

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO
ATRAVÉS DE REAÇÃO SÓLIDO-GÁS E ELETROQUÍMICA DA LIGA
MULTICOMPONENTE (TiNb)(CrMnFe)₂ COM ESTRUTURA DE FASE LAVES
TIPO C14

Vinícius Aranda

São Carlos
2023

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO
ATRAVÉS DE REAÇÃO SÓLIDO-GÁS E ELETROQUÍMICA DA LIGA
MULTICOMPONENTE (TiNb)(CrMnFe)₂ COM ESTRUTURA DE FASE LAVES
TIPO C14

Vinícius Aranda

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Guilherme Zepon

Coorientador: Dr. Daniel Rodrigo Leiva

Agências Financiadoras: CAPES – Processo 88887.601928/2021-00 e
FAPESP – Processo 2021/00912-6

São Carlos-SP
2023

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
– UFSCar (2021).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

FOLHA DE APROVAÇÃO

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Vinícius Aranda, realizada em 24/02/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga (UFSCar)

Prof. Dr. Ricardo Floriano (UNICAMP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família e a todas e todos que participaram deste trabalho, aos colegas, parentes e amigos. Dedico também ao meu orientador Professor Guilherme Zepon, coorientador Professor Daniel Rodrigo Leiva, aos amigos que conheci durante minha jornada e que me acompanharam durante o curso de graduação e pós-graduação. Agradeço à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), e em especial ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/PPGCEM) que tenho tanto carinho.

Gostaria agradecer ao Laboratório de Hidrogênio em Metais (LH₂M), Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), e ao DEMa pela disponibilidade e ajuda durante estes anos últimos anos.

Um abraço especial à todas e todos que aceitaram participar das entrevistas ou dos conteúdos que venho produzindo para fins de divulgação científica no canal “Do Ponto de Vista dos Materiais”.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 2021/00912-6.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudos, processo nº 88887.601928/2021-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O hidrogênio é fundamental para o armazenamento e transporte de energias renováveis. Por ser um gás de baixa densidade, sua armazenagem é desafiadora para seu amplo uso como vetor energético. Hidretos metálicos são materiais estratégicos para a implementação da energia baseada no hidrogênio, pois podem tanto ser utilizados em tanques de armazenagem no estado sólido, aumentando a densidade volumétrica de energia do hidrogênio, como em baterias do tipo Ni-hidreto metálico. As propriedades de armazenagem de hidrogênio de metais são fortemente dependentes de sua composição química e, por esta razão, ligas de alta entropia ou ligas multicomponentes capazes de formarem hidretos metálicos tem chamado a atenção. O vasto campo composicional de ligas multicomponentes permite que engenheiros e cientistas de materiais projetem ligas com propriedades otimizadas para cada aplicação específica. Portanto, o objetivo deste projeto de mestrado foi de produzir, caracterizar e avaliar as propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$, derivada a partir da liga TiZrCrMnFeNi reportada na literatura e com propriedades promissoras. A liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ produzida em forno à arco apresentou estrutura monofásica de fase Laves do tipo C14. As propriedades de armazenagem de hidrogênio foram avaliadas nas vias sólido-gás e eletroquímica em solução aquosa alcalina, similar as que ocorrem em baterias, e comparadas com as da liga TiZrCrMnFeNi . A liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ apresenta alta pressão de equilíbrio em temperatura ambiente com capacidade de 0,18 H/M em 80 bar. Estes resultados foram comparados com um modelo termodinâmico para previsão dos diagramas pressão-composição-temperatura de ligas com estrutura de fase Laves do tipo C14. O comportamento eletroquímico em meio alcalino das ligas foi muito semelhante. A pressão de equilíbrio de absorção de hidrogênio da liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ é muito superior à da liga TiZrCrMnFeNi , e como estas pressões são acima de 1 bar, a hidrogenação eletroquímica indica baixa capacidade de absorção para ambas.

Palavras-chave: Armazenagem de hidrogênio; hidretos metálicos; ligas multicomponentes; armazenagem eletroquímica de hidrogênio.

ABSTRACT

EVALUATION OF HYDROGEN STORAGE PROPERTIES THROUGH SOLID GAS REACTION AND ELECTROCHEMISTRY OF THE MULTI-COMPONENT (TiNb)(CrMnFe)₂ ALLOY WITH C14-TYPE LAVES PHASE STRUCTURE

Hydrogen is critical for storage and transport of renewable energy. Because it is low-density gas, one of the biggest challenges of its widespread use as an energy vector is in its hardly storage. Metal hydrides are strategic materials for the implementation of hydrogen-based energy in our society, since they can both be used in solid-state storage tanks, enhancing the volumetric energy density of hydrogen, and in Ni-metal hydrides type batteries. The hydrogen storage properties of metals are strongly dependent on their chemical composition, and for this reason, high entropy alloys or multi-component alloys capable to form metal hydrides have attracted attention. The wide compositional field of multi-component alloys allows engineers and materials scientists to design alloys with optimized properties to each specific application. In this regard, the aim of this master's project was to produce, characterize and evaluate the hydrogen storage properties of the (TiNb)(CrMnFe)₂ alloy, derived from the TiZrCrMnFeNi alloy reported previously in the literature and with promising properties. The (TiNb)(CrMnFe)₂ arc-melted alloy showed a single-phase Laves phase structure of C14-type. The hydrogen storage properties were assessed in the solid-gas and electrochemical reaction in alkaline aqueous solution, which occur in batteries, and compared with those of the TiZrCrMnFeNi alloy. The (TiNb)(CrMnFe)₂ shows a high equilibrium pressure at room temperature with a capacity of 0.18 H/M at 80 bars. These results were discussed based on a thermodynamic model for predicting the pressure-composition-temperature diagrams of alloys with Laves phase structure of C14-type. The alkaline electrochemistry behavior of both alloys was quite similar. The equilibrium hydrogen absorption pressure of the (TiNb)(CrMnFe)₂ alloy is much higher than that of the TiZrCrMnFeNi, and since these pressures are above 1 bar, electrochemical hydrogenation indicates low absorption capacity for both.

Keywords: Hydrogen storage; Metal hydrides; Multi-component alloys; Electrochemical storage of hydrogen.

PUBLICAÇÕES

Jéssica Bruna Ponsoni, Vinícius Aranda, Tatiane da Silva Nascimento, Renato Belli Strozi, Walter José Botta, Guilherme Zepon, Design of multicomponent alloys with C14 laves phase structure for hydrogen storage assisted by computational thermodynamic, *Acta Materialia*, Volume 240, 2022, 118317, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118317>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645422006966>).

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Fase de Laves Multicomponente	5
2.2 Interação hidrogênio metal via reação sólido-gás.....	9
2.3 Interação hidrogênio metal via eletroquímica.....	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Produção da liga	23
3.2 Caracterização estrutural	24
3.2.1 Refinamento de Rietveld.....	25
3.3 Avaliação de propriedades de armazenamento de hidrogênio através da reação sólido-gás	25
3.4 Ensaio de armazenagem eletroquímica de hidrogênio	25
3.5 Comparação das propriedades de armazenamento de H ₂ nas vias sólido- gás e eletroquímica com a liga TiZrCrMnFeNi	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
4.1 Caracterização estrutural por difração de raios-X do lingote (TiNb)(CrMnFe) ₂	33
4.2 Caracterização Microestrutural da liga (TiNb)(CrMnFe) ₂ por MEV e EDS.....	34
4.3 Caracterização estrutural da Liga TiZrCrMnFeNi por difração de raios-X e MEV-EDS.....	39
4.4 Reação Sólido-Gás: Curva de Pressão-Composição-Isoterma	42

4.5	Reação Eletroquímica em Solução Alcalina	49
5	CONCLUSÕES	61
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	63
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
	APÊNDICE A.....	75

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1. Posições atômicas dos elementos A e B da liga (TiNb)(CrMnFe) ₂ na estrutura Laves C14.	7
Tabela 4.1. Parâmetros do refinamento de Rietveld do lingote como fundido, fonte: próprio autor.	34
Tabela 4.2. Médias da quantificação em EDS de dez pontos a partir do pó do lingote.....	35
Tabela 4.3. Tabela com os valores médios e desvio padrão de EDS do lingote na condição como moído.	37
Tabela 4.4. Valores médios e desvio padrão de EDS do lingote na condição como moído.....	42
Tabela 4.5. Composição das ligas calculadas para pressão de platô de pressão em 0,5 H/M e temperatura ambiente (25 °C), e valores dos fatores estruturais e geométricos, δ , VEC e R_a/R_b	47
Tabela A.1. Valores de Resistência e capacitâncias das medidas de impedância das ligas (TiNb)(CrMnFe) ₂ e TiZrCrMnFeNi.	78

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Célula unitária esquemática da fase Laves hexagonal C14 com composição (TiNb)(CrMnFe) ₂ . As esferas bipartidas representam as posições A dos átomos Ti e Nb, enquanto as esferas tripartidas as posições B dos átomos Cr, Mn e Fe, fonte: Próprio autor.	7
Figura 2.2. Subrede de A e B da estrutura C14 (a) subrede de A e (b) subrede de B ao longo da direção c e visão superior, átomos B1 (azul escuro) e B2 (azul claro), adaptado [41].	7
Figura 2.3. Representação da estrutura cristalina (a) Célula unitária hexagonal Laves C14 com interstícios tetraédricos: A ₂ B ₂ , AB ₃ e B ₄ e (b) Célula unitária hexagonal Laves C14 com os 68 interstícios, adaptado [41].	8
Figura 2.4. Diagrama PCT (Pressão-Composição-Temperatura) esquemático para a formação de um hidreto MH _x genérico. Cada curva vermelha representa um diagrama PCI (Pressão-Composição-Isoterma). O plote de Van't Hoff, P _{plat} vs. 1/T, é apresentado à direita, adaptado [43].	11
Figura 2.5. Curvas PCI de absorção/dessorção de hidrogênio das ligas equiatômica TiZrNbFeNi e não equiatômica Ti ₂₀ Zr ₂₀ Nb ₅ Fe ₄₀ Ni ₁₅ medidas em temperatura ambiente durante o primeiro ciclo de absorção e dessorção, adaptado [25].	12
Figura 2.6. Relação entre E _{eq} e PH _{eq} considerando a relação de redução da água descrita pela equação (13), fonte: próprio autor.	17
Figura 3.1. Diagramas de fases em equilíbrio em função da temperatura obtidas por CALPHAD usando o software Thermo-Calc e a base de dados TCHEA3 para as ligas (a) TiNbCrMnFeNi e (b) (TiNb)(CrMnFe) ₂ , fonte: próprio autor.	24
Figura 3.2. Célula eletroquímica de três eletrodos, eletrodos de trabalho, referência e contra eletrododo de platina, fonte: Próprio autor.	26
Figura 3.3. Fotografia do eletrodo de trabalho produzido com o lingote em <i>bulk</i> , preso ao fio de cobre com isolamento elétrico com resina epóxi, fonte: próprio autor.	27
Figura 3.4. Fotografia do eletrodo em pó com espuma de níquel, fonte: próprio autor.	28

Figura 3.5. (a) Curva de Nyquist, descrição da reação eletroquímica na interface de um eletrodo em solução alcalina. (b) Circuito equivalente modificado de Randle, adaptado [73].	31
Figura 4.1. Fotografia do lingote da liga (TiNb)(CrMnFe) ₂ , fonte: próprio autor.	33
Figura 4.2. Refinamento de Rietveld do lingote com composição (TiNb)(CrMnFe) ₂ na condição como fundido, fonte: próprio autor.	34
Figura 4.3. Imagem em SE do lingote Am ₂ , com a presença de trincas da região 1, fonte: próprio autor.	36
Figura 4.4. Imagem em BSE do lingote Am ₂ , com a presença de trincas da região 1, fonte: próprio autor.	36
Figura 4.5. Imagem em BSE do lingote Am ₂ , com magnificação de 1000x da região 2, com os pontos de EDS 7.1, 7.2, 7.3 e 7.4, fonte: próprio autor.	37
Figura 4.6. Mapeamento dos elementos da liga (TiNb)(CrMnFe) ₂ da microestrutura da amostra Am ₂ , fonte: próprio autor.	39
Figura 4.7. Refinamento de Rietveld na condição como fundido da liga TiZrCrMnFeNi produzida no LH ₂ M, fonte: próprio autor.	40
Figura 4.8. Análise microestrutural da liga TiZrCrMnFeNi na condição como fundida (a) imagem em SE do MEV com magnificação de 500x (b) Mapeamento dos elementos da composição, fonte: próprio autor.	41
Figura 4.9. Curvas PCI de absorção/dessorção das ligas (TiNb)(CrMnFe) ₂ e TiZrCrMnFeNi em %p. (acima) e em H/M (abaixo), medidas em temperatura ambiente (~25 °C) após ativação térmica com patamar de 2 h a 450 °C sob vácuo permanente, fonte: próprio autor.	44
Figura 4.10. Comparação do modelo termodinâmico de diagramas PCT com dados experimentais das ligas (TiNb)(CrMnFe) ₂ e TiZrCrMnFeNi, fonte: próprio autor.	46
Figura 4.11. Diagramas de fases em equilíbrio em função da temperatura obtidas por CALPHAD usando o software Thermo-Calc e a base de dados TCHEA5 (a) liga L3 (Ti _{0,17} Nb _{0,17} Mn _{0,58} Cr _{0,09}) e (b) liga A (Ti _{0,07} Zr _{0,08} Nb _{0,19} Fe _{0,01} Mn _{0,61} Cr _{0,05}), fonte: próprio autor.	48
Figura 4.12. Curvas de polarização catódica (esquerda) e anódica (direita) das ligas (TiNb)(CrMnFe) ₂ (vermelha) e TiZrCrMnFeNi (azul) dos eletrodos em bulk, fonte: próprio autor.	50

Figura 4.13. Impedâncias potencioestáticas medidas no OCP das ligas (TiNb)(CrMnFe) ₂ (vermelha) e TiZrCrMnFeNi (azul), fonte: próprio autor.	51
Figura 4.14. Curvas de impedâncias medida no platô da polarização catódico de -0,6 V _{SHE} a -1,3 V _{SHE} . (a) Liga (TiNb)(CrMnFe) ₂ e (b) Liga TiZrCrMnFeNi, fonte: próprio autor.	52
Figura 4.15. Curvas de impedância catódica em nos três valores de corrente: -1,5; -8,5 e 24,5 mA/cm ² . (a) Curvas de impedância com formação de loop catódico da liga (TiNb)(CrMnFe) ₂ . (b) Curvas de impedância com formação de loop catódico da liga TiZrCrMnFeNi. (c) Posição relativa das corrente em campo catódico da curva de polarização catódica, fonte: próprio autor.	54
Figura 4.16. Curvas de C _{eff} (a) e R _{ct} (b) das ligas (TiNb)(CrMnFe) ₂ , TiZrCrMnFeNi, Pd e Nb, fonte: próprio autor.	56
Figura 4.17. Curvas de polarização catódica (esquerda) e anódica (direita) das ligas (TiNb)(CrMnFe) ₂ (vermelha) e TiZrCrMnFeNi (azul) dos eletrodos em pó, fonte: próprio autor.	57
Figura 4.18. Curvas de polarização catódica, anódica e reversa. (a) liga (TiNb)(CrMnFe) ₂ . (b) liga TiZrCrMnFeNi, fonte: próprio autor.	58
Figura 4.19. Curvas de descarga potencioestáticas das ligas (TiNb)(CrMnFe) ₂ e TiZrCrMnFeNi após carga de 6h, fonte: próprio autor.	59
Figura A.0.1. Curvas de PCT calculadas através do modelo termodinâmico de diagramas PCT da Tabela 4.5, fonte: próprio autor.	75
Figura A.2. Diagramas de fases em equilíbrio em função da temperatura obtidas por CALPHAD usando o software Thermo-Calc e a base de dados TCHEA5. Ligas B – J, fonte: próprio autor.	76
Figura A.3. Triplicada das polarizações catódica e anódica do eletrodo em bulk da liga (TiNb)(CrMnFe) ₂ , fonte: próprio autor.	77

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CCC: Cúbica de corpo-centrado

CFC: Cúbica de face centrado (cfc)

DRX: Difração de raios-X

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

EIE: Espectroscopia de impedância eletroquímica

EPCI: Pressão-concentração-isotermas medidas eletroquimicamente

F: Constante de Faraday (96486 C.mol⁻¹)

f_{H_2} : Fugacidade do hidrogênio

H: Átomo de hidrogênio

H/M: Razão de átomos de hidrogênio por átomos de metal

I: Corrente

i: Densidade de corrente por grama

J: Densidade de corrente por área

K: Constante dependente da temperatura da equação de Sieverts

LBE: Ligas de baixa entropia

LME: Ligas de média entropia

LAE: Ligas de alta entropia

LCC: Ligas de composição complexas

M: Metal

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

M – H: Ligação metal-hidrogênio

MH_x: Hidretos metálicos

PCI: Pressão-Composição-Isoterma

PCT: Pressão-Composição-Temperatura

PdH_x: Hidreto de paládio

P_{eq}: Pressão de equilíbrio

PH₂: Pressão de hidrogênio

P_{plat}: Platô de pressão

R: Constante universal dos gases (8,315 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T: Temperatura absoluta (K)

TCC: Tetragonal de corpo centrado

xx

VEC: Concentração de elétrons de valência

x: Concentração de hidrogênio

z: Número de moles de elétrons transferidos na reação

α : Solução sólida

$a(H_2O)$: Atividade água

$a(MH_x)$: Atividade do hidreto

$a(M)$: Atividade do Metal

β : Fase hidreto

δ : Diferença do tamanho atômico

δ_x : Eletronegatividade

E : Potencial

E^0 : Potencial de equilíbrio padrão da reação de redução da água

E_{eq} : Potencial de equilíbrio

ΔG^0 : Variação da energia livre padrão de formação

ΔH^0 : Variação da entalpia padrão de formação

ΔH_{mix} : Entalpia de mistura

ΔS^0 : Variação da entropia padrão de formação

ΔS_{config} : Entropia configuracional

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio possui um papel central na luta contra as mudanças climáticas e no aumento da utilização de energias renováveis rumo a uma sociedade com baixa emissão de carbono. O H_2 pode ser produzido através da conversão da água via eletrólise utilizando fontes renováveis de energia tais como eólica, solar ou de marés. A energia primária é convertida em energia química armazenada nas moléculas de H_2 , podendo ser transportada e utilizada em momentos de elevada demanda. O hidrogênio pode ser convertido em eletricidade através do uso de células a combustível ou em energia térmica através de sua combustão. A grande vantagem da utilização do hidrogênio é que o único subproduto de sua conversão é água, o que permite um ciclo fechado de energia limpa, desde que a fonte de energia utilizada para sua produção seja renovável e limpa. Portanto, o hidrogênio é o vetor energético ideal para explorar todos os benefícios da produção de energias renováveis, principalmente, daquelas com produção intermitentes. Com base nisso, a União Europeia lançou uma estratégia para o hidrogênio com o objetivo de até 2024 apoiar a instalação de pelo menos 6 GW de eletrolisadores na UE e produzir cerca de 1 milhão de toneladas de hidrogênio renovável. De 2025 até 2030, o objetivo é que o hidrogênio se torne uma parte intrínseca do sistema integrado de energia, com pelo menos 40 GW e com a produção de até 10 milhões de toneladas. A partir de 2030, hidrogênio renovável será desenvolvido em larga escala através de todos os setores de difícil descarbonização [1]. Outros países desenvolvidos como Japão e Austrália também possuem estratégias para a ampla utilização do hidrogênio em seus sistemas energéticos em um futuro próximo [2,3].

Um dos grandes desafios para a utilização do hidrogênio como vetor energético está em sua armazenagem. Em sua forma gasosa, o hidrogênio tem uma densidade gravimétrica de energia muito alta, 120 MJ/kg (comparado a 45 MJ/kg para a gasolina). No entanto, sua densidade volumétrica de energia é baixa, apenas 1,9 MJ/l quando armazenada sob 20 MPa e 8,5 MJ/l quando armazenada em estado líquido a $-253\text{ }^\circ\text{C}$ (comparado a 31 MJ/l para gasolina). Uma forma de aumentar a densidade volumétrica de energia de um sistema de

armazenagem de hidrogênio é através da armazenagem no estado sólido, formando os hidretos metálicos, nos quais os átomos de hidrogênio ficam armazenados dentro da estrutura cristalina de um material.

Nos últimos anos as de ligas de alta entropia (LAE), ligas de composição complexas (LCC) ou, mais genericamente, ligas multicomponentes têm sido amplamente estudadas para a formação de hidretos metálicos multicomponentes [4–7]. Este interesse se baseia no praticamente infinito número de composições possíveis de serem investigadas dentro do universo de campos composicionais multicomponentes. Desta forma, é possível projetar ou descobrir composições com propriedades otimizadas para cada aplicação específica. Três classes principais de ligas multicomponentes vêm sendo investigadas recentemente: ligas multicomponentes com estrutura cúbica de corpo-centrado (CCC) [8–17]; ligas de alta entropia leves contendo Mg [18–21]; e ligas multicomponentes com estrutura de fase Laves, principalmente do tipo C14, a qual é o objeto de interesse neste projeto de mestrado [22–25].

Hidretos metálicos podem ser produzidos a partir da reação sólido-gás na qual o hidrogênio gasoso reage diretamente com o metal formando o hidreto metálico [26]. As características e condições de trabalho como, temperatura e pressão, estão intrinsecamente ligadas ao material, neste caso, a sua composição química, que por sua vez, são reflexos das propriedades termodinâmicas [27,28]. Além das aplicações em armazenagem sólida de hidrogênio, este tipo de material também poder ser aplicado em baterias do tipo Ni-hidreto metálico. Nestas baterias, um hidreto metálico é utilizado como eletrodo enquanto o sistema $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ é empregado como um contra eletrodo. O primeiro carro elétrico disponível na era moderna foi o EV1 produzido pela montadora General Motors em 1999, o qual utilizava um conjunto de baterias do tipo Ni-MH_x com 26,4 kWh de potência. Desde então, baterias recarregáveis do tipo Ni-MH_x têm sido usadas em mais de cinco milhões de carros híbridos produzidos por diversas montadoras [29]. Portanto, hidretos metálicos podem ter um papel central também na implementação de carros elétricos que também é uma das principais estratégias para reduzir a emissão de CO₂ na atmosfera.

Como o interesse de outros países em investir no desenvolvimento de materiais que utilizem um metal que está concentrado em um único país é naturalmente reduzido, cabe ao Brasil e seus pesquisadores desenvolver tais materiais e aplicações. O Nb, portanto, é um elemento estratégico para o Brasil que possui a maior reserva mundial (98,53%) de seu mineral. Aproximadamente 90% do minério de Nb é processado para a produção de ferronióbio (FeNb), uma liga com aproximadamente 65 %p. de Nb e 35 %p. de Fe, utilizado na produção de aços microligados, conferindo a estes aços elevada resistência mecânica sem perda de ductilidade. Desta forma, a maior parte do Nb brasileiro é vendido como estas commodities, que embora lucrativo, está sujeito aos interesses e à demanda do mercado externo [30].

Sendo assim, o elemento Zr da liga multicomponente TiZrCrMnFeNi [31] já reportadas, e que apresenta propriedades de armazenagem de hidrogênio promissoras, foi substituído por Nb. Resultados preliminares de termodinâmica computacional através do método CALPHAD utilizando o software ThermoCalc e a base de dados TCHEA3, mostraram que a liga TiNbCrMnFeNi solidificava como uma fase primária C14 seguido da formação de uma fase BCC_B2 e uma fase FCC_L12 no final da solidificação, ambas ricas em Ni. Os cálculos termodinâmicos indicavam uma grande tendência de segregação de Ni durante a solidificação, resultando em uma microestrutura polifásica. Desta forma, optou-se por remover o Ni da composição e a liga com composição (TiNb)(CrMnFe)₂ (ou Ti_{0,166}Nb_{0,166}Cr_{0,222}Mn_{0,222}Fe_{0,222} em at%) foi projetada. A liga (TiNb)(CrMnFe)₂ solidifica praticamente com 100 % de fase de Laves do tipo C14. Apenas uma pequena fração de fase BCC_B2 é formada ao final da solidificação, sendo estável em temperatura ambiente. Portanto, o objetivo deste projeto de mestrado concentrou-se na produção, caracterização estrutural e avaliação das propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga (TiNb)(CrMnFe)₂ através da reação sólido-gás e através da reação eletroquímica em solução alcalina. Além disso, os resultados obtidos a partir das duas vias foram comparados com os da liga TiZrCrMnFeNi que foi produzida no laboratório de hidrogênio em metais (LH₂M).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fase de Laves Multicomponente

Uma das primeiras definições para ligas contendo vários componentes reportadas se baseia na magnitude da entropia, que separa as ligas em ligas de baixa (LBE), média (LME) e alta entropia (LAE). Cada liga apresenta uma faixa de entropia associada, sendo LBE ($S^{SS,ideal} < 0,69R$), onde $S^{SS,ideal}$ é a entropia configuracional molar em uma solução sólida ideal e R a constante dos gases, LME ($0,69R < S^{SS,ideal} < 1,61R$) e LAE ($S^{SS,ideal} > 1,61R$). Além disso, considera-se que os átomos das ligas ocupam posições aleatórias, cristalizando em fase simples como cúbica de corpo centrado (CCC) e de face centrada (CFC). Uma segunda definição baseia-se na composição, a qual considera que LAE como ligas contendo cinco ou mais elementos com teores variando entre 5 %at. a 35 %at. Com base nisso, outras definições foram surgindo, e alguns autores reportam que somente a consideração da entropia não é suficiente para explicar a formação de soluções sólidas monofásicas em LAE. Portanto, parâmetros como a diferença do tamanho atômico (δ), variando entre $0 < \delta < 5$, entalpia de mistura (ΔH_{mix}) com faixas entre $-15 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{mix} < 5 \text{ kJ/mol}$, concentração de elétrons de valência (VEC) e eletronegatividade (δ_x), têm sido levados em conta para o *design* destas ligas. O termo “liga multicomponente” ou “ligas de concentração complexa”, podem ser utilizados como sinônimos mais generalistas para LAE [6,7,11,32–34].

No contexto de formação de hidretos metálicos, ligas multicomponentes com cristalização em fases simples como por exemplo, soluções sólidas CCC, ligas de alta entropia contendo Mg e ligas multicomponentes hexagonais (fase de Laves C14), têm sido reportadas, sendo esta última classe uma das que mais têm chamado a atenção [35–38]. Fases de Laves são compostos intermetálicos de estequiometria AB_2 , com razão de raios atômicos entre A e B na faixa de 1,05 e 1,67. Os átomos do tipo A são mais eletropositivos enquanto átomos do tipo B menos eletropositivos. Existem três tipos de estrutura de fase de Laves: hexagonal C14 (do tipo $MgZn_2$), cúbica C15 (do tipo $MgCu_2$), hexagonal C36 (do tipo $MgNi_2$). No viés da estocagem de hidrogênio, os

átomos do tipo A são em geral aqueles que formam ligações mais estáveis com o hidrogênio, tais como Ti, Nb e Zr, enquanto os do tipo B menos estáveis, como Fe, Cr e Mn. Em outras palavras, a entalpia de formação de hidretos para átomos do tipo A é mais negativa que a dos do tipo B. A estrutura da fase de Laves do tipo C14, objeto de estudo deste projeto de mestrado, apresenta quatro fórmulas unitárias por célula unitária, com razão dos parâmetros de rede de $c/a \sim \sqrt{8/3}$, sendo descrita pelo grupo espacial $P6_3/mmc$ (194). A Figura 2.1 apresenta a célula unitária esquemática da fase de Laves C14 da liga $(TiNb)(CrMnFe)_2$. A Tabela 2.1 apresenta as informações das posições atômicas dos átomos do tipo A e B, valendo ressaltar que as posições B são subdivididas em dois tipos, B1 e B2. Estes átomos são diferenciados pelas posições de Wyckoff 2a e 6h, respectivamente. Os átomos do tipo A formam uma subrede diamante enquanto os átomos do tipo B formam uma subrede com tetraedros B_4 , na qual compartilham alternadamente os vértices e as faces ao longo do eixo c. A Figura 2.2 (a) apresenta a subrede formada pelos átomos do tipo A e Figura 2.2 (b) a subrede formada por átomos do tipo B, com indicação das diferentes posições de B1 (azul escuro) e B2 (azul claro). Estas subredes são unidas pelos vértices das correntes formadas pelos átomos do tipo B no plano ab, de modo que átomos do tipo A sejam definidos como intersticiais na subrede B. Na estrutura hexagonal da fase de Laves C14 são encontrados três tipos de interstícios tetragonais os A_2B_2 , AB_3 e B_4 . Em uma fórmula unitária AB_2 , existem 17 interstícios: 12 A_2B_2 , 4 AB_3 e 1 B_4 , por outro lado, em uma célula cristalina, estes totalizam 68 interstícios: 48 A_2B_2 , 16 AB_3 e 4 B_4 [39,40].

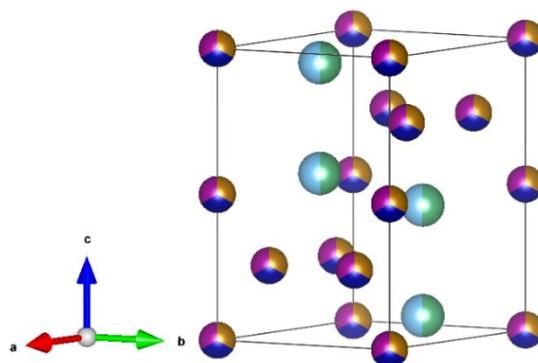


Figura 2.1. Célula unitária esquemática da fase Laves hexagonal C14 com composição $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$. As esferas bipartidas representam as posições A dos átomos Ti e Nb, enquanto as esferas tripartidas as posições B dos átomos Cr, Mn e Fe, fonte: Próprio autor.

Tabela 2.1. Posições atômicas dos elementos A e B da liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ na estrutura Laves C14.

Elementos	Tipo	Posição atômica				
		Sítio de Wyckoff	Fator de ocupação	x	y	z
Ti	A	4f	0,500	1/3	2/3	0,0668
Nb	A	4f	0,500	1/3	2/3	0,0668
Cr	B1	2a	0,333	0,0000	0,0000	0,0000
Cr	B2	6h	0,333	0,3317	2x	0,2500
Mn	B1	2a	0,333	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	B2	6h	0,333	0,3317	0,6634	0,2500
Fe	B1	2a	0,333	0,0000	0,0000	0,0000
Fe	B2	6h	0,333	0,8317	0,6634	0,2500

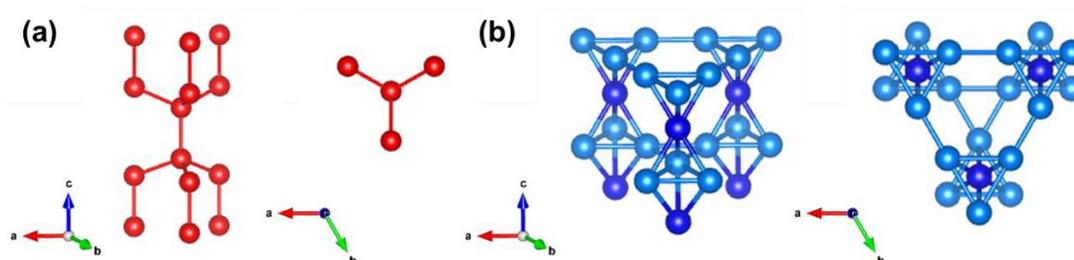


Figura 2.2. Subrede de A e B da estrutura C14 (a) subrede de A e (b) subrede de B ao longo da direção c e visão superior, átomos B1 (azul escuro) e B2 (azul claro), adaptado [41].

Os interstícios da estrutura da fase de Laves do tipo C14 A_2B_2 , AB_3 e B_4 , Figura 2.3 (a), são os responsáveis pela absorção de hidrogênio e apresentam valores energéticos distintos, sendo mais ou menos favoráveis para tal, dependendo da estabilidade da ligação hidrogênio-metal. A Figura 2.3 (b) apresenta as posições de Wyckoff dos 68 interstícios de uma célula cristalina genérica com estrutura da fase de Laves C14. Os interstícios A_2B_2 (posições de Wyckoff $24L_1$, $12K_2$, $6h_1$ e $6h_2$) apresentam maior afinidade com o hidrogênio, quando o elemento do tipo A é do tipo formador de hidreto com elevada afinidade com o hidrogênio, e por sua vez, são os que mais contribuem para a sua absorção, seguidos dos sítios AB_3 ($12K_1$ e $4f$) e B_4 ($4e$), respectivamente. Interstícios A_2B_2 apresentam uma energia de ligação substancial com o hidrogênio maior que a energia encontrada em sítios B_4 , isso se dá, devido a presença de dois átomos do tipo A e dois do tipo B, proporcionando uma maior fração de átomos formadores de hidreto que se comparado com os interstícios B_4 , por exemplo [39,42].

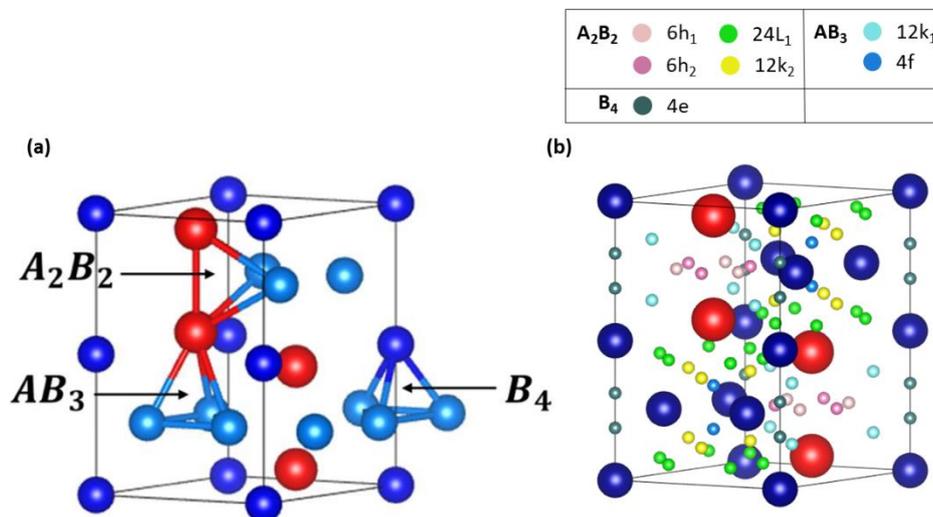
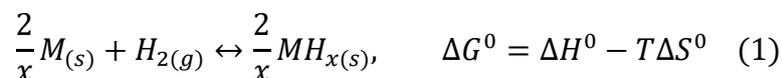


Figura 2.3. Representação da estrutura cristalina (a) Célula unitária hexagonal Laves C14 com interstícios tetraédricos: A_2B_2 , AB_3 e B_4 e (b) Célula unitária hexagonal Laves C14 com os 68 interstícios, adaptado [41].

2.2 Interação hidrogênio metal via reação sólido-gás

Os hidretos metálicos são materiais resultantes de uma reação exotérmica entre os átomos de um metal ou liga metálica com os átomos de hidrogênio. A fase metálica inicial pode ser regenerada através de uma reação de dissociação endotérmica. A reação de absorção de hidrogênio via sólido-gás ocorre em vários estágios, e pode ser esquematizada em três etapas. Na primeira, a molécula do gás H_2 se aproxima à superfície do metal devido a força de Van der Waals, ocorrendo uma adsorção física balanceada pelas forças de atração e repulsão. Na segunda, ocorrem a dissociação e adsorção química do H_2 , sendo necessário superar as barreiras energéticas devido a dissociação do H_2 e a energia de ativação para formação da ligação metal-hidrogênio (M – H). A dissociação ocorre na superfície do metal, de modo que os átomos de hidrogênio se difundam para o interior de sua estrutura cristalina, finalizando, então, a terceira etapa. Forma-se, portanto, uma solução sólida (fase α), na qual os átomos de hidrogênio ocupam os interstícios tetraédricos e/ou octaédricos da rede cristalina do metal. De modo geral, a dissolução do hidrogênio proporciona um aumento de volume da célula unitária do material em cerca de $2 - 3 \text{ \AA}^3$ por átomo de hidrogênio absorvido [26].

A interação hidrogênio metal via reação no estado sólido-gás para a formação de hidretos metálicos (MH_x), é dependente da pressão e temperatura aplicadas sob o sistema. Esta relação pode ser descrita pela reação (1)



ΔG^0 , ΔH^0 , e ΔS^0 são, respectivamente, a energia livre, a entalpia e a entropia padrão de formação do MH_x no estado padrão (isto é, $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$). A variação da energia livre da reação (1) é dada pela equação (2).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a(MH_x)^{2/x}}{a(M)^{2/x} \cdot P_{H_2}} \quad (2)$$

Onde $a(M)$ e $a(MH_x)$ são as atividades do metal e do hidreto, respectivamente. Em condições de equilíbrio tem-se que $\Delta G = 0$ e, portanto:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a(MH_x)^{\frac{2}{x}}}{a(M)^{\frac{2}{x}} \cdot P_{H_2}} \quad (3)$$

No equilíbrio $P_{H_2} = P_{eq}$ e $a(M) = a(MH_x) = 1$, pois M e MH_x são sólidos puros, então, tem-se que:

$$\Delta G^0 = RT \ln P_{eq} \quad (4)$$

Com isso, verifica-se que a pressão de equilíbrio da reação de formação do hidreto é dependente da temperatura, e esta dependência é descrita através da equação 5, chamada de equação de Van't Hoff.

$$\ln P_{eq} = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (5)$$

A pressão de equilíbrio das reações de hidrogenação de hidretos metálicos a partir de sua reação com o H_2 gasoso, em uma determinada temperatura, pode ser estimada através de medidas de diagramas do tipo Pressão-Composição-Isoterma (PCI) com auxílio de aparatos volumétricos do tipo Sieverts. Para uma dada temperatura, um metal (M) é capaz de absorver uma certa quantidade de hidrogênio (concentração de hidrogênio – x) em solução sólida (fase α). Esta capacidade é proporcional à P_{H_2} de acordo com a Lei de Sieverts, dada pela equação 6.

$$x = K \sqrt{P_{H_2}} \quad (6)$$

sendo K uma constante dependente da temperatura.

Uma vez que o limite de solubilidade na fase α é atingido, o aumento da concentração de hidrogênio no material só é possível pela formação do hidreto MH_x (fase β). No campo onde a fase α e a fase β coexistem em equilíbrio, um platô de pressão (P_{plat}) é observado. Apenas quando $P_{H_2} = P_{\text{plat}}$ as fases α e β podem coexistir em equilíbrio com o H_2 gasoso. Abaixo da P_{plat} apenas a fase α coexiste em equilíbrio com o H_2 e, contrariamente, acima de P_{plat} apenas a fase β coexiste em equilíbrio com o H_2 . Se P_{plat} for medida em várias temperaturas, o diagrama Pressão-Composição-Temperatura (PCT) é construído, sendo possível obter os valores de ΔH^0 e ΔS^0 através da linearização da equação de Van't Hoff (equação 5). A Figura 2.4 à esquerda, mostra um exemplo esquemático de um diagrama PCT em três temperaturas para um hidreto MH_x genérico e à direita, o plote de Van't Hoff.

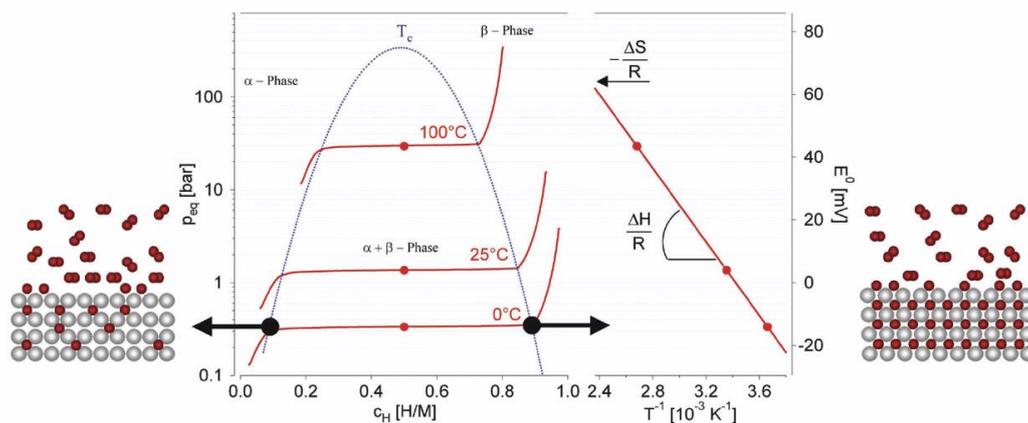


Figura 2.4. Diagrama PCT (Pressão-Composição-Temperatura) esquemático para a formação de um hidreto MH_x genérico. Cada curva vermelha representa um diagrama PCI (Pressão-Composição-Isoterma). O plote de Van't Hoff, P_{plat} vs. $1/T$, é apresentado à direita, adaptado [43].

Ligas que cristalizam com estrutura CCC podem sofrer transformação de fase para estruturas conforme absorvem hidrogênio, tais como: tetragonal de corpo centrado (TCC) e/ou cúbica de face centrado (CFC). Podem, também, apresentar um ou mais de um platô de pressão de equilíbrio em curvas de pressão-composição-isoterma (PCI) experimentais [18,22,44,45]. Ligas que cristalizam como fase de Laves do tipo C14 podem apresentar absorção de

hidrogênio somente por solução sólida, que, por consequência, podem não apresentar um platô de pressão bem definido em curvas PCI [24,25,46,47]. A Figura 2.5 apresenta um exemplo de curvas PCI medidas em temperatura ambiente das ligas TiZrNbFeNi (equiatômica) e $Ti_{20}Zr_{20}Nb_5Fe_{40}Ni_{15}$ (não equiatômica) durante o primeiro ciclo de absorção/dessorção. Ambas as ligas cristalizam majoritariamente em fase Laves C14 e não apresentam platôs de pressão bem definidos [25].

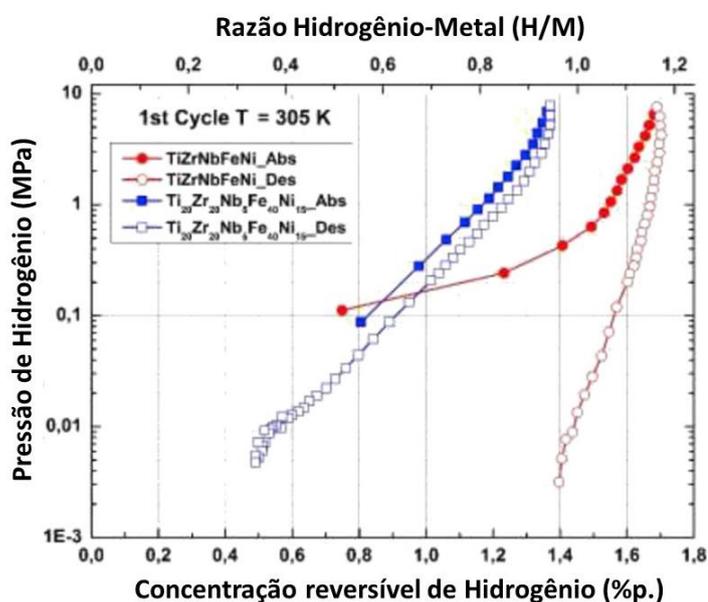


Figura 2.5. Curvas PCI de absorção/dessorção de hidrogênio das ligas equiatômica TiZrNbFeNi e não equiatômica $Ti_{20}Zr_{20}Nb_5Fe_{40}Ni_{15}$ medidas em temperatura ambiente durante o primeiro ciclo de absorção e dessorção, adaptado [25].

Um dos primeiros trabalhos sobre LAE para armazenagem de hidrogênio foi reportado por Kao et al. [4] que investigaram várias ligas com composição do tipo $CoFeMnTi_xV_yZr_z$, para várias combinações de x, y e z. Todas as ligas, produzidas por fusão à arco, cristalizaram-se com estrutura de fase de Laves do tipo C14. Os autores mostraram que a capacidade de armazenagem de hidrogênio, bem com as pressões de equilíbrio, é fortemente dependente da composição da liga, isto é, dos valores de x, y e z. A liga $CoFeMnTiVZr_{2.3}$

destacou-se por apresentar uma capacidade de armazenagem a temperatura ambiente de 1,7 %p. de H.

O trabalho reportado por Edalati et al. [31] merece destaque, pois os autores projetaram através do método CALPHAD a liga TiZrCrMnFeNi, que foi produzida através de fusão à arco e cristalizou-se formando uma estrutura majoritariamente composta por fase de Laves C14. Esta liga absorveu reversivelmente aproximadamente 1,7 %p. H ($H/M = 1$, sendo a razão de átomos de hidrogênio por átomos de metal) a temperatura ambiente com rápida cinética e sem a necessidade de tratamento de ativação prévio. Estas características a destacam, tornando-a bastante promissora para aplicações de armazenagem de hidrogênio em temperatura ambiente.

Trabalhos recentes vem reportando ligas multicomponentes com estrutura de fase de Laves C14 do sistema Ti-Zr-Cr-Mn-Fe-Ni-V que apresentam altas pressões de platô, destinadas, por exemplo, a aplicações de tanques de alta pressão [47–52]. Estes trabalhos mostram que o controle composicional de elementos como Ti, Zr, Cr, Mn e Fe, a título de exemplo, alteram drasticamente a capacidade, temperatura, pressão de platô e histerese das ligas. Os autores Li et al [47] que investigaram as propriedades de armazenagem de ligas do sistema $Ti_xCr_{1-y}Fe_yMn_{1.0}$ ($x = 1.02, 1.05, 1.1, 0.05 \leq y \leq 0.25$), reportam que para maiores teores de Fe e menores de Ti, há uma queda na performance de ativação. Com o aumento da concentração de Ti, maiores são os parâmetro de rede e menores as pressões de equilíbrio durante a dessorção. Por outro lado, o aumento do teor de Fe proporciona menores parâmetros de rede e maiores pressões de equilíbrio. Portanto, a liga $Ti_{1,05}Cr_{0,75}Fe_{0,25}Mn_{1.0}$ que apresenta uma capacidade máxima de 1,85%p. e capacidade reversível de 1,69 %p. a 233 K (-40 °C), é uma boa candidata para aplicações de tanques de alta pressão, pois apresenta uma pressão de equilíbrio de dessorção em torno de 450 bar a 333K (60 °C).

Os autores Puszkiel, J. et al [48], apresentam que a liga $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,25}Cr_{0,85}Mn_{1,1}Mo_{0,05}$ misturados posteriormente com 10%p. de grafite natural expandido para melhorar as trocas térmicas. Esta liga apresenta boa estabilidade termodinâmica (cerca de 20 kJ/mol H_2 em absorção e dessorção),

com pressões de equilíbrio (média dos pontos medidos no platô de pressão) de dessorção $P_{eqdes} = 15$ bar a 3 °C e de absorção $P_{eqabs} = 248$ bar a 85 °C, com uma absorção máxima de $1,5$ %p. de H_2 e tempos de absorção/dessorção de 25 e 70 s, respectivamente.

Os autores Li et al [50] reportam que as ligas $(Ti_{1-x}Zr_x)_yCr_{2-z}Fe_z$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$; $y = 1; 1,05; 1,1$; $z = 0,9; 1; 1,1$) possuem pressões de platô entre 5 e 30 bar, para a faixa de temperatura de -20 °C à 0 °C. É reportado que pelo aumento da concentração de Zr e diminuição de Fe, há um aumento do volume da célula cristalina e aumento da entalpia de desidrogenação, enquanto diminui-se a histerese. Além disso a capacidade máxima média das ligas $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})_yCr_{2-z}Fe_z$ ($y = 1; 1,05; 1,1$; $z = 0,9; 1; 1,1$) medida para uma razão $Zr/(Zr+Ti) = 0,15$ é de $2,90$ H/M ($1,73$ %p. de H). Por fim, os autores mostram que a liga com $(Ti_{0,85}Zr_{0,15})_{1,05}Cr_{1,1}Fe_{0,9}$ possui um largo platô de pressão, com grande capacidade, e pequena inclinação de platô e histerese, atingindo uma capacidade máxima de $2,93$ H/M ($1,73$ %p. de H) e capacidade útil de $2,34$ H/M ($1,40$ %p. de H).

Além disso, muitos trabalhos vêm desenvolvendo cálculos termodinâmicos de curvas PCT para o design de ligas multicomponentes como [41,42,53,54]. O trabalho de Ponsoni et al [41] chama muita atenção por calcular diagramas PCT para ligas com estrutura de Laves C14. O modelo considera que os elementos formadores de hidretos como Ti, Zr e Nb ocupam os sítios A, enquanto os átomos não formadores de hidretos como Cr, Mn, Fe e Ni ocupam os sítios B. Além disso, leva-se em conta a condição de para-equilíbrio (PE), no qual, em temperaturas baixas ou moderadas, os átomos de hidrogênio apresentam mobilidade, enquanto átomos dos metais possuem mobilidade limitada, assumindo-se que estão “congelados”. A energia livre de Gibbs da fase de Laves C14 é, portanto, dependente somente da concentração de hidrogênio na fase Laves C14 (c_H), dado à condição de PE.

$$c_H = \frac{n_H}{n_M} \quad (7)$$

onde, n_H é o número de mols de hidrogênio e n_M o número de mols de metal na fase, respectivamente. O modelo proposto assume que a absorção de

hidrogênio ocorre apenas pela formação de uma solução sólida, considerando apenas os 12 interstícios A_2B_2 , com capacidade máxima de $H/M = 1$. Logo, não há um equilíbrio de duas fases (uma solução sólida diluída e um hidreto rico em H), resultando na ausência de um platô de equilíbrio, uma característica relativamente comum em diagramas de PCT de fases de Laves do tipo C14. Além disso, é considerado inicialmente que a entalpia de mistura na fase de Laves C14, $\Delta H_m(c_m)$, varia linearmente com a concentração de hidrogênio segundo $\Delta H_m(c_m) = H_{C14} + h_{C14}c_H$. Como H_{C14} é uma constante e o estado de referência escolhido para a fase C14 é sem hidrogênio, $c_H = 0$, e h_{C14} a entalpia molar parcial de hidrogênio da fase C14, h_{C14} é dado pela soma da entalpia molar parcial de hidrogênio dos elementos puros das subredes A e B do tetraedro A_2B_2 ocupado por hidrogênio[41]. Esta aproximação considera que a contribuição da entalpia molar parcial de hidrogênio de um elemento i é a entalpia de solução de hidrogênio em dissolução infinita (ΔH_i^∞), segundo a equação (8).

$$h_{C14} = \frac{1}{2} \sum_i c_i^A \Delta H_i^\infty + \frac{1}{2} \sum_i c_i^B \Delta H_i^\infty \quad (8)$$

Portanto, as curvas de pressão-composição-isoterma podem ser calculadas através da equação (9).

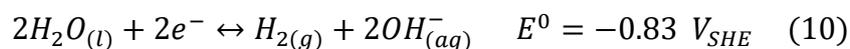
$$\ln\left(\frac{P_{H_2}}{p^0}\right) = \frac{2}{RT} \left(h_{C14} - T \left[-R \ln\left(\frac{c_H}{1-c_H}\right) - \frac{S_{H_2}^0}{2} \right] \right) \quad (9)$$

onde, P_{H_2} é a pressão de hidrogênio, $p^0 = 1$ atm de H_2 (estado de referência), R a constante ideal dos gases, T a temperatura, c_H a concentração de hidrogênio na fase Laves C14 (i.e. $c_H = H/M$), $S_{H_2}^0$ a entropia padrão de hidrogênio.

2.3 Interação hidrogênio metal via eletroquímica

Os hidretos metálicos também podem ser aplicados em baterias do tipo Ni-hidreto metálico, nas quais, um hidreto metálico é utilizado como eletrodo, enquanto o sistema $Ni(OH)_2/NiOOH$ é empregado como um contra

eletrodo. Em baterias, o hidreto metálico MH_x é obtido através da utilização deste metal M como um cátodo em uma célula eletroquímica em uma solução alcalina ($pH = 14$) como, por exemplo, uma solução aquosa com 1M NaOH ou 1 M KOH. Através da utilização de um potenciostato (galvanostato), é possível aplicar um potencial (ou corrente) de forma que na superfície do catodo (metal M) ocorra a evolução de hidrogênio a partir da redução da água descrita conforme a equação 10.



E^0 é o potencial de equilíbrio padrão da reação de redução da água em meios básicos ($[OH^-] = 1$) medido em relação eletrodo padrão de hidrogênio (SHE). Através da equação de Nernst – equação 11 – é possível determinar o potencial de equilíbrio da reação de redução da água.

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[OH^-]^2 \cdot f_{H_2}}{a(H_2O)^2} \quad (11)$$

Sendo z o número de moles de elétrons transferidos na reação (neste caso, $z = 2$), F a constante de Faraday ($F = 96486 C \cdot mol^{-1}$), f_{H_2} a fugacidade do hidrogênio e $a(H_2O)$ a atividade água. Considerando o H_2 um gás ideal e, portanto, $f_{H_2} = PH_2$, e considerando $a(H_2O) \approx 1$, tem-se que:

$$E_{eq} = -0,83 - \frac{2RT}{2F} \ln[OH^-] - \frac{RT}{2F} \ln PH_2 \quad (12)$$

Em solução alcalina com $pH = 14$, tem-se que $pOH = -\log[OH^-] = 0$. Além disso, se considerar as reações ocorrendo a temperatura ambiente, tem-se que $\frac{RT}{2F} \ln 10 = 0,0295 V$ quando $T = 25^\circ C$ (298 K). Com isso, chega-se à equação 13:

$$E_{eq} = -0,83 - 0,0295 \log PH_2 \quad [V_{SHE}] \quad (13)$$

A equação 13 mostra que existe uma relação direta entre o potencial de equilíbrio da reação de redução da água e a pressão de H_2 de equilíbrio para a reação sólido-gás (P_{eq}). Desta forma, pode-se fazer uma correlação direta entre E_{eq} e P_{eq} . Por exemplo, consideremos um hidreto que possui $P_{eq} = 0,1$ atm à 25 °C. Segundo a equação 13, para 0,1 atm, $E_{eq} = -0,8005 V_{SHE}$. Portanto, de um ponto de vista termodinâmico, para $E < E_{eq} = -0,8005 V_{SHE}$ a fase β (hidreto MH_x) tenderá a se formar na superfície do eletrodo, pois seria o equivalente a se aplicar uma pressão de hidrogênio maior do que P_{eq} . Por outro lado, se um potencial $E > E_{eq} = -0,8005 V_{SHE}$ for aplicado, a fase α (metal M) será a fase de equilíbrio. A Figura 2.6 ilustra o comportamento da relação entre o potencial de equilíbrio e da pressão de hidrogênio descrito pela equação (13).

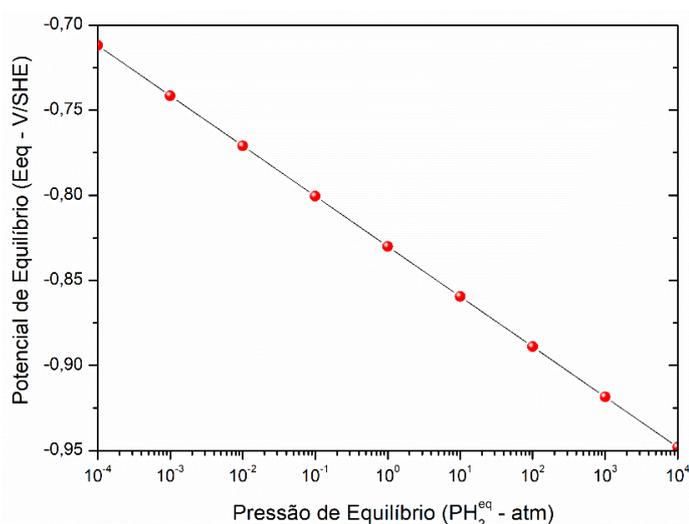


Figura 2.6. Relação entre E_{eq} e $P_{H_2}^{eq}$ considerando a relação de redução da água descrita pela equação (13), fonte: próprio autor.

Através das equações 5 e 13, conclui-se que os valores de ΔH^0 e ΔS^0 são as quantidades termodinâmicas que determinam tanto P_{eq} para a reação metal-gás, quanto E_{eq} para a reação eletroquímica. ΔH^0 e ΔS^0 são dependentes da composição química do metal M , que pode ser tanto um metal puro quanto uma liga. Portanto, controlar a composição do metal permite controlar as propriedades de armazenagem de hidrogênio e suas condições de

operação tanto para tanques no estado sólido quanto para aplicação em baterias.

As ligas do tipo AB_2 são consideradas como eletrodos de segunda geração, uma vez que apresentam maiores densidade energética. No entanto, a alta estabilidade do hidreto metálico tipicamente empregados diminui suas propriedades eletroquímicas em eletrodos alcalinos. Outro fator é quanto a formação de uma camada de óxido em sua superfície durante o processo de carregamento, o que contribui para a diminuição de sua performance. Enquanto os elementos como Ti, Zr e V são elementos formadores de hidreto, Co e Mn fornecessem atividade superficial, e Cr, Al e Fe aumentam a resistência a corrosão. Para ligas AB_2 , a adição de Ni pode aumentar a atividade catalítica da reação de redução, podendo chegar na faixa de 370 – 450 mAh/g – mAh/g é uma medida de densidade de capacidade, levando em conta a corrente aplicada (mA) sob uma unidade de grama do material (g) pelo tempo (h). Este valor é superior ao de ligas AB_5 (320 – 350 mAh/g), como exemplo, da liga $LaNi_5$, que apresenta baixa performance durante a ciclagem e difícil ativação [55,56].

Muitos trabalhos vêm reportando ligas que cristalizam como fase de Laves C14 como eletrodos para sistemas Ni-MH [57–69]. Park et al [58] estudaram os efeitos da adição de Cr e fluoração após adição de La a liga $Zr_{0,7}Ti_{0,3}V_{0,4}Mn_{0,4}Ni_{1,2}$. É reportado que aumentando os teores de Cr, não há alteração na fase de Laves C14, mas que há diminuição da dissolução de V no eletrólito. Além disso, há uma melhora significativa na ciclabilidade e auto-descarga, porém, com piora na ativação inicial. Por fim, com a adição de La e fluoração, há a formação de partículas de La-F ricas em La, que apresentam microtrincas e subcamadas ricas em Ni. Estas subcamadas agem como sítios catalizadores para reação e penetração de hidrogênio, apresentando uma ativação inicial mais rápida.

Zhu et al [59] estudaram as ligas $(Ti_{0,8}Zr_{0,2})(V_{0,533}Mn_{0,107}Cr_{0,16}Ni_{0,2})_x$ ($x = 2; 3; 4; 5; 6$) que cristalizam preferencialmente como fase de Laves C14 com presença de uma segunda fase de estrutura CCC a base de V. Os autores mostram que à medida que x aumenta, há queda na fração de fase Laves C14

e aumento da fração da fase CCC. Além disso, há uma diminuição de sobrepotenciais de descarga, de modo que para $x = 5$, a liga $(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})(\text{V}_{0,533}\text{Mn}_{0,107}\text{Cr}_{0,16}\text{Ni}_{0,2})_5$ apresenta a melhor condição de descarga 379,8 mAh/g. Ademais, os autores relatam que os valores de OCP aumentam com aumento de x , o qual ficam entre $-0,910\text{V}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ e $-0,930\text{V}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$. Kong et al [65] indicam que a liga $\text{Ti}_{15,6}\text{Zr}_{2,1}\text{V}_{46}\text{Cr}_{11,2}\text{Mn}_{6,9}\text{Co}_{1,4}\text{Ni}_{16,5}\text{Al}_{0,3}$, com estrutura CCC e de fase de Laves C14, possui uma capacidade de descarga de 400 mAh/g sob uma taxa de 100 mA/g. A liga apresentou durabilidade de ciclos comparável a ligas do tipo AB_5 , tornando-a adequada para aplicações de veículos elétricos.

Sarac et al [66] estudaram a liga multicomponente de composição CoFeMnTiZr , a qual cristaliza como fase de Laves C14. A curva PCI medida em temperatura ambiente possui uma capacidade máxima de absorção de hidrogênio de 1,7 %p (1,02 H/M). Em contrapartida, a mesma amostra submetida aos experimentos de absorção em eletroquímica, apresenta boa durabilidade no eletrólito de 6 M KOH, e apresenta uma capacidade máxima de 1,9%p. (1,14 H/M) após 600 ciclos de absorção e dessorção.

Autores como Lota et al [67] comparam ligas AB_5 e AB_2 quanto ao desempenho de hidrogenação/desidrogenação, capacidade de descarga e ciclabilidade. A liga AB_2 $\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Mn}_{0,6}\text{V}_{0,2}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{1,1}$, apresenta a maior capacidade de descarga dentre as ligas AB_2 , cerca de 190 mAh/g, ficando atrás da liga AB_5 $\text{MmNi}_{3,55}\text{Al}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,75}$, onde Mm é um mischmetal (mistura de terras raras rico em Ce), com capacidade de descarga de cerca de 230 mAh/g. Os autores concluem que embora a liga AB_2 apresente alta capacidade, sua ativação é lenta em comparação com a AB_5 , ocorrendo após o 7º ciclo.

Edalati et al [68] investigaram as ligas $\text{Ti}_x\text{Zr}_{2-x}\text{CrMnFeNi}$ com razões atômicas $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ de $x/2 = 0,2, 0,4, 0,5, 0,6$ e $0,8$, que cristalizam majoritariamente em fase de Laves C14. Devido a fragilidade das amostras, característica de intermetálicos do tipo AB_2 , misturaram-na ao cobre em pó para a fabricação de discos que foram utilizados como eletrodos. A liga com razão $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ de 0,4, possui a maior capacidade de descarga, 80 mAh/g,

enquanto a liga com razão 0,5, apresenta a capacidade de 57 mAh/g. As ligas com razões 0,4 e 0,5 (equiatômica) apresentam alta estabilidade durante as ciclagens, porém, a liga de composição equiatômica apresenta uma ativação mais rápida, sendo ativada após o segundo ciclo.

Os trabalhos envolvendo experimentos de absorção de hidrogênio via eletroquímica, foram iniciados recentemente no grupo de pesquisa do laboratório de hidrogênio em metais (LH₂M) do DEMa/UFSCar, com o trabalho de mestrado de Bedoch, A. M. [70]. Inicialmente, foi estudado o comportamento de hidrogenação eletroquímica dos elementos puros, Pd, Nb e V. Com esta investigação, foram estabelecidos procedimentos experimentais, que foram seguidos durante a etapa de avaliação eletroquímica das ligas (TiNb)(CrMnFe)₂ e TiZrCrMnFeNi neste trabalho de mestrado. A metodologia mencionada será explicada na próxima seção, mas para uma breve e melhor compreensão dos resultados obtidos no trabalho [70], alguns destes resultados serão apresentados a seguir.

Através do estudo da hidrogenação eletroquímica do Pd, no qual o eletrodo era composto por uma folha de Pd de espessura de 150 µm e área de ~1 cm², foi observado que o carregamento galvanostático (corrente catódica de -200 mA.cm⁻² por 24 horas) promoveu a formação de hidreto de Pd (PdH_x) em praticamente todo o eletrodo. Em descarregamento potencioestático à +93mV_{SHE}, o PdH_x é decomposto, ocorrendo então a dessorção de H₂. A dessorção é controlada pela etapa de transferência de carga e pelo processo de difusão. Através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), a amostra após 44,7h de descarga, ainda apresentava hidrogênio absorvido, que para ser removido precisaria se difundir pelo volume do material. Com a técnica de EIE, foi determinado que a resistência de transferência de carga dos elementos Pd, Nb e V são superiores a 10⁴ Ω.cm². O comportamento de armazenagem dos elementos Nb e V são diferentes do Pd, pois com a corrente catódica (-200 mA.cm⁻²), os potenciais de equilíbrio de reação obtidos, eram menores que os de formação dos hidretos de Nb e V, gerando os hidretos de ambos os metais. Já no descarregamento potencioestático, os hidretos de Nb e V não são decompostos, mesmo utilizando

um grande sobrepotencial (acima do potencial de equilíbrio). Com a técnica de EIE, foi observado que o V não apresenta a formação de um filme passivo em solução alcalina. As capacitâncias efetivas medidas após os ensaios de carga e descarga de Nb e V são superiores às medidas na condição inicial, que está ligada ao maior isolamento proporcionado pelos hidretos com relação aos metais Nb e V, respectivamente. Por fim, a resistência de transferência de carga é reduzida após os ensaios de carga e descarga, devido a possível menor resistência de transferência de carga dos hidretos que se comportam como isolantes [70].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Produção da liga

A liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ foi projetada a partir da substituição de Zr por Nb da liga multicomponente TiZrCrMnFeNi . Projetada por método CALPHAD, apenas pela substituição por Nb, nota-se a formação múltiplas fases sendo as com estrutura CCC e CFC ricas em Ni, e a fase de Laves C14 pobre do elemento, Figura 3.1 (a). Com a remoção de Ni, prevê-se a cristalização da liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ de quase 100% com estrutura de fase de Laves C14, com pequena quantidade de segunda fase com estrutura CCC ao final da solidificação, Figura 3.1 (b). A liga foi produzida por fusão à arco no forno à arco voltaico Edmund Buehler GmbH, modelo Arc Melter LSG 400 disponível no Labnano do DEMa/UFSCar. Elementos puros (pureza > 99%) em pedaços foram utilizados como matéria-prima das marcas Alfa Aesar e Sigma Aldrich. Antes de cada fusão foi realizada a fusão de um *getter* de titânio para a redução do teor de oxigênio da atmosfera do forno. As amostras foram refundidas cinco vezes para garantir a homogeneidade dos lingotes produzidos. Foram produzidos dois lingotes de amostra de aproximadamente 10 g, denominados Am1 e Am2, que permaneceram posteriormente armazenados em uma *glovebox* com atmosfera de argônio com controle dos níveis de O_2 e H_2O abaixo de 0,1 ppm. As amostras foram maceradas no interior da *glovebox*, com auxílio de almofariz e pistilo, para a realização da caracterização estrutural, experimentos de hidrogenação em aparatos Sieverts e hidrogenação em células eletroquímicas.

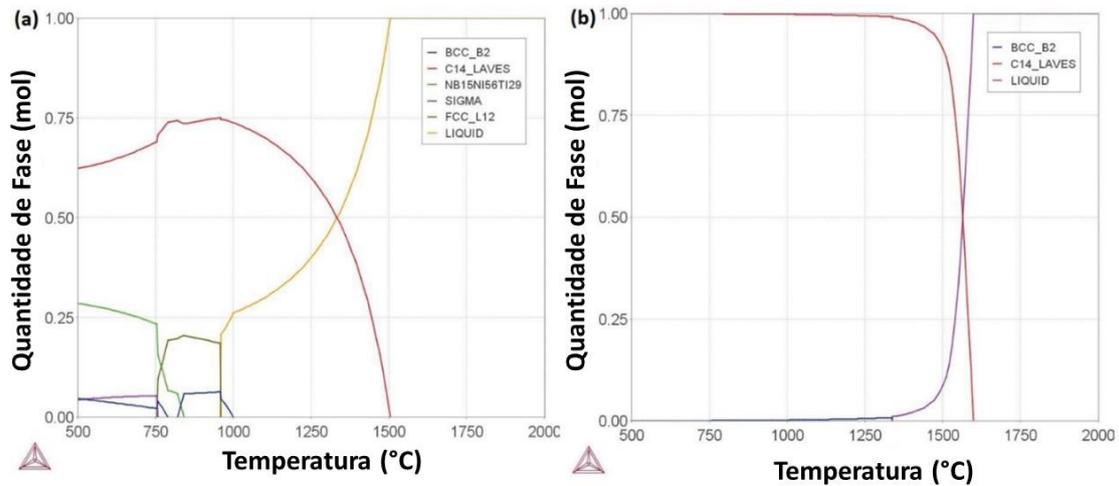


Figura 3.1. Diagramas de fases em equilíbrio em função da temperatura obtidas por CALPHAD usando o software Thermo-Calc e a base de dados TCHEA3 para as ligas (a) TiNbCrMnFeNi e (b) (TiNb)(CrMnFe)₂, fonte: próprio autor.

3.2 Caracterização estrutural

Foram caracterizadas as ligas como produzidas e as amostras após ensaios de propriedades de armazenagem de hidrogênio (reação com gás e eletroquímica). As técnicas utilizadas foram a difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro da marca Bruker D8 Advance ECO com tubo de cobre e microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio da marca Philips XL-30 FEG, com detector de EDS (Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X) acoplado. A difração de raios-X foi realizada com o pó das ligas maceradas com almofarizes e pistilos de aço ferramenta e de ágata no interior da *glovebox*. Foi utilizado de uma tensão de 40 kV e 25mA), com varredura de 15° a 90° com passo de 0,02°/s. Esta técnica permitiu avaliar a fase cristalina presente e parâmetros de rede das fases dos lingotes como fundidos e após a interação com hidrogênio nas duas vias sólido-gás e eletroquímica. A técnica de MEV/EDS foi realizada com amostras maceradas com o volume do material, denominado *bulk*, e permitiu avaliar a microestrutura e composição das amostras nas condições como fundida ao longo da seção dos lingotes, avaliando possíveis variações composicionais, da base, centro e topo. Todos os equipamentos estavam disponíveis no LCE do DEMa/UFSCar.

3.2.1 Refinamento de Rietveld

O refinamento de Rietveld foi realizado com uso do software GSAS II [71], utilizando o background Chebychev com coeficiente 5, sendo refinados: os parâmetros de rede, microdeformação, tamanho de partícula, parâmetro de temperatura, fração atômica e posição X. Quanto aos parâmetros do equipamento, foram refinados: U, V, W, X e Y.

3.3 Avaliação de propriedades de armazenamento de hidrogênio através da reação sólido-gás

As propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga (TiNb)(CrMnFe)₂ foram avaliadas através de ensaios volumétricos em um aparato do tipo Sieverts modelo PCT PRO da marca SETARAM®. Os ensaios foram realizados com o pó das amostras maceradas no interior da *glovebox*, com massas de aproximadamente 0,5 g. Antes de cada experimento, foi realizada uma ativação térmica com patamar na temperatura de 450 °C por 2 horas sob vácuo permanente. O diagrama de pressão-composição-isotermas (PCI) em temperatura ambiente foi realizado a partir da pressão inicial < 10⁻² bar (vácuo) até a pressão máxima de 80 bar quando em absorção, e de 80 bar para 10⁻² bar quando em dessorção. O equipamento estava disponível no LH₂M do DEMa/UFSCar.

3.4 Ensaios de armazenagem eletroquímica de hidrogênio

O comportamento de armazenagem eletroquímica de hidrogênio da liga (TiNb)(CrMnFe)₂ foi analisado através da utilização de uma célula eletroquímica de três eletrodos (Figura 3.2), o eletrodo de trabalho (amostra), contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Hg/HgO (20% KOH). Foi utilizado um potenciostato da marca Gamry modelo 1000E para aquisição de dados. Os ensaios foram realizados em um eletrólito básico de solução aquosa de 1 M NaOH. Todos os insumos e equipamentos necessários para realização dos ensaios eletroquímicos estavam disponíveis no LH₂M do DEMa/UFSCar.

Para garantir a redução do teor de oxigênio dissolvido na solução, N_2 foi borbulhado durante 1 hora antes e ao longo dos ensaios eletroquímicos. Devido à alta fragilidade dos lingotes para serem cortados, foram estabelecidos dois tipos de eletrodos, um com pedaços do lingote (*bulk*) e outro com o pó das ligas.

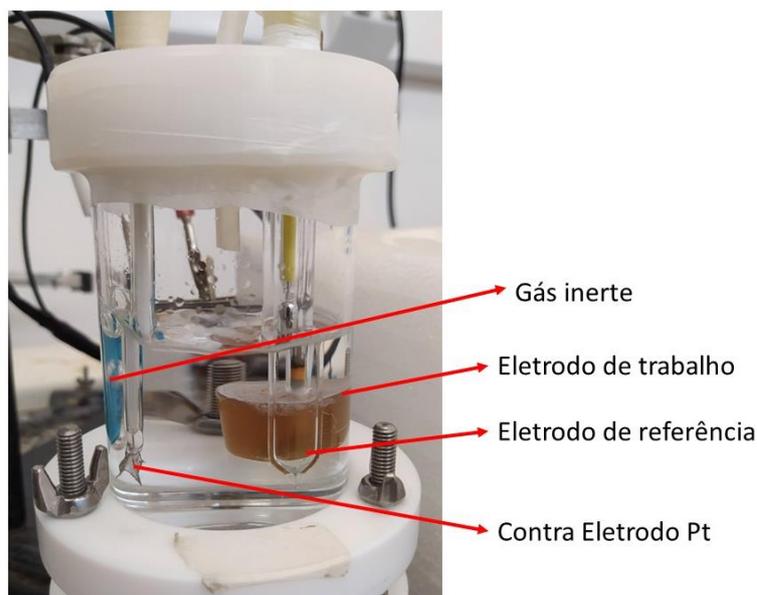


Figura 3.2. Célula eletroquímica de três eletrodos, eletrodos de trabalho, referência e contra eletrododo de platina, fonte: Próprio autor.

3.4.1 Eletrodos produzidos com lingote em *bulk*

O lingote foi quebrado em pedaços denominados *bulk* e foram confeccionados com uso de almofariz e pistilo de aço ferramenta no interior da glovebox. Os *bulks* escolhidos foram conectados à um fio de cobre isolado eletricamente do eletrólito, através da utilização de adesivo epóxi. Em seguida, foram submetidos a fixação, isolamento e exposição da área de trabalho selecionada com uso de uma resina termofixa. A superfície exposta dos eletrodos possuía uma área total de aproximadamente $0,3 \text{ cm}^2$. As superfícies dos eletrodos de trabalho foram preparadas através de lixamento até grana 1200. As Figuras 3.3 (a) e (b) apresentam respectivamente a superfície do eletrodo exposta ao eletrólito e a estrutura geral do eletrodo de trabalho.

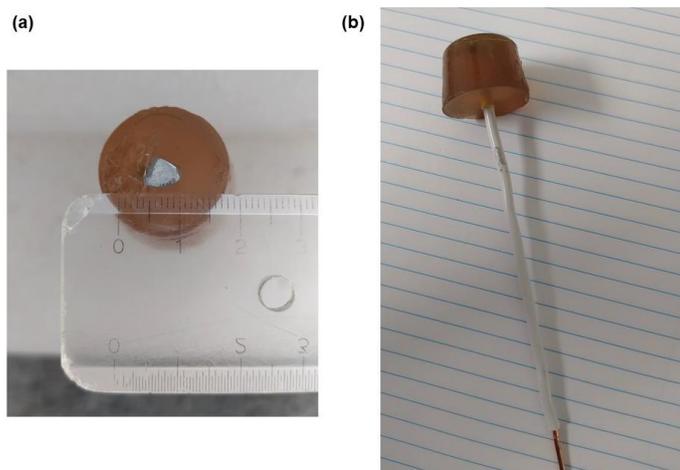


Figura 3.3. Fotografia do eletrodo de trabalho produzido com o lingote em *bulk*, preso ao fio de cobre com isolamento elétrico com resina epóxi, fonte: próprio autor.

3.4.2 Eletrodos produzidos com pó das ligas

Foram produzidos eletrodos a partir do pó das ligas (maceradas com pistilos e almofarizes de aço ferramenta e de ágata). Cerca de 200 mg de pó da liga foi colocado entre espumas de Ni permeável pelo eletrólito e uma chapa de Ni, isolados eletricamente. Em seguida foram emergidos em uma resina termofixa para garantir rigidez e isolamento elétrico, garantindo que somente uma face seria exposta ao eletrólito. A Figura 3.4 mostra a configuração do eletrodo, sendo a grade a espuma de Ni para conter o pó da amostra e garantir o contato elétrico. Este método de preparo de eletrodos é especialmente importante devido a fragmentação das ligas durante a hidrogenação, também observado em outras ligas pelo nosso grupo.

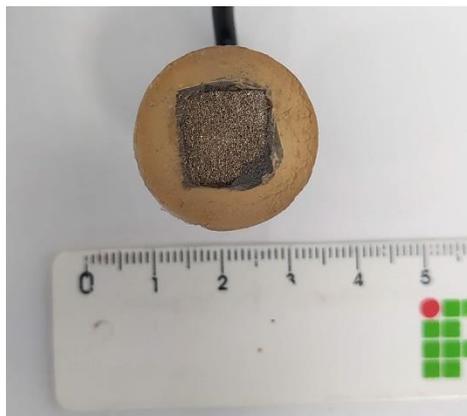


Figura 3.4. Fotografia do eletrodo em pó com espuma de níquel, fonte: próprio autor.

3.4.3 Ensaios de polarização catódica e anódica

A polarização potenciodinâmica possibilita a obtenção das curvas de polarização catódica e anódica, que se iniciam a partir do potencial de circuito aberto (OCP), se modificando até um dado potencial com taxa constante. Para a curva de polarização catódica, fora estabelecido que o potencial varrido na direção de reação catódica a partir do potencial de OCP, seria medido até atingir uma densidade de corrente de -200 mA/cm^2 . Para polarização anódica, fora estabelecido que o potencial medido na direção da reação anódica, a partir do potencial de OCP, seria até atingir potenciais de evolução de oxigênio, em cerca de 1 V_{SHE} . Para ambas as curvas de polarização, a velocidade de varredura de 1 mV/s . Sendo assim, através da curva de polarização catódica, foi possível determinar os valores de potenciais nos quais há a evolução de H_2 graças a redução de oxigênio dissolvido ou água. Já a curva de polarização anódica permitiu a identificação dos potenciais nos quais houve preferencialmente a oxidação e liberação de hidrogênio pelo eletrodo de trabalho com evolução de oxigênio.

3.4.4 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica

A medida de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é um método de avaliação das respostas dependentes e independentes da frequência de solicitação com uso de corrente alternada. Em ensaios de EIE, é possível analisar capacitâncias em faixas de frequência específicas que são invisíveis durante ensaios de polarização potenciodinâmica. O sinal imposto sob o eletrodo de trabalho é do tipo senoidal para que haja uma perturbação do sistema eletroquímico e, assim, promover a resposta do sistema [72]. A medida é realizada através da imposição de perturbação, seja do potencial (E) ou corrente (I), devendo obrigatoriamente ser baixa para garantir a linearidade. Logo, a EIE é a razão entre o potencial e a corrente, ambas dependentes da frequência, como descrito pela equação (14).

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (14)$$

Onde Z é a impedância, ω a frequência ($\omega = 2\pi f$), ΔE a amplitude sinusoidal em potencial e ΔI a corrente. Neste projeto, em alguns casos foi utilizada uma perturbação de potencial (controle potencioestático) de cerca de $\pm 10\text{mV}_{\text{rms}}$. Em alguns casos, foi utilizada uma perturbação de corrente (controle galvanostático) em diferentes níveis de correntes catódicas para investigar as reações de absorção de hidrogênio ocorrendo na superfície do eletrodo de trabalho. Sob perturbação galvanostática, o sinal de potencial ΔE deve ser limitado a pequenas amplitudes de perturbação para que a técnica permaneça no domínio linear. Nesse caso, a resposta de potencial $\Delta E(\omega)$ é associada à própria impedância conforme equação (14). O controle da interface galvanostática impõe o conhecimento prévio do módulo de impedância eletroquímica. Considerando o módulo de impedância mais alto, frequentemente relacionado ao limite de impedância de baixa frequência, a resistência de polarização é $R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega)$, então $\Delta E(0) = R_p \cdot \Delta I(0)$. Para lidar com esta questão experimental relacionada ao controle da interface galvanostática, a magnitude da impedância eletroquímica foi previamente estimada através de medições de controle potencioestático convencional que

trouxeram uma magnitude de R_p de no máximo 100Ω . Com isso, um módulo de perturbação de corrente de $100 \mu\text{A}$ foi fixado, ou seja, um máximo $\Delta E(0) = R_p \cdot \Delta I(0) = 100 \Omega \times 100 \mu\text{A} = 10 \text{ mV}$, respeitando assim o princípio da linearidade.

Através do ensaio de EIE no potencial de circuito aberto foi possível caracterizar a resistência à corrosão do eletrodo no meio, bem como obter informações do possível filme passivo formado. Portanto, foram medidas EIE nas condições de OCP, e em diferentes níveis de corrente catódica (gaslvanoestática). Assim, pôde-se obter informações sobre as reações envolvendo a redução da água na superfície do eletrodo como, por exemplo, a fração de cobertura de hidrogênio adsorvido.

A impedância é medida em uma ampla faixa de frequência, neste caso de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz , os resultados obtidos em cada frequência são plotados em um espectro de impedância no qual o componente imaginário da impedância ($-Z_{\text{Im}}$) é plotado versus o componente real da impedância (Z_{Re}), chamado de gráfico de Nyquist, Figura 3.5 (a) [73]. Esta medida pode ser comparada com modelos de circuito elétrico que possuem combinação de resistências, capacitores e indutores. Cada constituinte do circuito equivalente representa um componente presente na reação eletroquímica da medida de impedância, sendo possível estimá-los através de modelamento matemático [73]. A Figura 3.5 (b) mostra o modelo de circuito equivalente utilizado neste trabalho (circuito modificado de Randle), $(R_e + C_{\text{dl}}/R_{\text{ct}})$ sendo R_e a resistência do eletrólito, R_{ct} a resistência de transferência de carga, C_{dl} capacitor não ideal sendo a capacitância da dupla camada (hidrogênio adsorvido, filme, relaxamento da dupla camada e as reações faradaicas). O resistor equivalente R_{ct} representa a contribuição de três resistências advindas de reações de transferência de carga, sendo: $R_{\text{ct,ads}}$ de adsorção, $R_{\text{ct,des}}$ de dessorção e $R_{\text{ct,abs}}$ absorção de hidrogênio na superfície do eletrodo, que possuem graus de importância diferentes reportado por [74]. Os dados de EIE obtidos foram tratados através do software EC-Lab (Biologic®) para ajustes dos circuitos equivalentes.

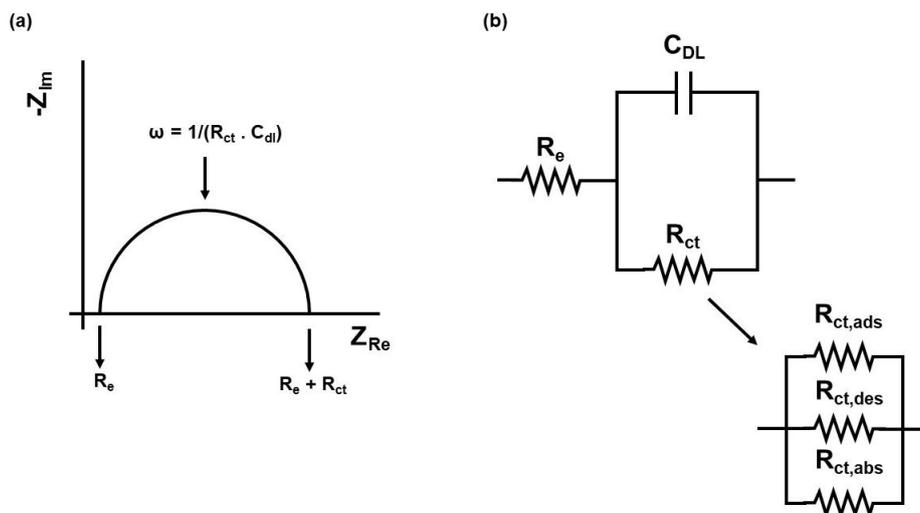


Figura 3.5. (a) Curva de Nyquist, descrição da reação eletroquímica na interface de um eletrodo em solução alcalina. (b) Circuito equivalente modificado de Randle, adaptado [73].

3.4.5 Ensaios de carga e descarga de hidrogênio

O carregamento dos eletrodos foi realizado de modo galvanostático, no qual uma corrente constante é aplicada sob o eletrodo de trabalho, de modo que seu potencial seja medido. Neste sentido, as amostras foram carregadas com o valor de corrente de 100 mA/g, a variar pela massa das amostras. Como discutido no item 3.4.3, potenciais/correntes proporcionam condições favoráveis para reações catódicas e anódicas. Logo, o controle da corrente em dada condição proporciona uma alteração do potencial do eletrodo para valores característicos de reações como a de evolução de hidrogênio [73]. As correntes aplicadas foram determinadas através da equação (15):

$$I \left[\frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right] = \frac{J \cdot A_s \cdot t}{m} = \frac{J \cdot A_s \cdot t}{\rho \cdot V} \quad (15)$$

Com I sendo a carga aplicada, J a densidade de corrente (mA/cm^2), A_s a área superficial do eletrodo (cm^2), t o tempo (h), m a massa (g), ρ a densidade da liga (g/cm^3) e V o volume do eletrodo (cm^3). Após a carga de 6 horas foi realizada uma polarização reversa para compreender o comportamento dos hidretos formados em campo catódico e anódico. A polarização reversa foi

realizada de $-1,4 V_{SHE}$ até $+1,0 V_{SHE}$ com uma taxa de varredura de $1mV/s$, de modo que em campo anódico, fosse escolhido o potencial de descarga.

A descarga realizada neste projeto foi a descarga potencioestática, na qual se aplica um potencial anódico com relação a reação de redução do hidrogênio e ao potencial de formação dos hidretos baseados na equação (13). A medida de descarga, isto é, a carga elétrica transferida durante a reação, sendo a de descarga, foi determinada baseando-se no potencial de pico da polarização reversa em campo anódico. Esta medida pode ser convertida em quantidade de massa através da lei de Faraday, equação (16) [75].

$$n = \frac{Q}{zF} \quad (16)$$

Com n sendo a quantidade em moles do composto transformado, z o número de valência dos compostos (elétrons transferidos), F a constante de Faraday ($96485 C/mol$), Q a carga elétrica envolvida ($Q = I \cdot t$), com I sendo a corrente e t o tempo.

3.5 Comparação das propriedades de armazenamento de H_2 nas vias sólido-gás e eletroquímica com a liga TiZrCrMnFeNi

A composição TiZrCrMnFeNi foi reportada pela referência [31] e foi utilizada para projetar a liga $(TiNb)(CrMnFe)_2$. Portanto, para a melhor compreensão dos resultados da liga $(TiNb)(CrMnFe)_2$, seus dados foram comparados com os da liga TiZrCrMnFeNi produzida no laboratório LH₂M seguindo os mesmos procedimentos reportados na seção 3.1 e caracterizada utilizando os mesmos procedimentos apresentados na seção 3.2. A liga TiZrCrMnFeNi foi submetida aos mesmos experimentos explicitados nos itens 3.3 e 3.4. Nesta comparação, foi possível compreender a relação do comportamento das ligas com fase de Laves C14 através de ambas as vias, respectivamente, sólido-gás e eletroquímica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização estrutural por difração de raios-X do lingote $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$

Dois lingotes da liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ foram produzidos por fusão a arco e foram denominadas como Am1 e Am2. Pela boa reprodutibilidade dos lingotes, e a fim de evitar repetição de resultados alongando as discussões, nesta subseção, serão apresentados apenas os resultados do lingote Am2, escolhido arbitrariamente. A Figura 4.1 mostra a fotografia do lingote escolhido. Para os ensaios de DRX e MEV-EDS e medida de PCI, ambas as reproduções foram inicialmente quebradas com pistilo e almofariz de aço ferramenta e em seguida, pulverizadas com uso de um almofariz e pistilo de ágata no interior da *glovebox*. Ambos os lingotes apresentaram uma estrutura monofásica com a fase de Laves do tipo C14, de acordo com a previsão do diagrama de fases calculado pelo método CALPHAD da Figura 3.1 (b). A Figura 4.2 apresenta o refinamento de Rietveld realizado do lingote, o qual apresenta os seguintes parâmetros de rede $a = 4,870(4) \text{ \AA}$ e $c = 7,975(7) \text{ \AA}$. A Tabela 4.1 apresenta todos os parâmetros estimados pelo refinamento de Rietveld do lingote na condição como fundido.



Figura 4.1. Fotografia do lingote da liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$, fonte: próprio autor.

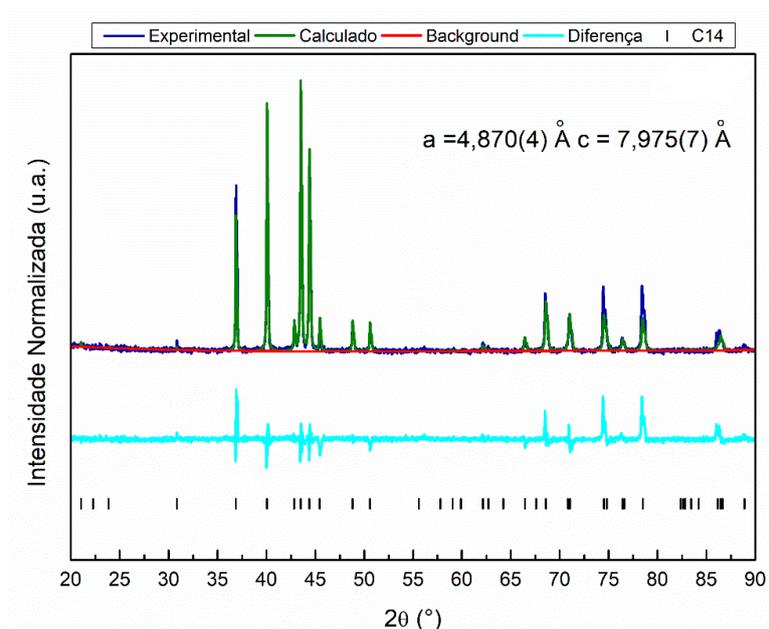


Figura 4.2. Refinamento de Rietveld do lingote com composição (TiNb)(CrMnFe)₂ na condição como fundido, fonte: próprio autor.

Tabela 4.1. Parâmetros do refinamento de Rietveld do lingote como fundido, fonte: próprio autor.

Parâmetros	U	V	W	X	Y	Tamanho de cristalito (µm)	Micro deformação (10 ⁻⁶)
Am2 (TiNb)(CrMnFe) ₂	32,402	-2,474	4,367	5,304	-1,182	1,1016	973,8

4.2 Caracterização Microestrutural da liga (TiNb)(CrMnFe)₂ por MEV e EDS

A Tabela 4.2 apresenta os valores médios e desvio padrão da quantificação dos elementos obtidos por EDS do lingote pulverizado, medido em várias regiões aleatórias com baixa magnificação. Nota-se que a concentração de Ti e Nb estão próximas da teórica (16,667 at%), embora o Nb apresente maiores valores de desvio padrão. Os elementos Cr e Fe apresentam boa proximidade da composição teórica (22,222 at%), mas, Mn apresenta uma menor concentração.

Tabela 4.2. Médias da quantificação em EDS de dez pontos a partir do pó do lingote.

Elementos	Composição Nominal (at%)	Composição Média (at%)	Desvio Padrão
Ti	16,7	18,1	1,8
Nb	16,7	15,4	1,9
Cr	22,2	23,8	1,2
Mn	22,2	18,7	1,3
Fe	22,2	24,0	0,5

O lingote em *bulk* analisado em MEV/EDS, Figuras 4.3 e 4.4, apresenta uma microestrutura dendrítica com a presença de trincas por toda sua extensão. Como mencionado anteriormente, a pulverização das amostras foi relativamente fácil, pois eram extremamente frágeis. Tal característica pode ser atribuída tanto a presença de trincas, como pela própria natureza da liga, a qual é um intermetálico. As imagens em SE e BSE da região 1, respectivamente, mostram duas superfícies distintas, uma dendrítica (branca), e outra interdendrítica (cinza). Foram realizados um total de 12 medidas de EDS na amostra e a Figura 4.5 mostra quatro destes pontos, sendo os demais apresentados na Tabela 4.3. Há variações de composição nas regiões dendríticas e interdendríticas, o que é esperado em soluções sólidas formadas a partir da solidificação, devido a segregação de soluto. Embora haja a previsão de uma segunda fase com estrutura CCC no cálculo termodinâmico, também reportado por [25], nos resultados do refinamento de Rietveld da Figura 4.2 não há a presença de segundas fases. Portanto, sugere-se que as regiões dendríticas e interdendríticas sejam fases de Laves C14 com diferenças apenas na composição. Tais diferenças composicionais podem alterar o comportamento de armazenagem de hidrogênio da liga, considerando que uma região pode absorver mais hidrogênio que a outra. Através das medidas de EDS, percebe-se que as regiões dendríticas são mais ricas em Cr,

Mn e Fe, com menores teores de Ti e Nb, como visto na Tabela 4.3, enquanto as regiões interdendríticas apresentam maiores concentrações de Ti e Nb. Considerando os valores de composição média de EDS, nota-se que Ti, Cr e Fe apresentam valores pouco acima dos nominais, enquanto Nb e Mn apresentam menores concentrações.

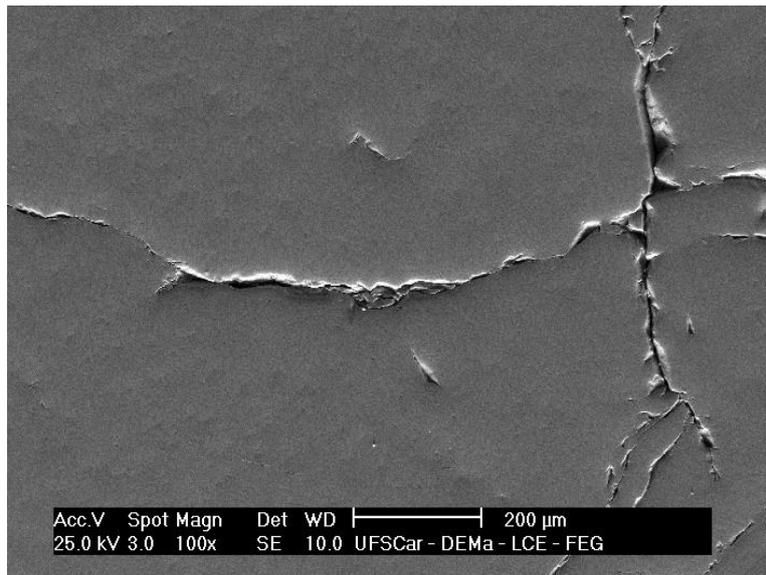


Figura 4.3. Imagem em SE do lingote Am2, com a presença de trincas da região 1, fonte: próprio autor.

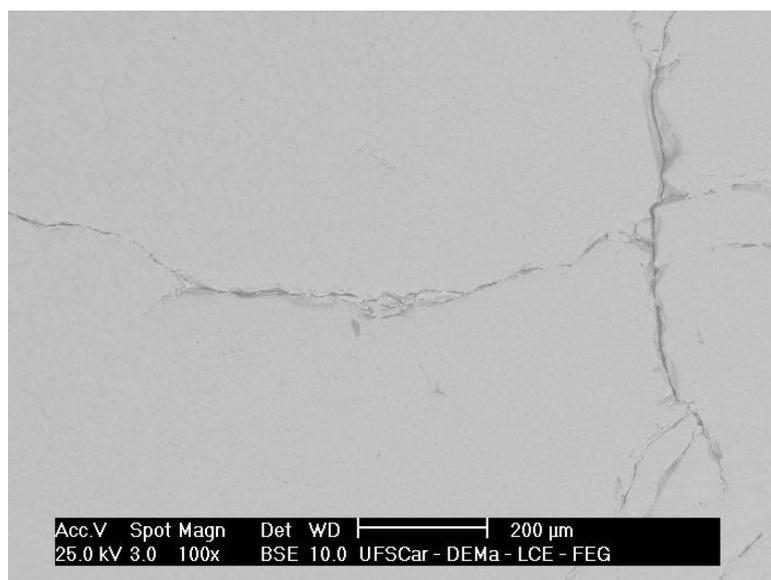


Figura 4.4. Imagem em BSE do lingote Am2, com a presença de trincas da região 1, fonte: próprio autor.

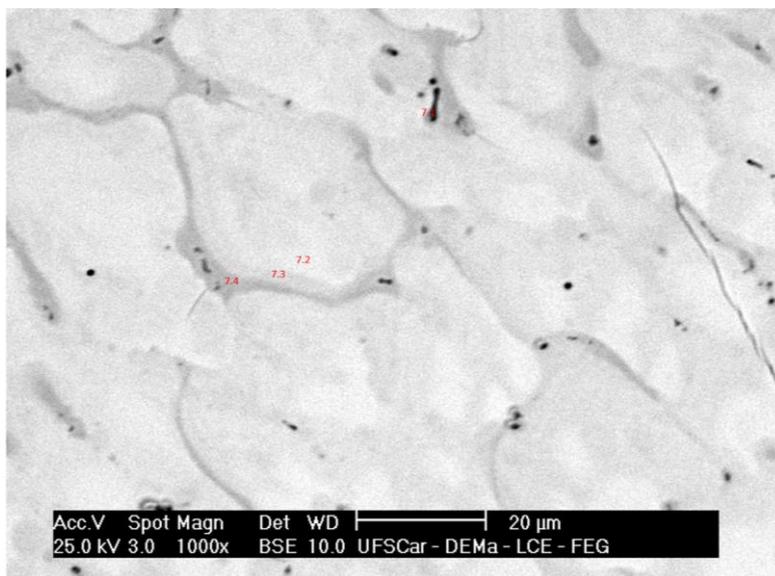


Figura 4.5. Imagem em BSE do lingote Am2, com magnificação de 1000x da região 2, com os pontos de EDS 7.1, 7.2, 7.3 e 7.4, fonte: próprio autor.

Tabela 4.3. Tabela com os valores médios e desvio padrão dos elementos identificados por meio do EDS do lingote na condição como moído.

Região	At%				
	Ti	Nb	Cr	Mn	Fe
Dendrítica	12,0	7,8	31,8	18,5	30,0
	11,8	7,7	32,3	18,2	30,0
	11,5	7,5	33,0	18,0	30,1
	11,8	7,7	31,9	18,7	29,9
	15,4	10,2	25,6	18,7	30,2
	14,3	9,5	27,2	18,9	30,3
Interdendrítica	25,0	16,9	14,5	16,1	27,5
	27,7	18,5	12,3	15,4	26,2
	20,0	13,2	20,1	17,7	29,1
	32,2	23,3	9,1	12,6	22,9
	20,8	13,9	18,7	17,9	28,7
	16,4	10,8	24,1	18,8	30,0
Média	18,2	12,2	23,4	17,4	28,7
Desvio Padrão	6,7	4,9	8,0	1,8	2,1

Composição Nominal	16,7	16,7	22,2	22,2	22,2
---------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

O mapeamento mostrado na Figura 4.6, mostra uma segregação preferencial de Ti para regiões interdendríticas. O Nb ocupa preferencialmente as regiões dendríticas, enquanto Cr apresenta-se em algumas regiões interdendríticas com menor concentração. Para os elementos Fe e Mn, há uma boa distribuição ao longo de toda a microestrutura. No geral, os valores médios de EDS medidos a partir do pó, apresentam valores próximos aos teóricos, porém, aqueles medidos a partir do *bulk*, possuem valores distintos, como já mencionado. Isso pode ser explicado pelo simples fato de que, quando analisado em pó, todo o lingote é misturado quando macerado, levando a uma maior homogeneização da composição química com relação ao seu volume. Portanto, quando o EDS é realizado no material em pó, não é possível distinguir as regiões dendríticas e interdendríticas, gerando um resultado pouco factível. Ademais, em análises de MEV/EDS, as medidas realizadas são a média das interações do feixe de elétrons com o volume da amostra. Já para o Mn, sua menor concentração pode ser atrelada a sua possível evaporação durante a produção das amostras, reportado na literatura [35,48,50] anteriormente, já que possui a menor temperatura de fusão, 1246 °C, e uma temperatura de ebulição em torno de 2061 °C, muito próxima as temperaturas de fusão dos demais metais, Ti 1668 °C, Nb 2477 °C, Cr 1907 °C e Fe 1538 °C.

Vale ressaltar que, embora haja um nítido gradiente de composição e uma região interdendrítica rica em Ti e Cr que poderia indicar a formação de uma segunda fase, o padrão de difração de raios-X apresentado na Figura 4.2 não indicou a presença de nenhum pico de difração que não fosse associado a estrutura da fase de Laves do tipo C14. Desta forma, sugere-se que a estrutura de fato é monofásica, porém, com gradiente de concentração entre a região dendrítica e a interdendrítica.

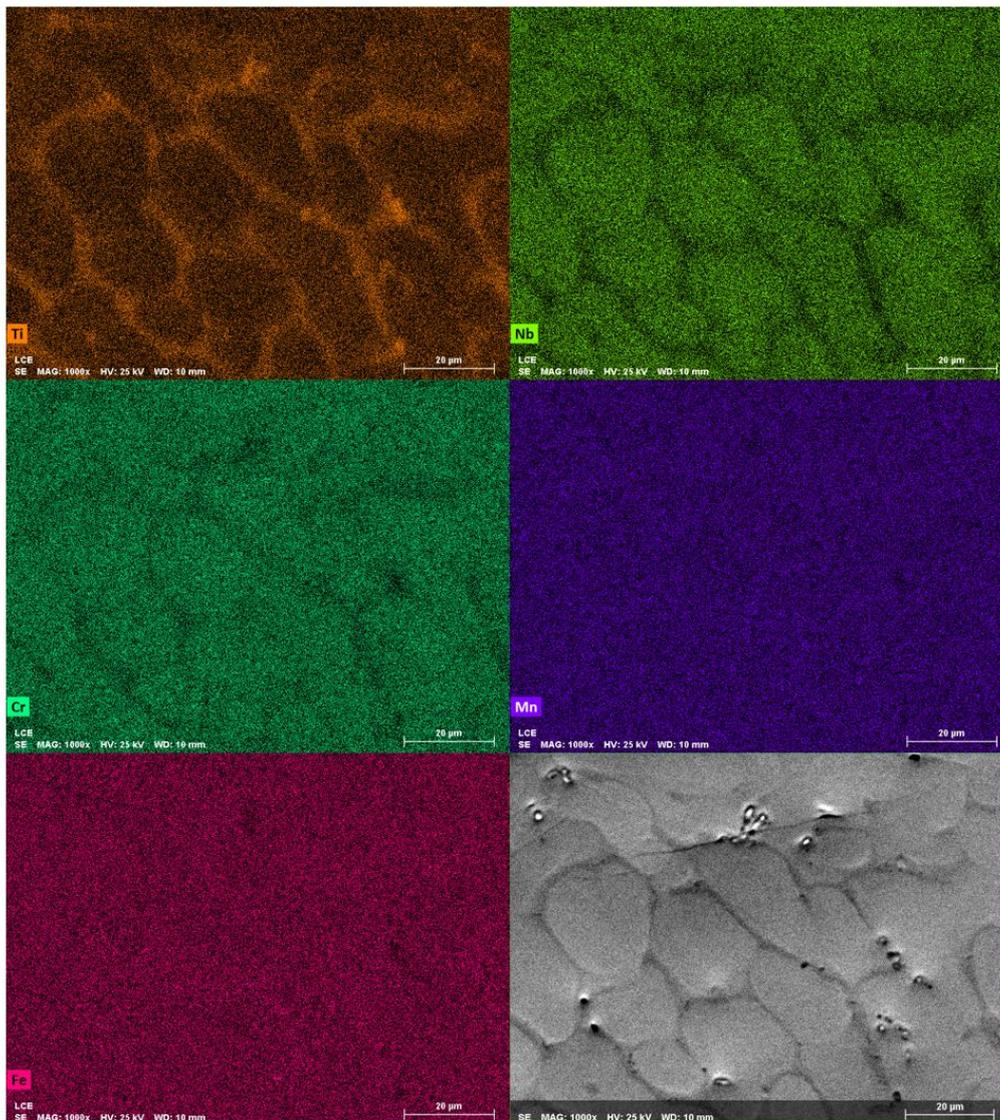


Figura 4.6. Mapeamento dos elementos da liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ da microestrutura da amostra Am2, fonte: próprio autor.

4.3 Caracterização estrutural da Liga TiZrCrMnFeNi por difração de raios-X e MEV-EDS

A liga TiZrCrMnFeNi da referência [31] foi reproduzida e caracterizada no LH₂M e apresentou uma estrutura com a fase de Laves do tipo C14 com parâmetros de rede calculados através do refinamento de Rietveld de $a = 4,926(5) \text{ \AA}$ e $c = 8,054(6) \text{ \AA}$, como mostra a Figura 4.7. Os parâmetros de rede da liga produzida no laboratório são próximos aos reportados pela referência

[31] $a = 4,93 \text{ \AA}$ e $c = 8,09 \text{ \AA}$ [31]. A Figura 4.8 (a) mostra a imagem em MEV da liga que possui uma microestrutura dendrítica contendo duas regiões distintas, sendo uma dendrítica e outra interdendrítica. A composição medida através do EDS apresenta uma média próxima a nominal de 16,6 at% de cada elemento, mostrada na Tabela 4.4. Vale destacar que o Ni apresenta menor concentração que a composição nominal, no entanto, com um pequeno desvio padrão. A Figura 4.8 (a) mostra a microestrutura dendrítica da liga com ampliação de 500x, sendo a região do mapeamento da região da Figura 4.8 (b). Para Ti e Ni ficam localizados preferencialmente nas regiões interdendríticas, também reportado em [25,31], onde Zr, Cr e Fe ocupam preferencialmente regiões dendríticas, com Mn bem distribuído por toda a microestrutura.

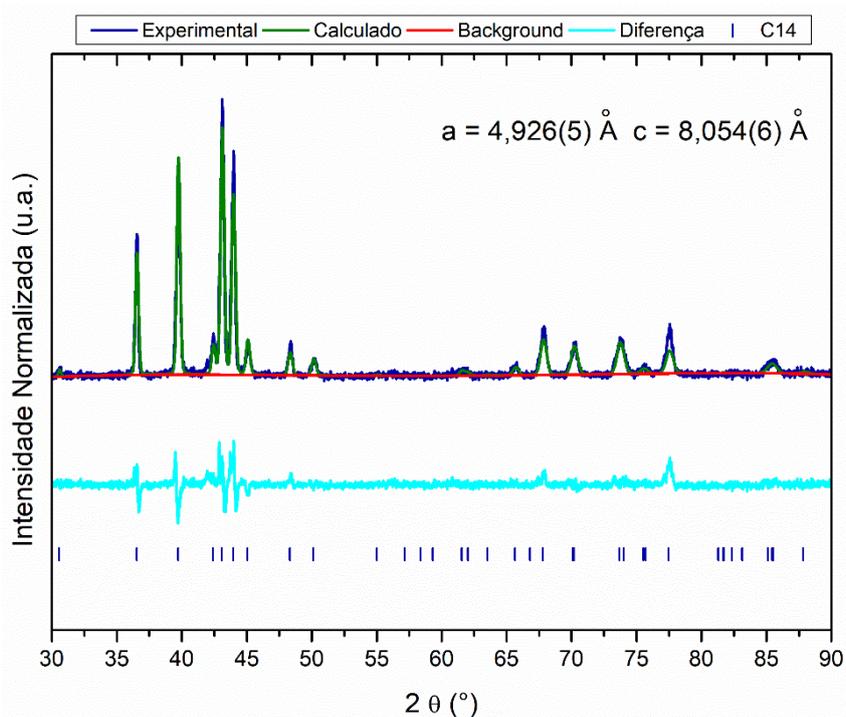


Figura 4.7. Refinamento de Rietveld na condição como fundido da liga TiZrCrMnFeNi produzida no LH₂M, fonte: próprio autor.

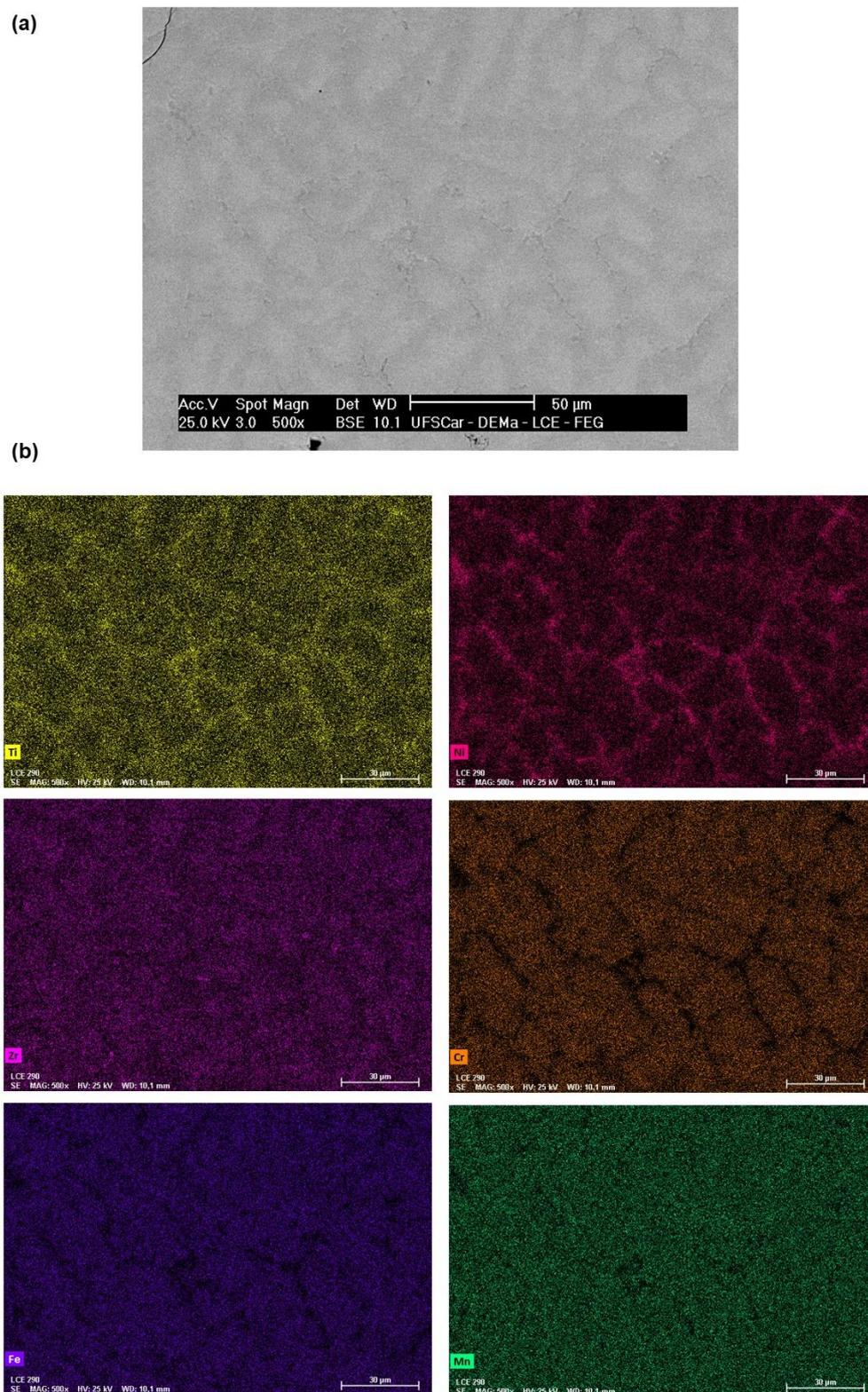


Figura 4.8. Análise microestrutural da liga TiZrCrMnFeNi na condição como fundida (a) imagem em SE do MEV com magnificação de 500x (b) Mapeamento dos elementos da composição, fonte: próprio autor.

Tabela 4.4. Valores médios e desvio padrão de EDS do lingote na condição como moído.

Elementos	Nominal (at%)	Média (at%)	Desvio padrão
Ti	16,6	18,8	0,1
Zr	16,6	17,6	0,2
Cr	16,6	16,6	0,2
Mn	16,6	15,7	0,2
Fe	16,6	16,4	0,0
Ni	16,6	14,8	0,2

4.4 Reação Sólido-Gás: Curva de Pressão-Composição-Isoterma

Para padronização e reprodutividade dos resultados, foi estabelecido um protocolo para a ativação térmica, sendo: um patamar de 2 horas em 450 °C sob vácuo dinâmico. Ambas as ligas, (TiNb)(CrMnFe)₂ e TiZrCrMnFeNi, foram submetidas a PCI de absorção em temperatura ambiente com aumentos subsequentes de pressão de hidrogênio, a partir do vácuo (pressão < 10⁻² bar), até a pressão máxima de 80 bar para (TiNb)(CrMnFe)₂ e 60 bar para TiZrCrMnFeNi. Em seguida, na PCI de dessorção, as amostras sofreram reduções de pressão de hidrogênio até o limite de detecção dos sensores de pressão do equipamento (10⁻² bar). A Figura 4.9 apresenta as curvas de PCI de absorção e dessorção medidas em temperatura ambiente, com a liga (TiNb)(CrMnFe)₂ apresentando capacidade sob 80 bar de H₂ em torno de 0,18 H/M (~0,29 %p. de H₂) e a liga TiZrCrMnFeNi com uma capacidade máxima de cerca de 1,06 H/M (1,76%p. de H₂), em congruência com o resultado reportado na referência [31] cujo valores reportados são de 1,0 H/M (1,7%p. de H₂).

A liga (TiNb)(CrMnFe)₂ apresenta uma alta pressão de equilíbrio, a qual impossibilita a medida completa da curva PCI em temperatura ambiente, descartando também, a medida de curvas em temperaturas maiores. Infelizmente, também não é possível realizar ensaios criogênicos no LH₂M, o que seria uma ótima oportunidade para medir curvas PCI em temperaturas

menores que a ambiente, e assim, construir diagramas PCT. Autores tem reportado que ligas com composições parecidas com a $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$, cristalizam em fase de Laves C14 e apresentam altas pressões de equilíbrio, as quais são características promissoras para aplicações de alta pressão [47–52]. Já a liga de referência, TiZrCrMnFeNi , apresenta um platô de equilíbrio em cerca de 10 bar de H_2 , que se inicia em cerca de 0,05 H/M (0,1%p.) e finaliza em cerca de 0,9 H/M (1,5 %p.). Sugere-se que a diferença de capacidade de absorção de hidrogênio medido entre as duas ligas possa ter relação com as entalpias de formação dos elementos Zr e Nb, e a segregação de soluto. A entalpia de formação do Nb é cerca de -35 kJ/mol de H [76], e quanto a do Zr é -52 kJ/mol de H [76]. Neste sentido, o Nb apresenta uma ligação menos estável com o hidrogênio, levando a uma menor capacidade e maior pressão de platô. Com relação a segregação de soluto, a variação da composição das regiões dendrítica e interdendrítica produzidas durante a solidificação, pode ser responsável pela menor capacidade da liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$. Dessa maneira, uma região pode estar contribuindo menos que a outra dada a diferença composicional entre as duas, além da própria diferença de composição no interior de cada uma das regiões. Embora a substituição de Zr por Nb tenha produzido um aumento significativo da P_{eq} da liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$, a determinação completa da curva PCI faz-se necessária para compreensão das propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga. Além disso, há tanto interesse no desenvolvimento de ligas com altas pressões de equilíbrio quanto de ligas com baixas pressões, levando ao possível desenvolvimento de ligas multicomponentes ricas em Nb, utilizando ferramentas como o método CALPHAD e cálculo termodinâmico de curvas PCI.

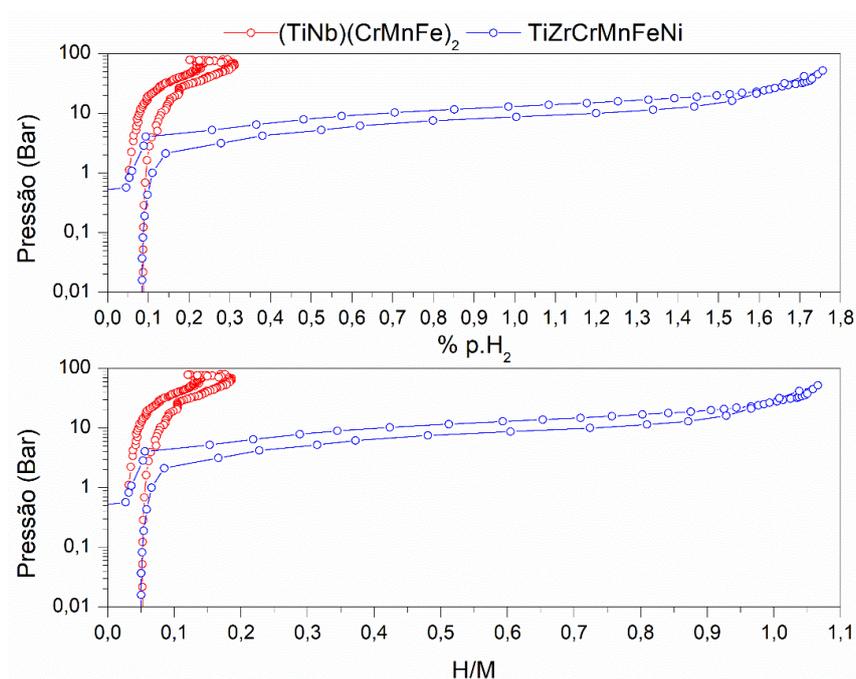


Figura 4.9. Curvas PCI de absorção/dessorção das ligas $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ e TiZrCrMnFeNi em %p. (acima) e em H/M (abaixo), medidas em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) após ativação térmica com patamar de 2 h a 450°C sob vácuo permanente, fonte: próprio autor.

O desenvolvimento de modelos termodinâmicos pode auxiliar na compreensão e no *design* de novas ligas, um tema muito reportado em trabalhos recentes [41,42,53,54]. Dentre eles, vale destaque o trabalho dos autores Ponsoni et al [41] que desenvolveram um modelo termodinâmico computacional para o cálculo de diagramas PCT de ligas com estrutura Laves C14, validado com uso da liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ desenvolvida neste trabalho. Através da equação (9) foram calculadas curvas de PCT em temperatura ambiente segundo as composições nominais para ambas as ligas e com a média da composição do EDS da liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$. Figura 4.10 mostra a comparação da curva PCI de absorção/dessorção das ligas $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ e TiZrCrMnFeNi com suas respectivas curvas calculadas com o modelo da referência [41]. Para a liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$, percebe-se que o modelo prevê uma curva de PCI de absorção de alta pressão de equilíbrio, muito acima da medida experimentalmente (~ 388 bar em $\text{H/M} = 0,5$). As curvas experimentais

de absorção e dessorção, apresentam o mesmo comportamento da calculada, mas a liga atinge um valor de absorção máximo inferior ao do modelo. Comparando com a curva com a composição medida por EDS, nota-se o maior nível de pressão, que em relação ao da composição nominal. Vale ressaltar que a foi considerada a presença de Ti nas subredes A e B, dada a diferença de concentração medida experimentalmente, assim como a menor concentração de Mn. Quando avaliada na mesma pressão (~80 bar de H₂), a curva experimental da liga (TiNb)(CrMnFe)₂ atinge 0,18 H/M, ~0,3 H/M (nominal) e ~0,28 H/M (EDS). Para a liga TiZrCrMnFeNi, nota-se que as curvas experimental e calculada se cruzam em cerca de 0,6 H/M com uma pressão de cerca de 10 bar. As capacidades máximas são próximas entre si, sendo 1,1 H/M para a experimental e 1 H/M para a calculada, porém, em pressão diferentes, 60 bar e ~50.000 bar, respectivamente. Vale ressaltar, que a pressão de 50.000 bar é a pressão teórica para preencher todos os 12 interstícios A₂B₂ da fase Laves, uma vez que o modelo prevê a absorção apenas por solução sólida.

O uso do modelo termodinâmico permitiu observar algumas diferenças, mas ainda com limitações quanto a descrição das curvas PCT. Com relação a liga (TiNb)(CrMnFe)₂, percebe-se que sua pressão de equilíbrio foi superestimada, mas confirma sua baixa capacidade de hidrogênio medida experimentalmente, se considerado apenas a absorção por solução sólida. Por outro lado, a liga TiZrCrMnFeNi não foi bem descrita, visto que há um platô de equilíbrio na curva medida experimentalmente, não prevista pelo modelo. Este platô pode indicar a existência de um equilíbrio entre duas fases, uma rica e outra pobre em H, que não pode ser prevista pelo modelo, que considera a absorção por apenas a formação de solução sólida. No entanto, vale ressaltar que a magnitude da pressão de equilíbrio é equivalente a aquela medida experimentalmente. Dessa forma, podemos usar este modelo como uma ferramenta para tentar selecionar uma composição de liga do sistema Ti-Nb-Cr-Mn-Fe que talvez possua pressões de equilíbrio menores e com potencial aplicação em temperatura ambiente. Uma vez que são cálculos extremamente rápidos, seus resultados foram utilizados para propor ligas que possuíssem

pressões de equilíbrio menores, com formação de fase de Laves C14 e alta concentração e Nb.

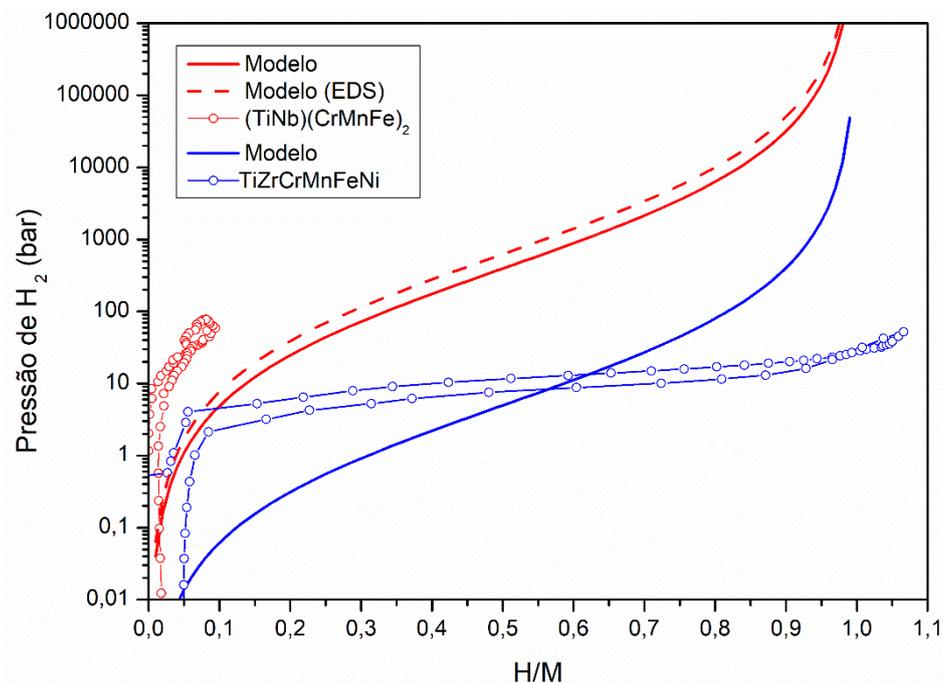


Figura 4.10. Comparação do modelo termodinâmico de diagramas PCT com dados experimentais das ligas $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ e TiZrCrMnFeNi , fonte: próprio autor.

Considerando o modelo termodinâmico da referência [41], e os resultados das curvas PCI da Figura 4.10, foi proposto o cálculo termodinâmico com composições derivadas da liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ a partir do sistema Ti-Nb-Cr-Mn-Fe. Para isso, foram estipulados três objetivos: calcular composições com uma pressão de equilíbrio de até no máximo 10 bar para a concentração de hidrogênio de 0,5 H/M e temperatura de 25 °C; concentração de Nb no sítio A (da estequiometria AB_2) variando entre 0,5 e 1; composição com tendência de solidificar majoritariamente como fase de Laves C14. Como a liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ foi projetada a partir da liga TiZrCrMnFeNi da referência [31], foi também considerada a adição de Zr à composição. Para o cálculo, fora utilizada a extensão Solver do programa Excel ® para determinar dez composições para as pressões de equilíbrio de 1 a 10 bar, com concentração de hidrogênio de 0,5 H/M. A Tabela 4.5 mostra as composições (A – J; L3) com

suas respectivas pressões de equilíbrio em 0,5 H/M e os valores de três fatores estruturais e geométricos (δ , VEC e R_a/R_b) calculadas e comparadas com os valores dos modelos das ligas (TiNb)(CrMnFe)₂ (L1) e TiZrCrMnFeNi (L2). As propriedades calculadas foram a diferença de raios atômicos (δ) entre 0 e 5, concentração de elétrons de valência (VEC) entre 5,88 e 7,53 e o fator geométrico relevante para a formação da fase Laves C14 $1,05 < R_a/R_b < 1,67$, sendo a razão de raios entre os elementos do tipo A e B (R_a/R_b). Nota-se que as dez primeiras ligas (A – J) possuem uma faixa de composição próxima, assim como os valores de δ , VEC e R_a/R_b . Com relação as ligas L1 e L2, a primeira apresenta os menores valores de δ e VEC dentre todas as ligas, enquanto L2 apresenta os maiores. Quanto ao fator geométrico, todas as ligas possuem o mesmo valor de $R_a/R_b = 1,19$, o que corrobora com a formação da fase de Laves C14 presente em todas as curvas de solidificação calculadas por CALPHAD com o software Thermo-Calc® (base de dados THCEA5). As curvas de PCI calculadas e o diagrama de fases das ligas B – J calculadas com CALPHAD são apresentadas no apêndice A.

Tabela 4.5. Composição das ligas calculadas para pressão de platô de pressão em 0,5 H/M e temperatura ambiente (25 °C), e valores dos fatores estruturais e geométricos, δ , VEC e R_a/R_b .

Liga	Pressão de Equilíbrio para H/M =0,5 (bar)	Ti	Zr	Nb	Fe	Mn	Cr	Ni	δ	VEC	R_a/R_b
A	1	0,07	0,08	0,19	0,01	0,61	0,05	-	8,70	6,15	1,19
B	2	0,06	0,08	0,19	0,04	0,57	0,05	-	8,67	6,18	1,19
C	3	0,05	0,08	0,20	0,06	0,56	0,05	-	8,66	6,20	1,19
D	4	0,05	0,08	0,20	0,07	0,54	0,05	-	8,66	6,22	1,19
E	5	0,05	0,08	0,21	0,08	0,53	0,05	-	8,66	6,23	1,19
F	6	0,05	0,08	0,21	0,09	0,53	0,05	-	8,65	6,25	1,19
G	7	0,04	0,08	0,21	0,10	0,52	0,05	-	8,65	6,25	1,19
H	8	0,04	0,08	0,21	0,10	0,51	0,05	-	8,65	6,26	1,19
I	9	0,04	0,08	0,21	0,11	0,51	0,05	-	8,65	6,27	1,19
J	10	0,04	0,08	0,22	0,11	0,50	0,05	-	8,65	6,28	1,19
L1	388	0,17	0,00	0,17	0,22	0,22	0,22	-	6,91	6,17	1,19
L2	5	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	17,72	7,33	1,19
L3	1	0,17	-	0,17	-	0,58	0,09	-	7,19	6,08	1,19

A composição L3 foi calculada considerando apenas os cinco elementos da liga (TiNb)(CrMnFe)₂ para uma pressão de equilíbrio em 0,5 H/M de 1 bar. A composição em questão possui os valores $\delta = 7,19$ e $VEC = 6,08$. Tanto a liga L3 quanto a liga A, apresentam os menores valores de pressão de equilíbrio (1 bar), e tendência de solidificação monofásica com fase de Laves C14, Figura 4.11 (a) e (b), respectivamente. Para as ligas com pressão de equilíbrio maiores que 3 bar, há a formação de uma pequena quantidade de segunda fase com estrutura CCC no final da curva de solidificação dos diagramas de equilíbrio em função da temperatura. Além disso, a liga L3 que não possui Zr em sua composição, apresenta início de solidificação em temperaturas menores, próxima a 1200 °C, se comparada com a liga A, que possui Zr, começando próximo a 1300 °C. Vale ressaltar que a etapa seguinte deste estudo preliminar seria a de produção e caracterização básica de tais ligas. Tais procedimentos não são pertinentes para este projeto de mestrado, mas, são resultados promissores do modelo termodinâmico para o design de ligas multicomponentes com estrutura de fase Laves C14, que podem ser desenvolvidos no futuro.

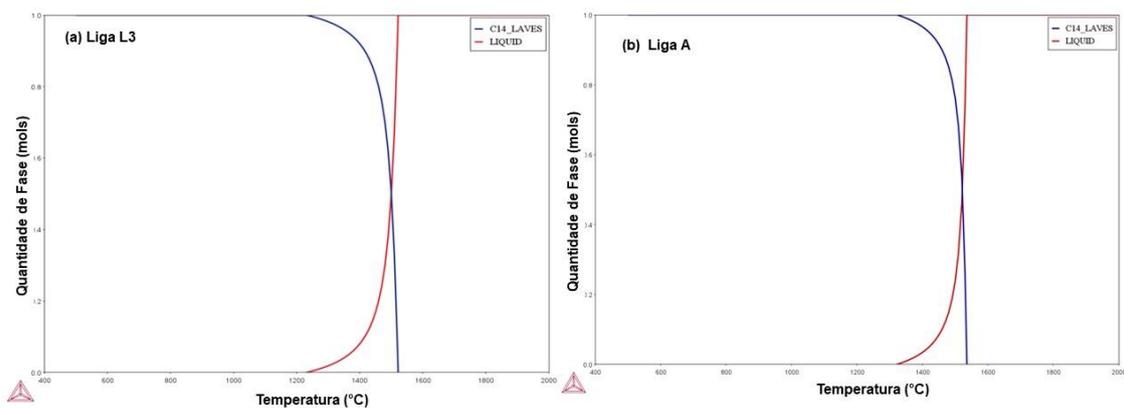


Figura 4.11. Diagramas de fases em equilíbrio em função da temperatura obtidas por CALPHAD usando o software Thermo-Calc e a base de dados TCHEA5 (a) liga L3 ($\text{Ti}_{0,17}\text{Nb}_{0,17}\text{Mn}_{0,58}\text{Cr}_{0,09}$) e (b) liga A ($\text{Ti}_{0,07}\text{Zr}_{0,08}\text{Nb}_{0,19}\text{Fe}_{0,01}\text{Mn}_{0,61}\text{Cr}_{0,05}$), fonte: próprio autor.

4.5 Reação Eletroquímica em Solução Alcalina

4.5.1 Medidas dos eletrodos em *bulk*

Para compreensão do comportamento eletroquímico da liga (TiNb)(CrMnFe)₂ em meio alcalino, foram realizadas duas polarizações potenciostáticas, sendo uma catódica e uma anódica com eletrodos produzidos com pedaços dos lingotes. Como as curvas de polarização são próximas, as triplicatas das curvas da liga (TiNb)(CrMnFe)₂ são apresentadas no apêndice A. A Figura 4.12 mostra as curvas indicadas de polarização catódica e anódica de ambas as ligas (TiNb)(CrMnFe)₂ (em vermelho) e TiZrCrMnFeNi (em azul). É possível observar que as ligas possuem um potencial de circuito aberto (OCP) de -0,455 V_{SHE} para (TiNb)(CrMnFe)₂ e -0,398 V_{SHE} para TiZrCrMnFeNi. Suas respectivas curvas de polarização catódica possuem um platô de densidade de corrente ($J - A/cm^2$) entre -0,7 V_{SHE} até -1,2 V_{SHE}, com subsequente aumento de J. O aumento da densidade de corrente a partir de -1,2 V_{SHE} é dado pela evolução de hidrogênio devido à sobrepotenciais mais negativos em relação ao de formação de H₂ (-0,828 V_{SHE}). Este platô pode também estar associado à limitação da difusão de O₂ e a formação de um ou mais óxidos/hidróxidos na superfície do eletrodo, impedindo a troca de carga dada a reação de redução de H₂. Comparando ambas as ligas, observa-se que o platô da liga (TiNb)(CrMnFe)₂ é ligeiramente maior, e que seu potencial de OCP é mais negativo.

No campo anódico, à direita da Figura 4.12, as ligas apresentam um aumento de J até atingirem o potencial de formação de O₂ em cerca de +0,4 V_{SHE}, quando então a densidade de corrente aumenta bruscamente. Isso significa que as ligas estão ativas do ponto de vista de corrosão, levando-as à oxidação quando em sobrepotenciais acima do OCP em campo anódico. Entre os potenciais de OCP e de evolução de O₂, percebe-se maiores valores de J da liga (TiNb)(CrMnFe)₂, comportamento característico de uma maior taxa de oxidação. Além disso, não há formação de platô nesta mesma região, que poderia estar associado à passivação. Entre os potenciais de +0,4 V_{SHE} e +0,7

V_{SHE} , há a formação de um platô, em cerca de $4,0 \times 10^{-4}$ mA/cm² para (TiNb)(CrMnFe)₂ e $6,5 \times 10^{-5}$ mA/cm² para TiZrCrMnFeNi. Para potenciais acima de +0,7 V_{SHE} , há um aumento mais acentuado de J , dada à evolução de oxigênio na superfície do eletrodo ser mais intensa, já que são aplicados sobrepotenciais maiores que o de formação de oxigênio (+0,4 V_{SHE}).

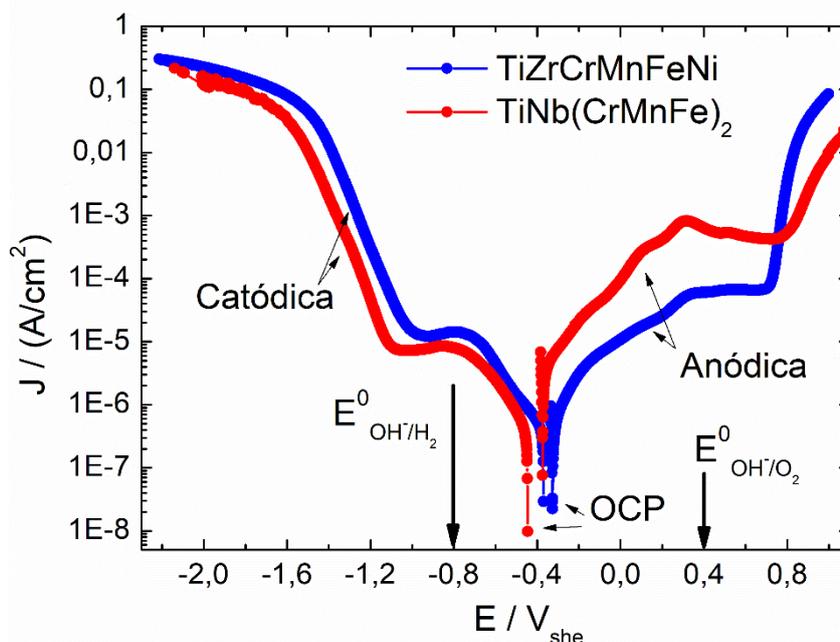


Figura 4.12. Curvas de polarização catódica (esquerda) e anódica (direita) das ligas (TiNb)(CrMnFe)₂ (vermelha) e TiZrCrMnFeNi (azul) dos eletrodos em bulk, fonte: próprio autor.

No potencial de OCP, foram realizadas medidas de impedância para melhor compreensão da superfície dos eletrodos das duas ligas. Pelo valor de OCP das ligas ser superior ao de evolução de H₂ (-0,8 V_{SHE}), era esperado que houvesse maior resistência à transferência de carga, como visto no plote de Nyquist das impedâncias na Figura 4.13. Tal resistência é observada pela formação incompleta do loop capacitivo (semicírculo). Portanto, a liga (TiNb)(CrMnFe)₂ possui uma menor resistência relativa à transferência de carga em menores frequências que TiZrCrMnFeNi. Esta característica pode estar associada ao OCP mais negativo -0,455 V_{SHE} da liga (TiNb)(CrMnFe)₂ e ao caráter eletroquímico dos possíveis óxidos/hidróxidos formados. Logo, o maior loop capacitivo de TiZrCrMnFeNi, indica maior resistência à corrosão

neste meio se comparada a liga (TiNb)(CrMnFe)₂, uma vez que esta medida é realizada pela diferença entre Re (z) do início e fim do loop capacitivo. Assim, maiores arcos apresentam maiores resistências de transferência de carga, que neste caso, em OCP, é uma característica de resistência à corrosão, uma vez que em polarização anódica maiores correntes são atingidas para a liga (TiNb)(CrMnFe)₂ em um mesmo potencial.

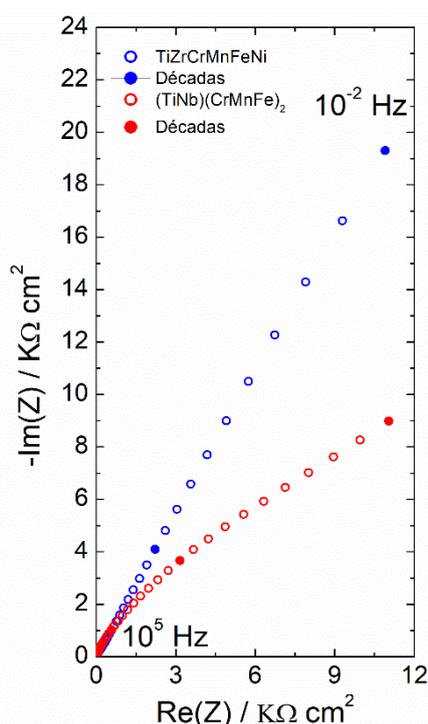


Figura 4.13. Impedâncias potenciostáticas medidas no OCP das ligas (TiNb)(CrMnFe)₂ (vermelha) e TiZrCrMnFeNi (azul), fonte: próprio autor.

Para compreender a formação do platô presente na polarização catódica das ligas, foram realizadas medidas de EIE em diferentes níveis de potenciais na faixa de -0,7 V_{SHE} a -1,3 V_{SHE}. A Figura 4.14 mostra as curvas de impedâncias das duas amostras, respectivamente, Figura 4.14 (a) liga (TiNb)(CrMnFe)₂ e Figura 4.14 (b) liga TiZrCrMnFeNi. Em exceção a curva de impedância em -0,8 V_{SHE} da liga (TiNb)(CrMnFe)₂ que apresenta um loop capacitivo drasticamente menor, nota-se um comportamento similar entre as amostras. As ligas apresentam valores altos de impedância eletroquímica associadas aos potenciais de -0,6, -0,7, -0,8, -0,9 e -1,0 V_{SHE}, corroborando

com a curva de polarização catódica, onde se iniciam os platôs. Conforme o potencial torna-se mais negativo ($-1,1 V_{SHE}$), há uma queda significativa dos valores de impedância. Esta diminuição da impedância é observada pelo menor arco formado nas curvas da Figura 4.14, relacionada à evolução preferencial da reação catódica. Em $-1,2 V_{SHE}$, há a formação completa do loop capacitivo, que é característico de uma menor transferência de carga dada a evolução de hidrogênio. Estes valores de potencial atrelado a possível formação de óxidos/hidróxidos e a baixa difusão de H_2 na superfície dos eletrodos, indicam que maiores sobrepotenciais são necessários para uma evolução de H_2 consistente. Assim, para maiores sobrepotenciais, menor é a transferência de carga, observada pela diminuição do arco capacitivo, por exemplo, entre $-1,1$ e $-1,2 V_{SHE}$.

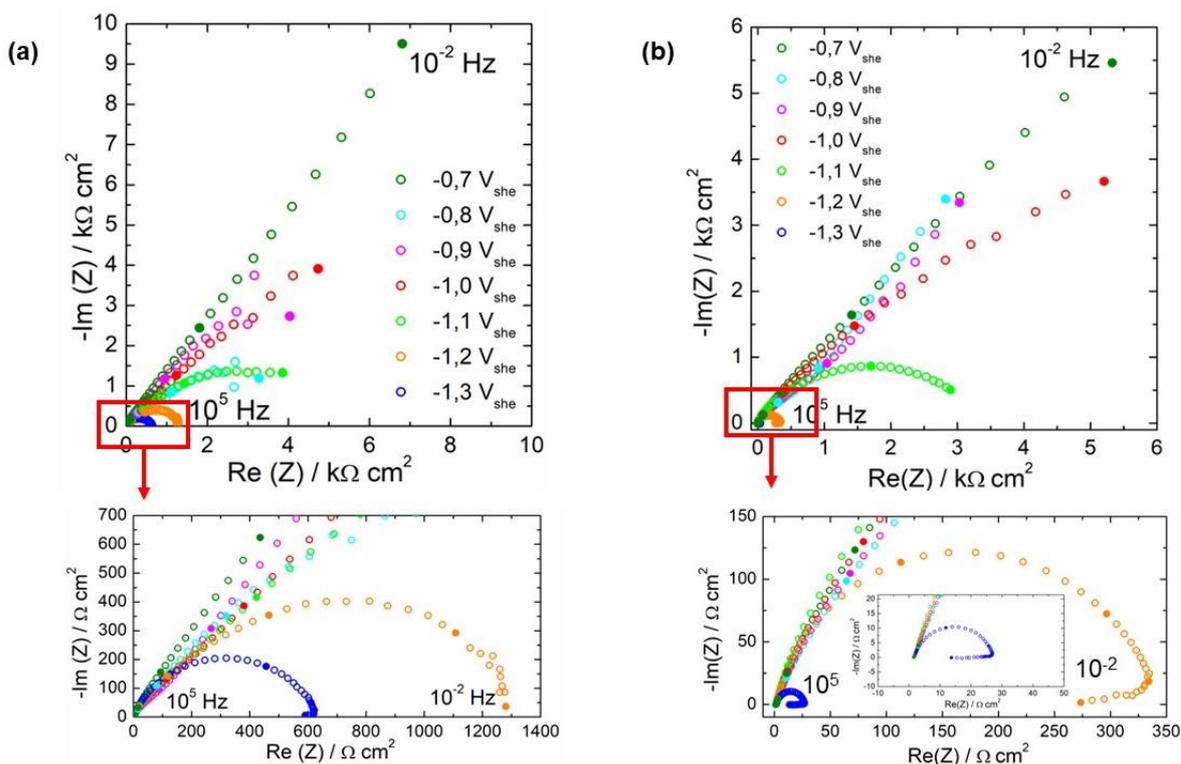


Figura 4.14. Curvas de impedâncias medida no platô da polarização catódico de $-0,6 V_{SHE}$ a $-1,3 V_{SHE}$. (a) Liga $(TiNb)(CrMnFe)_2$ e (b) Liga $TiZrCrMnFeNi$, fonte: próprio autor.

Para avaliação compreensão da superfície eletroquímica de hidretos formados em condições de evolução de hidrogênio, foram realizados os experimentos de EIE com controle galvanostático em três diferentes correntes catódicas: $-1,5 \text{ mA/cm}^2$, $-8,5 \text{ mA/cm}^2$ e $-24,5 \text{ mA/cm}^2$. As Figuras 4.15 (a) e (b) mostram o plote de Nyquist dos resultados de EIE nas diferentes correntes de ambas as ligas e a região equivalente em relação a curva de polarização catódica das ligas, Figura 4.15 (c). O comportamento das curvas de impedâncias nas três diferentes correntes catódicas apresenta características idênticas aquelas medidas pela referência [74], que avaliou o comportamento eletroquímico de Pd e Nb puros. Neste trabalho, os autores Bedoch et al [74] reportam que Pd e Nb apresentam comportamentos similares entre si, que se equiparam aos das ligas $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ e TiZrCrMnFeNi . É reportado que a evolução de hidrogênio é independente do metal em altas correntes. Assim, o comportamento invariante dos diagramas de EIE dos metais Pd e Nb, assim como para as duas ligas, Figura 4.15, indica que os metais possuem parâmetros cinéticos da reação de hidrogênio similares. Os autores explicam que contribuição da resistência a transferência de carga de adsorção, representada por $R_{ct,ads}$ da Figura 3.5, é a reação de controle e que seu valor é inferior às demais, de absorção e dessorção: $R_{ct,ads} \ll (R_{ct,abs} + R_{ct,des})$. Além disso, os autores reportam que nas correntes de $-8,5 \text{ mA/cm}^2$ e $-24,5 \text{ mA/cm}^2$, o maior espalhamento das medidas pode estar atrelado a grande quantidade de hidrogênio formado em solução, atrapalhando a resposta do sinal da perturbação sinusoidal. Como as ligas $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ e TiZrCrMnFeNi , apresentam pressões de absorção de hidrogênio de 388 bar e 10 bar, respectivamente, espera-se que a liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ apresente menor capacidade para uma mesma P_{eq} ou E_{eq} . Portanto, as medidas de EIE realizadas nestas condições não são capazes de mostrar as diferenças na capacidade de absorção das ligas.

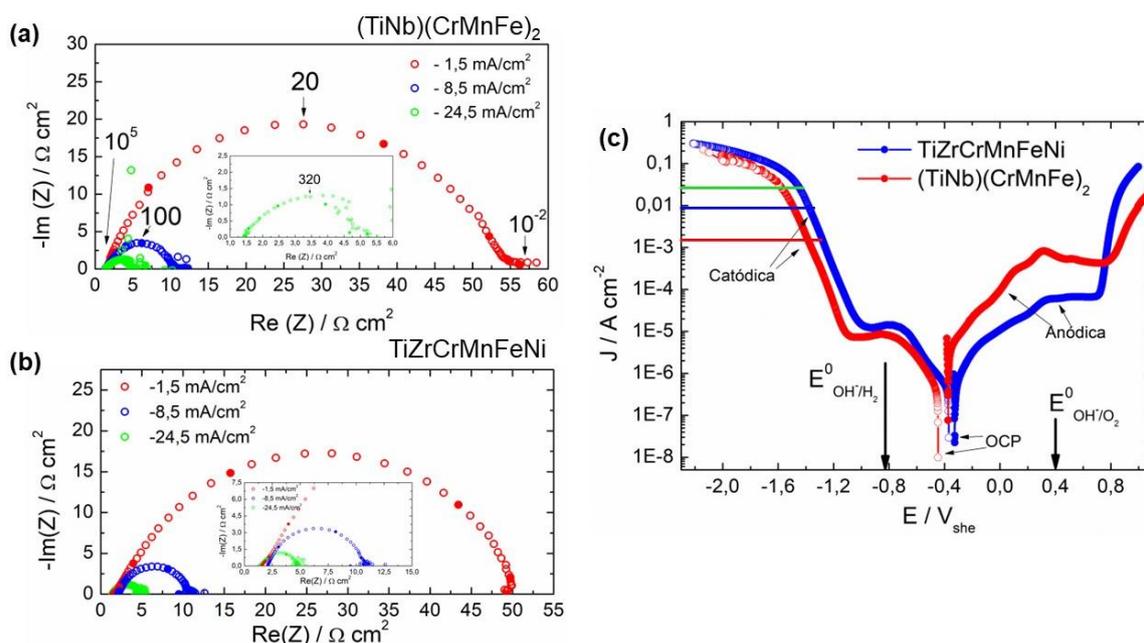
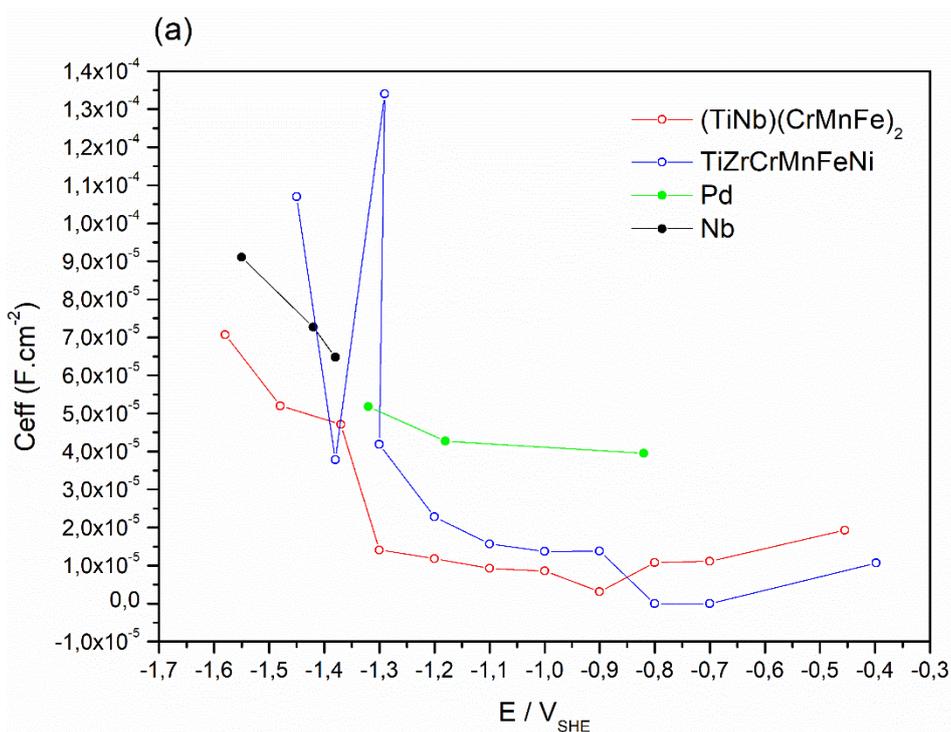


Figura 4.15. Curvas de impedância catódica em nos três valores de corrente: - 1,5; -8,5 e 24,5 mA/cm². (a) Curvas de impedância com formação de loop catódico da liga (TiNb)(CrMnFe)₂. (b) Curvas de impedância com formação de loop catódico da liga TiZrCrMnFeNi. (c) Posição relativa das corrente em campo catódico da curva de polarização catódica, fonte: próprio autor.

A Figura 4.16 (a) e (b) apresenta as curvas de capacitância efetiva (C_{eff}), conhecida como elemento de fase constante (CPE), que descreve a resposta não ideal da interface e de R_{ct} em função do potencial, respectivamente. Os valores de transferência de carga, resistência do eletrólito e carga foram calculados através do software EC-Lab (Biologic®), com uso do circuito equivalente modificado de Randle, ($R_e + C_{dl}/R_{ct}$), Figura 3.5, e são apresentados na Tabela A.1 no apêndice A. A C_{eff} é calculada segundo a equação (17). Em um aspecto geral, todas as C_{eff} calculadas apresentam valores na mesma ordem de grandeza, com exceção do C_{eff} de OCP e em -0,7 V_{SHE} e -0,8 V_{SHE} da liga TiZrCrMnFeNi, que não foram possíveis de serem determinados.

$$C_{eff} = \left(\frac{Q}{(R_e^{-1} + R_{ct}^{-1})^{\alpha-1}} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (17)$$

Na Figura 4.16 (a), percebe-se uma queda da C_{eff} com aumento do potencial para todos os materiais. Em um aspecto geral, todas as C_{eff} calculadas apresentam valores na mesma ordem de grandeza. Dessa forma, os valores de C_{eff} decrescem progressivamente, assim como para a liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$. Por outro lado, na Figura 4.16 (b), percebe-se que até $-1,2 V_{\text{SHE}}$, os valores de R_{ct} dos quatro metais são idênticos, uma vez que nesta faixa há grande evolução de hidrogênio. Conforme o potencial torna-se cada vez menos negativo, a resistência de transferência de cargas das ligas $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ e TiZrCrMnFeNi aumentam rapidamente até $-0,4 V_{\text{SHE}}$, neste caso, próximo ao potencial de circuito aberto das duas ligas, na qual as correntes catódicas e anódicas são de magnitudes iguais.



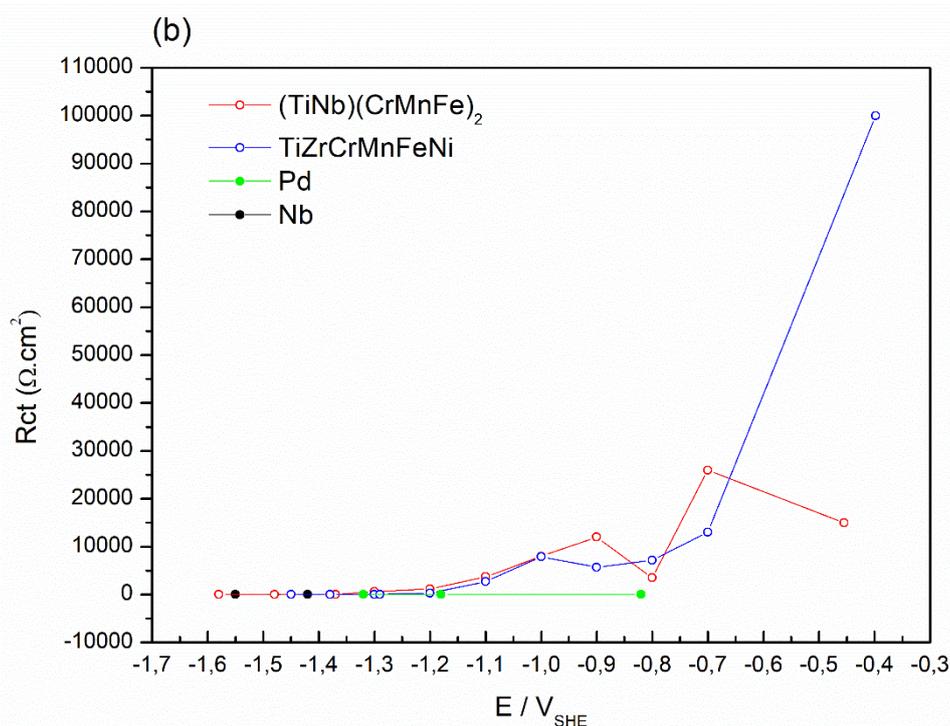


Figura 4.16. Curvas de C_{eff} (a) e R_{ct} (b) das ligas $(TiNb)(CrMnFe)_2$, $TiZrCrMnFeNi$, Pd e Nb, fonte: próprio autor.

4.5.2 Medidas com eletrodos em pó

Nesta seção, a densidade de corrente, antes nomeada como J (A/cm^2), será denominada aqui como i (A/g), pois como não é possível medir a área superficial do pó, foi necessário determinar a massa das ligas usadas nos eletrodos.

A Figura 4.17 mostra as curvas de polarização catódica e anódica dos eletrodos em pó e em *bulk* das ligas $(TiNb)(CrMnFe)_2$ (vermelho) e $TiZrCrMnFeNi$ (azul). Para os eletrodos em pó, os valores de OCP são próximos entre si, em torno de $0,009 V_{SHE}$, mas diferentes de seus respectivos eletrodos em *bulk*, assim como os comportamentos catódico e anódico. Deve ser levado em consideração, que a produção dos eletrodos em pó apresenta uma área superficial muito maior, além de conter uma espuma de Ni em contato com o eletrólito usada para conter o pó. Tais características, podem ser responsáveis por alterar o comportamento eletroquímico dos eletrodos em relação aos em *bulk*.

Em campo catódico dos eletrodos em pó, a liga TiZrCrMnFeNi apresenta maior densidade de corrente que o da liga (TiNb)(CrMnFe)₂, que se tornam próximas em -0,4 V_{SHE}. A partir de -0,8 V_{SHE}, em sobrepotenciais maiores que o de evolução de hidrogênio, a liga TiZrCrMnFeNi apresenta um aumento de densidade de corrente superior ao da liga (TiNb)(CrMnFe)₂, característico da evolução de hidrogênio. No entanto, em campo anódico, ambas as ligas apresentam quase o mesmo comportamento, atingindo densidades de corrente próximas quando em potencial de evolução de O₂ (+0,4 V_{SHE}), diferenciam-se apenas em potenciais acima de +0,6 V_{SHE}.

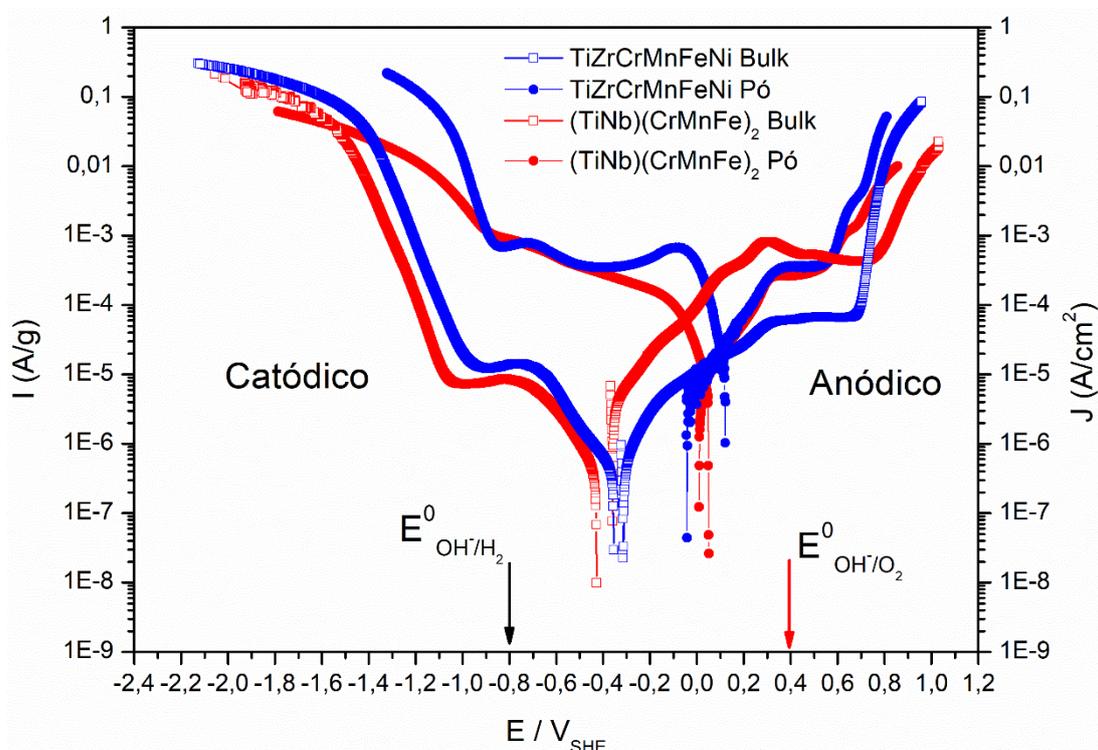


Figura 4.17. Curvas de polarização catódica (esquerda) e anódica (direita) das ligas (TiNb)(CrMnFe)₂ (vermelha) e TiZrCrMnFeNi (azul) dos eletrodos em pó, fonte: próprio autor.

Para compreender a absorção de hidrogênio das ligas, foram realizadas cargas galvanostáticas de 6 horas com corrente de 100 mA/g, seguidas de uma polarização reversa até campo anódico. A Figura 4.18 mostra as curvas polarização catódica/anódica dos eletrodos em *bulk*, em pó e a polarização

reversa das ligas $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ e TiZrCrMnFeNi , respectivamente, Figura 4.18 (a) e (b). Como mencionado anteriormente, as curvas de polarização dos *bulks* e dos pó das ligas apresentam diferenças nos valores de OCP e comportamento catódico/anódico. No entanto, ambas as curvas de polarização reversas apresentam inversão do campo catódico para anódico em cerca de $-0,8 \text{ V}_{\text{SHE}}$. No campo anódico da polarização reversa da liga TiZrCrMnFeNi na Figura 4.18 (b), vê-se uma maior densidade de corrente logo após a inversão em $-0,8 \text{ V}_{\text{SHE}}$. Este valor de i maior indica a possível ocorrência de oxidação do H absorvido como também, daquele presente na solução.

De modo geral, observa-se uma clara equivalência das curvas de polarização reversa de ambas as ligas em termos de densidade de corrente. Uma vez que a pressão de equilíbrio da liga TiZrCrMnFeNi é em torno de 10 bar, era esperado que sua curva de polarização reversa apresentasse níveis de correntes mais elevados, associados a oxidação do H desorvido. Porém, a diferença entre as polarizações anódica e reversa, em campo catódico, indicado por setas na Figuras 4.18 (a) e (b), são da mesma ordem de grandeza. Por outro lado, devido a maior pressão de equilíbrio da liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$, já se esperava um baixo aumento de densidade de corrente em campo anódico de sua curva de polarização reversa. Este resultado indica que nem mesmo através da polarização reversa pode-se medir uma maior absorção/dessorção de hidrogênio da liga TiZrCrMnFeNi .

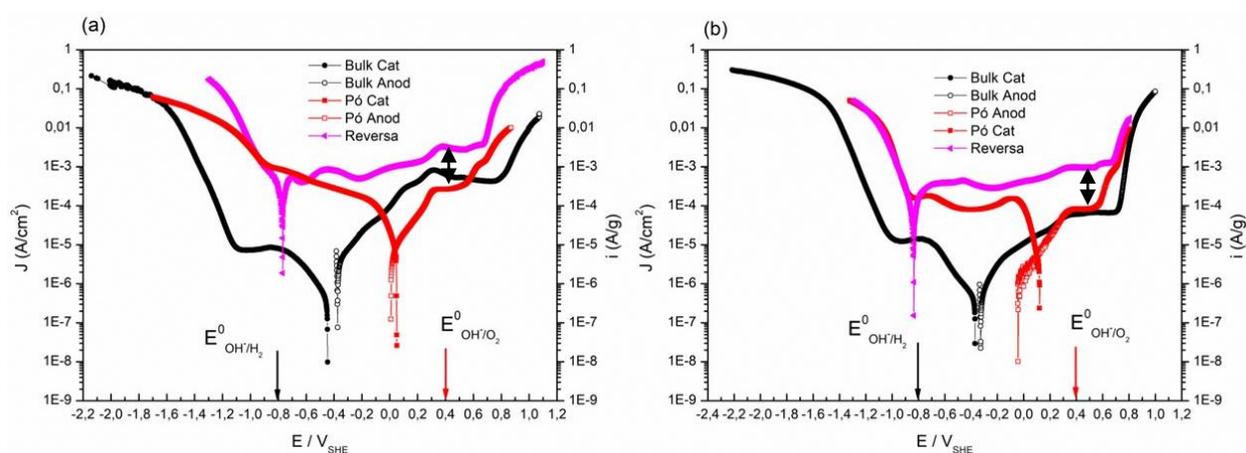


Figura 4.18. Curvas de polarização catódica, anódica e reversa. (a) liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$. (b) liga TiZrCrMnFeNi , fonte: próprio autor.

Além da polarização reversa, as ligas também foram submetidas à ensaios de descarga potencioestáticas após cargas galvanostáticas de 6 horas com correntes de 100 mA/g, Figura 4.19. Os potenciais escolhidos para as descargas foram determinados através das curvas de polarização reversa, sendo de $-0,56 V_{SHE}$ e $-0,55 V_{SHE}$, respectivamente, para $(TiNb)(CrMnFe)_2$ e $TiZrCrMnFeNi$. A curva de descarga da liga $(TiNb)(CrMnFe)_2$ apresentou uma queda mais acentuada de corrente que iniciou em uma corrente menor 18 mA/g, estabilizando completamente após 15 minutos. No entanto, a curva de descarga da liga $TiZrCrMnFeNi$ apresenta uma queda de corrente menos acentuada a partir de valores maiores de corrente, 27 mA/g, levando cerca de 40 minutos até completa estabilização.

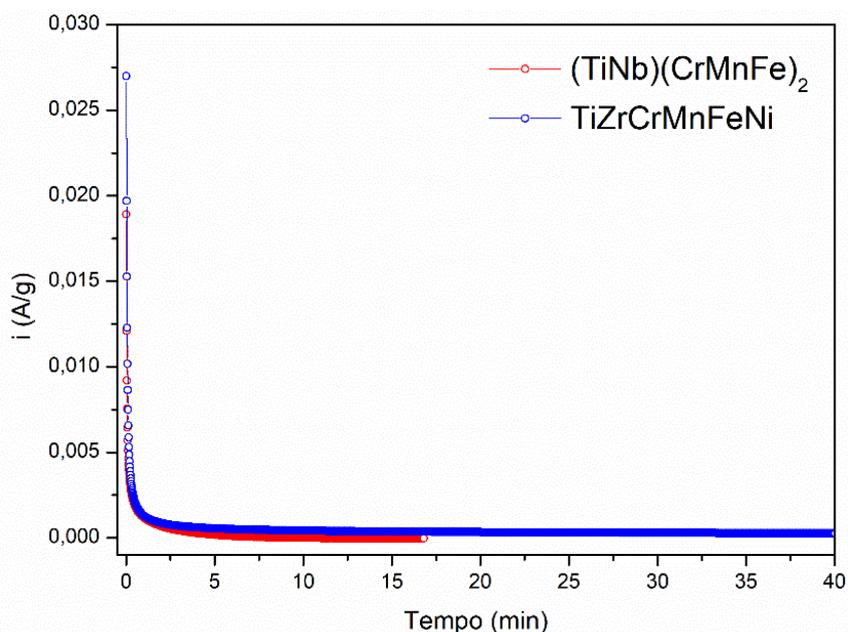


Figura 4.19. Curvas de descarga potencioestáticas das ligas $(TiNb)(CrMnFe)_2$ e $TiZrCrMnFeNi$ após carga de 6h, fonte: próprio autor.

Analisando as áreas abaixo de ambas as curvas de descarga da Figura 4.19, a qual é uma função de carga por tempo, foi possível estimar a concentração de hidrogênio desorvido pelas ligas. A área abaixo das curvas indica a carga Q em coulombs (C) envolvida na reação eletroquímica, segundo a equação (18).

$$Q = I * t \quad (18)$$

Onde I é a corrente em ampères e t o tempo em segundos. Considerando a Lei de Faraday da equação (16), as áreas abaixo das curvas representam uma carga de 4,1931 C e 14,973 C, respectivamente para $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ e TiZrCrMnFeNi . Logo, estas cargas representam uma descarga de $H/M = 0,0057$ e $H/M = 0,020$, respectivamente. Este resultado confirma que a liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ não apresenta absorção de hidrogênio efetivo durante a carga galvanostática. Porém, interessantemente, também não foi possível observar uma grande capacidade de dessorção da liga TiZrCrMnFeNi , que por possuir menor pressão de equilíbrio, esperava-se que fosse capaz de absorver mais hidrogênio do que a liga $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$. Este resultado pode ser explicado pelo fato de as duas ligas possuírem pressões de equilíbrio para absorção de hidrogênio acima de 1 bar, ou seja, acima da pressão atmosférica. Como os experimentos foram realizados em células eletroquímicas abertas, uma vez que a evolução de hidrogênio se tornar forte, a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ na solução aumenta e atinge o limite de solubilidade, formando bolhas de hidrogênio. Desta forma, espera-se que a máxima pressão de H_2 experimentada pela superfície das ligas $(\text{TiNb})(\text{CrMnFe})_2$ e TiZrCrMnFeNi seja de ~ 1 bar, não sendo suficiente para levar a formação de hidreto de nenhuma das ligas. No caso dos metais estudados por Audrey Bedoch [70], Pd, Nb e V, todos possuíam pressão de platô para a formação dos hidretos (PdH_x , NbH_x e VH_x) abaixo de 1 bar e, conseqüentemente, a formação de hidretos podia ser observada após carga galvanostática. Esta sequência de análise pode ser útil para verificação das propriedades de carga e descarga de ligas multicomponentes, que não são necessariamente exploradas para tal propósito. Por fim, sugere-se que para aplicações em baterias de Ni-MHx, seria necessário desenvolver ligas do sistema Ti-Nb-Zr-Cr-Mn-Fe-Ni que apresentem pressão de equilíbrio para absorção de hidrogênio menor do que 1 bar, o que também poderia ser feito através dos modelos termodinâmicos reportados por Ponsoni et al [41] e com auxílio de CAPHAD.

5 CONCLUSÕES

As ligas (TiNb)(CrMnFe)₂ e TiZrCrMnFeNi produzidas por fusão à arco apresentam estrutura monofásica com fase de Laves do tipo C14 com parâmetros de rede respectivamente de: $a = 4,870(4) \text{ \AA}$ e $c = 7,975(7) \text{ \AA}$ e $a = 4,926(5) \text{ \AA}$ e $c = 8,054(6) \text{ \AA}$. Ambas possuem microestrutura dendrítica, com uma concentração preferencial de Ti em regiões interdendríticas, Nb e Cr em regiões dendríticas com Mn e Fe bem distribuídos por toda a microestrutura da liga (TiNb)(CrMnFe)₂. Na liga TiZrCrMnFeNi, Ti e Ni ficam preferencialmente concentrados em regiões interdendríticas enquanto Zr, Cr e Fe em regiões dendríticas.

Ambas as ligas avaliadas através da via sólido-gás apresentaram congruência das curvas de PCI experimentais com as previstas pelo modelo termodinâmico proposto pela referência [41]. A liga (TiNb)(CrMnFe)₂ apresenta uma pressão de absorção de hidrogênio prevista pelo modelo de cerca de 388 bar para $H/M = 0,5$, enquanto em sua PCI medida experimentalmente sob 80 bar de H₂ apresenta $H/M = 0,18$. Em contrapartida, a liga TiZrCrMnFeNi possui uma pressão de platô de equilíbrio em cerca de 10 bar com $H/M = 1,06$, em congruência com a medida da referência [31] de 1 H/M. Esta grande diferença de pressões está provavelmente associada a entalpia de formação de hidretos dos elementos Nb e Zr, respectivamente de -35 kJ/mol de H e -52 kJ/mol de H. Sendo assim, Zr que possui a menor entalpia de formação de hidreto, proporciona a formação de ligações mais estáveis com hidrogênio, que se comparada ao Nb, dada as devidas composições.

As composições calculadas através do modelo termodinâmico computacional assistido para diagramas PCT de ligas com estrutura Laves C14 [41], apresentam majoritariamente formação de Laves C14. Das dez ligas calculadas, as ligas A (Ti_{0,07}Zr_{0,08}Nb_{0,19}Fe_{0,01}Mn_{0,61}Cr_{0,05}) e liga L3 (Ti_{0,17}Nb_{0,17}Mn_{0,58}Cr_{0,09}) apresentam as menores pressões de equilíbrio, 1 bar. Estas composições indicam uma boa previsão do modelo termodinâmico computacional, associado ao cálculo termodinâmico, que podem ser utilizadas para estudos futuros a partir deste projeto.

Os eletrodos em *bulk* das duas composições apresentam comportamento eletroquímico similares entre si para as medidas de OCP e polarização catódica/anódica. Na polarização catódica as ligas possuem formação de um platô entre $-0,7 V_{SHE}$ e $-1,3 V_{SHE}$. Esta característica indica uma possível redução da difusão de oxigênio, assim como a possível formação de óxidos/hidróxidos sob a superfície do eletrodo. No campo anódico, vê-se uma resposta mais oxidante da liga $(TiNb)(CrMnFe)_2$, porém, sem a formação de filme passivo para ambas as ligas. A impedância eletroquímica medida em OCP indica uma menor resistência eletroquímica associada à liga $(TiNb)(CrMnFe)_2$ que para $TiZrCrMnFeNi$. No entanto, para as correntes de $-1,5 mA/cm^2$, $-8,5 mA/cm^2$ e $-24,5 mA/cm^2$, percebe-se que o comportamento em EIE é independente do metal, similar ao que acontece com os elementos puros Pd e Nb reportado por [74]. Ensaio de polarização reversa nos eletrodos em pó após carregamento galvanostático de hidrogênio também foram similares para as duas ligas, não sendo possível perceber nenhuma diferença clara no comportamento de absorção eletroquímica das duas ligas. As medidas de dessorção potencioestática após carregamento galvanostático indicaram que a capacidade de absorção das duas ligas, $(TiNb)(CrMnFe)_2$ e $TiZrCrMnFeNi$, foram praticamente nulas ($H/M = 0,0057$ e $H/M = 0,020$, respectivamente). Este comportamento foi associado com a pressão de equilíbrio para absorção de hidrogênio das duas ligas acima de 1 bar, o que não pode ser atingido durante o carregamento eletroquímico em células abertas.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para continuar este trabalho, podemos:

- Investigar as propriedades de absorção de hidrogênio através da reação sólido-gás das ligas L3 e A que aprestam pressão de equilíbrio em torno de 1 bar.
- Com uso do modelo termodinâmico de diagramas PCT e do método CALPHAD, projetar novas ligas com altos teores de Nb para absorção de hidrogênio em temperatura ambiente.
- Projetar e investigar ligas com altas pressões de equilíbrio para taques de alta pressão.
- Investigar as propriedades de absorção de hidrogênio através da reação eletroquímica das ligas L3 e A que aprestam pressão de equilíbrio em torno de 1 bar.
- Projetar e investigar ligas do sistema Ti-Nb-Zr-Cr-Mn-Fe-Ni que tenham pressões de equilíbrio menores ou de até 1 bar para absorção de hidrogênio eletroquimicamente para uso em baterias do tipo Ni-MH_x.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] European Commission, Questions and answers : A Hydrogen Strategy for a climate neutral Europe, European Commission. (2020) 24. <https://ec.europa.eu/commission/presscorner/home/en>.
- [2] COAG Energy Council Hydrogen Working Group, Australia's National Hydrogen Strategy, (2019) 136. <https://www.industry.gov.au/sites/default/files/2019-11/australias-national-hydrogen-strategy.pdf>.
- [3] M. Nagashima, Japan's Hydrogen Society Ambition: 2020 Status and Perspectives, (2020).
- [4] Y.-F.F. Kao, S.-K.K. Chen, J.-H.H. Sheu, J.-T.T. Lin, W.-E.E. Lin, J.-W.W. Yeh, S.-J.J. Lin, T.-H.H. Liou, C.-W.W. Wang, Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTixVyZrz alloys, *Int J Hydrogen Energy*. 35 (2010) 9046–9059. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.012>.
- [5] A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, W.E.I. Zhang, High-Entropy Alloys with a Hexagonal Close-Packed Structure Designed by Equi-Atomic Alloy Strategy and Binary Phase Diagrams, *The Minerals, Metals & Materials Society*. 66 (2014) 1984–1992. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1085-x>.
- [6] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater*. 122 (2017) 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [7] F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, M. Felderhoff, Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage, *Energy Environ Sci*. 14 (2021) 5191–5227. <https://doi.org/10.1039/d1ee01543e>.
- [8] H.Y. Ding, K.F. Yao, High entropy Ti₂₀Zr₂₀Cu₂₀Ni₂₀Be₂₀ bulk metallic glass, *J Non Cryst Solids*. 364 (2013) 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.022>.
- [9] I. Kuncce, M. Polanski, J. Bystrzycki, Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser

- Engineered Net Shaping (LENS), *Int J Hydrogen Energy*. 39 (2014) 9904–9910. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.067>.
- [10] M. Sahlberg, D. Karlsson, C. Zlotea, U. Jansson, Superior hydrogen storage in high entropy alloys, *Sci Rep*. 6 (2016) 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep36770>.
- [11] H. Yao, J.W. Qiao, M.C. Gao, J.A. Hawk, S.G. Ma, H. Zhou, MoNbTaV medium-entropy alloy, *Entropy*. 18 (2016) 1–15. <https://doi.org/10.3390/e18050189>.
- [12] J. Montero, G. Ek, L. Laversenne, V. Nassif, G. Zepon, M. Sahlberg, C. Zlotea, Hydrogen storage properties of the refractory Ti–V–Zr–Nb–Ta multi-principal element alloy, *J Alloys Compd*. 835 (2020) 155376. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155376>.
- [13] M.M. Nygård, Ø.S. Fjellvåg, M.H. Sørby, K. Sakaki, K. Ikeda, J. Armstrong, P. Vajeeston, W.A. Sławiński, H. Kim, A. Machida, Y. Nakamura, B.C. Hauback, The average and local structure of TiVCrNbD_x (x=0,2,2,8) from total scattering and neutron spectroscopy, *Acta Mater*. 205 (2021) 116496. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.116496>.
- [14] M.M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M.H. Sørby, M. Sahlberg, B.C. Hauback, M. Moe, G. Ek, D. Karlsson, M.H. Sørby, M. Sahlberg, B.C. Hauback, Counting electrons - A new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys, *Acta Mater*. 175 (2019) 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.002>.
- [15] R.B. Strozi, D.R. Leiva, G. Zepon, W.J. Botta, J. Huot, Effects of the chromium content in (TiVnb)_{100-xcrx} body-centered cubic high entropy alloys designed for hydrogen storage applications, *Energies (Basel)*. 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/en14113068>.
- [16] L.F. Chanchetti, B. Hessel Silva, J. Montero, C. Zlotea, Y. Champion, W.J. Botta, G. Zepon, Structural characterization and hydrogen storage properties of the Ti₃₁V₂₆Nb₂₆Zr₁₂M₅ (M = Fe, Co, or Ni) multi-phase multicomponent alloys, *Int J Hydrogen Energy*. (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.060>.

- [17] J. Montero, C. Zlotea, G. Ek, J. Crivello, L. Laversenne, M. Sahlberg, TiVZrNb Multi-Principal-Element Alloy : Synthesis Optimization, Structural, and Hydrogen Sorption Properties, *Molecules*. 24 (2019) 2799. <https://doi.org/10.3390/molecules24152799>.
- [18] G. Zepon, D.R. Leiva, R.B. Strozi, A. Bedoch, S.J.A. Figueroa, T.T. Ishikawa, W.J. Botta, Hydrogen-induced phase transition of MgZrTiFe_{0.5}Co_{0.5}Ni_{0.5} high entropy alloy, *Int J Hydrogen Energy*. 43 (2018) 1702–1708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.106>.
- [19] F. Marques, H.C. Pinto, S.J.A. Figueroa, F. Winkelmann, M. Felderhoff, W.J. Botta, G. Zepon, Mg-containing multi-principal element alloys for hydrogen storage: A study of the MgTiNbCr_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{0.5} and Mg_{0.68}TiNbNi_{0.55} compositions, *Int J Hydrogen Energy*. 45 (2020) 19539–19552. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.069>.
- [20] M.O. de Marco, Y. Li, H.W. Li, K. Edalati, R. Floriano, Mechanical Synthesis and Hydrogen Storage Characterization of MgVCr and MgVTiCrFe High-Entropy Alloy, *Adv Eng Mater*. 22 (2020) 1–24. <https://doi.org/10.1002/adem.201901079>.
- [21] R.B. Strozi, D.R. Leiva, J. Huot, W.J. Botta, G. Zepon, Synthesis and hydrogen storage behavior of Mg–V–Al–Cr–Ni high entropy alloys, *Int J Hydrogen Energy*. 46 (2021) 2351–2361. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.106>.
- [22] E. Akiba, H. Iba, Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution, *Intermetallics (Barking)*. 6 (1998) 461–470. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(97\)00088-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00088-5).
- [23] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, High-entropy alloy : challenges and prospects, 19 (2016) 349–362. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>.
- [24] S.K. Chen, P.H. Lee, H. Lee, H.T. Su, Hydrogen storage of C14-Cr_{0.5}Fe_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{0.5}Ti_{0.5}V_{0.5}Zr_{0.5} alloys, *Mater Chem Phys*. 210 (2018) 336–347. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.008>.
- [25] R. Floriano, G. Zepon, K. Edalati, G.L.B.G. Fontana, A. Mohammadi, Z. Ma, H.W. Li, R.J. Contieri, Hydrogen storage in TiZrNbFeNi high entropy

- alloys, designed by thermodynamic calculations, *Int J Hydrogen Energy*. 45 (2020) 33759–33770. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.047>.
- [26] M. Dornheim, *Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials*, in: J.C.M. Pirajain (Ed.), *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases*, InTech, 2011: pp. 891–918.
- [27] Y. Fukai, R. Hull, R.M. Osgood Jr., J. Parisi, H. Warlimont, *The Metal-Hydrogen System, 2^a*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2004.
- [28] Q. Lai, Y. Sun, T. Wang, P. Modi, C. Cazorla, U.B. Demirci, J. Ramon, A. Fernandez, F. Leardini, *How to Design Hydrogen Storage Materials? Fundamentals, Synthesis, and Storage Tanks*, *Adv Sustain Syst*. 1900043 (2019) 1–64. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900043>.
- [29] K. hsiung Young, J. Nei, *The current status of hydrogen storage alloy development for electrochemical applications*, *Materials*. 6 (2013) 4574–4608. <https://doi.org/10.3390/ma6104574>.
- [30] A.R. Alves, A. dos R. Coutinho, *The Evolution of the Niobium Production in Brazil*, *Materials Research*. 18 (2015) 106–112. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.276414>.
- [31] P. Edalati, R. Floriano, A. Mohammadi, Y. Li, G. Zepon, H.W. Li, K. Edalati, *Reversible room temperature hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrCrMnFeNi*, *Scr Mater*. 178 (2020) 387–390. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.12.009>.
- [32] J.H. Zhu, P.K. Liaw, C.T. Liu, *Effect of electron concentration on the phase stability of NbCr 2-based Laves phase alloys*, 1997. [https://doi.org/0921-5093/97/\\$17.00](https://doi.org/0921-5093/97/$17.00).
- [33] B. Cantor, I.T.H.H. Chang, P. Knight, A.J.B.B. Vincent, *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*, *Materials Science and Engineering A*. 375–377 (2004) 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
- [34] S.S. Mishra, T.P. Yadav, O.N. Srivastava, N.K. Mukhopadhyay, K. Biswas, *Formation and stability of C14 type Laves phase in multi*

- component high-entropy alloys, *J Alloys Compd.* 832 (2020) 153764. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153764>.
- [35] P. Zhou, Z. Cao, X. Xiao, L. Zhan, S. Li, Z. Li, L. Jiang, L. Chen, Development of Ti-Zr-Mn-Cr-V based alloys for high-density hydrogen storage, *J Alloys Compd.* 875 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160035>.
- [36] X. Ma, X. Ding, R. Chen, W. Cao, Q. Song, Study on hydrogen storage property of $(\text{ZrTiVFe})_x\text{Al}_y$ high-entropy alloys by modifying Al content, *Int J Hydrogen Energy.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.172>.
- [37] X. Ma, X. Ding, R. Chen, X. Gao, Y. Su, H. Cui, Enhanced hydrogen storage properties of ZrTiVA1-xFex high-entropy alloys by modifying the Fe content, *RSC Adv.* 12 (2022) 11272–11281. <https://doi.org/10.1039/d2ra01064j>.
- [38] A. Kumar, T.P. Yadav, N.K. Mukhopadhyay, Notable hydrogen storage in Ti–Zr–V–Cr–Ni high entropy alloy, *Int J Hydrogen Energy.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.107>.
- [39] S.B. Gesari, M.E. Pronsato, A. Visintin, A. Juan, Hydrogen storage in AB_2 Laves phase ($A = \text{Zr, Ti}$; $B = \text{Ni, Mn, Cr, V}$): Binding energy and electronic structure, *Journal of Physical Chemistry C.* 114 (2010) 16832–16836. <https://doi.org/10.1021/jp106036v>.
- [40] K. Kanematsu, Structural and Magnetic Properties of Pseudobinary System $\text{Zr}_{1-x}\text{MoxFe}_2$, *J Physical Soc Japan.* 27 (1969) 849–856. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.27.849>.
- [41] J.B. Ponsoni, V. Aranda, T. da S. Nascimento, R.B. Strozi, W.J. Botta, G. Zepon, Design of Multicomponent Alloys with Single C14 Laves Phase for Hydrogen Storage assisted by Computational Thermodynamic, *Acta Mater.* 240 (2022) 118317. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118317>.
- [42] A.R. Merlino, C.R. Luna, A. Juan, M.E. Pronsato, A DFT study of hydrogen storage in $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ Laves phase, *Int J Hydrogen*

- Energy. 41 (2015) 2700–2710.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.077>.
- [43] A. Züttel, Materials for hydrogen storage, *Materials Today*. 6 (2003) 24–33. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00922-2).
- [44] J. Liu, J. Xu, S. Sleiman, X. Chen, S. Zhu, H. Cheng, J. Huot, Microstructure and hydrogen storage properties of Ti–V–Cr based BCC-type high entropy alloys, *Int J Hydrogen Energy*. 46 (2021) 28709–28718. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.137>.
- [45] C. Zlotea, M.A. Sow, G. Ek, J.P. Couzinié, L. Perrière, I. Guillot, J. Bourgon, K.T. Møller, T.R. Jensen, E. Akiba, M. Sahlberg, Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy, *J Alloys Compd*. 775 (2019) 667–674. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.108>.
- [46] I. Kuncce, M. Polanski, J. Bystrzycki, Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS), *Int J Hydrogen Energy*. 38 (2013) 12180–12189. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.071>.
- [47] J. Li, X. Jiang, Z. Li, L. Jiang, X. Li, High-pressure hydrogen storage properties of $Ti_xCr_{1-y}Fe_yMn_{1.0}$ alloys, *Int J Energy Res*. 43 (2019) 5759–5774. <https://doi.org/10.1002/er.4675>.
- [48] J. Puszkiel, J.M. Bellosta von Colbe, J. Jepsen, S. v. Mitrokhin, E. Movlaev, V. Verbetsky, T. Klassen, Designing an AB₂-Type Alloy (TiZr-CrMnMo) for the Hybrid Hydrogen Storage Concept, *Energies (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/en13112751>.
- [49] Z. Peng, Q. Li, J. Sun, K. Chen, W. Jiang, H. Wang, J. Liu, L. Ouyang, M. Zhu, Ti-Cr-Mn-Fe-based alloys optimized by orthogonal experiment for 85 MPa hydrogen compression materials, *J Alloys Compd*. 891 (2021) 161791. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161791>.
- [50] Q. Li, Z. Peng, W. Jiang, L. Ouyang, H. Wang, J. Liu, M. Zhu, Optimization of Ti-Zr-Cr-Fe alloys for 45 MPa metal hydride hydrogen compressors using orthogonal analysis, *J Alloys Compd*. 889 (2022) 161629. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161629>.

- [51] Y. Yan, Z. Li, Y. Wu, S. Zhou, Hydrogen absorption-desorption characteristic of $(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})_{1.1}\text{Cr}_{1-x}\text{MoxMn}$ based alloys with C14 Laves phase, *Progress in Natural Science: Materials International*. 32 (2022) 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2022.03.001>.
- [52] B. Tu, H. Wang, Y. Wang, R. Li, L. Ouyang, R. Tang, Optimizing Ti–Zr–Cr–Mn–Ni–V alloys for hybrid hydrogen storage tank of fuel cell bicycle, *Int J Hydrogen Energy*. 47 (2022) 14952–14960. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.018>.
- [53] J. Hu, H. Shen, M. Jiang, H. Gong, H. Xiao, Z. Liu, G. Sun, X. Zu, A DFT study of hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrHfScMo, *Nanomaterials*. 9 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.3390/nano9030461>.
- [54] G. Zepon, B.H. Silva, C. Zlotea, W.J. Botta, Y. Champion, Thermodynamic modelling of hydrogen-multicomponent alloy systems: Calculating pressure-composition-temperature diagrams, *Acta Mater*. 215 (2021) 117070. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117070>.
- [55] L. Ouyang, J. Huang, H. Wang, J. Liu, M. Zhu, Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review, *Mater Chem Phys*. 200 (2017) 164–178. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.002>.
- [56] F. CUEVAS, M.B.; AMDISEN, M. BARICCO, C.E.; BUCKLEY, W. Young, CHO, P. de; JONGH, L.M. de; KORT, J.B.; GRINDERSLEV, V. GULINO, B.C.; HAUBACK7, M. HEERE;, H.; Terry, T.R.; JENSEN, S. KIM, K. KISU, Y.-S. LEE, H.-W. LI, R. MOHTADI, K.T.; MØLLER, P. NGENE, D. NORÉUS, S. ORIMO, M. PASKEVICIUS, M. POLANSKI, S. SARTORI, L.N.; SKOV, M.H.; SØRBY, B.C.; WOOD, ; Volodymyr A.; YARTYS, M. ZHU, M. LATROCHE, Metallic and complex hydride-based electrochemical storage of energy, *In Press*. (2022) 1–36. <https://doi.org/https://doi.org/10.1088/2516-1083/ac665b>.
- [57] D.-M. Kim, K.-J. Jang, J.-Y. Lee, A review on the development of AB-type Zr-based Laves phase hydrogen 2 storage alloys for Ni-MH rechargeable batteries in the Korea Advanced Institute of Science and Technology, *J Alloys Compd*. 293 (1999) 583–592.

- [58] H.Y. Park, I. Chang, W.I. Cho, B.W. Cho, H. Jang, S.R. Lee, K.S. Yun, Electrode characteristics of the Cr and La doped AB 2-type hydrogen storage alloys, *Int J Hydrogen Energy*. 26 (2001) 949–955. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00033-7](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00033-7).
- [59] Y. Zhu, H. Pan, M. Gao, J. Ma, Y. Lei, Q. Wang, Electrochemical studies on the Ti-Zr-V-Mn-Cr-Ni hydrogen storage electrode alloys, *Int J Hydrogen Energy*. 28 (2003) 311–316. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00083-6).
- [60] G.Y. Wang, Y.H. Xu, H.G. Pan, Q.D. Wang, Effect of substitution of chromium for manganese on structure discharge characteristics of Ti-Zr-V-Mn-Ni-type multi-phase hydrogen storage electrode alloys, *Int J Hydrogen Energy*. 28 (2003) 499–508. [https://doi.org/doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00050-2](https://doi.org/doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00050-2).
- [61] T.A. Zotov, V.N. Verbetsky, T.Y. Safonova, O.A. Petrii, Nonstoichiometric Ti-Zr-Ni-V-Mn alloys: The effect of composition on hydrogen sorption and electrochemical characteristics, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 7 (2003) 645–650. <https://doi.org/10.1007/s10008-003-0423-7>.
- [62] K. Young, D.F. Wong, T. Ouchi, B. Huang, B. Reichman, Effects of La-addition to the structure, hydrogen storage, and electrochemical properties of C14 metal hydride alloys, *Electrochim Acta*. 174 (2015) 815–825. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.048>.
- [63] N. Mosavati, K.H. Young, T. Meng, K.Y. Simon Ng, Electrochemical open-circuit voltage and pressure-concentration-temperature isotherm comparison for metal hydride alloys, *Batteries*. 2 (2016). <https://doi.org/10.3390/batteries2020006>.
- [64] K.H. Young, J. Nei, C. Wan, R. v. Denys, V.A. Yartys, Comparison of C14-and C15-predominated AB 2 metal hydride alloys for electrochemical applications, *Batteries*. 3 (2017). <https://doi.org/10.3390/batteries3030022>.
- [65] L. Kong, X. Li, X. Liao, K. Young, A BCC-C14 alloy suitable for EV application of Ni/MH battery, *Int J Hydrogen Energy*. 44 (2019) 29338–29343. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.090>.

- [66] B. Sarac, V. Zadorozhnyy, E. Berdonosova, Y.P. Ivanov, S. Klyamkin, S. Gumrukcu, A.S. Sarac, A. Korol, D. Semenov, M. Zadorozhnyy, A. Sharma, A.L. Greer, J. Eckert, Hydrogen storage performance of the multi-principal-component CoFeMnTiVZr alloy in electrochemical and gas-solid reactions, *RSC Adv.* 10 (2020) 24613–24623. <https://doi.org/10.1039/d0ra04089d>.
- [67] K. Lota, P. Swoboda, I. Acznik, A. Sierczy, R. Ma, Ł. Kolanowski, G. Lota, Electrochemical properties of modified negative electrode for Ni-MH cell, *20* (2020) 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.10.014>.
- [68] P. Edalati, A. Mohammadi, Y. Li, H.W. Li, R. Floriano, M. Fuji, K. Edalati, High-entropy alloys as anode materials of nickel - metal hydride batteries, *Scr Mater.* 209 (2022) 114387. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114387>.
- [69] V. Zadorozhnyy, B. Sarac, E. Berdonosova, T. Karazehir, A. Lassnig, C. Gammer, M. Zadorozhnyy, S. Ketov, S. Klyamkin, J. Eckert, Evaluation of hydrogen storage performance of ZrTiVNiCrFe in electrochemical and gas-solid reactions, *Int J Hydrogen Energy.* 45 (2020) 5347–5355. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.157>.
- [70] A.M. Bedoch, ARMAZENAGEM ELETROQUÍMICA DE HIDROGÊNIO: UM ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS METAIS Pd, Nb E V, Universidade Federal de São Carlos, 2020.
- [71] B.H. Toby, R.B. von Dreele, GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *J Appl Crystallogr.* 46 (2013) 544–549. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.
- [72] J. Kleperis, G. Wójcik, A. Czerwinski, J. Skowronski, M. Kopczyk, M. Beltowska-Brzezinska, Electrochemical behavior of metal hydrides, *Journal of Solid State Electrochemistry.* 5 (2001) 229–249. <https://doi.org/10.1007/s100080000149>.
- [73] R.A.H. (Rogier) Niessen, R. (Rogier) Niessen, Electrochemical hydrogen storage in lightweight electrode materials, 2006. <https://doi.org/10.6100/IRS598330>.

- [74] A.M. Bedoch, G.Y. Koga, R.P. Nogueira, G. Zepon, On the electrochemical hydrogenation of Nb: An insight into the effect of hydrogen absorption on the kinetics of the hydrogen evolution reaction, *Electrochim Acta.* 389 (2021) 1–11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138626>.
- [75] C. Lefrou, R.P. Nogueira, F. Huet, H. Takenouti, Electrochemistry. In: Richardson J A et al. (eds.) *Shreir's Corrosion*, 1 (2010) 13–51.
- [76] R. Griessen, T. Riesterer, *Heat of formation models*, 1988. https://doi.org/10.1007/3540183337_13.

APÊNDICE A

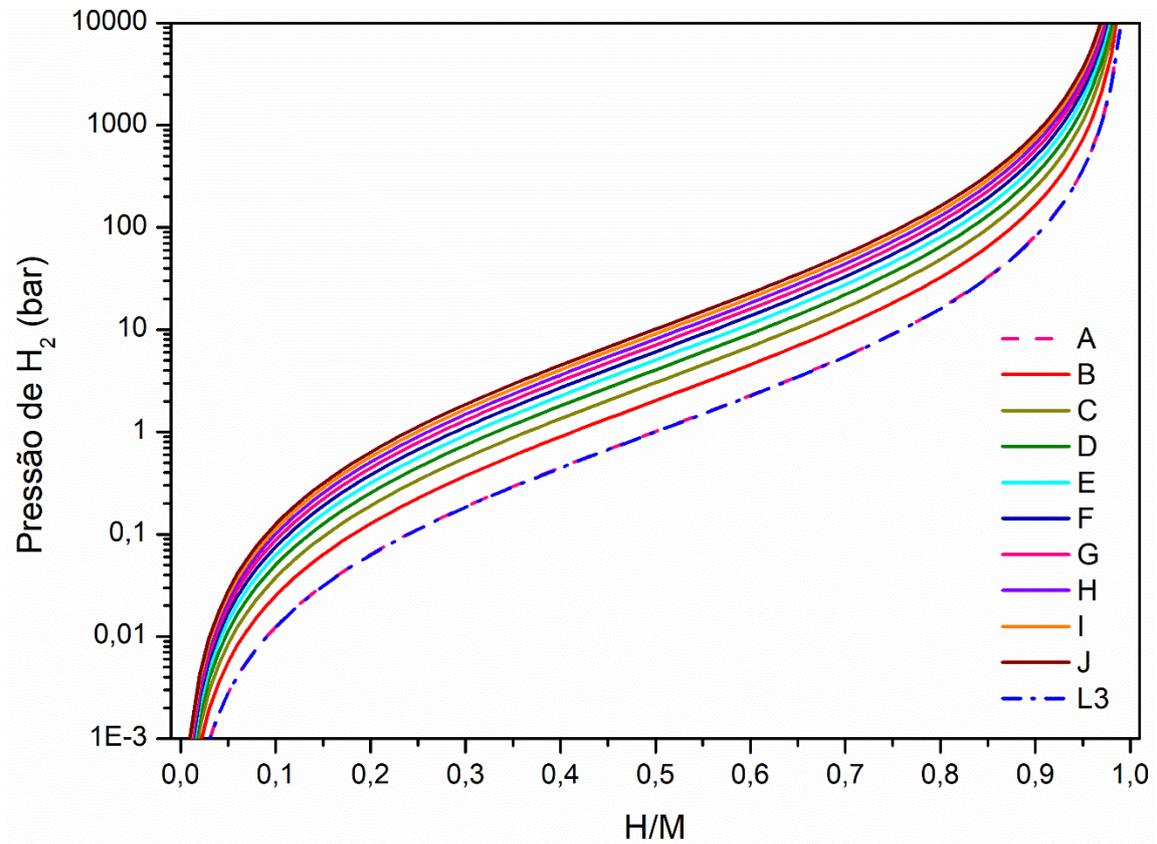


Figura A.0.1. Curvas de PCT calculadas através do modelo termodinâmico de diagramas PCT da Tabela 4.5, fonte: próprio autor.

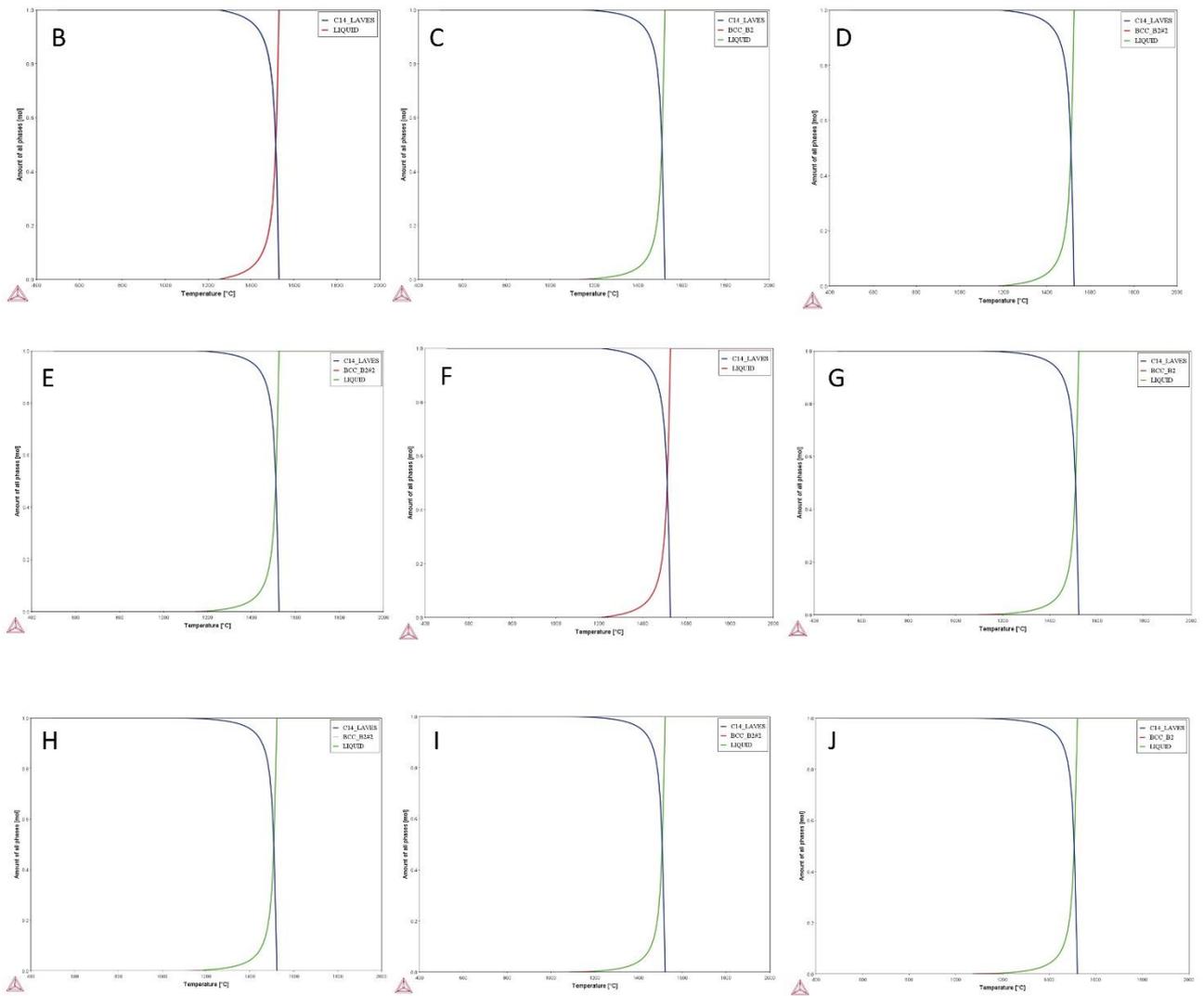


Figura A.2. Diagramas de fases em equilíbrio em função da temperatura obtidas por CALPHAD usando o software Thermo-Calc e a base de dados TCHEA5. Ligas B – J, fonte: próprio autor.

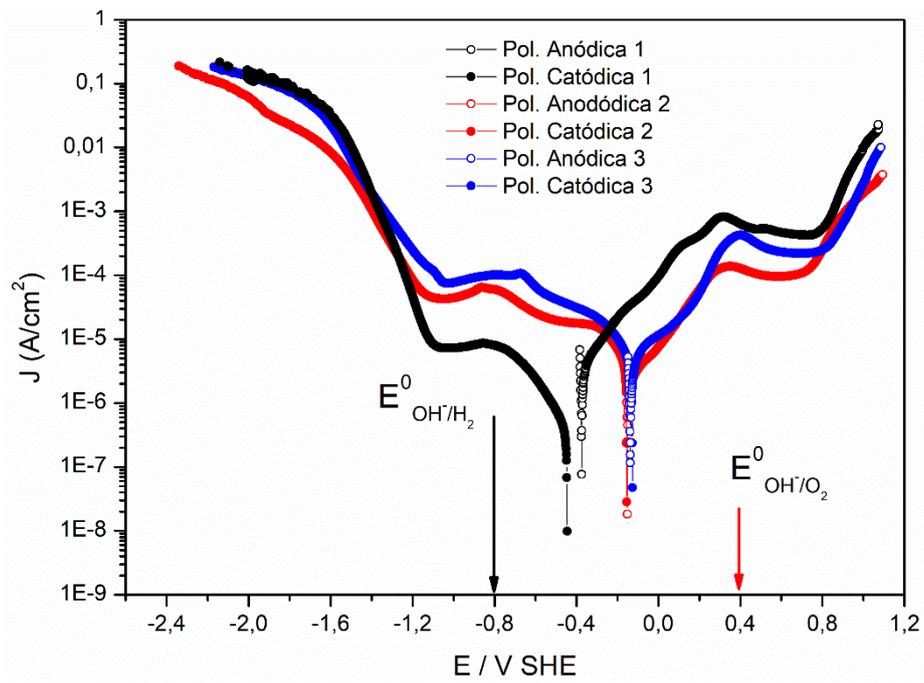


Figura A.3. Triplicada das polarizações catódica e anódica do eletrodo em bulk da liga (TiNb)(CrMnFe)₂, fonte: próprio autor.

Tabela A.1. Valores de Resistência e capacitâncias das medidas de impedância das ligas (TiNb)(CrMnFe)₂ e TiZrCrMnFeNi.

Ligas	Interface de Controle (V _{SHE})	Re (Ω.cm ²)	Rct (Ω.cm ²)	C _{dl} (F.s ^α .cm ⁻²)	α	Ceff (F.cm ⁻²)	
(TiNb)(CrMnFe) ₂	P em OCP	-0,455	0,9	1,5E+04	2,1E-04	0,78	1,93E-05
	Platô Catódico	-0,7	1,0	2,6E+04	3,9E-04	0,69	1,11E-05
		-0,8	1,0	3,5E+03	5,8E-04	0,65	1,08E-05
		-0,9	0,8	1,2E+04	3,8E-04	0,62	3,14E-06
		-1,0	0,9	8,0E+03	5,5E-04	0,64	8,57E-06
		-1,1	0,9	3,7E+03	4,1E-04	0,67	9,26E-06
		-1,2	1,1	1,2E+03	2,6E-04	0,73	1,18E-05
	Correntes (-,5, -8,5 e-24,5 mA)	-1,3	1,3	608,3	1,7E-04	0,78	1,41E-05
		1,37	1,4	53,8	4,5E-04	0,78	4,71E-05
		-1,48	1,4	9,4	8,4E-04	0,72	5,20E-05
	-1,58	1,5	3,5	7,7E-04	0,75	7,07E-05	
TiZrCrMnFeNi	OCP	-0,398	1,3	1,0E+05	2,73E-04	0,72	1,07E-05
	Platô Catódico	-0,7	1,4	1,3E+04	0,5334-3	0,68	-
		-0,8	1,3	7,2E+03	6,4E-01	0,00	-
		-0,9	1,3	5,7E+03	7,3E-04	0,65	1,38E-05
		-1,0	1,4	7,9E+03	4,9E-04	0,69	1,37E-05
		-1,1	1,5	2,7E+03	2,8E-04	0,75	1,57E-05
		-1,2	1,6	3,2E+02	1,5E-04	0,83	2,28E-05
	Correntes (-,5, -8,5 e-24,5 mA)	-1,3	1,6	20,7	1,8E-04	0,86	4,19E-05
		-1,29	1,7	49,9	2,2E-03	0,70	1,34E-04
		-1,38	2,2	9,1	6,4E-04	0,74	3,78E-05
	-1,45	1,5	3,4	3,0E-03	0,64	1,07E-04	
Pd	Correntes (-,5, -8,5 e-24,5 mA)	-0,82	2,7	42,5	2,9E-04	0,82	3,95E-05
		-1,18	2,3	7,9	2,9E-04	0,82	4,27E-05
		-1,32	2,3	2,9	3,2E-04	0,82	5,18E-05
Nb	Correntes (-,5, -8,5 e-24,5 mA)	-1,38	2,2	40,8	4,2E-04	0,82	6,48E-05
		-1,42	2,1	6,8	4,4E-04	0,82	7,27E-05
		-1,55	2,2	2,5	5,0E-04	0,82	9,11E-05