



APLICAÇÃO DE DERIVADOS DE GRAFENO EM BATERIAS E ÍMÃS PERMANENTES

Jorge Costa Silva Filho¹

Universidade Federal do ABC, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, São Paulo, SP, Brasil

Suelanny Carvalho da Silva²

Universidade de São Paulo, Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, SP, Brasil.

Everaldo Carlos Venancio³

Universidade Federal do ABC, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, São Paulo, SP, Brasil

Hidetoshi Takiishi⁴

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Pesquisa Ciência e Tecnologia de Materiais, São Paulo, SP, Brasil

Igor Yamamoto Abe⁵

Universidade de São Paulo, Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Elétrica, São Paulo, SP, Brasil,

Edson Pereira Soares⁶

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Pesquisa Ciência e Tecnologia de Materiais, São Paulo, SP, Brasil

¹ Doutorando e Mestre em Tecnologia Nuclear em Materiais, Universidade Federal do ABC. E-mail: jorgecslvaf@gmail.com ; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9521-1924>

² Doutora em Tecnologia Nuclear em Materiais, Universidade de São Paulo. E-mail: SuelannyC@gmail.com ; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9281-3073>

³ Everaldo Carlos Venancio, Professor Adjunto da Universidade Federal do ABC, Universidade Federal do ABC. E-mail: everaldo.venancio@ufabc.edu.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0372-1749>

⁴ Hidetoshi Takiishi, Pesquisador Titular III da Ciência e Tecnologia, Universidade de São Paulo. E-mail: takiishi.hide@gmail.com .

⁵ Igor Yamamoto Abe, Mestre em Engenharia Elétrica, Universidade de São Paulo. E-mail: igor.yama.abe@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1384-4507>

⁶ Edson Pereira Soares, Doutor em Tecnologia Nuclear em Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. E-mail: epsoares@ipen.br ; ORCID:



Renato Altobelli Antunes⁷

Universidade Federal do ABC, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Santo Andre, SP, Brasil

Jose Fernando Queiruga Rey⁸

Universidade Federal do ABC, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Santo Andre, SP, Brasil

Luiz Gallego Martines⁹

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Pesquisa Ciência e Tecnologia de Materiais, São Paulo, SP, Brasil

Márcia Tsuyama Escote¹⁰

Universidade Federal do ABC, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Santo André, SP, Brasil.

Resumo: O presente trabalho aborda o estudo sobre a importância tecnológica dos compostos de grafeno, evidenciando a síntese, a caracterização do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) e suas aplicações em baterias e ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro. Os resultados de difração de raios-X mostraram a presença de apenas um pico em aproximadamente $2\theta = 11^\circ$, o qual corresponde ao conjunto de planos de GO em (002). Os resultados das aplicações são: O eletrodo negativo da Bateria₂ com 1% de adição de GO apresentou uma capacidade de descarga de 397,03 mAh/g e maior estabilidade cíclica durante os 30 ciclos. No caso dos ímãs, o ímã₂, com 0,1% em massa de rGO mostrou os maiores valores de $B_r = 10,42$ T, $BH_{max} = 21,19$ MGOe, $\rho = 7135$ kg m^{-3} e $FQ = 0,63$.

Palavras-chave: grafeno, baterias, ímãs permanentes, Nd-Fe-B.

APPLICATION OF GRAPHENE DERIVATIVES IN BATTERIES AND PERMANENT MAGNETS

Abstract: The aim of this work was to study the application of graphene-based compounds and the synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) and their applications in batteries and, neodymium-iron-boron permanent magnets. X-ray diffraction results showed the presence of one peak at approximately $2\theta = 11^\circ$, which corresponds to the set of GO planes in (002). The results

⁷ Renato Altobelli Antunes, Professor Associado da Universidade Federal do ABC, Universidade Federal do ABC. E-mail: renato.antunes@ufabc.edu.br.

⁸ Jose Fernando Queiruga Rey, Pesquisador Associado I da Universidade Federal do ABC, Universidade Federal do ABC. E-mail: josefernando.rey@ufabc.edu.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8622-4264>

⁹ Pesquisador Titular do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. E-mail: lgallego@ipen.br; ORCID:

¹⁰ Márcia Tsuyama Escote, Professora Associada nível 3 da Universidade Federal do ABC, Universidade Federal do ABC. E-mail: marcia.escote@ufabc.edu.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1053-560X>



of the applications are: the negative electrode of Battery₂ with 1% addition of GO presented a discharge capacity of 397.03 mAh/g and a greater cyclic stability during 30 cycles. In the case of magnet₂, the sample containing 0.1 wt.% rGO, showed the highest values of $B_r = 10.42$ T, $BH_{\max} = 21.19$ MGOe, $\rho = 7135$ kg m⁻³ and $SQ = 0.63$.

Keywords: graphene, batteries, permanent magnets, Nd-Fe-B.

APLICACIÓN DE DERIVADOS DE GRAFENO EN BATERÍAS Y EN IMANES PERMANENTES

Resumen: El presente trabajo aborda el estudio de la importancia tecnológica de los compuestos de grafeno, destacando la síntesis, caracterización del óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) y sus aplicaciones en baterías de neodimio-hierro-boro e imanes permanentes. Los resultados de la difracción de rayos X mostraron la presencia de un solo pico en aproximadamente $2\theta = 11^\circ$, que corresponde al conjunto de planos GO en (002). Los resultados de las aplicaciones son: El electrodo negativo de Battery₂ con 1% de adición de GO mostró una capacidad de descarga de 397.03 mAh/g y mayor estabilidad cíclica durante los 30 ciclos. En el caso de los imanes, magnet₂, con 0,1% en masa de rGO, presentó los valores más altos de $B_r = 10,42$ T, $BH_{\max} = 21,19$ MGOe, $\rho = 7135$ kg m⁻³ y $FQ = 0,63$

Palabras-clave: grafeno, baterías, imanes permanentes, Nd-Fe-B.

APPLICATION DES DÉRIVÉS DU GRAPHÈNE DANS LES BATTERIES ET DANS LES AIMANTS PERMANENTS

Résumé: Le présent travail porte sur l'étude de l'importance technologique des composés de graphène, mettant en évidence la synthèse, la caractérisation de l'oxyde de graphène (GO) et de l'oxyde de graphène réduit (rGO) et leurs applications dans les batteries néodyme-fer-bore et les aimants permanents. Les résultats de diffraction des rayons X ont montré la présence d'un seul pic à environ $2\theta = 11^\circ$, ce qui correspond à l'ensemble des plans GO en (002). Les résultats des applications sont les suivants : L'électrode négative de Battery₂ avec 1 % d'ajout de GO a montré une capacité de décharge de 397,03 mAh/g et une plus grande stabilité cyclique pendant les 30 cycles. Dans le cas des aimants, l'aimant₂, avec 0,1% en masse de rGO, a montré les valeurs les plus élevées de $B_r = 10,42$ T, $BH_{\max} = 21,19$ MGOe, $\rho = 7135$ kg m⁻³ et $FQ = 0,63$.

Mots-clés: graphène, piles, aimants permanents, Nd-Fe-B

INTRODUÇÃO

Os estudos com grafeno datam de meados de 1840, mas somente a partir da descoberta de André Geim e Konstantim Novoselov, em 2004, quando conseguiram isolar um cristal de grafeno, utilizando o método *Scotch Tape* (fita adesiva) ocasionando assim, no Prêmio Nobel de Física em 2010 sobre o grafeno (NOVOSELOV, 2004). Isto deu início uma expansão de estudos em diferentes setores pela produção e aplicação deste

material. Por consequência o número de artigos científicos e patentes relacionados ao grafeno aumentou rapidamente na última década e, com base em dados estatísticos, há uma tendência de aumento do uso desse material nos próximos anos, sugerindo assim, a era do desenvolvimento de grafeno (NGUYEN, 2020).

O grafeno é uma base importante para outros alótropos de carbonos, incluindo 0D fullerene (C₆₀), nanotubos de carbono 1D (CNTs) e grafite 3D (HIRSCH, 2010). É de conhecimento que o grafeno apresenta excelentes propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas (ZHU, 2017) e um dos métodos para sua obtenção é pela redução do óxido de grafeno (GO) (SOME, 2014). Este método pode ser realizado por agentes oxidantes, por radiação ionizante ou tratamento térmico. A reação de redução do GO é incompleta, e a partir disto, leva-se a formação do óxido de grafeno reduzido (rGO), o qual possui a vantagem de conter grupos com oxigênio, ou seja, epóxi, hidroxilas e carboxilas, que conferem ao rGO um caráter hidrofílico, favorecendo, assim, sua dispersão em solventes polares, além da possibilidade de funcionalizá-los por meio do uso de diferentes reações químicas (CHAKRABORTY, 2018, NOVOSELOV, 2012).

A obtenção do GO e rGO possui uma grande relevância, pois estes compostos podem contribuir para o desenvolvimento de novos materiais, uma vez que a versatilidade do grafeno possibilita várias aplicações comerciais. O grafeno apresenta elevada condutividade térmica (~5000 W/m.K) (MHAMANE, 2011), mobilidade eletrônica (2.105 cm²/V.s) (CHEN, 2010), módulo de Young (1 TPa) (WEI, 2013) além de uma alta área superficial (~2620 m²/g) (CHAE, 2004). Sua aplicação em células fotovoltaicas é uma das grandes soluções e apostas no mundo para a produção de eletricidade com baixo impacto ambiental, sendo que o grafeno é incorporado à superfície das placas solares (ZHANG, 2016). Uma equipe da Universidade Palacky (República Tcheca) apresentou os primeiros ímãs sem a presença de metais, ou seja, criaram o "carbono metálico" (TUCEK, 2017). Como resultado deste trabalho, também estão sendo realizados estudos sobre a simulação de geração do magnetismo no grafeno (MIRANDA, 2016) e aplicações em baterias (YE, 2017). Na área da saúde se tem a possível aplicação no tratamento de doenças neurodegenerativas como Alzheimer e Parkinson (MENDONÇA, 2015). Suas propriedades e compatibilidade com outros nanomateriais, permitem aplicações em fototerapia, biossensores e compósitos com ação bacteriana em relação à purificação do tratamento de água, removendo o sal da água do mar (ABRAHAM, 2017; NANDA, 2015). Além disso, devido à espessura em escala nanométrica e alta área superficial



comparada com a maioria dos outros nanomateriais, o grafeno é utilizado como adsorvente ou catalisador (BYUN, 2015). Neste contexto, várias abordagens têm sido exploradas de modo a utilizar GO para revestimentos, o que provou ser um agente anticorrosivo promissor em ambientes aquosos e de alta temperatura (NECOLAU, 2020). Sendo assim, este trabalho mostra que o rGO quando incorporado em ligas hidreto-metálico possibilita uma melhora na ciclagem das baterias e no caso dos ímãs permanentes a possibilidade de fabricação sem a utilização de atmosfera controlada.

Neste trabalho foi sintetizado óxido de grafeno (GO) pelo método de Hummers modificado. Posteriormente, por meio de tratamento térmico foi obtido óxido de grafeno reduzido (rGO). Com o rGO desenvolveram-se duas aplicações, sendo elas: baterias e ímãs permanentes. O rGO produzido foi utilizado na obtenção das baterias do tipo níquel-hidreto-metálico, tendo sido estudados os processos de ativação do material de eletrodo e de estabilização da bateria, comparando-se, assim, a bateria com e sem o uso de rGO. Para a fabricação dos ímãs, o rGO foi adicionado durante o processo de moagem e foram utilizadas três ligas de composições químicas diferentes, sendo elas: strip casting, liga bruta de fusão sem adição de elementos de liga e uma liga bruta de fusão rica em elementos terras raras.

PREPARAÇÃO DO GO E RGO

O óxido de grafeno (GO) foi sintetizado a partir do pó de grafite (Merck Millipore com 99,99% de pureza) usando o método de Hummers modificado (MARCANO, 2010). Foram adicionados 3 g de grafite em 140 mL de H_2SO_4 e 3 g de $NaNO_3$. A mistura foi mantida sob agitação e depois adicionados 18 g de $KMnO_4$. A temperatura foi mantida a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Após a adição de 100 mL de água destilada, a mistura foi aquecida, com agitação, a cerca de $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h. No final da reação, foram adicionados 100 mL de água deionizada e H_2O_2 até a solução na mistura apresentar mudança na sua coloração de castanho para amarelo. O óxido de grafite obtido foi lavado com solução de $NaOH$ 1 M, HCl 1 M. As lavagens foram seguidas por centrifugação a 12000 rpm. Após centrifugação, foram realizadas lavagens com água deionizada até atingir pH 7. O óxido de grafeno foi obtido após esfoliação, usando equipamento de ultrassom durante 45 minutos. Em seguida, a amostra de GO foi colocada para secagem em temperatura ambiente durante 24 h. Para realizar a redução térmica do GO para o Óxido de Grafeno

Reduzido (rGO), foi utilizada a metodologia para obtenção de rGO entre 2 ou 3 camadas (SILVA-FILHO, 2020)

FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS POSITIVOS E NEGATIVOS DAS BATERIAS

Para a montagem das baterias de rGO-Ni-HM (Óxido de Grafeno reduzido-Níquel-Hidreto Metálico) foi necessário realizar a fabricação dos eletrodos positivos e negativos, como exemplificado na Figura 1, constituídos pela liga metálica com composição de $\text{La}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_3$. Neste contexto, foram designadas 6 amostras (Bateria₁, Bateria₂, Bateria₃, Bateria₄, Bateria₅ e Bateria₆) nas quais foram tratadas termicamente por 16 horas (h), sendo 3 amostras à temperatura de 750 °C e as outras três amostras a 850 °C.

Figura 1: Modelo de montagem de eletrodos positivos e negativo



Fonte: Resultado original da pesquisa

No eletrodo negativo (cátodo), os materiais utilizados foram: 100 mg ($<74 \mu\text{m}$) de Liga Metálica, 400 mg de Níquel em pó, 5 mg de Poli (Fluoreto de vinilideno) -PVDF e 1 mg de rGO. Nesse processo foi utilizado banho de ultrassom durante 40 minutos e, logo após, o eletrodo foi mantido em estufa a 450 °C para secar durante 12 h. A seguir, adicionou-se a um almofariz de ágata o rGO, Ni, PVDF para realizar a homogeneização. Após essa homogeneização, com uma seringa de vidro, foram adicionadas 2 gotas de N-

metil-2-pirrolidona (NMP). Esse solvente atua na dissolução do PVDF, auxiliando na prensagem do material, bem como evitando a dissolução do eletrodo durante os ciclos de carga e descarga (SOARES, 2019). Finalizou-se, então, a montagem do eletrodo negativo adicionando-a à mistura em uma tela de níquel, com dimensões 1 cm x 1 cm, e posteriormente, uma prensagem uniaxial de 3 toneladas. Logo após, o aparato foi levado à secagem em estufa a 50°C por 12 h. Os materiais utilizados para a fabricação do eletrodo positivo (ânodo) foram: 600 mg de Hidróxido de Níquel II (Ni(OH)₂), 200 mg de Níquel em pó e 10 mg de PVDF. A montagem do eletrodo positivo consistiu em adicionar no almofariz de ágata a liga metálica, o Ni em pó, e o PVDF para realizar a homogeneização. Em seguida, foram adicionadas aproximadamente 2 gotas de N-metil-2-pirrolidona (NMP). Finalizou-se, então, a montagem de dois eletrodos positivos em uma tela de níquel, com dimensões 1 cm x 1 cm, e a prensagem uniaxial de 3 toneladas, com posterior secagem do aparato em estufa a 50°C por 12 h. Na Tabela 1, são designadas as amostras, a temperatura de tratamento de cada liga e as respectivas quantidades de rGO em massa incluídas na fabricação das baterias

Tabela 1: Quantidade de rGO adicionada nas baterias

Amostra	Liga tratada termicamente (°C)	Quantidade de rGO (mg)
Bateria ₁	750	--
Bateria ₂	750	1
Bateria ₃	750	5
Bateria ₄	850	-
Bateria ₅	850	1
Bateria ₆	850	5

Fonte: Resultado original da pesquisa

FABRICAÇÃO DOS IMÃS DE ND-FE-B

Na fabricação dos imãs foram utilizadas três ligas sendo elas: i) imã₁ - liga comercial “strip casting” de composição Nd_{14,1}B_{6,1}Fe_{bal}; ii) imã₂ – liga bruta de fusão – Pr₁₆Fe_{66,9}Co_{10,7}B_{5,7}Cu_{0,7} sem adição de elementos de liga; iii) imã₃ - liga bruta de fusão rica em terra rara, de composição nominal Nd_{13,0}Dy_{7,5}Cu_{1,0}B_{5,6}Fe_{bal}. A massa de liga utilizada em cada experimento era de 15 g e foi decrepitada com hidrogênio (HD) a 100 kPa de pressão à temperatura ambiente, formando um hidreto metálico e tornando-se um material friável, facilitando a obtenção de pós finos. O óxido de grafeno reduzido (rGO)



0,1% em massa foi incorporado na etapa de moagem mecânica (MM) com a liga decrepitada. Logo em seguida, a MM foi realizada em moinho planetário de alta energia (*Fritsch Premium line Pulverisette 7*) a 200 rpm por 30 minutos (SILVA-FILHO, 2021). A moagem foi realizada ao ar. A proporção de corpos para moagem, massa da amostra foi de 10:1. Os pós foram inseridos em um molde polimérico e submetidos a um campo magnético pulsado de 6 T para alinhamento dos grãos. Em seguida, os pós foram prensados isostaticamente a 200 MPa. A sinterização dos pós compactados foi realizada em três etapas: i) primeiro aquecimento a 300°C (10 C.min⁻¹), segundo aquecimento a 700°C (10 C.min⁻¹) e, terceiro até uma temperatura máxima de 1100°C (7 °C.min⁻¹) por 1 hora. Posteriormente, foi realizado o método de Arquimedes para determinar a densidade de cada imã (SILVA, 2007). Por este método, foram medidas as massas da amostra seca (m_s), úmida (m_u) e imersa (m_i), em água deionizada.

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para a caracterização das amostras de GO e rGO foram utilizadas as seguintes técnicas: i) Análise termogravimétrica (TGA) com o instrumento TA Universal V4.5A; ii) Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR): os espectros foram registrados por um espectrômetro *Nexus 870 (Thermo Nicolet)*; iii) Difração de raios X com o instrumento *Bruker D8 Advantage* com um tubo de cobre, a 40 KV e 30 mA; iv) os espectros RAMAN foram registrados na faixa de 500-2000 cm⁻¹ usando um instrumento Raman WITEC (microscópio laser Raman Alpha 300r da *Confman*, 532 nm; 45 mW) e; v) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), se utilizou o equipamento JSM 6701 F com aceleração de voltagem 3.0 kV, magnitude de 5000 e detector UltraDry. Para as baterias foi utilizado o método de corrente constante, por um período de tempo suficiente para exceder 20% na capacidade de descarga nominal da bateria (~300 mAh.g⁻¹), com os principais parâmetros operacionais são: i) Carga: 100 mA.g⁻¹ por 5 horas; ii) Descarga: 50 mA.g⁻¹ com potencial de corte de 0,6 V. Todos os testes elétricos foram realizados no equipamento de testes de baterias ARBIN-4 modelo T4 de quatro canais. Os imãs produzidos foram caracterizados em um permeâmetro LDJ modelo BH-5000 e um histeresígrafo *Brockhaus* modelo *Hystograph HG 200*, fornecendo os valores de remanência (Br) e coercividade intrínseca (iHc), por meio da curva de desmagnetização. A partir de cálculos baseados na curva de desmagnetização, outras propriedades foram

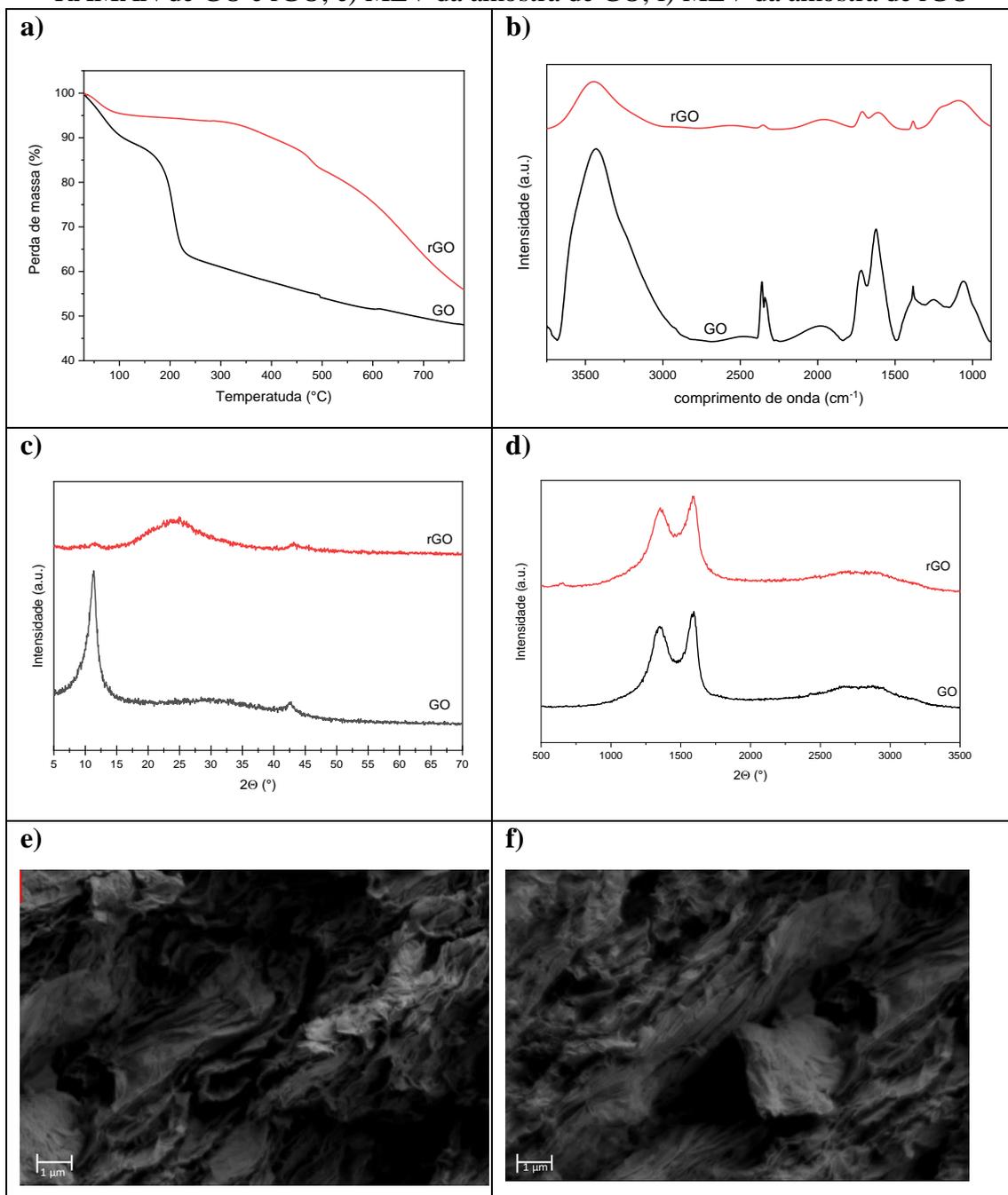
obtidas, sendo elas: produto de energia máximo (BH_{max}) e fator de quadratura (SF). Para determinação de densidade foi utilizado uma balança *Shimadzu* modelo AX200.

CARACTERIZAÇÃO DO GO E RGO

Na Figura 2a, foram comparadas as curvas de TGA das respectivas amostras de GO e rGO. Nela se encontra a perda de massa e porcentagem de perda de massa em relação ao aumento da temperatura. No termograma do GO é mostrado sua decomposição em diferentes estágios, sendo um deles em temperaturas menores que 100 °C, devido à evaporação de voláteis e moléculas de água e, no segundo estágio, em temperatura de aproximadamente 200 °C, a liberação dos subprodutos tais como CO e CO₂ (LORYUENYONG, 2013). Quando se compara com o termograma do rGO, o qual foi reduzido termicamente, o perfil da curva termogravimétrica é diferente em relação ao GO, devido à retirada de água e grupos com oxigênio na redução térmica. Com isso, a maior perda de massa do rGO ocorre a partir de 400 °C.

Na Figura 2b são mostrados os espectros de FTIR do GO e do rGO. No caso do espectro do GO os picos e atribuições são descritos a seguir: 3442,00 cm⁻¹ (HU, 2013) relativo à OH; 2358,00 cm⁻¹ identificado como vibrações de deformação axial de triplas ligações e duplas acumuladas (HU, 2013); 1970,13 cm⁻¹ atribuído a modos de vibração C=C=C alenos, 1727,87 cm⁻¹ devido a vibração C=O dos grupos carbonilas (ácidos carboxílicos ou cetonas) (THAKUR, 2012); 1617,00 cm⁻¹ ao modo C=C, pois a intensidade usualmente é fraca ou média e estas bandas estão em alenos conjugados; 1385,87 cm⁻¹ atribuída a deformação angular CH₃; 1263,00 cm⁻¹ ao modo C-O do álcool; e 1053,00 cm⁻¹ devido a vibração S=O do sulfóxido (LU, 2016). No caso da amostra de rGO os picos característicos são em: 3454,22 cm⁻¹ atribuído ao modo OH; 2360 cm⁻¹ devido a ligação π - π^* ; 1956,71 cm⁻¹ dos alenos, 1711,69 cm⁻¹ do modo de vibração C=O de ácido carboxílicos; 1645,14 cm⁻¹ devido a C=C; 1384,57 cm⁻¹ atribuído ao CH₃; e 1077,43 cm⁻¹ designado aos modos C-O de álcoois e fenóis (OSSONON, 2017).

Figura 2: Caracterização das amostras de GO e rGO, a) Termograma de GO e rGO, b) Espectros de FTIR de GO e rGO, c) Difratograma de GO e rGO, d) Espectros de RAMAN de GO e rGO, e) MEV da amostra de GO, f) MEV da amostra de rGO



Fonte: Resultado original da pesquisa

Os difratogramas de raios X das amostras de GO e rGO, mostrado na Figura 2c, mostram a diferença entre a estrutura cristalina das amostras de GO e rGO. Esta figura mostra uma expressiva diminuição da intensidade relativa e um deslocamento para ângulos maiores dos picos de difração da amostra de rGO. De fato, no rGO o pico de

maior intensidade está em $2\theta = 25^\circ$ e no caso do GO este pico aparece em $2\theta = 11^\circ$, que indicam a redução do GO em rGO (PAVOSKI, 2016). O tamanho dos cristalitos foi obtido usando a equação de Scherrer ($(D = (k \lambda) / \beta \cos\theta)$), sendo β é a largura na metade do máximo do pico de difração e K ($0,9 \text{ \AA}$) é o fator de forma (CULLITY, 1956). Quando os nanocristais da amostra são menores que $1 \mu\text{m}$, a intensidade dos picos de DRX aumenta, dependendo do tamanho médio dos nanocristais (D), do ângulo de difração e do comprimento de onda dos raios X, com isso, foi estimado o diâmetro médio das nanopartículas (BUERGER, 1940). Neste contexto, foi observada a redução da quantidade de camadas de 7 (GO) para 3 (rGO) e a redução das distâncias interplanares (d) de 8 nm (GO) para $0,38 \text{ nm}$ (rGO), estabelecendo um material com maior superfície específica (WYPYCH, 2019).

Na Figura 2d são mostrados os espectros RAMAN do GO e rGO. Foram obtidos os picos na faixa de $1364,57 \text{ cm}^{-1}$, $1579,42 \text{ cm}^{-1}$ e $2685,62 \text{ cm}^{-1}$, os quais são denominados como banda D, banda G e banda 2D, respectivamente. A banda D, em $1364,57 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída aos defeitos sp^3 na rede sp^2 e está relacionada aos defeitos na estrutura do grafeno (SOBON, 2012). A banda G em $1579,42 \text{ cm}^{-1}$ está relacionada às vibrações de estiramento entre átomos de carbono, sendo comum aos materiais carbonáceos com hibridização sp^2 e, portanto, pode ser usada na investigação de modificações na estrutura geométrica das camadas, as quais foram induzidas, por exemplo, por tensões devido à interação com outras substâncias, e a banda 2D em $2685,62 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao desenvolvimento da estrutura do grafeno (SOBON, 2012; WONG, 2016).

Após o tratamento térmico, as bandas D, G e 2D no rGO, mostradas na Figura 2d, ocorreram em $1360,06 \text{ cm}^{-1}$, $1576,85 \text{ cm}^{-1}$ e $2716,39 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente (WU, 2018). A razão das intensidades das bandas D e G, I_D/I_G , é relacionada a um aumento no número e/ou o tamanho dos agregados atômicos (sp^2). Essa razão para rGO (1,87) é maior que a do GO (1,36). Isso sugere que novos (ou mais) domínios grafíticos foram formados e o número dos agregados atômicos (sp^2) aumentou após o processo de redução térmica, mostrando a eficiência do processamento (GUO, 2012)

A micrografia de MEV da amostra do GO, apresenta uma microestrutura esponjosa, mostrada na Figura 2e, a qual é uma indicação da expansão do grafite durante o processo de oxidação. Isto ocorre devido ao oxigênio e aos grupos funcionais presentes no óxido de grafite, que, quando esfoliado, resulta na formação do GO (SEKIMOTO,

2017). A micrografia de rGO na Figura 1f mostra a formação por placas, as quais estão interligadas e que apresentam rugosidade em sua superfície (VARGAS, 2017).

CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DAS BATERIAS

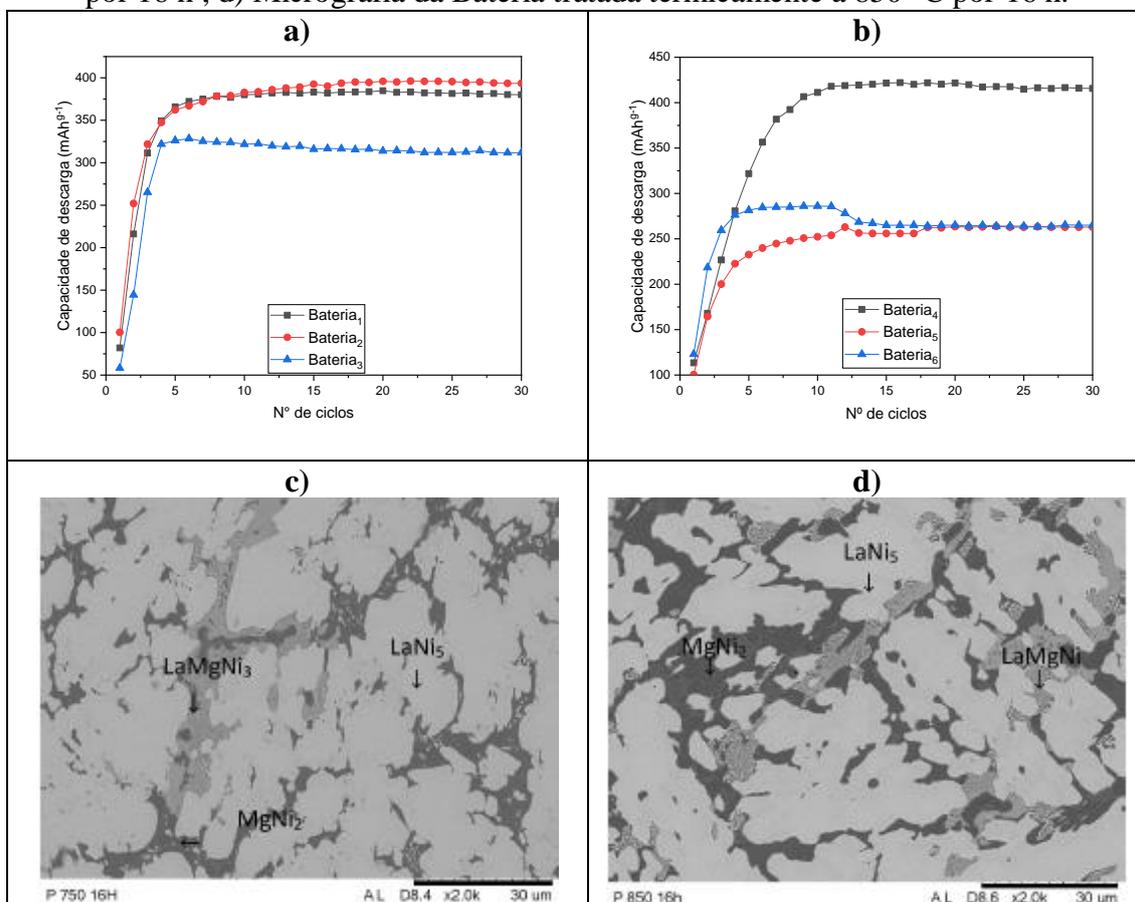
No caso das baterias, a estabilidade cíclica é um fator importante que afeta diretamente a vida útil de um material de armazenamento de hidrogênio (HISCHER, 2020). Na Figura 3a, no vigésimo ciclo, a Bateria₂ apresentou uma capacidade de descarga de 397,03 mAh.g⁻¹. Este fato é devido ao aumento da capacidade de ativação e estabilidade cíclica, quando comparado com a Bateria₁, no décimo quinto ciclo, a qual apresentou sua maior capacidade de descarga de 384,88 mAh.g⁻¹. Porém, a Bateria₃, no sexto ciclo, mostrou sua maior capacidade de descarga de 329,4087 mAh.g⁻¹, mas mostrou uma diminuição na ativação da bateria e uma redução na capacidade de descarga, no trigésimo ciclo com o valor de 311,97 mAh.g⁻¹. Os valores finais de capacidade de descarga da bateria₁ e bateria₂ são: 381,04 mAh.g⁻¹ e 393,17 mAh.g⁻¹. Os valores de 99,02% (bateria₁), 99,02% (bateria₂) e 94,69% (bateria₃), que é a relação entre a máxima capacidade de descarga de cada bateria e o valor final da capacidade de descarga no trigésimo ciclo, mostram que, apesar que os valores de ativação das baterias estarem abaixo do que é encontrado na literatura (LIU, 2004; ZHOU, 2010), foi possível promover com estas baterias uma estabilidade cíclica a qual era o objetivo da aplicação do rGO.

A bateria₅ e bateria₆, na Figura 3b, tiveram uma queda na ativação e na capacidade de descarga, estabelecendo uma estabilidade cíclica somente no décimo oitavo ciclo. A Bateria₅ conseguiu um máximo de descarga de 288,04 mAh.g⁻¹ no nono ciclo e, a partir disto, uma retração na capacidade de descarga. Já a Bateria₆ no décimo oitavo ciclo, atingiu sua capacidade máxima de descarga de 263,03 mAh.g⁻¹. Nesse contexto, estabelecendo a relação da máxima capacidade de descarga e o valor final desta no trigésimo ciclo temos 98,12% (bateria₄), 91,32% (bateria₅) e 99,98% (bateria₆), mostrando que não ocorre uma estabilidade cíclica com estas baterias, as quais utilizaram a liga tratada termicamente a 850 °C por 16 h.

No caso da Bateria₁ e Bateria₄, nas quais as ligas tiveram tratamentos térmicos diferentes (750 e 850 °C), foi possível observar que a Bateria₃ alcançou uma capacidade de descarga de 422,58 mAh.g⁻¹ no décimo quinto ciclo, sendo que no trigésimo ciclo atingiu o valor de 414,62 mAh.g⁻¹. A Bateria₁, no décimo quinto ciclo apresentou uma

capacidade de descarga de 384,8 mAh.g⁻¹ e no trigésimo ciclo apresentou 381,04 mAh.g⁻¹. As fases identificadas na liga com tratamento térmico de 750 e 850 °C por 16 h estão identificadas na Figura 3c e d como fase matriz LaNi₅, a região escura com a estrutura AB₂, tais como identificada como MgNi₂ e, a região cinza clado da fase LaMg₂Ni₉ como é relatado em outros trabalhos (LIU, 2013)

Figura 3: Perfis da capacidade de descarga dos eletrodos negativos das baterias: a) bateria₁ (liga com tratamento térmico a 750 °C por 16 h), bateria₂ (liga com tratamento térmico a 750 °C por 16 h com adição de 1% de rGO) e bateria₃ (liga com tratamento térmico a 750 °C por 16 h com adição de 5% de rGO); b) bateria₃ (liga com tratamento térmico a 850 °C por 16 h), bateria₂ (liga com tratamento térmico a 850 °C por 16 h com adição de 1% de rGO) e bateria₃ (liga com tratamento térmico a 850 °C por 16 h com adição de 5% de rGO); c) Micrografia da Bateria tratadas termicamente a 750 °C por 16 h ; d) Micrografia da Bateria tratada termicamente a 850 °C por 16 h.



Fonte: Resultado original da pesquisa

Neste sentido, a bateria₂ (tratada termicamente a 750 °C por 16 h com adição de 1% de rGO) apresentou as melhores propriedades eletroquímicas. Isso pode estar relacionado com a fração das fases absorvedoras de hidrogênio, LaNi₅ e LaMg₂Ni₉. Essas fases foram observadas por Takasaki et al. (2013). Porém, maior capacidade de descarga

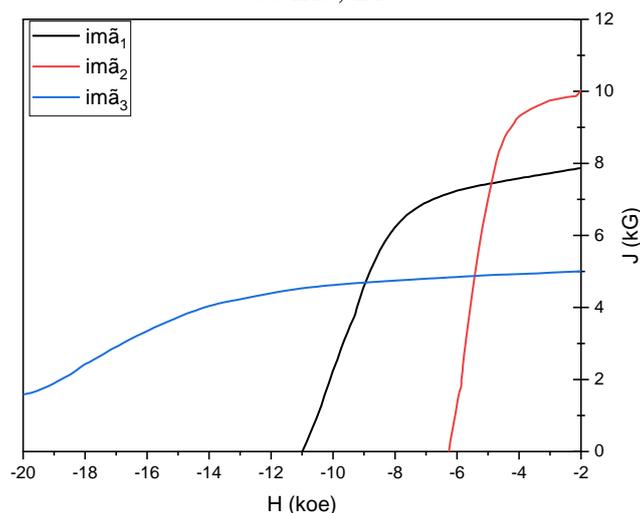


foi obtida para a bateria₄ (tratada termicamente a 850 °C por 16h) com a capacidade de descarga de 422,58 mAh.g⁻¹. Nesta perspectiva, como mostrado na Figura 2d, a maior quantidade da fase MgNi₂ pode explicar esse valor mais alto da capacidade de descarga quando comparado com a bateria₂. A micrografia das baterias (Figura 3d) mostra as transformações de fases no tratamento térmico. A fase LaNi₅, que favorece a condução elétrica, aparece em maior quantidade na liga tratada termicamente a 750°C e, com o rGO, ativação e estabilização cíclica se inicia em um menor número de ciclos.

CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS IMÃS

As curvas de desmagnetização dos ímãs sinterizados são mostradas Figura 4. Os ímãs foram produzidos por meio das ligas 1, 2 e 3 com tratamento térmico de 5 h e moídos por 30 min. Os respectivos valores de iH_c , B_r e BH_{max} são apresentados na Tabela 1. A curva de desmagnetização do ímã₂ possui a maior remanência ($B_r = 10,42$ T) e o produto de energia máximo ($BH_{max} = 21,19$ MGOe), além de possuir a maior densidade (7135 kg.m⁻³), quando comparado com as amostras ímã₁ e ímã₃.

Figura 4: Curvas de desmagnetização dos ímã₁, ímã₂ e ímã₃ e seus respectivos valores de iH_c , B_r .



Fonte: Resultado original da pesquisa

O ímã contendo Dy (ímã₃) apresentou o valor de coercividade elevado, não sendo medida pelo equipamento, porém com remanência mais baixa do que o ímã₁ e o ímã₂.



Este comportamento é compatível com os resultados descritos na literatura para ímãs contendo Dy (BAI, 2007, TENAUD, 1991). O aumento do teor de Dy no ímã resulta no aumento da coercividade (e conseqüente redução de Br e BH_{max}), pois a fase $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ tem um campo anisotrópico mais alto do que a fase $Nd_2Fe_{14}B$ (ZHANG, 2016). Além disso, com a adição de Dy, ocorrem mudanças na microestrutura dos ímãs, pois torna os grãos do ímãs mais homogêneos e refinados, reduzindo assim a possibilidade de nucleação dos domínios reversos os quais reduzem a coercividade (BAI, 2007).

A Tabela 2 apresenta o Fator de Quadratura (FQ), o qual indica a estabilidade de um ímã permanente, face à curva de desmagnetização, que é uma questão importante para as aplicações práticas de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B (ZHANG, 2019). Deste modo, FQ representa o número de grãos magnéticos os quais reverteram sua magnetização devido à aplicação do campo desmagnetizante, sendo que este valor em uma curva perfeitamente quadrada será igual a 1 (FARIA, 2005). No caso do ímã₁ é equivalente a 0,54 e para o ímã₂ é 0,63. Os atuais ímãs Nd-Fe-B contêm principalmente dois tipos de fases, a fase principal magnética 2:14:1 e a fase intergranular enriquecida com terra rara (ZHANG, 2019). Esta relação da porcentagem de terra rara e o processamento do ímã são fatores cruciais para o aumento do FQ e, conseqüentemente, a melhoria de suas propriedades magnéticas.

Tabela 2: Propriedades Magnéticas e densidade dos ímã₁, ímã₂ e ímã₃

Amostra	Br (T)	iHc (koe)	FQ (u.a.)	BH_{max} (MGOe)	ρ (kg m ⁻³)	Tamanho médio das partículas (mícrons)
ímã ₁	8,03	11,03	0,54	14,74	6784	4,9
ímã ₂	10,42	6,27	0,63	21,19	7135	3,1
ímã ₃	5,07	-	-	-	6287	5,1

Fonte: Resultado original da pesquisa

CONCLUSÃO

A realização deste trabalho proporcionou o estudo de diversas oportunidades de aplicação do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). Neste sentido,

as caracterizações de TGA, FTIR, DRX, RAMAN, MEV evidenciaram suas características de estabilidade térmica, grupos químicos, estrutura e morfologia. A aplicação do rGO na fabricação dos eletrodos negativos de baterias mostrou-se eficiente para uma melhor ativação, eficiência (capacidade) e estabilidade cíclica. No caso dos ímãs permanentes de Nd-Fe-B, a remanência (BR) de 10,42 T e BH_{max} de 21,19 MGOe foram as propriedades alcançadas no caso do ímã₂ mostrando que é promissor o uso de rGO para a fabricação de ímãs permanentes sem a utilização de atmosfera controlada.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer as agências de fomentos: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de (CAPES – n° do processo: 3038000776/2017-54 e n° do processo 23038000776/2017-54), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ - n° do processo: 465719/2014-7, n° do projeto: 400872/2019-6 e n° do processo: 142164/2020-8) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – n° do processo: 2014/50887-4) relacionadas ao Projeto "Processamento e Aplicações de ímãs de Terras Raras para Indústria de Alta Tecnologia (PATRIA) dos Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia (INCT). Ao Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM/PEN) do IPEN-CNEN/SP pela infraestrutura, à Nacional de Grafite, o Laboratório de Polímeros Funcionais (UFABC), e à Central Multiusuário da UFABC.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, J. VASU, K. S. WILLIAMS, C. D. GOPINADHAN, K. SU, Y. CHERIAN, C. T. NAIR, R. R. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 6, 2017, p. 546.
- BAI, G. GAO, R. W. SUN, Y. HAN, G. B. WANG, B. Study of high-coercivity sintered NdFeB magnets. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 308(1), 2007, p.20-23.
- BYUN, J. Emerging frontiers of graphene in biomedicine. *J. Microbiol. Biotechnol*, v. 25, n. 2, 2015, p. 145–151.
- BUERGER, M. J. The correction of X-ray diffraction intensities for Lorentz and polarization factors. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 26(11), 1940, 637.



CB, S. VARGAS, L. R. IMPERE, A. G. D. BALDAN, M. R. GAMA, A. M. Análise Morfológica-Estrutural de Óxido de Grafeno Reduzido produzido por método térmico e químico, 2017, p.382-385.

CHAE, H. K. SIBERIO-PEREZ, D. Y. KIM, J. GO, Y. EDDAOUDI, M. MATZGER, A. J. YAGHI, O. M. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 427, n. 6974, 2004, p. 523.

CHAKRABORTY, M. HASHMI, M. S. J. Graphene as a material—an overview of its properties and characteristics and development potential for practical applications. Elsevier, 2018.

CHEN, D. TANG, L. LI, J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 8, 2010. p. 3157–3180

CULLITY, B. D. STOCK, S. R. Elements of X-Ray Diffraction, 388 Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey. 2001.

FARIA, R. N. LIMA, L. F. Introdução ao magnetismo dos materiais. Editora Livraria da Física. 2005.

GUO, Y. SUN, X. LIU, Y. WANG, W. QIU, H. GAO, J. One pot preparation of reduced graphene oxide (RGO) or Au (Ag) nanoparticle-RGO hybrids using chitosan as a reducing and stabilizing agent and their use in methanol electrooxidation. *Carbon*, 50(7), 2012, p.2513-2523.

HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 11, 2010, p. 868-871.

HU, C. LIU, Y. YANG, Y. CUI, J. HUANG, Z. WANG, Y. RONG, J. One-step preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots from oxidized debris of graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(1), 2013, 39-42.

Liu, Y., Pan, H., Zhu, Y., Li, R., & Lei, Y. (2004). Influence of Mn content on the structural and electrochemical properties of the La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{4.25-x}Co_{0.75}Mn_x hydrogen storage alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 372(1-2), 163-172.

LIU, J. HAN, S. LI, Y. ZHANG, J. ZHAO, Y. CHE, L. Effect of crystal transformation on electrochemical characteristics of La–Mg–Ni-based alloys with A2B7-type super-stacking structures. *International journal of hydrogen energy*, 38(34), 2013, p.14903-14911.

LORYUENYONG, V. TOTEPVIMARn, K. EIMBURANAPRAVAT, P. BOONCHOMPOO, W. BUASRI, A. Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods. *Advances in Materials Science and Engineering*, v.2013, 2013, p.3.

MENDONÇA, M. C. P. SOARES, E. S. de JESUS, M. B. CERAGIOLI, H. J. FERREIRA, M. S. CATHARINO, R. R. DA CRUZ-HÖFLING, M. A. Reduced graphene oxide induces transient blood–brain barrier opening: an in vivo study. *Journal of nanobiotechnology*, BioMed Central, v. 13, n. 1, 2015, p. 78, 2015.

MIRANDA, V. G. SILVA, L. G. D. LEWENKOPF, C. H. Coulomb charging energy of vacancy-induced states in graphene. *Physical Review B*, APS, v. 94, n. 7, 2016, p. 075114



NANDA, S. S. PAPAETHYMIU, G. C. YI, D. K. Functionalization of graphene oxide and its biomedical applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Taylor & Francis, v. 40, n. 5, 2015, p. 291–315.

MARCANO, D. C. KOSYNKIN, D. V. BERLIN, J. M. SINITSKII, A. SUN, Z. SLESAREV, A. TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 1010, p.4806-4814.

MHAMANE, D. RAMADAN, W. FAWZY, M. RANA, A. DUBEY, M. RODE, C. OGALE, S. From graphite oxide to highly water dispersible functionalized graphene by single step plant extract-induced deoxygenation. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 8, 2011, p. 1990–1996.

NECOLAU, M. I. PANDELE, A. M. Recent advances in graphene oxide-based anticorrosive coatings: an overview. *Coatings*, v. 10(12), 2020, p.1149.

NGUYEN, A. L. LIU, W. KHOR, K. A. NANETTI, A. CHEONG, S. A. The golden eras of graphene science and technology: Bibliographic evidences from journal and patent publications. *Journal of Informetrics*, 14(4), 2020, p.101067.

NOVOSELOV, K. S. GEIM, A. K. MOROZOV, S. V. JIANG, D. E. ZHANG, Y. DUBONOS, S. V. FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, 2004, p. 666–669.

NOVOSELOV, K. S. COLOMBO, L. GELLERT, P. R. SCHWAB, M. G. KIM, K. A roadmap for graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 490, n. 7419, 2012, p. 192–200.

OSSONON, B. D. BÉLANGER, D. Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets. *RSC advances*, v. 7, n. 44, 2017, p. 27224-27234.

PAVOSKI, G. MARASCHIN, T. FIM, F. D. C. BALZARETTI, N. M. GALLAND, G. B. MOURA, C. S. BASSO, N. R. D. S. Few layer reduced graphene oxide: evaluation of the best experimental conditions for easy production. *Materials Research*, 20, 2016, p.53-61.

LU, J. LI, Y. LI, S. JIANG, S. P. Self-assembled platinum nanoparticles on sulfonic acid-grafted graphene as effective electrocatalysts for methanol oxidation in direct methanol fuel cells. *Scientific reports*, 6(1), 2016, 1-12.

Sekimoto, Y., Ohtani, R., Nakamura, M., Koinuma, M., Lindoy, L. F., & Hayami, S. (2017). Tuneable pressure effects in graphene oxide layers. *Scientific reports*, 7(1), 1-7.

SILVA- FILHO, J. C. VENANCIO, E. C. SILVA, S. C. TAKIISHI, H. MARTINEZ, L. G. ANTUNES, R. A. A thermal method for obtention of 2 to 3 reduced graphene oxide layers from graphene oxide. *SN Applied Sciences*, v. 2, n. 8, 2020, p. 1-8.

SILVA-FILHO, J.C. SILVA, S. C. FIM, R. G. T. TAKIISHI, H. Preparação de pós magnéticos, ferrosos e não ferrosos, utilizando rGO, GO, G como agente de moagem. Depositante: Comissão Nacional de Energia Nuclear. BR n°10 2019 016267 8). Depósito: 06 de agosto de 2018. Publicação Nacional: 17 de fevereiro de 2021.

SILVA, SUELANNY CARVALHO DA. Estudo da influência da temperatura nas propriedades magnéticas e na microestrutura nos ímãs permanentes à base de Pr-Fe-B-Nb-Co obtidos com hidrogênio. Tese (Doutorado no Programa de Tecnologia Nuclear em Materiais no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), Universidade de São Paulo, 2007.



SOBON, G. SOTOR, J. JAGIELLO, J. KOZINSKI, R. ZDROJEK, M. HOLDYNSKI, M. ABRAMSKI, K. M. Graphene oxide vs. reduced graphene oxide as saturable absorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser. *Optics express*, 20(17), 2012, p.19463-19473.

SOME, S. XU, Y. KIM, Y. YOON, Y. QIN, H. KULKARNI, A. LEE, H. Highly sensitive and selective gas sensor using hydrophilic and hydrophobic graphenes. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 3, 2013, p. 1868

TAKASAKI, T. NISHIMURA, K. SAITO, M. FUKUNAGA, H. IWAKI, T. SAKAI, T. (2013). Cobalt-free nickel–metal hydride battery for industrial applications. *Journal of alloys and compounds*, v.580, 2013, p.S378-S381.

THAKUR, S. KARAK, N. Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon*, 50(14), 2012, 5331-5339.

TUČEK, J. HOLÁ, K. BOURLINOS, A. B. BŁOŃSKI, P. BAKANDRITSOS, A. UGOLOTTI, J. ZBOŘIL, R. Room temperature organic magnets derived from sp³ functionalized graphene. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 8, 2017, p. 14525.

WEI, D. KIVIOJA, J. Graphene for energy solutions and its industrialization. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 21, 2013, p. 10108–10126.

WONG, C. H. A. PUMERA, M. Electrochemical delamination and chemical etching of chemical vapor deposition graphene: contrasting properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(8), 2016, p. 4682-4690.

WU, J. B. LIN, M. L. CONG, X. LIU, H. N. TAN, P. H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, 47(5), 2018, p.1822-1873.

WYPYCH, George. Graphene: Important results and applications. Elsevier, 2019.

YE, M. GAO, J. XIAO, Y. XU, T. ZHAO, Y. QU, L. Metal/graphene oxide batteries. *Carbon*, Elsevier, v. 125, 2017, p. 299–307.

ZHANG, Y. TANG, Q. HE, B. YANG, P. Graphene enabled all-weather solar cells for electricity harvest from sun and rain. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 34, 2016, p. 13235–13241.

ZHANG, Y. MA, T. YAN, M. JIN, J. LIU, X. XU, F. LIU, C. Squareness factors of demagnetization curves for multi-main-phase Nd-Ce-Fe-B magnets with different Ce contents. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 487, 2019, p. 165355.

ZHU, X. ZHAO, N. LUO, Y. DU, J. Influence of graphene oxide with different degrees of oxidation on the conductivity of graphene/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) composites. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 25(11), 2017, p. 652-660.

ZHOU, Z. SONG, Y. CUI, S. HUANG, C. QIAN, W. LIN, C. LIN, Y. Effect of annealing treatment on structure and electrochemical performance of quenched MmNi₄. 2Co0. 3Mn0. 4Al0. 3Mg0. 03 hydrogen storage alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 501(1), 2010. p. 47-53.

Recebido em: 05/09/2022

Aceito em 29/10/2022

