

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

DESIGN DE LIGAS MULTICOMPONENTES DO SISTEMA Ti-V-Nb-M (M = Cr,
Co E Ni) PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

Bruno Hessel Silva

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

DESIGN DE LIGAS MULTICOMPONENTES DO SISTEMA Ti-V-Nb-M (M = Cr,
Co E Ni) PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

Bruno Hessel Silva

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

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Zepon

Agências Financiadoras: (FAPESP- Processo: 2020/07707-6, CNPq- Processo:
142446/2019-0, CAPES/COFECUB- Processo: 88887.387430/2019-00)

São Carlos

2023

DEDICATÓRIA

Ao meu orientador que me guiou nessa longa jornada cheia de lutas e conquistas.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2019) Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2018).



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 Tese de Doutorado do candidato Bruno Hessel Silva, realizada em 15/05/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva (UFSCar)

Prof. Dr. Walter José Botta Filho (UFSCar)

Profa. Dra. Kátia Regina Cardoso (UNIFESP)

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

À minha família pelos princípios/valores ensinados e pelo suporte emocional/financeiro.

À Nicole Silva Teodoro por ser minha companheira nesses quatro anos na saúde e na doença, nas felicidades e nas tristezas.

Aos professores Guilherme Zepon, Claudia Zlotea e Walter José Botta por todas as oportunidades profissionais que me foram oferecidas, pelas discussões e pelas contribuições nos trabalhos que desenvolvemos juntos.

Ao meu orientador Guilherme Zepon por ser uma inspiração para mim, pela compreensão das minhas diversas dificuldades, pela amizade, pelos conselhos e principalmente por sua orientação excepcional.

Aos meus colegas e amigos que fizeram desses quatro anos mais do que uma conquista profissional, mas também de aprendizado pessoal imenso.

Ao DEMa, LCE, LH2M, PPGCEM e ICMPE pela excelente infraestrutura e por seus membros técnicos que ofereceram suporte em diversas questões.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 142446/2019-0.

À CAPES/COFECUB - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/Comitê Francês de Avaliação da Cooperação Universitária com o Brasil pelo apoio financeiro para realização do estágio no exterior, processo nº 88887.387430/2019-00.

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

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo: 2020/07707-6.

RESUMO

Ligas multicomponentes cúbicas de corpo centrado (CCC) ganharam atenção na área de pesquisa de armazenagem de H₂. Essas ligas apresentam potencial de otimização de propriedades de armazenagem de H₂ via controle composicional. Entretanto, a investigação das diversas propriedades de armazenagem ainda é escassa e a compreensão das reações de hidrogenação ainda está em estágios iniciais. Baseado nesses desafios, este projeto de doutorado buscou: 1) Investigar o efeito da adição de elementos não-formadores de hidretos (M = Cr, Co e Ni) nas propriedades de armazenagem de hidrogênio e na microestrutura de ligas multicomponentes do sistema Ti-V-Nb-M; 2) Identificar a formação de possíveis hidretos e alterações estruturais decorrentes das reações de absorção/dessorção; 3) Realizar o design de ligas do sistema Ti-V-Nb-M com propriedades de armazenagem para diferentes aplicações. Os diversos experimentos de armazenagem realizados, como o levantamento de diagramas pressão-composição-temperatura (PCT), cinéticas de absorção e hidrogenação parcial de amostras, em conjunto com caracterizações estruturais detalhadas permitiram identificar que as ligas estudadas absorvem H formando inicialmente um hidreto intermediário CCC seguido da formação de um hidreto com estrutura cúbica de face centrada (CFC) atingindo capacidades de armazenagem de 2,4-3,2 %p. A adição de elementos não-formadores de hidreto demonstrou contribuir para a formação de fases secundárias como a fase Laves C15 e também influenciar na termodinâmica de formação do hidreto CFC (aumento do teor desses elementos aumentam a pressão de equilíbrio para absorção/dessorção de H). Os resultados obtidos também indicaram que essa influência se relaciona com a concentração de elétrons de valência (VEC) das ligas. Por fim, modelos e softwares baseados em termodinâmica computacional demonstraram ser excelentes ferramentas para o design de ligas com excelentes propriedades de armazenagem. Essas ferramentas permitiram a obtenção da liga CCC Ti₁₁V₃₀Nb₂₈Cr₃₁ com capacidade de absorção/dessorção reversível de 1,7 %p. de hidrogênio a temperatura ambiente.

Palavras-chave: Armazenamento de hidrogênio; Ligas multicomponentes CCC; Hidretos metálicos.

DESIGN OF Ti-V-Nb-M (M = Cr, Co and Ni) MULTICOMPONENT ALLOYS FOR HYDROGEN STORAGE

ABSTRACT

Body Centered Cubic (BCC) multicomponent alloys have gained attention in the research of materials for H₂ storage. These alloys have the potential to optimize H₂ storage properties via compositional control. However, the investigation of the various storage properties is still scarce for these alloys, and the comprehension of hydrogenation reactions is in the early stages. Based on these challenges, this doctoral project aimed to: 1) Investigate the effect of the addition of non-hydride forming elements (M = Cr, Co and Ni) on the hydrogen storage properties and microstructure of multicomponent alloys of the Ti-V-Nb-M system; 2) Identify the formation of possible hydrides and structural changes caused by absorption/desorption reactions; 3) Design alloys of the Ti-V-Nb-M system with different storage properties for various applications. The hydrogen storage experiments, such as pressure-composition-temperature (PCT) diagrams, kinetics of absorption and partial hydrogenation, combined with detailed structural characterizations, allowed us to identify that the alloys absorb H initially forming an intermediate BCC hydride followed by the formation of a face-centered cubic (FCC) hydride reaching storage capacities of 2.4-3.2 wt%. The addition of non-hydride forming elements has been shown to contribute to the formation of secondary phases such as Laves C15 phase. Additionally, it showed influence on the thermodynamics of the FCC hydride formation (increasing the content of these elements results in higher equilibrium pressures for H absorption/desorption). The results also indicated that this influence is related to the valence electron concentration (VEC) of the alloys. Finally, computational thermodynamic tools proved to be excellent tools for the design of alloys with excellent storage properties. These tools allowed the obtention of the Ti₁₁V₃₀Nb₂₈Cr₃₁ BCC alloy with reversible absorption/desorption capacity of 1.7 wt%. of hydrogen at room temperature.

Keywords: Hydrogen storage; BCC Multicomponent alloys; Metal hydrides

PUBLICAÇÕES

B.H. Silva, C. Zlotea, Y. Champion, W.J. Botta, G. Zepon, Design of TiVNb-(Cr, Ni or Co) multicomponent alloys with the same valence electron concentration for hydrogen storage, *J. Alloys Compd.* 865 (2021) 158767. doi:10.1016/j.jallcom.2021.158767.

B.H. Silva, C. Zlotea, G. Vaughan, Y. Champion, W.J. Botta, G. Zepon, Hydrogen absorption/desorption reactions of the (TiVNb)₈₅Cr₁₅ multicomponent alloy, *J. Alloys Compd.* 901 (2022) 163620. doi:10.1016/j.jallcom.2022.163620.

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. doi:10.1016/j.actamat.2021.117070.

R.B. Strozi, **B.H. Silva**, D.R. Leiva, C. Zlotea, W.J. Botta, G. Zepon, Tuning the hydrogen storage properties of Ti-V-Nb-Cr alloys by controlling the Cr/(TiVNb) ratio, *J. Alloys Compd.* 932 (2023) 167609. doi:10.1016/j.jallcom.2022.167609.

B.H. Silva, W.J. Botta, G. Zepon, Design of a Ti-V-Nb-Cr alloy with room temperature hydrogen absorption/desorption reversibility, *Int. J. of Hydrogen Energy*, aceito para publicação.

SUMÁRIO

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Fundamentos de hidrogenação de metais, ligas e intermetálicos.....	7
3.1.1 Fundamentos físicos e cinética de hidrogenação.....	7
3.1.2 Termodinâmica de hidrogenação.....	11
3.2 Armazenagem de hidrogênio em ligas multicomponentes CCC.....	17
3.3 Sequência de hidrogenação de ligas multicomponentes CCC.....	24
3.4 Estratégias de Design de ligas para armazenagem de H ₂	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 Efeito da adição de Cr, Co e Ni na microestrutura e propriedades de ligas do sistema Ti-V-Nb.....	35
4.2 Compreensão da sequência de hidrogenação das ligas do sistema Ti-V-Nb-M	39

4.3	Design de ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr com diferentes propriedades de armazenagem	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1	Efeito da adição de Cr, Co e Ni na microestrutura e propriedades em ligas do sistema Ti-V-Nb	45
5.1.1	Design das ligas, síntese e caracterização estrutural	45
5.1.2	Avaliação de propriedades de armazenagem de hidrogênio	53
5.2	Compreensão da sequência de hidrogenação das ligas do sistema Ti-V-Nb-M 65	
5.3	Design de ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr com diferentes propriedades de armazenagem	83
5.3.1	Design das ligas via termodinâmica computacional	83
5.3.2	Síntese e caracterização estrutural das ligas	85
5.3.3	Avaliação das propriedades de armazenagem de hidrogênio	89
6	CONCLUSÕES	101
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
	APÊNDICE A	119

LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tabela 4.1 - Composição química nominal das ligas selecionadas em porcentagem atômica e principais parâmetros de interesse ao projeto.	36
Tabela 4.2 - Composição química nominal das ligas selecionadas em porcentagem atômica e suas respectivas pressões de platô a temperatura ambiente previstas pelo modelo de Zepon et al. [30].	42
Tabela 5.1 – Parâmetros de rede das fases CCC e CFC identificadas nas amostras das ligas como fundidas, após 1 e 20 ciclos de absorção e de dessorção de hidrogênio.	48
Tabela 5.2 – Composição química média em porcentagem atômica (%at.) de diferentes regiões das ligas produzidas.	50
Tabela 5.3 – Entalpias e entropias de platôs determinadas via análises de Van't Hoff utilizando os dados das curvas PCIs em absorção e dessorção das ligas estudadas.	58
Tabela 5.4 – Temperaturas de início de dessorção (T_{onset}) de amostras hidrogenadas após 1 e 20 ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio.	64
Tabela 5.5 – Parâmetros de rede obtidos via DRX das amostras relativas ao estudo da sequência de hidrogenação das ligas $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$	70
Tabela 5.6 – Concentração de fases obtidas via DRX das amostras relativas ao estudo da sequência de hidrogenação das ligas $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$	70
Tabela 5.7 – Temperaturas de início de dessorção (T_{onset}) em °C de amostras parcialmente e completamente hidrogenadas das ligas $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$	72
Tabela 5.8 – Parâmetros de rede e concentrações de fases obtidas por análises de DRX via radiação do $\text{Cu K}\alpha$, SRDRX e de PDF de amostras como fundidas, parcialmente hidrogenadas e completamente hidrogenadas da liga $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$	76

Tabela 5.9 – Composição química via MET/EDS da partícula analisada da liga (TiV Nb) ₈₅ Cr ₁₅ hidrogenada até 0,5 H/M.	82
Tabela 5.10 – Concentrações de fases e parâmetros de rede definidos via refinamentos de Rietveld das amostras analisadas por DRX das ligas Ti ₂₂ V ₂₂ Nb ₂₂ Cr ₃₃ , Ti ₁₅ V ₂₇ Nb ₂₇ Cr ₃₁ e Ti ₁₁ V ₃₀ Nb ₂₈ Cr ₃₁	87
Tabela 5.11 – Composição química das ligas como fundidas em %at. obtidas via medidas de EDS.....	89
Tabela 5.12 – Comparação das pressões de platô calculadas e experimentais a temperatura ambiente.	94
Tabela 5.13 – Dados termodinâmicos obtidos experimentalmente via análises de Van't Hoff e calculados a partir do modelo desenvolvido por Zepon et al. [30]. Os valores calculados pelo modelo foram obtidos através na composição química nominal (nominal), e pelas medidas de EDS (EDS).	95

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1.1 – Ilustração esquemática do ciclo do hidrogênio em uma matriz energética sustentável (adaptado de [6]).	1
Figura 3.1 – Ilustração do processo de hidrogenação de um metal (a) interação entre as moléculas de hidrogênio e os átomos do metal de base, (b) adsorção física das moléculas de hidrogênio na superfície do metal de base, (c) dissociação das moléculas de hidrogênio para absorção química pelo metal de base (d) absorção química e difusão do hidrogênio pela estrutura do metal de base (adaptado de [23]).	8
Figura 3.2 – Tabela periódica indicando nível de afinidade de cada elemento pelo hidrogênio para a formação de hidretos (adaptado de [24])	9
Figura 3.3 – (a) Ilustração de curvas de energia livre de Gibbs de fases α e β genéricas em função de cH para um sistema M-H em condições de para-equilíbrio para uma dada temperatura e (b) respectiva isoterma de pressão e composição (Adaptado de [30]).	14
Figura 3.4 – Ilustração esquemática do método experimental e determinação das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos a partir da equação de Van't Hoff (Adaptado de [23]).	15
Figura 3.5 – Exemplos de plots de Van't Hoff de diferentes materiais (adaptado de [18]).	16
Figura 3.6 – Medidas manométricas (o) e gravimétricas (∇) de absorção de hidrogênio por metal (H/M) em ligas multicomponentes do sistema TiVNbZrTa em função da fração de Zr na liga e do parâmetro δ de distorção da rede cristalina. (x) dados da liga TiVZrNbHf reportados com 2,5 H/M [46].	19
Figura 3.7 – Medidas manométricas (por aparato Sieverts) e gravimétricas (por termo gravimetria – TGA) da capacidade de hidrogênio por metal (H/M) de ligas multicomponentes dos sistemas TiVCrMo, TiZrNbHf, TiVNbM (M=Cr, Zr, Mo, Hf, Ta), TiVCrNbMo e TiVCrNbTa com diferentes valores de VEC [34].	21
Figura 3.8 – Difração de nêutrons in-situ da liga $Ti_{30}V_{25}Zr_{10}Nb_{25}Ta_{10}$ deuturada e correspondente curva de dessorção [54].	25

Figura 3.9 – PCI de absorção da liga TiZrNbHfTa a 300 °C e padrões de DRX de amostras nos diferentes estágios de hidrogenação [69].	26
Figura 3.10 – Comparação de curvas PCIs experimentais da liga CCC (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅ com curvas PCIs calculadas pelo modelo de Zepon et al. [30]. .	31
Figura 3.11 – Comparação de curvas PCIs experimentais de ligas C14 com curvas PCIs calculadas pelo modelo de Ponsoni et al. (adaptado de [28]).	31
Figura 3.12 – Diagramas PCT das ligas (a) (TiVNb) ₇₀ Cr ₃₀ e (b) (TiVNb) ₆₅ Cr ₃₅ (adaptado de [61]).	34
Figura 5.1 – Diagramas de equilíbrio prevendo a evolução das frações de fases em função da temperatura para as ligas (a) (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅ , (b) (TiVNb) _{95,3} Co _{4,7} , (c) (TiVNb) _{96,2} Ni _{3,8} , (d) Ti _{28,3} V _{1,3} Nb _{55,4} Cr ₁₅ , (e) Ti _{31,8} V _{33,7} Nb _{29,8} Co _{4,7} e (f) Ti _{32,1} V _{36,1} Nb ₂₈ Ni _{3,8}	46
Figura 5.2 – DRX das amostras no estado como fundido.	47
Figura 5.3 – Microestruturas das ligas como fundidas (a) (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅ , (b) (TiVNb) _{95,3} Co _{4,7} , (c) (TiVNb) _{96,2} Ni _{3,8} , (d) Ti _{28,3} V _{1,3} Nb _{55,4} Cr ₁₅ , (e) Ti _{31,8} V _{33,7} Nb _{29,8} Co _{4,7} e (f) Ti _{32,1} V _{36,1} Nb ₂₈ Ni _{3,8}	51
Figura 5.4 – Microestruturas das ligas como fundidas com maior magnificação e respectivos mapas de EDS (a) (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅ , (b) (TiVNb) _{95,3} Co _{4,7} , (c) (TiVNb) _{96,2} Ni _{3,8} , (d) Ti _{28,3} V _{1,3} Nb _{55,4} Cr ₁₅ , (e) Ti _{31,8} V _{33,7} Nb _{29,8} Co _{4,7} e (f) Ti _{32,1} V _{36,1} Nb ₂₈ Ni _{3,8}	52
Figura 5.5 – (a) Medidas de cinética de absorção de hidrogênio a temperatura ambiente (b) DRX das amostras após cinética de absorção.	54
Figura 5.6 – Diagramas PCT relativos às ligas (a) (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅ , (b) (TiVNb) _{95,3} Co _{4,7} , (c) (TiVNb) _{96,2} Ni _{3,8} , (d) Ti _{28,3} V _{1,3} Nb _{55,4} Cr ₁₅ , (e) Ti _{31,8} V _{33,7} Nb _{29,8} Co _{4,7} e (f) Ti _{32,1} V _{36,1} Nb ₂₈ Ni _{3,8}	57
Figura 5.7 – Análises de Van't Hoff das seis ligas investigadas.	58
Figura 5.8 – Capacidade de absorção de hidrogênio (%p) em função do número de ciclos de absorção/dessorção.	60
Figura 5.9 – DRX de amostras das ligas (a) (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅ , (b) (TiVNb) _{95,3} Co _{4,7} , (c) (TiVNb) _{96,2} Ni _{3,8} , (d) Ti _{28,3} V _{1,3} Nb _{55,4} Cr ₁₅ , (e) Ti _{31,8} V _{33,7} Nb _{29,8} Co _{4,7} e (f) Ti _{32,1} V _{36,1} Nb ₂₈ Ni _{3,8} após 1 e 20 ciclos de absorção/dessorção.	61

Figura 5.10 – Curvas de TDS de amostras das ligas (a) (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅ , (b) (TiVNb) _{95,3} Co _{4,7} , (c) (TiVNb) _{96,2} Ni _{3,8} , (d) Ti _{28,3} V _{1,3} Nb _{55,4} Cr ₁₅ , (e) Ti _{31,8} V _{33,7} Nb _{29,8} Co _{4,7} e (f) Ti _{32,1} V _{36,1} Nb ₂₈ Ni _{3,8} hidrogenadas após 1 e 20 ciclos de absorção.	63
Figura 5.11 – PCIs a temperatura ambiente indicando os níveis de hidrogênio absorvido nas amostras parcialmente hidrogenadas das ligas (a) (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅ , (b) (TiVNb) _{95,3} Co _{4,7} , (c) (TiVNb) _{96,2} Ni _{3,8} , (d) Ti _{28,3} V _{1,3} Nb _{55,4} Cr ₁₅ , (e) Ti _{31,8} V _{33,7} Nb _{29,8} Co _{4,7} e (f) Ti _{32,1} V _{36,1} Nb ₂₈ Ni _{3,8}	68
Figura 5.12 – DRX de amostras parcialmente e completamente hidrogenadas das ligas (a) (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅ , (b) (TiVNb) _{95,3} Co _{4,7} , (c) (TiVNb) _{96,2} Ni _{3,8} , (d) Ti _{28,3} V _{1,3} Nb _{55,4} Cr ₁₅ , (e) Ti _{31,8} V _{33,7} Nb _{29,8} Co _{4,7} e (f) Ti _{32,1} V _{36,1} Nb ₂₈ Ni _{3,8}	69
Figura 5.13 – Curvas de TDS de amostras parcialmente e completamente hidrogenadas das ligas (a) (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅ , (b) (TiVNb) _{95,3} Co _{4,7} , (c) (TiVNb) _{96,2} Ni _{3,8} , (d) Ti _{28,3} V _{1,3} Nb _{55,4} Cr ₁₅ , (e) Ti _{31,8} V _{33,7} Nb _{29,8} Co _{4,7} e (f) Ti _{32,1} V _{36,1} Nb ₂₈ Ni _{3,8}	71
Figura 5.14 – SRDRX de amostras parcialmente hidrogenadas (a) 0,5 H/M (b) 1,6 H/M e completamente hidrogenadas (c) 2 H/M da liga (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅	75
Figura 5.15 – Deconvolução dos picos de difração (222) do padrão de difração de SRDRX da amostra hidrogenada com 0,5 H/M.	76
Figura 5.16 – Evolução das concentrações de fases dos hidretos CCC e CFC ao longo do tempo nas amostras de (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅ hidrogenadas com (a) 1,6 H/M e (b) 2 H/M.	77
Figura 5.17 – Análises de PDF das amostras parcialmente hidrogenadas (a) 0,5 H/M (b) 1,6 H/M e completamente hidrogenadas (c) 2 H/M da liga (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅	79
Figura 5.18 – Análises de MET da amostra parcialmente hidrogenada com 0,5 H/M da liga (TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅ (a) imagem de campo claro (b) padrão de difração de elétrons em área selecionada (c) imagem de campo escuro (d) região demarcada pelo retângulo amarelo (e) mapa de EDS.	81
Figura 5.19 – Diagramas de equilíbrio prevendo a evolução de frações de fases em função da temperatura para as ligas (a) Ti ₂₂ V ₂₂ Nb ₂₂ Cr ₃₁ , (b) Ti ₁₅ V ₂₇ Nb ₂₇ Cr ₃₁ , (c) Ti ₁₁ V ₃₀ Nb ₂₈ Cr ₃₁ ,	84

Figura 5.20 – Curvas PCIs calculadas pelo modelo termodinâmico desenvolvido por Zepon et al. [30] e calculado usando o código desenvolvido por Pedroso et al. [29] das ligas selecionadas.	85
Figura 5.21 – Padrões de DRX das ligas como fundidas.	87
Figura 5.22 – Microestruturas das ligas como fundidas (a) $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$, (b) $Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$ e (c) $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$	88
Figura 5.23 – Mapas de EDS indicando a presença de fases ricas em Ti nas amostras como fundidas das ligas (a) $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$ (b) $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$	89
Figura 5.24 – (a) Curvas de cinética de absorção de hidrogênio das ligas $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$, $Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$ e $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ (b) padrões de DRX das amostras hidrogenadas.	91
Figura 5.25 – Diagramas PCT das ligas (a) $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$, (b) $Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$ (c) $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ (d) análises de Van't Hoff.	94
Figura 5.26 – (a) Medidas de ciclagem de absorção/dessorção de hidrogênio da liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ (b) Padrões de DRX de amostras após primeiro e vigésimo ciclo de dessorção.	97
Figura 5.27 – Medidas de cinética de amostras da liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ armazenadas em glovebox, expostas ao ar por 30 dias e após exposição ao ar seguido de procedimento de ativação.	98

1 INTRODUÇÃO

Diante das alterações climáticas acentuadas pelo atual sistema de matrizes energéticas majoritariamente baseado em combustíveis fósseis, a necessidade da expansão do uso de fontes renováveis de energia torna-se cada dia mais evidente [1,2]. Energias solar e eólica são possíveis candidatas para novos modelos de matrizes energéticas sustentáveis [2,3]. Nesse contexto, o hidrogênio é inserido como um vetor energético, visto que pode ser produzido a partir da energia de fontes renováveis (por exemplo, utilizando a energia dessas fontes para gerar hidrogênio via eletrólise da água), ser armazenado durante períodos de alta produção energética e posteriormente convertido em energia térmica ou elétrica, em períodos de escassez energética, através de processos de combustão ou utilizando células eletroquímicas [4,5]. Esse modelo sustentável baseado no hidrogênio pode ser representado por um ciclo como ilustrado na Figura 1.1.

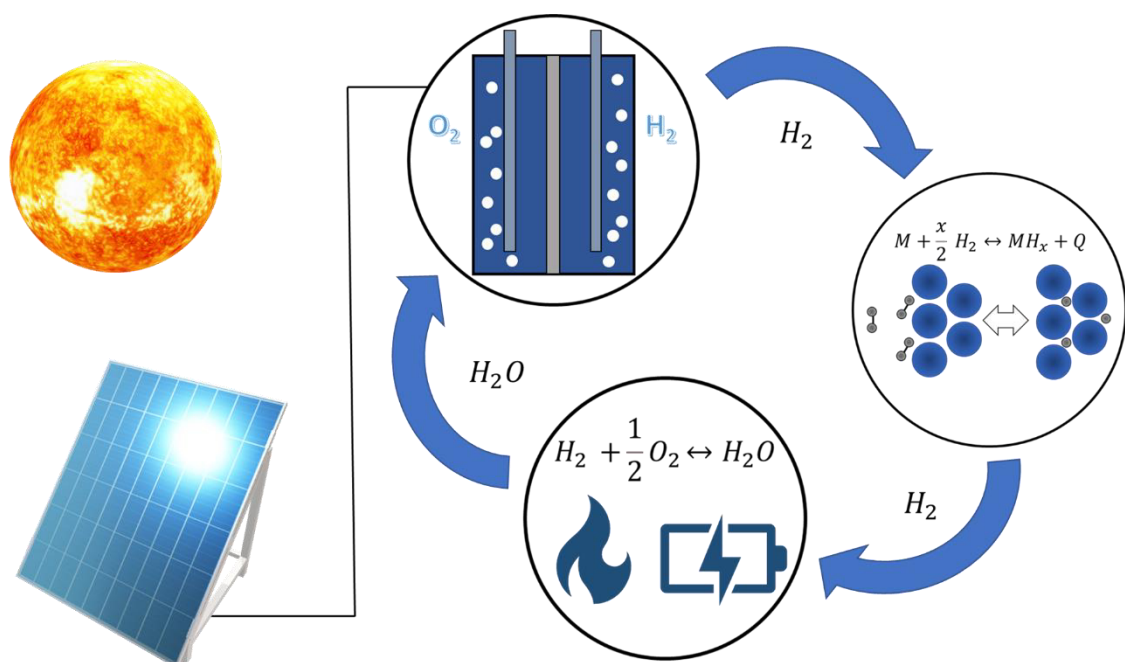


Figura 1.1 – Ilustração esquemática do ciclo do hidrogênio em uma matriz energética sustentável (adaptado de [6]).

Embora seja atraente, ainda há diversos desafios a serem superados para aplicação desse modelo. Considerando aspectos econômicos, de eficiência e de

segurança, o armazenamento de hidrogênio é um fator decisivo para expandir as aplicações do mesmo como vetor energético [4,7]. Projetos financiados pela união europeia como o projeto HyCARE [8] (do inglês Hydrogen Carrier for Renewable Energy storage) e instituições governamentais como o Departamento de Energia dos E.U.A. [9] definem metas e objetivos em relação a eficiência de sistemas de armazenagem e ciclagem de hidrogênio, com relação a custo de operação, possibilidade de armazenagem em larga escala entre outros fatores. Por exemplo, o Departamento de Energia dos E.U.A. determinou como meta, até 2025, obter um sistema de células de armazenagem de hidrogênio para veículos com energia específica útil de 1,8 kWh / kg de massa total do sistema (ou 55 g de H₂ / kg de massa total do sistema) [9]. Esse cenário demonstra a importância nessa área de pesquisa estratégica. Além disso, um desenvolvimento disruptivo pode acarretar benefícios significativos além do campo científico e industrial, mas também na sociedade e meio ambiente.

Dentro deste panorama, diferentes linhas de pesquisa são realizadas com foco em avaliar métodos de armazenagem de hidrogênio para potenciais aplicações estacionárias e/ou móveis [7,10–20]. Os principais métodos de armazenagem de hidrogênio discutidos nos últimos anos são: a) na forma gasosa através de cilindros pressurizados; b) no estado líquido através de tanques criogênicos; c) por adsorção física na superfície de materiais com elevada área superficial; d) através de hidretos. O armazenagem de hidrogênio a partir de hidretos apresenta vantagens consideráveis com relação aos métodos físicos no âmbito de segurança e/ou armazenagem volumétrica [7,14,21,22]. Essas vantagens são derivadas do armazenagem ocorrer no estado sólido e em condições de pressão e temperatura moderadas. Adicionalmente, a versatilidade de propriedades que podem ser atingidas em hidretos metálicos via controle composicional é considerável [23–25]. Por exemplo, altas capacidades volumétricas de armazenagem de hidrogênio podem ser atingidas utilizando ligas/intermetálicos de elevada massa molar, como o LaNi₅ que atinge densidade volumétrica de hidrogênio de 115 kg/m³ e ligas cúbicas de corpo centrado (CCC) como a liga TiVCr que atinge valores de 156 kg/m³ [13]. Ao mesmo tempo, ligas de baixa densidade, como ligas a base de Mg (Mg puro apresenta capacidade

teórica de armazenamento de 7,6 %p. de H₂ [26]) podem ser potenciais candidatas em aplicações para altas capacidades gravimétricas [15]. Logo, hidretos metálicos são uma alternativa segura e compacta de armazenamento de hidrogênio com grande potencial para aplicações estacionárias e móveis.

Atualmente, com os avanços de ferramentas computacionais para o design de ligas como o método CALPHAD [27] (do inglês Calculation of Phase Diagrams) e de modelos termodinâmicos para o cálculo de propriedades de sistemas metal-hidrogênio [28–30], as possibilidades de desenvolvimento de hidretos metálicos inovadores aumentaram significativamente nos últimos anos. Essas ferramentas computacionais auxiliam na exploração de composições de sistemas multicomponentes que permitem a combinação de diversos elementos com variados níveis de afinidade com o hidrogênio, peso atômicos, entre outras características. Dentre os vários grupos de ligas estudados, ligas multicomponentes monofásicas com estrutura CCC reportam resultados promissores na área de armazenagem de hidrogênio, pois, são capazes de absorver até 2 H/M [24,31–33] (razão de número de átomos de hidrogênio absorvido por número de átomos de metal na liga). Entretanto, alguns desafios desse sistema de ligas incluem a escassez de dados sobre as diversas propriedades de armazenagem (propriedades termodinâmicas dos hidretos, cinética de absorção/dessorção, comportamento em ciclagem, entre outras), a dificuldade em realizar o processo de dessorção de hidrogênio em condições moderadas de pressão/temperatura, a compreensão dos fatores que influenciam nas características de armazenagem (estrutura cristalina, defeitos, estrutura eletrônica etc.) e a compreensão das reações que ocorrem para os processos de absorção/dessorção de hidrogênio. Nesse contexto, esta tese de doutorado aborda essas questões através da investigação de ligas do sistema Ti-V-Nb-M (M =Cr, Co e Ni). Esse sistema apresenta ligas promissoras, como a liga equimolar de TiVNbCr [34] que é capaz de absorver hidrogênio a temperatura ambiente sem processo de ativação para facilitar a reação de hidrogenação. Além disso, esse sistema permite a obtenção de ligas CCC ricas em Nb que é um elemento estratégico para o Brasil, país que contém as maiores reservas de Nb do mundo [35].

Desta forma, esta tese de doutorado buscou avaliar propriedades de armazenamento de hidrogênio em ligas multicomponentes do sistema Ti-V-Nb-M com M = Cr, Co e Ni, entender os mecanismos e reações de hidrogenação nessas ligas e investigar relações das propriedades de armazenamento com parâmetros estruturais, composicionais e termodinâmicos. A partir da compreensão desses pontos, objetivou-se realizar o design de ligas desse sistema com diferentes propriedades de armazenagem visando diferentes tipos de aplicações. Para atingir esses objetivos, ferramentas/modelos baseados em termodinâmica computacional, técnicas de caracterização estruturais avançadas, metodologias para avaliação de propriedades de armazenamento de hidrogênio foram utilizados. Conseqüentemente, foram exploradas relações de processamento/estrutura/propriedades que são a base da ciência e engenharia de materiais.

2 OBJETIVOS

Esta tese de doutorado teve como objetivo investigar propriedades de armazenagem de hidrogênio de ligas multicomponentes CCC do sistema Ti-V-Nb-M (M = Cr, Co e Ni) e realizar o design de ligas através de métodos/modelos de termodinâmica computacional. Esses objetivos foram estruturados em três objetivos secundários:

1) Compreender o efeito da adição de elementos não formadores de hidreto (M = Cr, Co e Ni) na microestrutura e nas propriedades de armazenagem de hidrogênio de ligas do sistema Ti-V-Nb-M, com foco nas propriedades termodinâmicas de formação de hidreto, capacidade máxima de armazenamento, cinéticas de absorção/dessorção e estabilidade cíclica, correlacionando a composição química e mudanças estruturais ocorridas devido aos processos de absorção e dessorção de hidrogênio.

2) Entender as reações de absorção/dessorção de hidrogênio das ligas do sistema Ti-V-Nb-M quanto às transições estruturais que ocorrem durante a sequência de hidrogenação.

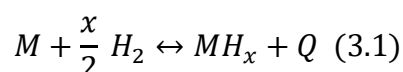
3) Projetar ligas do sistema Ti-V-Nb-M com propriedades para diferentes aplicações de armazenagem de hidrogênio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fundamentos de hidrogenação de metais, ligas e intermetálicos

3.1.1 Fundamentos físicos e cinética de hidrogenação

Inúmeros metais, ligas metálicas ou intermetálicos reagem com o gás hidrogênio formando hidretos metálicos de acordo com a reação 3.1.



onde M pode ser um metal, uma liga ou um intermetálico, e MH_x o respectivo hidreto metálico com proporção de átomos de hidrogênio por átomos de metal ($x = H/M$) e Q o calor liberado durante a formação do hidreto. Essa reação de formação de um hidreto metálico quando ocorrida através de reações sólido/gás pode ser representada como na Figura 3.1. Inicialmente, as moléculas gasosas de hidrogênio são aderidas a superfície do metal devido ao surgimento de dipolos elétricos formando ligações secundárias, ou também conhecidas como ligações de Van der Waals (Figura 3.1 (a) e (b)). Esse evento é caracterizado como adsorção física. Após a adsorção física das moléculas de hidrogênio pelo metal, a dissociação das ligações H-H ocorre (Figura 3.1 (c)) e, subsequentemente, há a formação de ligações M-H entre os átomos de metal e os átomos de hidrogênio. Esse processo, denominado absorção química, é caracterizado por gerar ligações químicas primárias entre os átomos de metal e os átomos de hidrogênio como ilustrado na Figura 3.1 (d). É importante mencionar que as etapas de dissociação das moléculas de hidrogênio e a absorção química exigem a superação de uma barreira energética ligeiramente superior que a barreira energética para a adsorção física [23].

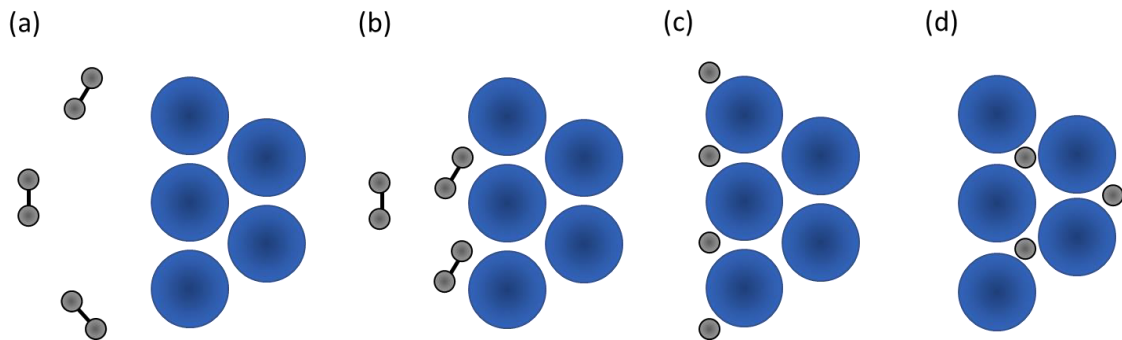


Figura 3.1 – Ilustração do processo de hidrogenação de um metal (a) interação entre as moléculas de hidrogênio e os átomos do metal de base, (b) adsorção física das moléculas de hidrogênio na superfície do metal de base, (c) dissociação das moléculas de hidrogênio para absorção química pelo metal de base (d) absorção química e difusão do hidrogênio pela estrutura do metal de base (adaptado de [23]).

Uma vez absorvido, os átomos de hidrogênio se difundem pela estrutura cristalina do metal, formando uma solução sólida expandindo o volume da estrutura cristalina do metal de base em aproximadamente $2-3 \text{ \AA}^3$ por átomo de hidrogênio dissolvido na célula unitária [18]. Em seguida, ao atingir concentrações superiores de hidrogênio absorvido, ocorre a formação do hidreto por nucleação e crescimento [36]. A formação do hidreto é determinada pela afinidade do metal pelo hidrogênio, a qual é definida pelas suas entalpias de dissolução de hidrogênio e de formação de hidreto. A Figura 3.2 exibe a tabela periódica com cores indicando o nível de afinidade de cada elemento pelo hidrogênio. Em geral elementos caracterizados como formadores de hidretos (elementos do tipo A) possuem entalpia de formação de hidreto menores que -20 kJ/mol de H ($-40 \text{ kJ/mol de H}_2$), enquanto elementos não formadores (elementos do tipo B) apresentam entalpia de formação de hidreto superior a -10 kJ/mol de H ($-20 \text{ kJ/mol de H}_2$) [23,24]. Entretanto é importante destacar que a formação de um hidreto depende das condições de pressão e temperatura como será discutido na seção 3.1.2.

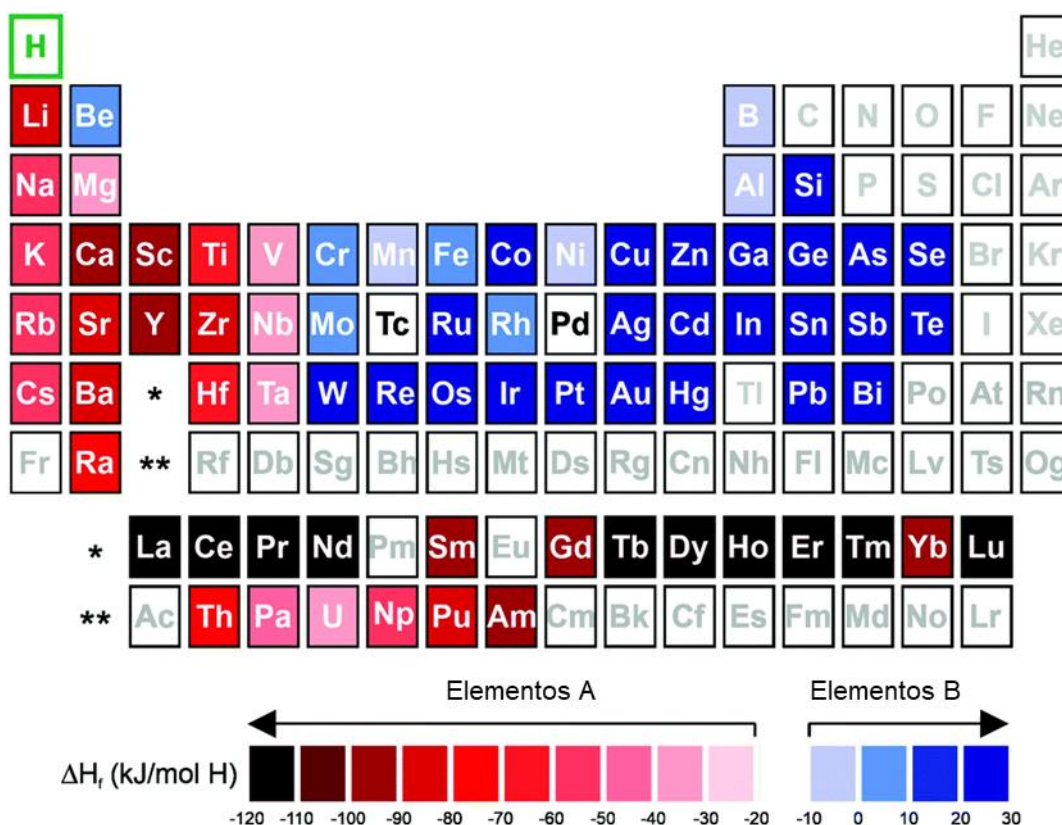


Figura 3.2 – Tabela periódica indicando nível de afinidade de cada elemento pelo hidrogênio para a formação de hidretos (adaptado de [24])

A concentração de hidrogênio por metal após a formação de hidretos é frequentemente reportada entre 1 e 2 H/M, e pode corresponder a uma expansão de 10-20% do volume da célula unitária inicial do metal de base. A composição relativa de hidrogênio por metal em hidretos metálicos é definida pela fração de sítios intersticiais tetraedrais e/ou octaedrais ocupados pelo hidrogênio em sua estrutura [18,23]. Por exemplo, em hidretos CFC (cúbico de face centrada) com $H/M = 2$, o hidrogênio ocupa os sítios tetraedrais, como é o caso do hidreto TiH_2 . A expansão da estrutura cristalina do metal, liga ou intermetálico devido ao processo de absorção de hidrogênio gera um alto nível de concentração de tensões internas no material, o que usualmente resulta na fragilização do material, conseqüentemente produzindo pós com granulometria entre 10-100 μm [18].

O processo de hidrogenação de metais depende de fatores cinéticos e termodinâmicos. A cinética de metais, ligas e intermetálicos depende de vários

fatores relacionados aos processos/etapas descritos na Figura 3.1. O primeiro fator a influenciar a cinética de hidrogenação desses materiais está relacionado a probabilidade de colisão de moléculas de hidrogênio com a superfície desses materiais. Essa probabilidade depende da temperatura do gás (energia cinética das moléculas de hidrogênio), da área superficial do material e das interações de dipolos elétricos entre os átomos do metal e as moléculas de hidrogênio. Essas características determinam a interação metal-hidrogênio associadas ao processo de adsorção do hidrogênio. Desta forma, defeitos atômicos, contornos de grão, nível de oxidação, área superficial e a natureza do material podem influenciar na cinética de absorção do hidrogênio. A partir da adsorção do hidrogênio, barreiras energéticas de ativação dependentes da i) dissociação do hidrogênio pelo metal, ii) da penetração nas camadas mais internas do material e iii) da difusão do hidrogênio na estrutura também influenciam na cinética de absorção química [36]. Esse conjunto de fatores são usualmente descritos de forma simplificada através de relações de Arrhenius, dadas genericamente pela equação 3.1, onde k é a taxa de reação de hidrogenação a uma dada temperatura, E_a é uma energia de ativação genérica e A é um fator pré-exponencial empírico.

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.1)$$

Metais, ligas e intermetálicos apresentam variados comportamentos de cinética de absorção de hidrogênio, podendo ser completamente hidrogenados em minutos, horas ou em alguns casos não serem hidrogenados sem tratamentos de ativação [37]. Tratamentos de ativação consistem na desestabilização de óxidos da superfície ou auxílio termoquímico na superação de barreiras energéticas de dissociação e difusão de hidrogênio na estrutura do material [19,23,36]. Exemplos de processos de ativação incluem tratamentos térmicos sob aplicação de vácuo dinâmico no material previamente ao processo de hidrogenação, ou tratamentos térmicos sob atmosferas de hidrogênio. Também vale destacar que outras estratégias de melhorar o comportamento cinético de hidrogenação de materiais com cinética lenta incluem a utilização de aditivos químicos que atuem como catalisadores da reação de hidrogenação

e/ou a utilização de processamentos mecânicos que influenciam na estrutura do material [26,38–40].

3.1.2 Termodinâmica de hidrogenação

O processo termodinâmico de hidrogenação de metais, ligas e intermetálicos pode ser analisado considerando diferentes condições de equilíbrio termodinâmico. Flanagan et al. [41] descreve três tipos de equilíbrio para hidretos metálicos: i) Equilíbrio completo; ii) Equilíbrio local ou na interface; iii) Para-Equilíbrio. No Equilíbrio completo, é considerado que tanto os elementos metálicos quanto o hidrogênio possuem mobilidade suficiente e variam suas concentrações nas fases presentes no sistema para que os potenciais químicos de todos os elementos sejam iguais nas fases coexistentes no sistema. No Equilíbrio local ou na interface, é considerado que o hidrogênio tem mobilidade suficientemente alta em todas as fases do sistema, enquanto que o metal M possui mobilidade suficiente apenas para atingir o equilíbrio nas interfaces das fases coexistentes, ou seja, os átomos de metal do interior dos cristais são considerados imóveis enquanto que os átomos de metal próximos as interfaces das fases possuem mobilidade para atingir a condição de equilíbrio local. Desta forma, no interior dos cristais de uma dada fase os potenciais químicos dos elementos metálicos M dependem apenas da concentração e mobilidade do hidrogênio, enquanto que nas interfaces os potenciais químicos dos elementos metálicos M dependem da concentração e mobilidade de cada elemento. Por fim, na condição de Para-Equilíbrio, assume-se que os átomos de metais possuem mobilidade limitada, sendo “imóveis”. Assim, apenas o hidrogênio possui mobilidade suficiente e apenas sua concentração será alterada nas diferentes fases coexistentes, de modo que, os potenciais químicos de todos os elementos dependem unicamente da concentração e mobilidade do hidrogênio para atingir o equilíbrio nas diferentes fases do sistema. A maioria dos metais, ligas e intermetálicos refratários podem ser analisados considerando condições de Para-Equilíbrio [28,30,42]. Nesse contexto, será discutido abaixo essa condição de forma mais aprofundada.

Considerando a condição de Para-Equilíbrio, uma liga qualquer monofásica com n elementos metálicos, apresentará as mesmas frações atômicas c_i de cada elemento metálico nas possíveis fases formadas durante o processo de hidrogenação (onde $\sum c_i = 1$, ou seja, excluindo a fração atômica do hidrogênio). Por outro lado, a composição em função do teor de hidrogênio $c_H = H/M$ nas possíveis fases irá variar e influenciar as curvas de energia livre de Gibbs das mesmas. A influência de c_H nas curvas de energia livre de Gibbs das fases será dada pelos potenciais químicos de hidrogênio e dos potenciais químicos de metal M nas possíveis fases do sistema. Dentro desse contexto, é importante mencionar que ao considerar o potencial químico de metal M nas possíveis fases do sistema na condição de Para-Equilíbrio, M é atribuído a todo o conjunto de elementos metálicos na liga (independentemente do tipo) visto que a composição das possíveis fases em função de c_i não se alteram. Logo, os potenciais químicos de metal M nas possíveis fases também variam unicamente em função de c_H .

Graficamente, os potenciais químicos de hidrogênio e de metal nas possíveis fases são representados pelos coeficientes angulares e lineares de retas tangentes às curvas de energia livre de Gibbs em função da composição de hidrogênio. Logo, para facilitar a compreensão e a fim de ilustração, dado um sistema com uma fase α metálica que absorve hidrogênio em solução sólida e que forma uma fase β de hidreto, a energia livre de Gibbs de cada fase em equilíbrio vai depender de c_H para uma temperatura constante como esquematizado na Figura 3.3 (a). Para baixas concentrações de hidrogênio, a fase α permanece em equilíbrio unicamente com a fase de hidrogênio gasoso. Ao atingir a concentração de hidrogênio c_{Hplat}^α , o potencial químico de hidrogênio na fase α (μ_H^α) se iguala ao potencial químico de hidrogênio na fase β (μ_H^β) com concentração de hidrogênio c_{Hplat}^β (os quais são dados pelos coeficientes angulares das retas tangentes às curvas de energia livre de Gibbs de α e β). Nessa condição, as fases α e β também estão em equilíbrio com a fase gasosa de hidrogênio no sistema, ou seja, os potenciais químicos de hidrogênio nas fases α e β também se igualam ao potencial químico do hidrogênio na fase

gasosa. Adicionalmente, os potenciais químicos de metal M nas fases α e β (μ_M^α e μ_M^β) também se igualam (os quais são representados pelos coeficientes lineares das retas tangentes às curvas de energia livre de Gibbs de α e β). Assim, a condição de equilíbrio, onde $\mu_M^\alpha = \mu_M^\beta$ e $\mu_H^\alpha = \mu_H^\beta$ dada pela reta tangente comum às curvas de energia livre de Gibbs de α e β , representa a coexistência de α e β para concentrações de hidrogênio absorvido entre c_{Hplat}^α e c_{Hplat}^β . Em concentrações de hidrogênio absorvidas superiores a c_{Hplat}^β , a condição de igualdade dos potenciais químicos de hidrogênio nas fases α e β ou dos potenciais químicos de metal M nas fases α e β não serão atendidas e apenas haverá a existência da fase β em equilíbrio com a fase gasosa de hidrogênio.

Essa descrição termodinâmica é refletida experimentalmente em medidas de isotermas de pressão e composição de hidrogênio (PCI), como esquematizado na Figura 3.3 (b). Em acordo com a análise termodinâmica do parágrafo anterior: com o aumento da pressão de hidrogênio em equilíbrio no sistema, a fase α absorve hidrogênio até atingir uma pressão de platô P_{plat} onde há a coexistência das fases α e β . Nessa pressão P_{plat} , a concentração de hidrogênio nas fases α e β (c_H^α e c_H^β) não são alteradas com o aumento de teor de hidrogênio absorvido entre (c_{Hplat}^α e c_{Hplat}^β), apenas ocorre a mudança das concentrações de α e β no sistema. Após a concentração de hidrogênio absorvida superar c_{Hplat}^β , a fase α é convertida completamente na fase β , que permanece em equilíbrio somente com o gás hidrogênio, o que resulta novamente no aumento da pressão de equilíbrio em função da composição absorvida.

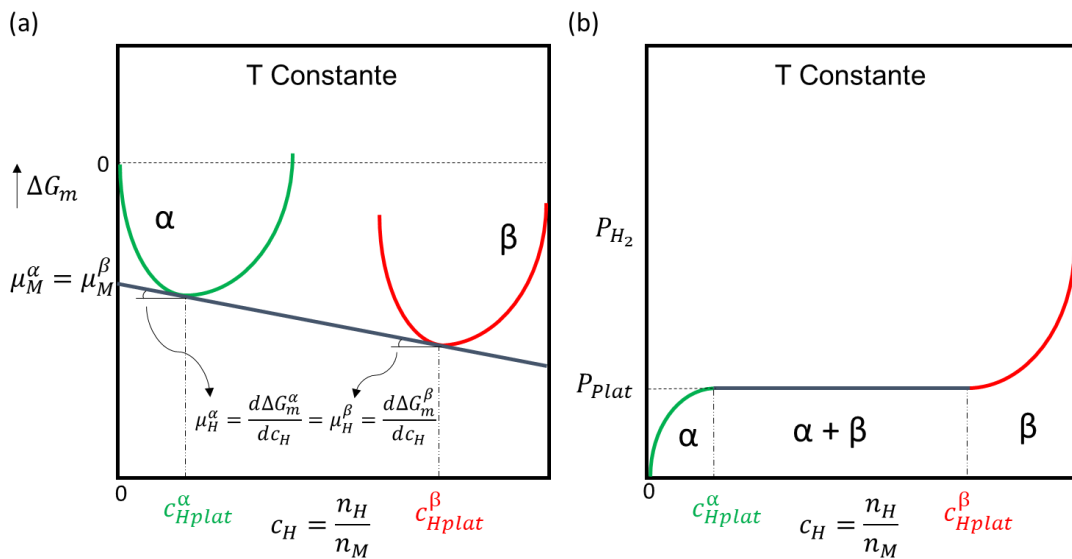


Figura 3.3 – (a) Ilustração de curvas de energia livre de Gibbs de fases α e β genéricas em função de c_H para um sistema M-H em condições de para-equilíbrio para uma dada temperatura e (b) respectiva isoterma de pressão e composição (Adaptado de [30]).

Tendo em vista que no platô, o potencial químico de hidrogênio no gás hidrogênio ($\mu_{H_2}^{H_2}$), o qual é dado pela equação 3.2, se iguala aos potenciais químicos de hidrogênio nas fases α e β ($\mu_H^\alpha(c_H^\alpha) = \mu_H^\beta(c_H^\beta)$). Pode-se relacionar a pressão de platô (p_{plat}) com a variação da energia livre de mistura de α e β no platô ($\Delta G_m^\alpha(c_{Hplat}^\alpha)$ e $\Delta G_m^\beta(c_{Hplat}^\beta)$) pela equação 3.3. De modo simplificado, a segunda parte da equação 3.3 é frequentemente associada a uma variação de energia livre de Gibbs do platô (ΔG_{plat}), e usando a relação $\Delta G_{plat} = \Delta H_{plat} - T\Delta S_{plat}$ obtém-se a equação de Van't Hoff (equação 3.4). Entretanto, é importante frisar que em medidas experimentais, ΔH_{plat} e ΔS_{plat} são considerados constantes, ou seja, não variam com a temperatura. Essa consideração é apenas consistente experimentalmente pois a variação de ΔH_{plat} e ΔS_{plat} com a temperatura é geralmente pequena. Logo, os valores obtidos experimentalmente refletem uma boa aproximação dos valores reais de entalpia e entropia do platô.

$$\mu_{H_2}^{H_2} = \frac{1}{2} \cdot R \cdot T \ln \left(\frac{p(H_2)}{p_0} \right) \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{2} \cdot R \cdot T \ln \left(\frac{p_{Plat}}{p_0} \right) = \frac{\Delta G_m^\beta(c_{HPlat}^\beta) - \Delta G_m^\alpha(c_{HPlat}^\alpha)}{c_{HPlat}^\beta - c_{HPlat}^\alpha} \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{p_{Plat}}{p_0} \right) = \frac{\Delta H_{Plat}}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S_{Plat}}{R} \quad (3.4)$$

Desta forma, experimentalmente pode-se determinar valores razoáveis de ΔH_{Plat} e ΔS_{Plat} através das pressões de equilíbrio dos platôs de curvas PCIs e pela regressão linear do logaritmo neperiano desses valores em função do inverso da temperatura. Esse procedimento, ilustrado na Figura 3.4, é frequentemente empregado para a avaliação de propriedades termodinâmicas de hidrogenação de metais, ligas e intermetálicos [23,30]. A Figura 3.5 apresenta exemplos de plots de Van't Hoff de diferentes materiais demonstrando a ampla faixa de propriedades termodinâmicas que podem ser atingidas a partir de hidretos metálicos.

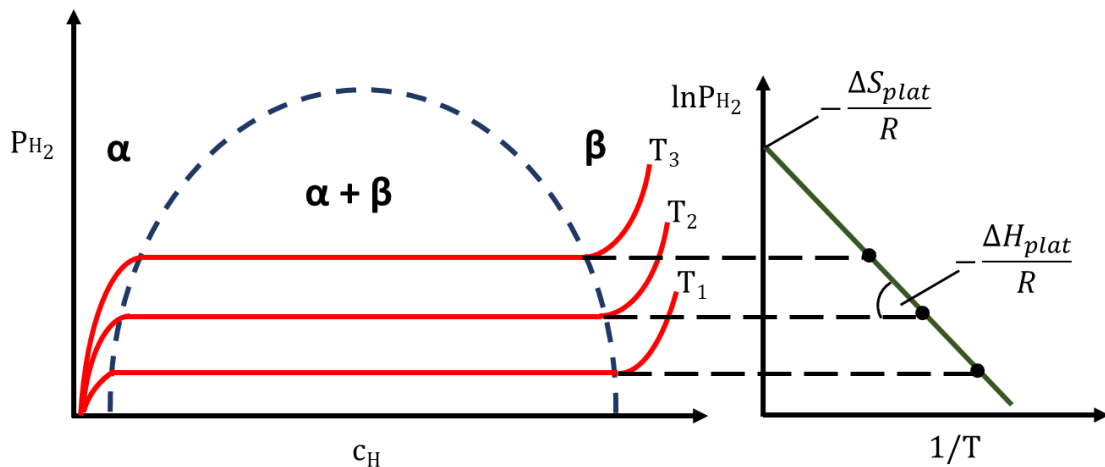


Figura 3.4 – Ilustração esquemática do método experimental e determinação das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos a partir da equação de Van't Hoff (Adaptado de [23]).

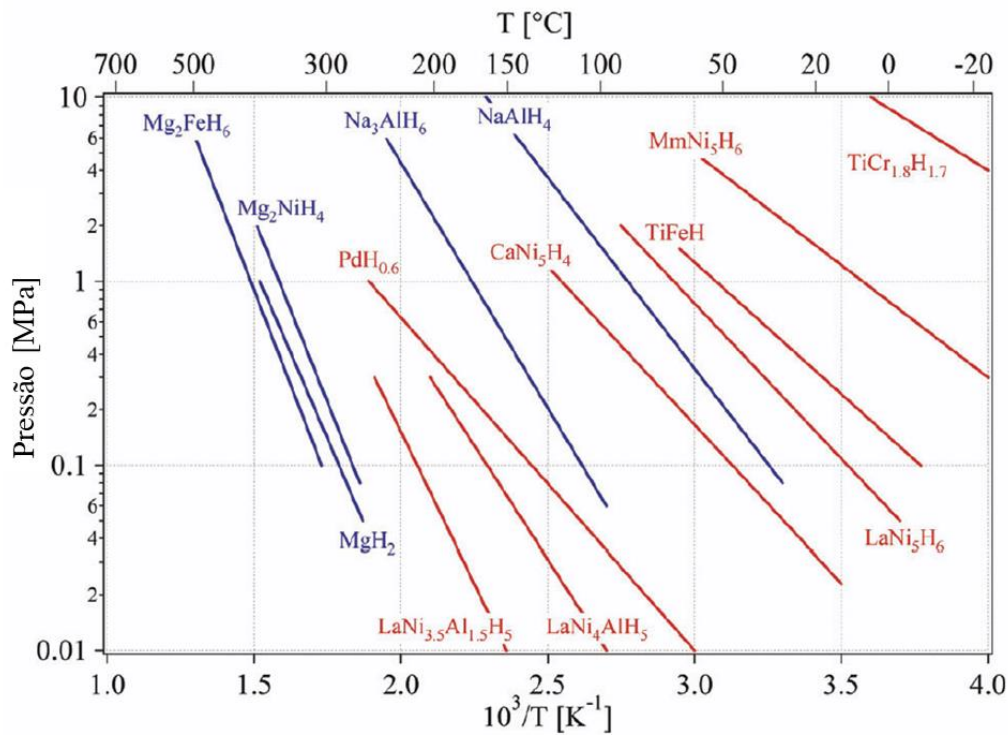


Figura 3.5 – Exemplos de plots de Van't Hoff de diferentes materiais (adaptado de [18]).

Além da determinação de propriedades termodinâmicas, as medidas de PCIs permitem avaliar a capacidade de armazenamento de hidrogênio de um material a uma temperatura específica. Os comprimentos dos platôs dos PCIs são relacionados com a capacidade de armazenagem da liga [23,42,43]. Assim, quanto maior o comprimento do platô, maior a capacidade de armazenagem. Entretanto, é importante citar que alguns fatores produzem desvios e peculiaridades nos PCIs experimentais em comparação ao comportamento esperado de um PCI teórico. Alguns exemplos são: i) a presença do fenômeno de histerese (isoterma de absorção apresenta pressão de equilíbrio diferente da isoterma de dessorção); ii) a presença de platôs não bem definidos (inclinados) relacionados frequentemente a heterogeneidades de composições químicas nas ligas [42]. Também é importante citar que alguns materiais podem apresentar a formação de hidretos intermediários, o que gera isotermas com múltiplos platôs [23].

3.2 Armazenagem de hidrogênio em ligas multicomponentes CCC

Recentemente novos grupos de ligas denominados ligas de alta entropia, ligas concentradas complexas, ou genericamente ligas multicomponentes despertaram grande interesse da comunidade científica [24,44]. Esses novos grupos de ligas são baseados na exploração de sistemas com três ou mais elementos principais, buscando em geral a estabilização de soluções sólidas complexas monofásicas onde os átomos de cada elemento são distribuídos de forma aleatória nas estruturas cristalinas das fases formadas. A complexidade estrutural dessas ligas, a vasta gama de combinações de elementos e suas respectivas composições químicas tem o potencial de gerar propriedades disruptivas além de propiciar enorme versatilidade no controle de propriedades específicas via controle composicional [24].

Embora inúmeros estudos e trabalhos tenham sido realizados no campo de propriedades mecânicas, na área de armazenamento de hidrogênio o conhecimento do comportamento e mecanismos de absorção/dessorção por ligas multicomponentes ainda está em seus estágios iniciais [24,31,33,44,45]. Entretanto, resultados interessantes já são observados. Um grupo de ligas que se destaca pela facilidade de síntese/ativação, pelas elevadas capacidades de absorção e pelo excelente comportamento de cinética de absorção é o grupo de ligas multicomponentes CCC [24]. Sahlberg et al. [32] trouxe atenção para esse grupo de ligas ao reportar uma capacidade de armazenagem de 2,5 H/M na liga equiatômica TiVZrNbHf. Esse resultado é 25% superior ao apresentado por hidretos metálicos convencionais baseados em metais de transição. Os autores atribuíram o nível de absorção superior nesta liga com o nível de distorção da rede cristalina supostamente causada pela diferença de raios atômicos, baseando-se no parâmetro δ que é descrito pela equação 3.5.

$$\delta = \sqrt{\sum_1 c_i * \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)} \quad (3.5)$$

Onde c_i e r_i são, respectivamente, as frações e os raios atômicos de cada componente da liga. Os autores sugerem que o alto nível de distorção na rede

cristalina favoreceria a absorção de hidrogênio em sítios intersticiais tetraedrais e em metade dos sítios intersticiais octaedrais da rede CFC. Esse comportamento diferiria do comportamento de hidretos metálicos convencionais onde apenas um dos tipos de sítios intersticiais é preenchido, mas se assemelharia ao comportamento de hidrogenação de terras raras [32]. Entretanto, em um trabalho posterior publicado por Nygard et al. [46], foram avaliadas propriedades de armazenagem de hidrogênio de uma série de ligas do sistema TiVNbZrTa variando o parâmetro δ e nenhuma correlação entre o parâmetro δ e o nível de absorção de hidrogênio foi encontrada como demonstrado na Figura 3.6. Em um trabalho subsequente, Nygard et al. [34] também investigaram as propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga TiVZrNbHf e observaram nível de armazenagem de 2 H/M com respectivo hidreto formando estrutura CFC. Um trabalho mais recente avaliou as características estruturais de ligas deuteradas com diferentes teores de deutério absorvido via difração de nêutrons [47]. Nesse trabalho, foi sugerido que o parâmetro δ da forma que é calculada na equação 3.5 pode não representar adequadamente a distorção na rede cristalina dessas ligas. Medidas de distorção cristalina por modelamento Monte Carlo Reverso (MCR) demonstraram que duas ligas com valores δ substancialmente diferentes apresentaram níveis de distorção cristalina similares [47]. Adicionalmente, Nygard et al. [48] demonstraram através de medidas de difração de nêutrons e medidas de difração de raios-X via radiação de luz Síncrotron que embora ligas multicomponentes (TiVNb, TiVZrNb e TiVZrNbHf) possam apresentar níveis de distorção cristalina diferentes, ao serem hidrogenadas o nível de distorção cristalina é reduzido e tornam-se razoavelmente similares independente do nível de distorção inicial das ligas. Desta forma, a influência do parâmetro δ na capacidade de armazenagem de ligas multicomponentes é inconclusiva, necessitando maiores avaliações para diferentes grupos de ligas.

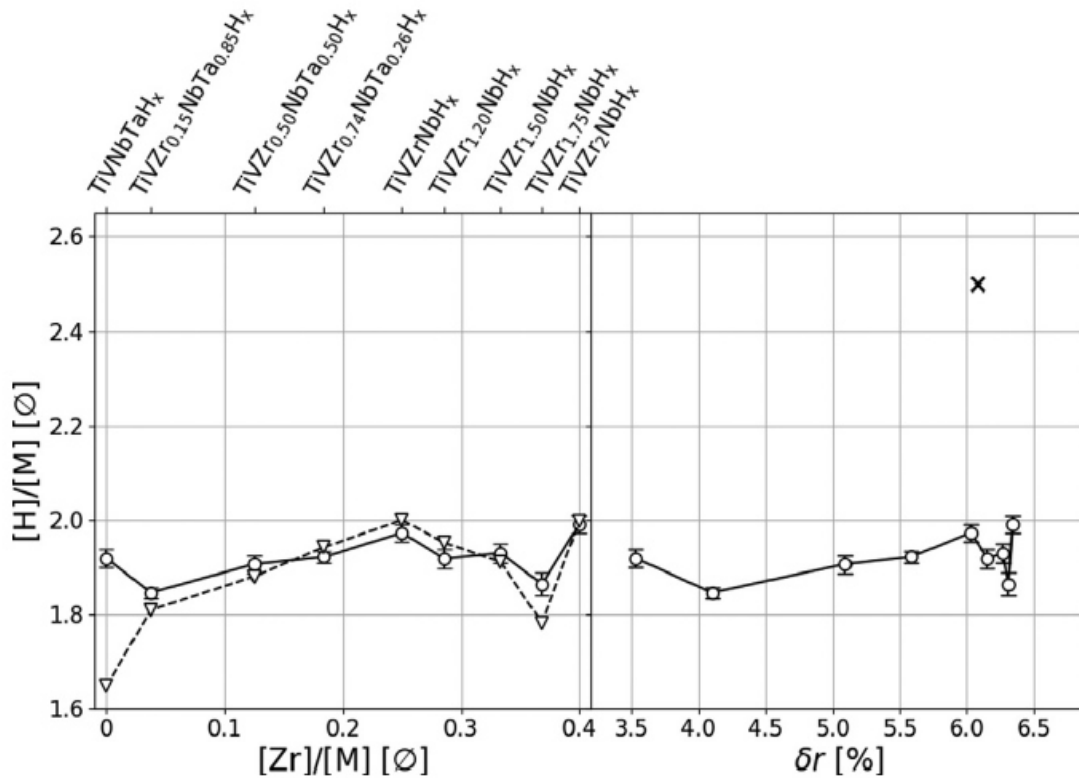


Figura 3.6 – Medidas manométricas (o) e gravimétricas (∇) de absorção de hidrogênio por metal (H/M) em ligas multicomponentes do sistema TiVNbZrTa em função da fração de Zr na liga e do parâmetro δ de distorção da rede cristalina. (x) dados da liga TiVZrNbHf reportados com 2,5 H/M [46].

De modo similar, Nygard et al. [34] propôs correlações de propriedades de hidrogenação em ligas de alta entropia em função da concentração de elétrons de valência dos elementos que as constituem. Foram avaliadas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio em uma série de ligas multicomponentes variando o parâmetro VEC (do inglês, *valence electron concentration*), o qual é dado pela equação 3.6.

$$VEC = \sum_{i=1}^N \{c_i(VEC)_i\} \quad (3.6)$$

Onde c_i é a fração atômica de cada elemento e $(VEC)_i$ é a concentração de elétrons de valência de cada elemento em uma liga com N elementos. Foi observado que ligas CCC com $VEC < 5,00$ formam hidretos CFC com relação

de absorção de hidrogênio de $H/M \sim 2$. Por outro lado, ligas com $VEC > 5,00$ apresentaram capacidade máxima de armazenamento inferior a 2 H/M. Adicionalmente, foi sugerido que ligas com VEC entre 4,75 e 5,00 apresentariam desestabilização espontânea do dihidreto quando retirado do ambiente pressurizado. Essa correlação do parâmetro VEC com o nível de absorção é demonstrada na Figura 3.7. A desestabilização espontânea de hidretos de ligas multicomponentes indica a possibilidade de obtenção de ligas com reversibilidade na absorção/dessorção de hidrogênio a temperatura ambiente, o qual é um parâmetro de interesse industrial para determinados tipos de aplicação [25,49]. Em um trabalho posterior, Nygard et al. [48] também sugeriram que o parâmetro VEC pode estar relacionado com o preenchimento preferencial do hidrogênio em interstícios de hidretos de ligas multicomponentes. De acordo com os autores, o VEC dos elementos vizinhos ao hidrogênio pode influenciar no ordenamento local da estrutura de ligas multicomponentes. Recentemente, Strozi et al. [50] reportaram propriedades de armazenamento de hidrogênio de ligas do sistema TiVNbCr, variando a relação de Cr/(TiVNb). Uma das ligas investigadas com $VEC > 5,00$ atingiu capacidade máxima de 2 H/M contradizendo a correlação entre capacidade de armazenagem com o parâmetro VEC . Adicionalmente, os autores também demonstraram que aumentando a relação Cr/(TiVNb) as pressões de equilíbrio para formação dos hidretos das ligas investigadas também aumentaram. Uma variação no teor de Cr de 15 para 35 % resultou em uma diferença de duas ordens de grandeza nas pressões de platô das ligas. Essas observações trazem indícios de que as correlações de armazenagem de hidrogênio com o parâmetro VEC podem ser reflexo de fatores mais intrínsecos, relacionados a composição química e as propriedades termodinâmicas de formação dos hidretos. Nesse contexto, é necessário aprofundar a avaliação do efeito do parâmetro VEC , da composição química, e outros parâmetros nas propriedades de armazenamento de hidrogênio, mas de forma a esclarecer o efeito individual de cada parâmetro.

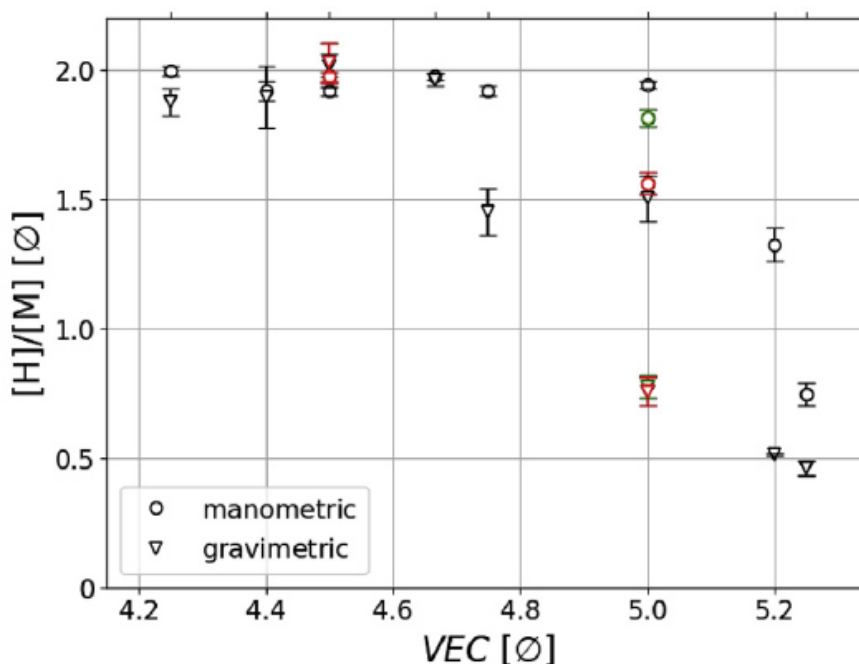


Figura 3.7 – Medidas manométricas (por aparato Sieverts) e gravimétricas (por termo gravimetria – TGA) da capacidade de hidrogênio por metal (H/M) de ligas multicomponentes dos sistemas TiVCrMo, TiZrNbHf, TiVNbM (M=Cr, Zr, Mo, Hf, Ta), TiVCrNbMo e TiVCrNbTa com diferentes valores de VEC [34].

Outro ponto a ser destacado com relação a armazenagem de hidrogênio em ligas multicomponentes é que algumas propriedades de hidrogenação ainda foram pouco exploradas. Por exemplo, resultados sobre o comportamento em ciclagem e propriedades termodinâmicas dos hidretos dessas ligas ainda são escassos [24,51–56]. No caso da liga TiVZrNbHf, a qual Salhberg et al. [32] reportaram capacidade de armazenamento de hidrogênio superior a ligas convencionais, os autores também reportam o fenômeno de separação de fases após 5 ciclos de hidrogenação (absorção em 299 °C e dessorção em 580 °C), o que pode ser um fator negativo na capacidade de armazenamento após um grande número de ciclos. Por outro lado, Montero et al. [57] registraram uma capacidade de armazenamento reversível de 2 % em peso (1,25 H/M) na liga TiVZrNb após 4 ciclos (absorção em temperatura ambiente e dessorção sob vácuo a 400 °C) e Nygard et al. [34] reportaram uma capacidade de armazenamento reversível em temperatura ambiente de 1,96 % em peso (1,23 H/M) na liga TiVNbCr. Contudo, na primeira absorção (ativação), tanto a liga

TiVZrNb como a liga TiVNbCr apresentaram capacidades iniciais superiores de $H/M = 1,7$ e $H/M = 2,0$, respectivamente. A razão pela perda de capacidade ao longo dos ciclos ainda não é completamente compreendida, embora haja evidências de que o aumento da concentração de defeitos, microdeformações, diminuição do tamanho de cristalito e decratação possam ter correlação com a redução de capacidade das ligas [54,56,58]. Propriedades termodinâmicas de formação dos hidretos em ligas multicomponentes também são escassas na literatura. Karlsson et al. [59] reportaram valores de entalpia e entropia do platô de formação do hidreto da liga TiVZrNbHf, sendo -59 kJ/mol H_2 e -82 J/Kmol H_2 , respectivamente. O valor de entalpia registrado corresponderia a um nível de estabilidade entre os dos hidretos do tipo AB_5 e hidretos de Mg [23,60]. Nygard et al. [47] e Strozi et al. [61] reportaram valores ligeiramente maiores de entalpia de formação de hidreto em ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr, de -39 à -50 kJ/mol H_2 . Esses valores demonstram a possibilidade de atingir reversibilidade no armazenamento e liberação de hidrogênio em condições de pressão moderadas e a temperatura ambiente.

A adição de elementos específicos para atingir uma determinada propriedade de hidrogenação também tem sido foco de pesquisas envolvendo ligas multicomponentes [24]. Ligas CCC com a adição de Mg com o intuito de obter hidretos leves para aplicações móveis são frequentemente reportadas [24,51,62–65], mas em geral, suas capacidades de absorção são substancialmente inferiores a 2 H/M. A adição de Mg também pode afetar o comportamento cinético da liga para a absorção de hidrogênio. Por exemplo, a liga $\text{MgZrTiFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ foi reportada com um nível de absorção de apenas 0,66 H/M e durante hidrogenação sob 2 MPa de hidrogênio foram necessárias 1,5 horas à 350 °C para atingir esta capacidade [65]. Por outro lado, Montero et al. [51] reportaram que a adição de 10 %at. de Mg melhorou o comportamento em ciclagem da liga $\text{Ti}_{32,5}\text{V}_{27,5}\text{Zr}_{12,5}\text{Nb}_{27,5}$, aumentando a capacidade reversível de absorção/dessorção da liga em aproximadamente 0,7 %p de H. A adição de elementos não formadores de hidretos também influencia nas propriedades de armazenagem de ligas multicomponentes. Por exemplo, Nygard et al. [51] reportaram capacidades gravimétricas de armazenagem inferiores para a liga

TiVNbMo ($\sim 1,5$ H/M) em relação a liga TiVNb (~ 2 H/M). Em suma, é importante observar que as propriedades de armazenagem de hidrogênio de ligas multicomponentes CCC podem ser alteradas drasticamente pela adição de certos elementos que possam influenciar na termodinâmica ou na cinética de hidrogenação.

Além da composição química, o método de síntese também é um fator determinante nas propriedades e comportamento de hidrogenação de ligas CCC. Os dois principais métodos de síntese reportados na literatura são a fusão de ligas por arco elétrico e a elaboração mecânica de ligas por moagem (moagem de alta energia em atmosfera de argônio ou moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio) [24]. A fusão de ligas via arco elétrico é um método normalmente aplicado em ligas contendo apenas metais de transição/elementos refratários. Em geral, as microestruturas das ligas produzidas por esse método apresentam morfologias dendríticas [34,46,50,56,61,66,67] devido as elevadas taxas de resfriamento e possivelmente aos elevados níveis de super resfriamento constitucional. Devido ao processo de solidificação, ligas sintetizadas por esse método estão sujeitas a formação de fases secundárias não previstas via equilíbrio termodinâmico. Desta forma, um dos desafios dessa técnica consiste em obter ligas homogêneas quanto as fases desejadas e as variações composicionais (micro e macrosegregação). Entretanto, é importante registrar que a presença de fases secundárias pode influenciar positivamente ou negativamente nas propriedades de absorção de ligas multicomponentes. Por exemplo, Strozi et al. [61] relataram que a formação substancial da fase Laves C15 na liga (TiVNb)₆₀Cr₄₀ afetou consideravelmente a máxima capacidade de absorção dessa liga em comparação à outras ligas CCC do sistema Ti-V-Nb-Cr. Por outro lado, Chanchetti et al. [67] demonstrou que pequenos teores de fases Laves C14 em ligas multicomponentes CCC podem melhorar o comportamento de dessorção diminuindo a temperatura de início de dessorção. Os desvios composicionais também são fatores a serem considerados na síntese via fusão a arco elétrico. A evaporação de elementos com baixa temperatura de ebulição, por exemplo Mn, podem gerar desvios composicionais relevantes e conseqüentemente afetar as propriedades de armazenagem da liga. No contexto

de elaboração de ligas CCC via moagem, grande parte das publicações utilizam esse método para elaborar ligas contendo Mg [24,51,62–65], o qual possui temperatura de ebulição muito baixa (1090 °C). A homogeneidade da liga produzida, a contaminação por elementos advindos da cuba e bolas de moagem e a geração de defeitos cristalinos ou amorfização do material devido ao intenso processo de deformação são alguns dos aspectos que influenciam as propriedades de ligas produzidas via moagem.

3.3 Sequência de hidrogenação de ligas multicomponentes CCC

A compreensão das reações de absorção/dessorção é de grande interesse científico e pode permitir o controle da formação de hidretos específicos e, conseqüentemente, otimizar propriedades de armazenagem. Resultados com relação a transições estruturais de ligas multicomponentes durante os processos de hidrogenação e dessorção são reportados na literatura [24,32,68–70,34,46–48,50,51,57,67]. É importante mencionar que a caracterização estrutural de hidretos metálicos é desafiadora, dado que a estabilidade do hidreto depende das condições de pressão e temperatura aplicadas, como discutido na seção 3.1. Logo, a caracterização estrutural de hidretos instáveis pode demandar técnicas avançadas como técnicas de caracterização *in-situ*. Grande parte dos hidretos de ligas multicomponentes reportados na literatura são frequentemente caracterizados via técnicas de Difração de Raios-X (DRX). Mudanças de parâmetros de rede e formação de hidretos com estruturas diferentes da liga base são associadas às reações de hidrogenação. O processo de hidrogenação de ligas CCC leva a formação de hidretos com estrutura cúbica de face centrada (CFC), ou como reportado em alguns casos específicos, hidretos com estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC). Sahlberg et al. [32] sugeriram que a liga TiVZrNbHf ao ser hidrogenada permitiria o preenchimento simultâneo de interstícios tetraedrais e octaedrais resultando na formação de um hidreto TCC e conseqüentemente levando a um nível de armazenagem superior (2,5 H/M). Medidas de PCI com um único platô e medidas de difração de raios-X *in situ* obtidas por Karlson et al. [59]

demonstraram que ao submeter a liga TiVZrNbHf por processos de absorção/dessorção de hidrogênio, uma única transição estrutural fora observada (CCC \leftrightarrow TCC). Montero et al. [54] reportaram reações de hidrogenação similares na liga Ti₃₀V₂₅Zr₁₀Nb₂₅Ta₁₀. De acordo com os autores, medidas de difração de nêutrons *in situ* da liga deuterada sugerem a seguinte transição (CCC \leftrightarrow CFC/TCC) como indicado na Figura 3.8.

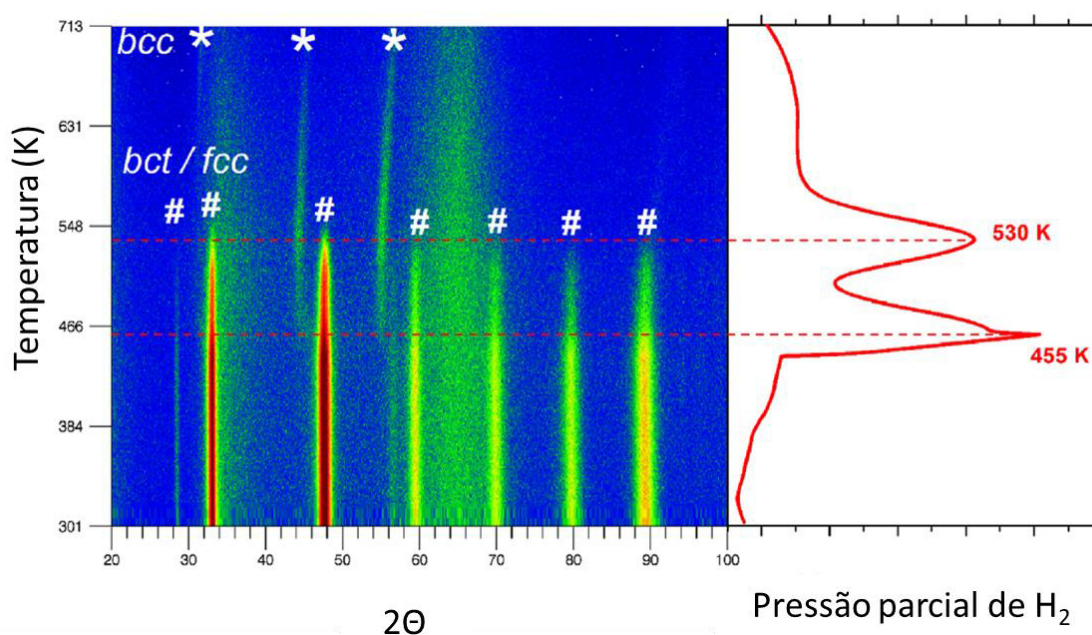


Figura 3.8 – Difração de nêutrons *in-situ* da liga Ti₃₀V₂₅Zr₁₀Nb₂₅Ta₁₀ deuterada e correspondente curva de dessorção [54].

Várias ligas multicomponentes CCC apresentam dupla transição de fase quando hidrogenadas [47,50,67–69]. A liga TiZrNbHfTa [69] por exemplo, ao ser hidrogenada inicialmente forma um hidreto intermediário com estrutura TCC que apresenta concentração de hidrogênio absorvido próxima a 1 H/M. Posteriormente, em concentrações superiores a 1 H/M ocorre a formação de um hidreto CFC que atinge concentração máxima de hidrogênio próximas a 2 H/M. Como mencionado na seção 3.1, a presença de múltiplos hidretos resulta em PCIs com múltiplos platôs. Esse fenômeno foi reportado para a liga TiZrNbHfTa e está ilustrado na Figura 3.9. Observa-se que para essa liga, o primeiro platô apresenta pressões de equilíbrio substancialmente inferiores as pressões de

equilíbrio do segundo platô. Essa diferença de pressões de equilíbrio para a formação do hidreto intermediário e final também é reportada em outras ligas multicomponentes CCC [47,50,61,68]. Essas características permitem, em geral, apenas a recuperação do hidrogênio absorvido pelo hidreto menos estável (considerando condições moderadas de pressão e temperatura).

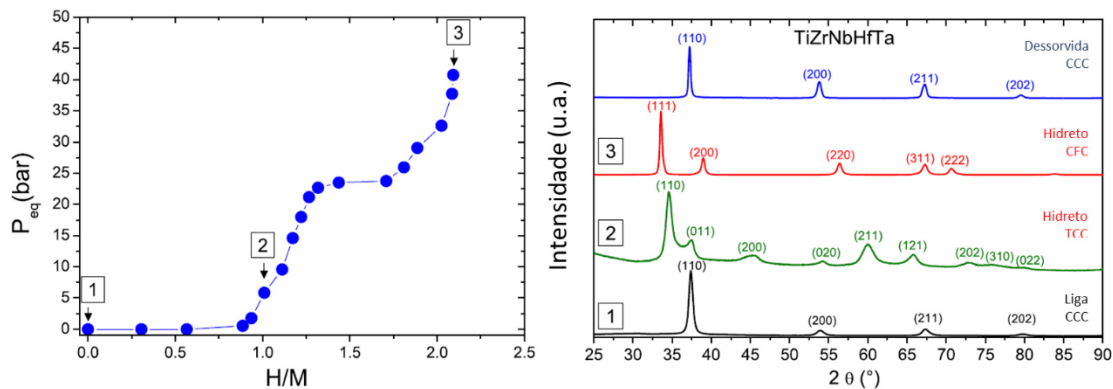


Figura 3.9 – PCI de absorção da liga TiZrNbHfTa a 300 °C e padrões de DRX de amostras nos diferentes estágios de hidrogenação [69].

Alguns trabalhos sobre ligas multicomponentes sugerem sequências de hidrogenação com formação de hidretos intermediários CCC e hidreto final CFC [50,61,67]. Entretanto, a determinação da formação do hidreto intermediário CCC é complexa, visto que a liga e o hidreto possuem o mesmo tipo de estrutura. Em geral, as evidências da formação deste hidreto estão associadas a presença de um platô intermediário em medidas de PCI ou por diferenças de parâmetros de rede entre a liga base e a amostra hidrogenada. Pesquisadores que investigaram ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr sugerem diferentes estruturas para os hidretos intermediários dessas ligas [47,50,61,68]. Nygard et al. [47] sugeriram a presença de um hidreto intermediário com estrutura TCC na liga TiVNbCr, enquanto Strozi et al. [50] sugeriram a formação de hidretos intermediários CCC em ligas de TiVNbCr variando a razão $Cr/(TiVNb)$ de 15 a 35 %at. Isso demonstra a dificuldade de se determinar com clareza a sequência de hidrogenação dessas ligas. Nesses casos, a utilização de técnicas avançadas de caracterização como difração de nêutrons, difração de raios-X via radiação de luz Síncrotron e análises computacionais como modelamento de estruturas

via simulação de Monte Carlo Reverso auxiliam na discussão aprofundada da estrutura local e média das ligas/hidretos.

Em suma, é importante observar que ainda não há um entendimento claro com relação a quais parâmetros definem a presença ou não de um hidreto intermediário e o que causa a diferença de estruturas de dihidretos para as diversas ligas multicomponentes reportadas até o momento. A determinação da sequência de hidrogenação de ligas multicomponentes ainda é escassa e análises mais abrangentes e aprofundadas são necessárias para compreender com clareza as reações de hidrogenação dessas ligas.

3.4 Estratégias de Design de ligas para armazenagem de H₂

A maior parte dos hidretos convencionais apresentam limitações nas propriedades termodinâmicas de formação do hidreto [23], o que os impossibilitam para uso em condições moderadas de temperatura e pressão (temperaturas entre 25 e 100 °C e pressões entre 1 e 100 bar). De modo resumido, os principais hidretos de metais convencionais estabelecidos ao longo dos anos são os hidretos de elementos puros como os hidretos de Mg e Ti, compostos intermetálicos do tipo AB₅, AB₂, AB, A₂B (onde A e B são respectivamente elementos formadores e não-formadores de hidretos), hidretos complexos e ligas que formam soluções sólidas, como ligas binárias e ternárias que formam soluções sólida CCC [6,23,36]. Cada uma dessas classes apresenta benefícios e/ou limitações em relação a versatilidade, capacidade de armazenamento, cinética de absorção, propriedades termodinâmicas de formação do hidreto, ativação, estabilidade cíclica, facilidade de síntese, inflamabilidade, custo e etc. Desta forma, é importante explicitar que não existe um hidreto metálico que atenda perfeitamente todos os requisitos citados acima para as diversas aplicações estacionárias e/ou móveis. Logo, é fundamental entender os mecanismos e reações para absorção de hidrogênio em cada classe de material e buscar desenvolver estratégias para projetá-los/sintetizá-los com propriedades adequadas à aplicação desejada.

Nesse contexto, várias estratégias são propostas na literatura de como obter/selecionar composições químicas com boas propriedades de armazenamento de hidrogênio, ou de como melhorar a performance de um material já conhecido [18,24,25,28,34,36,37,63,71]. Essas estratégias objetivam correlacionar parâmetros termodinâmicos, estruturais, cinéticos entre outros com as propriedades de armazenagem de hidrogênio. Por exemplo, uma dessas estratégias é baseada no modelo de Miedema [71] que considera que a entalpia de formação de um hidreto intermetálico é dada pela soma das entalpias de formação dos hidretos de cada elemento individual que formam o intermetálico, subtraído da entalpia de formação do intermetálico. Ou seja, seguindo reações genérica como a da equação 3.7. Desta forma, o princípio desse modelo semiempírico é baseado no balanceamento e previsão de propriedades termodinâmicas de hidretos.

$$\Delta H(AB_nH_{2m}) = \Delta H(AH_m) + \Delta H(B_nH_m) - \Delta H(AB_n) \quad (3.7)$$

Lai et al. [36] também reportaram alguns princípios gerais de como realizar o design de novos materiais para o armazenamento de hidrogênio. O processo proposto envolve as seguintes etapas: Primeiramente, a seleção de elementos que apresentem baixa barreira energética reversível para formação do hidreto de acordo com o caráter de ligação que o hidrogênio apresentará no hidreto, ou seja, se a ligação apresentará forte caráter iônico, covalente ou metálico. Essa etapa já apresenta um fator complicador, pois os elementos formadores de hidretos formam ligações fortes que tornam os hidretos muito estáveis para dessorção. Para compensar essa característica, a segunda etapa consiste no ajuste da entalpia de reação desejada, pela adição de elementos formadores de hidretos instáveis ou elementos não formadores de hidretos. E, por fim, para corrigir possíveis propriedades indesejadas na cinética de absorção e dessorção do material, a adição de elementos com potencial catalítico (para dissociação do hidrogênio gasoso durante absorção ou para recombinação do hidrogênio durante o processo de dessorção). É possível notar que esses princípios são similares com os princípios desenvolvidos no modelo de Miedema (com exceção de considerar fatores cinéticos da absorção/dessorção de

hidrogênio pelo material). Os autores também afirmam que esses princípios são fundamentais e que já foram desenvolvidos nos estágios iniciais da área de pesquisa de armazenamento de hidrogênio, mas que continuam a formar a base de design de materiais inovadores.

Algumas estratégias surgiram com os avanços dos cálculos computacionais e ganharam destaque na literatura. Por exemplo, a utilização do método CALPHAD para selecionar ligas monofásicas com estruturas com potencial de absorver hidrogênio. A ideia fundamental do método CALPHAD é calcular diagrama de fases através da descrição e ajuste de curvas de energia livre de Gibbs por meio de modelos termodinâmicos, como modelos de sub-redes, teoria dos pares e cálculos *ab-initio* associados com dados experimentais ou tabelados presentes na literatura [24,27]. Esse método permite descrever as curvas de energia livre das fases desde sistemas simples como binários e ternários até sistemas mais complexos que ainda não são descritos/reportados na literatura como sistemas de ligas multicomponentes, que demandariam grande esforço e tempo laboratorial. A descrição termodinâmica pelo método CALPHAD de sistemas metal-hidrogênio ainda é limitada a sistemas binários e alguns sistemas ternários [27]. Por outro lado, com relação a descrição termodinâmica de ligas metálicas binárias, ternárias e multicomponentes sem o hidrogênio, as bases de dados demonstram ótimas previsões. Essa ferramenta apresenta grande potencial para o design de ligas multicomponentes CCC para armazenamento de hidrogênio. Métodos de simulação e cálculo computacionais *ab-initio* baseados na teoria do funcional densidade também demonstram grande potencial no desenvolvimento de ligas para armazenamento de hidrogênio [28,30,57,72]. Esses métodos objetivam prever entalpias de formação de hidretos através da resolução das equações de Schrödinger, considerando as interações elétron-elétron e elétron-núcleo dos átomos que formam as ligações do hidreto.

No contexto dos tópicos discutidos na seção 3.2, estratégias de design são reportadas combinando ferramentas computacionais com a investigação de parâmetros semiempíricos como os parâmetros δ e VEC [63,73]. Por exemplo, Edalati et al. [73] propôs uma estratégia baseada em três critérios para seleção

de ligas monofásicas C14 para armazenagem de hidrogênio: 1) Selecionar composições com VEC = 6.4 para propiciar armazenamento e dessorção de hidrogênio em temperatura ambiente, 2) Selecionar composições com proporção AB_2 onde A são elementos que reagem com hidrogênio com facilidade e B são elementos que não reagem com hidrogênio com facilidade e 3) Selecionar composições que formem ligas monofásicas com o auxílio do método CALPHAD. Com essa estratégia, a liga TiZrCrMnFeNi foi obtida e demonstrou capacidade reversível de 1,7 %p. de absorção de hidrogênio a temperatura ambiente, com excelente cinética de absorção e sem a necessidade de qualquer método de ativação. Strozi et al. [61–63] desenvolveram estratégias de design de ligas multicomponentes CCC através do método CALPHAD e através de cálculos baseado em parâmetros termodinâmicos/semiempíricos (Φ , VEC, $\overline{\Delta H_\infty}$, $\overline{\Delta H_f^0}$). Utilizando essas estratégias, os autores sintetizaram a liga CCC $Mg_{12}Al_{11}Ti_{33}Mn_{11}Nb_{33}$ via moagem de alta energia e demonstraram que ela absorve 1,7 %p. de hidrogênio formando um hidreto CCC. Modelos utilizando ferramentas computacionais também foram desenvolvidos para prever propriedades de hidrogenação de ligas multicomponentes, como os modelos termodinâmicos desenvolvidos por Zepon et al. [30] e por Ponsoni et al. [28]. Os resultados experimentais mostram concordância razoável com as predições dos modelos como ilustrado na Figura 3.10 e 3.11. Logo, esses modelos são promissores e tem potencial para serem aplicados no design de ligas multicomponentes para armazenagem de hidrogênio. Entretanto, os próprios autores reconhecem a necessidade de maiores desenvolvimentos nessas ferramentas. Adicionalmente, a escassez de dados de propriedades termodinâmicas e diagramas PCTs para esse novo grupo de ligas dificulta a validação desses modelos, o que traz um desafio considerável neste campo de pesquisa.

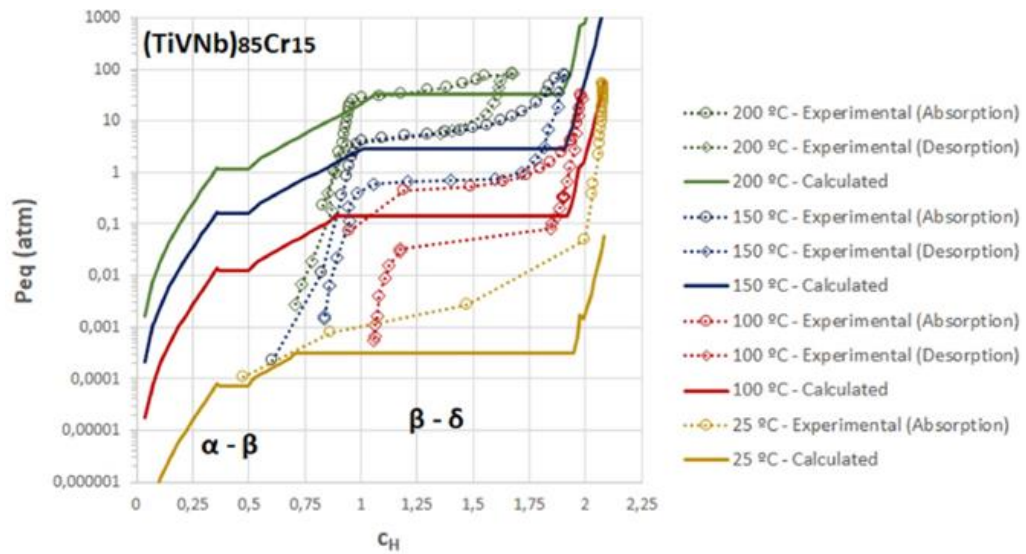


Figura 3.10 – Comparação de curvas PCIs experimentais da liga CCC $(\text{TiV Nb})_{85}\text{Cr}_{15}$ com curvas PCIs calculadas pelo modelo de Zepon et al. [30].

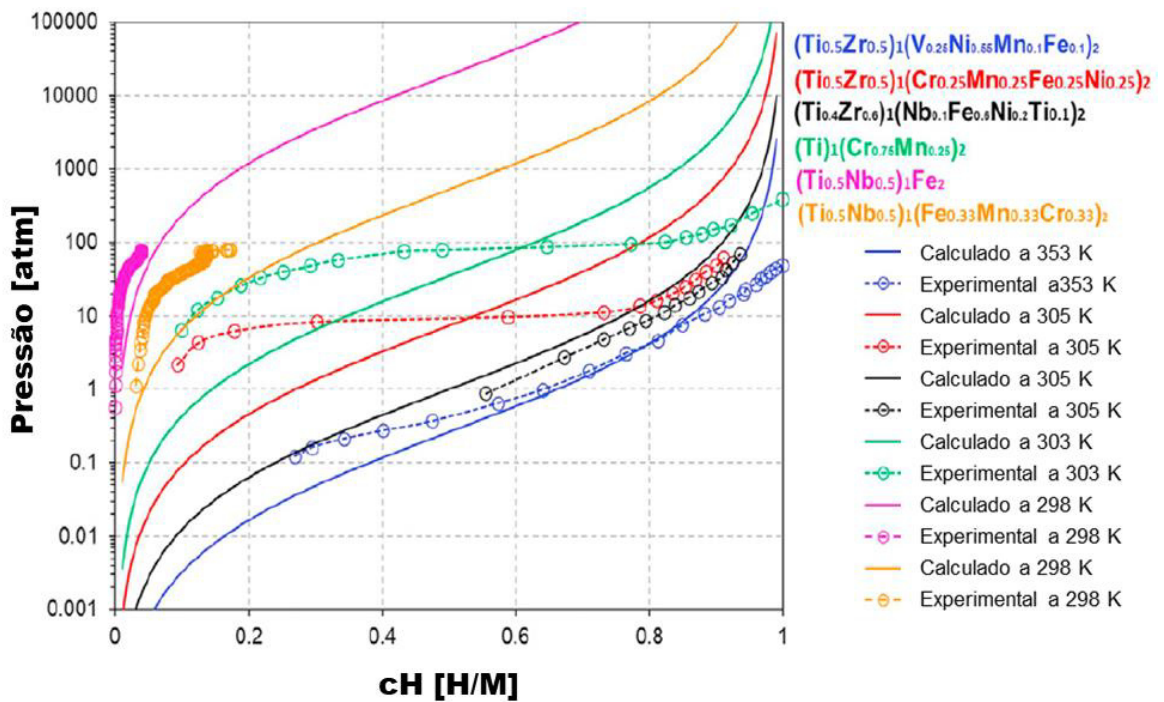


Figura 3.11 – Comparação de curvas PCIs experimentais de ligas C14 com curvas PCIs calculadas pelo modelo de Ponsoni et al. (adaptado de [28]).

Dado o contexto e objetivos deste projeto de tese, é importante discutir os fundamentos aplicados e os principais parâmetros de *input* do modelo

desenvolvido por Zepon et al. [30]. A proposta deste modelo foi desenvolver uma ferramenta para predição de PCIs de ligas multicomponentes CCC. Esse modelo considera que a hidrogenação de ligas multicomponentes CCC com elementos refratários segue a condição de Para-Equilíbrio como descrito na seção 3.1.2. Além disso, visto que é um modelo termodinâmico dependente da composição química e da estrutura das fases formadas, fatores entálpicos e entrópicos são descritos para os cálculos do modelo. Os fatores entálpicos são descritos no modelo considerando as energias de ligação dos pares dos possíveis elementos metálicos na liga e dos pares desses elementos com o hidrogênio. Dados experimentais presentes na literatura e dados obtidos por cálculos via DFT são utilizados para a parametrização desses termos entálpicos no modelo. Como primeira aproximação, o modelo assume que a entalpia parcial molar de hidrogênio de uma fase é constante, logo a entalpia de mistura de hidrogênio varia linearmente com a concentração de hidrogênio. Adicionalmente, a entalpia parcial de hidrogênio de uma fase em uma liga multicomponente foi aproximada por uma simples lei de mistura ideal considerando as quantidades relativas de cada componente da liga para o mesmo tipo de estrutura. Por outro lado, a descrição dos termos entrópicos é unicamente dependente da estrutura cristalina das fases consideradas no modelo, ou seja, independe da composição química das fases. Três estruturas de fases são descritas, as quais são usualmente relatadas para ligas multicomponentes CCC: fase α CCC que absorve hidrogênio via solução sólida; fase β , relativa ao hidreto intermediário, assumida com estrutura CCC expandida com átomos de hidrogênio em sítios intersticiais preferenciais; fase δ , relativa ao dihidreto CFC. Considerando essas estruturas, os termos entrópicos são descritos a partir da entropia configuracional ideal de soluções sólidas intersticiais com efeito de bloqueamento de sítios intersticiais devido a ocupação de sítios vizinhos. Essa descrição via entropia configuracional foi baseada no trabalho de Garcés et al. [74]. A partir dessas premissas, o cálculo dos termos entrópicos do modelo é dependente de dois parâmetros (θ e r). θ representa a relação de número de sítios intersticiais pelo número de átomos de metal na estrutura da fase descrita,

enquanto que $r-1$ representa o número de sítios intersticiais vizinhos bloqueados devido a ocupação de um sítio intersticial.

Recentemente, Pedroso et al. [29] implementou o modelo em código aberto para a comunidade científica, expandindo o número de sistemas descritos inicialmente por Zepon et al. [30]. O código escrito em linguagem de programação Python permite inserir i) a composição química da liga a ser estudada ii) as temperaturas relativas ao experimento planejado iii) a variação de composição de hidrogênio (passo) para a realização dos cálculos e iv) os parâmetros θ e r . Para uma compreensão aprofundada do equacionamento matemático, da metodologia de cálculo, da programação do código, entre outras informações pertinentes ao modelo/código, o leitor pode consultar os trabalhos [29,30] e o link <https://github.com/oapedroso/ModelMH>.

Por fim, é importante mencionar que estratégias de design de ligas utilizando o modelo desenvolvido por Zepon et al. [30] foram desenvolvidas/exploradas por membros do nosso grupo de pesquisa e por colaboradores de forma concomitante ao desenvolvimento desta tese. Assim, alguns resultados e estratégias reportadas na literatura se sobrepõe aos desenvolvimentos obtidos nesta tese. Um exemplo disto é a estratégia de combinar o método CALPHAD com o modelo desenvolvido por Zepon et al. [30] para estudar ligas multicomponentes do sistema Ti-V-Nb-Cr. Strozi et al. [61] investigaram o efeito de diferentes teores de Cr em ligas $(TiVNb)_{100-x}Cr_x$ com x variando de 30 a 40 %at. (teores para obter ligas CCC com PCIs apresentando elevadas pressões de platô). Os autores demonstraram que ambas as ferramentas computacionais apresentaram predições razoavelmente coerentes com os resultados experimentais, o que permitiu obter ligas com pressões de equilíbrio em absorção próximas à 1 bar como ilustrado na Figura 3.12.

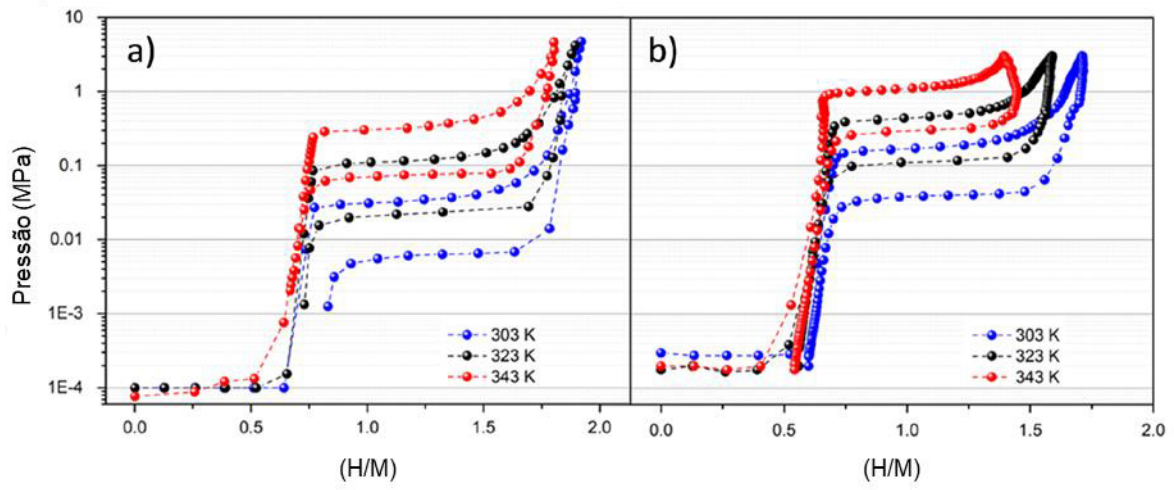


Figura 3.12 – Diagramas PCT das ligas (a) $(\text{TiVNb})_{70}\text{Cr}_{30}$ e (b) $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$ (adaptado de [61]).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos a seguir estão divididos de acordo com os três objetivos definidos para esta tese.

4.1 Efeito da adição de Cr, Co e Ni na microestrutura e propriedades de ligas do sistema Ti-V-Nb

Inicialmente foram selecionadas três composições de ligas do sistema $(\text{TiVNb})_{100-x}\text{M}_x$ de modo que a adição de Cr, Co e Ni resultassem em ligas majoritariamente CCC com o maior teor possível desses elementos e que as ligas produzidas apresentassem um mesmo valor de VEC, entre 4,75 e 5, de acordo com o que foi discutido na seção 3.2. Através do método CALPHAD, utilizando o software Thermo-Calc (base de dados TCHEA3 e TCHEA5), foram determinados os teores de Cr, Co e Ni que atendiam os dois critérios citados acima. Foram determinados, respectivamente, teores de 15, 4,7 e 3,8 %at. para Cr, Co e Ni. Assim, as composições 1, 2 e 3 da Tabela 4.1 foram selecionadas apresentando o mesmo $\text{VEC} = 4,87$ e com microestrutura prevista majoritariamente CCC. Outras três composições de ligas foram selecionadas, variando os teores de Nb e V em relação às três primeiras composições, ainda prevendo microestruturas majoritariamente CCC pelo Thermo-Calc e mantendo o valor de $\text{VEC} = 4,87$. Entretanto, nessas três ligas adicionais também foram selecionadas composições que apresentassem um mesmo valor de parâmetro δ . Assim, as composições 4, 5 e 6 da Tabela 4.1 foram determinadas com $\text{VEC} = 4,87$ e $\delta = 5,00$. Com isso, buscamos aprofundar a investigação sobre o efeito dos parâmetros VEC e δ , e paralelamente investigar a influência da composição química nas propriedades de armazenagem de hidrogênio de forma independente dos parâmetros VEC e δ .

Tabela 4.1 - Composição química nominal das ligas selecionadas em porcentagem atômica e principais parâmetros de interesse ao projeto.

Liga	Ti (%)	V (%)	Nb (%)	Cr (%)	Co (%)	Ni (%)	δ (%)	VEC
1	28,3	28,3	28,3	15	—	—	5,76	4,87
2	31,8	31,8	31,8	—	4,7	—	4,94	4,87
3	32,1	32,1	32,1	—	—	3,8	4,89	4,87
4	28,3	1,3	55,4	15	—	—	5,00	4,87
5	31,8	33,7	29,8	—	4,7	—	5,00	4,87
6	32,1	36,1	28	—	—	3,8	5,00	4,87

Obs: As ligas 1, 2 e 3 possuem mesmo VEC variando o valor do parâmetro δ e as ligas 4, 5 e 6 possuem mesmo VEC e δ .

As ligas selecionadas foram produzidas por fusão à arco elétrico em fornos disponíveis no Labnano do DEMa/UFSCar e no *Institut de Chemie et des Matériaux Paris-Est*. Elementos puros (pureza > 99,5%) em pedaços foram utilizados como matéria-prima. A fusão de um *getter* de titânio foi realizada previamente à síntese de cada liga para reduzir o teor de oxigênio da atmosfera do forno. Os lingotes de cada liga foram refundidos, de cinco a dez vezes, com o intuito de melhorar a homogeneidade química. Foram produzidas amostras de 5-10 g que posteriormente permaneceram armazenadas em gloveboxes com atmosfera de argônio e com controle dos níveis de O₂ e H₂O (<0,5 ppm). Amostras de cada liga foram cortadas para a realização dos experimentos de hidrogenação e para a caracterização estrutural. Amostras como fundidas foram caracterizadas estruturalmente via Difração de Raios-X (DRX) em um difratômetro D8 Advance Bruker com radiação Cu-K α para verificar se as ligas apresentavam estruturas majoritariamente CCC. A Identificação da estrutura cristalina, parâmetros de rede e frações das fases majoritárias presentes nos difratogramas foram determinadas através de refinamentos de Rietveld utilizando o software GSAS-II [75]. Subsequentemente, as mesmas amostras foram caracterizadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV), coletando imagens com detector de sinal de elétrons secundários (SE) e de elétrons retro

espalhados (BSE) que permitiram a avaliação da morfologia e do contraste químico das diferentes regiões microestruturais. Análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foram realizadas em diversas regiões microestruturais das amostras para obter informações da composição e homogeneidade química das ligas. Essas análises de MEV e EDS foram conduzidas em um microscópio Zeiss Merlin presente no *Institut de Chemie et des Matériaux Paris-Est*.

Para a avaliação das propriedades de armazenagem de hidrogênio, um procedimento de ativação das amostras foi utilizado para facilitar a absorção de hidrogênio pelas ligas. Baseado em método empírico de tentativa e erro e baseado na ativação de outras ligas reportadas na literatura, o seguinte procedimento de ativação foi selecionado: submeter as amostras à um tratamento de ativação à 390 °C durante 12 horas em vácuo dinâmico e posteriormente resfriá-las a temperatura ambiente antes dos experimentos de hidrogenação. As propriedades e características de armazenagem de hidrogênio analisadas foram: máxima capacidade de absorção de hidrogênio; cinética de absorção; comportamento de dessorção; variação da capacidade de armazenagem após ciclagem de absorção/dessorção; e o levantamento de diagramas de pressão-composição-temperatura (PCT) para cada liga. Para a realização das medidas volumétricas, foram utilizados aparelhos do tipo Sieverts disponíveis no LH₂M do DEMa/UFSCar e no *Institut de Chemie et des Matériaux Paris-Est*.

A cinética de absorção foi avaliada pelo tempo de absorção para atingir a máxima capacidade de absorção de cada liga em temperatura ambiente à 25-30 bar de hidrogênio. Assim, além da avaliação do comportamento cinético de absorção das ligas, as capacidades máximas de armazenagem das ligas foram avaliadas por meio da porcentagem em peso de hidrogênio e pela razão atômica de H/M absorvida. Os hidretos resultantes desses experimentos foram caracterizados via DRX, e a partir de refinamentos de Rietveld foram determinadas as estruturas cristalinas das fases dos hidretos e seus respectivos parâmetros de rede.

O comportamento de dessorção foi avaliado através de medidas de espectroscopia em termo dessorção (TDS), as quais foram realizadas em um equipamento de construção própria (disponível no *Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est*) com o equipamento conectado à uma bomba de vácuo que atinge pressões de 10^{-6} mbar. Amostras de hidretos de 10-15 mg foram aquecidas a uma taxa de 5 °C/min até 450 °C e os dados de pressão parcial de H₂ foram registrados em função da temperatura da amostra. Esse procedimento teve como objetivo identificar temperaturas de início de dessorção dos hidretos e picos de dessorção associados a possíveis transições de fases dos hidretos.

O comportamento em ciclagem das ligas foi avaliado através de ciclos de absorção a temperatura ambiente à 22-28 bar de hidrogênio por três horas e posteriores ciclos de dessorção à 390 °C em vácuo dinâmico por 12 horas. A máxima capacidade de absorção foi registrada por 20 ciclos para cada liga. Caracterizações estruturais por DRX (analisadas através de refinamento de Rietveld) foram realizadas para amostras submetidas após o primeiro e vigésimo ciclo de absorção, assim como após o primeiro e vigésimo ciclo de dessorção. Esse procedimento visou compreender o comportamento em ciclagem em função das mudanças estruturais das ligas e seus respectivos hidretos ao longo dos ciclos. O efeito da ciclagem no comportamento de dessorção dos hidretos também foi investigado através de experimentos de termo dessorção (TDS) que foram realizados em amostras após o primeiro e vigésimo ciclo de absorção.

O levantamento de diagramas PCT para cada liga foi obtido através da aquisição de isotermas de pressão-composição de hidrogênio (PCIs) em absorção e dessorção em três temperaturas entre 100-200 °C e à temperatura ambiente somente em absorção devido as pressões de equilíbrio dos platôs em dessorção dessas ligas apresentarem valores menores que o limite de detecção dos equipamentos Sieverts (10^{-3} bar) presentes no *Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est*. As propriedades termodinâmicas das reações de formação dos hidretos (entropia e entalpia de platôs) foram obtidas através da relação de Van't Hoff como explicitado pela equação 3.4 e Figura 3.4. Esse procedimento visou a avaliação de possíveis correlações da composição química, do VEC e/ou do parâmetro δ com as propriedades termodinâmicas.

4.2 Compreensão da sequência de hidrogenação das ligas do sistema Ti-V-Nb-M

Para investigar as transições de fases relacionadas ao processo de hidrogenação das ligas do sistema Ti-V-Nb-M, um procedimento de obtenção de hidretos parcialmente hidrogenados foi elaborado. Esse procedimento consistiu em: 1) submeter amostras das ligas apresentadas na Tabela 4.1 ao tratamento de ativação citado na seção 4.1; 2) realizar um ciclo de absorção e dessorção completo nas mesmas condições do experimento de ciclagem citado na seção 4.1; e 3) realizar uma etapa de reabsorção, a temperatura ambiente, com pressões de hidrogênio que permitissem as amostras absorverem todo o hidrogênio do sistema e serem hidrogenadas apenas parcialmente (próximos aos níveis desejados). Esse procedimento foi elaborado para que as amostras fossem inicialmente pulverizadas antes de serem submetidas a absorção parcial, o que foi fundamental para as caracterizações estruturais posteriores. Além disso, essa estratégia foi adotada com intuito de promover a absorção de hidrogênio de forma mais homogênea nas porções das amostras. Para a realização desse estudo, amostras de hidretos com 4 níveis de hidrogênio absorvido foram produzidas para cada liga. Os níveis de hidrogenação selecionados foram aproximadamente 0,5, 0,8, 1,5 e 2 H/M. Subsequentemente, as amostras foram caracterizadas por DRX para identificar possíveis transições de fase, fração das fases presentes e alterações nos parâmetros de rede através de refinamentos de Rietveld. As amostras também foram submetidas a ensaios de TDS para compreender o comportamento de dessorção nos diferentes níveis de hidrogênio absorvido. Com isso, objetivou-se correlacionar as transições de fase observadas pelas análises de DRX com o comportamento de dessorção determinado pelas análises de TDS.

Para aprofundar as investigações estruturais relacionadas as reações de absorção/dessorção de hidrogênio, as amostras de hidretos da liga $(TiVNb)_{85}Cr_{15}$ foram complementarmente analisadas via técnicas de caracterização estruturais adicionais. As amostras dessa liga foram

selecionadas devido a melhor homogeneidade química identificada via análises de EDS. Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X via radiação de luz síncrotron (SR-XRD) e análises de PDF (*Pair Distribution Function*) foram realizadas para investigar características a nível nanométrico: Separação de fases, homogeneidade química em escala nanométrica e características das estruturas cristalinas média e local (organização de curto alcance) das fases presentes nos hidretos.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas usando um microscópio FEG FEI Tecnai G2F20 acoplado com um detector EDS. A preparação da amostra analisada via MET consistiu em pulverizar a liga hidrogenada utilizando pistilo e almofariz. Em seguida, o pó produzido foi imerso em álcool isopropílico por 30 minutos em banho ultrassônico. Partículas finas do pó foram coletadas com uma pipeta e depositadas em uma grade de cobre revestida com carbono. Imagens de campo claro, campo escuro e padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas foram obtidos para identificar características/transições nanoestruturais. Mapas de EDS foram obtidos para verificar a homogeneidade química a nível nanométrico.

As análises de SR-XRD foram realizadas na linha de luz síncrotron ID15A no conjunto de laboratórios do ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*), em Grenoble, na França [76]. Os padrões de difração foram coletados na geometria de transmissão usando um detector híbrido de contagem de fótons Pilatus3 X CdTe 2M. O fluxo incidente foi normalizado usando um diodo inserido à frente da amostra. Os padrões de difração foram coletados variando ligeiramente a posição do detector a fim de minimizar os efeitos de heterogeneidade e cobrir zonas mortas. O detector foi descentralizado em relação ao feixe incidente de 99 keV e posicionado próximo à amostra para acessar valores de q de até $\sim 30 \text{ \AA}^{-1}$. As imagens foram corrigidas em função das contribuições da geometria do detector, distorção, transparência e polarização de raios-X. Os dados foram integrados azimutalmente usando uma versão modificada [77] da biblioteca PyFAI [78] para fornecer padrões de dispersão unidimensionais. A função de distribuição de par, $G(r)$, foi calculada a

partir desses padrões usando rotinas da biblioteca Diffpy-CMI [79] com modificações locais para rejeição de outliers. O comprimento de onda de raios-X selecionado para essas análises foi de 0,1252365 Å (99 keV). As análises de refinamento de Rietveld foram realizadas usando o software General Structure Analysis System II (GSASII). Análises de PDF foram realizadas através do programa PDFgui [80].

4.3 Design de ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr com diferentes propriedades de armazenagem

A estratégia para atingir o terceiro objetivo desta tese de doutorado baseou-se no modelo de predição de propriedades termodinâmicas de formação de hidretos desenvolvido por Zepon et al. [30]. O design de ligas através deste modelo e do método CALPHAD foi realizado com o objetivo de produzir ligas CCC com diferentes propriedades de armazenagem de hidrogênio. O método CALPHAD (usando o software Thermo-Calc e o banco de dados TCHEA5) foi empregado para selecionar três composições do sistema Ti-V-Nb-Cr (sistema que apresentou melhor homogeneidade química nos estudos iniciais) propensas a solidificar com estruturas CCC e que apresentassem uma faixa de temperatura relativamente grande de estabilidade da fase CCC abaixo da temperatura *solidus*. Paralelamente, o modelo termodinâmico desenvolvido por Zepon et al. [30] e implementado em código aberto por Pedroso et al. [29] foi empregado para selecionar composições com potencial de atingir pressões de platô acima de 1 bar à temperatura ambiente. Os parâmetros inseridos no código, discutidos na seção 3.4, foram as composições das ligas, a temperatura de análise (25 °C), a variação de composição de hidrogênio para a realização dos cálculos (0,0001) e os parâmetros θ e r de cada fase possível no sistema ($\theta = 6$ e $r = 7$ para a fase α , fase CCC inicial); ($\theta = 4$ e $r = 2$ para a fase β , fase CCC hidreto intermediário); ($\theta = 2$ e $r = 1$ para a fase δ , fase CFC dihidreto). As quantidades de Ti, V, Nb e Cr foram alteradas aleatoriamente até encontrar três composições com potencial de formar ligas CCC com pressões previstas de platô em torno de 1, 10 e 50 bar à temperatura ambiente (esses valores foram escolhidos baseados na faixa de

pressão de hidrogênio mensurável pelo aparato Sieverts disponível no LH₂M). As composições nominais das três ligas e as respectivas pressões de platô a temperatura ambiente previstas pelo modelo são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Composição química nominal das ligas selecionadas em porcentagem atômica e suas respectivas pressões de platô a temperatura ambiente previstas pelo modelo de Zepon et al. [30].

Liga	Ti (%)	V (%)	Nb (%)	Cr (%)	P _{Plat} em T _{amb} (bar)
Ti ₂₂ V ₂₂ Nb ₂₂ Cr ₃₃	22,22	22,22	22,22	33,33	1,1
Ti ₁₅ V ₂₇ Nb ₂₇ Cr ₃₁	15	27	27	31	9,5
Ti ₁₁ V ₃₀ Nb ₂₈ Cr ₃₁	11	30	28	31	51,3

Os procedimentos de síntese e caracterização das ligas selecionadas foram similares aos procedimentos descritos na seção 4.1, ou seja, as ligas foram sintetizadas via fusão à arco elétrico e caracterizadas via DRX, MEV-EDS para verificar a quantidade de fases, microestrutura e homogeneidade química. Entretanto, para as caracterizações por DRX, MEV e EDS foram utilizados um difratômetro D8 Advance ECO Bruker com radiação de CuK α e um microscópio XL30 Philips FEG disponíveis no laboratório de caracterização estrutural (LCE)

Análises de absorção/dessorção de hidrogênio foram realizadas para avaliar a cinética de absorção de hidrogênio e para obter diagramas PCT das ligas selecionadas. Pedacos dos lingotes produzidos foram cominuídos usando um almofariz e pistilo de aço inoxidável dentro da glovebox previamente as análises de volumetria. Amostras de cada liga foram hidrogenadas em um aparelho Sieverts PCT-Pro SETARAM. Para as medidas de cinética, cada liga foi submetida a uma pressão inicial de hidrogênio de aproximadamente 25 bar. Diagramas de PCT foram obtidos pela aquisição de curvas PCI em absorção e dessorção aplicando doses variáveis de hidrogênio e pressão máxima de 60 bar. Os PCIs foram medidos em temperatura ambiente e outras duas temperaturas entre 35 °C e 75 °C para também avaliar propriedades termodinâmicas usando a equação de Van't Hoff (equação 3.4).

Algumas análises adicionais foram realizadas na liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ devido ao potencial dessa liga apresentar reversibilidade na absorção/dessorção de hidrogênio a temperatura ambiente e em condições moderadas de pressão. Experimentos de ciclagem a temperatura ambiente foram realizados, com ciclos de absorção/dessorção sob pressões iniciais de ~ 37 e $\sim 0,44$ bar respectivamente. Inicialmente, dez ciclos de 40 minutos (20 minutos para absorção e 20 minutos para dessorção) foram aplicados para ter uma compreensão preliminar do comportamento da ciclagem. Posteriormente, dez ciclos adicionais de 80 minutos (40 minutos para absorção e 40 minutos para dessorção) foram conduzidos para avaliar o comportamento da ciclagem em períodos mais longos. Além do comportamento em ciclagem, o efeito da exposição ao ar na susceptibilidade de absorção de hidrogênio por amostras dessa liga também foi investigado. Amostras cominuídas foram expostas ao ar por 30 dias em uma sala com temperatura variando entre 21-23 °C e umidade variando entre 50-70 %. Subsequentemente, essas amostras foram submetidas a: i) cinética de hidrogenação a 24 bar de hidrogênio à temperatura ambiente; ii) reativação a 400 °C sob vácuo dinâmico por 3 horas, resfriamento à temperatura ambiente e novo ciclo de cinética a 24 bar de hidrogênio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Efeito da adição de Cr, Co e Ni na microestrutura e propriedades em ligas do sistema Ti-V-Nb

Os resultados relativos à avaliação do efeito da adição de Cr, Co e Ni na microestrutura das ligas Ti-V-Nb-M e suas propriedades de hidrogenação foram divididos nas seguintes subseções: 1) O design das ligas, síntese e caracterização estrutural; 2) A avaliação de propriedades de armazenagem de hidrogênio.

5.1.1 Design das ligas, síntese e caracterização estrutural

As Figuras 5.1 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) mostram os diagramas de estabilidade de fases obtidos via método CALPHAD para as ligas $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$, respectivamente. Os resultados indicam que, em condições de equilíbrio termodinâmico, as ligas contendo Cr e Ni solidificariam como soluções sólidas CCC e a partir de reações no estado sólido formariam fases secundárias minoritárias, como a fase ordenada CCC_B2 e compostos intermetálicos como fase de Laves C15. Os diagramas das ligas contendo Co também indicam a formação predominante de fases primárias CCC e formação de fases secundárias. Entretanto, no caso dessas ligas, a formação de fases ordenadas CCC_B2 são previstas desde o processo final de solidificação. As frações previstas de fases secundárias ao final do processo de solidificação são inferiores a 5% para essas ligas. Além disso, tendo em vista que o método de síntese por forno a arco elétrico fornece elevadas taxas de resfriamento, consideramos que as reações no estado sólido seriam minimizadas para todas as ligas. Assim, as composições selecionadas demonstraram potencial de formarem estruturas CCC ou predominantemente CCC (fases secundárias apresentariam concentrações inferiores a 5%).

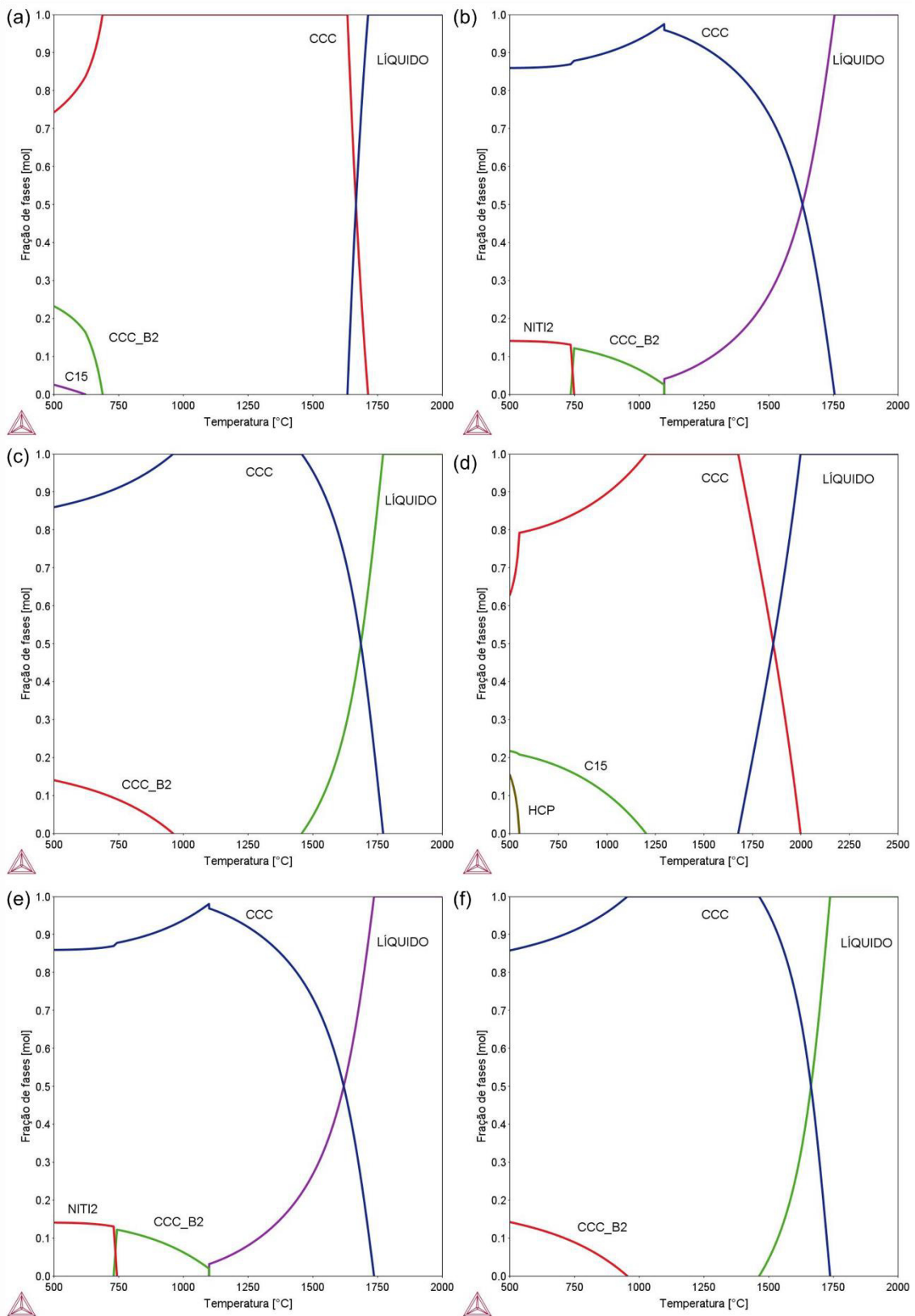


Figura 5.1 – Diagramas de equilíbrio prevendo a evolução das frações de fases em função da temperatura para as ligas (a) $(TiV Nb)_{85}Cr_{15}$, (b) $(TiV Nb)_{95,3}Co_{4,7}$,

(c) $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, (d) $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, (e) $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e (f) $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$.

Análises de DRX das ligas fundidas (Figura 5.2) demonstram que as seis ligas de fato formaram estruturas predominantemente CCC. Os parâmetros de rede das fases CCC de cada liga foram determinados via refinamentos de Rietveld e estão listados na Tabela 5.1. Os refinamentos de Rietveld estão disponíveis na Figura S1 do Apêndice A. As diferenças nos valores de parâmetros de rede podem ser associadas as proporções dos elementos que constituem as ligas, dado as diferenças dos raios atômicos do Ti, V, Nb e Cr. Por exemplo, o Nb apresenta um raio atômico superior ao do V (1,45 e 1,35 Å, respectivamente [81]), conseqüentemente a liga $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$ ($a_{\text{CCC}} = 3,244(1)$ Å) apresenta um parâmetro de rede consideravelmente maior que a liga $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$ ($a_{\text{CCC}} = 3,164(1)$ Å).

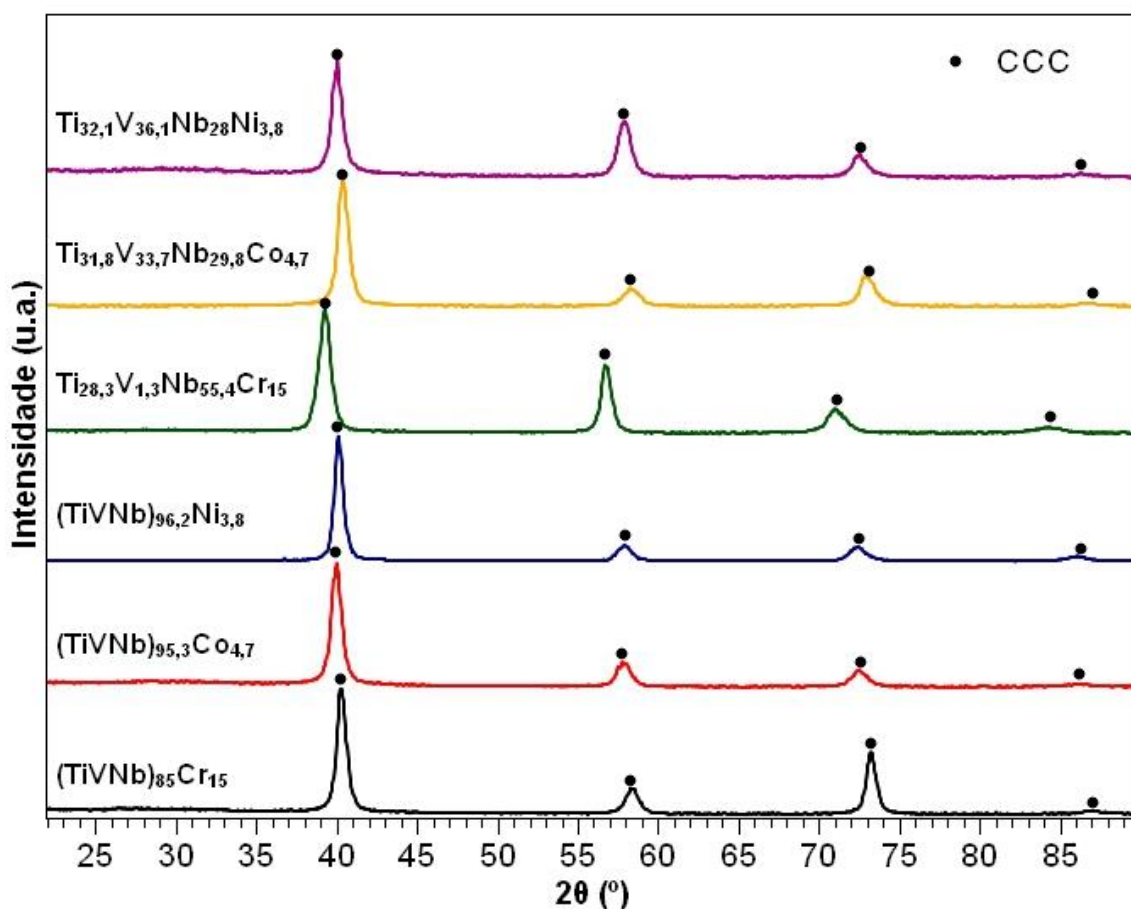


Figura 5.2 – DRX das amostras no estado como fundido.

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede das fases CCC e CFC identificadas nas amostras das ligas como fundidas, após 1 e 20 ciclos de absorção e de dessorção de hidrogênio.

Liga	como fundida	1º ciclo de absorção	1º ciclo de dessorção	20º ciclo de Absorção		20º ciclo de dessorção
	a _{CCC} (Å)	a _{CFC} (Å)	a _{CCC} (Å)	a _{CFC} (Å)	a _{CCC} (Å)	a _{CCC} (Å)
(TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅	3,164(1)	4,405(1)	3,167(1)	4,390(1)	3,281(2)	3,167(1)
(TiVNb) _{95,3} Co _{4,7}	3,188(1)	4,411(1)	3,190(1)	4,431(1)	-----	3,209(1)
(TiVNb) _{96,2} Ni _{3,8}	3,191(1)	4,424(1)	3,198(1)	4,417(1)	-----	3,197(1)
Ti _{28,3} V _{1,3} Nb _{55,4} Cr ₁₅	3,244(1)	4,479(1)	3,244(1)	4,492(1)	-----	3,251(1)
Ti _{31,8} V _{33,7} Nb _{29,8} Co _{4,7}	3,163(1)	4,400(1)	3,182(1)	4,419(1)	-----	3,199(1)
Ti _{32,1} V _{36,1} Nb ₂₈ Ni _{3,8}	3,185(1)	4,391(1)	3,176(1)	4,416(1)	-----	3,194(1)

As amostras como fundidas apresentaram microestruturas com morfologias dendríticas como pode ser visto nas imagens de BSE nas Figuras 5.3 (a)-(f). A morfologia dendrítica é reportada frequentemente em ligas multicomponentes produzidas por fusão a arco elétrico como discutido na seção 3.2. Análises de EDS foram realizadas em diversas regiões para avaliar a composição química e a homogeneidade das ligas, como listado na Tabela 5.2. Os resultados mostram que as composições médias das seis ligas ficaram razoavelmente próximas das nominais. Adicionalmente, nota-se que as ligas apresentaram a tendência de segregar Ti, Cr, Co e Ni para as regiões interdendríticas. Esse fenômeno é claramente identificado via mapas de EDS como exibido na Figura 5.4. Outro ponto que deve ser destacado é que as ligas contendo Cr apresentaram segregação de modo menos acentuado que as ligas contendo Co e Ni. Em especial, a liga (TiVNb)₈₅Cr₁₅ apresentou uma homogeneidade química superior em relação às demais ligas. Essa homogeneidade química superior pode estar relacionada ao menor intervalo de solidificação como previsto via CALPHAD na Figura 5.1 (a). As regiões

interdendríticas das ligas contendo Co e Ni sugerem a presença de fases secundárias formadas durante o processo de solidificação. Embora as previsões via CALPHAD tenham sugerido que as ligas contendo Ni solidificariam com estruturas monofásicas CCC, os grandes intervalos de solidificação previstos (de aproximadamente 300 °C) sugerem que considerável partição de soluto possa ter ocorrido. As condições de resfriamento fora do equilíbrio termodinâmico também podem ter contribuído para esse fenômeno e, conseqüentemente, influenciado na formação de fases secundárias nas regiões interdendríticas.

Em vista desses resultados, é importante destacar que as previsões via método CALPHAD foram razoavelmente consistentes com o que foi observado nas análises de DRX, MEV e EDS das ligas. Através desse método foi possível obter as seis ligas planejadas com estruturas predominantemente CCC com composições relativamente próximas as composições nominais. Logo, demonstra-se o potencial dessa ferramenta/método para o design de ligas multicomponentes. Entretanto, também é importante ressaltar que todas as ligas apresentaram níveis de microsegregação e possivelmente formação de fases secundárias minoritárias. Como discutido na seção 3.2, esses fatores advêm do método de síntese por fusão a arco elétrico e processo de solidificação de cada liga. Neste trabalho, o procedimento para minimizar os efeitos de macro e microsegregação foi através de re-fusões dos lingotes, assim como reportado em outros trabalhos na literatura [50,61,67,82,83]. Mas é válido mencionar, como sugestão para trabalhos futuros, que tratamentos térmicos de homogeneização podem ser utilizados como procedimentos adicionais para atingir níveis de homogeneidade química melhores. Embora, seja necessário atentar-se que a realização de tais tratamentos deve ocorrer em atmosferas controladas dada a susceptibilidade de oxidação e outros tipos de contaminações que possam afetar as propriedades de armazenagem de hidrogênio das ligas.

Tabela 5.2 – Composição química média em porcentagem atômica (%at.) de diferentes regiões das ligas produzidas.

Liga	Região	Ti	V	Nb	Cr	Co	Ni
(TiVNb)₈₅Cr₁₅	<i>Geral</i>	28,6±0,1	28,4±0,1	28,3±0,1	14,7±0,1	-----	-----
	<i>Dend.</i>	26,4±0,5	27,4±0,4	33,9±1,8	12,3±0,8	-----	-----
	<i>Interd.</i>	32,1±0,8	28,4±0,2	22,2±1,2	17,3±0,8	-----	-----
(TiVNb)_{95,3}Co_{4,7}	<i>Geral</i>	32,3±0,3	31,7±0,1	31,4±0,2	-----	4,5±0,1	-----
	<i>Dend.</i>	30,0±0,6	31,5±0,3	34,9±0,9	-----	3,6±0,1	-----
	<i>Interd.</i>	47,3±1,9	12,7±4,4	6,1±0,9	-----	32,2±6,1	-----
(TiVNb)_{96,2}Ni_{3,8}	<i>Geral</i>	32,7±0,7	31,8±0,2	31,4±1,7	-----	-----	4,1±0,7
	<i>Dend.</i>	31,8±0,2	32,4±0,2	33,7±0,1	-----	-----	2,2±0,1
	<i>Interd.</i>	49,1±2,1	11,8±0,8	7,0±0,5	-----	-----	32,1±0,8
Ti_{28,3}V_{1,3}Nb_{55,4}Cr₁₅	<i>Geral</i>	28,8±0,1	1,5±0,1	55,9±0,3	13,6±0,1	-----	-----
	<i>Dend.</i>	25,3±0,9	1,3±0,1	63,4±2,0	10,0±1,1	-----	-----
	<i>Interd.</i>	38,4±0,9	1,8±0,1	36,8±1,8	23,0±1,3	-----	-----
Ti_{31,8}V_{33,7}Nb_{29,8}Co_{4,7}	<i>Geral</i>	31,1±0,2	33,5±0,2	32,0±0,3	-----	3,4±0,2	-----
	<i>Dend.</i>	29,8±0,1	33,5±0,1	34,7±0,1	-----	2,1±0,1	-----
	<i>Interd.</i>	49,3±1,3	11,0±2,8	5,5±1,5	-----	34,2±4,5	-----
Ti_{32,1}V_{36,1}Nb₂₈Ni_{3,8}	<i>Geral</i>	32,7±0,5	36,1±0,4	27,9±0,5	-----	-----	3,3±0,5
	<i>Dend.</i>	31,1±0,1	36,6±0,1	30,4±0,1	-----	-----	2,0±0,2
	<i>Interd.</i>	52,3±1,7	10,9±0,6	5,0±0,3	-----	-----	31,9±0,9

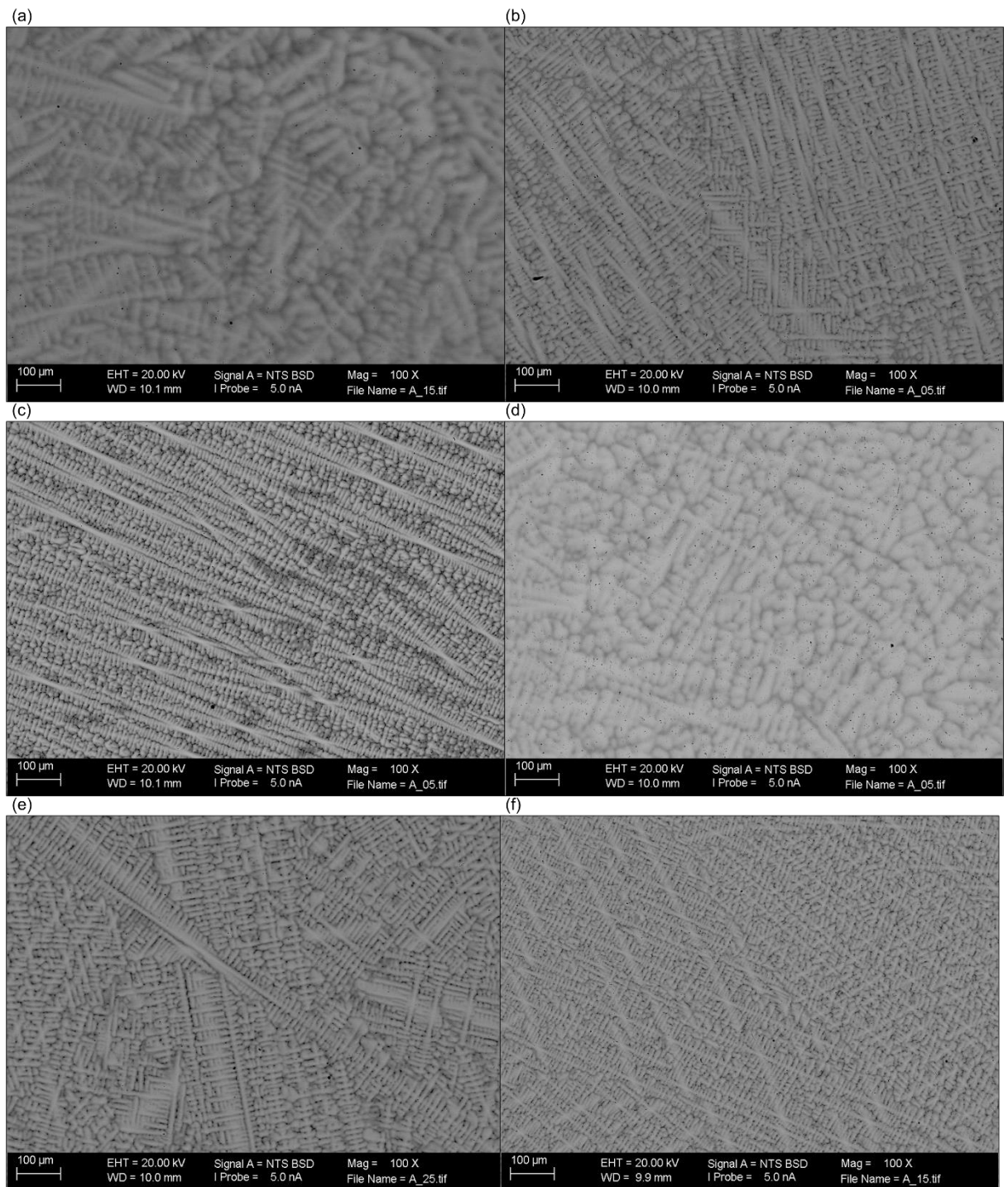


Figura 5.3 – Microestruturas das ligas como fundidas (a) $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, (b) $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, (c) $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, (d) $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, (e) $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e (f) $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$.

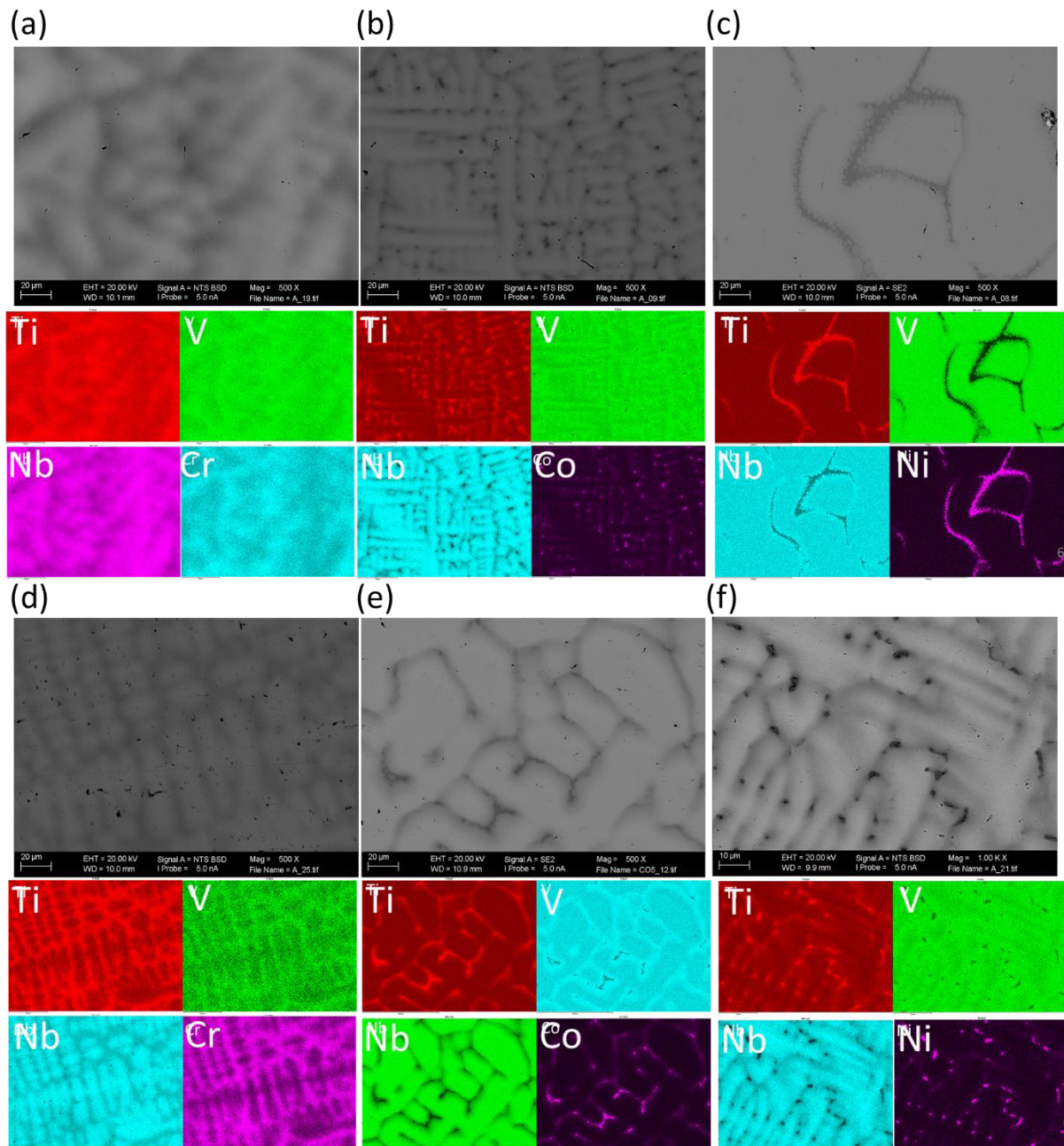


Figura 5.4 – Microestruturas das ligas como fundidas com maior magnificação e respectivos mapas de EDS (a) $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, (b) $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, (c) $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, (d) $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, (e) $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e (f) $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$.

5.1.2 Avaliação de propriedades de armazenagem de hidrogênio

A Figura 5.5 (a) apresenta a cinética de absorção de hidrogênio à temperatura ambiente para as ligas $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$ logo após o processo de ativação. Períodos de incubação de 0,1-1,6 minutos foram observados antes de qualquer absorção considerável de hidrogênio. Como discutido na seção 3.1.1, esse fenômeno pode ser associado às barreiras energéticas que devem ser superadas para que os átomos da superfície das amostras realizem os processos de adsorção e dissociação das moléculas de hidrogênio e subsequente absorção química e difusão do hidrogênio para ocorrer a nucleação e crescimento dos hidretos. Após o período de incubação, as ligas absorveram rapidamente capacidades de armazenagem próximas à 2 H/M e formaram hidretos CFC, como identificado nos padrões de DRX exibidos na Figura 5.5 (b). Como citado na seção 3.3, a formação de hidretos CFC é reportada frequentemente em diversas ligas multicomponentes CCC. As capacidades gravimétricas máximas de hidrogênio atingidas variaram entre 3,11 e 3,18 %p. Esses valores são superiores a valores relatados para intermetálicos convencionais como TiFe (1,89 %p) [19,84,85], LaNi_5 (1,4 %p) [19,86,87], e outras ligas CCC como TiV_2 (2,6 %p) [19], $\text{V}_{40}\text{Ti}_{21,5}\text{Cr}_{38,5}$ (2,44 %p) [55], $\text{V}_{20}\text{Ti}_{32}\text{Cr}_{48}$ (2,90 %p) [55]. Parâmetros de rede dos hidretos CFC foram determinados por refinamentos de Rietveld e estão listados na Tabela 5.1. Os refinamentos de Rietveld estão disponíveis na Figura S2 do Apêndice A. Os valores encontrados são consistentes com os correspondentes parâmetros de rede das ligas como fundidas.

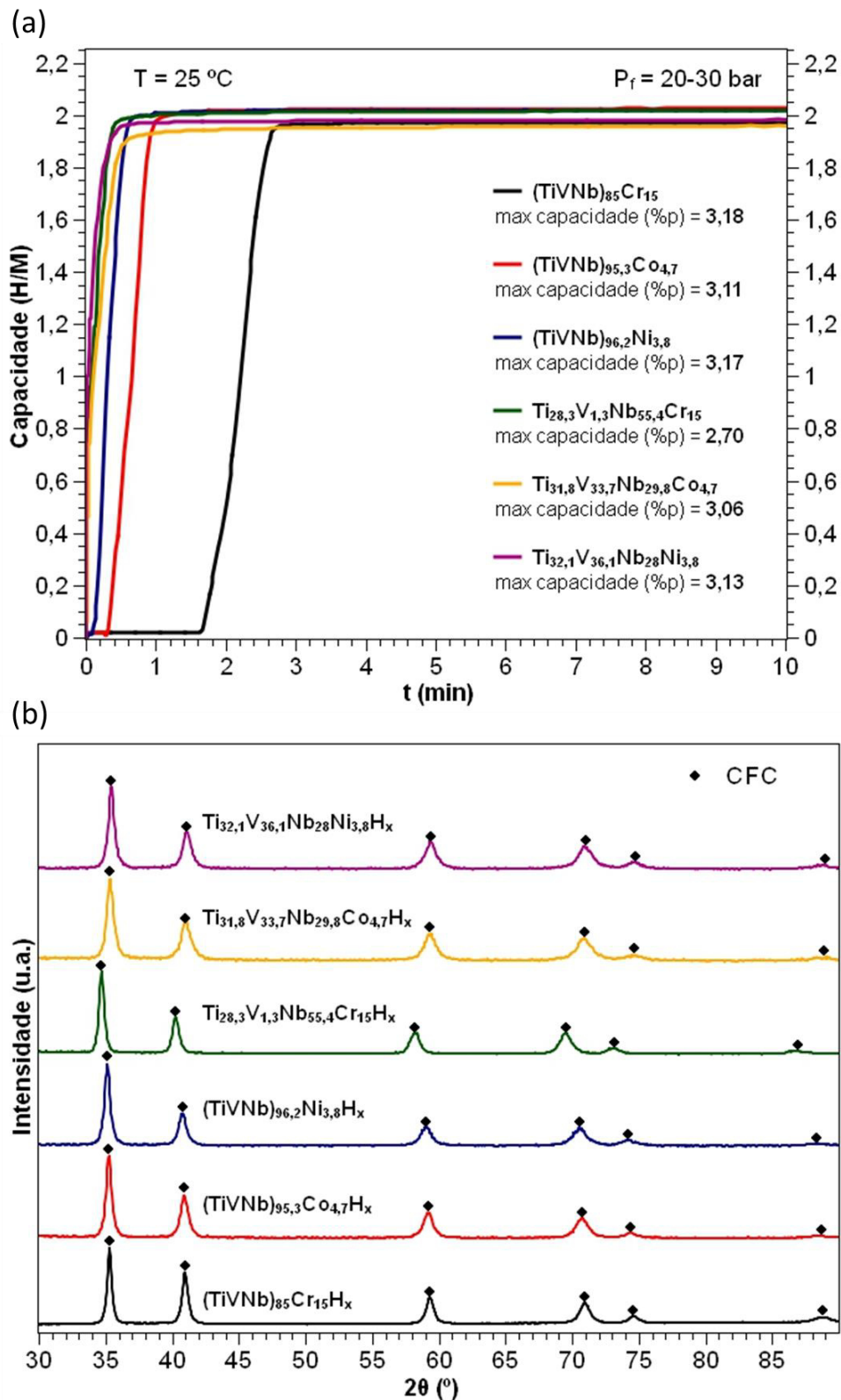


Figura 5.5 – (a) Medidas de cinética de absorção de hidrogênio a temperatura ambiente (b) DRX das amostras após cinética de absorção.

A Figura 5.6 mostra os diagramas PCT das seis ligas estudadas. As ligas demonstram sequências de hidrogenação semelhantes com duas etapas. Inicialmente as ligas absorvem cerca de 0,7-0,9 H/M em um primeiro platô com pressões de equilíbrio muito baixas (próximas ao limite de detecção do equipamento). Subsequentemente, as ligas apresentam uma segunda etapa de hidrogenação formando platôs com pressões de equilíbrio substancialmente superiores em relação aos platôs relativos a primeira reação. Neste segundo platô, atinge-se capacidades máximas de armazenamento próximas a 1,6-2,0 H/M (dependendo das condições de temperatura e pressão aplicadas). Como foi discutido na seção 3.3, algumas ligas na literatura reportam a formação de um único platô durante hidrogenação, indicando apenas uma transição de fase para a formação do hidreto CFC/TCC. Entretanto, também são reportadas ligas, como TiZrNbHfTa [69], TiVNbCr [50] e TiVNbMo [34], que indicam a formação de um hidreto intermediário antes da formação do hidreto CFC. Neste trabalho, as curvas PCIs possuem dois platôs sugerindo a formação de um hidreto intermediário. Discussões mais aprofundadas sobre a sequência de hidrogenação das ligas serão abordados na seção 5.2. Outros aspectos a serem notados são a presença de histereses pronunciadas e platôs inclinados nas PCIs das seis ligas. Com relação as histereses, as curvas de dessorção apresentam pressões de equilíbrio com pelo menos uma ordem de grandeza inferior às curvas de absorção. Com relação a inclinação dos platôs, é possível que essa característica esteja associada a segregação química nas ligas. O gradiente composicional na microestrutura das ligas pode causar um gradiente de pressões de equilíbrio, levando a inclinação do platô na região de coexistência de dois hidretos. Para confirmar essa hipótese, sugerimos para trabalhos futuros a investigação desse fenômeno através de PCIs de amostras submetidas a tratamentos térmicos de homogeneização.

Além desses pontos, é crucial ressaltar que as seis ligas demonstraram comportamento semelhante em seus valores de pressões de equilíbrio do segundo platô em função da temperatura. Essa característica fica clara ao observar os gráficos de Van't Hoff exibidos na Figura 5.7. os gráficos são paralelos e quase se sobrepõem, especialmente para a reação de absorção.

Conseqüentemente, os valores de entalpia e entropia de platô determinados pela equação de Van't Hoff foram consideravelmente similares como listado na Tabela 5.3. Para a reação de absorção, os valores de entalpia variaram entre -63 e -68 kJ/mol H₂ e os valores de entropia entre -164 e -174 J/K·mol H₂. Para as curvas de dessorção, estes valores ficaram entre 64 e 76 kJ/mol H₂ para a entalpia e 110 e 159 J/K·mol H₂ para a entropia. Os valores de entalpia determinados para essas ligas são comparáveis ao hidreto de Mg₂Ni (-65 kJ/mol H₂) [42] e substancialmente menores que os hidretos de compostos intermetálicos como os LaNi₅ (~-35 kJ/ mol H₂) [42] que apresentam reversibilidade de hidrogênio a temperatura ambiente em condições de pressão moderadas. Logo, nota-se que as seis ligas sintetizadas apresentam elevada estabilidade de ambos os hidretos a temperatura/pressão ambientes.

A similaridade das propriedades termodinâmicas das ligas estudadas neste projeto demonstra a versatilidade composicional que essas ligas oferecem. Os resultados indicam que a adição de 3,8 %at. de Ni, 4,7 %at. de Co ou 15 %at. de Cr no sistema equimolar TiVNb resultam em ligas com propriedades similares. Além disso, a substituição dos teores de V por Nb nas seis ligas também não alterou as propriedades de armazenagem substancialmente. Isso demonstra a possibilidade de maximizar o teor de certos elementos com intuito de alterar a densidade ou o custo das ligas. Por exemplo, a substituição de V por Nb, como demonstrado pelos resultados das ligas (TiVNb)₈₅Cr₁₅ e Ti_{28,3}V_{1,3}Nb_{55,4}Cr₁₅, pode permitir a obtenção de ligas com diferenças substanciais de densidade, visto as diferenças das massas molares do V e do Nb (50,94 g/mol [88] e 92,90 g/mol [89] respectivamente).

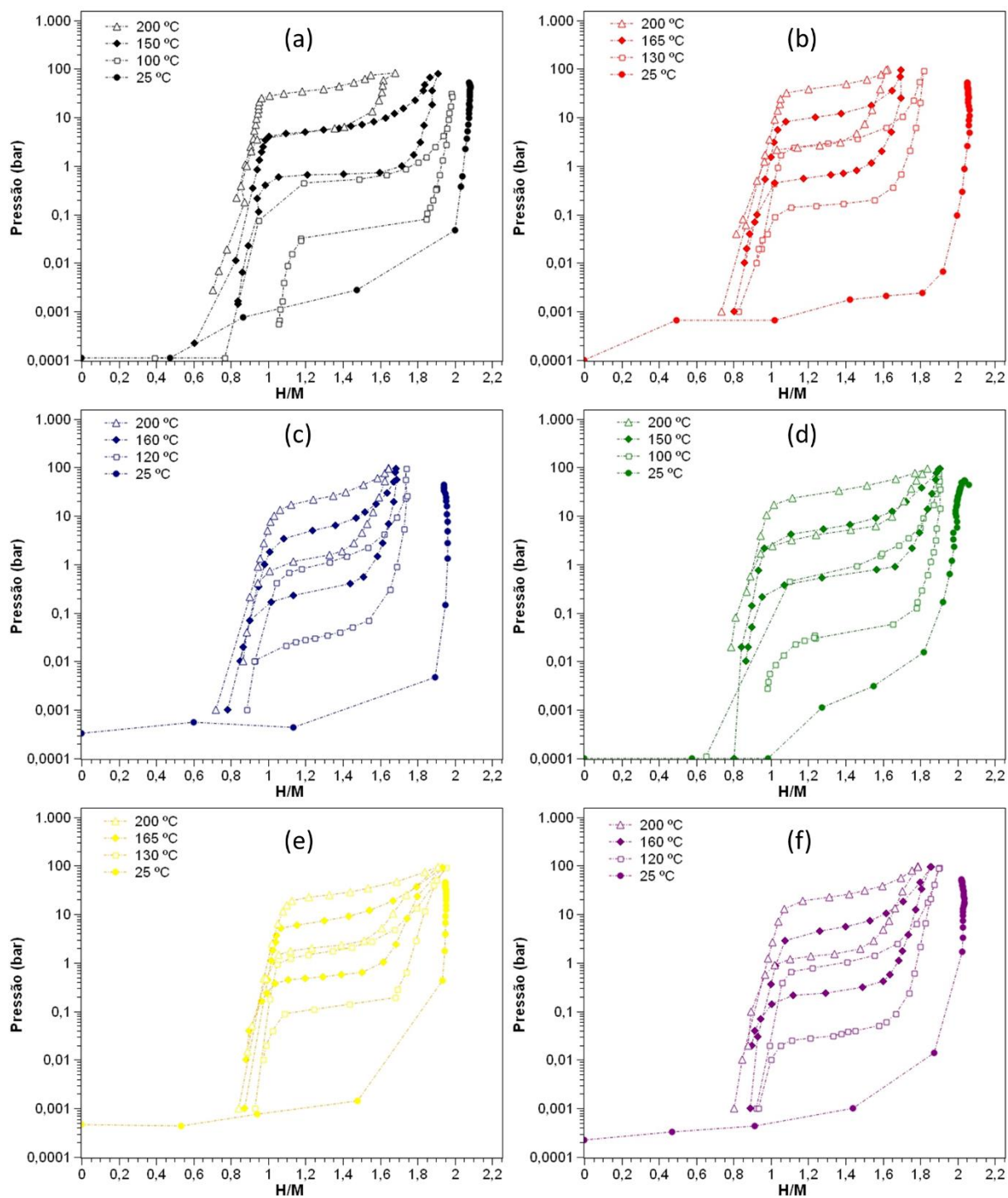


Figura 5.6 – Diagramas PCT relativos às ligas (a) $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, (b) $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, (c) $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, (d) $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, (e) $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e (f) $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$.

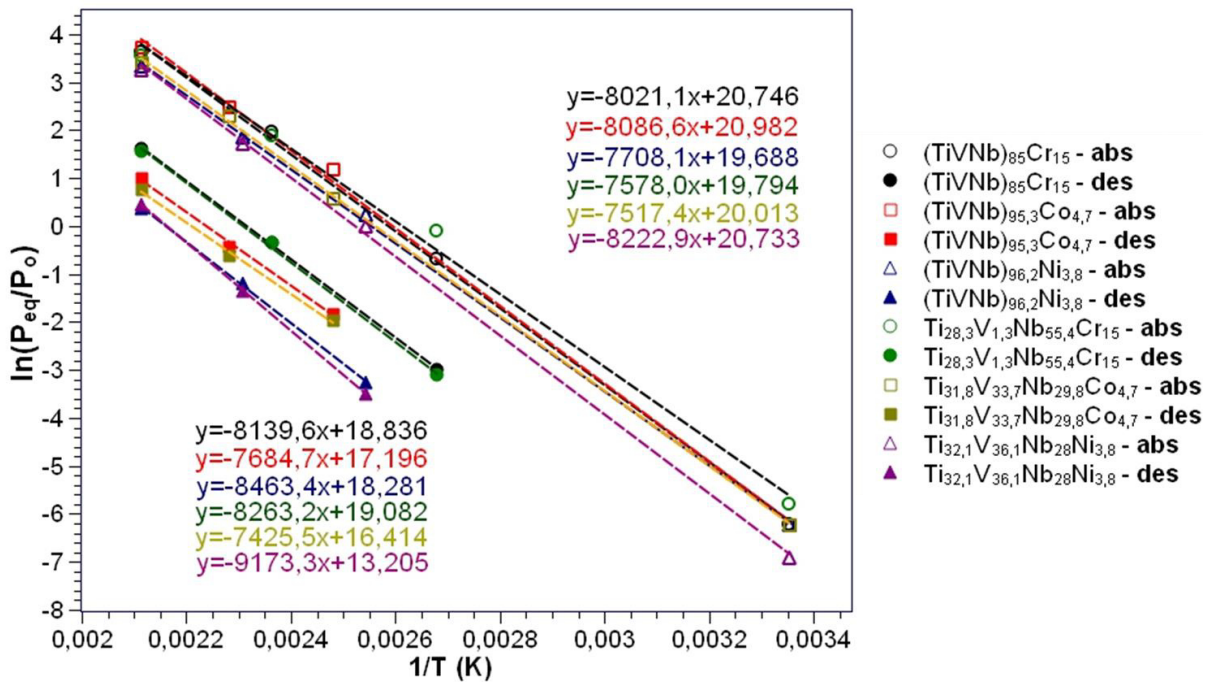


Figura 5.7 – Análises de Van't Hoff das seis ligas investigadas.

Tabela 5.3 – Entalpias e entropias de platôs determinadas via análises de Van't Hoff utilizando os dados das curvas PCIs em absorção e dessorção das ligas estudadas.

Liga	ΔH_{abs} (kJ/mol H ₂)	ΔH_{des} (kJ/mol H ₂)	ΔS_{abs} (J/K mol H ₂)	ΔS_{des} (J/K mol H ₂)
(TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅	- 67 ± 2	68 ± 1	- 172 ± 4	156 ± 3
(TiVNb) _{95.3} Co _{4.7}	- 67 ± 2	64 ± 3	- 174 ± 5	143 ± 7
(TiVNb) _{96.2} Ni _{3.8}	- 64 ± 1	70 ± 2	- 164 ± 3	152 ± 4
Ti _{28,3} V _{1,3} Nb _{55,4} Cr ₁₅	- 63 ± 3	69 ± 2	- 164 ± 8	159 ± 5
Ti _{31,8} V _{33,7} Nb _{29,8} Co _{4,7}	- 65 ± 1	62 ± 3	- 166 ± 3	136 ± 8
Ti _{32,1} V _{36,1} Nb ₂₈ Ni _{3,8}	- 68 ± 1	76 ± 1	- 172 ± 4	110 ± 1

O comportamento de ciclagem das ligas foi avaliado através de medidas da capacidade de absorção de hidrogênio em função do número de ciclos de absorção/dessorção como exibido na Figura 5.8. É importante enfatizar que as medidas de absorção foram realizadas a temperatura ambiente com pressões de equilíbrio entre 20 e 30 bar enquanto que as medidas de dessorção foram

realizadas a 390 °C aplicando vácuo dinâmico durante 12 horas. Pequenas reduções na capacidade de armazenamento foram observadas nas ligas após os experimentos de ciclagem. Após 20 ciclos, as ligas apresentaram capacidades de armazenagem de 10 a 15% inferiores em relação a suas capacidades de armazenagem iniciais. Essas reduções podem ser causadas pelo aumento de defeitos cristalinos como discordâncias, contornos de grão/superfícies e aumento na concentração de tensões internas do material, como discutido na seção 3.2. As ligas contendo Cr apresentaram um comportamento de redução contínua na capacidade de armazenagem. Esse comportamento também é relatado para outras ligas CCC do sistema Ti-V-Nb-Cr (TiVCr e TiNbCr) e é frequentemente associado à fatores como segregação de elementos formando fases secundárias ou processo de hidrogenação incompleto [55,90,91]. Todavia, em termos de capacidade após ciclagem, o desempenho das seis ligas supera o relatado para outras ligas CCC binárias/ternárias e ligas multicomponentes [55,58,90–95].

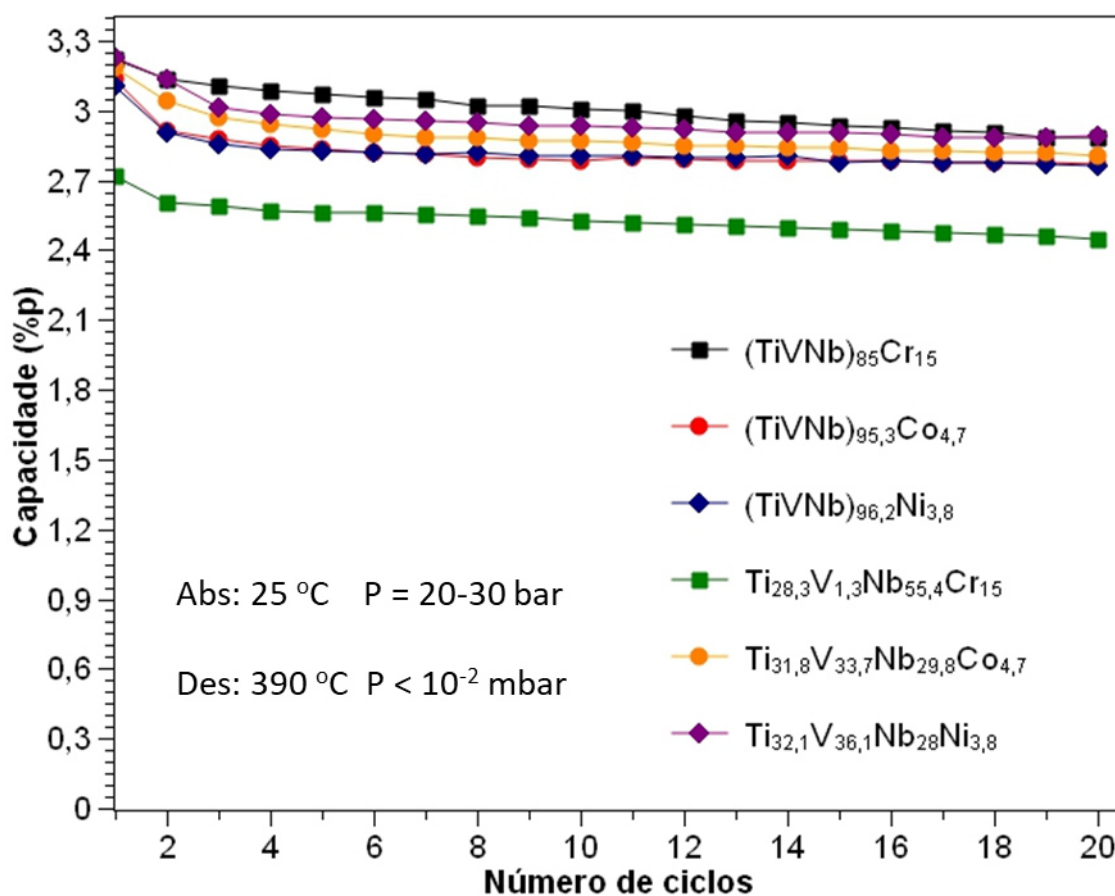


Figura 5.8 – Capacidade de absorção de hidrogênio (%p) em função do número de ciclos de absorção/dessorção.

Amostras de cada liga foram caracterizadas por DRX após o primeiro e o vigésimo ciclos de absorção e dessorção como apresentado na Figura 5.9. Os valores dos parâmetros de rede das fases identificadas nas amostras estão listados na Tabela 5.1. Os refinamentos de Rietveld estão disponíveis nas Figuras S3, S4 e S5 do Apêndice A. As seis ligas exibiram pequenas mudanças nos parâmetros de rede das estruturas CCC e CFC após ciclagem. Essas diferenças podem estar relacionadas a retenção de uma quantidade de hidrogênio absorvida, segregação de elementos/precipitação de fases secundárias devido a temperatura de dessorção relativamente elevada e/ou reações de hidrogenação, assim como ao aumento da concentração de defeitos e de tensões internas na estrutura dessas ligas. Nesse contexto, é importante destacar o alargamento dos picos nos padrões de difração após 20 ciclos de absorção/dessorção. Essa característica é frequentemente relacionada a diminuição do tamanho de cristalitos, aumento de defeitos cristalinos e aumento da deformação da rede ocorridos durante ciclagem [52,54,57,93]. Outra característica importante é a presença de uma fase minoritária CCC na amostra hidrogenada da liga $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$ após 20 ciclos (Figura 5.9 (a)). Essa fase apresentou parâmetro de rede substancialmente superior em relação ao parâmetro de rede da fase CCC da amostra como fundida ($a_{\text{BCC}} = 3,281 \text{ \AA}$ e $a_{\text{BCC}} = 3,164 \text{ \AA}$ respectivamente). Curiosamente, após o vigésimo ciclo de dessorção, essa fase CCC com parâmetro de rede superior não foi mais observada na mesma amostra. Logo, as evidências sugerem que esta fase corresponda a um hidreto intermediário CCC. A presença de hidreto intermediário nessa liga é consistente com a sequência de hidrogenação reportada para outras ligas do sistema TiVNbCr, como discutido na seção 3.3. Essa característica também indica que o processo de ciclagem pode afetar a reação de transformação do hidreto intermediário CCC para hidreto CFC, conseqüentemente gerando um processo de hidrogenação incompleta.

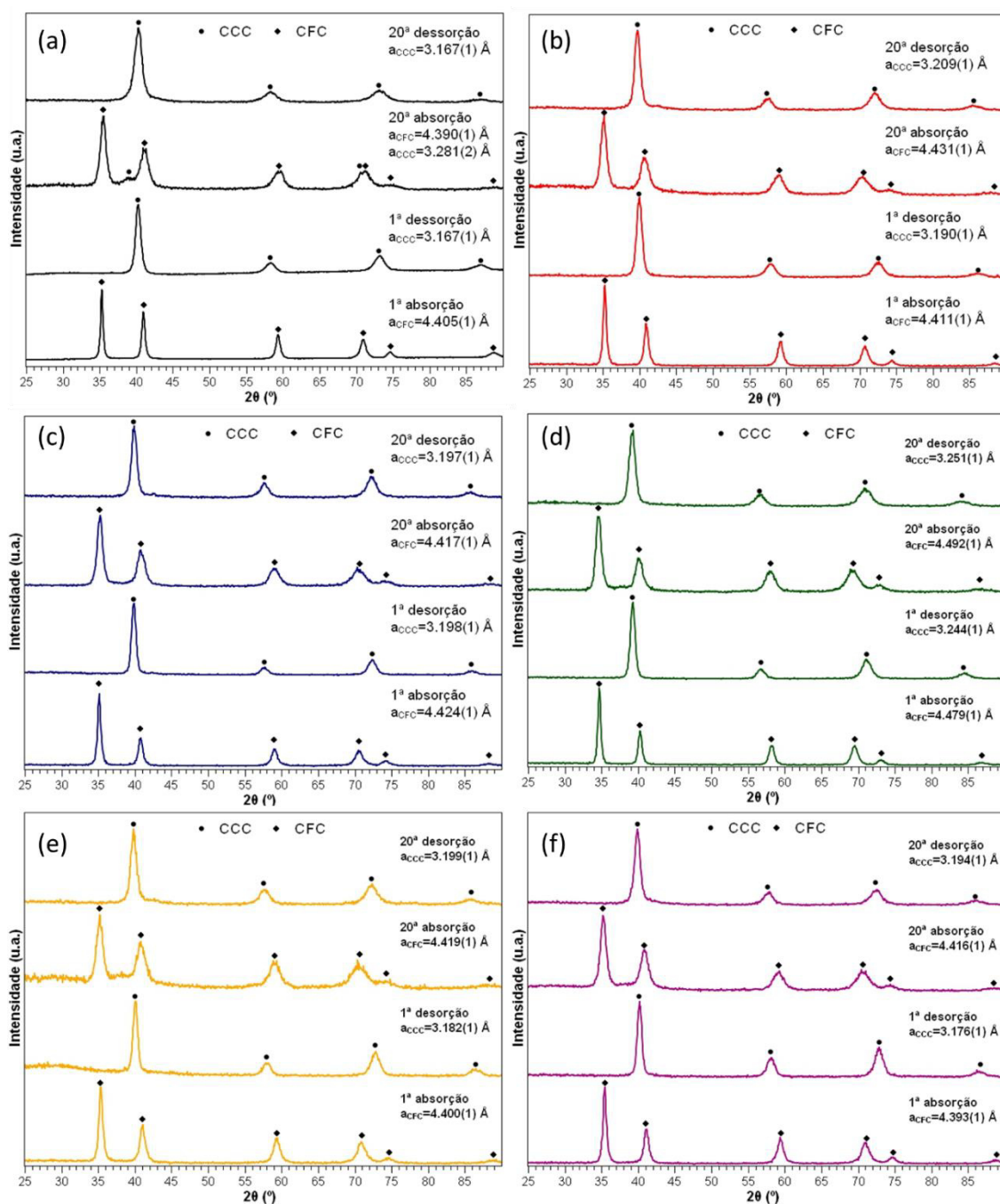


Figura 5.9 – DRX de amostras das ligas (a) $(TiV Nb)_{85}Cr_{15}$, (b) $(TiV Nb)_{95,3}Co_{4,7}$, (c) $(TiV Nb)_{96,2}Ni_{3,8}$, (d) $Ti_{28,3}V_{1,3}Nb_{55,4}Cr_{15}$, (e) $Ti_{31,8}V_{33,7}Nb_{29,8}Co_{4,7}$ e (f) $Ti_{32,1}V_{36,1}Nb_{28}Ni_{3,8}$ após 1 e 20 ciclos de absorção/dessorção.

O efeito da ciclagem no comportamento de dessorção das ligas foi investigado através de medidas de TDS em amostras hidrogenadas após o

primeiro e vigésimo ciclo de absorção. A Figura 5.10 mostra o comportamento das curvas de dessorção de cada amostra analisada e a Tabela 5.4 exibe as respectivas temperaturas de início de dessorção. As curvas de dessorção das amostras submetidas a um ciclo de absorção exibiram múltiplos eventos de dessorção em largas faixas de temperatura. Por exemplo, o hidreto da liga $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$ apresentou níveis de dessorção de 50 °C a 400 °C. O hidreto $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}\text{H}_x$ também apresentou a menor temperatura de início de dessorção entre os seis hidretos (50 °C). Além disso deve-se notar que os hidretos de cada liga apresentaram temperaturas de início e faixas de dessorção variadas, indicando que o comportamento de dessorção foi afetado pela substituição de Cr, Co e Ni e as diferentes proporções de cada elemento nas ligas, não apenas pelos parâmetros VEC e δ . Com relação às medidas após ciclagem, os perfis das curvas de dessorção dos hidretos apresentaram mudanças semelhantes entre si: a presença de dois picos distintos de dessorção e um deslocamento da temperatura de início de dessorção para valores mais altos. As temperaturas de início de dessorção de cada hidreto após 20 ciclos também estão listadas na Tabela 5.4. É importante ressaltar que o aumento das temperaturas de início e as variações na faixa de temperaturas de dessorção podem estar associadas às mudanças microestruturais (aumento dos defeitos cristalinos) durante a ciclagem.

Em relação ao processo de dessorção em duas etapas que se torna mais claro após a ciclagem, Nygard et al. [34] também relataram perfis de dessorção semelhantes para uma série de ligas multicomponentes, incluindo as ligas equimolares TiVNb/TiVNbCr e sugeriram que o primeiro evento de dessorção corresponderia à decomposição do hidreto CFC e o segundo evento corresponderia à decomposição do hidreto intermediário. Com base no processo de hidrogenação em duas etapas observado nas medidas de PCI, na fase intermediária de hidreto detectada por DRX e nos perfis de dessorção da Figura 5.10 consideramos que essa hipótese também é consistente para as ligas $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$. Todavia, a discussão sobre a sequência de hidrogenação dessas ligas será aprofundada na seção 5.2.

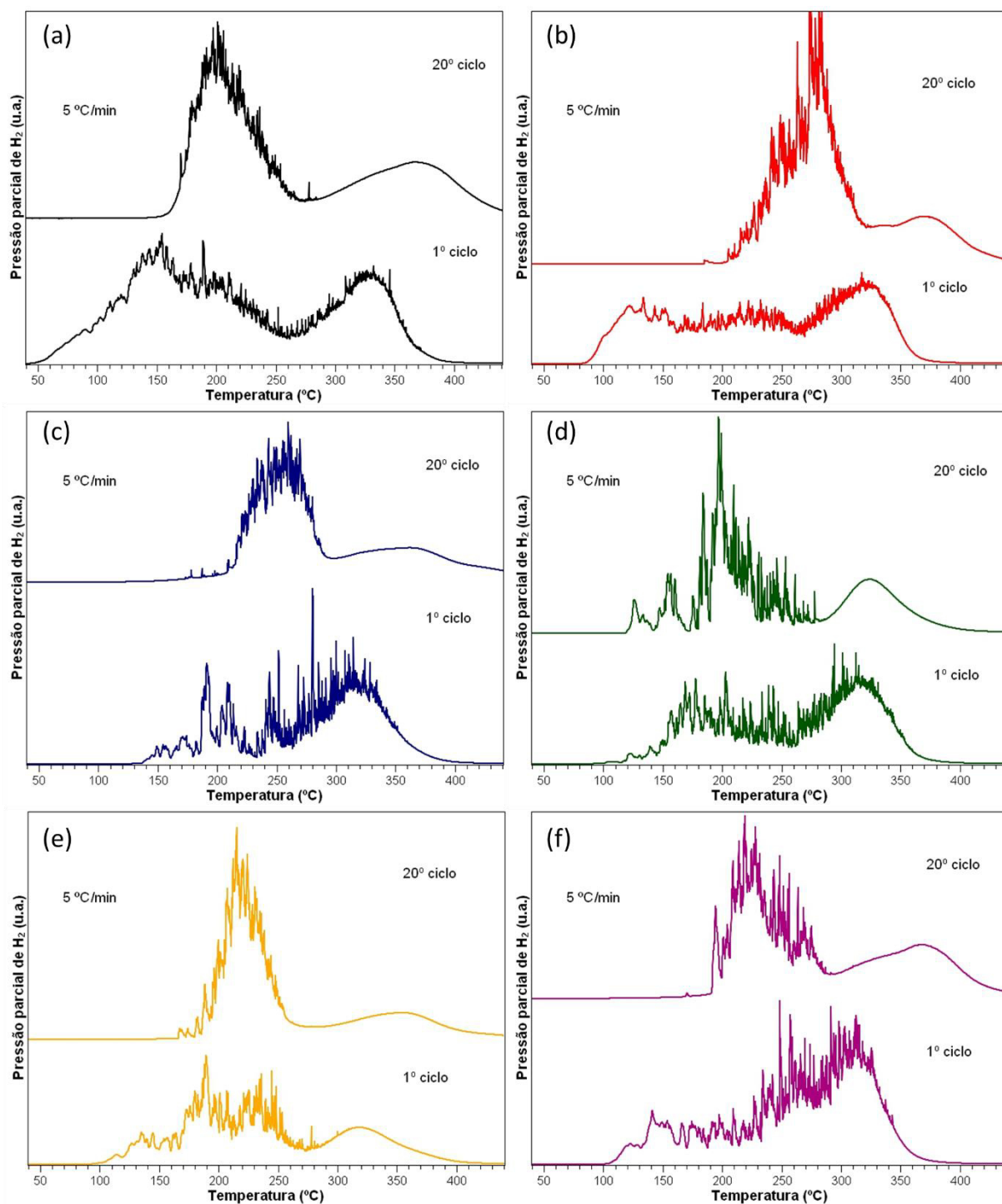


Figura 5.10 – Curvas de TDS de amostras das ligas (a) $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, (b) $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, (c) $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, (d) $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, (e) $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e (f) $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$ hidrogenadas após 1 e 20 ciclos de absorção.

Tabela 5.4 – Temperaturas de início de dessorção (T_{onset}) de amostras hidrogenadas após 1 e 20 ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio.

Liga	T_{onset} (°C) 1º ciclo	T_{onset} 20º ciclo
(TiVNb)₈₅Cr₁₅	50	163
(TiVNb)_{95.3}Co_{4.7}	89	210
(TiVNb)_{96.2}Ni_{3.8}	136	210
Ti_{28,3}V_{1,3}Nb_{55,4}Cr₁₅	112	125
Ti_{31,8}V_{33,7}Nb_{29,8}Co_{4,7}	98	183
Ti_{32,1}V_{36,1}Nb₂₈Ni_{3,8}	105	191

Em suma, deve ser enfatizado alguns avanços obtidos via este estudo: A correlação de parâmetros VEC com propriedades de armazenamento de hidrogênio proposta por Nygard et al. [34], parece ser consistente para algumas propriedades específicas investigadas neste trabalho. Por exemplo, as seis ligas apresentaram propriedades similares quanto as propriedades termodinâmicas para a formação de hidretos. Por outro lado, nenhuma correlação das propriedades de armazenagem estudadas foi obtida com relação ao parâmetro δ . As diferenças no comportamento de dessorção/ciclagem sugerem que outros parâmetros além do VEC e δ devem ser levados em consideração para uma descrição completa e eficiente das propriedades de armazenamento de hidrogênio em ligas multicomponentes. Mudanças microestruturais, influência da composição química, concentração de tensão e defeitos induzidos durante o processo de hidrogenação são fatores que parecem afetar as propriedades de dessorção/ciclagem de hidretos de ligas multicomponentes. Também deve ser destacado que foi possível obter uma liga do sistema Ti-V-Nb-Cr com mais de 50 %at. de Nb com propriedades similares a liga (TiVNb)₈₅Cr₁₅. Isso demonstra a versatilidade composicional dessas ligas e do sistema Ti-V-Nb-Cr.

5.2 Compreensão da sequência de hidrogenação das ligas do sistema Ti-V-Nb-M

As reações de absorção/dessorção das seis ligas investigadas na seção 5.1 serão exploradas nesta seção. A Figura 5.11 exibe os PCIs das ligas a temperatura ambiente indicando os níveis intermediários de hidrogenação que foram obtidos para cada liga com intuito de avaliar suas sequências de hidrogenação. Todos os PCIs apresentaram platôs de absorção com pressões de equilíbrio inferiores à 0,1 bar, garantindo que os hidretos formados nas condições intermediárias de hidrogenação apresentassem estabilidade suficiente para as subseqüentes etapas de caracterização. Dados das amostras parcialmente hidrogenadas foram comparados com os dados obtidos das amostras como fundidas e das amostras completamente hidrogenadas. A Figura 5.12 apresenta os padrões de DRX relativos aos diferentes níveis de hidrogenação comparados com os padrões de DRX das ligas como fundidas. Os parâmetros de rede e as concentrações das fases determinados por refinamentos de Rietveld estão listados nas Tabelas 5.5 e 5.6, respectivamente. Os refinamentos de Rietveld estão disponíveis nas Figuras S6, S7 e S8 do Apêndice. Os padrões de DRX das amostras hidrogenadas entre 0,5 e 0,9 H/M indicam a formação de hidretos intermediários CCC a partir das fases iniciais CCC das ligas como fundidas. Por exemplo, a amostra hidrogenada com 0,85 H/M da liga $Ti_{31,8}V_{33,7}Nb_{29,8}Co_{4,7}$ apresenta claramente a presença de duas fases CCC. Em outros casos, como os das amostras hidrogenadas com 0,5 H/M das ligas $(TiVNb)_{85}Cr_{15}$ e $(TiVNb)_{96,2}Ni_{3,8}$, a coexistência de duas fases CCC resultou na sobreposição dos picos de difração, dificultando a identificação das fases. A coexistência de duas fases CCC com parâmetros de rede distintos sugere concentrações de H diferente nas fases. Nessas condições, as fases CCC com menores concentrações de hidrogênio são associadas as fases que absorvem o hidrogênio apenas via solução sólida (que iremos referir neste trabalho como fase de solução sólida ou CCC1) enquanto as fases com maiores teores de H são associadas as fases de hidretos (que iremos referir neste trabalho como hidretos intermediários ou CCC2) que se formam devido a hiatos de

miscibilidade. Essas características já foram reportadas em ligas CCC do sistema Ti-Cr-V-Mn [96,97]. Nas ligas $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$ a formação de hidretos intermediários não é clara, mas assim como outros autores [50,67], sugerimos que os aumentos substanciais dos parâmetros de rede nas amostras hidrogenadas até 0,9 H/M trazem evidências da formação de hidretos intermediários nessas ligas. Continuando a sequência de hidrogenação, amostras com concentrações de 1,5-1,6 H/M apresentaram a coexistência de fases CCC2 e CFC, ou seja, um equilíbrio entre os dois tipos de hidretos. Por fim, ao hidrogenar completamente as ligas, obteve-se os hidretos com estruturas CFC. Assim, com base nessas evidências sugerimos que as sequências de hidrogenação das ligas multicomponentes $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$ seguem as reações: Liga CCC → solução sólida CCC1 → hidreto intermediário CCC2 → hidreto CFC.

De forma complementar, investigamos a sequência de dessorção dos hidretos das ligas $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$ utilizando medidas de TDS como exibido na Figura 5.13. As temperaturas de início de dessorção (T_{onset}) de cada hidreto estão disponíveis na Tabela 5.7. Observa-se que as amostras de hidretos com concentração de hidrogênio inferior a 0,9 H/M apresentam picos de dessorção em temperaturas superiores a 250 °C. Isso demonstra a elevada estabilidade dos hidretos intermediários. Adicionalmente é importante notar, que em alguns casos, o pico de dessorção exibe um aspecto mais “alongado” indicando a sobreposição de dois eventos com temperaturas de dessorção próximas. Essa característica é mais evidente nas amostras de $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$ e $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ hidrogenadas com níveis de 0,85-0,9 H/M como pode ser notado nas Figuras 5.13 (c) e (e). A sobreposição de picos de dessorção para essas amostras pode estar relacionada aos processos de dessorção do hidreto CCC2 e da fase que absorve via solução sólida CCC1. Entretanto, essa correlação não é clara e precisa de investigações mais aprofundadas. Com relação as amostras com concentração de hidrogênio entre

1,5 e 2 H/M, as curvas de TDS apresentam múltiplos picos de dessorção, sendo que o início do processo de dessorção apresenta eventos irregulares de dessorção. Considerando que essas amostras contêm hidretos CFC e CCC e que os picos irregulares ocorrem, em sua maioria, no processo inicial de dessorção, associamos esses eventos a dessorção dos hidretos CFC. Essa afirmação também se baseia na ausência de eventos de dessorção irregulares nas amostras com 0,5-0,9 H/M que não contêm hidretos CFC. Estes resultados combinados com as evidências discutidas na seção 5.1.2 permitem inferir que o processo de dessorção dos hidretos das ligas $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$ segue as reações: Hidreto CFC \rightarrow hidreto intermediário CCC2 \rightarrow solução sólida CCC1 \rightarrow Liga CCC sem H.

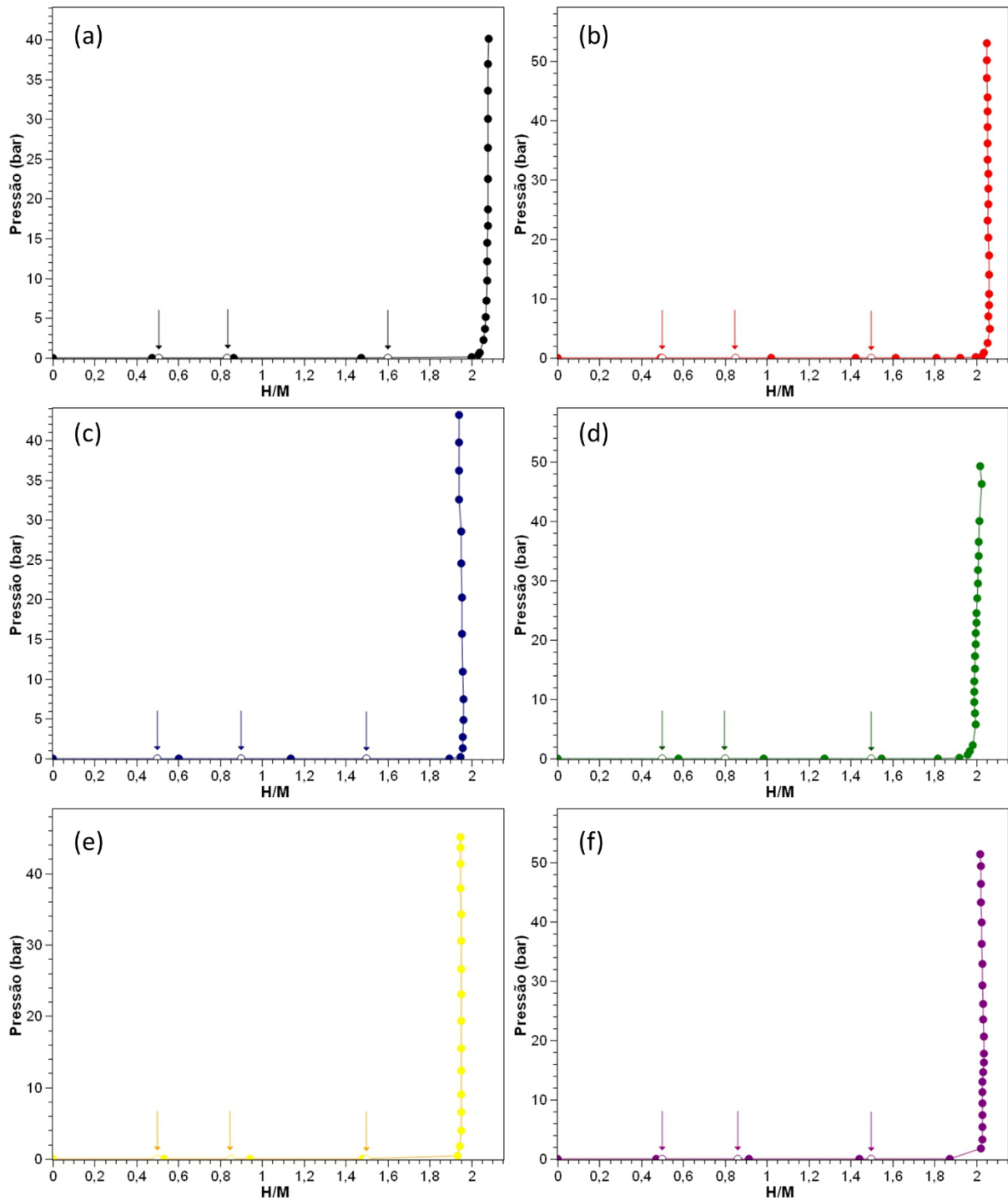


Figura 5.11 – PCIs a temperatura ambiente indicando os níveis de hidrogênio absorvido nas amostras parcialmente hidrogenadas das ligas (a) $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, (b) $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, (c) $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, (d) $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, (e) $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e (f) $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$.

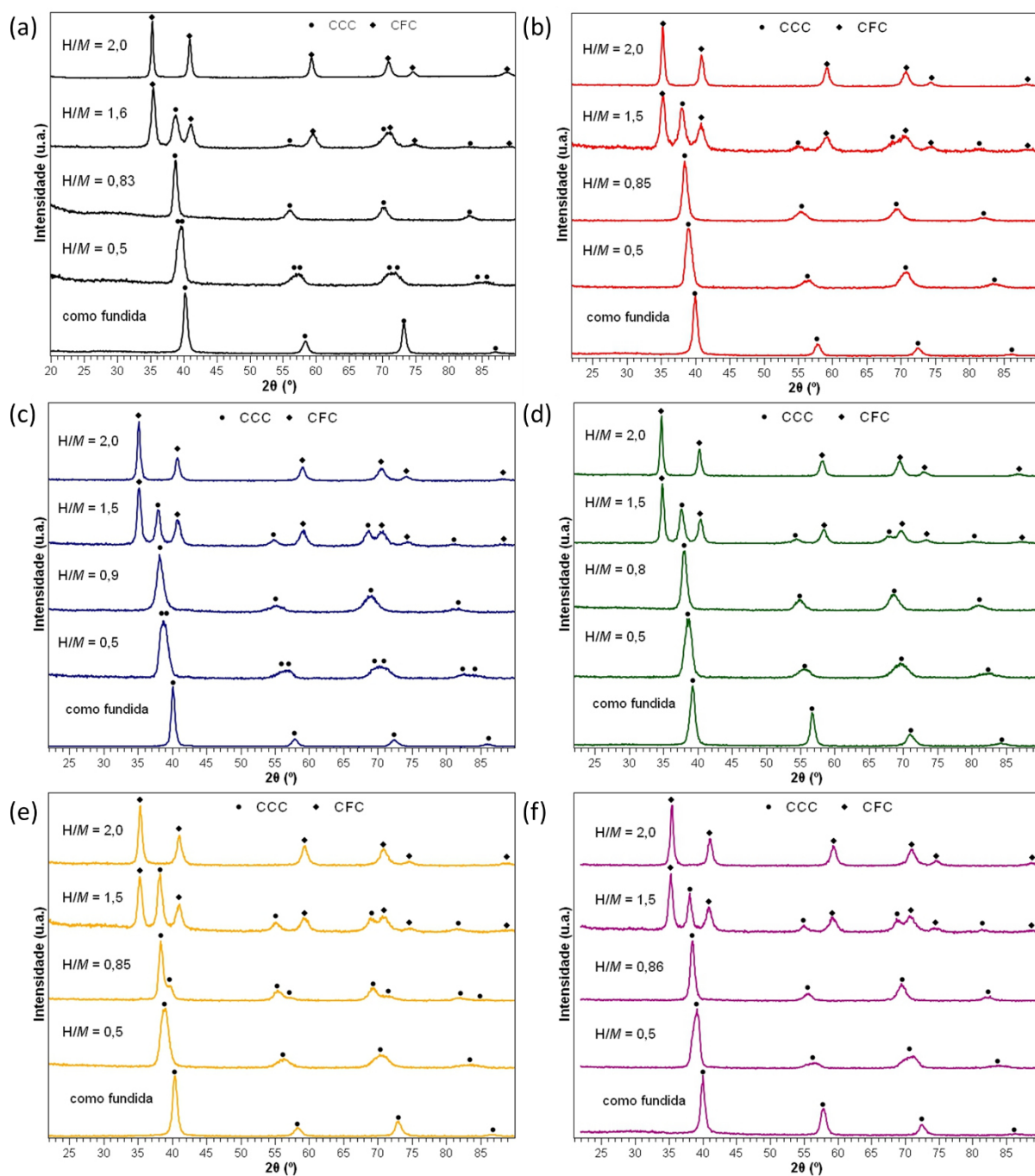


Figura 5.12 – DRX de amostras parcialmente e completamente hidrogenadas das ligas (a) $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, (b) $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, (c) $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, (d) $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, (e) $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e (f) $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$.

Tabela 5.5 – Parâmetros de rede obtidos via DRX das amostras relativas ao estudo da sequência de hidrogenação das ligas (TiVNb)₈₅Cr₁₅, (TiVNb)_{95,3}Co_{4,7}, (TiVNb)_{96,2}Ni_{3,8}, Ti_{28,3}V_{1,3}Nb_{55,4}Cr₁₅, Ti_{31,8}V_{33,7}Nb_{29,8}Co_{4,7} e Ti_{32,1}V_{36,1}Nb₂₈Ni_{3,8}.

Liga	Fundida	0,5 H/M		0,8-0,9 H/M		1,5-1,6 H/M		2 H/M
	a _{CCC} (Å)	a _{CCC1} (Å)	a _{CCC2} (Å)	a _{CCC1} (Å)	a _{CCC2} (Å)	a _{CCC2} (Å)	a _{CFC} (Å)	a _{CFC} (Å)
(TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅	3,164(1)	3,201(1)	3,246(1)	-----	3,282(1)	3,280(1)	4,390(1)	4,405(1)
(TiVNb) _{95,3} Co _{4,7}	3,188(1)	-----	3,261(1)	-----	3,310(1)	3,339(1)	4,415(1)	4,411(1)
(TiVNb) _{96,2} Ni _{3,8}	3,191(1)	3,251(1)	3,307(1)	-----	3,329(1)	3,348(1)	4,419(1)	4,424(1)
Ti _{28,3} V _{1,3} Nb _{55,4} Cr ₁₅	3,244(1)	-----	3,300(1)	-----	3,344(1)	3,375(1)	4,462(1)	4,479(1)
Ti _{31,8} V _{33,7} Nb _{29,8} Co _{4,7}	3,163(1)	-----	3,272(1)	3,227(1)	3,318(1)	3,327(1)	4,403(1)	4,400(1)
Ti _{32,1} V _{36,1} Nb ₂₈ Ni _{3,8}	3,185(1)	-----	3,264(1)	-----	3,308(1)	3,338(1)	4,408(1)	4,393(1)

Tabela 5.6 – Concentração de fases obtidas via DRX das amostras relativas ao estudo da sequência de hidrogenação das ligas (TiVNb)₈₅Cr₁₅, (TiVNb)_{95,3}Co_{4,7}, (TiVNb)_{96,2}Ni_{3,8}, Ti_{28,3}V_{1,3}Nb_{55,4}Cr₁₅, Ti_{31,8}V_{33,7}Nb_{29,8}Co_{4,7} e Ti_{32,1}V_{36,1}Nb₂₈Ni_{3,8}.

Liga	fundida	0,5 H/M		0,8-0,9 H/M		1,5-1,6 H/M		2 H/M
	%CCC	%CCC1	%CCC2	%CCC1	%CCC2	%CCC2	%CFC	%CFC
(TiVNb) ₈₅ Cr ₁₅	100	49	51	-----	100	38	62	100
(TiVNb) _{95,3} Co _{4,7}	100	-----	100	-----	100	41	59	100
(TiVNb) _{96,2} Ni _{3,8}	100	56	44	-----	100	37	63	100
Ti _{28,3} V _{1,3} Nb _{55,4} Cr ₁₅	100	-----	100	-----	100	41	59	100
Ti _{31,8} V _{33,7} Nb _{29,8} Co _{4,7}	100	-----	100	25	75	47	53	100
Ti _{32,1} V _{36,1} Nb ₂₈ Ni _{3,8}	100	-----	100	-----	100	36	64	100

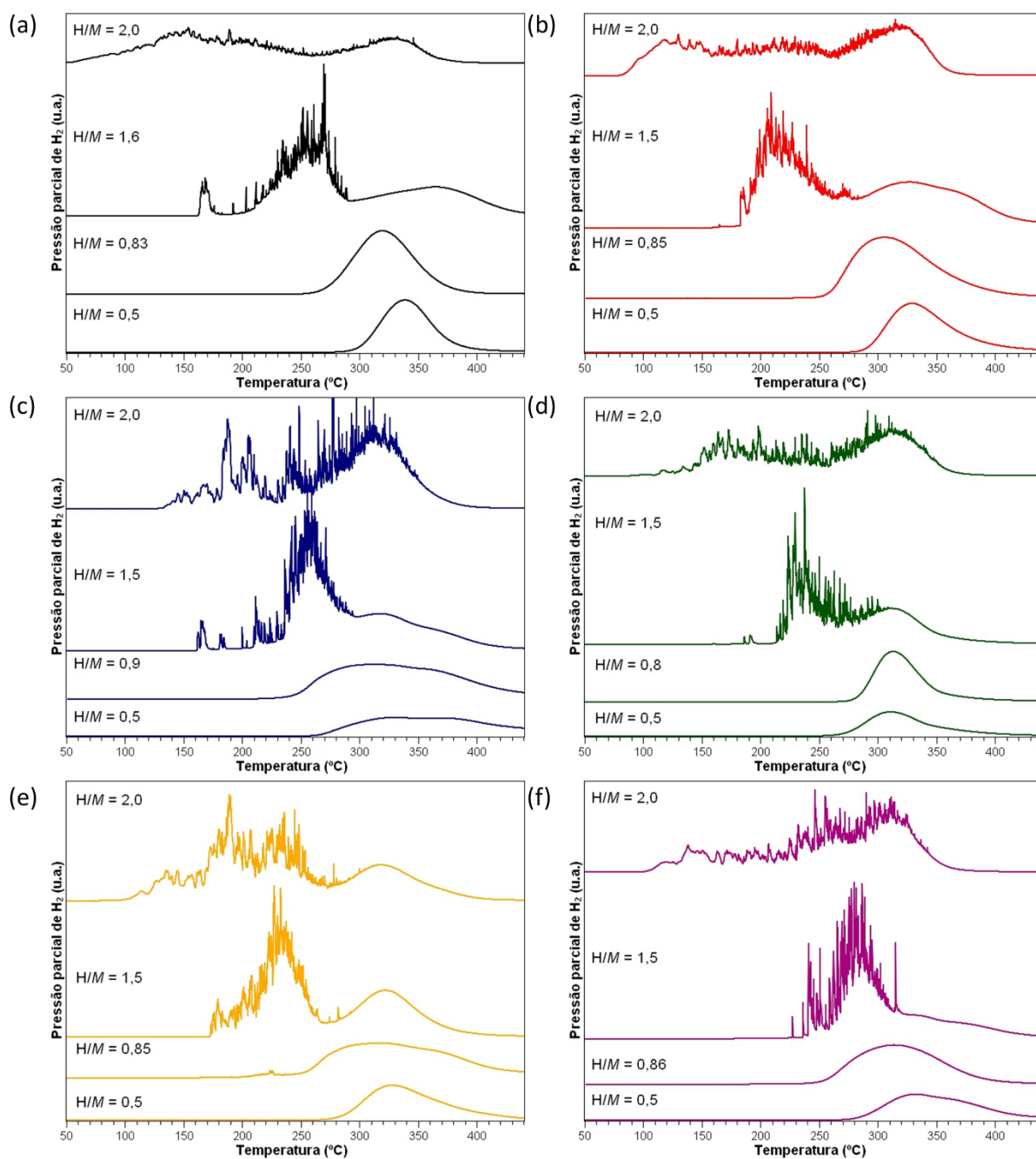


Figura 5.13 – Curvas de TDS de amostras parcialmente e completamente hidrogenadas das ligas (a) $(TiVNb)_{85}Cr_{15}$, (b) $(TiVNb)_{95,3}Co_{4,7}$, (c) $(TiVNb)_{96,2}Ni_{3,8}$, (d) $Ti_{28,3}V_{1,3}Nb_{55,4}Cr_{15}$, (e) $Ti_{31,8}V_{33,7}Nb_{29,8}Co_{4,7}$ e (f) $Ti_{32,1}V_{36,1}Nb_{28}Ni_{3,8}$.

Tabela 5.7 – Temperaturas de início de desorção (T_{onset}) em °C de amostras parcialmente e completamente hidrogenadas das ligas $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$.

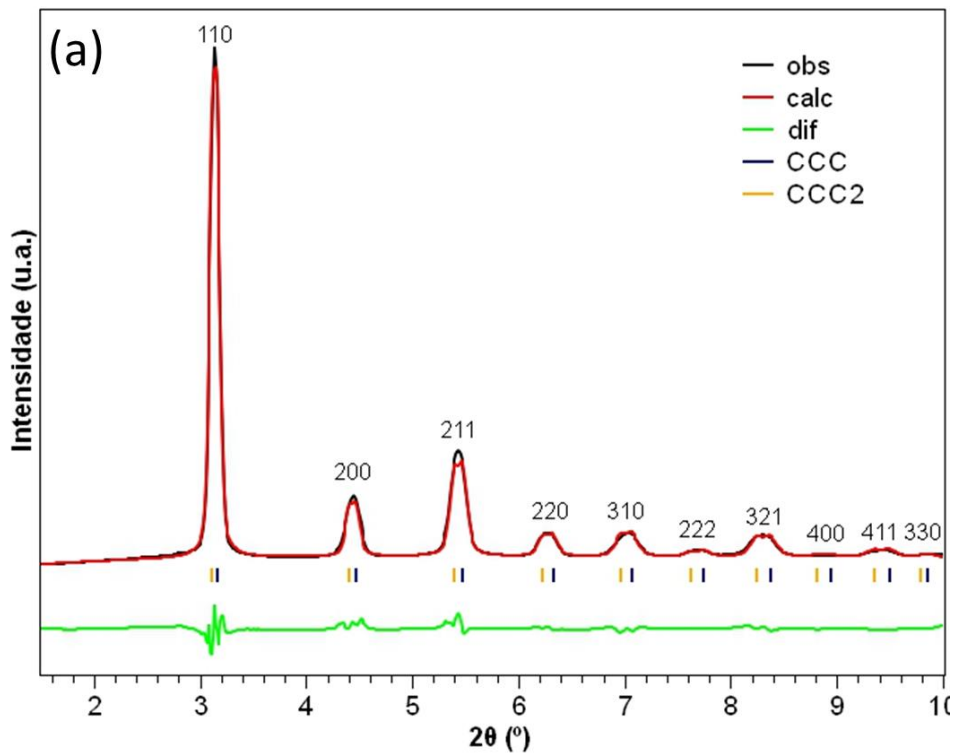
Liga	0,5 H/M	0,8-0,9 H/M	1,5-1,6 H/M	2 H/M
$(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$	299	269	160	50
$(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$	290	260	181	89
$(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$	259	247	215	136
$\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$	273	284	217	112
$\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$	280	260	185	98
$\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$	282	263	255	105

Para aprofundar as discussões sobre a sequência de hidrogenação das ligas estudadas, análises de DRX usando radiação sincrotron foram realizadas nas amostras hidrogenadas com 0,5, 1,6 e 2,0 H/M da liga $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$. A Figura 5.14 exibe os refinamentos de Rietveld correspondentes a essas análises. As concentrações de fases e os parâmetros de rede determinados estão listados na Tabela 5.8. As principais características observadas nesses experimentos são consistentes com as evidências verificadas via DRX usando radiação $\text{CuK}\alpha$: Picos de difração sobrepostos na amostra hidrogenada com 0,5 H/M indicando a coexistência das fases CCC1 e CCC2 (equilíbrio entre fase que absorve via solução sólida e hidreto intermediário); mistura de fases CCC2 e CFC na amostra hidrogenada com 1,6 H/M (equilíbrio entre os dois tipos de hidretos); e presença somente do hidreto CFC na amostra completamente hidrogenada. Com relação ao padrão de difração da amostra hidrogenada com 0,5 H/M, é importante mencionar que o ajuste dos dados experimentais com o padrão calculado considerando duas fases CCC mostrou excelente concordância. Essa concordância traz evidências adicionais à hipótese de um hiato de miscibilidade para a formação do hidreto intermediário CCC. A Figura 5.15 mostra em detalhes a separação e deconvolução dos picos de difração (222) relativos as fases CCC identificadas, suportando novamente a hipótese de um hiato de miscibilidade

para a formação do hidreto intermediário. Também é válido destacar que os valores de parâmetros de rede e concentrações de fases determinados via SRDRX para a amostra hidrogenada com 0,5 H/M são razoavelmente semelhantes aos encontrados pelo padrão de DRX via radiação $\text{CuK}\alpha$ (Tabela 5.8). Pequenos desvios são notados, mas consideramos que esses desvios estão relacionados as imprecisões do refinamento de Rietveld provenientes das análises/dados de DRX com radiação $\text{CuK}\alpha$, uma vez que o padrão de SRDRX apresenta melhor sinal de intensidade e ajuste de background permitindo um refinamento substancialmente mais preciso. Tendo em vista a determinação mais precisa das concentrações de fases e parâmetros de rede via SRDRX, estimamos as concentrações de hidrogênio nas fases CCC1 e CCC2 na amostra hidrogenada com 0,5 H/M. Para isso, consideramos a expansão de volume da célula unitária da fase CCC na amostra hidrogenada com 0,83 H/M ($3,678 \text{ \AA}^3$), com a qual estimamos o aumento de volume por átomo de hidrogênio como $2,216 \text{ \AA}^3$. A partir desse valor e dos dados de parâmetros de rede das fases CCC (obtidos via SRDRX) na amostra com 0,5 H/M, estimamos a concentração de hidrogênio das fases CCC1 e CCC2 em torno de 0,31 e 0,67 H/M. Multiplicando as frações de fase encontradas pelas concentrações estimadas, a absorção resultante é de 0,47 H/M, o que é consistente com a concentração de hidrogênio da amostra, ou seja, 0,5 H/M.

Os resultados de SRDRX da amostra com 1,6 H/M curiosamente mostraram uma redução substancial na concentração da fase CFC em comparação com os resultados observados via DRX com radiação $\text{CuK}\alpha$ (ver Tabela 5.8). Nesse contexto, é importante mencionar que os experimentos de SRDRX foram realizados 250 dias após os experimentos de DRX com radiação $\text{CuK}\alpha$. Isso indicou a possibilidade de dessorção espontânea da amostra hidrogenada até 1,6 H/M devido ao longo período de armazenagem. Para confirmar esta hipótese, testes de DRX com radiação $\text{CuK}\alpha$ foram realizados nas amostras hidrogenadas com 1,6 e 2 H/M após 390 dias dos experimentos iniciais. A Figura 5.16 (a) mostra a evolução das concentrações de fase na amostra hidrogenadas com 1,6 H/M ao longo do tempo, confirmando uma redução contínua da fase CFC. É válido destacar que a dessorção espontânea

é relatada em outras ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr [34,50,61]. No entanto, em nosso trabalho, a amostra hidrogenada completamente com 2 H/M não apresentou evidências de decomposição espontânea do hidreto CFC ao longo do tempo, como pode ser visto nas Figuras 5.14 (c) e 5.16 (b). As razões para o comportamento diferente em relação à decomposição do hidreto CFC nas amostras hidrogenadas com 1,6 e 2 H/M ainda não são claras e devem ser investigadas em trabalhos futuros.



Continua na próxima página

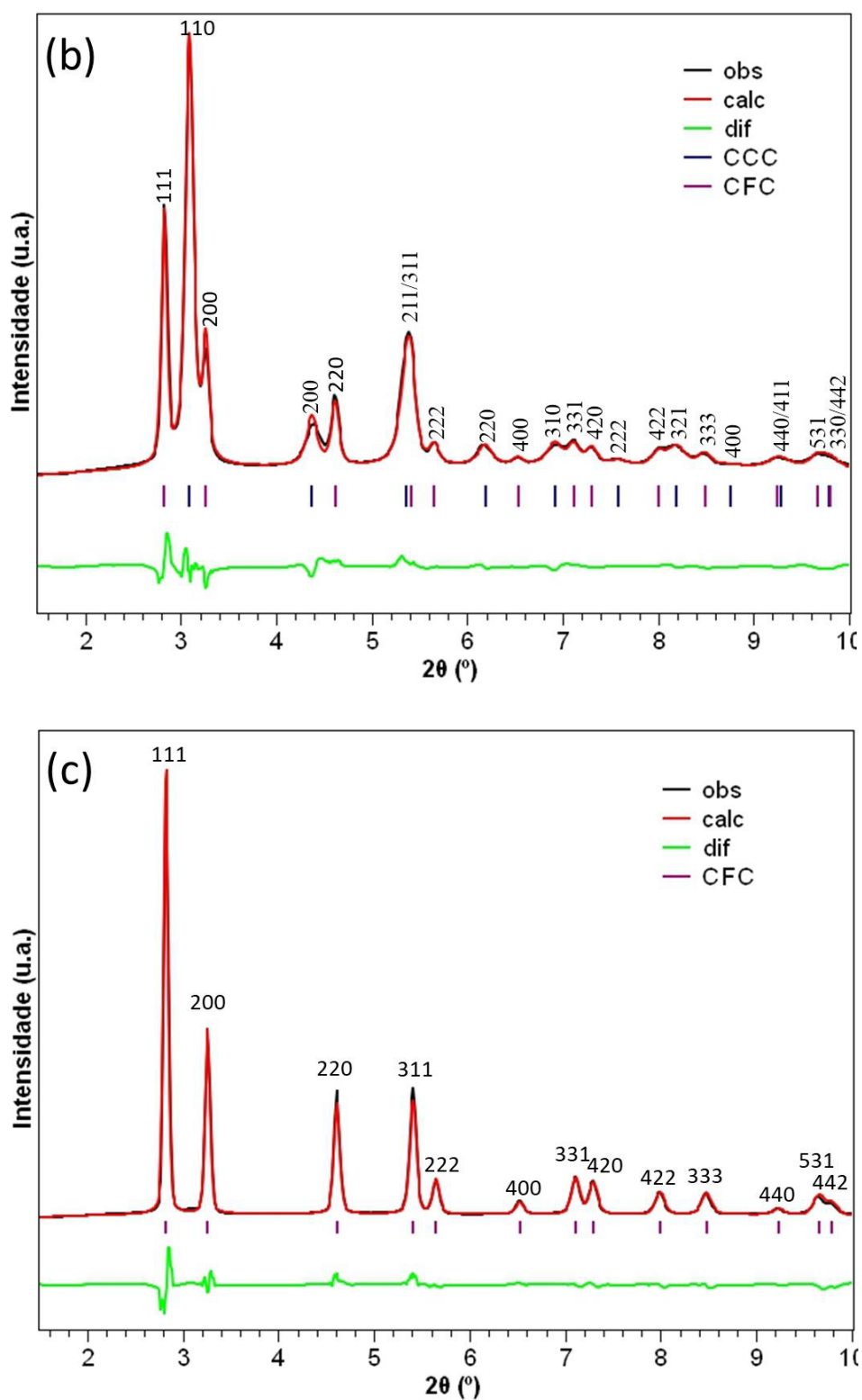


Figura 5.14 – SRDRX de amostras parcialmente hidrogenadas (a) 0,5 H/M (b) 1,6 H/M e completamente hidrogenadas (c) 2 H/M da liga $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$.

Tabela 5.8 – Parâmetros de rede e concentrações de fases obtidas por análises de DRX via radiação do Cu K α , SRDRX e de PDF de amostras como fundidas, parcialmente hidrogenadas e completamente hidrogenadas da liga (TiVNb)₈₅Cr₁₅.

	Como fundida	0,5 H/M		0,83 H/M	1,6 H/M		2 H/M
	a _{ccc} (Å)	a _{ccc1} (Å)	a _{ccc2} (Å)	a _{ccc2} (Å)	a _{ccc2} (Å)	a _{cfc} (Å)	a _{cfc} (Å)
DRX (CuK α)	3,164(1)	3,201(1)	3,246(1)	3,282(1)	3,280(1)	4,390(1)	4,405(1)
	100%	49%	51%	100%	38%	62%	100%
SRDRX	-----	3,210(1)	3,260(1)	-----	3,281(1)	4,397(1)	4,400(1)
		55%	45%		68%	32%	100%
PDF	-----	3,218(8)	3,267(12)	-----	3,284(3)	4,401(4)	4,405(1)
		67%	33%		62%	38%	100%

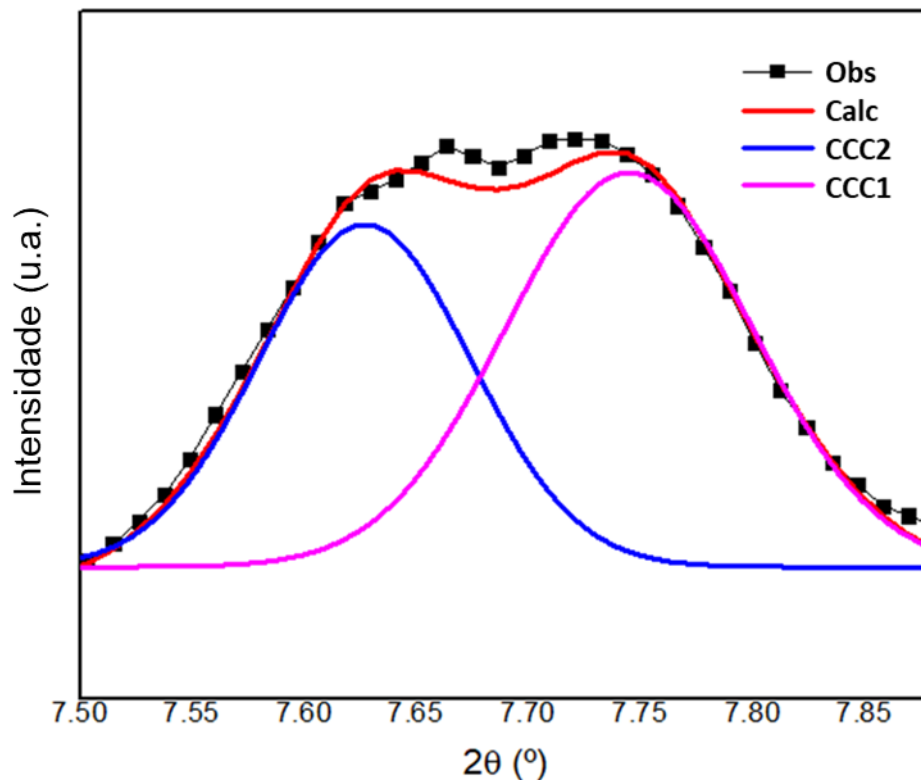


Figura 5.15 – Deconvolução dos picos de difração (222) do padrão de difração de SRDRX da amostra hidrogenada com 0,5 H/M.

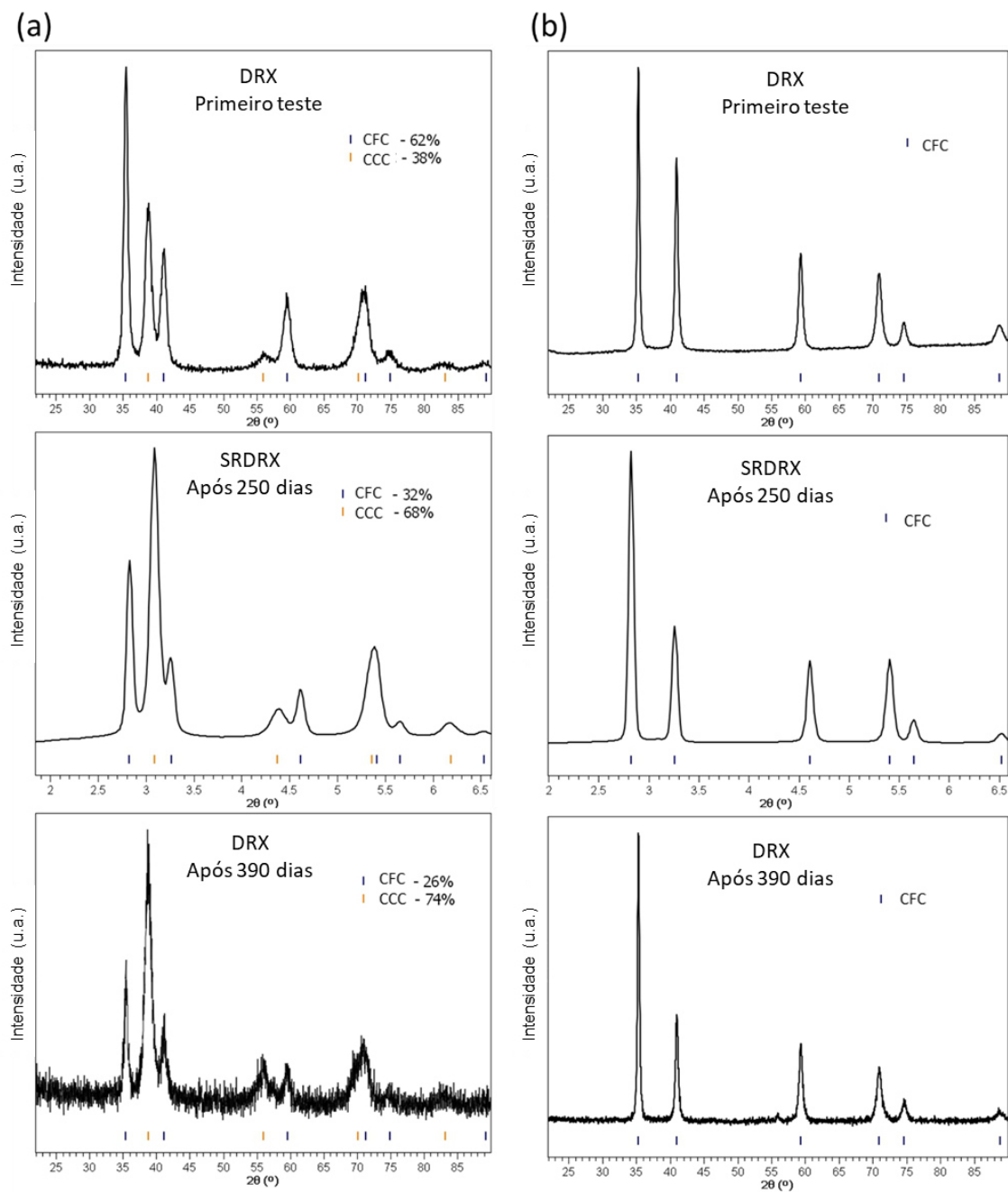


Figura 5.16 – Evolução das concentrações de fases dos hidretos CCC e CFC ao longo do tempo nas amostras de $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$ hidrogenadas com (a) 1,6 H/M e (b) 2 H/M.

Caracterizações de PDF dos hidretos da liga $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$ foram realizadas para investigar a estrutura local e média em diferentes estágios da hidrogenação. A Figura 5.17 (a) (b) e (c) mostra as análises de PDF das

amostras hidrogenadas com 0,5, 1,6 e 2 H/M. O ajuste dos dados da análise de PDF da amostra com 0,5 H/M é consistente com o perfil calculado a partir da coexistência de duas fases CCC. Neste caso, as fases CCC foram modeladas sem distorção cristalina, com distribuição atômica aleatória dos elementos metálicos nos sítios cristalográficos das estruturas CCC, ou seja, sem qualquer ordenação local. O bom ajuste entre os dados experimentais e o perfil calculado sugere que a estrutura média (região de alto R) e a estrutura local (faixa de baixo R) são razoavelmente bem descritas pela combinação de duas estruturas CCC com diferentes parâmetros de rede. Portanto, não há nenhuma evidência de ordenamento de curto alcance introduzido pela absorção de H até o nível de absorção de 0,5 H/M. As análises de PDF das amostras hidrogenadas com 1,6 e 2 H/M – como pode ser visto na Figura 5.17 (b) e (c) – também mostram boa concordância entre os dados experimentais e os perfis calculados usando modelos sem distorção cristalina e com distribuição atômica aleatória dos elementos metálicos nas estruturas médias e locais das fases CFC e CCC. Trabalhos realizados por outros autores utilizando análises de PDF, espalhamento de raios-X e espalhamento de nêutrons também sugerem ausência de ordenamento de curto alcance dos átomos metálicos para as ligas TiVNb, TiVZrNb e TiVZrNbHf [47,48]. Os parâmetros de rede e as concentrações de fase determinados pelas análises de PDF estão listados na Tabela 5.8. Embora pelas análises de PDF, uma quantidade ligeiramente maior da fase CCC1 tenha sido identificada na amostra hidrogenada com 0,5 H/M, a concordância dos valores dos parâmetros de rede e as concentrações de fase obtidas são bastante razoáveis quando comparadas aos dados das análises obtidos por SRDRX.

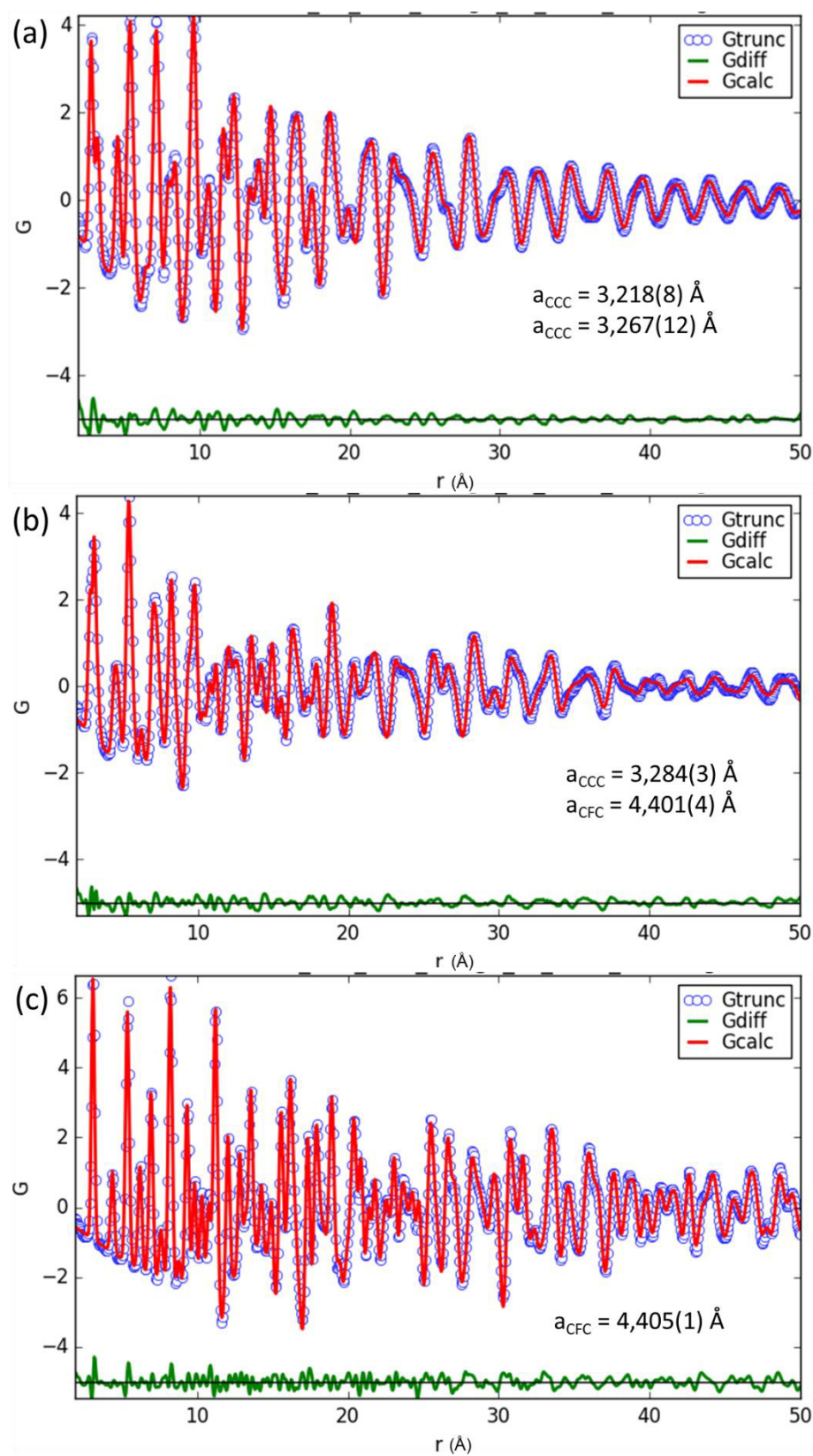


Figura 5.17 – Análises de PDF das amostras parcialmente hidrogenadas (a) 0,5 H/M (b) 1,6 H/M e completamente hidrogenadas (c) 2 H/M da liga $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$.

Para concluir o estudo da sequência de hidrogenação da liga $(\text{Ti/VNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em uma partícula de amostra hidrogenada com 0,5 H/M. As Figuras 5.18 (a)-(d) exibem imagens de campo claro, campo escuro e padrão de difração de elétrons em área selecionada. Essas imagens demonstram claramente que a amostra possui estrutura nanocristalina. O padrão de difração de elétrons em anel indica a presença de uma única fase CCC. Entretanto, é importante considerar, que devido aos parâmetros de rede similares e ao espalhamento inelástico do feixe de elétrons não era esperado observar/resolver dois anéis de difração correspondentes as duas fases CCC. Nesse contexto, a resolução obtida nos padrões de difração por DRX e SRDRX são mais confiáveis para identificar a coexistência das fases CCC em relação ao padrão de difração de elétrons. No entanto, modulações de contrastes observadas nas imagens de campo escuro adquiridas usando a reflexão (110) indicam características na escala nanométrica que podem estar relacionadas a coexistência de duas fases com parâmetros de rede diferentes. A Figura 5.18 (d) exhibe essas modulações de contrastes na forma de franjas delimitadas por alguns nanômetros. A combinação desses resultados com as demais análises realizadas (via DRX, SRDRX e PDF) demonstra fortes evidências do hiato de miscibilidade para a formação de um hidreto intermediário CCC nesta liga. Adicionalmente, a composição química da partícula analisada via MET-EDS demonstrou ser razoavelmente similar a composição nominal como pode ser visto na Tabela 5.9 e a partícula mostrou-se quimicamente homogênea como exibido na Figura 5.18 (e).

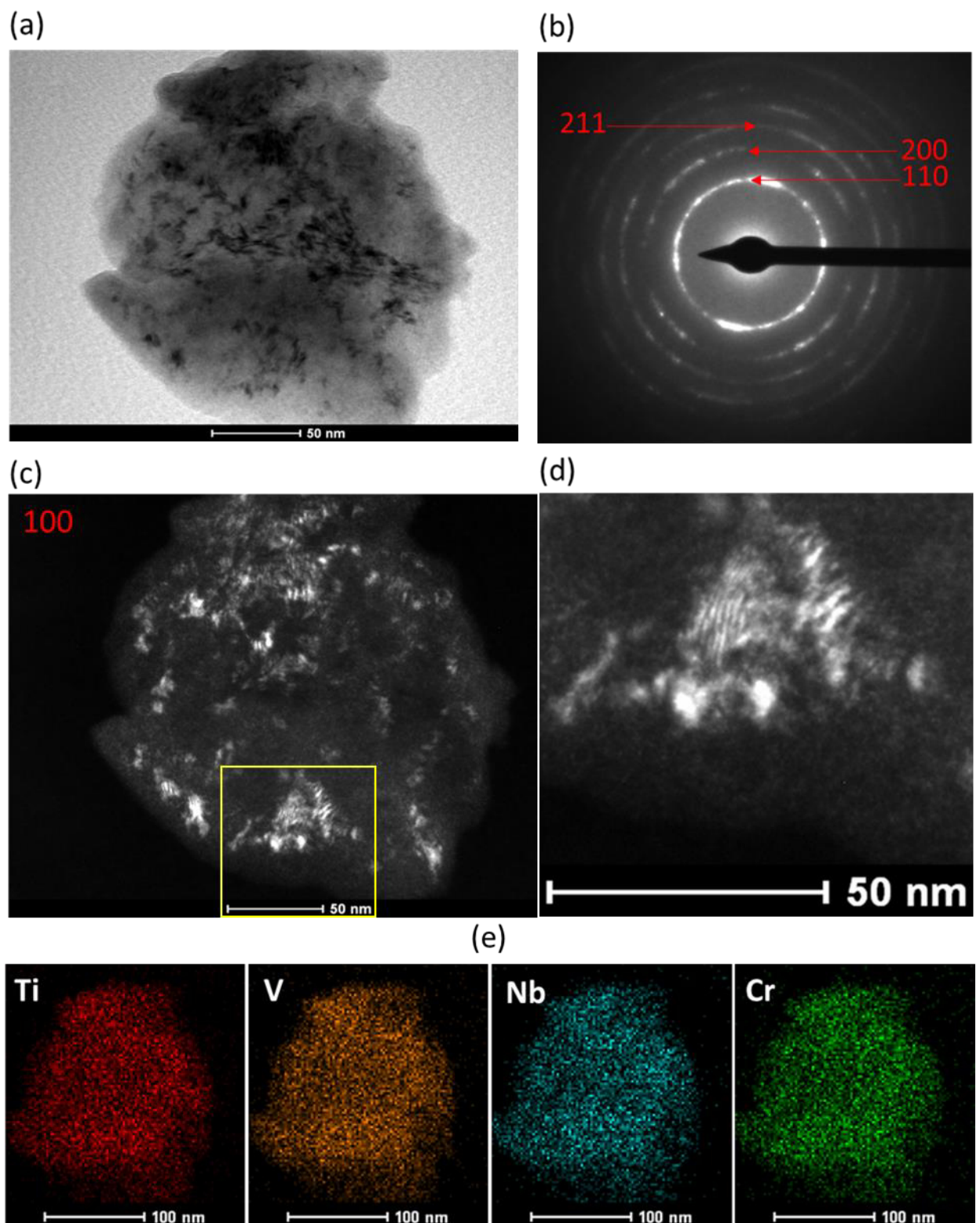


Figura 5.18 – Análises de MET da amostra parcialmente hidrogenada com 0,5 H/M da liga $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$ (a) imagem de campo claro (b) padrão de difração de

elétrons em área selecionada (c) imagem de campo escuro (d) região demarcada pelo retângulo amarelo (e) mapa de EDS.

Tabela 5.9 – Composição química via MET/EDS da partícula analisada da liga (TiVNb)₈₅Cr15 hidrogenada até 0,5 H/M.

	Ti	V	Nb	Cr
at. %	29,8	28,6	26,8	14,7

Em suma, o conjunto de evidências das variadas técnicas de caracterizações utilizadas corroboraram para a conclusão de que as ligas CCC do sistema TiVNbM (M=Cr, Co e Ni) apresentam sequência de hidrogenação e dessorção de hidrogênio com as seguintes reações: Liga CCC ↔ solução sólida CCC1 ↔ hidreto intermediário CCC2 ↔ hidreto CFC. Adicionalmente, este estudo trouxe indícios de que a formação do hidreto intermediário ocorre em escala nanométrica através de um hiato de miscibilidade de H. Também é importante observar como os resultados deste segundo tópico da tese corroboram com as observações relativas ao primeiro tópico da tese: i) a presença de dois platôs nas curvas PCIs que se relacionam a formação dos hidretos CCC e CFC; ii) a coexistência de hidretos CCC e CFC em amostras submetidas a ciclagem; e iii) a presença de dois picos claros de dessorção após ciclagem relacionados aos hidretos CCC e CFC. Por fim, é importante ressaltar os avanços obtidos através das caracterizações por SRDRX e PDF que mostraram evidências de estruturas desordenadas (em relação aos átomos metálicos) e com ausência de distorção da rede após hidrogenação em diferentes níveis de H/M. Essas evidências indicaram que a as estruturas média e local dos hidretos formados nos diferentes níveis de hidrogenação são similares.

5.3 Design de ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr com diferentes propriedades de armazenagem

Os resultados relativos ao design de ligas com diferentes propriedades de armazenagem foram divididos nas seguintes subseções: 1) Design das ligas baseado nas ferramentas de termodinâmica computacional; 2) Síntese das ligas e respectivas caracterizações estruturais; e 3) Avaliação de propriedades de armazenagem de hidrogênio.

5.3.1 Design das ligas via termodinâmica computacional

As Figuras 5.19 (a), (b) e (c) mostram os diagramas de estabilidade de fases obtidos via método CALPHAD para as ligas $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$, $Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$ e $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$. Os diagramas indicam que as três ligas solidificam com estruturas CCC e permanecem com essas estruturas por faixas consideráveis de temperaturas abaixo de suas temperaturas *solidus*. Adicionalmente, os diagramas sugerem a formação de fases Laves C15 via reações no estado sólido. Nesse contexto, consideramos que as três ligas apresentariam estruturas majoritárias CCC. Entretanto, baseado nos resultados observados na seção 5.1, também ponderamos que seria possível ocorrer a formação de fases Laves C15 durante solidificação das ligas (nos contornos de grão/regiões interdendríticas) devido a reações fora do equilíbrio associadas a partição de soluto. Paralelamente, em termos do design via modelo termodinâmico desenvolvido por Zepon et al. [30], a Figura 5.20 mostra os PCIs (calculados a temperatura ambiente) relativos as composições químicas nominais da Tabela 4.2. Os PCIs exibem a presença de um único platô de equilíbrio entre as fases CCC e os respectivos hidretos CFC, ou seja, o modelo indica a ausência de equilíbrio entre as fases CCC das ligas com fases de hidretos intermediários para as composições selecionadas. Strozi et al. [61] reportaram a ausência de platôs intermediários nas previsões de PCIs de ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr calculadas pelo mesmo modelo. Entretanto, os autores relatam que as medidas experimentais exibiram a presença de dois platôs (um relacionado a formação do hidreto CCC e um relacionado ao hidreto CFC).

Embora tal inconsistência tenha sido observada, os autores reportam que os valores de pressões de platôs calculados demonstraram excelente concordância com os valores medidos para as reações de equilíbrio entre os hidretos CCC e CFC. É possível que as previsões das pressões de platô para formação dos hidretos CFC não sejam afetadas devido à similaridade das estruturas CCC das ligas e os respectivos hidretos CCC. Logo, assumimos que os valores de pressões de platô calculados para a formação dos hidretos CFC não seriam afetados de forma considerável pela ausência da previsão de formação dos hidretos CCC.

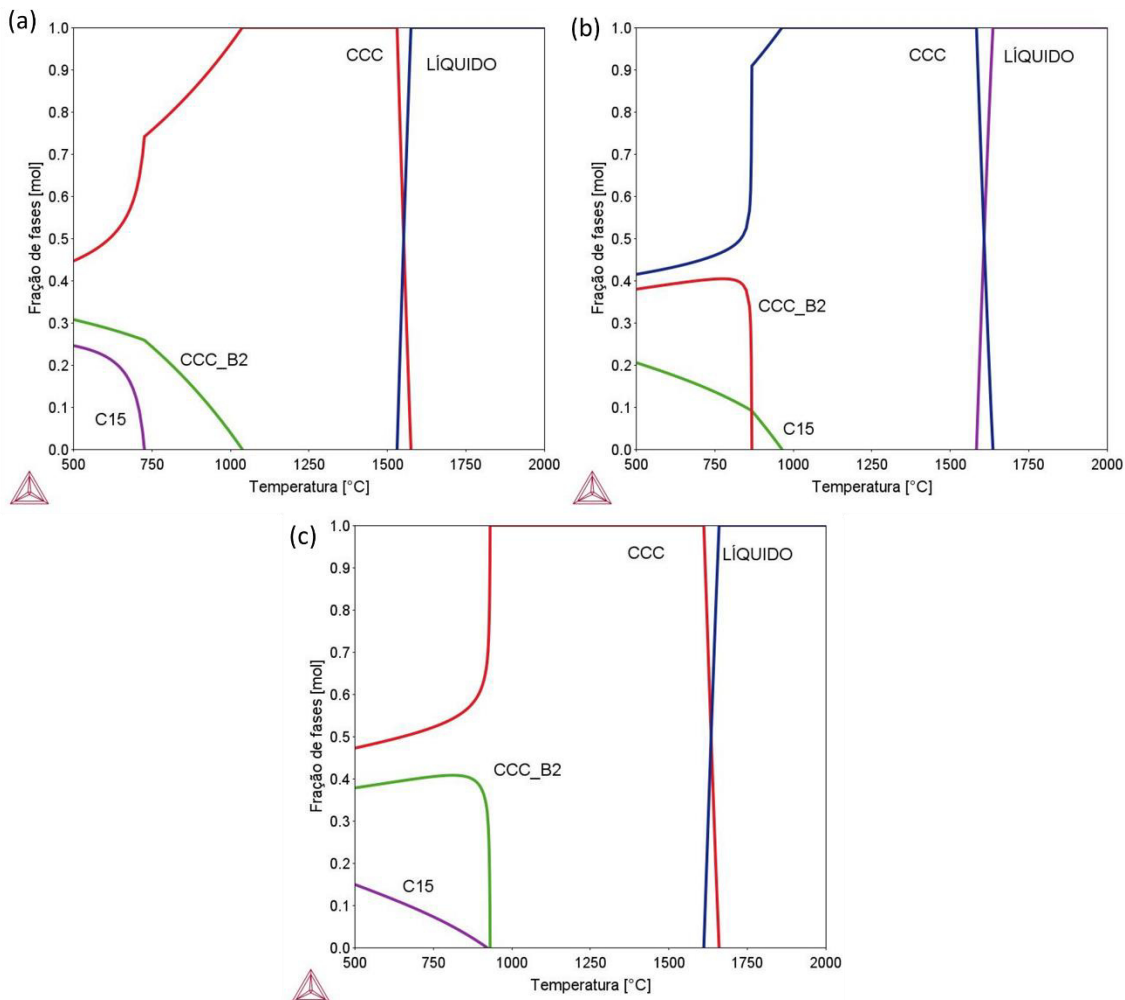


Figura 5.19 – Diagramas de equilíbrio prevendo a evolução de frações de fases em função da temperatura para as ligas (a) $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{31}$, (b) $Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$, (c) $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$,

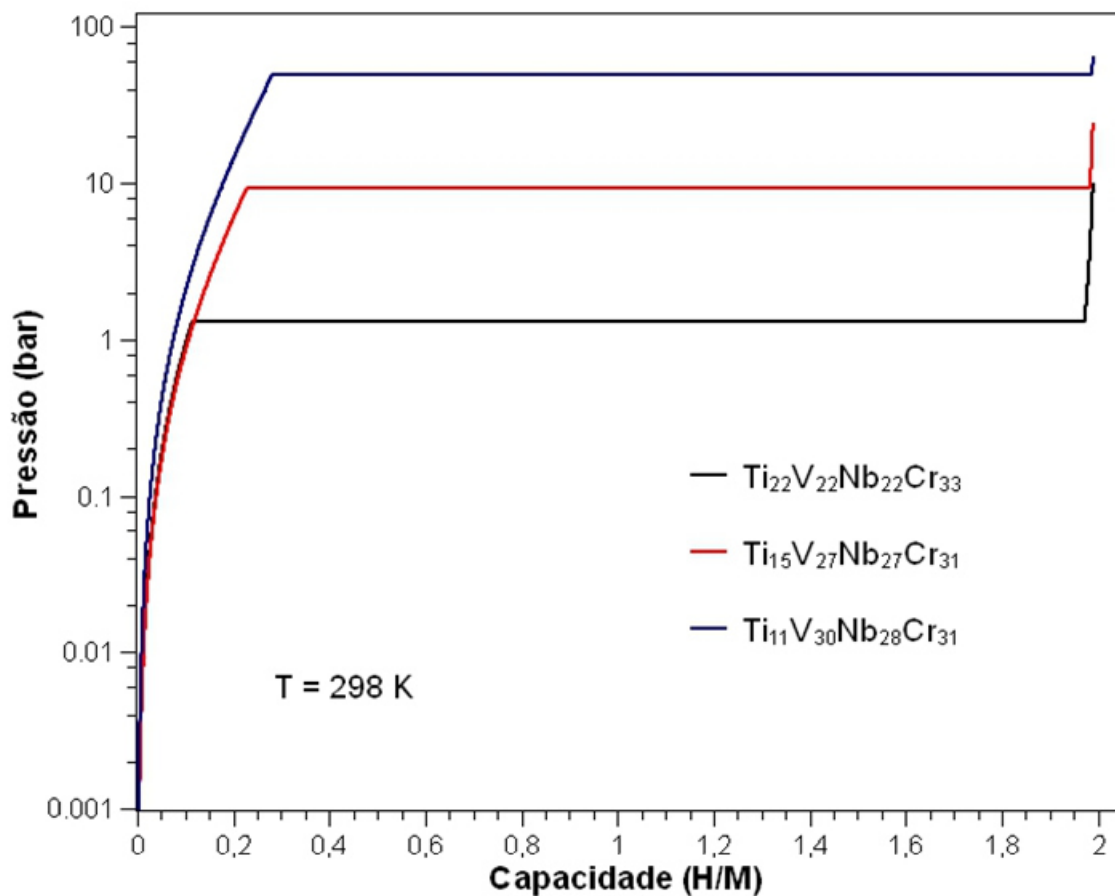


Figura 5.20 – Curvas PCIs calculadas pelo modelo termodinâmico desenvolvido por Zepon et al. [30] e calculado usando o código desenvolvido por Pedroso et al. [29] das ligas selecionadas.

5.3.2 Síntese e caracterização estrutural das ligas

Os padrões de DRX das ligas sintetizadas são exibidos na Figura 5.21 e as frações de fase estimadas e os parâmetros de rede determinados pelos refinamentos de Rietveld estão listados na Tabela 5.10. Os refinamentos estão disponíveis na Figura S9 do Apêndice A. Os resultados demonstram que as três ligas formaram estruturas predominantemente CCC com pequenas frações de fases Laves C15. Como sugerido na seção 5.3.1, a presença das fases minoritárias Laves C15 são provavelmente relacionadas à partição do soluto

durante o processo de solidificação fora do equilíbrio. Conforme mencionado anteriormente na seção 3.2, uma quantidade considerável de Laves C15 pode reduzir substancialmente a capacidade máxima de armazenamento de hidrogênio das ligas multicomponentes, como observado para a liga $(\text{TiVNb})_{60}\text{Cr}_{40}$ estudada por Strozi et al. [61]. No entanto, como também discutido na seção 3.2, estruturas multifásicas com frações minoritárias de fases secundárias têm potencial para obter propriedades interessantes de absorção/dessorção de hidrogênio. A Figura 5.22 (a), (b) e (c) exibe imagens da microestrutura das ligas obtidas via análises de MEV. As ligas apresentaram morfologias dendríticas em suas microestruturas semelhantes as outras ligas multicomponentes estudadas nesta tese. A Figura 5.23 exibe em detalhe fases ricas em Ti encontradas nas regiões interdendríticas das ligas $\text{Ti}_{22}\text{V}_{22}\text{Nb}_{22}\text{Cr}_{33}$ e $\text{Ti}_{11}\text{V}_{30}\text{Nb}_{28}\text{Cr}_{31}$. Os níveis de partição de Ti e Cr frequentemente relatada em ligas de Ti-V-Nb-Cr [34,50,61] e também observada nas ligas $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$ e $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$ estudadas na seção 5.1 podem estar relacionadas a formação dessas fases secundárias. Strozi et al. [61] sugeriram esse fenômeno para as ligas $(\text{TiVNb})_{70}\text{Cr}_{30}$, $(\text{TiVNb})_{65}\text{Cr}_{35}$ e $(\text{TiVNb})_{60}\text{Cr}_{40}$ como responsáveis pela formação das fases Laves C15 nos estágios finais de solidificação. Portanto, as pequenas frações de fases ricas em Ti nas microestruturas das ligas podem ser relacionadas as pequenas frações de fases Laves C15 identificadas por DRX. Além disso, a Tabela 5.11 mostra as composições químicas médias das ligas medidas via análises de EDS. Diferentes regiões das amostras fundidas foram analisadas para obter valores estatisticamente confiáveis. As composições medidas apresentaram apenas pequenos desvios em relação às nominais.

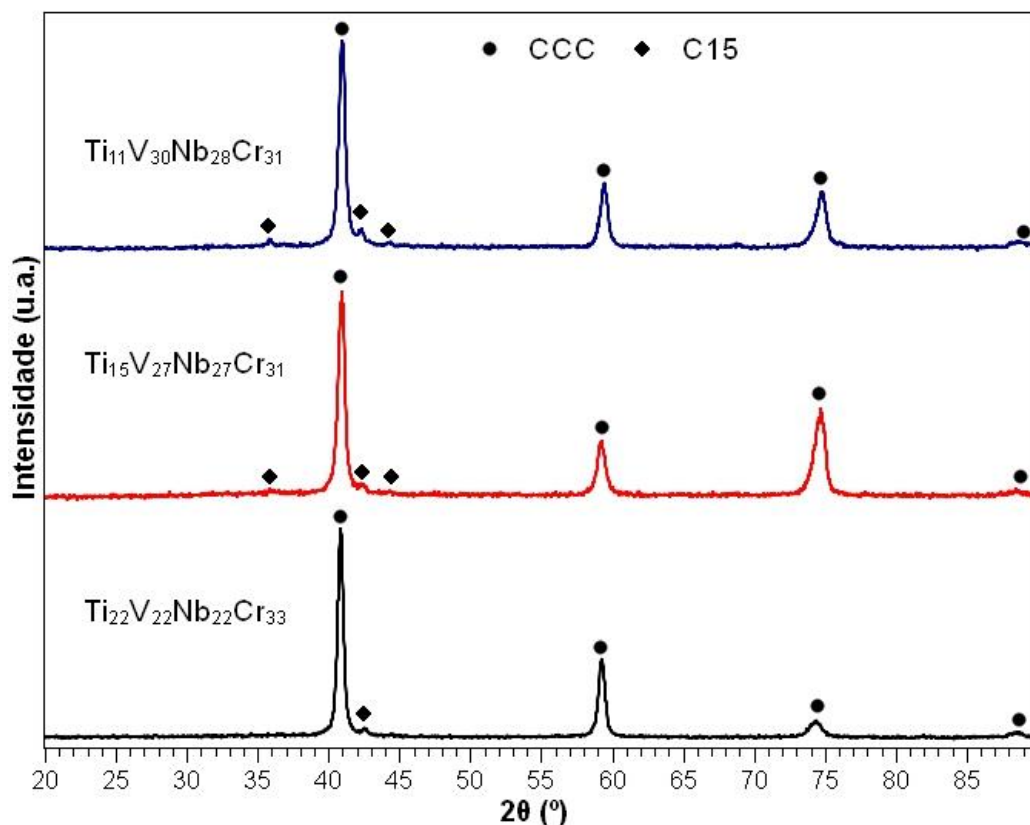


Figura 5.21 – Padrões de DRX das ligas como fundidas.

Tabela 5.10 – Concentrações de fases e parâmetros de rede definidos via refinamentos de Rietveld das amostras analisadas por DRX das ligas $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$, $Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$ e $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$.

Amostra	% CCC	% CFC	% C15	a_{ccc} (Å)	a_{cfc} (Å)	a_{c15} (Å)
$Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$ fundida	97	-----	3	3,121(1)	-----	7,046(1)
$Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$ fundida	97	-----	3	3,118(1)	-----	7,069(1)
$Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ fundida	92	-----	8	3,113(1)	-----	7,082(1)
$Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$ hidrogenada	13	85	2	3,233(1)	4,378(1)	7,177(1)
$Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$ hidrogenada	14	86	-----	3,221(1)	4,371(1)	-----
$Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ hidrogenada	55	40	5	3,207(1)	4,357(1)	7,183(1)
$Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ 1ª dessorção	86	5	8	3,207(1)	4,355(1)	7,175(1)
$Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ 20ª dessorção	53	41	6	3,210(1)	4,360(1)	7,182(1)

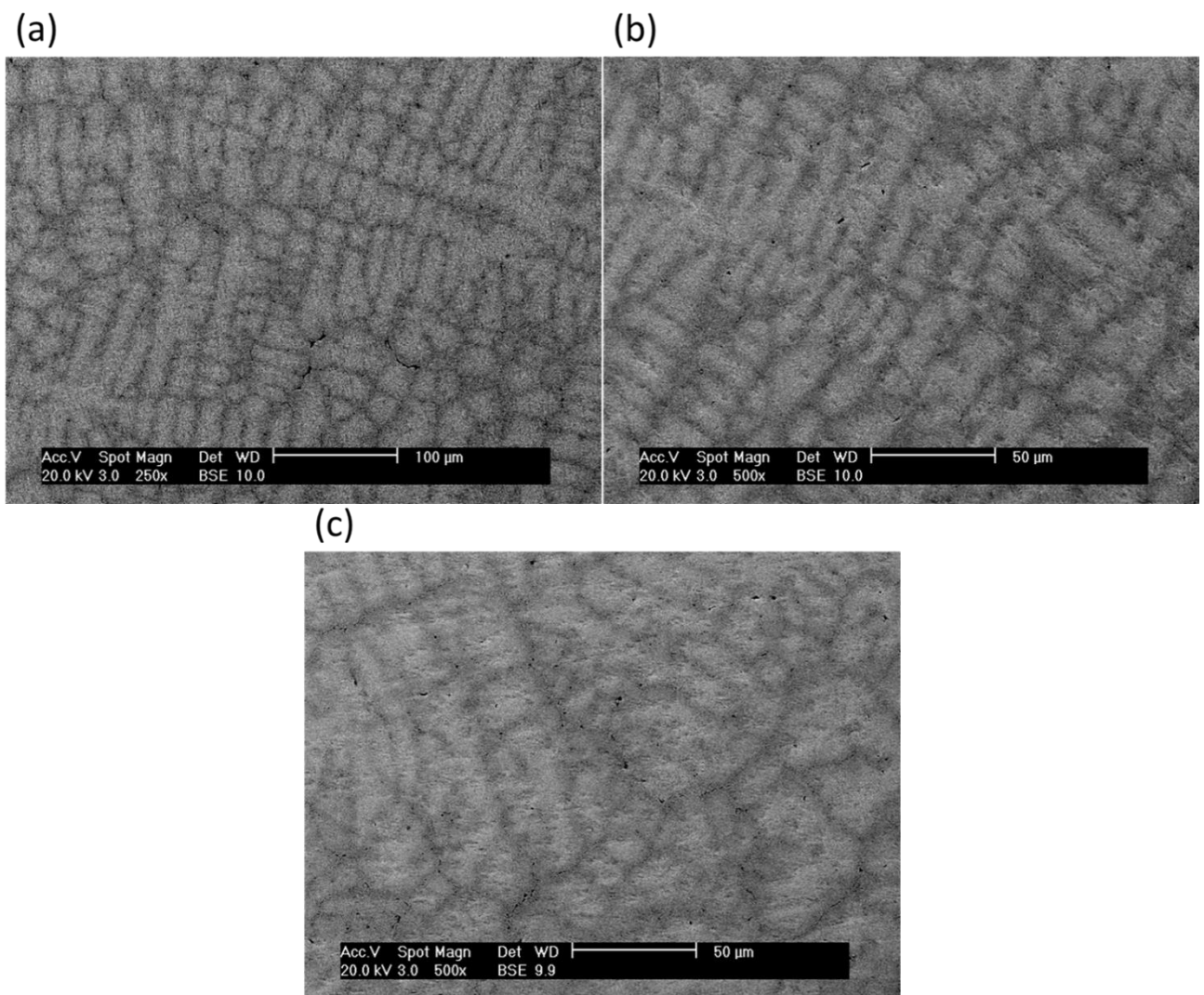


Figura 5.22 – Microestruturas das ligas como fundidas (a) $\text{Ti}_{22}\text{V}_{22}\text{Nb}_{22}\text{Cr}_{33}$, (b) $\text{Ti}_{15}\text{V}_{27}\text{Nb}_{27}\text{Cr}_{31}$ e (c) $\text{Ti}_{11}\text{V}_{30}\text{Nb}_{28}\text{Cr}_{31}$.

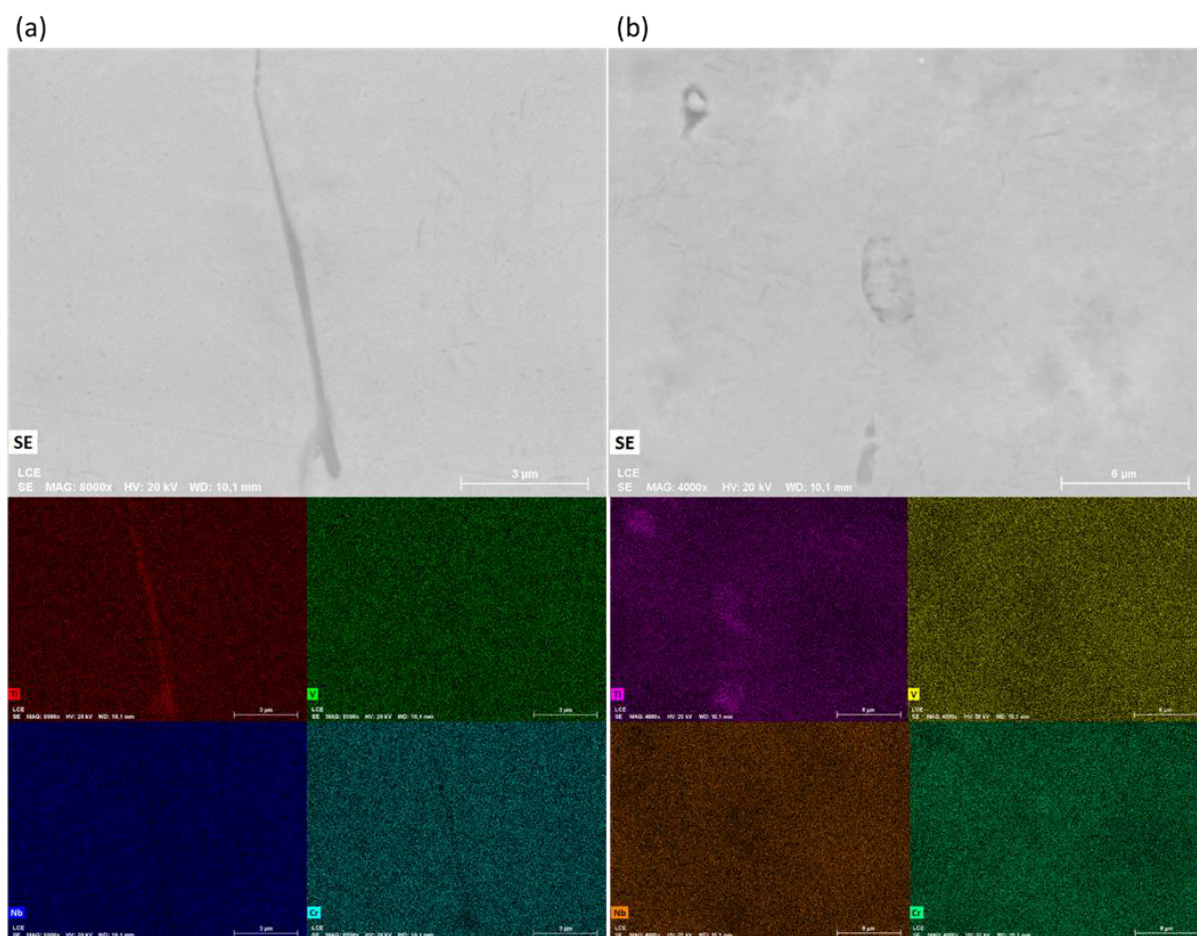


Figura 5.23 – Mapas de EDS indicando a presença de fases ricas em Ti nas amostras como fundidas das ligas (a) $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$ (b) $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$.

Tabela 5.11 – Composição química das ligas como fundidas em %at. obtidas via medidas de EDS.

Liga	Ti	V	Nb	Cr
$Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$	$24,4 \pm 0,1$	$20,8 \pm 0,1$	$23,5 \pm 0,2$	$31,3 \pm 0,2$
$Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$	$16,5 \pm 0,1$	$25,9 \pm 0,1$	$27,8 \pm 0,2$	$29,8 \pm 0,1$
$Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$	$12,1 \pm 0,1$	$29,3 \pm 0,2$	$29,1 \pm 0,3$	$29,5 \pm 0,2$

5.3.3 Avaliação das propriedades de armazenagem de hidrogênio

As curvas de cinética de absorção de hidrogênio das ligas $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$, $Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$ e $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ são apresentadas na Figura 5.24 (a). As três ligas exibiram um curto tempo de incubação seguido de um

rápido processo de absorção, atingindo suas capacidades máximas de absorção em poucos minutos. É importante ressaltar que as ligas não foram submetidas a tratamentos de ativação para facilitar a hidrogenação, o que demonstra o potencial do sistema Ti-V-Nb-Cr para aplicações de armazenamento de hidrogênio, assim como discutido por outros trabalhos desenvolvidos nesse sistema [34,50,61]. O nível de absorção de hidrogênio das ligas $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$ e $Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$ foram semelhantes ($\sim 1,8$ H/M, o que corresponde a 2,9% em peso de hidrogênio para a liga $Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$ e 3,0% em peso para a liga $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$). Por outro lado, a liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ apresentou um nível de absorção de hidrogênio inferior ($\sim 1,6$ H/M, $\sim 2,5\%$ em peso de H) em comparação com as demais ligas. Para compreender essas diferenças, padrões de DRX das amostras hidrogenadas foram analisados (Figura 5.24 (b)). As frações de fase e parâmetros de rede determinados via refinamento de Rietveld estão listados na Tabela 5.10. Os refinamentos estão disponíveis na Figura S10 do Apêndice A. As amostras hidrogenadas evidenciam a formação de hidretos CFC após hidrogenação, semelhante as demais ligas CCC estudadas na seção 5.1 e 5.2. A presença de fases CCC com parâmetros de rede expandidos em relação às das ligas CCC como fundidas indicam a formação de hidretos CCC intermediários. Os valores dos parâmetros de rede nas fases Laves C15 também indicam níveis de absorção de hidrogênio nessas fases. Portanto, sugerimos que as ligas apresentam a seguinte sequência de hidrogenação: Liga CCC + Laves C15 \rightarrow hidreto CCC + hidreto C15 \rightarrow hidreto CFC + hidreto Laves C15. Também deve-se atentar que a quantidade de hidretos CCC e CFC nas amostras são consistentes com a capacidade de armazenamento de hidrogênio observadas nas medidas de cinética. As ligas $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$ e $Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$ exibiram teores de hidretos CCC e CFC semelhantes (em torno de 15 e 85% respectivamente) o que condiz com o nível de absorção de 1,8 H/M. Por outro lado, a liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ apresentou um nível de concentração de hidreto CCC superior ($\sim 50\%$) as demais ligas. Essas características trazem evidências de que a liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ possui pressões de platô de equilíbrio superiores em relação as ligas $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$ e $Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$, explicando a capacidade inferior de armazenamento observada na medição cinética (1,6 H/M). Esta

hipótese é investigada e discutida através das análises dos diagramas PCT a seguir.

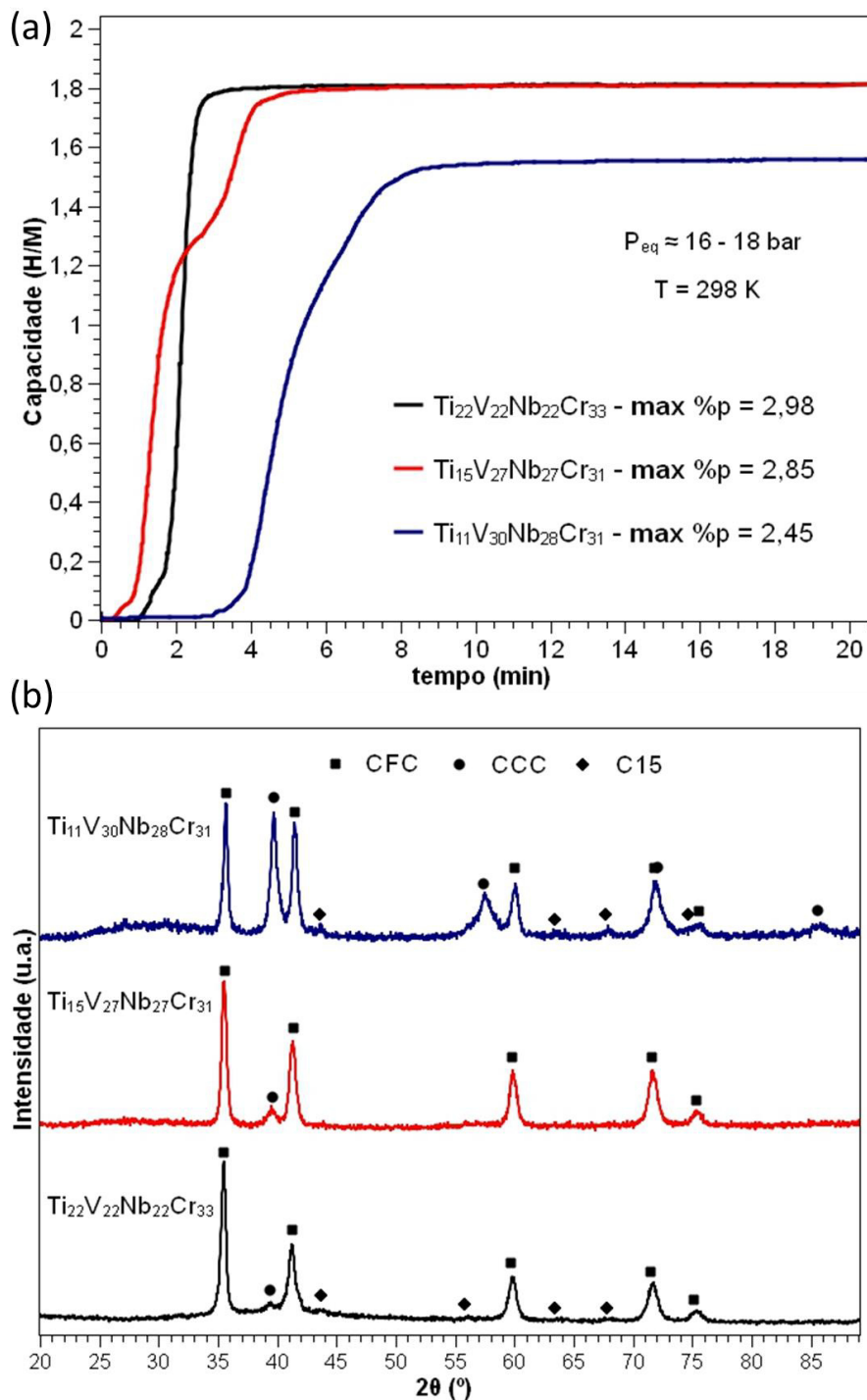


Figura 5.24 – (a) Curvas de cinética de absorção de hidrogênio das ligas $\text{Ti}_{22}\text{V}_{22}\text{Nb}_{22}\text{Cr}_{33}$, $\text{Ti}_{15}\text{V}_{27}\text{Nb}_{27}\text{Cr}_{31}$ e $\text{Ti}_{11}\text{V}_{30}\text{Nb}_{28}\text{Cr}_{31}$ (b) padrões de DRX das amostras hidrogenadas.

As Figuras 5.25 (a), (b) e (c) exibem respectivamente os diagramas PCT das ligas $Ti_{22}V_{22}Nb_{22}Cr_{33}$, $Ti_{15}V_{27}Nb_{27}Cr_{31}$ e $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$. As três ligas absorvem hidrogênio até $\sim 0,6-0,7$ H/M em platôs com pressões de equilíbrio inferiores a 10^{-2} bar (limite inferior de detecção do sensor de pressão empregado). Baseado nas discussões das seções 5.1 e 5.2, estes platôs iniciais são relacionados ao equilíbrio entre as soluções sólidas CCC e os hidretos intermediários CCC. Em pressões de hidrogênio superiores, os platôs de pressão relativos à formação dos hidretos CFC são observados para as três ligas. Vale ressaltar que as isotermas apresentaram histerese pronunciada com aproximadamente uma ordem de grandeza entre as pressões de platô de absorção e dessorção, assim como discutido nas seções 5.1 e 5.2. A Tabela 5.12 fornece uma comparação entre as pressões de platô medidas à temperatura ambiente (relativas ao equilíbrio entre os hidretos CCC e CFC de hidreto) com as pressões de platô calculadas por meio do modelo desenvolvido por Zepon et al. [30]. Deve-se observar que as pressões de platô calculadas a partir das composições nominais são relativamente maiores do que as calculadas a partir das composições medidas via EDS. Esses resultados mostram que as pressões de platô calculadas usando o modelo são consideravelmente sensíveis a pequenas variações na composição química. Entretanto, mesmo considerando as pressões de platô obtidas a partir das composições químicas via análises de EDS, o modelo parece superestimar levemente os valores em relação as pressões de platô medidas experimentalmente. Por exemplo, para a liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$, as pressões de platô medidas na absorção e na dessorção foram respectivamente 10,3 e 1,7 bar, enquanto as pressões de platô previstas a 25 °C eram de 51,3 bar para a composição química nominal e 17 bar para a composição obtida via EDS (substancialmente superiores as pressões medidas experimentalmente). Análises de Van't Hoff foram realizadas com base nos diagramas PCT das três ligas, conforme exibido na Figura 5.25 (d). A Tabela 5.13 apresenta a comparação entre os valores de entalpias e entropias dos platôs calculados pelo modelo e experimentalmente obtidos via relação de Van't Hoff. Novamente, pequenos desvios são observados entre os dados experimentais e os valores calculados. Mesmo considerando a composição

medida via EDS, os valores termodinâmicos calculados são ligeiramente subestimados. Esses pequenos desvios nos valores calculados via modelagem também foram relatados por Strozi et al. [61]. No entanto, é importante enfatizar que o modelo possui limitações, e vários fatores podem afetar sua precisão para prever os valores exatos de pressões de platô e propriedades termodinâmicas. Por exemplo, o modelo foi desenvolvido para descrever ligas monofásicas com estruturas CCC e com distribuição dos elementos metálicos de forma aleatória nessas estruturas. Portanto, a presença de fases secundárias (como a fase Laves C15) e a presença de níveis de segregação química podem ser possíveis fontes dos desvios entre os valores calculados e experimentais. Mas também deve ser enfatizado que o modelo apresentou previsões razoáveis em termos de ordem de grandeza das pressões de platô, assim como nos valores das propriedades termodinâmicas (entalpias de platô e entropias de platô). Além disso, a combinação das metodologias computacionais permitiu, com uma carga pequena de trabalho experimental, a obtenção de ligas com diferentes pressões de equilíbrio. Em especial, deve-se destacar a liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ que apresentou pressão de platô de dessorção superior a 1 bar em temperatura ambiente. Portanto, tanto o método CALPHAD quanto o modelo termodinâmico para cálculo de PCT são ferramentas notáveis para projetar ligas para armazenamento de hidrogênio.

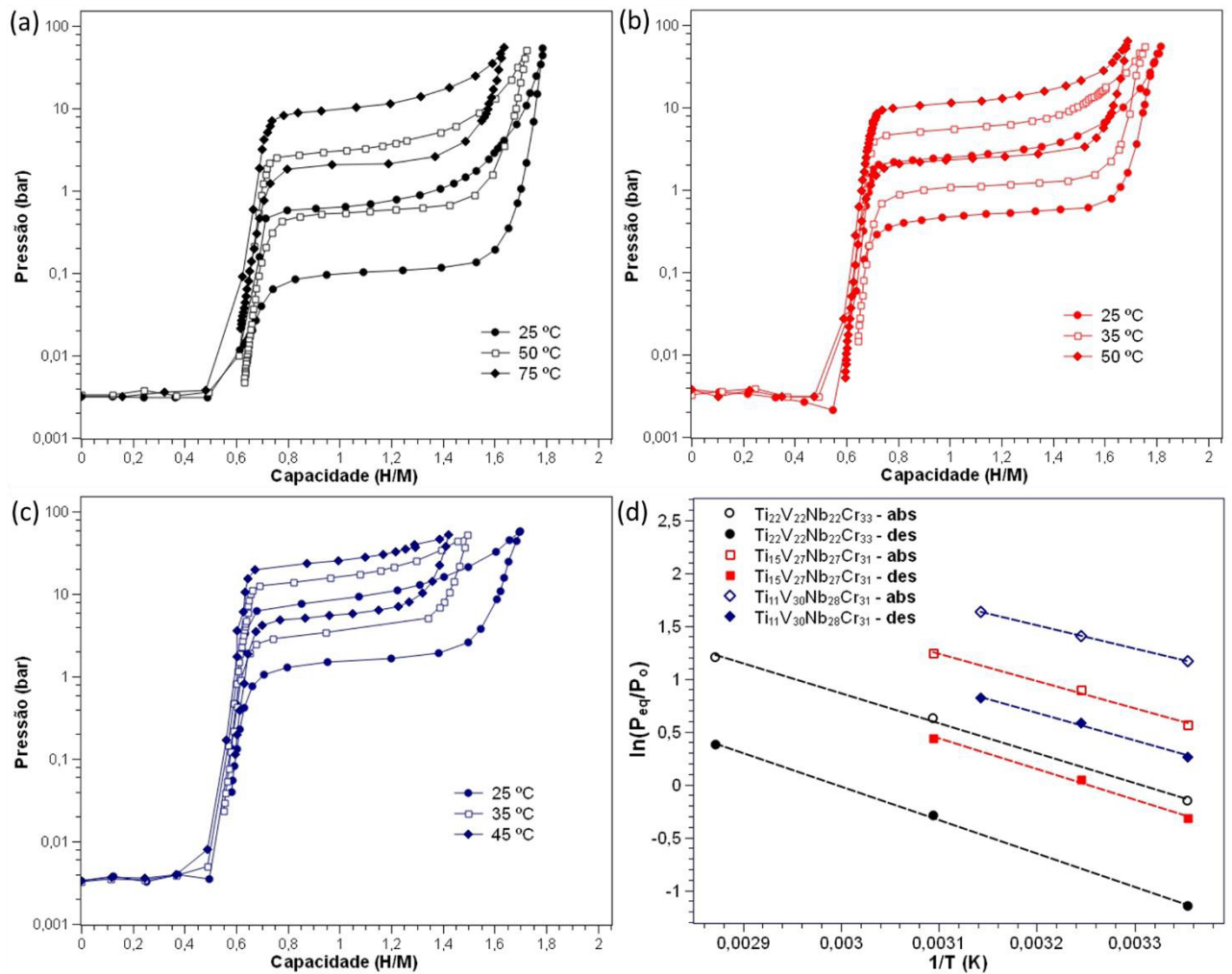


Figura 5.25 – Diagramas PCT das ligas (a) Ti₂₂V₂₂Nb₂₂Cr₃₃, (b) Ti₁₅V₂₇Nb₂₇Cr₃₁ (c) Ti₁₁V₃₀Nb₂₈Cr₃₁ (d) análises de Van't Hoff.

Tabela 5.12 – Comparação das pressões de platô calculadas e experimentais a temperatura ambiente.

Liga	P _{Plat} calculada com composição nominal (bar)	P _{Plat} calculada com composição do EDS (bar)	P _{Plat} experimental absorção (bar)	P _{Plat} experimental dessorção (bar)
Ti ₂₂ V ₂₂ Nb ₂₂ Cr ₃₃	1,1	0,3	0,8	0,1
Ti ₁₅ V ₂₇ Nb ₂₇ Cr ₃₁	9,5	3	3,1	0,5
Ti ₁₁ V ₃₀ Nb ₂₈ Cr ₃₁	51,3	17	10,3	1,7

Tabela 5.13 – Dados termodinâmicos obtidos experimentalmente via análises de Van't Hoff e calculados a partir do modelo desenvolvido por Zepon et al. [30]. Os valores calculados pelo modelo foram obtidos através na composição química nominal (nominal), e pelas medidas de EDS (EDS).

Liga	Entalpia do platô (kJ/mol H ₂)				Entropia do platô (J/K.mol H ₂)			
	Exp. Abs	Exp. Des	Calc. (nominal)	Calc. (EDS)	Exp. Abs	Exp. Des	Calc. (nominal)	Calc. (EDS)
Ti₂₂V₂₂Nb₂₂Cr₃₃	-47	53	39,7	43,1	-155	158	134,2	134,2
Ti₁₅V₂₇Nb₂₇Cr₃₁	-43	48	35,5	38,4	-153	156	138,0	137,8
Ti₁₁V₃₀Nb₂₈Cr₃₁	-36	44	31,9	34,9	-142	151	139,8	140,4

Devido a liga Ti₁₁V₃₀Nb₂₈Cr₃₁ apresentar evidências de reversibilidade de absorção/dessorção de hidrogênio à temperatura ambiente (ambas as pressões de platô, na absorção e dessorção, foram superiores a 1 bar), decidiu-se investigar algumas propriedades adicionais para verificar o potencial de aplicação deste material na absorção/dessorção de hidrogênio.

A Figura 5.26 (a) mostra as curvas de cinética relativas a experimentos de ciclagem realizado na liga Ti₁₁V₃₀Nb₂₈Cr₃₁. É importante enfatizar que as medidas de absorção e dessorção foram realizadas a temperatura ambiente apenas alterando as condições de pressão (P_{eq} em absorção ~ 37 bar e P_{eq} em dessorção ~ 0,44 bar). Os resultados mostram que a liga inicialmente absorve 1,7 H/M (~ 2,7 % em peso de H) no primeiro ciclo, mas após a primeira dessorção, a capacidade de armazenagem de hidrogênio é reduzida a apenas 1,1 H/M (~1,7% em peso de H). Esta diferença na capacidade de absorção/dessorção após o primeiro ciclo está relacionada com a estabilidade do hidreto CCC. Como pode ser visto nas curvas de PCI da Figura 5.25 (c), o hidreto CCC com 0,6 H/M é estável a 0,4 bar a 25 °C, logo, a liga não reverte toda a capacidade armazenada. Portanto, a medida comprova que a reversibilidade ocorre apenas na formação e desestabilização do hidreto CFC na liga Ti₁₁V₃₀Nb₂₈Cr₃₁ à temperatura ambiente. Entretanto, a capacidade reversível de 1,7% em peso de H nessa liga é superior à capacidade reversível reportada

para o intermetálico LaNi_5 (1,38% em peso de H) e semelhante ao reportado para o composto TiFe (1,86% em peso de H). A Figura 5.26 (a) também mostra que após 10 ciclos de absorção/dessorção (40 minutos cada ciclo) a capacidade reversível da liga reduz para aproximadamente 0,75 H/M ($\sim 1,2$ % em peso de H). Ao investigar o comportamento de ciclagem em períodos mais longos (80 minutos cada ciclo), a liga ainda apresentou redução de sua capacidade reversível. Após 20 ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio, a liga demonstrou uma capacidade reversível de 0,55 H/M ($\sim 0,9$ % em peso de H). Análises de DRX foram realizadas em amostras após o primeiro e o vigésimo ciclo de dessorção. A Figura 5.26 (b) exibe os padrões de DRX e a Tabela 5.10 lista as concentrações de fase encontradas e seus respectivos parâmetros de rede. Os refinamentos estão disponíveis na Figura S11 do Apêndice A. As análises de DRX sugerem que a reação de dessorção (hidreto CFC \rightarrow hidreto CCC) não é completamente reversível nas condições do experimento e após ciclagem a irreversibilidade se torna mais evidente. Após o primeiro ciclo, uma pequena quantidade de hidreto CFC (~ 5 %) permanece na amostra, indicando que a reação de dessorção foi incompleta desde o ciclo inicial. Após o vigésimo ciclo, a quantidade de hidreto CFC aumenta para 41%, indicando que a fase CFC de alguma forma se tornou mais estável ao longo dos ciclos. As razões pela redução contínua da capacidade reversível e da estabilização do hidreto CFC ainda não são claras. Como discutido na seção 5.1, alguns autores que investigaram o comportamento de ciclagem de ligas multicomponentes associam a redução na capacidade de armazenamento a diminuição do tamanho de cristalitos, defeitos na estrutura cristalina, microdeformação entre outros defeitos. Com base nas características dos padrões de difração das amostras após ciclagem, é possível que esses fatores influenciem na armazenagem e na reversibilidade da reação (hidreto CFC \rightarrow hidreto CCC). Entretanto, sugerimos uma investigação aprofundada dessas hipóteses para trabalhos futuros.

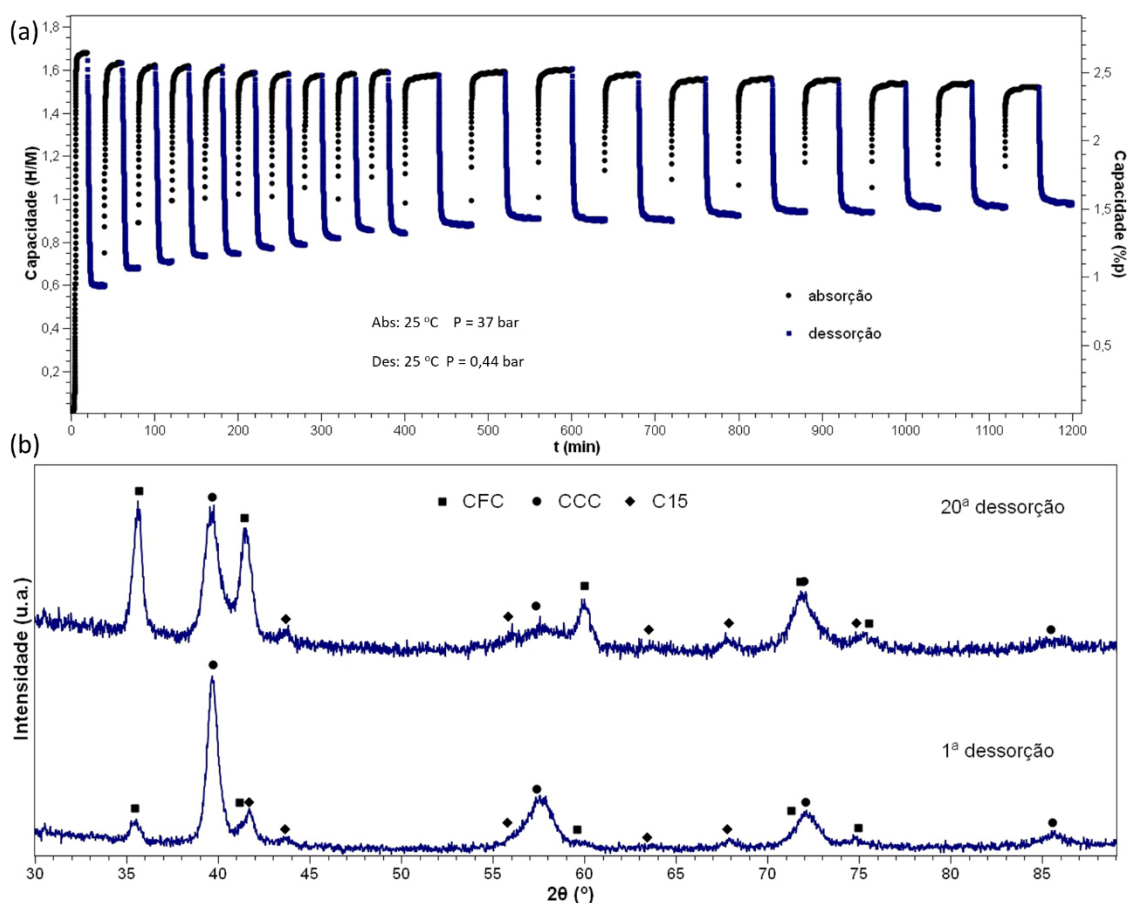


Figura 5.26 – (a) Medidas de ciclagem de absorção/dessorção de hidrogênio da liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ (b) Padrões de DRX de amostras após primeiro e vigésimo ciclo de dessorção.

Outra propriedade investigada para a liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$, considerando possíveis aplicações como em tanques de armazenamento de hidrogênio à temperatura ambiente, foi a resistência da liga à exposição ao ar. É conhecido que compostos intermetálicos como o $TiFe$ e $LaNi_5$ (materiais de referência para armazenamento de hidrogênio em temperatura ambiente) são suscetíveis a perda de capacidade de armazenagem ao expor esses materiais ao ar [84,85,87,98]. Entretanto, também é conhecido que esses compostos podem ser reativados através de tratamentos térmicos em atmosfera com hidrogênio pressurizado e/ou sujeitando esses materiais a ciclos de absorção/dessorção. Nesse contexto, além de investigarmos a hidrogenação da liga após exposição ao ar, investigamos também a capacidade de reativar a amostra a partir um tratamento de ativação após a exposição ao ar. A Figura 5.27 exibe

comparativamente o comportamento cinético de absorção de hidrogênio das amostras produzidas sobre essas condições. Claramente, a exposição ao ar por 30 dias inibiu a amostra de $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ de absorver uma quantidade substancial de hidrogênio. No entanto, a amostra submetida ao tratamento de ativação (400 °C sob vácuo dinâmico por 3 horas) demonstrou recuperação da capacidade de armazenagem inicial ($\sim 1,6$ H/M) e, adicionalmente, apresentou o melhor comportamento cinético de absorção de hidrogênio das três amostras analisadas. Esses resultados indicam a possibilidade de recuperar e até melhorar as propriedades de armazenamento de hidrogênio dessa liga através de tratamentos de ativação.

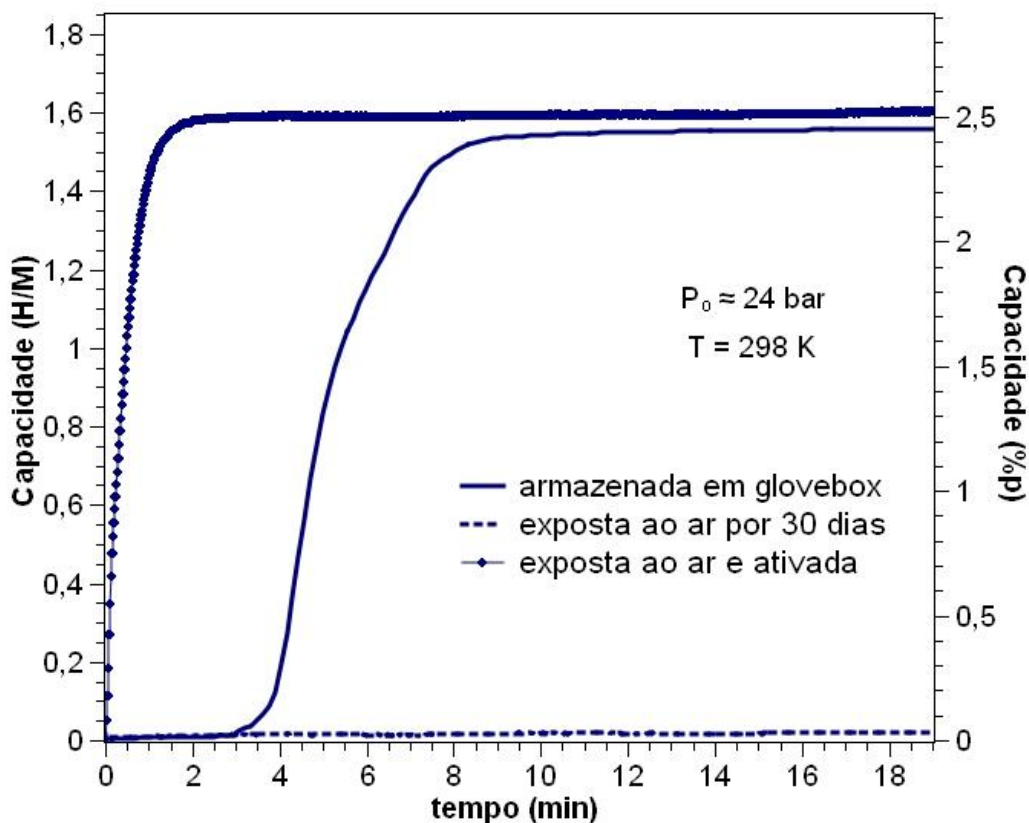


Figura 5.27 – Medidas de cinética de amostras da liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ armazenadas em glovebox, expostas ao ar por 30 dias e após exposição ao ar seguido de procedimento de ativação.

Assim, embora algumas características da reversibilidade de hidrogênio em ciclagem da liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ tenham que ser investigadas com maior profundidade é importante ressaltar as características excepcionais dessa liga

no contexto de armazenagem de hidrogênio: i) A liga demonstrou absorver hidrogênio sem a necessidade de tratamentos de ativação; ii) a liga apresentou platôs de absorção e dessorção de 10,3 e 1,7 bar, respectivamente, permitindo armazenagem e liberação de hidrogênio em condições de pressão e temperaturas moderadas; iii) A liga demonstrou potencial de recuperar ou até melhorar suas propriedades de armazenagem via tratamentos de ativação simples. Essas características podem ser chaves para aplicações desse material envolvendo o hidrogênio como vetor energético. Além disso, deve-se enfatizar a importância das estratégias de design utilizadas para obter essa liga. A combinação das ferramentas de termodinâmica computacional foram fundamentais para o desenvolvimento dos resultados relativos a este terceiro tópico da tese, e demonstram enorme potencial para a seleção de outras ligas multicomponentes do sistema Ti-V-Nb-Cr e demais sistemas ainda pouco explorados.

6 CONCLUSÕES

Considerando os principais objetivos desta tese, as seguintes conclusões foram obtidas:

1) A adição de elementos não formadores de hidreto como o Cr, Co e Ni em ligas CCC do sistema Ti-V-Nb-M (M sendo o elemento não formador) tem influência nas propriedades de armazenagem de hidrogênio. A adição desses elementos demonstrou contribuição para a desestabilização termodinâmica dos hidretos, o que afeta indiretamente as capacidades de armazenagem dessas ligas, diminuindo-as para uma mesma condição de pressão e temperatura. Também foram identificadas influências nas características microestruturais das ligas como fundidas. A presença de Cr, Co e Ni nas ligas contribuiu para o aumento de micro segregação química e para a formação de fases secundárias previstas e não previstas pelo equilíbrio termodinâmico através de cálculos pelo método CALPHAD. Essas características microestruturais foram associadas a características de armazenagem como à inclinação dos platôs dos PCIs das ligas e a capacidade de armazenagem das ligas, dado que as fases secundárias formadas apresentam capacidade de armazenagem limitada. Não obstante, características estruturais provenientes das reações de hidrogenação como defeitos estruturais e transições de fases afetaram a absorção/dessorção de hidrogênio dessas ligas. Ao longo de ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio, a capacidade de armazenagem das ligas foi reduzida, o que foi associado ao aumento da concentração de defeitos e a reações incompletas de hidrogenação (hidreto intermediário CCC \leftrightarrow hidreto final CFC). O parâmetro VEC demonstrou estar relacionado com propriedades de armazenagem de hidrogênio, em específico com as propriedades termodinâmicas de hidrogenação (ligas com mesmo VEC apresentaram propriedades termodinâmicas similares de hidrogenação). Entretanto, os resultados desta tese demonstraram que para uma compreensão completa/eficiente do comportamento de hidrogenação e das propriedades de armazenagem dessas ligas, outros fatores (por exemplo, fatores estruturais) devem ser considerados.

2) Diversas evidências mostraram que as ligas CCC do sistema Ti-V-Nb-M (M = Cr, Co e Ni) apresentam sequência de hidrogenação e dessorção de hidrogênio com as seguintes reações: Liga CCC \leftrightarrow solução sólida CCC1 \leftrightarrow hidreto intermediário CCC2 \leftrightarrow hidreto CFC. Foi confirmado a presença de um hiato de miscibilidade na liga (TiVNb)₈₅Cr₁₅ que resulta na formação do hidreto intermediário CCC. A estrutura local e média de amostras parcialmente e totalmente hidrogenadas da liga (TiVNb)₈₅Cr₁₅ demonstraram ser razoavelmente bem descritas através de modelos CCC e CFC com distribuição aleatória dos elementos metálicos nos sítios cristalográficos, sugerindo a ausência de ordenamento desses elementos ao introduzir hidrogênio nas estruturas. A sequência de hidrogenação com formação de dois hidretos influencia diretamente nas características/propriedades de armazenagem das ligas. Os hidretos CFC se demonstraram menos estáveis termodinamicamente (com pressões de equilíbrio mais elevadas) que os hidretos CCC, ou seja, em condições moderadas de pressão e temperatura apenas os hidretos CFC demonstraram potencial para absorção/dessorção de hidrogênio de forma reversível.

3) O design de ligas do sistema Ti-V-Nb-Cr a partir da combinação do método CALPHAD e do modelo termodinâmico desenvolvido por Zepon et al. [30] demonstrou ser uma estratégia notavelmente útil para selecionar potenciais candidatos para armazenagem de hidrogênio. Em especial, a liga Ti₁₁V₃₀Nb₂₈Cr₃₁, obtida a partir desta metodologia de design, demonstra potencial para aplicações de armazenagem de hidrogênio em condições de pressão moderadas e a temperatura ambiente. A liga exibiu capacidade de armazenagem de 2,5 %p.. O platô de equilíbrio entre o hidreto intermediário (CCC) e o hidreto CFC foi de 10,3 bar para absorção e 1,7 bar para dessorção, em temperatura ambiente. A pressão de dessorção acima de 1 bar em temperatura ambiente permitiu que esta liga absorva reversivelmente 1,7 %p. de hidrogênio em temperatura ambiente sem a necessidade de aplicação de vácuo dinâmico. Por fim, vale ressaltar que a liga Ti₁₁V₃₀Nb₂₈Cr₃₁ não necessitou de nenhum tratamento de ativação para a primeira absorção, tornando-a uma

promissora candidata para aplicações em tanques de armazenagem de hidrogênio em temperatura ambiente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar tratamentos térmicos de homogeneização como procedimentos adicionais para atingir níveis de homogeneidade química melhores nas ligas multicomponentes.
- Avaliar a diferença das curvas PCIs antes e após tratamentos térmicos de homogeneização.
- Investigar o processo de desestabilização espontânea de hidretos parcialmente hidrogenados ao longo do tempo.
- Desenvolver o modelo quanto a estabilidade de hidretos intermediários e previsão das pressões de equilíbrio.
- Investigar o motivo da estabilização do hidreto CFC na liga $Ti_{11}V_{30}Nb_{28}Cr_{31}$ após ciclagem.
- Produzir ligas multicomponentes CCC ricas em Nb com reversibilidade a temperatura ambiente em condições de pressão moderadas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IEA, Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector, Int. Energy Agency. (2021) 224.
- [2] N.L. Panwar, S.C. Kaushik, S. Kothari, Role of renewable energy sources in environmental protection: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1513–1524. doi:10.1016/j.rser.2010.11.037.
- [3] M.A. Russo, D. Carvalho, N. Martins, A. Monteiro, Forecasting the inevitable: A review on the impacts of climate change on renewable energy resources, *Sustain. Energy Technol. Assessments.* 52 (2022) 102283. doi:10.1016/j.seta.2022.102283.
- [4] K. Mazloomi, C. Gomes, Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3024–3033. doi:10.1016/j.rser.2012.02.028.
- [5] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 850–866. doi:10.1016/j.rser.2015.12.112.
- [6] A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, O. Friedrichs, Hydrogen: The future energy carrier, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 368 (2010) 3329–3342. doi:10.1098/rsta.2010.0113.
- [7] O. Faye, J. Szpunar, U. Eduok, A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy.* 47 (2022) 13771–13802. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.02.112.
- [8] Hydrogen CArrier for Renewable Energy Storage, (2020). <https://hycare-project.eu/> (accessed May 16, 2020).
- [9] U.S. Department of Energy, DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles, (2020). <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard->

hydrogen-storage-light-duty-vehicles (accessed May 16, 2020).

- [10] M. Aasadnia, M. Mehrpooya, Large-scale liquid hydrogen production methods and approaches: A review, *Appl. Energy*. 212 (2018) 57–83. doi:10.1016/j.apenergy.2017.12.033.
- [11] C. Weidenthaler, M. Felderhoff, Solid-state hydrogen storage for mobile applications: Quo Vadis?, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2495–2502. doi:10.1039/C0EE00771D.
- [12] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, Chemical and physical solutions for hydrogen storage, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 48 (2009) 6608–6630. doi:10.1002/anie.200806293.
- [13] K. Young, Metal Hydrides☆, in: *Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng.*, Elsevier, 2018. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.05894-7.
- [14] R. Mohtadi, S.I. Orimo, The renaissance of hydrides as energy materials, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2016) 1–16. doi:10.1038/natrevmats.2016.91.
- [15] Q. Lai, M. Paskevicius, D.A. Sheppard, C.E. Buckley, A.W. Thornton, M.R. Hill, Q. Gu, J. Mao, Z. Huang, H.K. Liu, Z. Guo, A. Banerjee, S. Chakraborty, R. Ahuja, K.F. Aguey-Zinsou, Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications: Current State of the Art, *ChemSusChem*. 8 (2015) 2789–2825. doi:10.1002/cssc.201500231.
- [16] R. Moradi, K.M. Groth, Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 12254–12269. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.041.
- [17] A. Züttel, Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften*. 91 (2004) 157–172. doi:10.1007/s00114-004-0516-x.
- [18] A. Züttel, Materials for hydrogen storage, *Mater. Today*. 6 (2003) 24–33. doi:10.1016/S1369-7021(03)00922-2.
- [19] J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *Int. J. Hydrogen Energy*.

- Energy. 44 (2019) 15072–15086. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.
- [20] L. Schlapbach, A. Züttel, Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications, *Nature*. 414 (2001) 353–358. doi:10.1038/35104634.
- [21] P. Wyckaert, S. Nadeau, H. Bouzid, Analysis of Risks of Pressure Vessels, *Kongress Der Gesellschaft Für Arbeitswiss. FHNW Brugg-Windisch, Schweiz*. (2017).
https://www.researchgate.net/publication/313985693%0Ahttp://www.iaeng.org/publication/WCE2010/WCE2010_pp1120-1123.pdf.
- [22] E.C.E. Rönnebro, E.H. Majzoub, Recent advances in metal hydrides for clean energy applications, *MRS Bull.* 38 (2013) 452–458. doi:10.1557/mrs.2013.132.
- [23] M. Dornheim, Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials, *Thermodyn. - Interact. Stud. - Solids, Liq. Gases*. (2011). doi:10.5772/21662.
- [24] M. Felderhoff, F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage, *Energy Environ. Sci.* (2021). doi:10.1039/d1ee01543e.
- [25] J. Bellosta von Colbe, J.R. Ares, J. Barale, M. Baricco, C. Buckley, G. Capurso, N. Gallandat, D.M. Grant, M.N. Guzik, I. Jacob, E.H. Jensen, T. Jensen, J. Jepsen, T. Klassen, M. V. Lototskyy, K. Manickam, A. Montone, J. Puszkiel, S. Sartori, D.A. Sheppard, A. Stuart, G. Walker, C.J. Webb, H. Yang, V. Yartys, A. Züttel, M. Dornheim, Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 7780–7808. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.104.
- [26] L. Baum, M. Meyer, L. Mendoza-Zélis, Hydrogen storage properties of the Mg/Fe system, *Phys. B Condens. Matter*. 389 (2007) 189–192. doi:10.1016/j.physb.2006.07.054.
- [27] J.M. Joubert, CALPHAD modeling of metal-hydrogen systems: A review,

- Jom. 64 (2012) 1438–1447. doi:10.1007/s11837-012-0462-6.
- [28] J.B. Ponsoni, V. Aranda, T. da S. Nascimento, R.B. Strozi, W.J. Botta, G. Zepon, Design of multicomponent alloys with C14 laves phase structure for hydrogen storage assisted by computational thermodynamic, *Acta Mater.* 240 (2022). doi:10.1016/j.actamat.2022.118317.
- [29] O.A. Pedroso, W.J. Botta, G. Zepon, An open-source code to calculate pressure-composition-temperature diagrams of multicomponent alloys for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy.* 47 (2022) 32582–32593. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.07.179.
- [30] 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. doi:10.1016/j.actamat.2021.117070.
- [31] T.P. Yadav, A. Kumar, S.K. Verma, N.K. Mukhopadhyay, High-Entropy Alloys for Solid Hydrogen Storage: Potentials and Prospects, *Trans. Indian Natl. Acad. Eng.* 7 (2022) 147–156. doi:10.1007/s41403-021-00316-w.
- [32] M. Sahlberg, D. Karlsson, C. Zlotea, U. Jansson, Superior hydrogen storage in high entropy alloys, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–6. doi:10.1038/srep36770.
- [33] F. Yang, J. Wang, Y. Zhang, Z. Wu, Z. Zhang, F. Zhao, J. Huot, J. Grobivić Novaković, N. Novaković, Recent progress on the development of high entropy alloys (HEAs) for solid hydrogen storage: A review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 47 (2022) 11236–11249. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.01.141.
- [34] M.M. Nygård, 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. doi:10.1016/j.actamat.2019.06.002.
- [35] A.R. Alves, A. Dos Reis Coutinho, The evolution of the niobium production in Brazil, *Mater. Res.* 18 (2015) 106–112. doi:10.1590/1516-1439.276414.

- [36] Q. Lai, Y. Sun, T. Wang, P. Modi, C. Cazorla, U.B. Demirci, J.R. Ares Fernandez, F. Leardini, K.F. Aguey-Zinsou, How to Design Hydrogen Storage Materials? Fundamentals, Synthesis, and Storage Tanks, *Adv. Sustain. Syst.* 3 (2019) 1–64. doi:10.1002/adsu.201900043.
- [37] N.A.A. Rusman, M. Dahari, A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 12108–12126. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.244.
- [38] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Ström-Olsen, R. Schulz, Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ and FeTi, *J. Alloys Compd.* 217 (1995) 295–300. doi:10.1016/0925-8388(94)01358-6.
- [39] R.A. Silva, R.M. Leal Neto, D.R. Leiva, T.T. Ishikawa, C.S. Kiminami, A.M. Jorge, W.J. Botta, Room temperature hydrogen absorption by Mg and Mg–TiFe nanocomposites processed by high-energy ball milling, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 12251–12259. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.174.
- [40] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *J. Alloys Compd.* 288 (1999) 217–225. doi:10.1016/S0925-8388(99)00073-0.
- [41] T.B. Flanagan, W.A. Oates, Some thermodynamic aspects of metal hydrogen systems, *J. Alloys Compd.* 404–406 (2005) 16–23. doi:10.1016/j.jallcom.2004.11.108.
- [42] T.B. Flanagan, W.A. Oates, *Thermodynamics of Intermetallic Compound-Hydrogen Systems*, L, Springer-Verlag, 1988.
- [43] G. Sandrock, Panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *J. Alloys Compd.* 293 (1999) 877–888. doi:10.1016/S0925-8388(99)00384-9.
- [44] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and

- related concepts, *Acta Mater.* 122 (2017) 448–511. doi:10.1016/j.actamat.2016.08.081.
- [45] R.R. Shahi, A.K. Gupta, P. Kumari, Perspectives of high entropy alloys as hydrogen storage materials, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2022). doi:10.1016/j.ijhydene.2022.02.113.
- [46] M.M. Nygård, G. Ek, D. Karlsson, M. Sahlberg, M.H. Sørby, B.C. Hauback, Hydrogen storage in high-entropy alloys with varying degree of local lattice strain, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 29140–29149. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.223.
- [47] 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). doi:10.1016/j.actamat.2020.116496.
- [48] M.M. Nygård, W.A. Sławiński, G. Ek, M.H. Sørby, M. Sahlberg, D.A. Keen, B.C. Hauback, Local order in high-entropy alloys and associated deuterides – a total scattering and Reverse Monte Carlo study, *Acta Mater.* 199 (2020) 504–513. doi:10.1016/j.actamat.2020.08.045.
- [49] M.W. Davids, M. Lototsky, M. Malinowski, D. van Schalkwyk, A. Parsons, S. Pasupathi, D. Swanepoel, T. van Niekerk, Metal hydride hydrogen storage tank for light fuel cell vehicle, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 29263–29272. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.227.
- [50] 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.* 14 (2021). doi:10.3390/en14113068.
- [51] J. Montero, G. Ek, M. Sahlberg, C. Zlotea, Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in Ti-V-Zr-Nb refractory high entropy alloy, *Scr. Mater.* 194 (2021) 113699. doi:10.1016/j.scriptamat.2020.113699.

- [52] A. Kumar, K. Shashikala, S. Banerjee, J. Nuwad, P. Das, C.G.S. Pillai, Effect of cycling on hydrogen storage properties of Ti 2CrV alloy, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 3677–3682. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.135.
- [53] C.C. Shen, H.C. Li, Passivation and reactivation of Ti₂₅V₃₅Cr₄₀ hydrides by cycling with impure hydrogen gas, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 3277–3282. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.01.047.
- [54] 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. doi:10.1016/j.jallcom.2020.155376.
- [55] S. Selvaraj, A. Jain, S. Kumar, T. Zhang, S. Isobe, H. Miyaoka, Y. Kojima, T. Ichikawa, Study of cyclic performance of V-Ti-Cr alloys employed for hydrogen compressor, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 2881–2889. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.12.159.
- [56] J.M. Banuelos, Refractory high entropy alloys for hydrogen storage, Université Paris-Est, 2020.
- [57] J. Montero, C. Zlotea, G. Ek, J. Crivello, L. Laversenne, M. Sahlberg, TiVZrNb Multi-Principal-Element Alloy : Sorption Properties, *Molecules*. 24 (2019) 1–14.
- [58] C.C. Shen, H.C. Li, Cyclic hydrogenation stability of γ -hydrides for Ti₂₅V₃₅Cr₄₀ alloys doped with carbon, *J. Alloys Compd.* 648 (2015) 534–539. doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.021.
- [59] D. Karlsson, G. Ek, J. Cedervall, C. Zlotea, K.T. Møller, T.C. Hansen, J. Bednarčík, M. Paskevicius, M.H. Sørby, T.R. Jensen, U. Jansson, M. Sahlberg, Structure and Hydrogenation Properties of a HfNbTiVZr High-Entropy Alloy, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 2103–2110. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b03004.
- [60] A. Andreasen, Predicting formation enthalpies of metal hydrides, 2004.

- [61] R.B. Strozi, B.H. Silva, D.R. Leiva, C. Zlotea, W.J. Botta, G. Zepon, Tuning the hydrogen storage properties of Ti-V-Nb-Cr alloys by controlling the Cr/(TiVNb) ratio, *J. Alloys Compd.* 932 (2023) 167609. doi:10.1016/j.jallcom.2022.167609.
- [62] 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. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.10.106.
- [63] R.B. Strozi, D.R. Leiva, J. Huot, W.J. Botta, G. Zepon, An approach to design single BCC Mg-containing high entropy alloys for hydrogen storage applications, *Int. J. Hydrogen Energy.* 46 (2021) 25555–25561. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.05.087.
- [64] M. de B. Ferraz, W.J. Botta, G. Zepon, Synthesis, characterization and first hydrogen absorption/desorption of the Mg₃₅Al₁₅Ti₂₅V₁₀Zn₁₅ high entropy alloy, *Int. J. Hydrogen Energy.* 47 (2022) 22881–22892. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.05.098.
- [65] 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. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.11.106.
- [66] B.H. Silva, C. Zlotea, Y. Champion, W.J. Botta, G. Zepon, Design of TiVNb-(Cr, Ni or Co) multicomponent alloys with the same valence electron concentration for hydrogen storage, *J. Alloys Compd.* 865 (2021) 158767. doi:10.1016/j.jallcom.2021.158767.
- [67] 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.* 8 (2022). doi:10.1016/j.ijhydene.2022.10.060.
- [68] K. Sakaki, H. Kim, K. Asano, Y. Nakamura, Hydrogen storage properties of

- Nb-based solid solution alloys with a BCC structure, *J. Alloys Compd.* 820 (2020) 153399. doi:10.1016/j.jallcom.2019.153399.
- [69] 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. doi:10.1016/j.jallcom.2018.10.108.
- [70] S. Sleiman, M. Moussa, J. Huot, Microstructure and Hydrogen Storage Properties of the Multiphase Ti_{0.3}V_{0.3}Mn_{0.2}Fe_{0.1}Ni_{0.1} Alloy, *Reactions.* 2 (2021) 287–300. doi:10.3390/reactions2030018.
- [71] A.R. Miedema, K.H.J. Buschow, H.H. Van mal, Which intermetallic compounds of transition metals form stable hydrides?, *J. Less-Common Met.* 49 (1976) 463–472.
- [72] 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. doi:10.3390/nano9030461.
- [73] 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. doi:10.1016/j.scriptamat.2019.12.009.
- [74] J. Garcés, The configurational entropy of mixing of interstitials solid solutions, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010). doi:10.1063/1.3400221.
- [75] 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. doi:10.1107/S0021889813003531.
- [76] G.B.M. Vaughan, R. Baker, R. Barret, J. Bonnefoy, T. Buslaps, S. Checchia, D. Duran, F. Fihman, P. Got, J. Kieffer, S.A.J. Kimber, K. Martel, C. Morawe, D. Mottin, E. Papillon, S. Petitdemange, A. Vamvakeros, J.P. Vieux, M. Di Michiel, ID15A at the ESRF-a beamline for high speed operando X-ray diffraction, diffraction tomography and total scattering, *J.*

- Synchrotron Radiat. 27 (2020) 515–528.
doi:10.1107/S1600577519016813.
- [77] J. Kieffer, S. Petitdemange, T. Vincent, Real-time diffraction computed tomography data reduction, *J. Synchrotron Radiat.* 25 (2018) 612–617. doi:10.1107/S1600577518000607.
- [78] G. Ashiotis, A. Deschildre, Z. Nawaz, J.P. Wright, D. Karkoulis, F.E. Picca, J. Kieffer, The fast azimuthal integration Python library: PyFAI, *J. Appl. Crystallogr.* 48 (2015) 510–519. doi:10.1107/S1600576715004306.
- [79] P. Juhás, C. Farrow, X. Yang, K. Knox, S. ~L. Billinge, Complex modeling: a strategy and software program for combining multiple information sources to solve ill posed structure and nanostructure inverse problems, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 71 (2015) 562–568. doi:10.1107/S2053273315014473.
- [80] C.L. Farrow, P. Juhas, J.W. Liu, D. Bryndin, E.S. Boin, J. Bloch, T. Proffen, S.J.L. Billinge, PDFfit2 and PDFgui: Computer programs for studying nanostructure in crystals, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007). doi:10.1088/0953-8984/19/33/335219.
- [81] J.C. Slater, Atomic radii in crystals, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 3199–3204. doi:10.1063/1.1725697.
- [82] G. Ek, M.M. Nygård, A.F. Pavan, J. Montero, P.F. Henry, M.H. Sørby, M. Witman, V. Stavila, C. Zlotea, B.C. Hauback, M. Sahlberg, Elucidating the Effects of the Composition on Hydrogen Sorption in TiVZrNbHf-Based High-Entropy Alloys, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 1124–1132. doi:10.1021/acs.inorgchem.0c03270.
- [83] V. Pacheco, G. Lindwall, D. Karlsson, J. Cedervall, S. Fritze, G. Ek, P. Berastegui, M. Sahlberg, U. Jansson, Thermal Stability of the HfNbTiVZr High-Entropy Alloy, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 811–820. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b02957.
- [84] H. Emami, K. Edalati, J. Matsuda, E. Akiba, Z. Horita, Hydrogen storage

- performance of TiFe after processing by ball milling, *Acta Mater.* 88 (2015) 190–195. doi:10.1016/j.actamat.2014.12.052.
- [85] H. Liu, J. Zhang, P. Sun, C. Zhou, Y. Liu, Z.Z. Fang, Effect of oxygen on the hydrogen storage properties of TiFe alloys, *J. Energy Storage.* 55 (2022) 105543. doi:10.1016/j.est.2022.105543.
- [86] G.R. de Almeida Neto, C.A. Gonçalves Beatrice, D.R. Leiva, L.A. Pessan, Polymer-based composite containing nanostructured LaNi₅ for hydrogen storage: Improved air stability and processability, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 14017–14027. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.03.069.
- [87] G.D. Sandroock, P.D. Goodell, SURFACE POISONING OF LaNi₅, FeTi AND (Fe,Mn)Ti BY O₂, CO., *J. Less-Common Met.* 73 (1980) 161–168. doi:10.1016/0022-5088(80)90355-0.
- [88] Encyclopedia Britannica, (2023). <https://www.britannica.com/science/vanadium>. (accessed April 5, 2023).
- [89] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 23936, Niobium, (n.d.). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Niobium> (accessed March 18, 2023).
- [90] M. Aoki, T. Noritake, A. Ito, M. Ishikiriya, S.I. Towata, Improvement of cyclic durability of Ti-Cr-V alloy by Fe substitution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 12329–12332. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.07.019.
- [91] H.C. Lin, K.M. Lin, K.C. Wu, H.H. Hsiung, H.K. Tsai, Cyclic hydrogen absorption-desorption characteristics of TiCrV and Ti_{0.8}Cr_{1.2}V alloys, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 4966–4972. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.07.057.
- [92] T. Kazumi, T. Tamura, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, Effect of absorption-desorption cycles on structure and stability of protides in Ti-Cr-V alloys, *Mater. Trans.* 43 (2002) 2748–2752. doi:10.2320/matertrans.43.2748.

- [93] L. Hao, C. Yungui, Y. Yigang, W. Chaoling, T. Mingda, Cyclic properties of hydrogen absorption and desorption in V-Ti-Cr-Fe(Al,Si) alloy, *Mater. Sci. Eng. A*. 448 (2007) 128–134. doi:10.1016/j.msea.2006.10.055.
- [94] T. Kabutomori, H. Takeda, Y. Wakisaka, K. Ohnishi, Hydrogen absorption properties of TiCrA (A \equiv V, Mo or other transition metal) B.C.C. solid solution alloys, *J. Alloys Compd.* 231 (1995) 528–532. doi:10.1016/0925-8388(95)01859-X.
- [95] H. Kim, K. Sakaki, Y. Nakamura, Improving the cyclic stability of VTiMn bcc alloys using interstitial elements, *Mater. Trans.* 55 (2014) 1144–1148. doi:10.2320/matertrans.MG201412.
- [96] T. Tamura, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, Protium absorption properties of Ti-Cr-V alloys in low hydrogen pressure regions, *Mater. Trans.* 42 (2001) 1862–1865.
- [97] T. Tamura, M. Hatakeyama, T. Ebinuma, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, Protium absorption properties of Ti-Cr-V-Mn alloys in low pressure regions, *Mater. Trans.* 43 (2002) 1120–1123. doi:10.2320/matertrans.43.1120.
- [98] G.R. de Almeida Neto, F.H. Matheus, C.A. Gonçalves Beatrice, D.R. Leiva, L.A. Pessan, Fundamentals and recent advances in polymer composites with hydride-forming metals for hydrogen storage applications, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 34139–34164. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.08.004.

APÊNDICE A

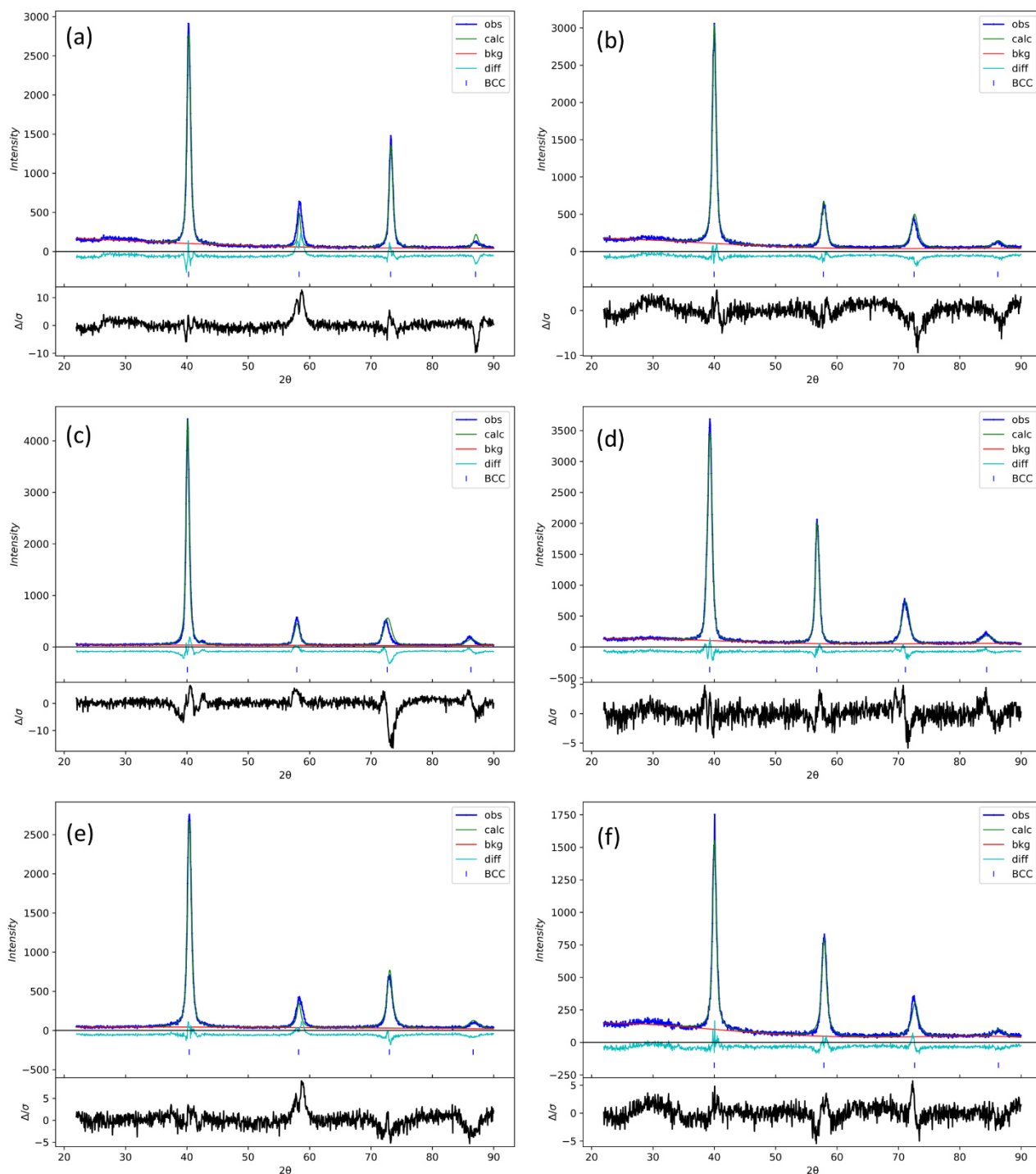


Figura S1 – Refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX das amostras como fundidas das ligas (a) $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, (b) $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, (c) $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, (d) $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, (e) $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e (f) $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$.

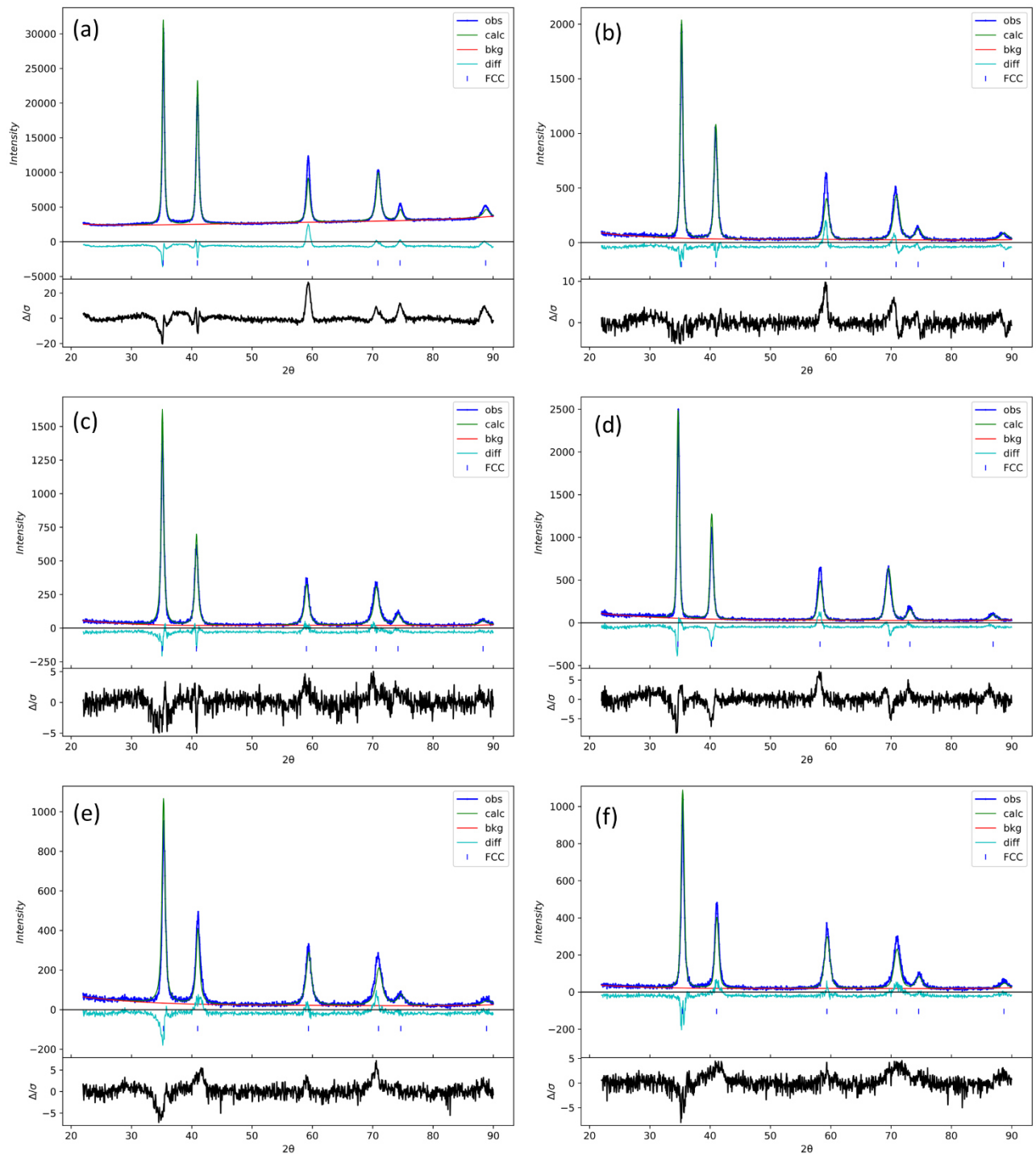


Figura S2 – Refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX das amostras como hidrogenadas (após cinética a temperatura ambiente) das ligas (a) $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, (b) $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, (c) $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, (d) $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, (e) $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e (f) $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$.

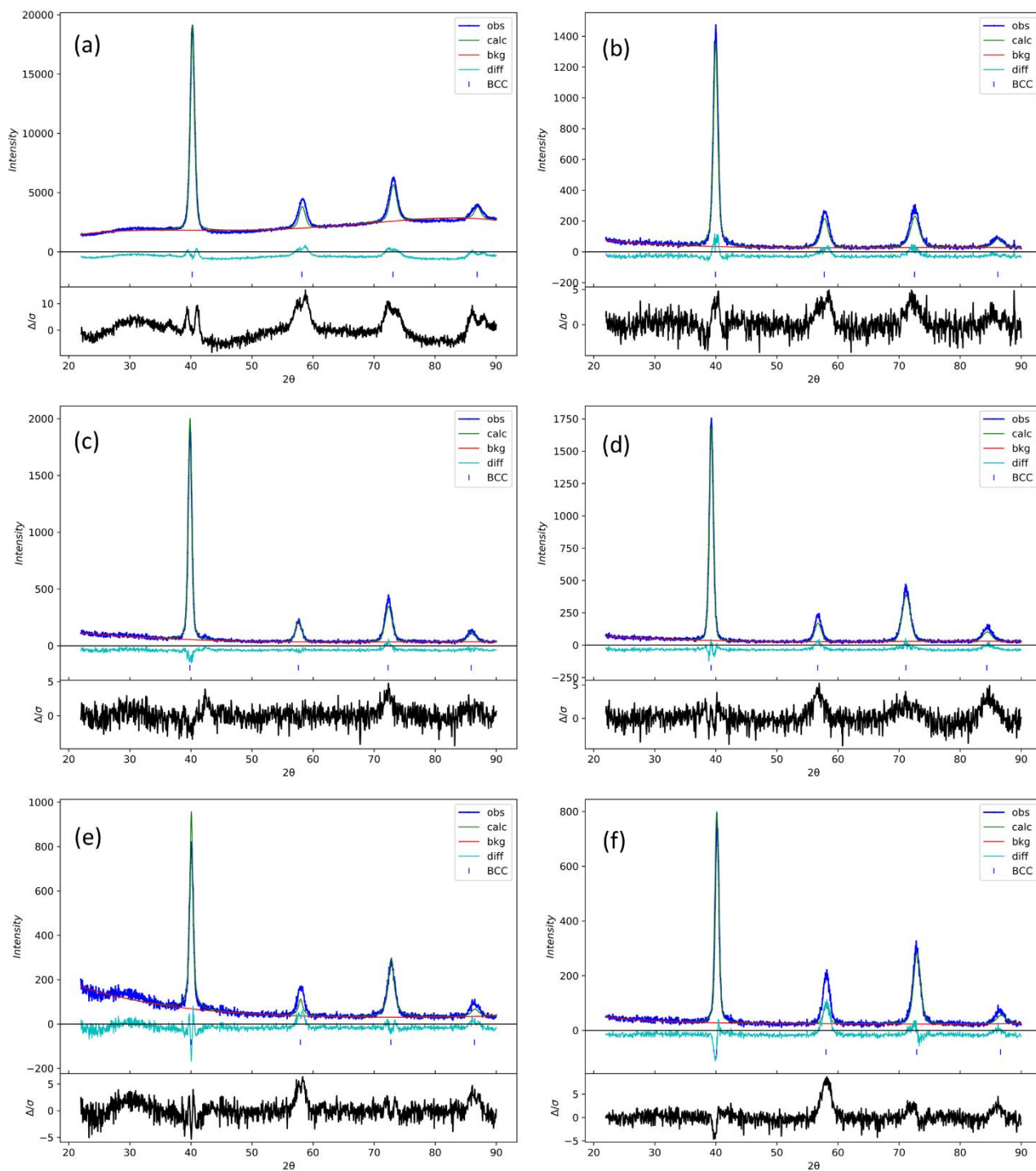


Figura S3 – Refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX das amostras após 1º ciclo de desdessorção das ligas (a) $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, (b) $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, (c) $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, (d) $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, (e) $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e (f) $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$.

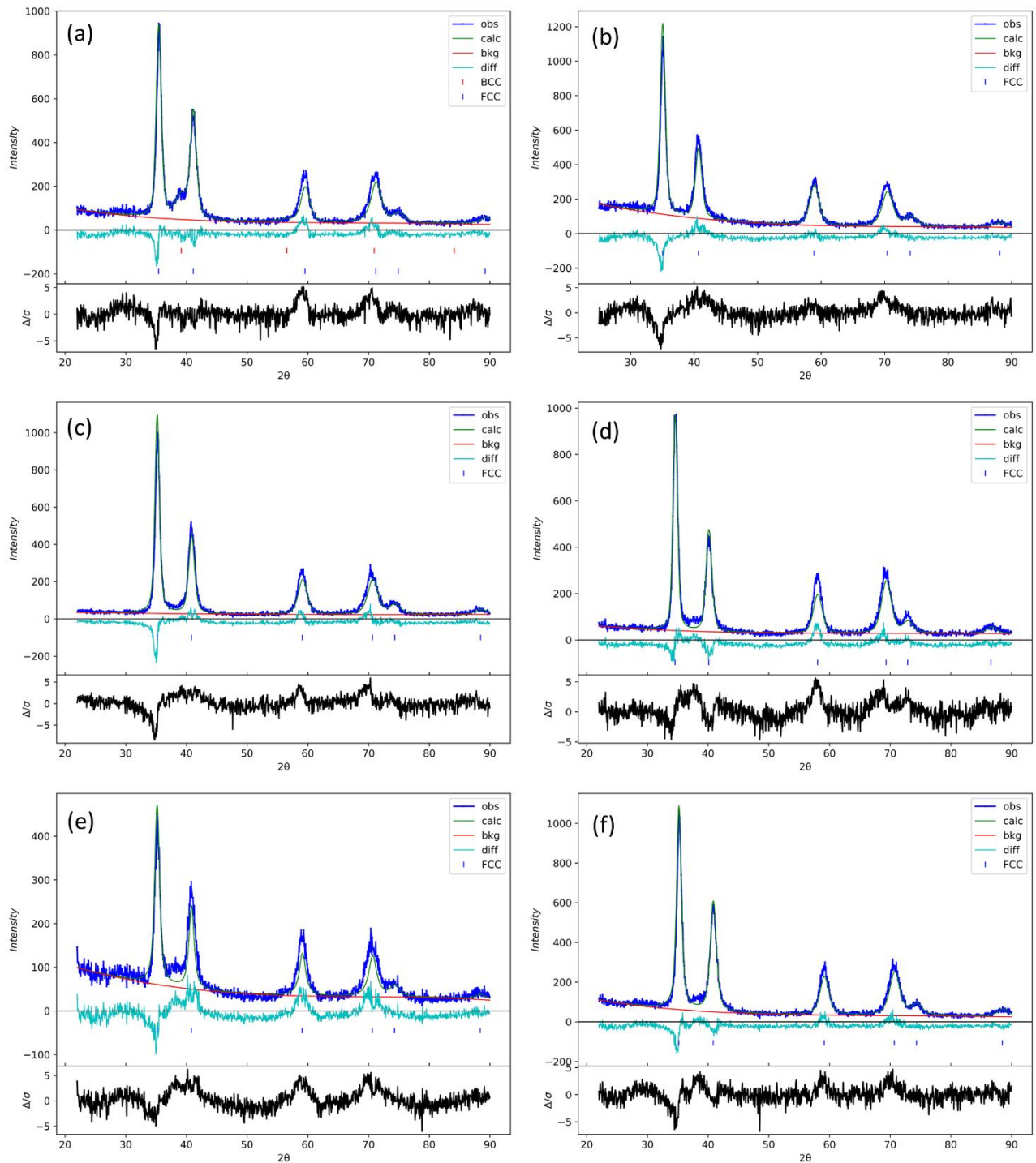


Figura S4 – Refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX das amostras após 20º ciclo de absorção das ligas (a) $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, (b) $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, (c) $(\text{TiVNb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, (d) $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, (e) $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e (f) $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$.

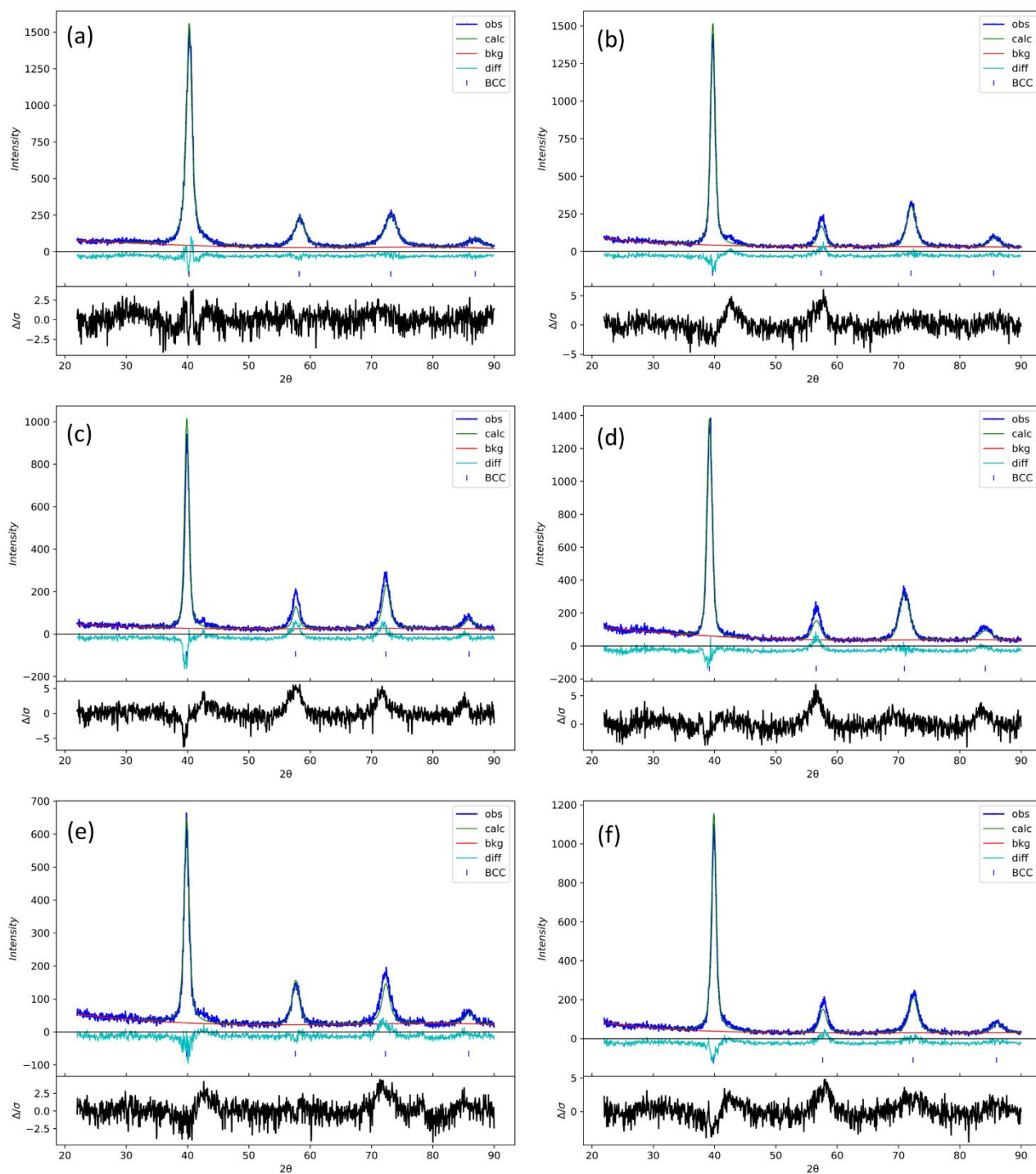


Figura S5 – Refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX das amostras após 20° ciclo de dessorção das ligas (a) $(\text{TiV Nb})_{85}\text{Cr}_{15}$, (b) $(\text{TiV Nb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, (c) $(\text{TiV Nb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$, (d) $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$, (e) $\text{Ti}_{31,8}\text{V}_{33,7}\text{Nb}_{29,8}\text{Co}_{4,7}$ e (f) $\text{Ti}_{32,1}\text{V}_{36,1}\text{Nb}_{28}\text{Ni}_{3,8}$.

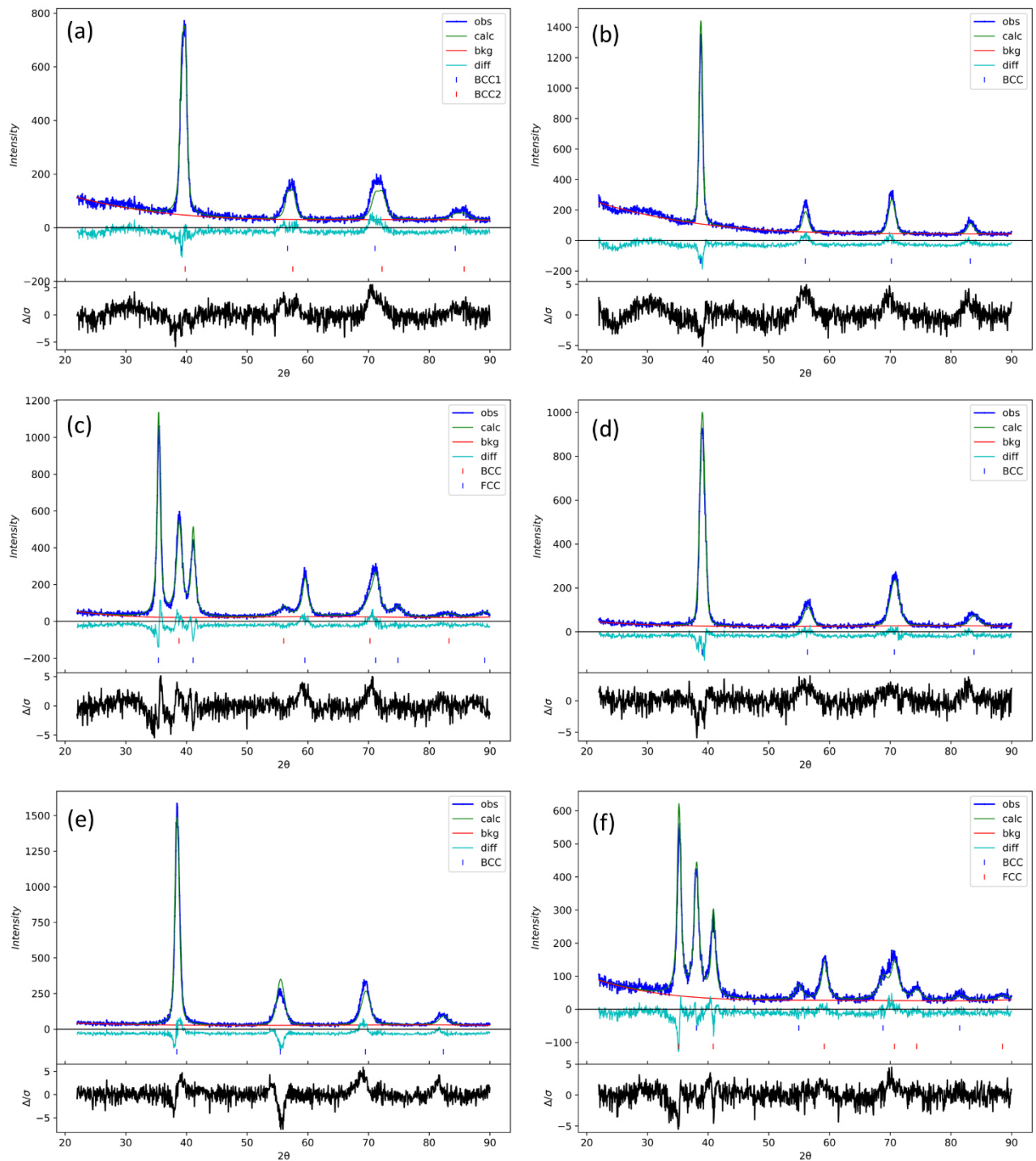


Figura S6 – Refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX das amostras parcialmente hidrogenadas da liga $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$ com (a) 0,5 H/M, (b) 0,83 H/M, (c) 1,6 H/M e da liga $(\text{TiVNb})_{95,3}\text{Co}_{4,7}$, (d) 0,5 H/M (e) 0,85 H/M e (f) 1,5 H/M.

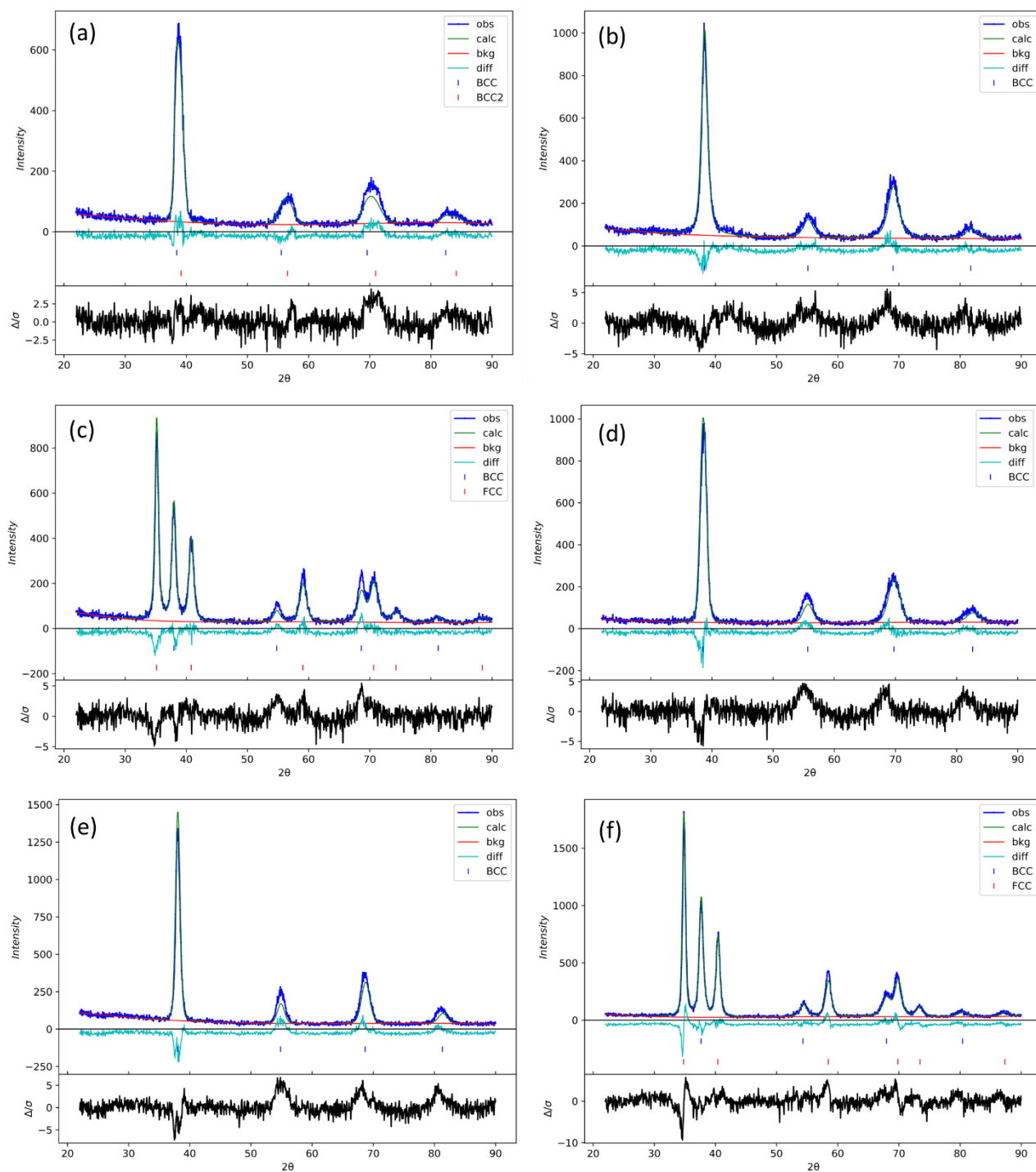


Figura S7 – Refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX das amostras parcialmente hidrogenadas da liga $(\text{TiV Nb})_{96,2}\text{Ni}_{3,8}$ com (a) 0,5 H/M, (b) 0,9 H/M, (c) 1,5 H/M e da liga $\text{Ti}_{28,3}\text{V}_{1,3}\text{Nb}_{55,4}\text{Cr}_{15}$ (d) 0,5 H/M (e) 0,8 H/M e (f) 1,5 H/M.

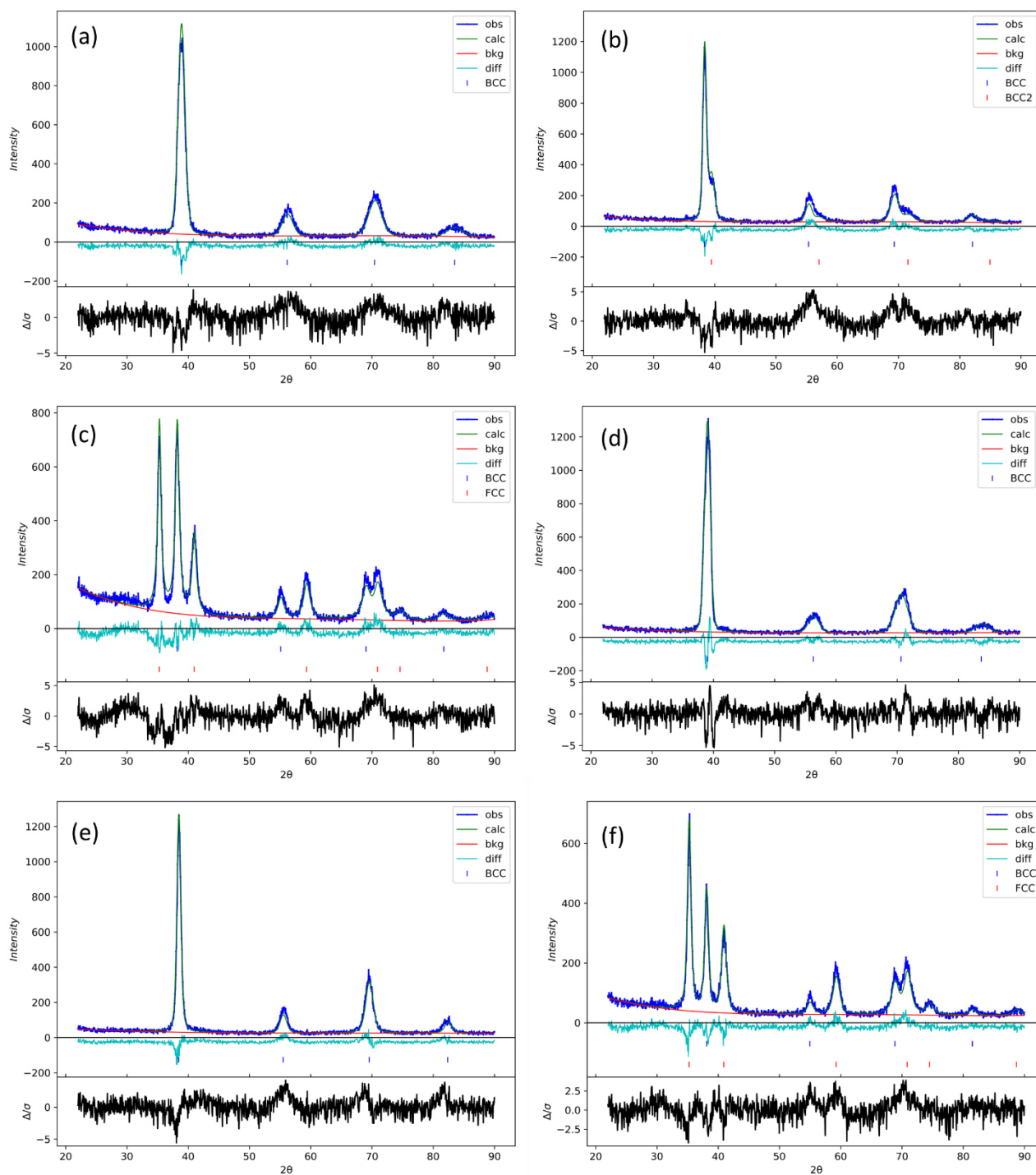


Figura S8 – Refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX das amostras parcialmente hidrogenadas da liga $Ti_{31,8}V_{33,7}Nb_{29,8}Co_{4,7}$ com (a) 0,5 H/M, (b) 0,85 H/M, (c) 1,5 H/M e da liga $Ti_{32,1}V_{36,1}Nb_{28}Ni_{3,8}$ (d) 0,5 H/M (e) 0,85 H/M e (f) 1,5 H/M.

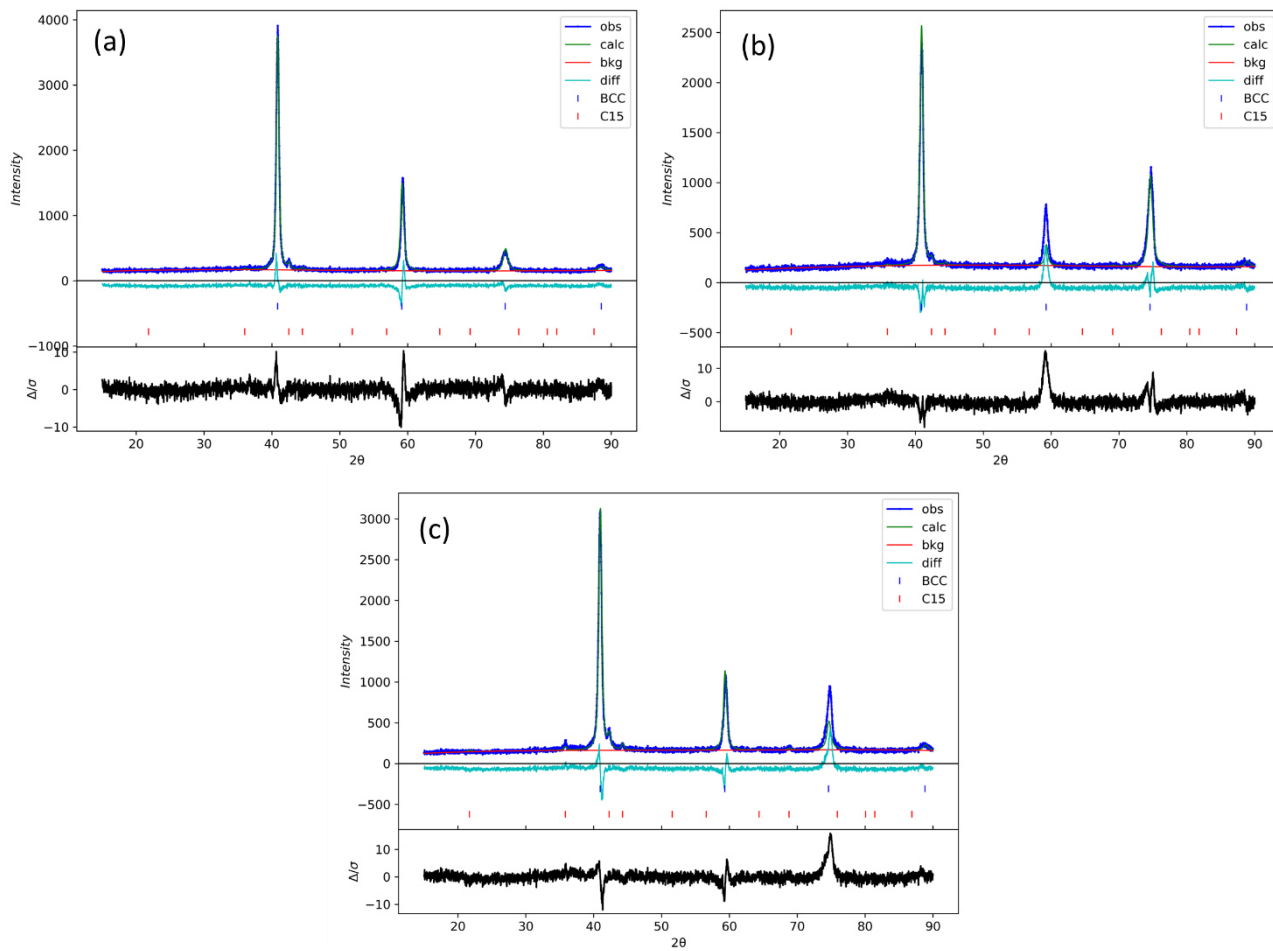


Figura S9 – Refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX das amostras como fundidas das ligas (a) $\text{Ti}_{22}\text{V}_{22}\text{Nb}_{22}\text{Cr}_{33}$, (b) $\text{Ti}_{15}\text{V}_{27}\text{Nb}_{27}\text{Cr}_{31}$ e (c) $\text{Ti}_{11}\text{V}_{30}\text{Nb}_{28}\text{Cr}_{31}$.

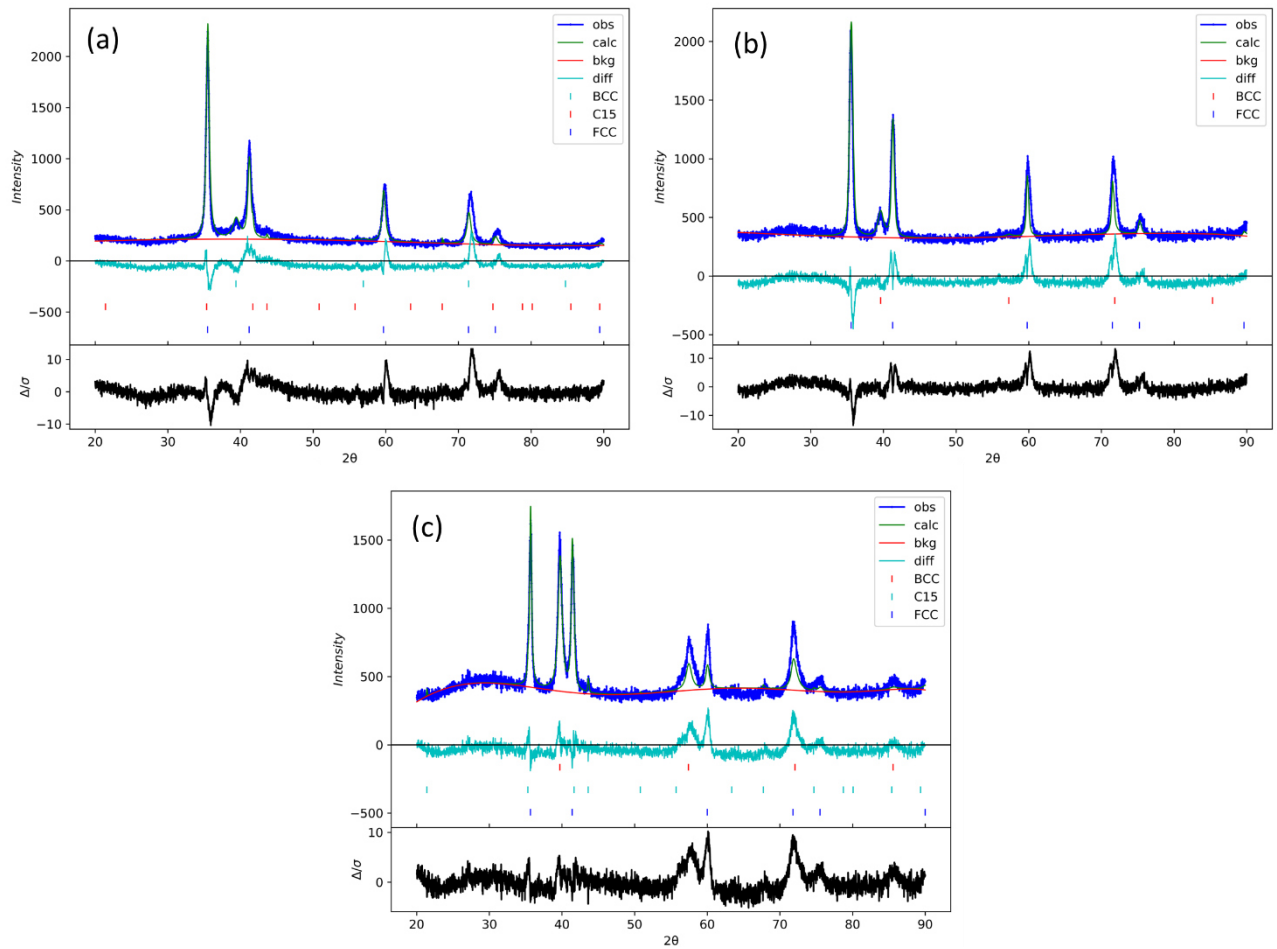


Figura S10 – Refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX das amostras hidrogenadas das ligas (a) $\text{Ti}_{22}\text{V}_{22}\text{Nb}_{22}\text{Cr}_{33}$, (b) $\text{Ti}_{15}\text{V}_{27}\text{Nb}_{27}\text{Cr}_{31}$ e (c) $\text{Ti}_{11}\text{V}_{30}\text{Nb}_{28}\text{Cr}_{31}$.

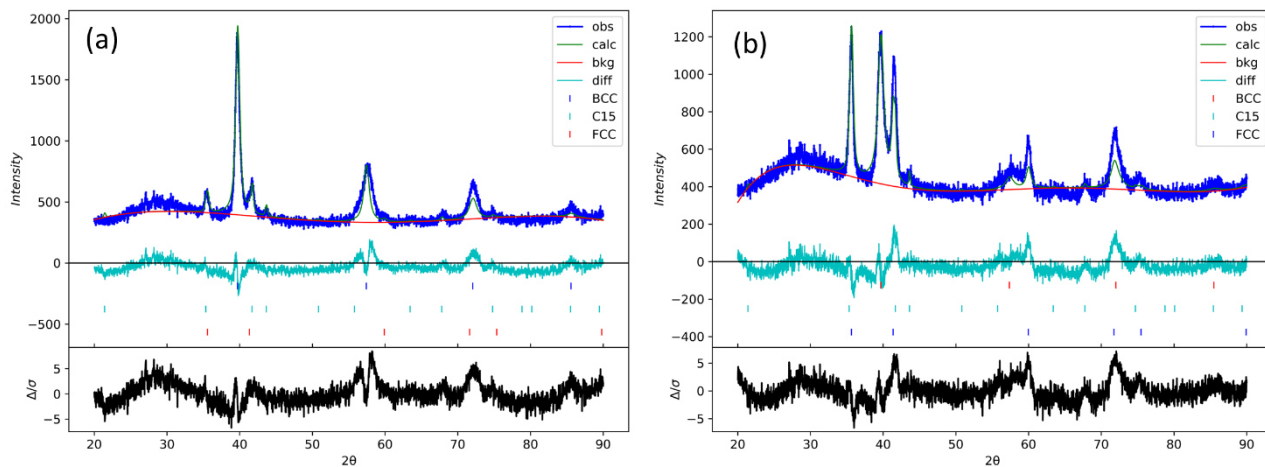


Figura S11 – Refinamentos de Rietveld dos padrões de DRX das amostras da liga $\text{Ti}_{11}\text{V}_{30}\text{Nb}_{28}\text{Cr}_{31}$ após (a) 1º ciclo de dessorção (b) 20º ciclo de dessorção.