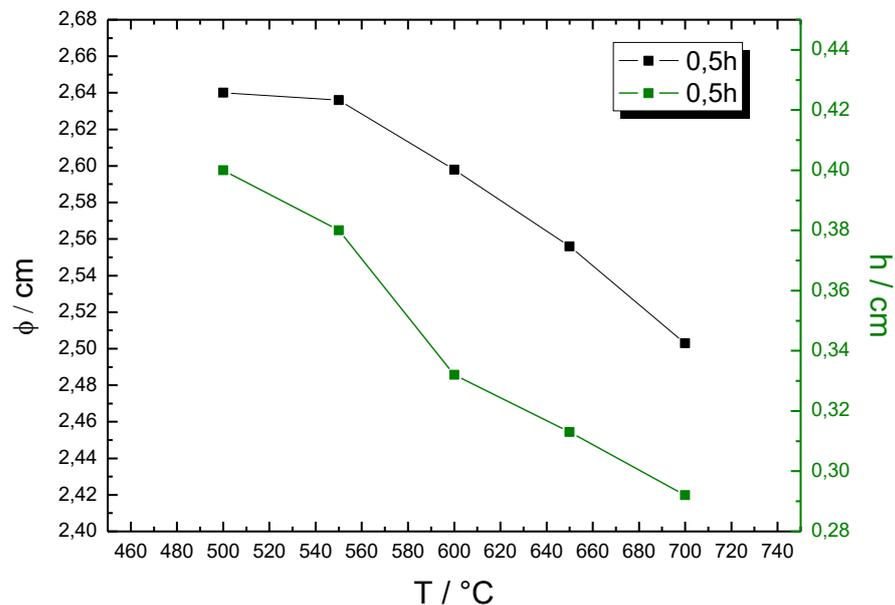
Este capítulo descreve a influência dos diferentes parâmetros de sinterização nas amostras fabricadas, a caracterização física e eletroquímica dessas e a discussão de tais resultados.

5.1 ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

Sendo a temperatura uma das mais importantes variáveis no processo de sinterização [19], foi inicialmente realizado estudo utilizando-se cinco diferentes TCS na fabricação das amostras; a fim de avaliar a influência de tal parâmetro, nas características mostradas pelas amostras ao fim do procedimento.

Em posse de dados obtidos após medições nas amostras fabricadas (mostrados na Tabela 7), plotou-se gráfico de variação de diâmetro (ϕ) e altura (h) em função da temperatura (Figura 15).

Figura 15- Efeito da temperatura de sinterização no diâmetro dos eletrodos porosos sintetizados. Variação de diâmetro (linha preta) e altura (linha verde) para as diferentes amostras.



Fonte: A autora

Observando-se o gráfico verifica-se que tanto o diâmetro quanto a altura diminuem com o aumento da temperatura. Mais especificamente comparando-se as dimensões das amostras Ni-500_f30min e Ni-700_f30min, fabricadas com as temperaturas mais baixa e mais alta dentre as testadas, com as dimensões da matriz de sinterização ($\phi = 2,8$ cm e $h = 0,45$ cm), verificou-se queda percentual no

diâmetro de 5,71% e 27% respectivamente e na altura de 11% e 35,55% respectivamente.

Informações sobre as variações no diâmetro e altura das diferentes amostras estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7- Medições das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas

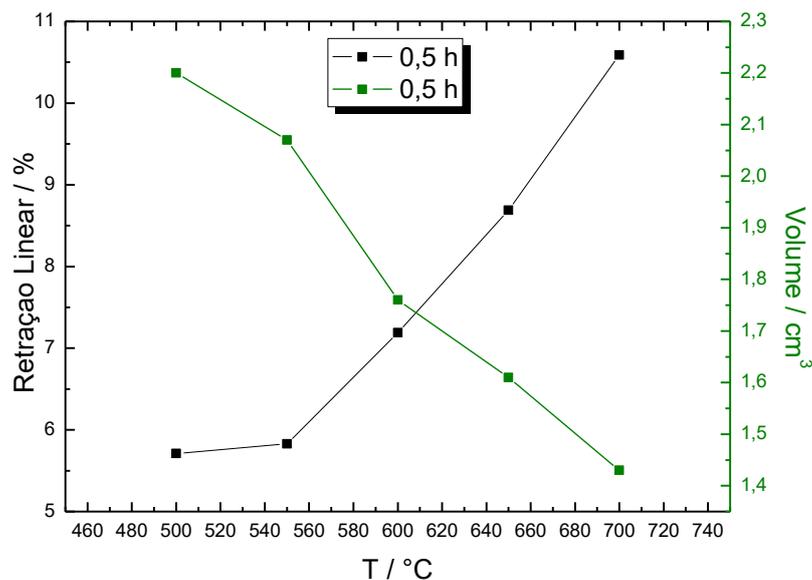
Amostra	TCS	Tempo	Massa	Ømédio	r	h
Ni-500_f30min	500 °C	30 min	4,0200 g	2,64 cm	1,32 cm	0,40 cm
Ni-550_f30min	550 °C	30 min	3,9928 g	2,63 cm	1,31 cm	0,38 cm
Ni-600_f30min	600 °C	30 min	3,9966 g	2,59 cm	1,29 cm	0,33 cm
Ni-650_f30min	650 °C	30 min	3,9797 g	2,55 cm	1,27 cm	0,31 cm
Ni-700_f30min	700 °C	30 min	3,9908 g	2,50 cm	1,25 cm	0,29 cm

Fonte: A autora

Com os dados das medições das amostras, calculou-se a retração linear, volume, densidade aparente e a porosidade geométrica dessas.

A Figura 16 apresenta um gráfico de variação de retração linear e volume em função da variação da temperatura.

Figura 16- Retração linear em função da temperatura de sinterização para os eletrodos sintetizados.



Fonte: A autora

O gráfico mostra que com aumento da temperatura, ocorre aumento

na retração linear e diminuição de volume. Utilizando-se a amostra Ni-500_f30min como base, estudou-se a variação da retração linear por comparação.

Com o acréscimo de 50 °C na TCS (Ni-500_f30min vs. Ni-550_f30min) ocorreu aumento percentual de apenas 2% na retração linear. Com o acréscimo de 100 °C e 150 °C na TCS (Ni-500_f30min X Ni-600_f30min e Ni-650_f30min) verificou-se aumento percentual respectivo de 25% e 52% na retração linear. Por fim, a amostra fabricada a uma TCS de 700 °C apresentou retração linear de 10,59%, ou seja, um aumento de 200 °C na TCS, fez com que a comparativamente, a amostra Ni-700_f30min retraísse quase o dobro da amostra Ni-500_f30min.

Com a discussão anterior verificou-se que a diferença na retração linear foi mais expressiva a partir de uma temperatura de 600 °C como TCS. Como a retração é um indicativo do estágio de sinterização atingido pelo material ^[21], tal resultado pode ser um indicativo de que a partir de 600 °C, as amostras estejam em um estágio de sinterização compreendido entre o estágio inicial e intermediário, em que ocorre a formação de “necks”, conferindo ao material porosidade interconectada, que possivelmente elevada superfície específica.

Os valores dos parâmetros obtidos para cada amostra são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8- Cálculos dos parâmetros das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas.

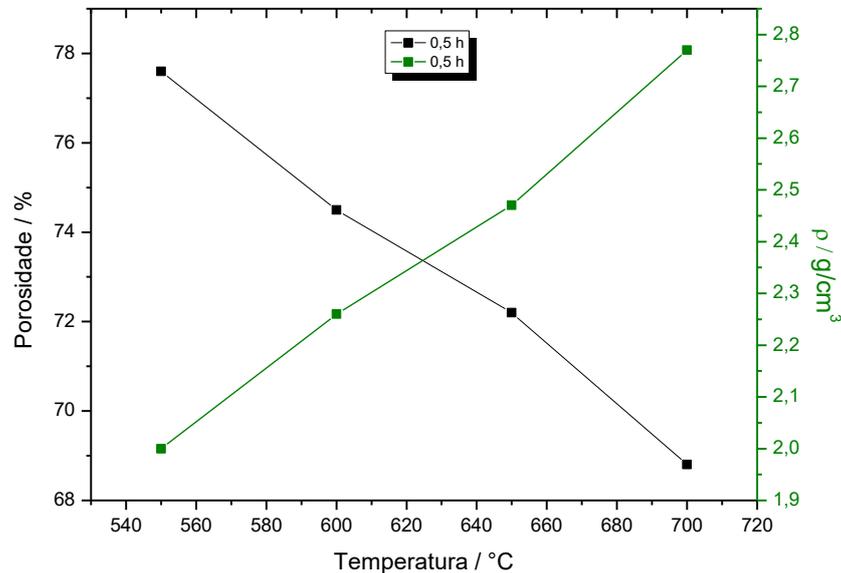
Amostra	TCS	Tempo	RI	Volume	ρ	Pg
Ni-500_f30min	500 °C	30 min	5.71%	2,20 cm ³	1,82 g/cm ³	79.57 %
Ni-550_f30min	550 °C	30 min	5.83 %	2,07 cm ³	1,99 g/cm ³	77.59 %
Ni-600_f30min	600 °C	30 min	7.19 %	1,76 cm ³	2,26 g/cm ³	74.56 %
Ni-650_f30min	650 °C	30 min	8.69 %	1,61 cm ³	2,47 g/cm ³	72.26 %

Fonte: A autora

A Figura 17 apresenta um gráfico de variação da porosidade e da densidade aparente em função da variação da temperatura. Tal demonstra que a porosidade geométrica decai com o aumento da temperatura, enquanto a

porosidade geométrica comporta-se de modo inverso.

Figura 17- Variação da porosidade em função da temperatura de sinterização para as amostras de níquel.



Fonte: A autora.

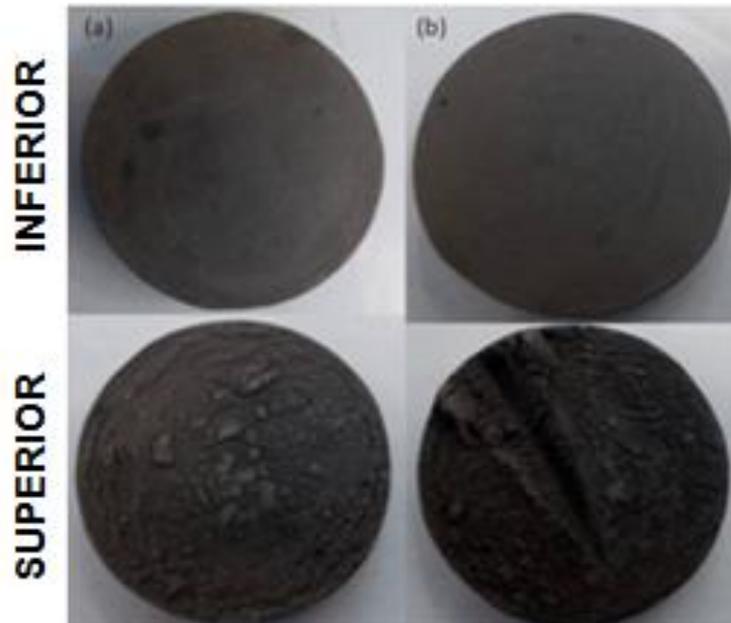
As amostras fabricadas, em geral, possuem porcentagens de porosidade geométrica superior a 70%. Tal fato concorda com o já apresentado, de que as amostras fabricadas, possuem alta porosidade devido a ligação das partículas, pela formação de “necks”. Ao avaliar-se a densidade aparente, verifica-se que as amostras possuem em média, densidade 4 vezes menor, se comparada a densidade teórica do níquel (8,91 g/cm³). Outro indicativo de que o método de fabricação utilizado (sinterização de pó solto) foi eficaz para obterem-se estruturas porosas.

Do ponto de vista da resistência mecânica, as amostras sinterizadas a temperaturas inferiores a 600 °C, não obtiveram resistência mecânica satisfatória, sendo facilmente colapsadas. A Figura 18 mostra macroscopicamente as vistas superiores e inferiores de amostras de pó de níquel filamentar após a sinterização. Pode-se observar através da figura que, a amostra Ni-500_f30min (Figura 18b), apresenta a vista superior danificada, fato ocorrido pelo simples manuseio no desmolde.

Com a resistência mecânica apresentada pelas amostras fabricadas a temperaturas inferiores a 600 °C, e levando em consideração os resultados já

apresentados, pode-se presumir que tais amostras, possuam estágio de sinterização correspondente ao estágio inicial, em que ocorre a ligação das partículas, mas sem presença de difusão volumétrica ^[21], o que pode explicar a baixa resistência mecânica ao material.

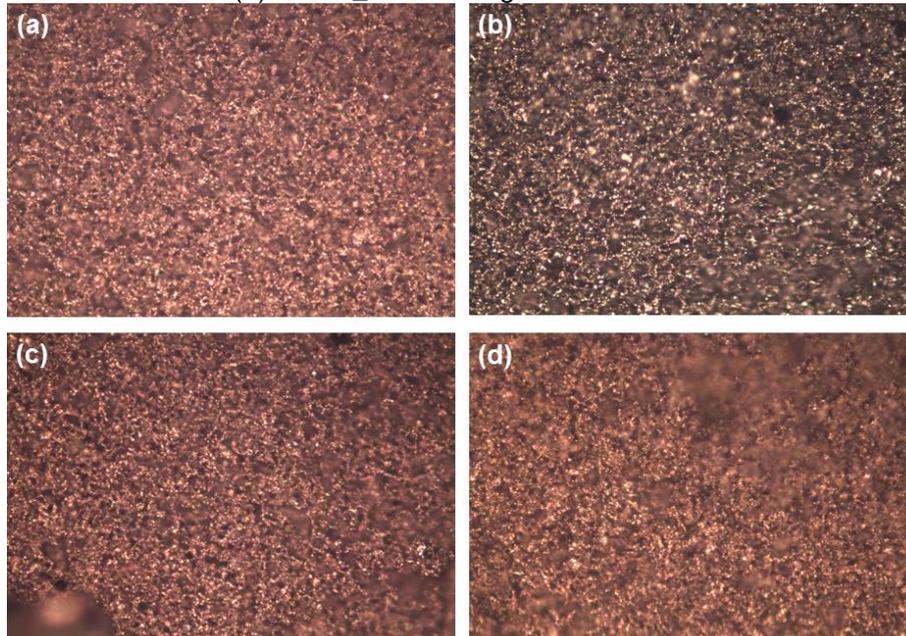
Figura 18- Imagem macroscópica mostrando as vistas inferiores e superiores das amostras (a) Ni-600_f30min, (b) Ni-500_f30min



Fonte: A autora.

A Figura 19 apresenta as microscopias óticas obtidas das amostras de níquel filamentar sinterizadas. Com essas pode-se observar que todas as amostras apresentam aspecto poroso, mas sem diferenças significativas entre si.

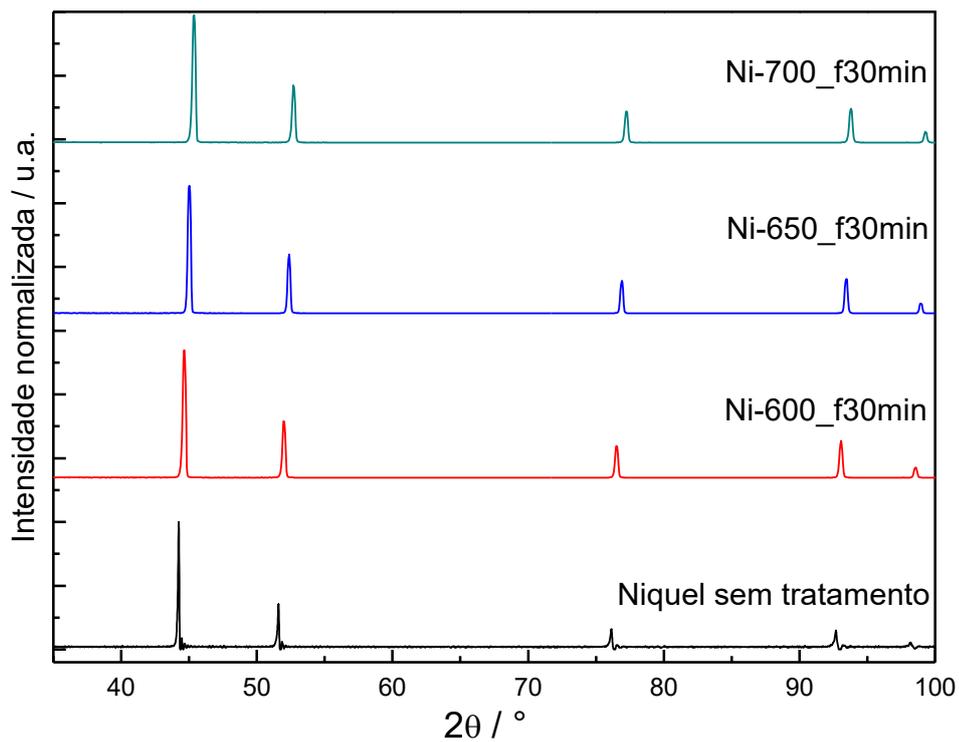
Figura 19- Microscopias óticas das amostras (a) Ni-700_f30min (b) Ni-650_f30min (c) Ni-600_f30min (d) Ni-500_f30min. Magnitude de 200x.



Fonte: A autora

Com intuito de verificar como as diferentes temperaturas de sinterização, impactavam no tamanho de cristalito das amostras, analisou-se os padrões de difração de raios X obtidos para essas (Figura 20) e calculou-se os tamanhos de cristalitos (Tabela 9).

Figura 20- Difração de raios x das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.



Fonte: A autora

Tabela 9- Tamanho médio de cristalito das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas de pó de níquel filamentar, comparadas ao pó de níquel filamentar sem tratamento.

Amostra	D (nm)	% variação D
Pó sem tratamento	83,43	-
Ni-600_f30min	37,10	54,43
Ni-650_f30min	32,81	60,67
Ni-700_f30min	31,88	61,78

Fonte: A autora

Observa-se que as amostras apresentaram uma diminuição do tamanho médio do cristalito em função do aumento da temperatura. Embora a difusão e o crescimento de grão sejam esperados para o processo de sinterização, favorecendo o aumento do tamanho médio do cristalito, o resultado obtido pode ser devido ao efeito da morfologia do pó metálico. Como o pó metálico utilizado apresenta morfologia filamentar, possivelmente, durante o processo de sinterização ocorre variação da sua morfologia. Investigações sobre esse efeito são ainda necessárias.

5.2 ESTUDO DO EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

O tempo de sinterização é um parâmetro que influencia no grau de sinterização. ^[19] Foram então avaliados dois diferentes tempos de sinterização (30 e 60 min) para as amostras fabricadas na TCS de 500, 600 e 650 °C.

A Tabela 10 apresenta as medições obtidas para as amostras fabricadas nas diferentes temperaturas e tempos de sinterização. Ao observar o diâmetro e altura das amostras fabricadas a uma mesma temperatura, mas em tempos diferentes, verifica-se pouca diferença nessas medidas. A diferença mais significativa se dá em amostras fabricadas em um mesmo tempo, mas em diferentes temperaturas.

Tabela 10- Medições das amostras sinterizadas em diferentes tempos.

Amostra	TCS	Tempo	Massa	Ømédio	r	h
----------------	------------	--------------	--------------	---------------	----------	----------

Ni-500_f30min	500 °C	30 min	4,0200 g	2,64 cm	1,32 cm	0,40 cm
Ni-600_f30min	600 °C	30 min	3,9966 g	2,59 cm	1,29 cm	0,33 cm
Ni-650_f30min	650 °C	30 min	3,9797 g	2,55 cm	1,27 cm	0,31 cm
Ni-500_f60min	500 °C	60 min	3,9898 g	2,61 cm	1,30 cm	0,38 cm
Ni-600_f60min	600 °C	60 min	3,9846 g	2,52 cm	1,26 cm	0,30 cm
Ni-650_f30min	650 °C	60 min	3,9945 g	2,49 cm	1,24 cm	0,27 cm

Fonte: A autora

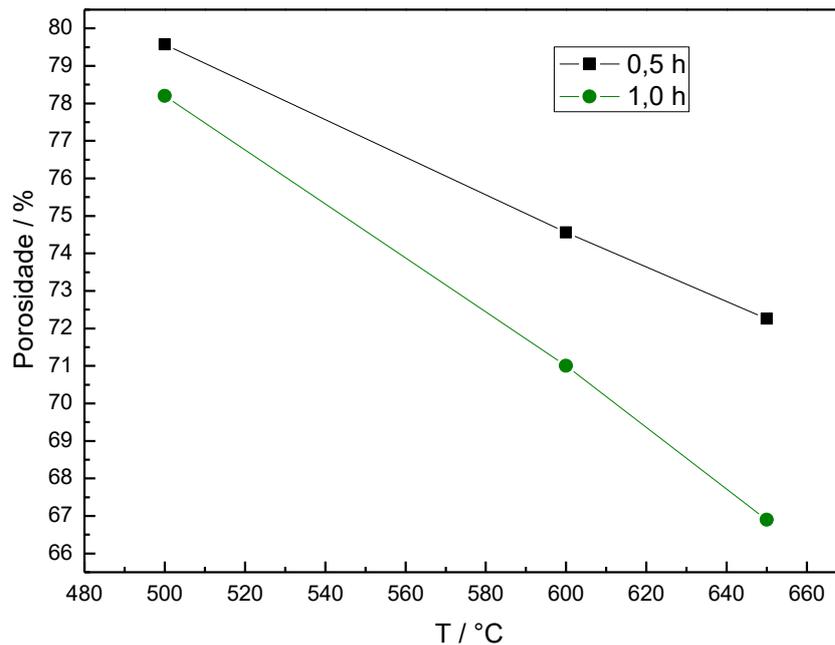
A Tabela 11 mostra os parâmetros calculados, retração linear, volume, densidade aparente e a porosidade geométrica, para as amostras fabricadas a diferentes temperaturas e tempos de sinterização.

Tabela 11- Cálculos dos parâmetros das amostras sinterizadas em diferentes tempos

Amostra	TCS	Tempo	RI	Volume	ρ	Pg
Ni-500_f30min	500 °C	30 min	5,71%	2,20 cm ³	1,82 g/cm ³	79.57 %
Ni-600_f30min	600 °C	30 min	7,19 %	1,76 cm ³	2,26 g/cm ³	74.56 %
Ni-650_f30min	650 °C	30 min	8,69 %	1,61 cm ³	2,47 g/cm ³	72.26 %
Ni-500_f60min	500 °C	60 min	6,60 %	2,05 cm ³	1,94 g/cm ³	78.20 %
Ni-600_f60min	600 °C	60 min	9,88 %	1,54 cm ³	2,58 g/cm ³	71.03 %
Ni-650_f30min	650 °C	60 min	10,95 %	1,35 cm ³	2,94 g/cm ³	66.91%

Fonte: A autora

Com os dados mostrados na tabela, avaliou-se com auxílio de gráfico (Figura 21), a influência do tempo na porosidade geométrica das amostras.

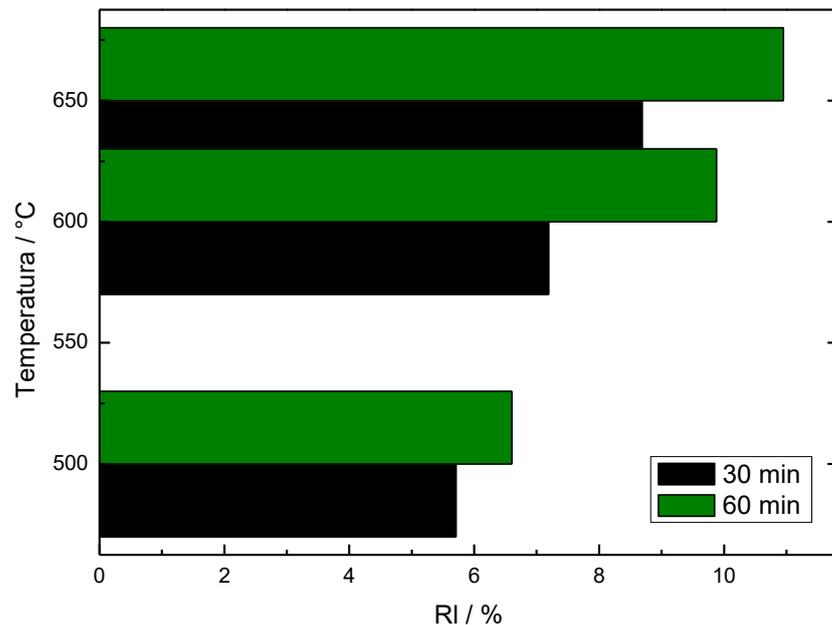
Figura 21- Variação da porosidade em função do tempo de sinterização.

Fonte: A autora

Analisando-se o gráfico, verificou-se que as amostras fabricadas a mesma temperatura, mas com menor tempo de sinterização (30 min), apresentaram maior porcentagem de porosidade. No entanto, mesmo para os maiores valores de temperatura avaliados, a diminuição na porosidade não é abruptamente elevada (~5%). Isso indica que para a fabricação de materiais fisicamente mais estáveis, o aumento do tempo de sinterização pode ser empregado.

A Figura 22 apresenta gráfico em barras de retração linear em função da temperatura, para as amostras fabricadas em tempo de 30 e 60 min.

Figura 22- Retração linear em função do tempo de sinterização para os eletrodos sinterizados.

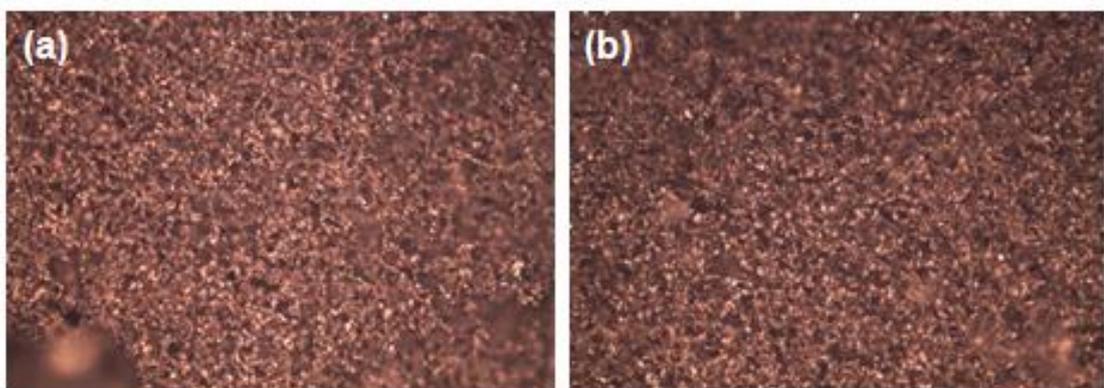


Fonte: A autora

A análise do gráfico mostra que para todas as temperaturas testadas, as amostras fabricadas com maior tempo de sinterização, apresentaram maior retração linear. Sendo a retração um parâmetro que dá indicativos do estágio de sinterização, pode-se inferir que o tempo de sinterização influencia de modo mais significativo no grau de sinterização.

Microscopias óticas comparativas de amostras fabricadas a mesma temperatura, mas em diferentes tempos são mostradas na Figura 23. Ambas amostras possuem estrutura porosa, mas sem grandes diferenças entre si.

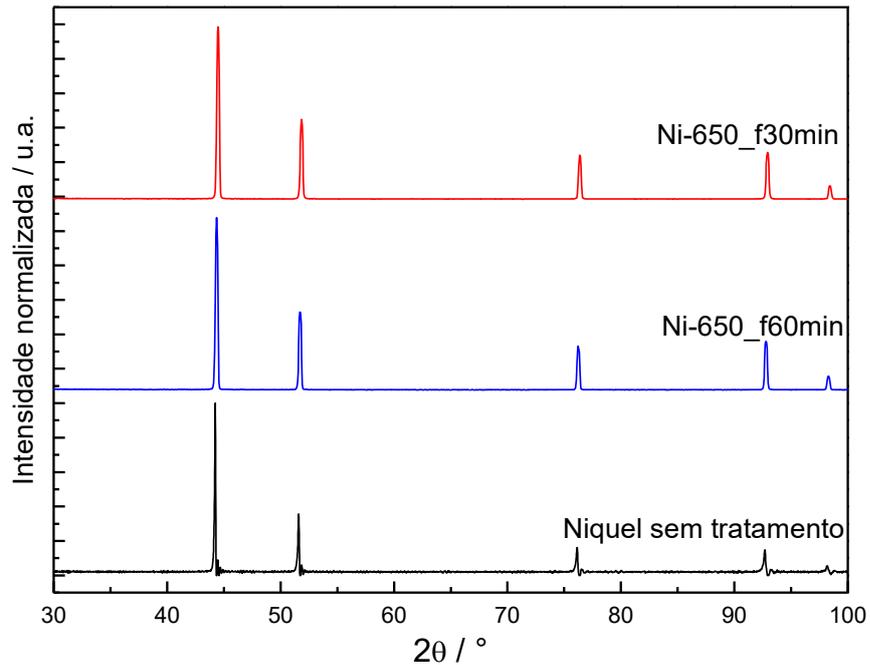
Figura 23- Microscopias óticas das amostras (a) Ni-600_f30min (b) Ni-600_f60min. Magnitude de 200x



Fonte: A autora

A fim de verificar se os diferentes tempos de sinterização influenciavam no tamanho de cristalito das amostras, analisou-se os padrões de difração de raios X, obtidos para amostra fabricada na mesma temperatura, em diferentes tempos (Figura 24), e calculou-se os tamanhos médios de cristalitos (Tabela 12).

Figura 24- Difração de raios x das amostras sinterizadas em diferentes tempos.



Fonte: A autora

Tabela 12- Tamanho médio de cristalito das amostras sinterizadas em diferentes tempos de pó de níquel filamental, comparadas ao pó de níquel filamental sem tratamento.

Amostra	D (nm)	% variação D
Pó sem tratamento	83,43	-
Ni-650_f30min	32,81	60,67
Ni-650_f60min	28,95	65,30

Fonte: A autora

Com os tamanhos de cristalito obtidos, verificou-se que com o aumento do tempo de sinterização ocorre uma pequena diminuição no tamanho médio de cristalito.

5.3 ESTUDO DO EFEITO DA MORFOLOGIA DO PÓ DE NÍQUEL

A morfologia das partículas influencia diretamente no empacotamento da peça fabricada^[21]; sendo assim, avaliou-se o efeito da morfologia do pó de níquel utilizado, nas características das amostras fabricadas.

Os dados obtidos nas medições das amostras com morfologia filamentar (Ni-500_f30min e Ni-600_f30min) e esférica (Ni-500_e30min e Ni-600_e30min) são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Medições das amostras sinterizadas de pó de níquel filamentar e esférico.

Amostra	TCS	Tempo	Massa	Ømédio	r	h
Ni-500_f30min	500 °C	30 min	4,0200 g	2,64 cm	1,32 cm	0,40 cm
Ni-600_f30min	600 °C	30 min	3,9966 g	2,59 cm	1,29 cm	0,33 cm
Ni-500_e30min	500 °C	30 min	2,4562 g	2,72 cm	1,36 cm	0,47 cm
Ni-600_e30min	600 °C	30 min	2,4470 g	2,64 cm	1,32 cm	0,42 cm

Fonte: A autora

A Tabela 14 apresenta os parâmetros calculados para as amostras de diferentes morfologias.

Tabela 14- Cálculos dos parâmetros das amostras sinterizadas de pó de níquel filamentar e esférico.

Amostra	TCS	Tempo	RI	Volume	ρ	Pg
Ni-500_f30min	500 °C	30 min	5,71%	2,20 cm ³	1,82 g/cm ³	79,6 %
Ni-600_f30min	600 °C	30 min	7,19 %	1,76 cm ³	2,26 g/cm ³	74,6 %
Ni-500_e30min	500 °C	30 min	2,61 %	2,77 cm ³	0,88 g/cm ³	90,1 %
Ni-600_e30min	600 °C	30 min	5,4 7%	2,33 cm ³	1,04 g/cm ³	88,3 %

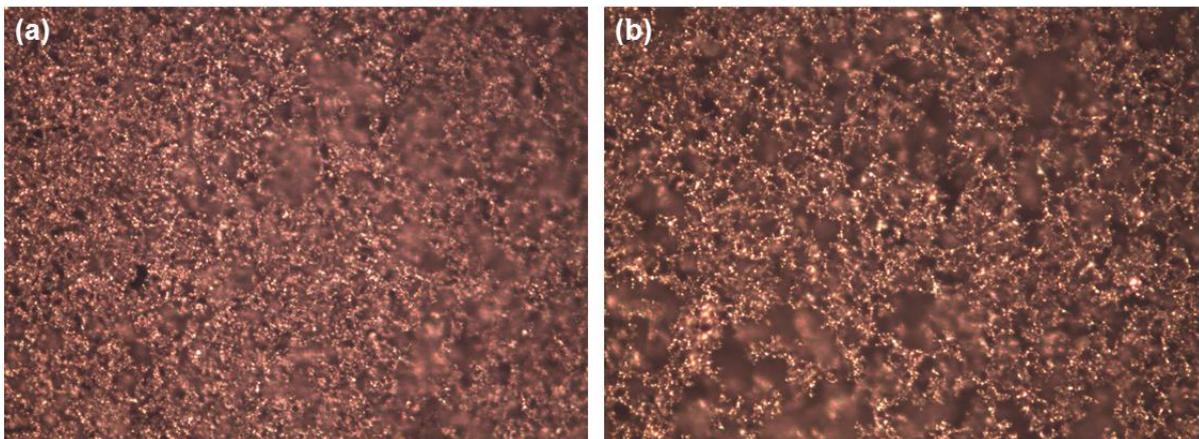
Fonte: A autora

As amostras fabricadas, em geral, possuem porcentagens de porosidade geométrica superior a 70%. Tal fato concorda com o já apresentado, de

que as amostras fabricadas, possuem alta porosidade devido a ligação das partículas, pela formação de “necks”. Ao avaliar-se a densidade aparente, verifica-se que as amostras possuem em média, densidade 4 vezes menor, se comparada a densidade teórica do níquel ($8,91 \text{ g/cm}^3$). Outro indicativo de que o método de fabricação utilizado (sinterização de pó solto) foi eficaz para obterem-se estruturas porosas.

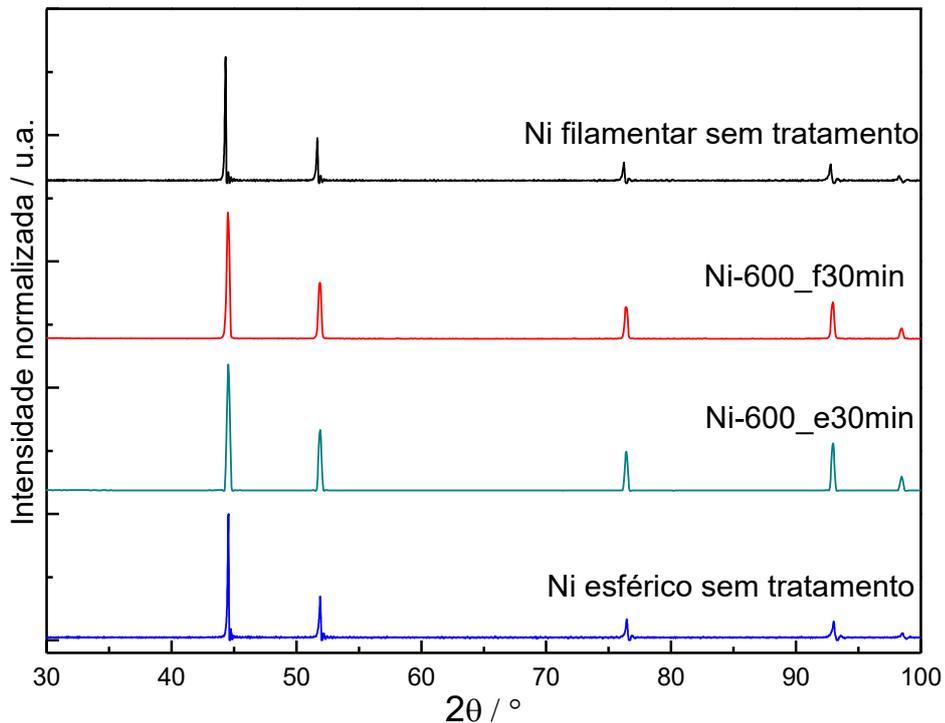
A Figura 25 apresenta as imagens obtidas por microscopia ótica, das amostras fabricadas com o pó de níquel filamentar e esférico. Verifica-se que a amostra fabricada com o pó de níquel esférico (Figura 25b), mostrou maior presença de poros grandes, quando comparada a amostra fabricada com pó de níquel filamentar (Figura 25a). Tal resultado mostra que o pó de níquel esférico foi mais eficaz em criar espaços, na estrutura do material, provavelmente isso se deve a maior dificuldade de empacotamento das partículas esféricas que apresentam tamanhos similares.

Figura 25- Microscopias óticas das amostras (a) Ni-600_f30min e (b) Ni-600_e30min. Magnitude de 200x.



Fonte: A autora

Os difratogramas mostrados na Figura 26 foram analisados, e com esses os tamanhos médios de cristalito das amostras de diferentes morfologias foram calculados (Tabela 15).

Figura 26- Difração de raios x das amostras sinterizadas de pó de níquel esférico

Fonte: A autora

Tabela 15- Tamanho médio de cristalito das amostras sinterizadas de pó de níquel esférico e filamentar.

AMOSTRA	D (nm)
Ni-600_e30min	30,65
Ni-600_f30min	37,10

Observa-se pelos dados que na mesma temperatura e tempo de sinterização, a amostra esférica apresenta menor tamanho de cristalito que a filamentar.

5.4 INFLUÊNCIA DA CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA NAS AMOSTRAS

Como a distribuição de tamanho de partículas é um importante parâmetro na sinterização, influenciando diretamente na retração e empacotamento dos materiais ^[21], realizou-se estudo comparando-se os parâmetros calculados para amostras com e sem classificação granulométrica.

5.4.1 Comparação amostras pó de níquel esférico

A Tabela 16 apresenta uma comparação de parâmetros calculados,

para amostras fabricadas com pó de níquel esférico com e sem classificação granulométrica, sinterizadas nas mesmas condições.

Tabela 16- Comparação de parâmetros para amostras de pó de níquel esférico com e sem peneiramento (SP).

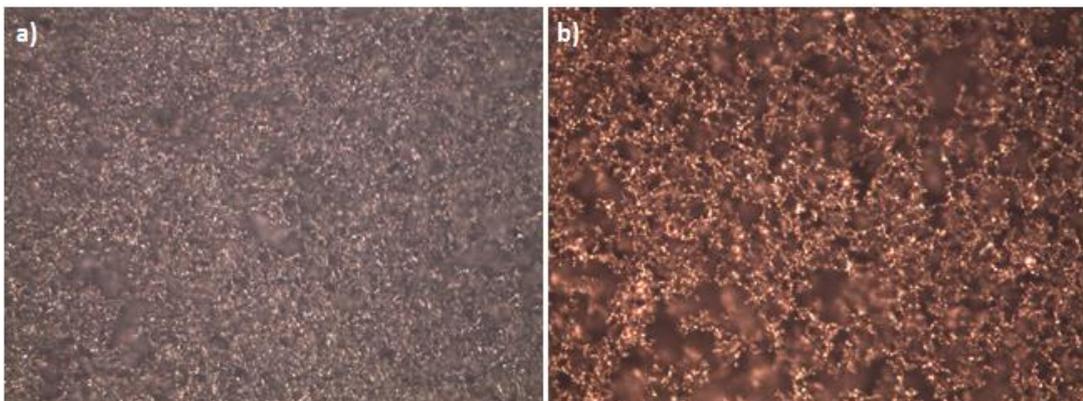
Parâmetro	Ni-600_e30min	Ni-600_e30min SP
Retração linear (%)	5,47	7,38
Densidade geométrica (g / cm ³)	1,04	1,25
Porosidade geométrica (%)	88	86

Fonte: A autora

Ambas as amostras sinterizadas apresentaram porosidade geométrica superior a 85%, densidade geométrica 7 vezes menor comparativamente a densidade teórica do níquel (8,91 g/cm³) e retração linear inferior a 8%. Porém, comparativamente, a amostra sem classificação (Ni-600_e30min SP) apresentou valores de retração linear e de densidade geométrica, 25% e 16%, maiores respectivamente.

Com a análise das imagens obtidas por microscopia ótica (Figura 27) pôde-se verificar a presença de grande quantidade de poros interconectados em ambas as amostras, porém comparando visualmente as imagens, verifica-se que a amostra fabricada com pó com estreita distribuição de tamanho (Figura 27b) possui poros maiores. Pode-se então supor que, os maiores vazios gerados na amostra Ni-600_e30min são resultado do menor empacotamento das partículas, causado pela estreita distribuição de tamanho de partícula.

Figura 27- Microscopias óticas das amostras (a) Ni-600_e30min SP (b) Ni-600_e30min. Magnitude de 200x.



Fonte: A autora

5.4.2 Comparação amostras pó de níquel filментар

A Tabela 17 apresenta uma comparação de parâmetros calculados, para amostras fabricadas com pó de níquel esférico com e sem classificação granulométrica, sinterizadas nas mesmas condições.

Tabela 17- Comparação de parâmetros para amostras de pó de níquel filментар com e sem classificação.

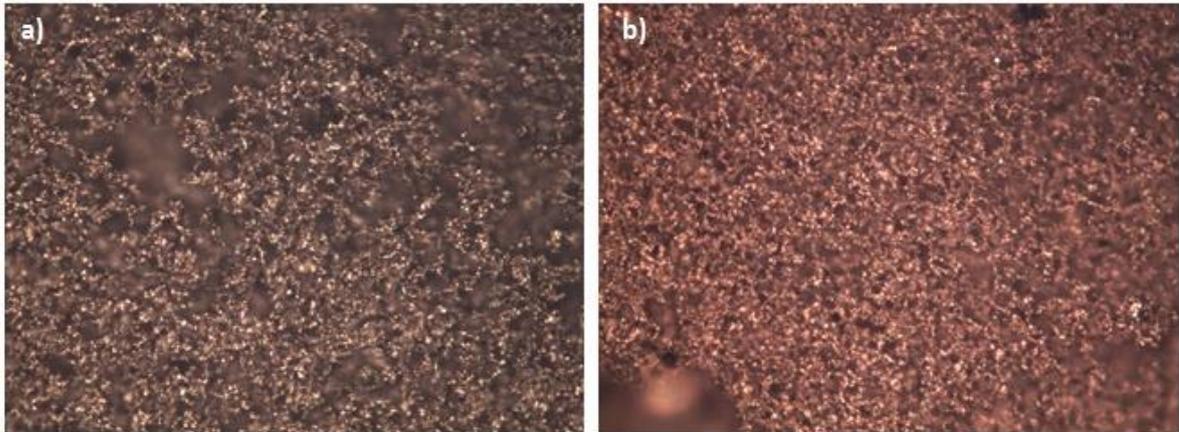
Parâmetro	Ni-600_f30min	Ni-600_f30minSP
Retração linear (%)	7,20	7,38
Densidade geométrica (g / cm ³)	2,26	1,91
Porosidade geométrica (%)	75	79

Fonte: A autora

A amostra sinterizada fabricada com pó de níquel filментар, sem classificação granulométrica, apresentou porosidade geométrica superior a 79%, densidade geométrica quase 5 vezes menor (1,91 g/cm³), quando comparada com a densidade teórica do níquel (8,91 g/cm³), e retração linear inferior a 8%. Quando comparada com a amostra sinterizada, sob as mesmas condições, mas proveniente de pó de níquel filментар classificado granulometricamente, ou seja, com suposta estreita distribuição de tamanho de partícula, a amostra Ni-600_f30min SP apresentou menor valor de densidade geométrica e maior valor de porosidade geométrica.

Com a análise das imagens por microscopia ótica (Figura 28), pôde-se verificar a presença de grande quantidade de poros interconectados em ambas as amostras, porém comparando visualmente as imagens, verifica-se que a amostra fabricada com pó com larga distribuição de tamanho, possui poros maiores e de tamanhos variados.

Figura 28- Microscopias óticas das amostras (a) Ni-600_f30min SP (b) Ni-600_f30min . Magnitude de 200x.



Fonte: A autora.

Os resultados revelaram que, independentemente da morfologia do pó metálico, amostras fabricadas com estreito tamanho de distribuição de tamanho médio de partícula apresenta estrutura de tamanho de poro mais homogênea quando comparado com material com distribuição ampla de tamanho de partícula.

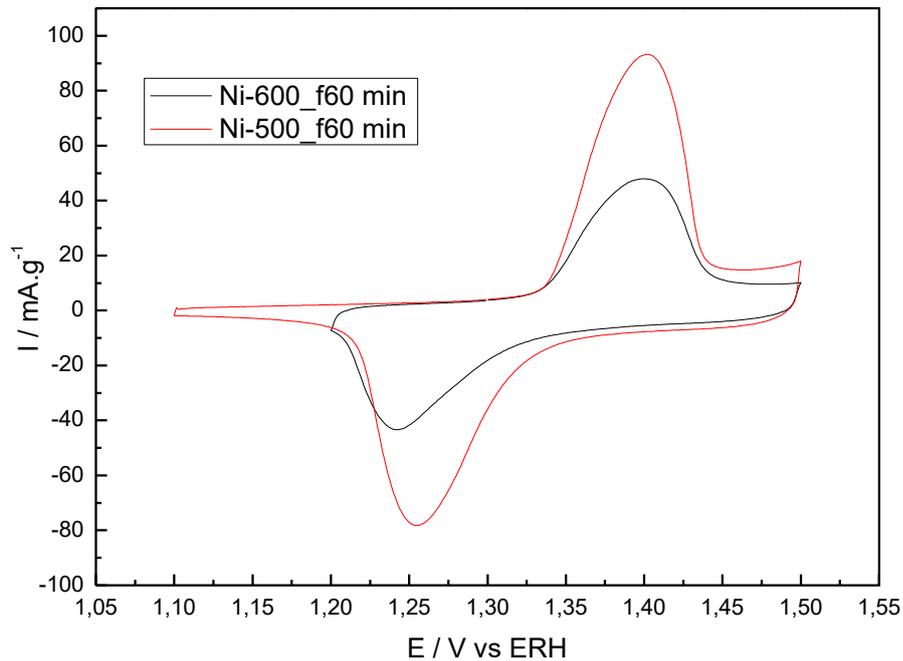
5.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA

5.5.1 Efeito da temperatura de sinterização

O efeito da temperatura de sinterização foi avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica. A área superficial eletroquimicamente ativa para as amostras fabricadas em diferentes temperaturas e com mesmo tempo de sinterização foi obtida.

A Figura 29 apresenta os voltamogramas cíclicos das amostras na temperatura de 500 e 600 °C.

Figura 29- Voltamogramas cíclicos das amostras Ni-600_f60 min (linha preta) e Ni-500_f60 min (linha vermelha) em 0,5 mol L⁻¹ de KOH, $v= 10\text{mV s}^{-1}$.



Fonte: A autora

Observa-se na Figura 29 que a corrente de oxidação para a amostra Ni-500 é maior do que a Ni-600. Isso mostra que os valores obtidos de porosidade (Tabela 8) por meio dos parâmetros geométricos da peça corroboram com os resultados eletroquímicos. Em particular, as voltametrias mostram que a estrutura porosa é do tipo interconectada, embora poros fechados não possam ser excluídos.

A Tabela 18 mostra a área superficial eletroquimicamente ativa obtida por meio da voltametria cíclica.

Tabela 18- Valores da área superficial eletroquimicamente ativa para as amostras Ni-600_f60 min e Ni-500_f60min,

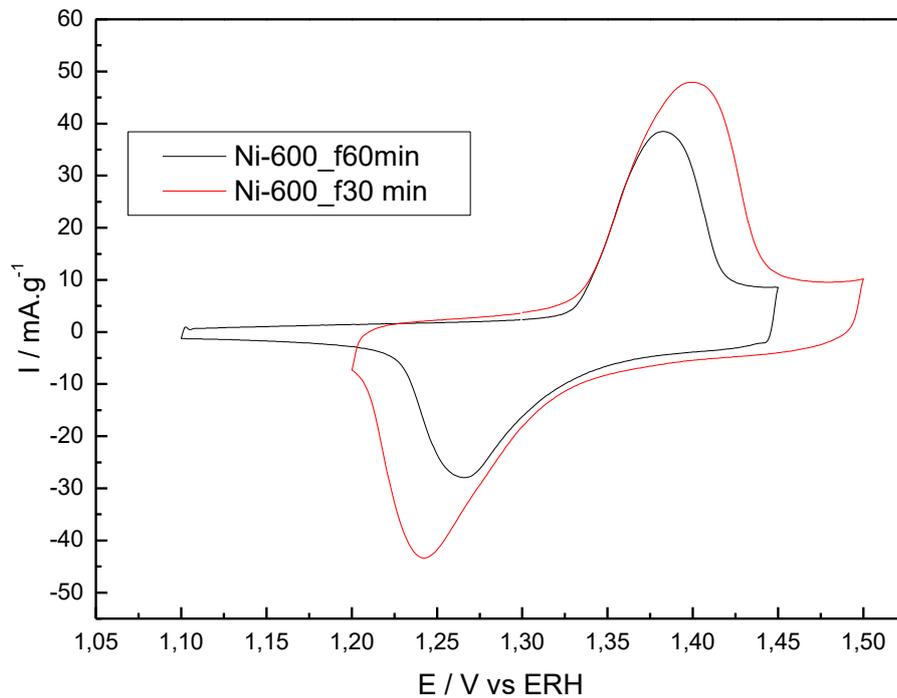
Amostra	Massa(g)	q(C)	Área (cm ² .g ⁻¹)
Ni-600_f60 min	0, 2290	0,0626	12,20
Ni-500_f60 min	0,1389	0,0800	15,60

Fonte: A autora

5.5.2 Efeito do tempo de sinterização

O efeito do tempo de sinterização na temperatura de 600 °C em função da área superficial eletroquimicamente ativa está mostrado na Figura 30.

Figura 30- Voltamogramas cíclicos das amostras Ni-600_f60 min (linha preta) e Ni-600_f30 min (linha vermelha) em 0,5 mol L⁻¹ de KOH, $v= 10\text{mV s}^{-1}$.



Fonte: A autora.

Analogamente ao observado na Figura 29, a corrente de pico de oxidação das amostras apresenta diferentes valores. No entanto, o valor de potencial para a corrente de pico na amostra com menor tempo de sinterização está deslocado para maior valor de potencial. Esse comportamento sugere que as partículas e/ou as estruturas (“neck” formados) apresentam tamanhos menores para menores tempos de sinterização, uma vez que, como a energia de adsorção das espécies oxigenadas na superfície de partículas/estruturas pequenas é maior, necessita de maior energia (potencial) para a formação superficial de óxido/hidróxido de níquel.

A Tabela 19 mostra a área superficial eletroquimicamente ativa obtida por meio da voltametria cíclica.

Tabela 19- Comparativo da área superficial eletroquimicamente ativa das amostras Ni-600_f30 min e Ni-600_f60min

Amostra	Massa(g)	q(C)	Área (cm².g⁻¹)
Ni-600_f30 min	0,2635	0,0827	16,10
Ni-600_f60 min	0,2290	0,0626	12,20

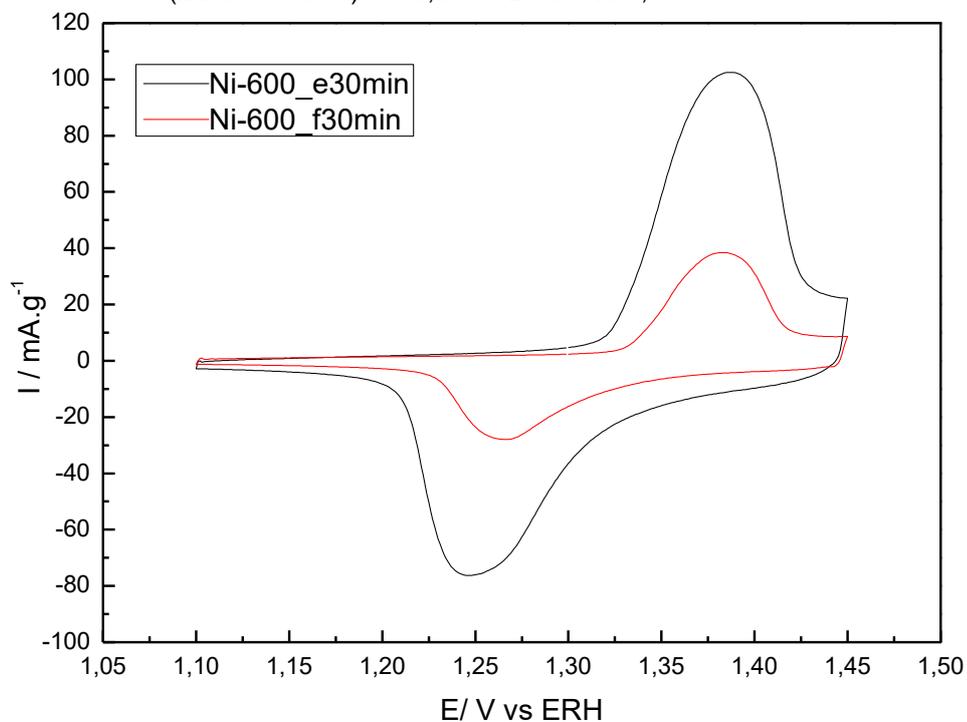
Fonte: A autora

Os resultados revelam que amostras sinterizadas em baixa temperatura e longos tempos (Ni-500_f60 min) apresentam valores de área superficial eletroquimicamente ativa similar para as amostras fabricadas em maiores temperatura e curtos tempos (Ni-600_f30 min).

5.5.3 Efeito da morfologia do pó de níquel

O efeito da morfologia do pó de níquel utilizado na fabricação das amostras foi também avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica. A Figura 31 apresenta os voltamogramas cíclicos para a amostra esférica e filamentar.

Figura 31- Voltamogramas cíclicos das amostras Ni-600_e30 min (linha preta) e Ni-600_f30 min (linha vermelha) em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: A autora

Observa-se na Figura 31 que a corrente de oxidação para a amostra de pó de níquel esférico (Ni-600_e30 min) é maior do que a de pó de níquel filamentar (Ni-600_f30 min). Isso mostra que os valores obtidos de porosidade (Tabela 14) por meio dos parâmetros geométricos da peça concordam com os resultados eletroquímicos.

A Tabela 20 mostra a área superficial eletroquimicamente ativa obtida por meio da voltametria cíclica.

Tabela 20- Comparativo da área eletroquimicamente ativa das amostras Ni-600_f30 min e Ni-600_e30min

Amostra	Massa(g)	q(C)	Área (cm².g⁻¹)
Ni-600_f30 min	0,2635	0,0827	16,10
Ni-600_e30 min	0,0808	0,0880	21,10

Fonte: A autora

Os resultados revelaram que amostras fabricadas com pós de níquel de morfologia diferente, sinterizadas nas mesmas condições, apresentaram significativa diferença nos valores de área superficial eletroquimicamente ativa. Tal resultado corrobora com os já demonstrados, em que comparativamente à amostra de pó de níquel filamentar, a amostra fabricada com pó de níquel esférico apresentou maior presença de poros grandes (Figura 25), eletroquimicamente tal diferença na morfologia, conferiu a amostra de pó de níquel esférico, maior área superficial eletroquimicamente ativa.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram fabricados materiais via sinterização de pó solto variando-se os parâmetros de sinterização, temperatura, tempo e morfologia do pó. Além disso, analisou-se a influência da distribuição de tamanho de partícula do pó em função da temperatura de fabricação, produzindo-se amostras com diferentes distribuições de tamanho de partícula.

Em geral, a metodologia utilizada foi eficaz em produzir amostras porosas, fato comprovado pela densidade aparente em média 3X menor que essas apresentaram, quando comparadas à densidade teórica do níquel ($8,91\text{g/cm}^3$), além da alta porosidade geométrica (maior que 70% em média), mostrada pelas amostras. Com a análise microscópica das amostras, confirmou-se que em geral, essas possuíam grande quantidade de porosidade, com poros interconectados.

O estudo dos parâmetros de sinterização mostrou que, a temperatura e tempo de sinterização impactaram diretamente nas características mecânicas apresentadas pelas amostras. Com uma maior TCS e maior tempo de sinterização, houve queda na porosidade geométrica e aumento de densidade aparente. Analisando os padrões de difração de raios X, e calculando o tamanho médio de cristalito, verificou-se que com aumento da temperatura e tempo de sinterização, houvesse queda no tamanho de cristalito.

A morfologia do pó de níquel utilizado também influenciou nas características estruturais das amostras. As amostras de pó de níquel esférico mostraram-se mais porosas, indicativo de que o pó esférico foi mais eficaz em criar espaços, na estrutura do material.

Eletroquimicamente, as amostras testadas apresentaram alta área superficial, que cresceu com o decréscimo da temperatura e tempo de sinterização, utilizado na fabricação das amostras. Verificou-se também que a morfologia do pó utilizado, também impactou na ASEA, tendo a amostra de pó de níquel esférico a maior área ativa dentre todas as amostras testadas.

Pode-se concluir que os materiais fabricados podem ser utilizados como eletrodos em baterias de sódio, por possuírem morfologia porosa que confere a esses, alta área eletroquimicamente ativa, o que diminuiria custos de produção e aumentaria a energia específica da bateria. Para trabalhos futuros, se sugere o

aprofundamento da caracterização morfológica, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. Além de ser imprescindível avaliar o comportamento dos materiais fabricados em ensaios em células real de bateria de sódio, para avaliar o desempenho e envelhecimento desses materiais quando comparados com os comercialmente utilizados, averiguando assim a aplicação desses materiais nas baterias de sódio.

REFERÊNCIAS

1. YANG, Zhenguang et al. Electrochemical Energy Storage for Green Grid. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 111, n. 5, p.3577-3613, 11 maio 2011. American Chemical Society (ACS).
2. BETTIOL, Wagner et al. **Aquecimento Global e Problemas Fitossanitários**. Brasília: Embrapa, 2017. 488 p.
3. VENTURA FILHO, Altino. **O Brasil no contexto energético mundial**. São Paulo: NAIPPE, USP, 2009.
4. LU, Xiaochuan et al. Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 195, n. 9, p.2431-2442, maio 2010. Elsevier BV.
5. CHANG, Hee-jung et al. “Ni-Less” Cathodes for High Energy Density, Intermediate Temperature Na-NiCl₂ Batteries. **Advanced Materials Interfaces**, [s.l.], p.1701592-1701600, 8 mar. 2018. Wiley.
6. LUO, X. WANG, J. DOONER, M. CLARKE, J. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. **Applied Energy**. v.137, p.511-536, 2015.
7. Li, G., Lu, X., Kim, J. *et al.* Advanced intermediate temperature sodium–nickel chloride batteries with ultra-high energy density. *Nat Commun* **7**, 10683 (2016) doi:10.1038/ncomms10683
8. CHANG, Hee-jung et al. Advanced Na-NiCl₂ Battery Using Nickel-Coated Graphite with Core–Shell Microarchitecture. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [s.l.], v. 9, n. 13, p.11609-11614, 24 mar. 2017. American Chemical Society (ACS).

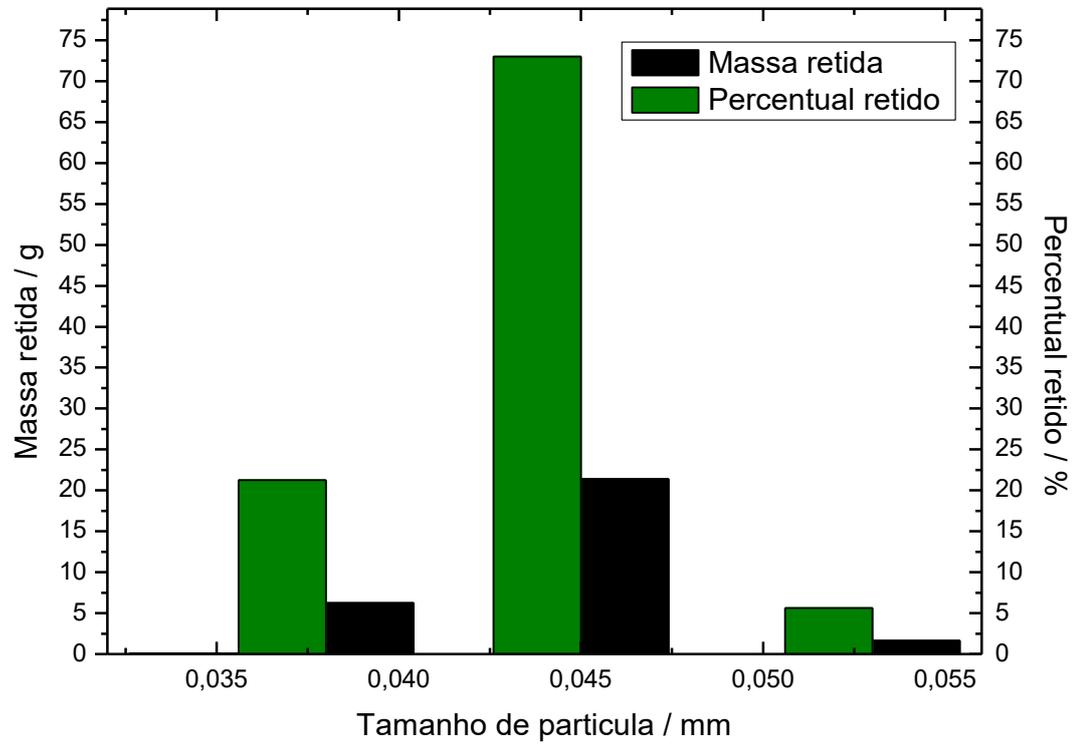
9. VU, Anh; QIAN, Yuqiang; STEIN, Andreas. Porous Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries - How to Prepare Them and What Makes Them Special. **Advanced Energy Materials**, [s.l.], v. 2, n. 9, p.1056-1085, 13 ago. 2012. Wiley-Blackwell.
10. ARENAS, L.f.; LEÓN, C. Ponce de; WALSH, F.c.. 3D-printed porous electrodes for advanced electrochemical flow reactors: A Ni/stainless steel electrode and its mass transport characteristics. **Electrochemistry Communications**, [s.l.], v. 77, p.133-137, abr. 2017. Elsevier BV.
11. HUESO, K. B. ; ARMAND M. ; ROJO, T. High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p. 734, 2013.
12. PALIZBAN, Omid; KAUHANIEMI, Kimmo. Energy storage systems in modern grids—Matrix of technologies and applications. **Journal Of Energy Storage**, [s.l.], v. 6, p.248-259, maio 2016. Elsevier BV.
13. MAY, Geoffrey J.; DAVIDSON, Alistair; MONAHOV, Boris. Lead batteries for utility energy storage: A review. **Journal Of Energy Storage**, [s.l.], v. 15, p.145-157, fev. 2018. Elsevier BV.
14. CARNEIRO, Rafael Luiz et al. Essential Aspects of Lead-Acid Batteries and Physical-Chemical and Thermodynamic Principles of its Operation. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 9, n. 3, p.889-911, 2017. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ).
15. ELLIS, Brian L.; NAZAR, Linda F.. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. **Current Opinion In Solid State And Materials Science**, [s.l.], v. 16, n. 4, p.168-177, ago. 2012. Elsevier BV.
16. DUSTMANN, Cord-h. Advances in ZEBRA batteries. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 127, n. 1-2, p.85-92, mar. 2004. Elsevier BV.

17. YANG, Xiao-yu et al. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 46, n. 2, p.481-558, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC).
18. BRAGA, Neila de Almeida; FERREIRA, Neidenêi Gomes; CAIRO, Carlos Alberto Alves. Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 2, p.450- 457, 28 jan. 2006
19. UPADHYAYA, G S. **Powder Metallurgy Technology**. Great Abington: Cambridge International Science Publishing, 2002.
20. CHIAVERINI, Vicente. **Metalurgia do pó: Técnicas e produtos**. 3. ed. São Paulo: Édite Serviços Gráficos e Editora Ltda, 1992.
21. REIMBRECHT, Eduardo Gonçalves. **FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELEMENTOS POROSOS PARA BOMBAS CAPILARES**. 1998. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
22. TRACEY, V. A.. Sintering of Porous Nickel. **Powder Metallurgy**, [s.l.], v. 26, n. 2, p.89-92, jan. 1983. Informa UK Limited.
23. KATSUYOSHI KONDOH (Org.). **Powder Metallurgy**. Rijeka: Intech, 2012.
24. ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, [s.l.], v. 48, n. 305, p.34-37, mar. 2002. FapUNIFESP.
25. IBIAPINO, Amanda Laura et al. Síntese e caracterização de CaZrO₃ e BaZrO₃ nanoestruturados. **Química Nova**, [s.l.], v. 36, n. 6, p.762-767, 2013. FapUNIFESP (SciELO).
26. ATTIAS, Márcia; SILVA , Narcisa Cunha. **Biologia Celular I**. v.1. 4.ed. Rio de Janeiro: Fundação CECIERJ, 2010.

27. TICIANELLI, Edson Antonio; GONZALEZ, Ernesto Rafael. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.
28. FONSECA, I.; PROENÇA, L.; CAPELO, S.. A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caraterização de processos de corrosão. **Corrosão e Protecção de Materiais**, Lisboa, v. 34, n. 1, p.12-21, jun. 2015.
29. GRDEń, Michał; ALSABET, Mohammad; JERKIEWICZ, Gregory. Surface Science and Electrochemical Analysis of Nickel Foams. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [s.l.], v. 4, n. 6, p.3012-3021, 27 jun. 2012. American Chemical Society (ACS).
30. THUMMELER, F. and OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. London: The Institute of Materials Carlton House Terrace London, 1993.
31. PISSINIS, Diego E.; SERENO, Leónides E.; MARIOLI, Juan M.. Utilization of Special Potential Scan Programs for Cyclic Voltammetric Development of Different Nickel Oxide-Hydroxide Species on Ni Based Electrodes. **Open Journal Of Physical Chemistry**, [s.l.], v. 02, n. 01, p.23-33, 2012. Scientific Research Publishing, Inc.

APÊNDICES

APÊNDICE A – HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA
DO PÓ DE NÍQUEL FILAMENTAR



APÊNDICE B – HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO PÓ DE NÍQUEL ESFÉRICO

