

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

HIDROGENAÇÃO ELETROQUÍMICA EM METAIS: CARACTERIZAÇÃO
ELETROQUÍMICA E METALÚRGICA DA FORMAÇÃO DE HIDRETOS DE Pd
E Nb.

Audrey Marie Bedoch

São Carlos-SP
2024

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

**HIDROGENAÇÃO ELETROQUÍMICA EM METAIS: CARACTERIZAÇÃO
ELETROQUÍMICA E METALÚRGICA DA FORMAÇÃO DE HIDRETOS DE Pd
E Nb.**

Audrey Marie Bedoch

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

Orientador: Dr. Guilherme Zepon

Coorientador: Dr. Guilherme Yuuki Koga

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 140179/2021-6

FUNARBE - Instituto Serrapilheira, Processo (Serra-
1709-17362).

São Carlos-SP
2024

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2020), Bacharel em Engenharia de Materiais pela Polytech Grenoble-Université Grenoble Alpes (2018) e pela Universidade Federal de São Carlos (2017).



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 da candidata Audrey Marie Bedoch, realizada em 22/11/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Walter José Botta Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (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

Aos meus amigos, por todas as conversas, risadas e palavras de carinho e apoio. Estar cercado por pessoas tão incríveis fez toda a diferença. Um abraço especial ao Handebol UFSCar, Talissa, Maysa, Clara. Um carinho especial à Thami, por todo o cuidado e paciência.

Agradeço minha família pelo carinho e apoio durante estes quatro anos, mesmo à distância, com um agradecimento especial à minha irmã Annabelle.

Ao Professor Guilherme Zepon, por toda a orientação, pelas oportunidades, sugestões, e por tantas contribuições ao longo dessa caminhada. Foi uma parceria incrível, e sou muito grata por tudo que aprendi, tanto profissionalmente quanto pessoalmente.

Ao Professor Guilherme Koga, pela orientação e ajuda ao longo desse caminho.

Ao Professor Ricardo Nogueira pela grande ajuda a partir de seus ricos conhecimentos em eletroquímica.

À Professora Virginie Roche pelas sugestões, discussões e contribuições durante minha estadia no LEPMI em Grenoble.

Ao PPGCEM, UFSCar, DEMa e LCE, pela excelente infraestrutura e membros técnicos, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. Um agradecimento especial ao Vitão e Otávio pela grande ajuda.

Ao LH₂M, pela excelente infraestrutura e pelo ambiente de trabalho acolhedor. Um agradecimento especial ao Bruno, Mariana, Lígia, Gabi e Jéssica.

Ao LEPMI - Grenoble pelo apoio científico e financeiro durante meu estágio. Um agradecimento especial ao Weverson, Margarita, Keyla e Carlos.

Ao Instituto Serrapilheira pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo Serra-1709-17362.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 140179/2021-6.

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

RESUMO

As mudanças climáticas demandam uma transição nas formas de produção e consumo de energia. Hidretos metálicos (MH) podem desempenhar papéis importantes nessa transição, atuando como armazenadores de hidrogênio de baixa emissão de carbono no estado sólido, ou como armazenadores de energia elétrica provenientes de fontes renováveis em baterias Ni-MH. Neste caso, os MH formam-se pela reação entre o metal e o hidrogênio gerado pela eletrólise da água em eletrólito alcalino. A hidrogenação eletroquímica de metais é um problema complexo, envolvendo fenômenos descritos por diferentes áreas do conhecimento tais como eletroquímica, termodinâmica e metalurgia física. Nesta tese, a hidrogenação eletroquímica de dois metais é investigada através deste olhar multidisciplinar. Inicialmente, foi investigado a hidrogenação eletroquímica do Pd que é considerado um sistema modelo devido seu caráter nobre e sua capacidade de absorver hidrogênio formando o hidreto $\text{PdH}_{0,6}$ que possui a mesma estrutura cristalina do Pd (CFC). Através do estudo deste sistema modelo, relacionou-se os conceitos de cinética de reações envolvidas na reação de evolução de hidrogênio (HER) com a termodinâmica e cinética de absorção de H pelo Pd e da formação do $\text{PdH}_{0,6}$. Em seguida, a hidrogenação eletroquímica dos metais foi investigada em um sistema mais complexo, utilizando o metal Nb. O Nb é um metal cúbico de corpo centrado que é capaz de absorver hidrogênio pela formação de dois hidretos ($\beta\text{-NbH}_x$ ortorrômbico e $\delta\text{-NbH}_2$ CFC). Além da formação de hidretos com diferentes estruturas cristalinas, o Nb também tende a formar óxidos em sua superfície. Para o Nb, estudaram-se a HER, a termodinâmica, os mecanismos de transformação de fase e o impacto dos óxidos na hidrogenação e desidrogenação eletroquímica. A espessura da camada de óxido de Nb aumenta sob potenciais anódicos, mas tem impacto limitado na dessorção de hidrogênio. A absorção irreversível está ligada principalmente à formação displaciva da fase δ .

Palavras-chave: Armazenagem eletroquímica de hidrogênio; Paládio; Nióbio; CCC; Hidretos de Nb; Baterias Ni-MH.

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION IN METALS: ELECTROCHEMICAL AND METALLURGICAL CHARACTERIZATION OF THE FORMATION OF Pd AND Nb HYDRIDES.

Climate change requires a transition in the ways energy is produced and consumed. Metal hydrides (MH) can play important roles in this transition, acting as low-carbon hydrogen storage in the solid state or as energy storage in Ni-MH batteries powered by renewable sources. In this case, MHs are formed by the reaction between metal and hydrogen generated by water electrolysis in an alkaline electrolyte. The electrochemical hydrogenation of metals is a complex issue, involving phenomena described by different areas of knowledge such as electrochemistry, thermodynamics, and physical metallurgy. In this thesis, the electrochemical hydrogenation of two metals is investigated through this multidisciplinary approach. Initially, the electrochemical hydrogenation of Pd was studied, considered a model system due to its noble nature and its ability to absorb hydrogen, forming the hydride PdH_{0.6}, which has the same crystal structure as Pd (FCC). Through the study of this model system, the concepts of reaction kinetics involved in the hydrogen evolution reaction (HER) were related to the thermodynamics and kinetics of hydrogen absorption by Pd and the formation of PdH_{0.6}. Next, the electrochemical hydrogenation of metals was investigated in a more complex system, using the metal Nb. Nb is a body-centered cubic metal capable of absorbing hydrogen by forming two hydrides (β -NbH_x orthorhombic and δ -NbH₂ FCC). In addition to the formation of hydrides with different crystal structures, Nb also tends to form oxides on its surface. For Nb, the HER, thermodynamics, phase transformation mechanisms, and the impact of oxides on electrochemical hydrogenation and dehydrogenation were studied. The thickness of the Nb oxide layer increases under anodic potentials but has a limited impact on hydrogen desorption. The irreversible absorption is primarily linked to the displacive formation of the δ phase.

Keywords: Electrochemical hydrogen storage; Palladium; Niobium; BCC; Nb Hydrides; Ni-MH batteries.

PUBLICAÇÕES

- BEDOCH, A.M.; KOGA, G.Y.; NOGUEIRA, R.P.; ZEPON, G. On the Anomalous Behavior of the Charge Transfer Resistance of the Hydrogen Evolution Reaction at Low Overpotentials and Its Relationship with Hydrogen Absorption in Metals, J. Phys. Chem. C., 2023.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
ÍNDICE DE ASSUNTOS	vi
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	x
1 CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 CAPÍTULO 2 – REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO NO SISTEMA MODELO Pd-H: UMA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	11
2.1 Introdução.....	11
2.2 Revisão Bibliográfica	12
2.2.1 Termodinâmica de hidretos metálicos: reação sólido-gás vs reação eletroquímica.....	12
2.2.2 Cinética das reações eletroquímicas de hidrogenação.....	14
2.2.3 O sistema Pd-H como sistema modelo.....	17
2.2.3.1 Termodinâmica do sistema Pd-H.....	18
2.2.3.2 Cinética da HER no sistema Pd-H.....	21
2.3 Materiais e Métodos.....	24
2.3.1 Material e eletrodo	24
2.3.2 Célula eletroquímica	25
2.3.3 Ensaio eletroquímico.....	26
2.3.3.1 Polarização potenciodinâmica	27
2.3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	27
2.3.4 Determinação do parâmetro de absorção k_3 através de medidas de cinética de absorção de hidrogênio pela técnica volumétrica.	30
2.4 Resultados e discussões	32
2.4.1 Reação de evolução de hidrogênio em meio alcalino.....	32
2.4.1.1 Estimando a taxa de absorção de hidrogênio k_3 do sistema Pd-H. ...	32
2.4.1.2 Caracterização Eletroquímica.....	35

2.4.2	Relação entre o potencial e a pressão parcial de hidrogênio	39
2.5	Conclusões	44
3	CAPÍTULO 3 – HIDROGENAÇÃO ELETROQUÍMICA DO Nb: CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ESTRUTURAL.....	46
3.1	Introdução.....	46
3.2	Revisão Bibliográfica ou estado da arte.....	47
3.2.1	Caracterização eletroquímica aplicada ao estudo de hidretos metálicos em bateria Ni-MH	47
3.2.2	Diagrama de Pourbaix de Nb.....	49
3.2.3	Absorção eletroquímica de hidrogênio em Nb	50
3.2.4	Caraterização estrutural do Nb após hidrogenação eletroquímica	54
3.3	Materiais e Métodos.....	60
3.3.1	Material e eletrodo	60
3.3.2	Célula eletroquímica	60
3.3.3	Ensaio eletroquímicos	61
3.3.3.1	Polarização potenciodinâmica	61
3.3.3.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	62
3.3.3.3	Ensaio de carga e descarga de hidrogênio.....	66
3.3.4	Difração de raios-X	66
3.3.5	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X	67
3.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	68
3.4	Resultados e Discussão	69
3.4.1	Reação de evolução de hidrogênio na interface do Nb	69
3.4.2	Caraterização eletroquímica de Nb	74
3.4.2.1	Polarização potenciodinâmica, carga e descarga.....	74
3.4.2.2	Curvas de polarizações reversas.....	77
3.4.3	Caracterização superficial e subsuperficial do eletrodo de Nb após hidrogenação e desidrogenação eletroquímica em meio alcalino	81
3.4.4	Caracterização no volume do Nb após hidrogenação e desidrogenação eletroquímica em meio alcalino	90
3.5	Conclusões	91

4	CAPÍTULO 4 – HIDROGENAÇÃO ELETROQUÍMICA DO Nb: ASPECTOS METALÚRGICOS.....	93
4.1	Introdução.....	93
4.2	Revisão Bibliográfica	94
4.2.1	Estrutura cristalina do Nb e seus hidretos	94
4.2.2	Termodinâmica de formação dos hidretos de Nb	97
4.2.3	Difusão do hidrogênio nas fases α e β	98
4.2.3.1	Coeficiente de difusão	98
4.2.3.2	Difusão em uma placa uniforme com concentrações superficiais iguais.....	99
4.2.4	Morfologia e relação de orientação na formação dos hidretos de Nb .	102
4.2.5	Transformações displacivas e em para-equilíbrio.....	107
4.2.5.1	Relações de orientações entre a martensita (CCC) e a austenita (CFC).....	109
4.2.5.2	Nucleação e crescimento da martensita isotérmica.....	111
4.2.5.3	Transformação em para-equilíbrio: exemplo da ferrita de Widmanstätten	114
4.3	Materiais e Métodos.....	118
4.3.1	Material	118
4.3.2	Difração de raios-X	118
4.3.3	Nanoindentação.....	119
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	121
4.3.5	Análise de termodesorção	122
4.4	Resultados e Discussão	122
4.4.1	Carregamento para obtenção das fases β e δ	122
4.4.2	Formação da fase β	128
4.4.2.1	Cinética de formação da fase β	128
4.4.2.2	Relação de orientação entre a fase α e β	132
4.4.2.3	Microestrutura da fase β	137
4.4.3	Formação de NbH ₂	143
4.4.3.1	Microestrutura	143
4.4.3.2	Relação de orientação	145

4.4.3.3	Cinética de transformação isotérmica.....	150
4.4.3.3.1	Velocidade de crescimento.....	150
4.4.3.3.2	Nucleação e fração transformada.....	153
4.4.3.3.3	Comparação do modelo com dados experimentais.....	156
4.4.4	Decomposição da fase δ	164
4.5	Conclusões.....	166
CAPÍTULO 5– DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES.....		168
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS		172
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		173
APÊNDICE A.....		193
APÊNDICE B.....		195

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CCC	Cúbico de corpo centrado
CE	Contra eletrodo
CFC	Cúbico de face centrada
CPE	Elemento de fase constante
c.u.	Célula unitária
D	Coeficiente de difusão
DIC	Contraste de Interferência Diferencial
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
E	Energia de ligação
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
ETR	Elementos de Terra Rara
<i>F</i>	Constante de Faraday ($F = 96486 \text{ C. mol}^{-1}$)
FCO	Ortorrômbica de Fase Centrada
FCT	Tetragonal de Face Centrada
<i>fH₂</i>	Fugacidade do hidrogênio
FWHM	Largura total na metade do máximo do pico
H	Hidrogênio
HER	Reação de evolução do hidrogênio
<i>j</i>	Densidade de corrente
<i>K_{eq}</i>	Constante de equilíbrio
KS	Kurdjumov-Sachs
M	Metal
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MH_x	Hidreto metálico
n	Quantidade do composto transformado
NW	Nishiyama-Wasserman
OCP	Potencial de circuito aberta

OER	Reação de evolução de oxigênio
OR	Relação de Orientação
PCI	Isotermas de pressão e composição
PCT	Pressão-Composição-Temperatura
<i>Peq</i>	Pressão de equilíbrio para a reação de hidrogenação
<i>PH₂</i>	Pressão do hidrogênio
QMS	Espectrômetro de Massa por Quadrupolo
R	Constante universal dos gases (8,315 J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
SRF	Radiofrequência supercondutora
T	Temperatura
t	Tempo
TG	Tamanho de grão
SHE	Eletrodo de hidrogênio padrão
V	Volume do eletrodo de trabalho
VEH	Veículos elétricos híbridos
x	Razão de átomos de hidrogênio por átomos de metal (H/M)
z	Número de elétrons transferidos na reação
<i>a(H₂O)</i>	Atividade da água
<i>a(MH_x)</i>	Atividade do hidreto
<i>a(M)</i>	Atividade do metal
ΔG	Energia livre
ΔG^0	Energia livre padrão
α	Fase de Nb
β	Fase de NbH _x
δ	Fase de NbH ₂

1 CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A mudança climática, em grande parte causada pela queima de combustíveis fósseis, impulsiona uma transição na forma de como produzir e consumir a energia [1]. A utilização de hidrogênio como vetor energético alternativo é promissora para a mitigação da pegada de gases de efeito estufa. Contudo, é necessária a armazenagem de hidrogênio de modo eficiente, sustentável, segura e economicamente viável.

O hidrogênio é um vetor energético cuja produção pode ser “limpa” ou “suja” [2]. O hidrogênio “cinza”, preponderante atualmente, é obtido a partir de gás natural e emite CO₂ durante sua produção. O hidrogênio “azul” origina-se a partir de gás natural com captura e armazenamento de carbono. E por fim tem-se o hidrogênio “verde” ou “renovável” que é produzido a partir da eletrólise da água, alimentada por fontes energéticas renováveis [2]. A maior parte do hidrogênio do mundo é atualmente acompanhado por emissões de CO₂, ou seja, não “verde”. Para viabilizar uma economia baseada no hidrogênio, é essencial que sua produção seja eficiente e sustentável [3]. Nesse cenário, a armazenagem de hidrogênio “verde” surge como um dos principais desafios para o avanço dessa economia [4].

As fontes de energia renovável, como solar e eólica, apresentam flutuações na produção, o que exige a integração de materiais capazes de armazenar energia para garantir o fornecimento contínuo quando necessário [5]. A armazenagem de hidrogênio permitiria nivelar as flutuações na produção e no consumo, bem como distribuir e transportar a energia sob demanda [6]. Portanto, o hidrogênio seria essencial para aplicações móveis e estacionárias, evitando efeitos adversos sobre o meio ambiente e reduzindo a dependência de fontes fósseis [4].

É notório que o hidrogênio tem uma elevada densidade energética por unidade de massa e, quando usado em células combustíveis, produz apenas água como subproduto [7]. Porém, o hidrogênio gasoso possui uma densidade de energia volumétrica muito baixa, 0,7 kJ/L (a 25 °C e pressão atmosférica) [5]. Portanto, é difícil armazená-lo de maneira eficiente em condições normais de temperatura e pressão [6].

Uma solução para esse problema é a armazenagem de hidrogênio em materiais metálicos pela formação de hidretos metálicos, ou seja, a armazenagem de hidrogênio no estado sólido, ocupando menor volume em relação ao gás inicial, e, portanto, aumentando sua densidade volumétrica de energia armazenada ($> 10 \text{ MJ/L}$). O hidrogênio pode reagir com vários metais e ligas sob temperaturas e pressões moderadas formando hidretos metálicos, que confere a importante vantagem de segurança sobre os métodos de armazenamento de gás e líquido [4]. A dificuldade da armazenagem de hidrogênio no estado sólido permanece na busca de melhores materiais que atendam aos requisitos atuais, tais como: i) elevada capacidade volumétrica ($> 0,030 \text{ kg H}_2/\text{L}$ do sistema) e gravimétrica ($> 0,045 \text{ kg H}_2/\text{kg}$ do sistema) associada a baixas temperaturas de dessorção ($-40 \text{ }^\circ\text{C} < T < 85 \text{ }^\circ\text{C}$), ii) boa ciclabilidade (1500 ciclos) com uma eficiência de 90% e iii) boas taxas de carregamento / descarregamento (3-5 min) [8].

No contexto de armazenagem de energia proveniente de fontes renováveis e sustentáveis, hidretos metálicos podem desempenhar um outro papel importante, sendo empregados como eletrodos em baterias do tipo Ni-Hidreto Metálico (MH). Neste caso, a absorção/dessorção do hidrogênio pelo material metálico ocorrem por meio de uma reação eletroquímica em uma solução alcalina na qual o hidrogênio é proveniente da reação de redução da água. As vantagens da armazenagem eletroquímica de hidrogênio sob forma de hidretos metálicos residem nas baixas temperaturas de operação, maior tempo de vida útil e maior segurança. Apesar das baterias de Ni-MH terem desempenhos inferiores em comparação com as baterias de íons de lítio, elas podem suportar correntes de carga mais altas e são intrinsecamente mais seguras contra problemas de superaquecimento. Além disso, elas são mais baratas e podem ser facilmente recicladas [9].

Baterias Ni-MH são usadas na maioria dos veículos elétricos híbridos (VEH, por exemplo modelos da Toyota ou Honda) [9]. As baterias Ni-MH atuais são baseadas principalmente em materiais do tipo LaNi_5 como anodos (eletrodo negativo). A primeira geração de ligas para ânodos da bateria Ni-MH foi baseada em materiais do tipo AB_5 : LaNi_5 (A: terras raras, B: elementos de transição) [10].

Ao longo de duas décadas, eles foram desenvolvidos e otimizados, levando a compostos estequiométricos multielementares, contendo mais de nove elementos [11–14]. A tecnologia de bateria Ni-MH permanece competitiva graças à sua confiabilidade, compacidade, segurança e baixo custo. No entanto, as ligas do tipo AB₅ atingiram seu limite de desempenho, e as pesquisas agora estão focadas em novas classes de materiais [10].

A liga do tipo AB₅ MmNi_{3,55}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,75}, que é amplamente utilizada em aplicações industriais exibe cerca de 320 mAh g⁻¹ de capacidade eletroquímica reversível [11]. Nos dias de hoje, essa capacidade é considerada insuficiente para o eletrodo ânodo da bateria Ni-MH e precisa de melhorias [10]. Além disso, esses materiais usam Elementos de Terra Rara (ETR), que possuem custo elevado devido sua escassez [9]. Portanto, para viabilizar uma economia de hidrogênio “renovável”, é importante encontrar novos materiais e ligas, isentos de ETR e capazes de formar hidretos metálicos tanto para aplicações de armazenagem no estado sólido como em baterias.

Uma nova geração de eletrodos desenvolvida mais recentemente, que oferece uma maior capacidade de descarga (400 mAh g⁻¹), e é baseada em ligas contendo magnésio como, por exemplo, compostos formadores de hidretos de sistemas A–Mg–Ni do tipo A₂B₇ ou AB₃, sendo A = Y, Gd, Sm [10]. Estes novos materiais abrem o caminho para uma química rica com muitas novas composições multielementares, permitindo maior capacidade de absorção e resistência à corrosão em meio alcalino. O desempenho mais promissor reportado até o momento é o da liga La_{1,9}Mg_{1,1}Ni₉ do tipo AB₃, que apresenta uma adequada estabilidade do hidreto, permitindo troca rápida de hidrogênio e resultando em alta capacidade de descarga de ~400 mAh g⁻¹ [10,15]. No entanto, são necessários mais estudos para se compreender melhor seu comportamento em termos de propriedades físico-químicas, mecanismos de formação de hidretos e os mecanismos de corrosão [10]. A vantagem da utilização do magnésio reside em sua baixa massa atômica e, portanto, diminuindo a densidade das ligas, resultando em uma tendência de aumento da capacidade gravimétrica de armazenagem de hidrogênio nos hidretos. Porém, o magnésio está sujeito a uma corrosão mais ativa em um eletrólito alcalino em

comparação com as terras raras; assim, a oxidação da sua superfície aumenta a resistência da transferência de carga, resultando em maior potencial e menor capacidade [10]. Os hidretos de ligas à base de Mg possuem alta capacidade de descarga eletroquímica (limite teórico chega a 999 mAh g^{-1} para Mg_2NiH_4) e recursos abundantes e, portanto, são materiais promissores para baterias Ni-MH. No entanto, essas ligas sofrem um decaimento de capacidade muito sério na ciclabilidade de carga/descarga, que tem sido atribuído à corrosão do Mg em eletrólitos alcalinos [10].

Os intermetálicos do tipo AB_2 com estrutura de fases de Laves [10,16,17] também são amplamente estudados em termos de seu comportamento de hidrogenação eletroquímica, uma vez que são compostos formadores de hidretos metálicos isentos de terras raras. Este é o grupo mais abundante de compostos intermetálicos contendo aproximadamente 1000 compostos binários e ternários [10]. Existem três tipos de estruturas do tipo Fase de Laves: os tipos hexagonais C14 e C36, e o tipo cúbico de face centrada (CFC), C15 [10]. As ligas AB_2 contém metais como zircônio, titânio nos sítios do tipo A da estrutura cristalina, e elementos como vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel e cobre nos sítios B [10,18]. Os elementos Ti, Zr e V são os elementos formadores de hidretos, Ni tem uma alta atividade catalítica, Co e Mn fornecem atividade superficial relevante para troca de hidrogênio e Cr, Al e Fe aumentam a estabilidade da liga [1]. A formação de composições multicomponentes com uma mistura dos componentes em ambos os sítios A e B provou ser eficiente na obtenção de desempenho avançado de hidrogenação-desidrogenação, particularmente quando se aplica em ânodo em baterias Ni-MH [1]. Uma composição reportada com propriedades promissoras é $\text{Ti}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{La}_{0,03}\text{Ni}_{1,126}\text{Mn}_{0,657}\text{V}_{0,113}\text{Fe}_{0,113}$, como estrutura majoritariamente do tipo C15 com algumas fases secundárias [10]. Segundo os autores, a liga contém pequenas adições de La para melhorar o desempenho de ativação e estabilidade cíclica. Efetivamente, La forma um composto intermetálico LaNi secundário que atua como um catalisador para a hidrogenação da liga AB_2 [10,17]. Essa liga apresenta a capacidade de descarga mais alta entre as ligas semelhantes, atingindo 495 mAh g^{-1} [10,16]. Por outro lado, ligas do tipo AB_2 apresentam

desempenho inferior em termos de ativação, taxa de descarga elevada e durabilidade cíclica [16]. De fato, após 500 ciclos de carga/descarga a 300 mA g⁻¹, a liga Ti_{0,15}Zr_{0,85}La_{0,03}Ni_{1,126}Mn_{0,657}V_{0,113}Fe_{0,113} mostra uma capacidade de 125 mAh g⁻¹, o que representa uma redução de 55% em sua capacidade [16]. Esses desempenhos mais baixos em taxa de descarga e estabilidade cíclica em ligas do tipo AB₂ exigem que mais estudos sejam realizados tanto com relação a melhorias na composição química quanto no processo de fabricação [19].

As ligas à base de Ti-V têm alta capacidade de armazenagem de hidrogênio, devido à possibilidade de formar microestruturas contendo tanto soluções sólidas cúbicas de corpo centrado (CCC) quanto compostos intermetálicos com estrutura de Fase de Laves do tipo C14. L. Kong et al. [20] desenvolveram uma liga com microestrutura composta por uma mistura de fase CCC e fase de Laves do tipo C14 com composição Ti_{15,6}Zr_{2,1}V₄₆Cr_{11,2}Mn_{6,9}Co_{1,4}Ni_{16,5}Al_{0,3}, mostrando uma capacidade de descarga acima de 400 mAh g⁻¹, adequada para aplicação em veículo elétrico (VE) [20]. Contudo, sua estabilidade cíclica ainda não é satisfatória para aplicação prática. Mais estudos e otimização da composição são necessários para melhorar as propriedades eletroquímicas gerais das ligas à base de Ti-V [18,21].

Como pode ser visto, existem inúmeros estudos que objetivam melhorar as propriedades de materiais metálicos capazes de formar hidretos metálicos para a aplicação em baterias. Embora muitos avanços tenham sido obtidos, estudos fundamentais para compreender os mecanismos envolvidos na formação/decomposição dos hidretos durante os processos de carga/descarga das baterias, bem como o efeito da composição química e microestrutura (proveniente da rota de processamento) nestes mecanismos ainda demandam esforços.

Estudos fundamentais do processo de hidrogenação/desidrogenação eletroquímica de materiais metálicos (metais puros, ligas ou compostos intermetálicos) são desafiadores devido ao caráter multidisciplinar dos fenômenos envolvidos. Para se compreender todos os processos envolvidos, é necessária uma descrição detalhada das reações eletroquímicas e químicas envolvidas no processo de formação do hidrogênio pela reação de evolução de

hidrogênio (HER, do inglês *Hydrogen Evolution Reaction*) na interface eletrodo|eletrólito. Adicionalmente, é necessária uma descrição termodinâmica que determine as condições nas quais o hidrogênio gerado na superfície do eletrodo pode ou não ser absorvido pelo eletrodo e quais serão as fases estáveis nestas condições. Neste caso, as variáveis termodinâmicas tipicamente empregadas para o estudo de sistemas M-H, temperatura e pressão, devem ser correlacionadas com as variáveis eletroquímicas. Ademais, para a formação das fases estáveis determinadas pela termodinâmica, é necessário que haja condições cinéticas favoráveis. Para tanto, é necessária uma compreensão dos mecanismos metalúrgicos envolvidos nas transformações de fases durante os processos de formação/decomposição dos hidretos metálicos. Finalmente, para que seja possível acompanhar todos estes processos, é necessário o domínio de diferentes técnicas de caracterização de materiais, tanto caracterização eletroquímica quanto estrutural. A **Figura 1.1** ilustra o caráter multidisciplinar envolvido no estudo da hidrogenação eletroquímica de metais.

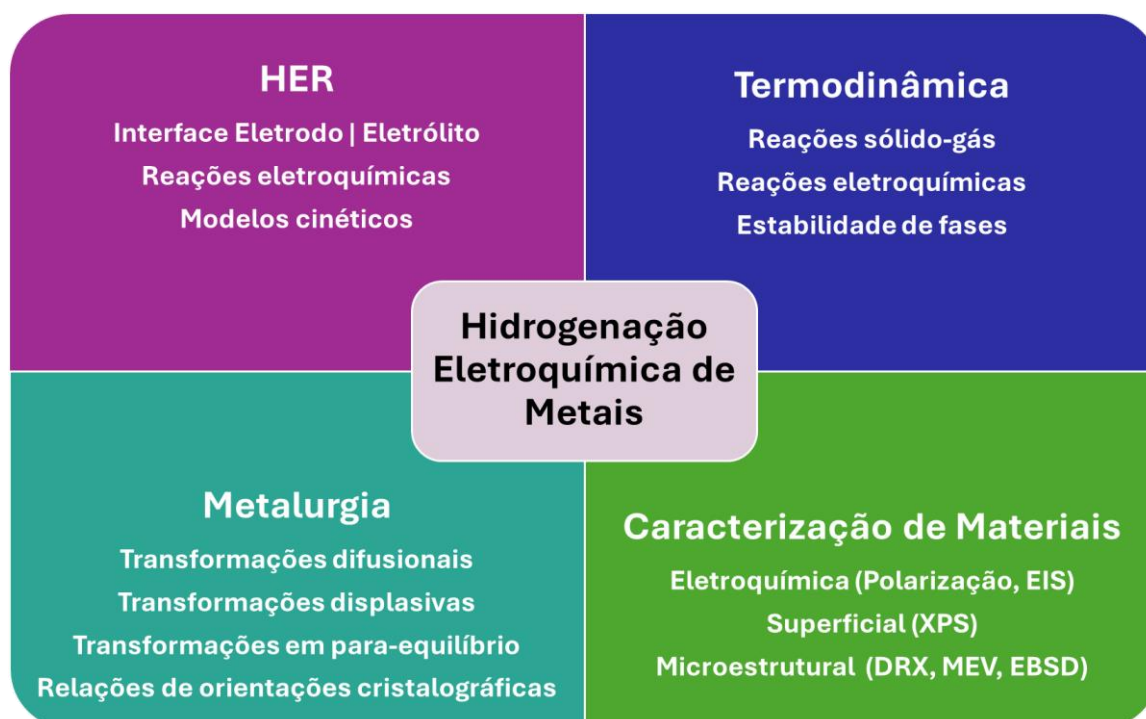


Figura 1.1: Aspecto Multidisciplinar envolvido no estudo fundamental da hidrogenação eletroquímica de metais.

Este trabalho, tem como objetivo investigar a hidrogenação eletroquímica de metais com este olhar multidisciplinar, correlacionando todos os aspectos apresentados na **Figura 1.1**. No **Capítulo 2**, a reação de evolução de hidrogênio (HER) em meio alcalino, meio tipicamente empregado em baterias de Ni-MH, sobre um eletrodo de Pd será investigado. Para este estudo, o Pd foi escolhido devido a capacidade do Pd absorver reversivelmente grandes quantidades de hidrogênio, permitindo compreender a resposta da interface metal-eletrólito durante a HER e o processo de hidrogenação/desidrogenação sem a necessidade de considerar a formação de outros compostos dado o caráter nobre do Pd. Além disso, o sistema Pd-H é muito bem descrito na literatura, de tal modo que neste capítulo, foi investigado como o eletrodo de Pd responde a HER considerando a termodinâmica que rege a formação do hidreto de paládio, o PdH_{0,6}. A resistência de transferência de carga (R_t) de uma interface eletrodo|eletrólito, que pode ser medido experimentalmente através de ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), fornece informações cruciais sobre a cinética e a HER e permite investigar a relação entre o potencial eletroquímico aplicado e a pressão de equilíbrio de hidrogênio P_{H_2} na interface eletrodo|eletrólito. Foi reportado na literatura por inúmeros autores que, quando um eletrodo de Pd é utilizado, a R_t apresenta um comportamento não monotônico com o sobrepotencial aplicado, o que não é explicado pelo modelo cinético tipicamente empregado para a descrição da HER. Correlacionando a termodinâmica do sistema Pd-H com o modelo cinético da HER, foi proposto neste trabalho um novo conceito de potencial de equilíbrio móvel, dependente da pressão de hidrogênio na interface eletrodo|eletrólito que, por sua vez, é dependente do potencial aplicado. Com isso, o comportamento não-monotônico da R_t com o sobrepotencial pôde ser perfeitamente modelado. A compreensão de como o potencial aplicado se relaciona com a pressão de equilíbrio sobre a superfície do eletrodo, que por sua vez determina qual será a fase estável no eletrodo, permite determinar quais são os potenciais aplicados que levarão de fato a formação dos hidretos nos eletrodos metálicos. Esta compreensão permite otimizar a hidrogenação eletroquímica de metais, podendo trazer benefícios para

aplicações em baterias, células a combustível e outros dispositivos de armazenagem de energia.

No **Capítulo 3**, investigou-se a hidrogenação eletroquímica em um sistema mais complexo, utilizando-se eletrodo de Nb. A motivação principal para o estudo do nióbio (Nb) foi entender os mecanismos de hidrogenação e desidrogenação que levam à irreversibilidade na desidrogenação desse metal. Embora o Nb possua um alto potencial teórico para armazenamento eletroquímico de hidrogênio, sua absorção eletroquímica de hidrogênio de maneira reversível, ou seja, a incapacidade de dessorção eletroquímica, ainda representa um desafio significativo. O Nb apresenta uma complexidade maior em comparação ao Pd, devido a três fatores principais. Primeiramente, diferentemente do Pd, o Nb não é um metal nobre e, dependendo do pH do eletrólito e do potencial aplicado, pode ocorrer a formação de óxidos ou hidróxidos estáveis na superfície do eletrodo, que podem impactar tanto absorção quanto a dessorção de hidrogênio pela rota eletroquímica; Em segundo lugar, o Nb, que é um metal CCC, pode formar dois hidretos diferentes em temperatura ambiente e em pressões relativamente baixas, a fase β -NbH_x ($0,6 < x < 1,0$) com estrutura ortorrômbica e a fase δ -NbH₂ com estrutura CFC [22]. Portanto, diferentemente do Pd, cujo hidreto PdH_{0,6} possui a mesma estrutura (CFC) que o metal Pd, a formação dos hidretos de Nb ocorre através de transformações de fase com alterações em suas estruturas cristalinas; finalmente, os hidretos de Nb são estáveis em condições ambientais e, portanto, não reversíveis como o hidreto de Pd que é capaz de dessorver hidrogênio espontaneamente em temperatura e pressão ambiente. Assim, neste capítulo, foi investigado como a possível formação de óxidos sobre a superfície do eletrodo impactam a HER e hidrogenação/desidrogenação eletroquímica do Nb. Caracterização eletroquímica através do monitoramento da R_t em função do potencial aplicado permitiu capturar o efeito da presença do óxido de Nb na absorção de hidrogênio pelo eletrodo através da interface eletrodo|eletrólito. Ademais, eletrodos de Nb submetidos a diferentes experimentos eletroquímicos foram detalhadamente caracterizados estruturalmente por diferentes técnicas, a saber: difração de raios X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), microscopia

eletrônica de varredura (MEV) e de difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Estas técnicas permitiram acompanhar as modificações estruturais superficiais, subsuperficiais e em todo o volume dos eletrodos de Nb durante os processos de hidrogenação eletroquímica. A partir de tais análises estruturais, teve-se evidências de que uma camada de óxido formado sobre superfície do eletrodo pode atuar como uma barreira para a hidrogenação eletroquímica e formação dos hidretos de Nb. Esta camada de óxido pode ser removida na etapa de carregamento de hidrogênio através da aplicação do potencial catódico adequado, permitindo a formação dos hidretos de Nb. Contudo, a camada de óxido é restaurada na etapa de descarga eletroquímica. Entretanto, o aumento na espessura da camada de óxido pode não ser a principal razão para a irreversibilidade do processo de absorção de hidrogênio no Nb.

No **Capítulo 4**, investigou-se os aspectos metalúrgicos envolvidos na transformação de fase que ocorrem no eletrodo de Nb durante a hidrogenação eletroquímica. As características dos hidretos β -NbH_x e δ -NbH₂ foram profundamente investigadas utilizando DRX, nanoindentação, MEV, EBSD e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados foram analisados visando compreender os mecanismos de transformação de fases envolvidos na formação dos hidretos. Foi observado que as transformações de fase ocorrem sequencialmente, isto é, primeiramente, toda a fase α (solução sólida com o hidrogênio intersticial na estrutura CCC do Nb) é convertido na fase β -NbH_x e, em seguida, a fase β -NbH_x é transformada em fase δ -NbH₂. Ambas as transformações de fase ocorrem em para-equilíbrio, no qual apenas o hidrogênio difunde e os átomos de Nb se movem apenas ao redor de suas posições de equilíbrio, resultando em transformações de fase displacivas. Análises de DRX e EBSD permitiram determinar as relações de orientação cristalográficas entre as fases e, interessante, foi determinado que a formação da fase δ -NbH₂ se assemelha em vários aspectos às transformações de fase displacivas observadas em aços, tais como a transformação martensítica e a formação da ferrita de Widmanstätten. A partir de tais observações, foi proposto um modelo cinético de formação da fase δ -NbH₂ a partir dos grãos de fase β -NbH_x, que explica o porquê mesmo após longos períodos de carregamento eletroquímico

(> 45 horas) o eletrodo não é convertido completamente em δ -NbH₂. A compreensão do mecanismo de formação dos hidretos de Nb mostraram que a irreversibilidade da hidrogenação do Nb pela rota eletroquímica está provavelmente relacionada ao mecanismo de transformação de fase que, em temperatura ambiente, deve ser irreversível.

Por fim, no **Capítulo 5** todos os resultados obtidos nesta tese são discutidos de forma a correlacionar os diferentes aspectos envolvidos na hidrogenação eletroquímica de metais mostrado na **Figura 1.1**, apresentando as conclusões gerais da tese.

2 CAPÍTULO 2 – REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO NO SISTEMA MODELO Pd-H: UMA CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

2.1 Introdução

Baterias Ni-MH industriais funcionam em meio alcalino, tipicamente com ligas do tipo AB₅, por exemplo, MmNi_{3,55}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,75}, que exibem cerca de 320 mAh g⁻¹ de capacidade eletroquímica reversível [11]. Atualmente, essa capacidade é considerada insuficiente para um eletrodo ânodo da bateria Ni-MH, sendo necessário melhorias [10]. Nesse contexto, a reação de evolução de hidrogênio (HER) se destaca como um processo fundamental em diversas aplicações eletroquímicas, incluindo células a combustível, baterias e processos de produção de hidrogênio.

Neste trabalho, utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos com o eletrodo de trabalho sendo o metal de interesse para o estudo. Inicialmente, como eletrodo de trabalho foi utilizado o Pd, que pode ser considerado como um sistema modelo para a investigação da hidrogenação eletroquímica e dos métodos analíticos empregados [23]. Isso porque, apesar de ser um metal nobre, o Pd tem a capacidade de absorver e desorver grandes quantidades de hidrogênio eletroquimicamente, permitindo compreender a resposta da interface metal-eletrólito durante o processo de hidrogenação / desidrogenação sem a necessidade de considerar a formação de outros compostos, como óxidos e hidróxidos, por exemplo. Portanto, neste trabalho empregou-se o Pd para investigar a reação de evolução de hidrogênio em meio alcalino na célula eletroquímica empregada. Além disso, o sistema Pd-H tem sido extensivamente estudado através da reação sólido-gás de modo que o comportamento termodinâmico e cinético de hidrogenação do Pd está bem estabelecido na literatura [24,25]. No entanto, em comparação com interface sólido-gás, a hidrogenação eletroquímica do Pd - como para qualquer outro metal ou liga - é mais complexa porque o hidrogênio é gerado a partir de espécies reativas no eletrólito através da HER [26]. Vários mecanismos foram propostos na literatura

para a HER, mas vários fenômenos permanecem em grande parte desconhecidos.

Através da resistência de transferência de carga (R_t), que contém informações essenciais sobre a cinética da HER, é possível investigar a relação entre o potencial eletroquímico aplicado e a pressão de equilíbrio de hidrogênio P_{H_2} na interface eletrodo-eletrólito. A maior parte dos modelos cinéticos voltados para uma compreensão aprofundada da HER, considerando a absorção simultânea de hidrogênio, não incorporou o efeito da pressão interfacial do hidrogênio no potencial de equilíbrio, embora esse efeito esteja explicitamente presente na equação de Nernst. Além disso, do ponto de vista experimental, há escassez na literatura de estudos que busquem correlacionar dados experimentais de técnicas eletroquímicas com os processos de absorção de hidrogênio. No entanto, esses dados vão possibilitar a determinação das condições experimentais adequadas para a hidrogenação eletroquímica dos metais.

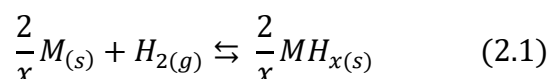
Entender esses mecanismos é crucial para o desenvolvimento de materiais avançados com melhor capacidade de armazenagem de hidrogênio e desempenho eletroquímico aprimorado, influenciando diretamente a eficiência de dispositivos como baterias Ni-MH e outras tecnologias de armazenamento de energia.

2.2 Revisão Bibliográfica

2.2.1 Termodinâmica de hidretos metálicos: reação sólido-gás vs reação eletroquímica

Do ponto de vista termodinâmico, pode-se fazer uma correlação entre as reações sólido-gás e eletroquímica, ou seja, entre a pressão de equilíbrio e o potencial eletroquímico de equilíbrio [22].

A formação de um hidreto metálico através da reação direta entre o metal e o gás hidrogênio pode ser descrita de acordo com:



onde M é o metal, MH_x é o respectivo hidreto, e x é a razão molar entre hidrogênio e átomos de metal [H/M].

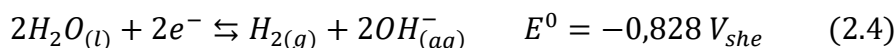
A variação de energia livre de Gibbs da **reação (2.1)** é dada por:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a(MH_x)^{\frac{2}{x}}}{a(M)^{\frac{2}{x}} \cdot P_{H_2}} \quad (2.2)$$

onde ΔG^0 é a variação de energia livre de Gibbs padrão, quando o metal puro, em sua forma estável, e a pressão de hidrogênio $P_{H_2} = 1$ atm são tomados como o estado padrão. $a(MH_x)$ e $a(M)$ representam as atividades do hidreto metálico e do metal, respectivamente. Sob condições de equilíbrio, $\Delta G = 0$. Considerando M e MH_x como sólidos puros, as atividades de metal e hidreto podem ser aproximadas a 1. Portanto, a pressão de equilíbrio do hidrogênio (P_{eq}) da **reação (2.1)** depende apenas do ΔG^0 :

$$\ln P_{eq} = \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (2.3)$$

Por outro lado, a formação eletroquímica do hidreto metálico em meio alcalino é alcançada através da reação de redução da água dada por:



onde E^0 é o potencial padrão da reação.

O potencial de equilíbrio, E_{eq} , da **reação (2.4)** é dado pela equação de Nernst:

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{(a_{H_2}) \cdot (a_{OH^-})^2}{(a_{H_2O})^2} \right] \quad (2.5)$$

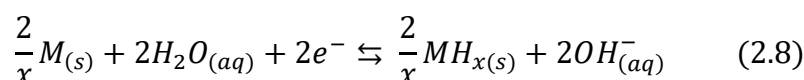
onde z é o número de mols de elétrons transferidos na reação (neste caso, z = 2), F é a constante de Faraday ($F = 96486 \text{ C mol}^{-1}$) e E^0 é o potencial padrão do par redox $H_2O(l)|H_2(g), OH^-(aq)$, $-0,828 V_{she}$ [27]. a_{H_2} , a_{OH^-} , e a_{H_2O} são as atividades de $H_2(g)$, $OH^-(aq)$ e $H_2O(l)$, respectivamente. Supondo que o gás H_2 se comporte como um gás ideal, o que é verdade para pressões baixas, tipicamente abaixo de ~ 60 atm, sua atividade é igual à sua pressão parcial, ou seja, $a_{H_2} = P_{H_2}/P^0$. Para uma solução alcalina com pH = 14 (ou seja, $pOH = -\log[OH^-] = 0$), $a_{OH^-} = 1$. Também pode-se assumir $a_{H_2O} = 1$. Portanto, o potencial de equilíbrio do par redox $H_2O(l)|H_2(g), OH^-(aq)$ torna-se a **equação (2.6)**:

$$E_{eq} = -0,828 - \frac{1}{2} \cdot \frac{RT}{96486} \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P^0} \right) = -0,828 - \frac{\mu_H^{H_2}}{96486} [V_{she}] \quad (2.6)$$

onde, $P^0 = 1$ atm como pressão padrão e $(\mu_H^{H_2})$ é o potencial químico de hidrogênio do gás H_2 :

$$\mu_H^{H_2} = \frac{1}{2} RT \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P^0} \right) \quad (2.7)$$

A combinação das **reações (2.1) e (2.4)** resulta na reação eletroquímica global para a formação do hidreto metálico:



Portanto, pela **equação (2.8)**, existe uma relação direta entre o potencial de equilíbrio da reação eletroquímica e a pressão de hidrogênio. Para uma dada temperatura T , a pressão de equilíbrio, P_{eq} , da **reação (2.1)** tem um potencial de equilíbrio equivalente, E_{eq} , para a **reação eletroquímica (2.4)**. Neste caso, se for aplicado um sobrepotencial abaixo de E_{eq} , a reação direta é favorecida e o hidreto é formado. Por outro lado, quando um sobrepotencial acima de E_{eq} é aplicado, a reação inversa é favorecida, ou seja, a decomposição do hidreto [22]. O sobrepotencial é a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio de uma reação eletroquímica, refletindo a energia extra necessária para superar barreiras cinéticas, limitações de transporte de massa ou resistências elétricas [28]:

$$\eta = E_{app} - E_{eq} \quad (2.9)$$

Um aspecto interessante da reação eletroquímica em relação à reação sólido-gás é que uma variação de uma ordem de grandeza de pressão corresponde a apenas uma variação de 30 mV em termos de reação eletroquímica [29].

2.2.2 Cinética das reações eletroquímicas de hidrogenação

A HER é um fenômeno complexo, que envolve três processos diferentes: adsorção, absorção e dessorção. Durante a HER, os íons de hidrogênio se depositam na superfície do eletrodo e consomem elétrons para formar átomos de hidrogênio. Em seguida, os átomos de hidrogênio são adsorvidos na superfície do eletrodo e difundidos na amostra através da rede (absorção pelo

volume). As espécies de H adsorvidas que não são absorvidas pelo volume, são dessorvidas da superfície para a solução. A dessorção é o processo inverso da adsorção, distinguindo-se da absorção pelo fato de que na adsorção as substâncias se ligam à superfície em vez de serem absorvidas no volume da rede cristalina do metal. O resultado da HER é consequência da evolução combinada e simultânea destes três processos. Esses processos impactam diretamente os valores de diferentes parâmetros eletroquímicos obtidos experimentalmente como, por exemplo, a resistência de transferência de carga, R_t , que contém informações essenciais sobre a cinética e evolução da reação [22].

A R_t contém contribuições individuais dos diferentes processos da superfície (adsorção, dessorção e absorção) que ocorrem simultaneamente e em paralelo à dupla camada na interface metal | eletrólito. A **Figura 2.1** mostra o circuito elétrico equivalente (CEE) da interface metal | eletrólito que representa a HER [22]. A dupla camada está em paralelo com R_t , que está em série com os outros processos, como o relaxamento da substância adsorvida (Z_{ads}) e os fenômenos relacionados ao transporte de massa (Z_{diff}). A dupla camada é uma estrutura formada na interface entre um condutor elétrico (um metal) e um eletrólito (uma solução que contém íons) quando há uma separação de cargas elétricas. Essa separação, da ordem de alguns nanômetros, ocorre devido às diferentes propriedades de condução dos materiais envolvidos: condução eletrônica no condutor e condução iônica no eletrólito e, portanto, criando uma diferença de potencial entre o eletrodo e a solução. A formação da dupla camada é crucial em muitos processos eletroquímicos, pois influencia a distribuição de potencial e a reação de íons na interface [28]. Ademais, a R_t pode ser ainda dividida em suas três contribuições individuais, a saber: i) $R_{t,ads}$, ii) $R_{t,des}$ e iii) $R_{t,abs}$, relacionadas à adsorção, dessorção e absorção, respectivamente, associadas em paralelo.

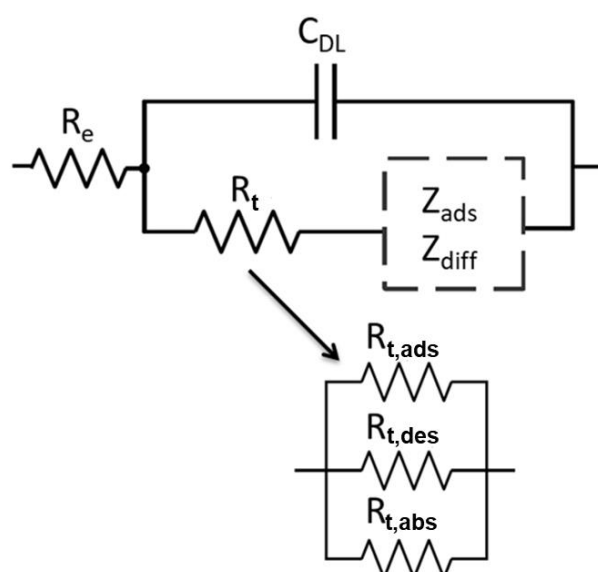
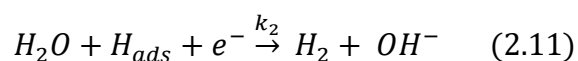
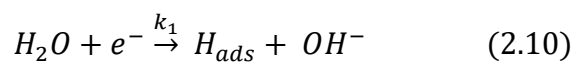


Figura 2.1: Representação do circuito elétrico equivalente (CEE) da interface metal | eletrólito. R_e é a resistência do eletrólito, C_{DL} é a capacitância eletroquímica de dupla camada (ou elemento de fase constante). A caixa tracejada representa outros processos como relaxamento da substância adsorvida ou as reações limitadas pelo transporte de massa. A resistência de transferência de carga R_t divide-se em três componentes dispostos em paralelo representando as reações de adsorção, dessorção e absorção $R_{t,ads}$, $R_{t,des}$ e $R_{t,abs}$ [22].

O arranjo paralelo dos três componentes divididos da resistência geral de transferência de carga está associado às diferentes **reações (2.10), (2.11) e (2.12)**, que ocorrem simultaneamente em diferentes locais da interface metal – eletrólito. Vale ressaltar que, conforme será discutido a seguir, $R_{t,abs}$ representa a contribuição quantitativa do efeito indireto da etapa de absorção, não eletroquímica, na cinética das reações eletroquímicas de adsorção e dessorção [22].

O modelo de reação associado à HER é geralmente descrito através da rota Volmer-Heyrovsky [22,30,31], na qual a **reação (2.4)** se divide em duas etapas intermediárias monoeletrônicas:



onde as contrapartes anódicas são desconsideradas devido aos altos sobrepotenciais catódicos experimentalmente aplicados, e onde as taxas cinéticas k_i são assumidas para seguir a lei de Tafel, isto é, $k_i = k_{0,i}e^{b_i\eta}$, η sendo o sobrepotencial, b_i os coeficientes de Tafel e $k_{0,i}$ as taxas de reação padrão [30].

A absorção de hidrogênio pode ser explicitamente introduzida no modelo com uma etapa não eletroquímica através da taxa cinética k_3 :



O arranjo paralelo dos três componentes de R_t ($R_{t,ads}$, $R_{t,des}$ e $R_{t,abs}$) pode ser representado através da **equação (2.13)** [22]:

$$\begin{aligned} R_t^{-1} &= R_{t,ads}^{-1} + R_{t,des}^{-1} + R_{t,abs}^{-1} \\ &= F \left[\frac{b_1 k_1 k_2}{k_1 + k_2 + k_3} + \frac{b_2 k_1 k_2}{k_1 + k_2 + k_3} + \frac{b_1 k_1 k_3}{k_1 + k_2 + k_3} \right] \end{aligned} \quad (2.13)$$

O que corresponde a

$$R_{t,ads} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{F b_1 k_1 k_2}; \quad R_{t,des} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{F b_2 k_1 k_2}; \quad R_{t,abs} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{F b_1 k_1 k_3} \quad (2.14)$$

Os parâmetros cinéticos relacionados às **reações (2.10) e (2.11)**, $k_{0,1}$, b_1 , $k_{0,2}$ e b_2 foram obtidos em trabalhos anteriores que simularam com sucesso a HER em diferentes metais como Pt, Fe e Pd em diferentes sobrepotenciais, produzindo densidades de corrente entre 1 e 25 mA cm⁻² [32,33]. Neste trabalho, os parâmetros cinéticos reportados em [32,33] serão utilizados: $k_{0,1} = 5,5 \times 10^{-11}$, $b_1 = 33,5$, $k_{0,2} = 2 \times 10^{-9}$, $b_2 = 3,5$; k em mol H cm⁻² s⁻¹ e b em V⁻¹.

2.2.3 O sistema Pd-H como sistema modelo

O sistema Pd-H é um modelo essencial para o estudo da eletrossorção de hidrogênio devido à sua versatilidade em diferentes eletrólitos, à capacidade de estudar reações de volume e de superfície simultaneamente, à resposta eletroquímica rápida, à consistência dos resultados, aos potenciais de absorção e dessorção semelhantes, e à sua eficácia como modelo preliminar para sistemas mais complexos. Essas características tornam o sistema Pd-H uma ferramenta valiosa para investigar processos de eletrossorção de hidrogênio, fornecendo informações sobre processos fundamentais e facilitando o

desenvolvimento de materiais e tecnologias avançadas de armazenagem de hidrogênio [23]. Para entender a armazenagem de hidrogênio, as interações metal-hidrogênio são particularmente importantes no desenvolvimento de baterias, células a combustível e em outras tecnologias de hidrogênio [22,34]. Para estudar essas interações, o paládio é um candidato perfeito porque combina alta solubilidade e mobilidade de hidrogênio em sua rede com seu comportamento nobre [35]. Portanto, o sistema Pd-H é um modelo relativamente simples para investigar diferentes fenômenos em sistemas metal-hidrogênio [26].

2.2.3.1 Termodinâmica do sistema Pd-H

O diagrama pressão-composição-temperatura (PCT) do sistema Pd-H descreve duas fases, α e α' , nas quais o hidrogênio ocupa aleatoriamente os sítios intersticiais octaédricos da rede cúbica de face centrada (CFC) do Pd [36]. A fase α é a fase de baixa concentração de hidrogênio com solubilidade máxima de hidrogênio de $H/Pd = 0,017$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ - enquanto α' é a fase rica em hidrogênio - $H/Pd > 0,6$ [25]. O diagrama PCT também representa uma região de *gap* de miscibilidade de hidrogênio, na qual as fases α e α' coexistem em equilíbrio, na região do platô. Uma vez que o limite de solubilidade na fase α é atingida, o aumento da concentração de hidrogênio só é possível pela formação da fase α' e observa-se, entre esses dois fenômenos, o platô de pressão no valor da pressão de equilíbrio para a reação de hidrogenação. Na literatura, tem-se dados de PCT do Pd, em uma grande faixa de composição e temperatura. A **Figura 2.2** mostra as curvas experimentais de PCT à 20°C , 70°C , 120°C , 160°C e $243\text{ }^{\circ}\text{C}$.

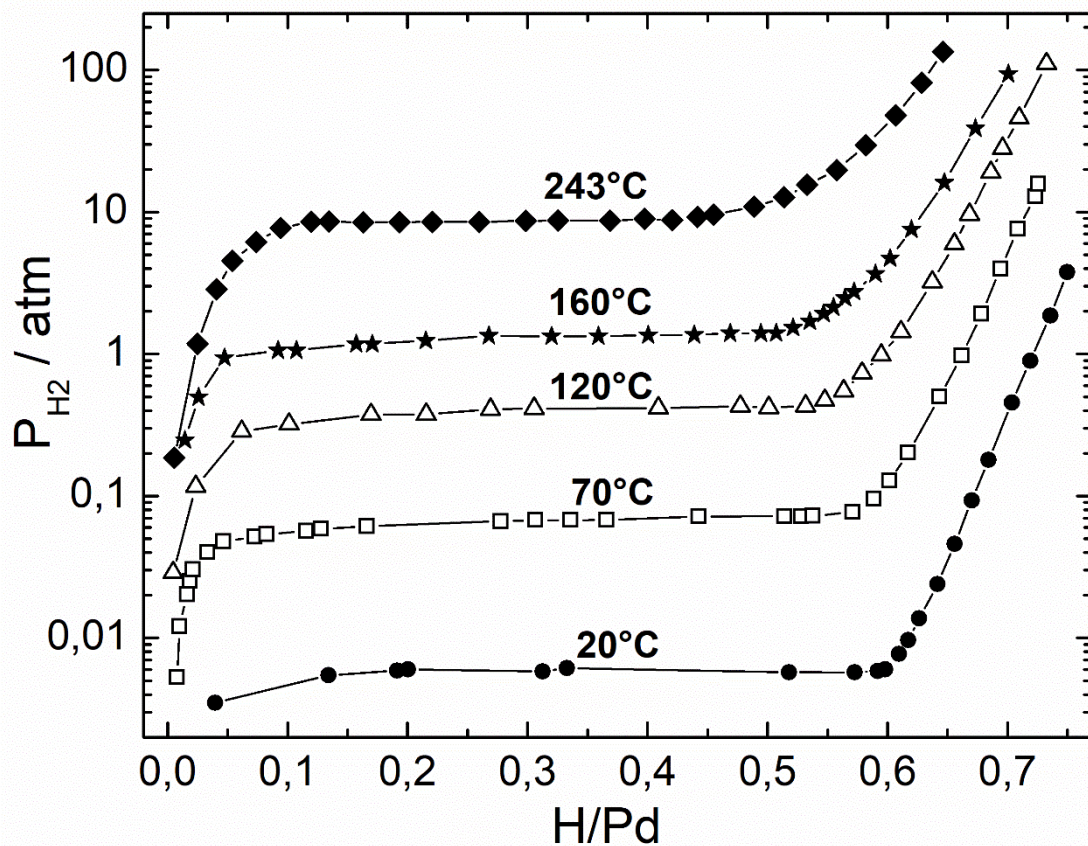


Figura 2.2: Curvas experimentais de PCT de Pd à 20°C, 70°C, 120°C, 160°C e 243 °C [25,37].

Como todos os experimentos deste trabalho serão realizados em 25 °C, os dados reportados na literatura foram utilizados para descrever apenas o PCI do Pd à 25 °C. Manchester *et al.* [25] relataram uma revisão abrangente e crítica dos dados termodinâmicos experimentais disponíveis para o sistema Pd-H. A partir dos dados experimentais relatados na literatura, os autores derivaram uma expressão que correlaciona a dependência da concentração de hidrogênio na fase α , $[x]_{\alpha}$, com a pressão de equilíbrio do hidrogênio P_{eq} (atm) e temperatura (K), que é dada pela **equação (2.15)**:

$$\ln(P_{eq}) = 23,7 - \frac{2060}{T} - 3940 \frac{[x]_{\alpha}}{T^2} + 2 \ln \left(\frac{[x]_{\alpha}}{1 - [x]_{\alpha}} \right), \quad \forall T \in [0; 450 \text{ K}] \quad (2.15)$$

Sabendo que a solubilidade máxima do hidrogênio na fase α a 25 °C é $[x_{plat}^{\alpha}] = 0,017$, a pressão de platô a 25 °C pode ser calculada usando a **equação (2.15)**, resultando em $P_{plat} = 0,0272$ atm. As curvas PCI (pressão-composição-

isoterma) do Pd reportadas na **Figura 2.2** em diferentes temperaturas mostram claramente uma dependência linear entre a concentração de hidrogênio da fase α' , $[x]_{\alpha'}$, e $\ln(P_{eq})$. Encontrando o coeficiente angular da equação linear a partir dos dados experimentais e tomando como condição de contorno $[x_{plat}^{\alpha'}] = 0,6$ em $P_{plat} = 0,0272$ atm a 25 °C, deriva-se a **equação (2.16)** correlacionando a concentração de hidrogênio na fase α' , $[x]_{\alpha'}$ e P_{eq} (atm) a 25 °C.

$$\ln(P_{eq}) = 19 \cdot [x]_{\alpha'} - 15,003 \quad (2.16)$$

As **equações (2.15) e (2.16)** foram então utilizadas para calcular a curva PCI do Pd a 25 °C, apresentada na **Figura 2.3a**. Durante a hidrogenação eletroquímica do Pd em soluções aquosas alcalinas (por exemplo, 1M NaOH), o gás hidrogênio é fornecido pela reação de redução da água dada pela **equação (2.4)**. O potencial de equilíbrio (E_{eq}) do par redox $H_2O(l)|H_2(g)$ é dado pela **equação de Nernst (2.6)**. Existe uma relação inversa e linear entre E_{eq} e o potencial químico de hidrogênio do gás H_2 . A curva PCI apresentada na **Figura 2.3a** mostra as fases em equilíbrio com o gás hidrogênio para um determinado P_{eq} a 25 °C. Usando a **equação (2.6)**, pode-se facilmente converter esta curva isotérmica para mostrar as fases em equilíbrio para um determinado $\mu_H^{H_2}$ ou E_{eq} , conforme apresentado na **Figura 2.3b**. Este último é denominado Potencial Eletroquímico – Composição – Isoterma (EPCI) [29,38]. Analogamente à curva PCI, o EPCI mostra que as três fases (α , α' e o H_2 gerado pela HER) estão em equilíbrio termodinâmico apenas em um E_{eq} específico, denominado E_{plat} . Para o sistema Pd-H a 25 °C, $E_{plat} = -0,782$ V_{she} (equivalente a $P_{plat} = 0,0272$ atm). Para $E_{eq} > E_{plateau} = -0,782$ V_{she}, apenas a fase α coexiste em equilíbrio na interface eletrodo/eletrólito, e sua concentração de hidrogênio $[x]_{\alpha}$ dependerá do E_{eq} . Por outro lado, para $E_{eq} < E_{plat} = -0,782$ V_{she}, apenas a fase α' coexiste em equilíbrio e $[x]_{\alpha'}$ também dependerá do E_{eq} .

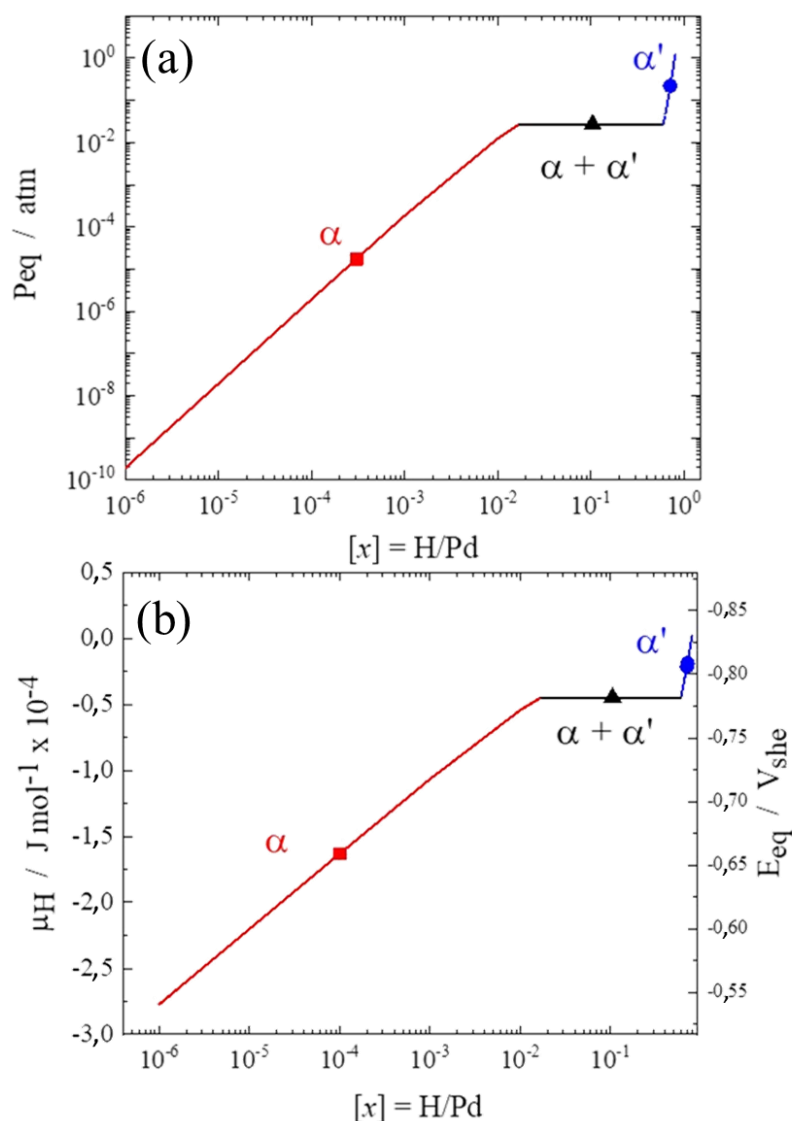


Figura 2.3: (a) Curva PCI calculada para o sistema Pd-H a 25 °C. (b) Potencial químico de hidrogênio – composição – isoterma (PCI) e potencial eletroquímico – composição – isoterma (EPCI) calculado para o sistema Pd-H a 25 °C. Regiões de predominância de fase indicadas como α (■), α' (●), e $\alpha + \alpha'$ (▲).

2.2.3.2 Cinética da HER no sistema Pd-H

Uma vez compreendida a termodinâmica do sistema Pd-H, deve-se analisar como essa interação Pd-H afeta a eficiência da HER. O paládio é um catalisador eficiente para a HER devido à sua capacidade de adsorver e liberar hidrogênio rapidamente, facilitando as etapas da reação. A otimização de

sistemas Pd-H para a HER é um campo ativo de pesquisa, visando melhorar a eficiência e a durabilidade dos eletro-catalisadores.

A cinética da HER para diferentes metais como Au [39], Pt [40–43], Fe [33,41], Ni [41,44–48], Nb [22] e Pd [22,26,33,43] foi investigada. Como já mencionado, do ponto de vista global, a HER envolve três processos principais diferentes (adsorção, absorção e dessorção) usualmente descritos pela rota Volmer-Heyrovsky para altos sobrepotenciais catódicos.

Na referência [22], foi demonstrado que em altos sobrepotenciais catódicos, a contribuição do componente de absorção para a R_t de uma interface metal | eletrólito é praticamente insignificante quando comparada aos componentes de adsorção e dessorção. Assim, em altos sobrepotenciais catódicos, a R_t é governada pelos componentes de adsorção e dessorção cujas taxas cinéticas são comumente consideradas como seguindo a lei de Tafel já discutidas anteriormente. Assim, supõe-se que as taxas cinéticas de adsorção e dessorção aumentem exponencialmente com o sobrepotencial catódico (negativo). Consequentemente, é esperada uma diminuição monotônica de R_t com o sobrepotencial catódico. No entanto, alguns dados experimentais sobre a hidrogenação eletroquímica do Pd em baixo sobrepotencial mostram um comportamento não monotônico de R_t com o sobrepotencial catódico. As medições foram realizadas sob condições de hidrogênio depositado com sobrepotencial e com subpotencial [26,34,56–65,35,66,49–55] em soluções alcalinas [52,53,60–66] e em soluções ácidas [26,34,58,59,35,49–51,54–57]. A **Figura 2.4** mostra alguns resultados dessas pesquisas, que mostraram o comportamento não monotônico da resistência de transferência de carga em solução alcalinas (**Figura 2.4a e b**) e em soluções ácidas (**Figura 2.4c e d**).

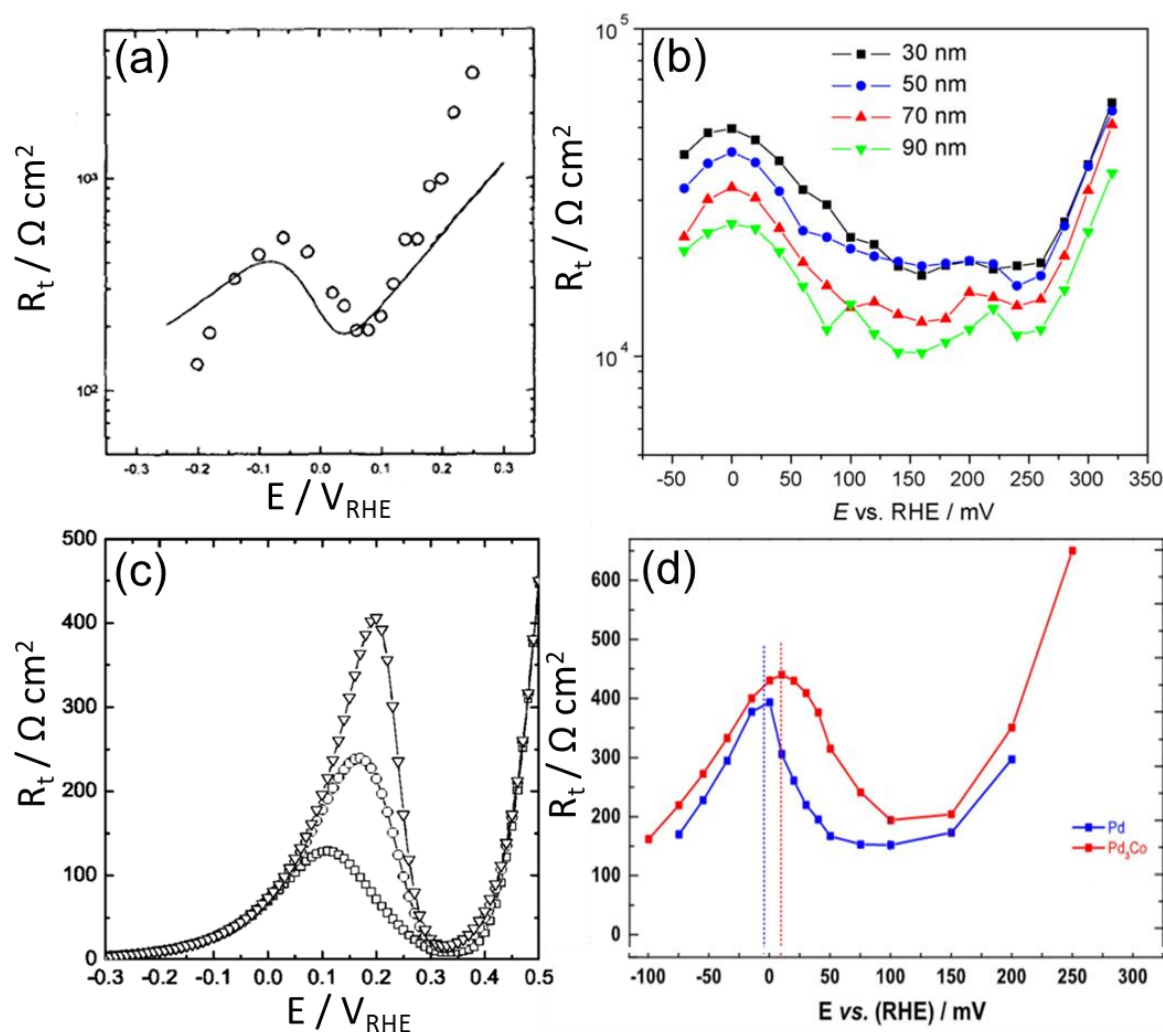


Figura 2.4: Resistência de transferência de carga em solução alcalina (0,1 M NaOH) **(a)** em um eletrodo de Pd [65] e **(b)** em depósitos de Pd de várias espessuras: 30 nm (■), 50 nm (●), 70 nm (▲) e 90 nm (▼) [52]. Resistência de transferência de carga em solução ácida **(c)** em filmes finos de Pd de 10 nm (▽), 100 nm (○) e de 1 μm (□) em solução de 0,1 M H₂SO₄ [26] e **(d)** em filmes finos de Pd (azul) em solução de 0,1 M HClO₄ [54].

Martin e Lasia [52,60], e Yang e Pyun [65,66] relataram a evolução de R_t em função do potencial para filmes de Pd e eletrodo de Pd com 60 μm de espessura em solução alcalina (0,1 M NaOH). Os autores observaram um R_t máximo para potenciais próximos ao potencial de equilíbrio H₂O/OH⁻. Yang e Pyun [65] associaram esse comportamento não monotônico de R_t à transição de

fase de α para α' , o que levaria a uma mudança nos parâmetros cinéticos para a componente de absorção de R_t [65].

Gabrielli et al. [26,56] e Singh et al. [54] também estudaram o comportamento não monotônico de R_t em filmes finos de Pd em solução ácida (0,1 M H_2SO_4 e 0,1 M $HClO_4$, respectivamente). Os autores também encontraram um R_t máximo próximo ao potencial de equilíbrio H^+/H_2 . Gabrielli et al. [55] sugeriram que é difícil obter condições de equilíbrio em torno do potencial onde ocorre a transição de fase α para α' devido às tensões geradas pelo aumento de volume quando o hidreto α' é formado [55,67].

A. Lasia [51] foi o primeiro a associar a variação do R_t da interface Pd | eletrólito com a variação da fugacidade do H_2 (ou pressão parcial) e com o sobrepotencial. O autor sugeriu que à medida que o sobrepotencial catódico aumenta, a pressão de equilíbrio do hidrogênio na interface eletrodo|eletrólito aumenta até saturar em $P_{H_2} = 1$ atm. O autor [51] também menciona que, embora não seja considerado detalhadamente na literatura, este efeito influencia os diagramas de impedância para baixos sobrepotenciais catódicos, que são empregados para determinar os valores de R_t .

A maior parte da modelagem cinética dedicada a uma compreensão profunda da HER na presença de absorção concomitante de hidrogênio não considera o efeito da pressão interfacial do hidrogênio no potencial de equilíbrio, apesar de ser explicitamente presente na equação de Nernst. Por outro lado, do ponto de vista experimental, a literatura também é escassa em trabalhos que tentem correlacionar dados experimentais obtidos de técnicas eletroquímicas com processos de absorção de hidrogênio. Um exemplo disso é a evolução anômala, não monotônica, da resistência de transferência de carga com o aumento do sobrepotencial catódico [26,52,54,56,60,61,65,66].

2.3 Materiais e Métodos

2.3.1 Material e eletrodo

Folhas de Pd de alta pureza (> 99,9%, Aldrich) com 0,10 mm de espessura foram utilizadas como eletrodo de trabalho. Folhas de dimensões de aproximadamente 1x1 cm² foram usadas para produzir os eletrodos de trabalho

(ET). Um fio de cobre foi utilizado para realizar o contato elétrico com os eletrodos de trabalho através da união com tinta prata e uma cola epóxi termofixa foi utilizada para isolar esse contato elétrico da solução alcalina. A **Figura 2.5** mostra um exemplo de eletrodo de Pd.



Figura 2.5: Eletrodo de trabalho de Pd.

2.3.2 Célula eletroquímica

Os testes eletroquímicos foram realizados em uma configuração de célula de três eletrodos. A célula comporta o eletrodo de trabalho (ET), o contra-eletrodo (CE), cuja função é garantir o fluxo de corrente através da célula e o eletrodo de referência (ER) através do qual o potencial do ET é medido. Neste trabalho, o ET é o eletrodo de Pd. Como CE utilizou-se uma grade de Pt e como ER utilizou-se um eletrodo de 20% KOH/Hg/HgO, tipicamente usado em solução alcalina. O eletrodo de referência foi confeccionado no próprio laboratório. O potencial do eletrodo de referência Hg/HgO (20% KOH) foi medido contra um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE), sendo o valor medido de $-144,5 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Uma vez que o potencial do SCE é $+244 \text{ mV}$ vs o eletrodo padrão de hidrogênio (she) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, o valor do potencial do eletrodo Hg/HgO utilizado é de $+99,5 \text{ mV}_{\text{she}}$. Este valor está próximo ao valor reportado na literatura de $+98 \text{ mV}_{\text{she}}$ para o eletrodo Hg/HgO (20% KOH) [68]. Neste trabalho, os valores de potenciais serão sempre expressos vs she (V_{she}).

O eletrólito empregado neste trabalho foi uma solução aquosa de 1M NaOH (pH 14) produzida com água desmineralizada e NaOH de alta pureza (> 99%) e desaerada por borbulhamento de nitrogênio por pelo menos uma hora antes do início dos experimentos, como ao longo das medidas. Esta solução foi utilizada várias vezes em estudos de HER [32,33,69].

O oxigênio dissolvido no eletrólito pode afetar os resultados medidos de duas maneiras. Em primeiro lugar, devido à coexistência de dois pares redox. Em segundo lugar, devido à auto-oxidação contínua ou oxidação do ET. Para evitar esse problema, o eletrólito foi desaereado com gás inerte para a redução do teor de oxigênio dissolvido na solução [70]. Por isso, tem-se uma entrada e uma saída de gás para o borbulhamento do eletrólito com gás inerte (nitrogênio) para a redução do teor de oxigênio dissolvido na solução. A **Figura 2.6** mostra a célula eletroquímica usada no projeto.

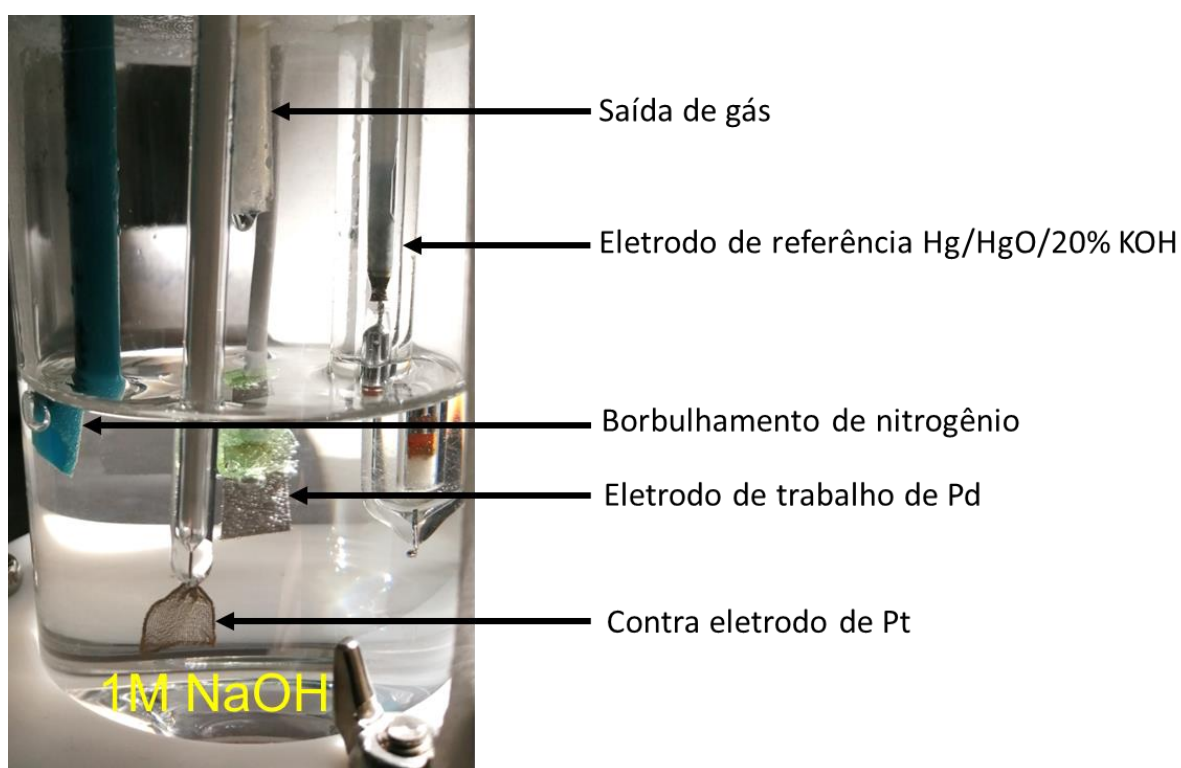


Figura 2.6: Célula eletroquímica de três eletrodos.

2.3.3 Ensaio eletroquímicos

Um potenciostato modelo 1000E da marca Gamry foi utilizado para realizar curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em uma configuração de célula de três eletrodos.

2.3.3.1 Polarização potenciodinâmica

Curva de polarização potenciodinâmica consiste em uma das abordagens mais simples e amplamente utilizadas para avaliar as propriedades eletroquímicas dos materiais [71]. O potenciostato aplica uma mudança gradual no potencial ao eletrodo de trabalho a uma taxa especificada e dentro de uma faixa específica. Conseqüentemente, a corrente que passa pelo eletrodo é determinada. Foram realizados experimentos de polarização catódica no eletrodo de Pd no qual o potencial foi varrido na direção catódica a partir do OCP até $-1,8 V_{\text{she}}$ com uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

2.3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) permite analisar o sistema como um todo e obter informações quantitativas e qualitativas. Uma vantagem deste método é que quando um potencial de baixa amplitude é aplicado, o sistema não é significativamente perturbado e pode ser considerado não destrutivo.

A técnica de EIS consiste em aplicar um estímulo de baixa intensidade (tensão ou corrente) a um sistema eletroquímico, normalmente combinado com um sinal constante (tensão ou corrente). Informações valiosas podem ser obtidas medindo a resposta resultante (corrente ou tensão) em um amplo espectro de frequências. É crucial empregar uma perturbação de pequena amplitude durante as medições para manter uma correlação linear entre o sinal aplicado e a resposta do sistema [72]. EIS é uma técnica poderosa que permite estudar processos eletroquímicos em uma ampla faixa de frequência [59].

Em medidas de EIS, o potencial alternado de entrada pode ser descrito como:

$$E = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.17)$$

onde E_0 é a amplitude do sinal e ω (frequência radial) está relacionada à frequência (f) por $\omega = 2\pi f$. Na saída é medida uma corrente com uma diferença de fase " Φ ", que varia dependendo da frequência medida e da presença de fenômenos capazes de relaxar nessa frequência. A equação do sinal é

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \Phi) \quad (2.18)$$

onde I_0 é a amplitude da corrente. A impedância complexa medida na saída é expressa conforme descrito por JR Macdonald [73]:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.19)$$

As impedâncias também podem ser representadas como um número complexo com uma parte imaginária e uma parte real, como na **equação (2.20)**:

$$Z(\omega) = |Z|(\cos(\Phi) + j \sin(\Phi)) = Z_r(\omega) + j Z_i(\omega) \quad (2.20)$$

onde $|Z|$ é o módulo de impedância expresso por

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 \quad (2.21)$$

e Φ a fase dada pela **equação (2.22)**

$$\Phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_i}{Z_r} \right) \quad (2.22)$$

Uma variedade de representações pode ser adotada para apresentar os resultados de EIS. Uma das representações mais usadas é a representação de Nyquist que está mostrada na **Figura 2.7**. No gráfico de Nyquist, a parte imaginária da impedância ($-Z_i$) é plotada em relação à parte real da impedância (Z_r) em várias frequências de excitação. Nesta representação, ambos os eixos têm o mesmo intervalo. O Circuito Elétrico Equivalente (CEE) para um sistema simples (chamado de circuito modificado de Randle) possui uma resistência, R_e , associada à resistência do eletrólito, em série com as duas impedâncias paralelas: C_{DL} (capacitância da dupla camada) e R_t (resistência de transferência de carga) [70]. Esta representação serve como uma ferramenta valiosa para a análise qualitativa e quantitativa dos resultados. O limite de alta frequência corresponde à resistência de alta frequência, ou seja, à resistência do eletrólito (R_e), e o limite de baixa frequência corresponde à resistência de polarização (R_p) que consiste na soma da resistência de transferência de carga (R_t) e da resistência do eletrólito, ou seja, $R_p = R_t + R_e$.

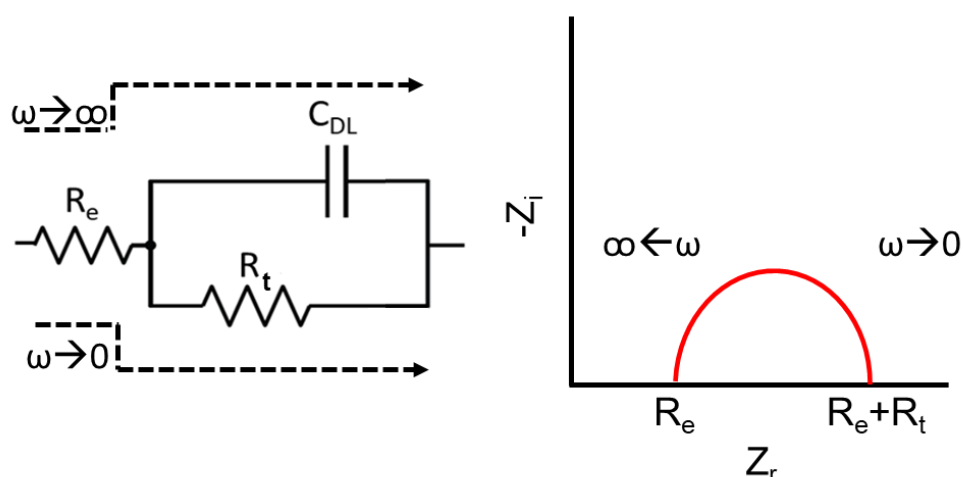


Figura 2.7: Circuito equivalente modificado de Randle e o respectivo gráfico de Nyquist que descreve um eletrodo em solução eletrolítica na qual ocorre uma reação eletroquímica na interface eletrodo/eletrólito [72].

Duas abordagens podem ser empregadas para modelar diagramas de impedância de Nyquist: utilizando expressões analíticas ou empregando CEEs para representar a interface física. Esses circuitos consistem em resistores (R), capacitores (C), indutores (L) e outros elementos de circuito que respondem por fenômenos específicos. Contudo, o objetivo não é apenas ajustar os dados em um circuito, mas sim desenvolver um modelo que descreva com precisão os aspectos físicos e químicos do sistema em estudo. Os dados obtidos neste trabalho foram tratados com o software EC-Lab (BioLogic®) para ajuste dos circuitos equivalentes.

A impedância de sistemas eletroquímicos frequentemente exibe uma distribuição de constantes de tempo, normalmente representada em circuitos elétricos equivalentes por um elemento de fase constante (CPE, do inglês *Constant Phase Element*). A impedância do CPE é geralmente expressa em termos de Q e α por

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (2.23)$$

Quando o eletrodo apresenta um comportamento capacitivo, o valor de α é igual a 1, e Q tem as dimensões de capacitância, expressas como $F\text{ cm}^{-2}$. Um

valor de α igual a 0,5 indica um elemento de difusão. Quando $0 < \alpha < 1$, Q há dimensões de $s^\alpha \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Neste trabalho, os ensaios de EIS foram realizados sob controle galvanostático em torno de diferentes densidades de corrente catódica para avaliar o comportamento cinético das reações da interface do Pd. Ensaios de EIS em uma faixa de frequência de 10^5 a 1 Hz foram realizados sob controle galvanostático em onze níveis diferentes de densidades de corrente catódica, entre $-1 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $-0,5 \text{mA cm}^{-2}$, com incremento de $-50 \mu\text{A cm}^{-2}$ entre as medições sucessivas.

Após a aplicação da densidade de corrente desejada e antes de cada ensaio de EIS, a interface foi deixada em repouso até que o potencial correspondente estivesse estável – normalmente após 10 a 15 minutos. Sob perturbação galvanostática, o sinal de potencial ΔE deve ser limitado a pequenas amplitudes de perturbação para que a técnica permaneça no domínio linear. Para lidar com esta questão experimental relacionada ao controle da interface galvanostática, a magnitude da impedância eletroquímica foi previamente estimada através de medições de controle potencioestático convencional que trouxeram uma magnitude de R_p de no máximo 100Ω ; o que nos levou a fixar um módulo de perturbação de corrente de $100 \mu\text{A}$, ou seja, um máximo $\Delta E(0) = R_p \cdot \Delta I(0) = 100 \Omega \times 100 \mu\text{A} = 10 \text{mV}$, respeitando assim o princípio da linearidade.

2.3.4 Determinação do parâmetro de absorção k_3 através de medidas de cinética de absorção de hidrogênio pela técnica volumétrica.

A cinética de absorção de hidrogênio de uma folha de Pd com a mesma espessura utilizada no ET foi avaliado através de técnicas volumétricas utilizando um aparelho tipo Sievert modelo SETARAM PCT-Pro (**Figura 2.8**). Antes da hidrogenação, foi realizado um processo de ativação, que consistiu em um ciclo de absorção/dessorção a $253 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma pressão de hidrogênio de 20 bar na absorção.



Figura 2.8: Aparelho tipo Sievert modelo SETARAM PCT-Pro.

O protocolo de medição consistiu na aquisição de uma curva PCI a 25 °C através de injeções sucessivas de doses de pressão de hidrogênio de 1 atm (pressão máxima atingida na célula eletroquímica aberta) no reservatório de medição, medindo a cinética de absorção de hidrogênio em cada dose. A partir de $x = 0,6$ H/M, injetaram-se doses de pressão de hidrogênio acima de 1 atm (10, 20 e 30 atm) para aumentar a absorção de hidrogênio até $x = 0,69$ H/M. Para cada dose, a pressão do sistema (porta-amostra mais reservatório) foi registrada em função do tempo. Curvas de variação de concentração de hidrogênio versus tempo foram traçadas e o parâmetro de absorção k_3 , utilizada no modelo cinético da HER, foi estimado de acordo com a lei dos gases ideais.

2.4 Resultados e discussões

2.4.1 Reação de evolução de hidrogênio em meio alcalino

2.4.1.1 Estimando a taxa de absorção de hidrogênio k_3 do sistema Pd-H.

Como foi mostrado na **seção 2.2**, a HER é um fenômeno complexo, que envolve três processos diferentes: adsorção (k_1), dessorção (k_2) e absorção (k_3). Os parâmetros cinéticos das reações de adsorção e dessorção, que seguem a Lei de Tafel, já foram experimentalmente determinados para o Pd em [22,32,33].

Neste trabalho, o valor do parâmetro de absorção k_3 foi determinado experimentalmente através de medidas de cinéticas de absorção de hidrogênio em folhas de Pd, utilizando a técnica volumétrica. O perfil quantitativo de absorção de hidrogênio foi determinado com a ajuda do protocolo PCI descrito na **seção 2.3.4**. Durante o experimento, o aumento da pressão na câmara se ajusta e intensifica a absorção de H_2 , que é controlada pela taxa de absorção correspondente. Referente à cinética de absorção de H no Pd sob carregamento eletroquímico, é razoável supor que, embora impulsionada por uma quantidade diferente, a taxa de absorção não é fundamentalmente diferente daquela obtida pelo método volumétrico. Nesse sentido, as curvas cinéticas construídas experimentalmente foram utilizadas para estimar a ordem de grandeza da taxa constante de absorção k_3 do modelo cinético eletroquímico.

A **Figura 2.9** apresenta a evolução da pressão do sistema em sete doses sucessivas (pontos 1 a 8) até cerca de 30 atm. A cada dose, a pressão do sistema diminui com o tempo, à medida do que a amostra de Pd absorve parte do hidrogênio injetado. A pressão final em cada dose foi assimilada ao equilíbrio do hidrogênio na interface metal-gás e foi usada para construir o gráfico PCI dado na inserção da **Figura 2.9**. Os pontos 1 a 4 estão na região onde as fases α e α' coexistem em equilíbrio. Neste caso, o aumento da concentração do hidrogênio dentro da amostra resulta do aumento da fração da fase α' . Após a quarta dose de pressão (pontos 4 a 5), a amostra é completamente convertida na fase α' (com $[x_{plat}^{\alpha'}] = 0,6$). As duas últimas doses (pontos 6 a 8) foram realizadas na região monofásica de fase α' . A variação da pressão após essas últimas doses permaneceu quase constante, indicando apenas uma absorção

desprezível de H, de modo que a análise de absorção ficou limitada às primeiras cinco doses, pontos 1 a 6.

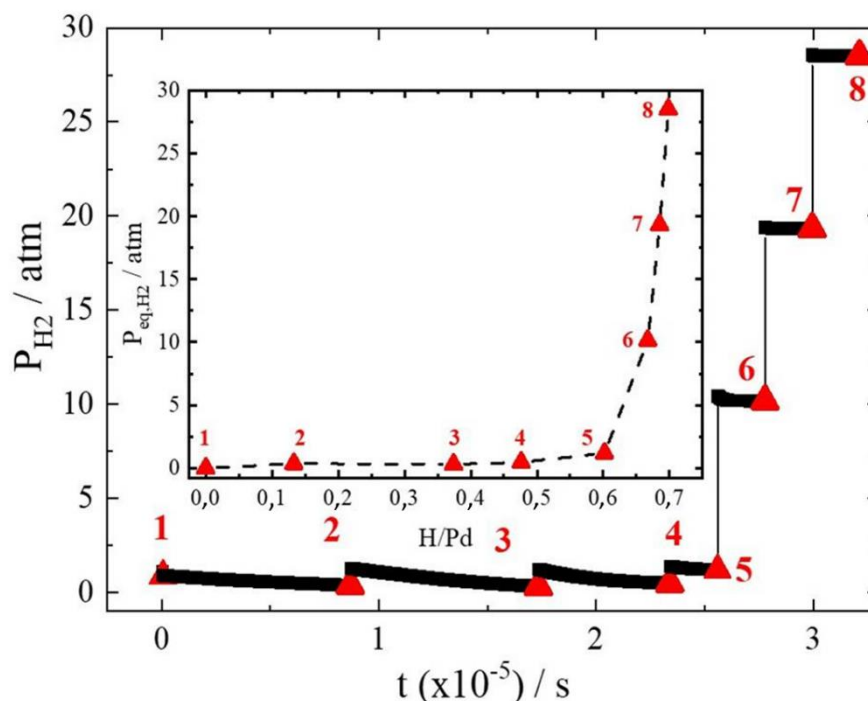


Figura 2.9: Perfil de evolução da pressão com o tempo durante o protocolo de PCI a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. No inserto: PCI obtida a partir dos valores finais de pressão em cada dose (pontos 1 a 8).

A partir da queda de pressão após cada dose, o número de moles absorvidos, n , de hidrogênio pode ser determinado diretamente graças à lei dos gases ideais, $PV = nRT$, onde V é o volume do sistema (porta-amostra mais reservatório = $12,7489\text{ cm}^3$), R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. A **Figura 2.10** representa tanto o número cumulativo (n) de moles absorvidos de H atômico expresso em $\text{mol H}_{\text{abs}}\text{ cm}^{-2}$, quanto a sua derivada de tempo (dn/dt), ou seja, a taxa de absorção de H em $\text{mol H}_{\text{abs}}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ em cada nível de pressão.

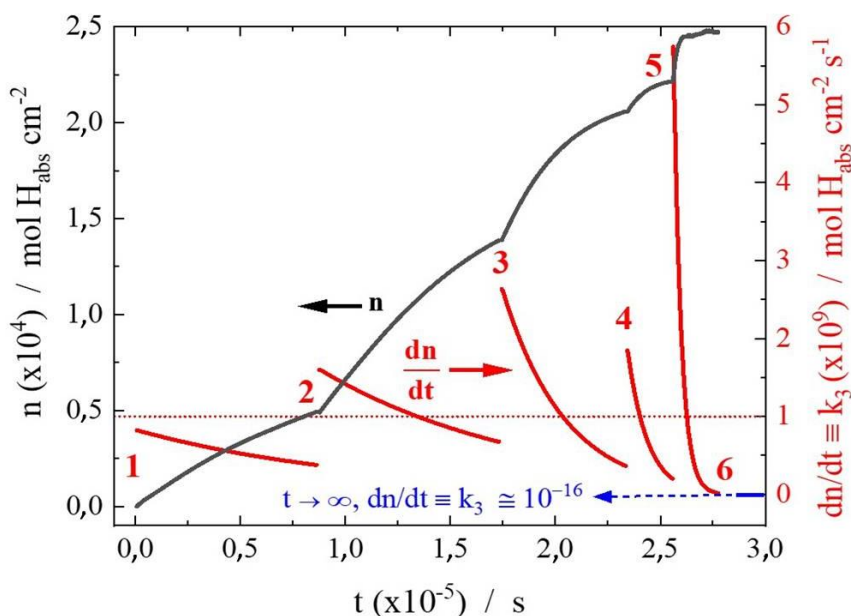


Figura 2.10: Número cumulativo de moles (n) de hidrogênio atômico absorvido pela folha de Pd durante o protocolo PCI (esquerda, curva preta) e a sua derivada em relação ao tempo (dn/dt) (direita, curvas vermelhas). Os pontos 1 a 6 referem-se aos níveis de pressão representados na **Figura 2.9**. A pequena linha azul no canto inferior direito do gráfico indica a taxa de absorção de saturação final obtida nos dois últimos estágios, 6 – 7 – 8. A linha vermelha tracejada em $dn/dt = 10^{-9}$ corresponde à ordem de grandeza da taxa de absorção assimilada a k_3 na análise eletroquímica.

A mudança na cinética de absorção de H após o aumento da pressão e a formação da fase α' é capturada pela absorção cumulativa e pela sua derivada. A tendência geral é um aumento esperado na taxa de absorção à medida do que a pressão aumenta. Ao mesmo tempo, como a matriz está cada vez mais carregada com H absorvido, a taxa de absorção diminui mais rapidamente com o tempo após cada dose de pressão. No ponto cinco, quando a fase α' se torna predominante, a fase α restante se converte na fase α' enriquecida com H, o que corresponde ao aumento acentuado da taxa de absorção por volta de 2×10^{-10} no final da etapa 4 - 5 até $5,7 \times 10^{-9}$ mol $H_{\text{abs}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ nos primeiros estágios da etapa 5 - 6. Por outro lado, esta rápida transformação de fase induz uma diminuição da taxa de absorção muito mais rápida entre os pontos 5 e 6 do que os níveis anteriores, indicando a conversão completa da amostra na fase α' .

Neste sentido, é interessante notar que, para longos tempos de exposição, as taxas de absorção nos diferentes níveis de pressão parecem tender para um limite absoluto constante em cerca de 10^{-16} mol H_{abs} cm⁻² s⁻¹, indicado por uma linha azul no canto inferior direito da **Figura 2.10**. Este limite de extrapolação para $t \rightarrow \infty$, $\frac{dn}{dt} \equiv k_3 \cong 10^{-16}$ mol H_{abs} cm⁻² s⁻¹, está na ordem de grandeza das taxas constantes experimentais medidas nos segmentos finais - 6 - 7 - 8 na **Figura 2.9** - e pode assim ser assimilado à taxa de absorção de supersaturação residual. Para a incorporação quantitativa de k_3 no modelo cinético da reação eletroquímica, considerou-se a taxa média de absorção dn/dt das cinco primeiras doses (1 a 6), $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{1-6} = 9,2 \cdot 10^{-10}$ mol H_{abs} cm⁻² s⁻¹, aproximado à ordem de grandeza $k_3 \equiv 10^{-9}$ mol H_{abs} cm⁻² s⁻¹ indicada pela linha pontilhada vermelha na **Figura 2.10**. Assim, este valor de k_3 será utilizado nas análises que seguem.

2.4.1.2 Caracterização Eletroquímica

A **Figura 2.11** representa a curva de polarização catódica da amostra de Pd na solução desaerada de 1M NaOH. Os ensaios de EIS foram realizadas em diferentes níveis de potencial, com foco particular na região em torno de $E_{plat} = -0,782$ V_{she} conforme indicado na **Figura 2.11**.

A 25 °C, abaixo de E_{plat} , apenas a fase α' , rica em H, está em equilíbrio termodinâmico na interface eletrodo | eletrólito, como visto na **Figura 2.3b**. Os resultados de EIS em condições de subpotencial (azul) e sobrepotencial (vermelho) em relação ao E_{plat} são fornecidos nas inserções. Os gráficos são truncados em 1 Hz para melhor visualizar a evolução de R_t com o potencial. Um único loop capacitivo pode ser observado, enquanto a evolução de R_t , estimada pela extrapolação dos loops até o eixo real, apresenta um comportamento não monotônico. Como pode ser visto nas inserções da **Figura 2.11**, R_t diminui com a densidade de corrente, como esperado, para $\eta < 0$ (condições de sobrepotencial), mas aumenta com a densidade de corrente em condições de subpotencial, $\eta > 0$, exceto para a superfície de bloqueio em 1 μ A cm⁻², onde aparece um comportamento capacitivo quase puro. Os símbolos quadrados pretos nas curvas de Nyquist e de polarização indicam a densidade de corrente,

cerca de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$, correspondendo ao valor experimental máximo de R_t , cerca de $200 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$.

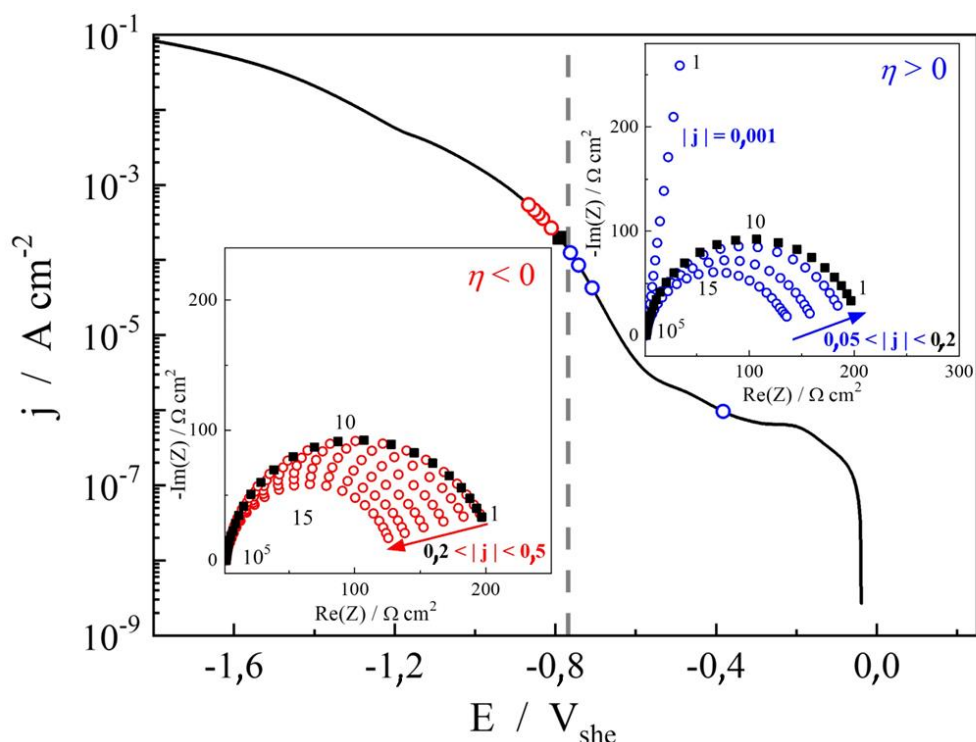


Figura 2.11: Curva de polarização catódica de Pd em 1M NaOH desaerado a uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . A linha tracejada em $E_{plat} = -0,782 \text{ V}_{she}$ corresponde ao equilíbrio do hidrogênio em $P_{H_2} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$, a pressão de equilíbrio do platô. Os pontos indicam onde o ensaio de EIS foi realizada acima (círculos azuis) e abaixo (círculos vermelhos) do E_{plat} . O quadrado preto corresponde à condição em que a resistência de transferência de carga passa por um máximo, conforme mostrado nas inserções. Inserção inferior esquerda: Diagramas de Nyquist truncados (1 Hz) obtidos em condições de sobrepotencial, $\eta < 0$, em densidades de corrente entre $0,2$ e $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ em valores absolutos. Inserção superior direita: Diagramas de Nyquist truncados (1 Hz) obtidos em condições de subpotencial, $\eta > 0$, em densidades de corrente entre $0,001$ e $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ em valores absolutos. Frequências em Hz, densidades de corrente em mA cm^{-2} .

Os gráficos de Nyquist apresentados na **Figura 2.11** foram ajustados com o circuito equivalente de Randle modificado. A **Figura 2.12** apresenta o

comportamento observado da R_t com o potencial aplicado. R_t atinge um máximo a um potencial aplicado em torno de $-0,8 V_{she}$, o que é, significativamente, muito próximo de $E_{plat} = -0,782 V_{she}$. Como já mencionado, este comportamento anômalo não monotônico de R_t já foi relatado anteriormente em soluções alcalinas [52,60,61,65] e ácidas [26,35,50,51,54,56–58].

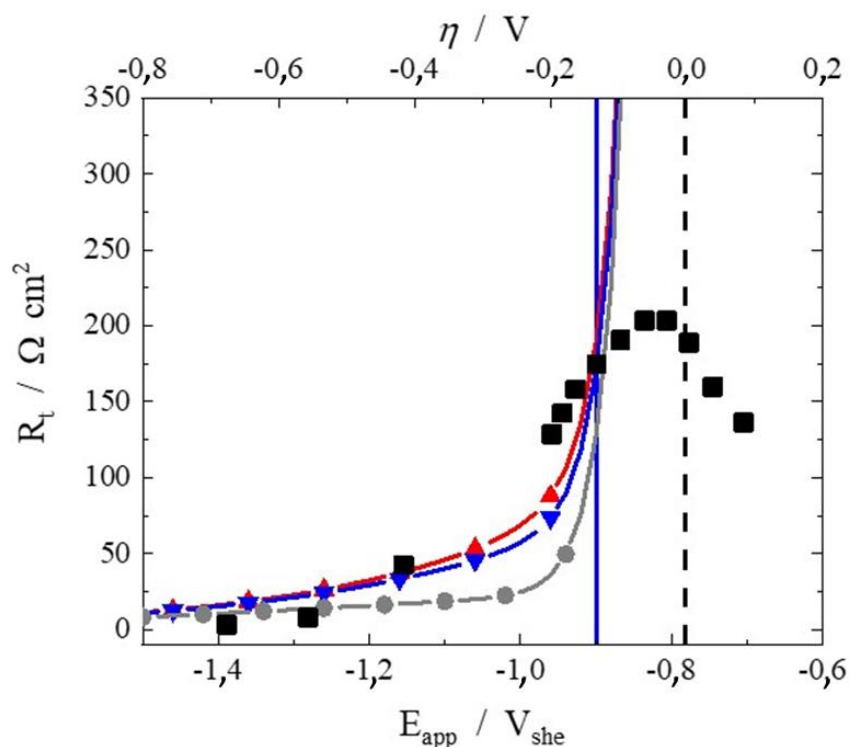


Figura 2.12: Evolução da resistência de transferência de carga com potencial aplicado. Valores experimentais (■) e simulados com a **equação (2.13)** com $k_3 = 0$ (▲), $k_3 = 10^{-9}$ (▼) mol H_{abs} cm⁻² s⁻¹ e com $k_3 = 10^{-8}$ (●) mol H_{abs} cm⁻² s⁻¹. A linha tracejada corresponde a $E_{plat} = -0,782 V_{she}$. A linha azul representa $E_{app} = -0,9 V_{she}$. Parâmetros cinéticos de adsorção e dessorção das referências [32,33]: $k_{0,1} = 5,5 \times 10^{-11}$, $b_1 = 33,5$, $k_{0,2} = 2 \times 10^{-9}$, $b_2 = 3,5$; k em mol H cm⁻² s⁻¹; b em V⁻¹.

A R_t teórica foi simulado utilizando a **equação (2.13)** para três diferentes valores de taxas cinéticas de absorção: (i) sem absorção de hidrogênio, $k_3 = 0$; (ii) com vazão máxima de entrada na ordem de grandeza proposta em alguns trabalhos anteriores [22,69,74], $k_3 = 10^{-8}$ mol H cm⁻² s⁻¹; e (iii) com a taxa de absorção determinada experimentalmente neste trabalho, $k_3 = 10^{-9}$ mol H_{abs}

$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Vale notar que as taxas de adsorção e dessorção do modelo cinético são consideradas como seguindo a lei de Tafel, o que significa que precisamos definir o potencial de equilíbrio a partir do qual o sobrepotencial η é calculado em relação ao potencial aplicado, E_{app} , conforme $\eta = E_{app} - E_{eq}$. A abordagem usual em estudos cinéticos de HER considera uma pressão máxima de hidrogênio de 1 atm na **equação (2.13)**, que, em $\text{pH} = 14$ como no presente estudo, resulta a $E_{eq} = -0,828 V_{she}$. Uma outra alternativa plausível, adotada em uma primeira abordagem para rastrear a evolução da transferência de carga, é considerar E_{plat} como o potencial de equilíbrio, uma vez que abaixo de E_{plat} (sobrepotenciais efetivos mais altos), a fase α' de alta concentração de hidrogênio torna-se termodinamicamente estável, o que supostamente favorece a absorção de hidrogênio. Assim, para as simulações apresentadas na **Figura 2.12**, o sobrepotencial foi calculado como $\eta = E_{app} - 0,782 V_{she}$, que, em vez de 1 atm, considera uma pressão fixa de hidrogênio de 0,0272 atm correspondente ao equilíbrio α/α' a 25 °C, vide **Figura 2.3a**.

No entanto, a **Figura 2.12** mostra claramente que esta abordagem clássica baseada num potencial de equilíbrio fixo não consegue descrever a evolução da transferência de carga e, portanto, o comportamento da cinética interfacial para $\eta > -0,15 \text{ V}$. Na verdade, por volta de $\eta < -0,15 \text{ V}$, os valores teóricos de R_t calculados, usando $k_3 = 0$ e $k_3 = 10^{-9} \text{ mol H}_{abs} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ capturam relativamente bem a tendência experimental. Por outro lado, quando $k_3 = 10^{-8} \text{ mol H}_{abs} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ é considerado, os valores teóricos de R_t se aproximam dos experimentais apenas para maiores sobrepotenciais ($\eta < -0,55 \text{ V}$). Conforme mencionado anteriormente [22], para sobrepotenciais elevados, $R_{t,abs}$ tem uma contribuição insignificante para o valor total de R_t , indicando que a taxa cinética de absorção k_3 é menos importante.

Do ponto de vista físico, a contribuição insignificante de $R_{t,abs}$ está relacionada com a saturação da matriz de Pd com hidrogênio devido à forte evolução de H_2 impulsionada pelos elevados sobrepotenciais, dificultando assim uma maior absorção. Curiosamente, quando a taxa de absorção determinada experimentalmente neste trabalho é considerada ($k_3 = 10^{-9} \text{ mol H}_{abs} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), os valores teóricos de R_t são muito próximos daqueles calculados quando

nenhuma absorção é considerada (ou seja, $k_3 = 0$). Estes resultados sugerem que com $k_3 = 10^{-9} \text{ mol H}_{\text{abs}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, a matriz de Pd já está saturada de H em sobrepotenciais catódicos abaixo de $\eta < -0,15 \text{ V}$, dificultando assim a absorção adicional. A taxa máxima de fluxo de entrada de hidrogênio relatada antes, $k_3 = 10^{-8} \text{ mol H}_{\text{abs}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, é, portanto, muito provavelmente superestimado. Portanto, a taxa cinética de absorção $k_3 = 10^{-9} \text{ mol H}_{\text{abs}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ pode ser considerada como um limite superior para o cálculo de R_t teórico, já que descreve bem os valores experimentais de R_t em sobrepotenciais mais negativos ($\eta < -0,15 \text{ V}$).

Para $\eta > -0,15 \text{ V}$, ou seja, $E_{\text{app}} > -0,9 \text{ V}_{\text{she}}$, entretanto, os valores teóricos de R_t (independentemente do valor k_3) divergem consideravelmente dos experimentais. Tal desvio é esperado devido ao comportamento de Tafel de k_1 e k_2 calculados com sobrepotenciais referentes a um valor fixo E_{eq} . Neste caso, quando $\eta \rightarrow 0$, k_1 e k_2 diminuem exponencialmente e, portanto, R_t aumenta monotônica e acentuadamente, como pode ser visto na **Figura 2.12**. Assim, o comportamento não monotônico de R_t em baixos sobrepotenciais não pode ser descrito pelo modelo cinético convencional com as condições de contorno empregadas na **Figura 2.12**.

Na próxima seção, introduz-se uma abordagem alternativa para a interpretação do comportamento não monotônico de R_t no sistema Pd-H.

2.4.2 Relação entre o potencial e a pressão parcial de hidrogênio

Conforme discutido na seção anterior, os cálculos na **Figura 2.12** referem-se a um potencial de equilíbrio constante, E_{eq} , como na maior parte da literatura que trata de abordagens mecanicistas da HER. Contudo, uma análise cuidadosa da equação de Nernst (**equação 2.6**) traz à tona o fato de que E_{eq} depende da pressão parcial de hidrogênio P_{H_2} . Essa dependência implica que, para cada valor de E_{app} , a interface evolui a uma condição diferente, na qual o potencial de equilíbrio real depende da quantidade de hidrogênio molecular produzido localmente (em termos de espaço e tempo), o que estabelece a pressão parcial do hidrogênio interfacial. Em outras palavras, E_{eq} depende de P_{H_2} , que, por sua vez, depende de E_{app} , eventualmente produzindo $E_{\text{eq}}(E_{\text{app}})$, ou seja, o potencial

de equilíbrio real como uma função oculta, e a priori desconhecida, do potencial aplicado. De acordo com a **equação (2.6)**, esta função deve assumir a forma de

$$E_{eq}(E_{app}) \mapsto f(\ln(p_{H_2})) \mapsto g(E_{app}) \quad (2.24)$$

Portanto, o sobrepotencial real deve ser reescrito levando em conta que o potencial de equilíbrio também é uma função do potencial aplicado:

$$\eta_{real} = E_{app} - E_{eq}(E_{app}) \quad (2.25)$$

Conseqüentemente, os sobrepotenciais, baseados em um E_{eq} fixo, utilizados nos cálculos representados na **Figura 2.12** não são exatos do ponto de vista físico. Eles são, portanto, uma fonte intrínseca de erro que poderia explicar os desvios substanciais observados em condições de sobrepotencial e subpotencial mais baixos, a $E_{app} > -0,9 V_{she}$. Na verdade, é uma região onde uma baixa taxa de produção de hidrogênio gera P_{H_2} muito abaixo do frequentemente usado 1 atm, maximizando o erro em η .

Embora o sobrepotencial real, η_{real} , não pode ser calculado diretamente por causa da forma analítica desconhecida de $g(E_{app})$ na **equação (2.24)**, pode-se encontrar numericamente os valores η_{real} que se ajustam aos dados experimentais e, posteriormente, os valores de $E_{eq}(E_{app})$. O processo de ajuste foi realizado com a **equação (2.13)**, aplicando o método dos mínimos quadrados para encontrar o valor adequado de η_{real} para cada potencial aplicado. Dado que os experimentos foram realizados em uma célula aberta, a condição de limite de $E_{eq}(E_{app}) \geq E^o = -0,828 V_{she}$ foi imposta (ou seja, a pressão máxima de hidrogênio possível é 1 atm).

A **Figura 2.13a** mostra que o comportamento não monotônico de R_t , em baixos sobrepotenciais, pode ser descrito com precisão encontrando-se tais valores apropriados de η_{real} . Uma vez encontrado os valores numéricos de η_{real} , o potencial de equilíbrio pode ser calculado com a **equação (2.25)**. A **Figura 2.13b** apresenta o η_{real} e $E_{eq}(E_{app})$ calculados, que se ajustam aos dados experimentais de R_t versus o potencial aplicado E_{app} . Os resultados mostram que, em sobrepotenciais negativos elevados, onde a produção de hidrogênio molecular é suficientemente forte, $E_{eq}(E_{app})$ satura no potencial de equilíbrio esperado em $P_{H_2} = 1$ atm, $E_{eq} = -0,828 V_{she}$. Em seguida, $E_{eq}(E_{app})$ aumenta com

o aumento de E_{app} à medida que a pressão parcial de hidrogênio diminui, o que desencadeia o comportamento não monotônico de R_t .

Vale a pena notar que $E_{eq}(E_{app})$ corresponde ao potencial E_{plat} em $E_{app} = -0,9 V_{she}$. Este é o valor acima do qual a fase α' , rica em H, não é mais a fase predominante, espera-se que a absorção de hidrogênio diminua. Consistentemente, para $E_{app} = -0,9 V_{she}$ (onde $E_{eq}(E_{app}) = E_{plat}$) é também o potencial acima do qual os cálculos convencionais de R_t , representados na **Figura 2.12**, se desviam fortemente do comportamento experimental não monotônico.

Vale notar também que os valores estimados de η_{real} na região de baixo potencial ($E_{app} > -0,9 V_{she}$) são praticamente constantes em torno de 0,12 V. Esta região de sobrepotencial constante é consequência do comportamento linear de $E_{eq}(E_{app})$ vs E_{app} com $(\Delta E_{eq}(E_{app})/\Delta E_{app}) \cong 1$, conforme visto na **Figura 2.13b** para $E_{app} > -0,9 V_{she}$. De acordo com a **equação (2.24)**, esta derivada unitária implica que existe uma relação exponencial entre a produção de hidrogênio e o potencial aplicado.

A interpretação física deste fenômeno está relacionada à condição de estado estacionário dos experimentos. Para cada corrente fixa aplicada durante a medição de EIS, ao atingir um estado estacionário, tanto o potencial quanto a pressão parcial do hidrogênio no eletrólito se mantêm constantes. Portanto, o E_{eq} (que se relaciona com P_{H_2} pela **equação (2.6)**), também deve ser constante, assim como a concentração de hidrogênio no eletrodo de Pd (que se relaciona com E_{eq} pelo EPCI). Quando a corrente aplicada é incrementada na direção catódica, a P_{H_2} na interface eletrodo/eletrólito aumenta, o E_{eq} diminui e a concentração de hidrogênio $[x]=H/Pd$ aumenta. Com base na curva EPCI apresentada na **Figura 2.3b**, para cada potencial aplicado E_{app} , $[x]$ no eletrodo de Pd pode ser determinado, conforme mostrado na **Figura 2.13c**. Como visto na **Figura 2.13b**, em $E_{app} = -0,9 V_{she}$, $E_{eq} = E_{plat} = -0,782 V_{she}$. Portanto, para $E_{app} < -0,9 V_{she}$, a fase α' torna-se estável, e $[x]$ do eletrodo deve aumentar acima de $[x] = 0,6$, conforme indicado na **Figura 2.13c**. A **Figura 2.13b** também mostra que $E_{eq} = E^o = -0,828 V_{she}$ apenas em $E_{app} \sim -1,0 V_{she}$. Isso significa que quando $E_{app} = -1,0 V_{she}$, a pressão parcial do hidrogênio no eletrólito atinge o máximo de

1 atm. Portanto, para $E_{app} < -1,0 V_{she}$, o potencial de equilíbrio E_{eq} não pode mais aumentar porque a pressão parcial de hidrogênio na célula aberta não pode ser superior à pressão atmosférica. Assim, para $E_{app} < -1,0 V_{she}$, o E_{eq} satura e o sobrepotencial η aumenta, conforme indicado na **Figura 2.13b**.

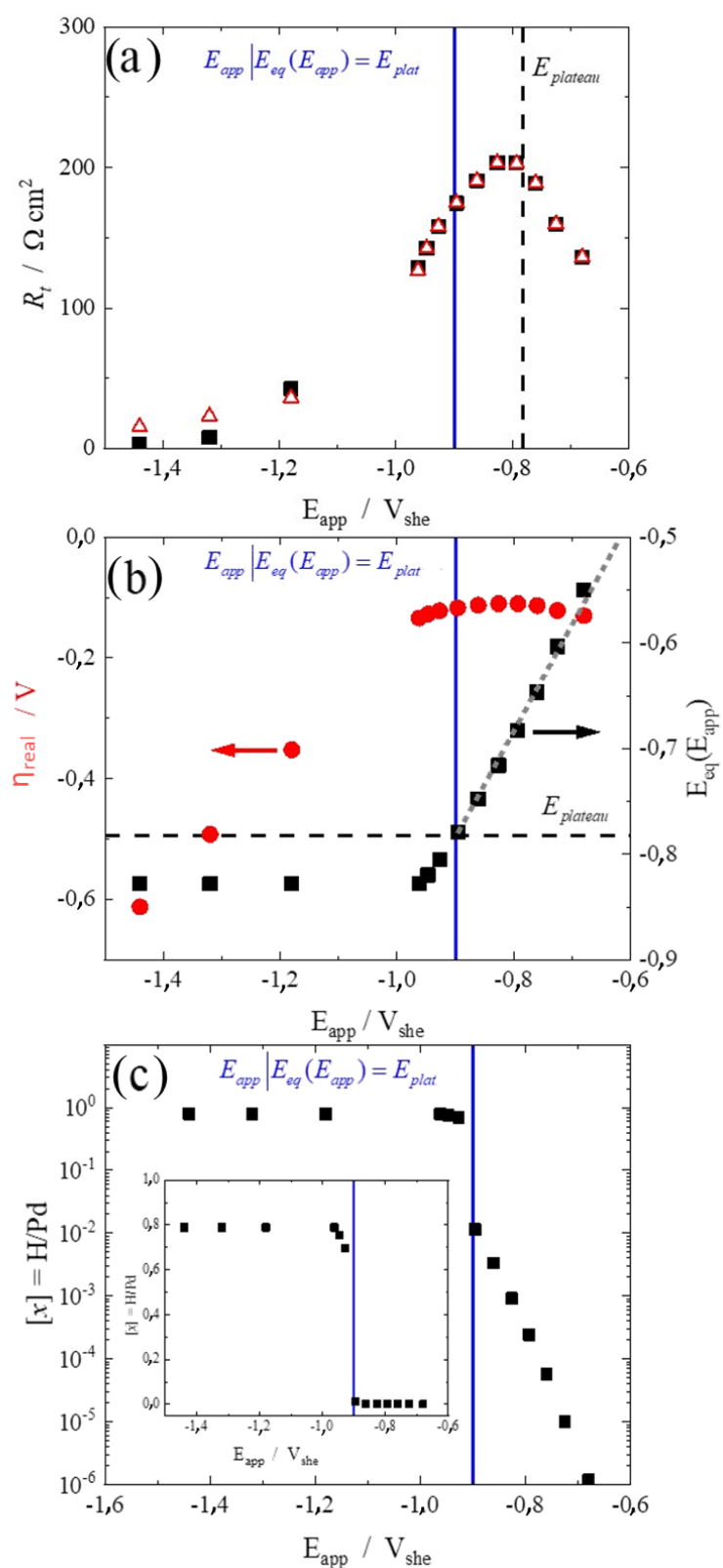


Figura 2.13: (a) Resistência de transferência de carga experimental (■) e ajustada (▲) versus o potencial aplicado. Ajuste realizado com a equação (2.13) e aplicação do método dos mínimos quadrados para encontrar o valor η_{real} do

sobrepotencial apropriado para cada potencial aplicado. **(b)** η_{real} (●) e $E_{\text{eq}}(E_{\text{app}})$ (■) obtidos no processo de ajuste. A linha tracejada cinza é um guia para $\left(\frac{\Delta E_{\text{eq}}(E_{\text{app}})}{\Delta E_{\text{app}}}\right) = 1$. **(c)** Concentração logarítmica e linear (inserção) de hidrogênio [x] no eletrodo de Pd versus potencial aplicado. A linha tracejada preta representa o E_{plat} teórico. A linha azul sólida representa o potencial aplicado que implica $E_{\text{eq}}(E_{\text{app}}) = E_{\text{plat}}$. Parâmetros cinéticos de adsorção e dessorção das referências [32,33]: $k_{0,1} = 5,5 \times 10^{-11}$, $b_1 = 33,5$, $k_{0,2} = 2 \times 10^{-9}$, $b_2 = 3,5$; k em mol H cm⁻² s⁻¹; b em V⁻¹.

Esta análise indica que, ao realizar medições de EIS na região em que $E_{\text{app}} > -0,9 \text{ V}_{\text{she}}$, uma condição de estado estacionário é estabelecida para cada potencial aplicado, resultando em menor pressão parcial de hidrogênio específica e menor concentração de hidrogênio no eletrodo de Pd. Nesta situação, é mais adequado descrever o sistema considerando um E_{eq} móvel (que depende do E_{app} aplicado) e um η_{real} virtualmente constante. Com esta abordagem, o comportamento não monotônico do R_t versus o potencial aplicado pode ser descrito utilizando os parâmetros de taxa cinética previamente determinados. Uma consequência prática desta nova abordagem é que medindo R_t através de medições de EIS para, potencialmente, qualquer eletrodo de metal ou liga, o E_{eq} real pode ser determinado. Neste caso, se o EPCI para o sistema metal-hidrogênio estiver disponível, a concentração de hidrogênio do eletrodo pode ser determinada indiretamente, abrindo caminho para estimar potencialmente a capacidade da armazenagem de hidrogênio do metal ou da liga.

2.5 Conclusões

A taxa de absorção de hidrogênio k_3 em Pd da ordem de grandeza $k_3 \equiv 10^{-9} \text{ mol H}_{\text{abs}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ foi encontrada através de técnica volumétrica. Utilizando o modelo cinético clássico baseado em um potencial de equilíbrio fixo, os valores teóricos de R_t estão mais próximos daqueles calculados quando $k_3 = 0$ ou $k_3 = 10^{-9} \text{ mol H}_{\text{abs}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, em comparação de $k_3 = 10^{-8} \text{ mol H}_{\text{abs}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, que foi o fluxo máximo de entrada proposto em alguns artigos anteriores [22,69,74]. Esta

última vazão máxima de entrada de hidrogênio foi provavelmente superestimada e, portanto, $k_3 = 10^{-9} \text{ mol H}_{\text{abs}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ pode ser considerado como um limite superior para o modelo cinético.

O comportamento não monotônico de R_t em baixo sobrepotencial não é explicado pelo modelo cinético convencional com potencial de equilíbrio fixo. Propôs-se um conceito de potencial de equilíbrio móvel, dependente da pressão de hidrogênio na interface eletrodo/eletrólito e do potencial aplicado. Ao encontrar os valores reais de sobrepotencial, η_{real} , foi possível descrever o comportamento não monotônico de R_t observado experimentalmente em baixos potenciais catódicos.

Medindo R_t e ajustando η_{real} , pode-se determinar a pressão parcial de hidrogênio na interface eletrodo-eletrólito, considerando a concentração de hidrogênio no eletrodo, desde que um diagrama EPCI esteja disponível. Esta nova abordagem teórica pode ser usada para compreender os fenômenos observados em experimentos de HER em baixos sobrepotenciais.

Ademais, a capacidade de modelar com precisão a resistência de transferência de carga e a pressão parcial de hidrogênio permite uma melhor compreensão dos sistemas eletroquímicos, otimizando processos como a hidrogenação eletroquímica. Esse avanço pode ter implicações significativas para aplicações em células a combustível, baterias e outros dispositivos de armazenagem de energia, onde a eficiência e o controle da evolução de hidrogênio são essenciais.

3 CAPÍTULO 3 – HIDROGENAÇÃO ELETROQUÍMICA DO Nb: CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ESTRUTURAL

3.1 Introdução

Após o estudo do Pd como sistema modelo, foram realizados experimentos otimizados para caracterizar o comportamento da hidrogenação eletroquímica em meio alcalino do metal nióbio. Dessa forma, foi investigado como a inclusão de hidrogênio afeta as propriedades do Nb visando otimizar seu uso para aplicações como, por exemplo, em baterias Ni-MH, com o objetivo de desenvolver materiais com maior capacidade de armazenagem de hidrogênio e melhor desempenho eletroquímico.

As referências a seguir [21,22] demonstram que o potencial de circuito aberto (OCP) do Nb é $\sim -1 V_{\text{she}}$, em solução alcalina de 1M NaOH, ou seja, menor do que o potencial de equilíbrio da reação de redução da água. Do ponto de vista termodinâmico, espera-se que a formação dos hidretos de Nb em meio alcalino ocorra, portanto, espontaneamente ou, no máximo, em pequenos sobrepotenciais catódicos. Neste estudo, será explorado as diferenças da reação de evolução de hidrogênio (HER) na interface do eletrodo de Nb em comparação com o Pd, o sistema modelo apresentado no **Capítulo 2**. Esse entendimento permitirá a análise das curvas de polarização do Nb, permitindo determinar as condições experimentais adequadas para a sua hidrogenação e desidrogenação eletroquímica em meio alcalino.

As baterias Ni-MH enfrentam problemas de vida útil devido à corrosão do hidreto metálico, que gera gás hidrogênio e causa desequilíbrio dos estados de carga dos eletrodos [10]. Para atenuar esses efeitos, é recomendável realizar um estudo de caracterização estrutural dos eletrodos após a hidrogenação e desidrogenação eletroquímica em meio alcalino. Assim, serão apresentados os dados sobre a caracterização superficial, subsuperficial e do volume dos eletrodos de Nb durante a hidrogenação e desidrogenação eletroquímica em meio alcalino, visando entender como as alterações estruturais afetam a aplicabilidade do Nb em aplicações como em baterias de Ni-MH.

Na maioria dos artigos sobre baterias Ni-MH, as ligas para o ânodo são caracterizadas apenas do ponto de vista eletroquímico, através da capacidade de descarga [15–17,75–79]. No entanto, para melhor entender o sistema e desenvolver novos materiais ou ligas para as baterias Ni-MH, é essencial compreender suas mudanças físico-químicas durante a hidrogenação/desidrogenação eletroquímica. Para isso, neste trabalho, optou-se por se trabalhar com eletrodos volumosos (em “*bulk*”) na forma de folhas (ou placas finas), em vez de eletrodos em pó, visando realizar a caracterização estrutural completa dos eletrodos de Nb em diferentes condições. Tal caracterização foi feita através das técnicas de difração de raios X (DRX), de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Além disso, uma caracterização eletroquímica do sistema foi também realizada através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Este estudo tem como objetivo aprofundar a compreensão dos processos eletroquímicos de hidrogenação e desidrogenação do Nb, contribuindo tanto para avanços na pesquisa fundamental quanto para o desenvolvimento de possíveis aplicações práticas.

3.2 Revisão Bibliográfica ou estado da arte

3.2.1 Caracterização eletroquímica aplicada ao estudo de hidretos metálicos em bateria Ni-MH

Geralmente, os hidretos metálicos são estudados de um ponto de vista da bateria, ou seja, eletroquímico. Portanto, a capacidade de descarga é um dado desejado nesses estudos [15–17,75–79]. Na literatura, é comum a realização de ensaios de descarga galvanostática para obtenção de um gráfico potencial em função do tempo. Multiplicando o tempo pela densidade de corrente da descarga (geralmente em mA g⁻¹), obtém-se a capacidade de descarga em mAh g⁻¹, que representa a autonomia da bateria. A **Figura 3.1** mostra a curva da descarga de um eletrodo do intermetálico La_{1,9}Mg_{1,1}Ni₉.

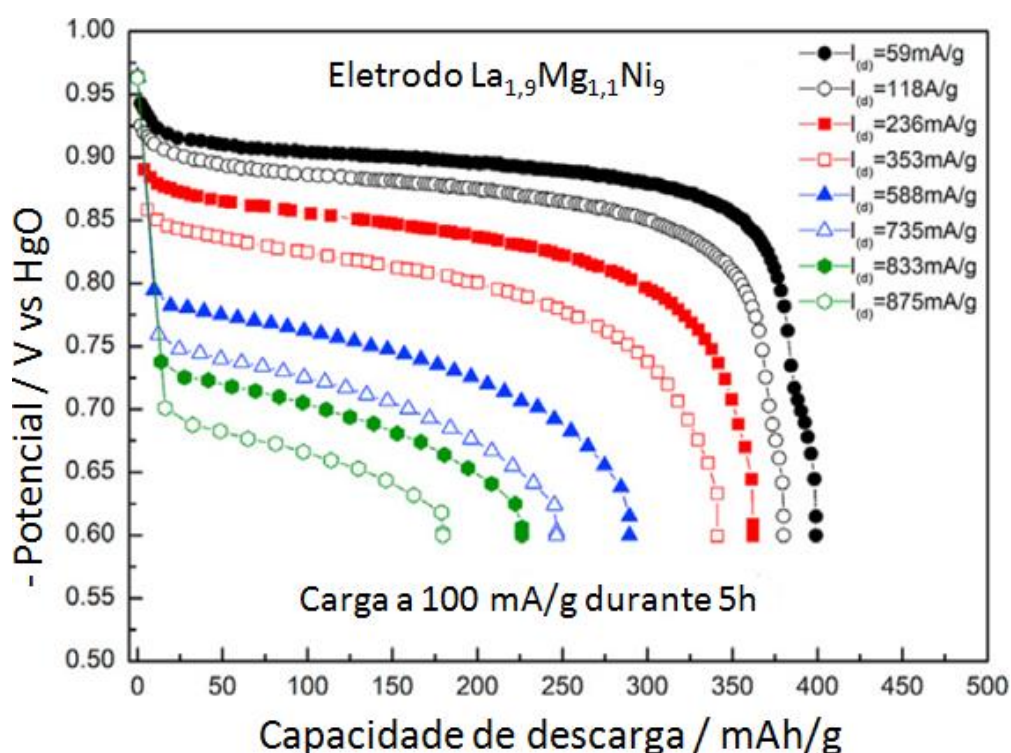


Figura 3.1: Curva de descarga do eletrodo $\text{La}_{1,9}\text{Mg}_{1,1}\text{Ni}_9$ em função das densidades de corrente de descarga [15].

Pode-se verificar que quando aplicada uma corrente de descarga, o potencial do sistema encontra uma estabilidade representada por um platô de potencial, e depois esse potencial cai abruptamente. Esse decaimento é considerado como o potencial de corte, ou seja, quando a reação química de conversão para o hidrogênio se esgota e o sistema atinge um potencial de corte pré-determinado. Nesse potencial, pode-se ver a capacidade de descarga máxima, ou seja, a autonomia máxima desse material em uma bateria. Na **Figura 3.1**, pode-se ver também que o aumento da densidade de corrente de descarga diminui a capacidade de descarga, pois a bateria se esgota mais rapidamente devido às perdas na saída de tensão da resistência interna [10].

Embora baterias Ni-MH sejam amplamente disponíveis no mercado, ainda há espaço para melhorias em sua estabilidade cíclica e sua capacidade de descarga [18,21]. Do ponto de vista geral do usuário, a longevidade da bateria é crucial para reduzir o custo total e o impacto de sua vida útil. Embora grande parte do foco tenha sido na capacidade da bateria, para baterias recarregáveis, a capacidade de recarga é ainda mais relevante—ou seja, o rendimento total de

energia ao longo da vida útil da bateria: $\text{Rendimento} = \text{Ciclo de vida} \times \text{Capacidade}$ [10]. Prolongar a vida útil das baterias Ni-MH pode torná-las a escolha preferida para o armazenamento de energia em aplicações de rede elétrica, à medida que mais estações de energia solar e eólica intermitentes são conectadas [10].

As baterias de Ni-MH ainda não conseguiram atingir uma ciclabilidade suficientemente longa devido à corrosão gradual do hidreto metálico, que resulta na formação de íons ou óxidos de metal. Esse processo desequilibra os estados de carga entre os eletrodos, o que pode elevar a pressão interna da bateria. Como consequência, há o risco de abertura precoce do selo de segurança, acelerando a perda de umidade e comprometendo o desempenho da bateria [10]. Para melhorar a ciclabilidade e ampliar nosso conhecimento, é recomendável realizar um estudo de caracterização estrutural dos eletrodos durante os processos de hidrogenação e desidrogenação eletroquímica em meio alcalino.

3.2.2 Diagrama de Pourbaix de Nb

A corrosão em baterias Ni-MH é um desafio significativo devido à interação complexa entre os componentes da bateria e o eletrólito. A estabilidade dos diferentes metais formadores de hidretos é analisada por meio do diagrama de Pourbaix. Esse diagrama fornece informações sobre os potenciais e pHs nos quais os metais estão na região de imunidade, corrosão ou formação de compostos sólidos (condição necessária, porém não suficiente, para formação de filme passivo).

O Nb tende a ser recoberto por uma camada de óxido. Assim, o comportamento eletroquímico do nióbio e sua resistência à corrosão dependerão das propriedades intrínsecas dessa camada e de sua estabilidade em relação às soluções (eletrólitos) consideradas. Se a camada for densa, aderente e protetora, o nióbio estará passivado; caso contrário, se a camada for porosa e não aderente, o material estará suscetível à corrosão [80,81].

O domínio de imunidade corresponde à estabilidade do Nb metálico, e o domínio de passivação corresponde a de estabilidade dos óxidos de nióbio. Na

ausência de substâncias complexantes, o domínio de corrosão do metal é inexistente. A capacidade do nióbio de se tornar passivo indica que o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) formado na superfície do metal é um óxido protetor [80]. O monóxido de nióbio (NbO) e o dióxido de (NbO_2) no diagrama de equilíbrio do sistema nióbio-água, a 25 °C (**Figura 3.2**), mostra que eles são termodinamicamente instáveis na presença de água ou soluções ácidas, neutras e básicas. Em soluções de qualquer pH, eles tendem teoricamente a decompor a água com a evolução do hidrogênio, aumentando o seu grau de oxidação [80]. Assim, o NbO e o NbO_2 tendem a se converter em Nb_2O_5 , estado mais estável.

A posição do domínio de estabilidade do Nb_2O_5 , no diagrama de equilíbrio para o sistema nióbio-água, a 25 °C (**Figura 3.2**) indica que o composto é termodinamicamente estável na presença de água e solução alcalino [80].

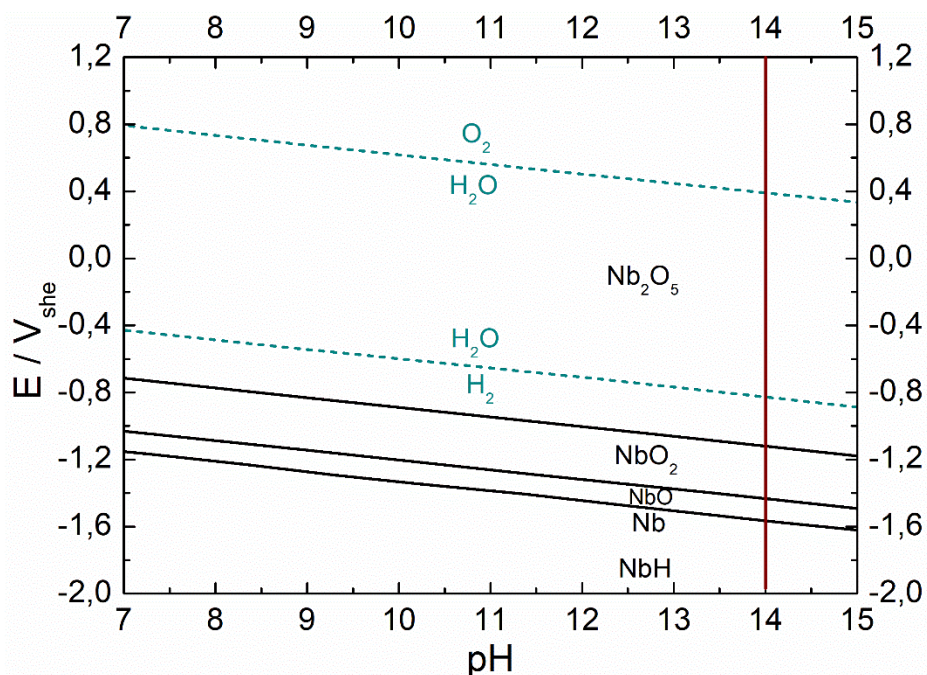


Figura 3.2: Diagrama de equilíbrio de pH-potencial (Diagrama de Pourbaix) para o sistema nióbio-água, a 25 °C [80].

3.2.3 Absorção eletroquímica de hidrogênio em Nb

O nióbio é um metal cúbico de corpo centrado (CCC) que, após tratamentos de ativação sob vácuo em altas temperaturas, forma $\text{NbH}_{0,89}$ em

pressão moderada de hidrogênio e NbH_2 em condições de alta pressão [22,67,82]. As concentrações de hidrogênio de 0,89 e 2 H/M nos hidretos de Nb tornam-no um candidato promissor para o armazenamento de hidrogênio em larga escala. Por exemplo, as capacidades teóricas de armazenagem eletroquímica de $\text{NbH}_{0,89}$ e NbH_2 são 257 mAh g^{-1} e 577 mAh g^{-1} , respectivamente. A capacidade de armazenagem intrínseca do NbH_2 é, portanto, muito superior à das ligas do tipo AB_5 ($300\text{-}320 \text{ mAh g}^{-1}$), comumente empregadas em baterias Ni-MH. Isso torna o NbH_2 um candidato promissor para eletrodos negativos em baterias Ni-MH, dependendo do seu desempenho e estabilidade eletroquímica [22,83].

De acordo com o diagrama de pressão-composição-temperatura (PCT), o sistema Nb-H possui dois platôs de pressão [67,84]. A **Figura 3.3** apresenta o diagrama PCT para o sistema Nb-H. As pressões de equilíbrio entre as fases (pressões de platô, P_{plat}) foram calculadas através dos gráficos de Van't Hoff. A $25 \text{ }^\circ\text{C}$, o primeiro platô em $P_{\text{plat}} = 4,2 \times 10^{-10} \text{ atm}$ representa o equilíbrio entre o Nb metálico (fase α) e $\text{NbH}_{0,89}$ (fase β). Um segundo platô em $P_{\text{plat}} = 0,74 \text{ atm}$ representa o equilíbrio entre a fase β e NbH_2 (fase δ) [85]. Nb tem uma estrutura CCC com um parâmetro de rede $a = 3,306 \text{ \AA}$, enquanto $\text{NbH}_{0,89}$ possui uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede de, aproximadamente, $a = 4,840 \text{ \AA}$, $b = 4,900 \text{ \AA}$ e $c = 3,450 \text{ \AA}$ [82]. Já, o NbH_2 possui uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) com $a = 4,536 \text{ \AA}$, no qual os átomos de hidrogênio ocupam os sítios tetraedrais da rede CFC em uma estrutura do tipo CaF_2 [67].

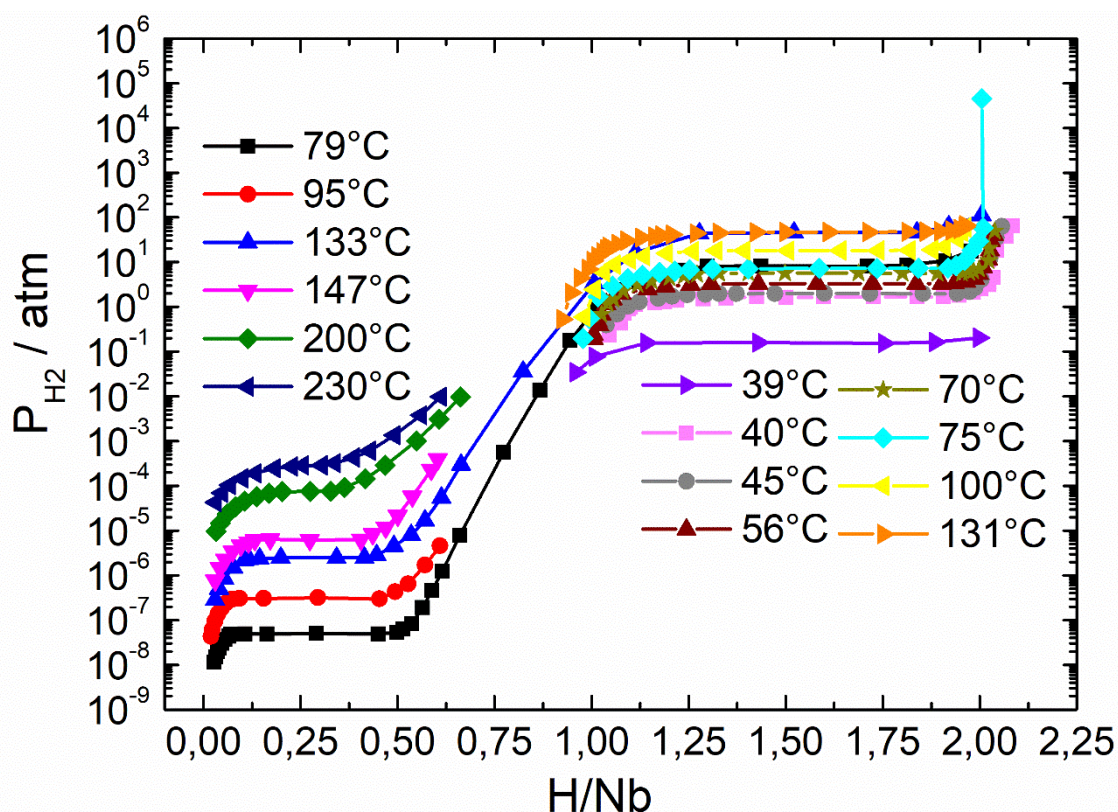


Figura 3.3: Diagramas PCT do sistema Nb-H com dois platôs a baixa e a alta concentração de hidrogênio. Dados obtidos em [67,84].

Em estudo anterior [22], foi mostrado que o potencial de circuito aberto (OCP) do Nb em solução alcalina de 1M NaOH é de aproximadamente $-1 V_{\text{she}}$, portanto, mais negativo do que os potenciais de equilíbrio de $\text{NbH}_{0,89}$, $E_{\text{eq}}(\text{OH}^-/\text{H}_2 \mid \text{Nb-NbH}_{0,89}) = -553 \text{ mV}_{\text{she}}$, e NbH_2 , $E_{\text{eq}}(\text{OH}^-/\text{H}_2 \mid \text{NbH}_{0,89}\text{-NbH}_2) = -826 \text{ mV}_{\text{she}}$. Do ponto de vista termodinâmico, é esperado que a formação dos hidretos de Nb ocorra de forma espontânea ou, no máximo, em pequenos sobrepotenciais catódicos.

Também em [22], foi mostrado que o carregamento catódico de hidrogênio em elevados sobrepotenciais leva à formação irreversível dos hidretos de Nb ($\text{NbH}_{0,89}$ e NbH_2), que não se decompõem mesmo sob fortes sobrepotenciais anódicos, mesmo à 1 V acima do potencial de equilíbrio do NbH_2 . Os autores sugerem que a decomposição dos hidretos de Nb pode ser limitada pela formação de um filme passivo que dificulta a difusão do hidrogênio da camada sub superficial em direção à superfície externa do eletrodo [21,22].

Efetivamente, a **Figura 3.4** mostra a curva de polarização reversa do nióbio após um carregamento por 24 horas em forte densidade de corrente catódica (-200 mA cm^{-2}), na qual a formação de um platô de potencial típico de um filme passivo é observada.

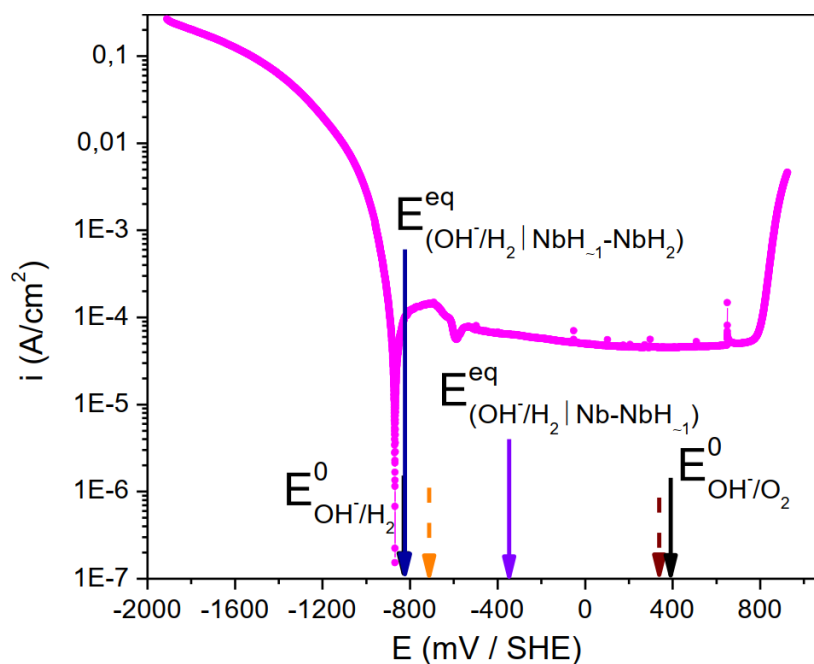


Figura 3.4: Curva de polarização reversa do nióbio carregado. A polarização foi iniciada imediatamente após uma carga de 24 horas a -200 mA cm^{-2} , começando no valor final do potencial catódico e varrido na direção de valores anódicos a uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . Curva experimental corrigida para a queda ôhmica [21].

A curva de polarização reversa mostra que a corrente catódica se iguala à anódica em $-864 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, valor muito próximo do potencial de equilíbrio teórico para a formação do NbH_2 através da reação de redução da água na superfície do Nb ($-826 \text{ mV}_{\text{SHE}}$). Acima deste potencial, a corrente anódica aumenta e um pico de densidade de corrente é observado à aproximadamente $-715 \text{ mV}_{\text{SHE}}$. O aumento da densidade de corrente anódica pode ser considerado como a oxidação do Nb e formação do filme passivo [21] (formação de Nb_2O_5 [86]). A transição ativa/passiva na curva anódica confirma o comportamento ativo seguido da espontânea passivação do Nb [86]. Após o pico, a densidade de

corrente diminui até atingir um patamar de passivação com um valor aproximadamente constante de 10^{-4} A cm^{-2} . Acima de +800 mV_{she}, a corrente volta a aumentar, tendo sido relacionada ao início da evolução de oxigênio [21].

Pesquisas sobre a armazenagem eletroquímica de hidrogênio em Nb ainda precisam ser desenvolvidas para desestabilizar o hidreto em meio alcalino, o que potencialmente pode ser alcançado através da adição de elementos de liga ou catalisadores [22].

3.2.4 Caracterização estrutural do Nb após hidrogenação eletroquímica

O Nb foi investigado através de DRX após um carregamento eletroquímico a -200 mA cm^{-2} , sendo mostrado que após 24 h de carga, os dois hidretos de Nb foram formados [22]. Efetivamente, na **Figura 3.5** pode-se ver os padrões de DRX do eletrodo após a carga, na superfície, e em pó, onde há a presença tanto do hidreto NbH_{0,89} quanto NbH₂. Devido ao alto peso atômico do Nb e, portanto, ao seu alto coeficiente de absorção de raios X para a radiação K α -Cu, a análise de superfície por DRX permite apenas uma avaliação das fases formadas próximas à superfície do eletrodo. Por esse motivo, o eletrodo de Nb carregado eletroquimicamente foi moído para análises de DRX em pó, o que permitiu a avaliação das fases presentes no volume do eletrodo. Observa-se que nenhum Nb metálico pode ser visto nos padrões de XRD do pó, o que significa que todo o volume do eletrodo foi hidrogenado [22].

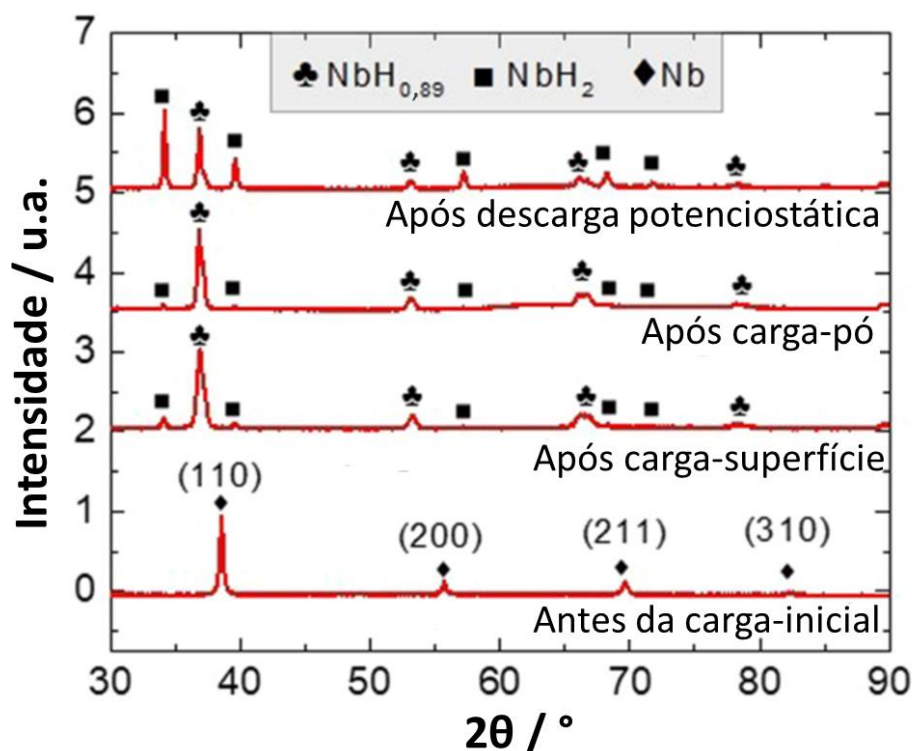


Figura 3.5: Padrões de DRX dos eletrodos de Nb antes da carga, somente após a carga (eletrodo em bulk e moído em pó), e após um ciclo completo de carga-descarga (eletrodo na forma de pó) [22].

Na **Figura 3.5**, pode-se ver também a presença dos dois hidretos de Nb após um experimento de descarga potenciostática em um potencial de +350 mV_{she}. Nenhum pico associado ao Nb metálico ou óxidos de Nb foi observado. Isso mostra o caráter irreversível dos hidretos de Nb após o ensaio potenciostático em potencial anódico durante 24 h (sobrepotencial de +1,2 V em relação ao potencial de equilíbrio da reação $E_{eq}(\text{OH}^-/\text{H}_2 \mid \text{NbH}_{0,89}\text{-NbH}_2) = -826$ mV_{she}) [22]. Também é importante notar que os reflexos de NbH₂ são mais intensos após a descarga potenciostática do que após a carga galvanostática, devido à diferença na razão área/volume dos eletrodos utilizados. Após a carga, NbH_{0,89} apresentou maior intensidade que NbH₂, sugerindo a necessidade de otimizar a hidrogenação para maior contribuição de NbH₂ no volume. Um ciclo completo de carga-descarga em eletrodo menor confirmou essa otimização, evidenciada pelo aumento relativo de NbH₂ após a descarga [22].

O gráfico de Nyquist resultante de um ensaio de EIS após o experimento potencioestático em forte potencial anódico (**Figura 3.6**) é qualitativamente típico de uma superfície bloqueada, o que é consistente com a absorção irreversível que induziria a formação de uma camada de hidreto estável na superfície interna do eletrodo, enquanto se espera que a superfície externa seja coberta por um filme passivo que representa uma barreira física para a difusão do hidrogênio [22]. A resistência de transferência de carga após o experimento de descarga potencioestático é menor do que antes da carga, o que pode ser explicado pelo fato de que o hidreto na superfície metálica possui uma resistência intrínseca à transferência de carga inferior, devido à sua alta concentração de hidrogênio, que pode ser mais facilmente transferido para o eletrólito do que um cátion de Nb metálico [22].

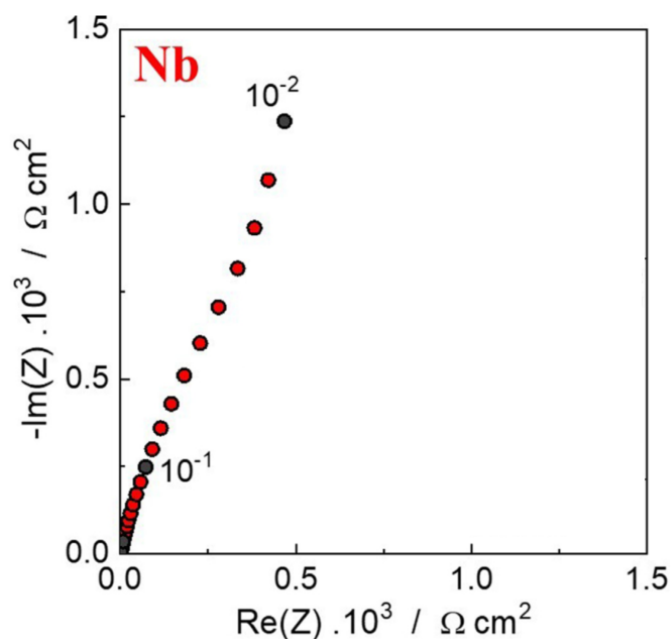


Figura 3.6: Gráfico de Nyquist dos resultados de EIS para o Nb (1 hora em OCP), após um ciclo completo de carga-descarga. Frequências em Hz [22].

Segundo [22], os resultados indicam que a decomposição dos hidretos de Nb é limitada pela formação de um filme passivo que dificulta a difusão do hidrogênio da subcamada superficial em direção à superfície externa do eletrodo.

Conforme observado por DRX, os hidretos de Nb não se desdoram durante processos eletroquímicos. Essa irreversibilidade do processo de formação dos hidretos de Nb pode estar associada à formação de óxidos ou hidróxidos na superfície do eletrodo, como relatado anteriormente [22]. A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) é empregada para avaliar a química da superfície, a estrutura de ligação e a composição das superfícies. Ao medir as energias de ligação dos elétrons no nível central, o XPS oferece informações sobre a estrutura de ligação e variações no ambiente químico dos átomos [87]. Várias referências registraram resultados de XPS do Nb [88,89,98–107,90–97]. A **Tabela 3.1** mostra as posições dos picos de Nb e de seus óxidos em $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, juntamente com suas respectivas larguras a meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) [106].

Tabela 3.1: Energias de ligação dos picos de Nb e de seus óxidos, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, nos estados $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, juntamente com suas respectivas larguras a meia altura (FWHM) [106].

	$3d_{5/2}$ / eV	FWHM / eV	$3d_{3/2}$ / eV	FWHM / eV
Nb	202,3 ± 0,2 eV	1,0 ± 0,2 eV	205,0 ± 0,2 eV	1,1 ± 0,2 eV
NbO	203,4 ± 0,2 eV	1,3 ± 0,2 eV	206,4 ± 0,2 eV	1,1 ± 0,2 eV
NbO₂	205,8 ± 0,2 eV	1,0 ± 0,2 eV	208,6 ± 0,2 eV	0,64 ± 0,2 eV
Nb₂O₅	207,7 ± 0,2 eV	1,27 ± 0,2 eV	210,5 ± 0,2 eV	1,27 ± 0,2 eV

Diversos estudos abordam o efeito do hidrogênio nos picos de Nb em análises de XPS [94,99,101]. Sugimoto et al. [101] observaram um deslocamento nos picos de Nb₂O₅ (de 207,3 e 210,1 eV para 206,7 e 209,5 eV) após a aplicação de corrente catódica, explicando que o hidrogênio na superfície do nióbio reduz o estado de oxidação e desloca os picos para energias mais baixas. Os autores sugerem que a superfície das amostras é composta por oxihidróxidos, nos quais o estado de oxidação do nióbio é ligeiramente inferior a Nb⁵⁺. Sasaki e Baba [99] relataram picos correspondentes a hidretos na amostra NbH_{0,86}, formada por hidrogenação térmica. Singh et al. [94] também observaram deslocamentos espectrais causados pela formação de hidretos e interação do

hidrogênio com óxidos de nióbio, alterando os estados de oxidação e a química de superfície. Eles relataram dois picos de Nb₂O₅ localizados em 206,5 e 209,4 eV [94]. A **Tabela 3.2** apresenta diferentes valores reportadas para os picos 3d_{3/2} e 3d_{5/2} do Nb₂O₅ na presença e ausência de hidrogênio.

Tabela 3.2: Valores de energia de ligação para os estados 3d_{3/2} e 3d_{5/2} do Nb₂O₅ em diferentes estudos, com indicação da presença ou ausência de hidrogênio.

3d _{3/2} / eV	3d _{5/2} / eV	Hidrogênio	Referências
210,3	207,6	Não	[93]
210,6	207,8	Não	[95]
210,2	207,4	Não	[97]
210,2	207,5	Não	[98]
210,0	207,3	Não	[104]
210,67	207,88	Não	[106]
209,82	207,09	Não	[100]
210,1	207,3	Não	[101]
209,5	206,7	Sim	[101]
209,4	206,5	Sim	[94]

Observam-se dois dubletos de Nb₂O₅ na literatura: 207,5 ± 0,4 eV e 210,2 ± 0,4 eV na ausência de hidrogênio e 206,6 ± 0,1 eV e 209,4 ± 0,1 eV na presença de hidrogênio na amostra. Existem poucos trabalhos sobre esse assunto, indicando a necessidade de mais estudos para aprofundar a compreensão dos efeitos do hidrogênio nos resultados de XPS de eletrodos de Nb.

Por outro lado, a microestrutura do Nb foi estudada após hidrogenação [108–110], e mais especificamente após carregamento eletrolítico [108]. Através da análise de imagens de MEV (**Figura 3.7**), foi possível observar que a fase δ (NbH₂) precipita na forma de placas finas no interior da fase β (NbH_{0,89}).

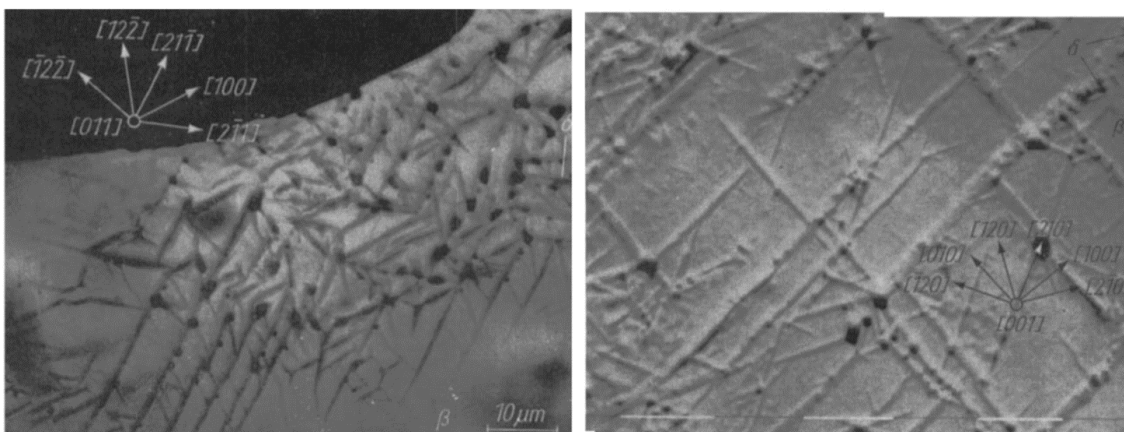


Figura 3.7: Precipitação da fase δ (NbH_2) em matriz de fase β ($\text{NbH}_{0.89}$) na forma de placas finas após carregamento eletrolítico. **(a)** Estado inicial de precipitação: placas finas da fase δ . **(b)** Estado mais avançado de precipitação da fase após coalescência de algumas das placas de fase δ mais finas [108].

É fundamental aprofundar a caracterização estrutural do Nb após a hidrogenação eletroquímica para entender melhor a irreversibilidade na formação dos hidretos de Nb, mesmo após a aplicação de fortes potenciais anódicos. É importante investigar se essa irreversibilidade está apenas relacionada à formação de óxidos ou hidróxidos na superfície do eletrodo, ou se também pode estar associada a características microestruturais ligadas à transformação de fase do Nb em seus hidretos. Isso permitirá complementar as informações obtidas por XPS sobre o efeito do hidrogênio na superfície do Nb e, adicionalmente, aprofundar a compreensão da microestrutura dos hidretos de Nb após a hidrogenação eletroquímica.

3.3 Materiais e Métodos

3.3.1 Material e eletrodo

Placas de Nb de alta pureza (> 99,8%, Aldrich) com 0,25 mm de espessura foram utilizadas para a produção dos eletrodos neste trabalho.

As placas foram cortadas em dimensões de 1 x 1 cm² e lixadas até atingir uma espessura de aproximadamente 0,15 mm ± 0,05 mm, a fim de produzir os eletrodos de trabalho (ETs). Para garantir o contato elétrico com os eletrodos, foi utilizado fio de cobre e tinta prata. Além disso, uma cola epóxi termofixa foi aplicada para isolar essa conexão elétrica da solução alcalina. A **Figura 3.8** apresenta um exemplo do eletrodo de Nb. Antes de cada experimento, os eletrodos foram lixados com lixas de SiC com granulometrias #320, #600 e #1200.



Figura 3.8: Eletrodo de trabalho de Nb.

3.3.2 Célula eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma configuração de célula de três eletrodos. A célula comporta o eletrodo de trabalho (ET), que é o eletrodo em estudo, o contra-eletrodo (CE), que é uma grade de Pt e o eletrodo de referência (ER) de 20% KOH/Hg/HgO. Além disso, tem-se uma entrada e uma saída de gás para o borbulhamento do eletrólito com gás inerte (nitrogênio) para a redução do teor de oxigênio dissolvido na solução. O eletrólito usado foi uma solução aquosa de 1M NaOH (pH 14) desaerada por borbulhamento de nitrogênio por pelo menos uma hora antes do início dos experimentos, como ao longo das medidas. A **Figura 3.9** mostra a célula eletroquímica usada com o eletrodo de Nb.

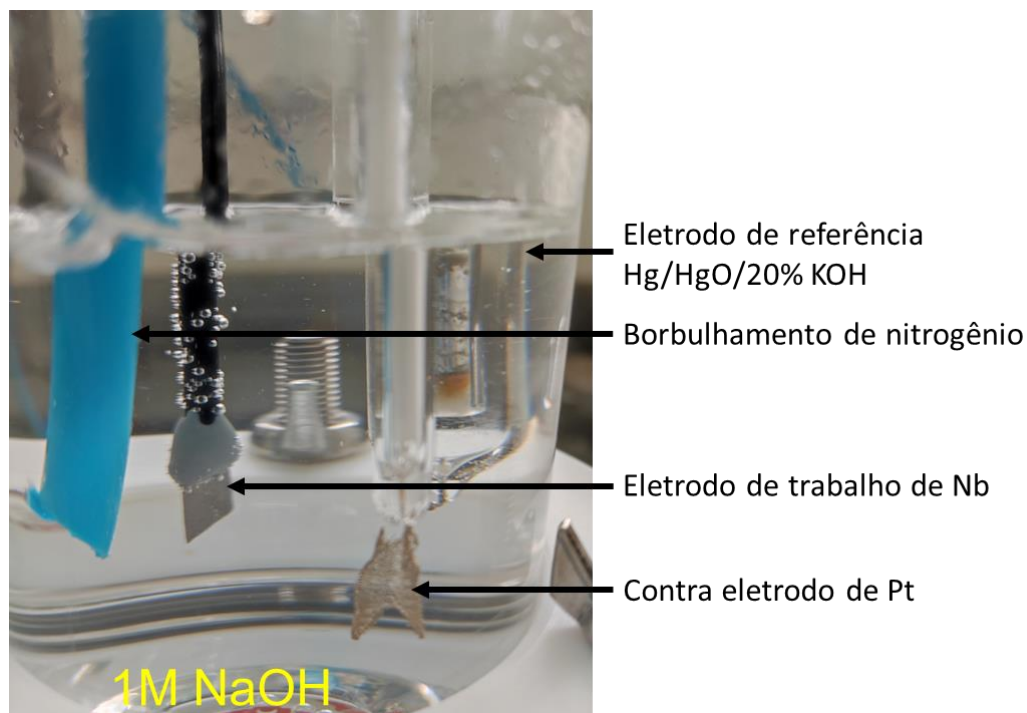


Figura 3.9: Célula eletroquímica de três eletrodos.

3.3.3 Ensaios eletroquímicos

Potenciostatos da marca Gamry modelos 600 e 1000E foram utilizados para realizar curvas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e experimentos de carga/descarga galvanostática.

3.3.3.1 Polarização potenciodinâmica

A caracterização do comportamento eletroquímico do eletrodo de Nb foi realizada por meio de curvas de polarização potenciodinâmica, executadas a uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} , utilizando diferentes eletrodos nos sentidos anódico e catódico. Os eletrodos de trabalho foram mantidos em potencial de circuito aberto (OCP) por uma hora antes do início dos experimentos. Na polarização catódica, o potencial foi varrido na direção catódica a partir do OCP até $-1,9 V_{\text{she}}$, domínio de estabilidade do Nb metálico no diagrama de Pourbaix

(**Figura 3.2**). As polarizações anódicas foram realizadas a partir do valor OCP até aproximadamente $2 V_{\text{she}}$.

A polarização catódica permite identificar os valores de potencial a partir dos quais a reação majoritária de redução é a do oxigênio dissolvido ou da redução água formando H_2 . A polarização anódica permite identificar os valores de potencial a partir dos quais a reação majoritária de oxidação é a da liberação de H_2 pelo eletrodo e/ou da formação de oxigênio pela reação de evolução de oxigênio (OER, do inglês *Oxygen Evolution Reaction*).

Curvas de polarização também foram obtidas para estimar o potencial eletroquímico de decomposição dos hidretos e/ou liberação de hidrogênio. Imediatamente após a conclusão de um experimento de carga galvanostática (veja **seção 3.3.3.3**), foi realizado um ensaio de polarização reversa. Este ensaio começou no potencial final associado à carga galvanostática, movendo-se em direção a potenciais anódicos até $1 V_{\text{she}}$ com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} .

3.3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi aplicada neste estudo buscando obter informações sobre a interface metal/camada de óxido/solução. A técnica permite analisar o sistema como um todo e obter informações quantitativas e qualitativas. Vale ressaltar que ensaios de EIS devem, sempre que possível, ser acompanhados de outros tipos de ensaios e/ou caracterizações (como XPS, curvas de polarização, análises químicas, etc), uma vez que a combinação de informações provenientes das diversas técnicas pode proporcionar análises mais precisas e detalhadas. A técnica de EIS foi detalhada na **seção 2.3.3.2** do **Capítulo 2** com a representação de Nyquist.

Neste capítulo, foram realizados dois tipos de ensaios de EIS, o primeiro foi sob controle galvanostático, representado pelo diagrama de Nyquist e tratado por Circuito Equivalente Elétrico (CEE). Os ensaios de EIS realizados sob controle galvanostático foram em torno de diferentes densidades de corrente catódica para avaliar o comportamento cinético das reações da interface de Nb. Ensaios de EIS na faixa de frequência de 10^5 até 10^0 Hz ou 10^{-2} Hz foram realizados sob controle

galvanostático em diferentes níveis de densidades de corrente catódica: 0,0001 mA cm⁻², 0,0005 mA cm⁻², 0,005 mA cm⁻², 0,01 mA cm⁻², 0,05 mA cm⁻², 0,1 mA cm⁻² e 0,5 mA cm⁻², 1,5 mA cm⁻², 8,5 mA cm⁻² e 24,5 mA cm⁻². Depois de aplicar a corrente desejada, e antes de cada teste de EIS, a interface foi deixada em repouso até que o potencial correspondente estivesse estável – normalmente após 10 a 15 minutos. Sob perturbação galvanostática, o sinal de potencial ΔE deve ser limitado a pequenas amplitudes de perturbação para que a técnica permaneça no domínio linear. Neste caso, fixou-se o módulo de perturbação de corrente de 100 μ A, correspondendo a um máximo de ΔE de 10 mV, respeitando assim o princípio da linearidade. O CEE denominado circuito modificado de Randle, o qual possui uma resistência, R_e , associada ao eletrólito, em série com as duas impedâncias paralelas: C_{dl} (capacitância da dupla camada) e R_t (resistência de transferência de carga) foi utilizado para tratar quantitativamente dos dados de EIS [70]. Os dados obtidos foram tratados com o software EC-Lab (BioLogic®) para ajuste dos parâmetros do CEE.

O segundo tipo de ensaio de EIS foi sob controle potencioestático para avaliar o comportamento da interface metal/solução em condições de OCP, após polarização anódica, após experimento de carga, e após experimentos de carga/descarga. Os ensaios foram realizados com perturbação senoidal de amplitude de 10 mV_{rms} de 10⁴ a 10⁻¹ Hz. Os resultados foram representados no diagrama de Bode. O diagrama de Bode, representado na **Figura 3.10**, exibe duas curvas distintas: uma representa o logaritmo da magnitude da impedância ($\log |Z|$) em função do logaritmo da frequência ($\log f$), enquanto a outra ilustra o ângulo da fase em relação ao $\log f$. Essa forma de representação permite visualizar a dependência da magnitude da impedância e da fase em função da frequência, proporcionando uma análise detalhada do comportamento eletroquímico do sistema [72].

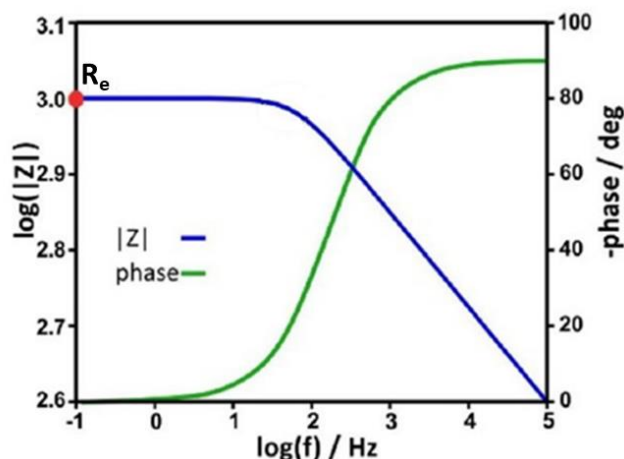


Figura 3.10: Representação de Bode do módulo de impedância e do ângulo de fase, mostrando a relação entre a frequência e a resposta eletroquímica do sistema [72].

Os desafios na interpretação de um diagrama de Bode decorrem da presença da resistência do eletrólito em série (R_e). Uma representação de Bode corrigida foi proposta para abordar essa questão, na qual o módulo da impedância é dado pela **equação (3.1)** [111].

$$|Z|_{\text{corrigido}} = \sqrt{(Z_r - R_e)^2 + Z_i^2} \quad (3.1)$$

e a fase é dada pela **equação (3.2)**.

$$\Phi_{\text{corrigido}} = \tan^{-1}\left(\frac{Z_i}{Z_r - R_e}\right) \quad (3.2)$$

A correção do gráfico pela resistência do eletrólito pode revelar uma constante de tempo que estava anteriormente oculta pela queda ôhmica, permitindo uma análise mais precisa dos fenômenos eletroquímicos.

Os resultados foram tratados pelo software Measurement Model desenvolvido por Watson e Orazem [112]. O Measurement Model [112,113], criado inicialmente para quantificar a estrutura de erro das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, foi utilizado para extrair parâmetros físicos como capacitância, resistência do eletrólito e resistência de polarização a partir dos dados de impedância. Agarwal et al. [114] demonstraram que uma série de Voigt (resistor em paralelo ao capacitor, R//C) pode

proporcionar um ajuste eficaz para os espectros de impedância, podendo assim ser utilizada como um modelo de medição generalizado [113]. Em seguida, Orazem et al. [115] aplicaram a regressão linear do modelo de Voigt como uma ferramenta de deconvolução para identificar distribuições subjacentes nos espectros de impedância. Chen et al. [116] também exploraram a utilização do modelo de Voigt para determinar distribuições de resistividade em filmes de óxido. De fato, foi observado que uma distribuição de resistividade descrita por uma lei de potência em um filme resulta no comportamento de elemento de fase constante (CPE, do inglês *Constant Phase Element*) [117,118].

A ocorrência de CPE está relacionada a fenômenos que resultam em distribuições de constantes de tempo. Essas distribuições podem ocorrer na superfície do eletrodo (2D) ou ao longo do eixo perpendicular a ele (3D). As distribuições superficiais podem ser causadas por heterogeneidades, que geram não uniformidade nas distribuições de corrente e potencial [119]. Em contraste, distribuições normais podem ser influenciadas por diversos fatores como rugosidade da superfície [120], geometria fractal, porosidade [121] e variações de condutividade em camadas de óxido ou revestimentos orgânicos [122]. Uma distribuição normal de constantes de tempo em uma camada pode ser modelada como uma série de elementos Voigt (R//C), resultando em uma soma de impedâncias que reflete o comportamento do sistema, como ilustrado na **Figura 3.11**. Essa abordagem permite uma representação mais precisa do comportamento dinâmico do sistema, levando em conta a variação das constantes de tempo ao longo da camada. Além disso, Hirschorn et al. [118] propuseram que uma distribuição de resistividade seguindo uma lei de potência gera uma distribuição normal de constantes de tempo dentro de filmes. Isso indica que diferentes regiões de um filme podem apresentar tempos de resposta variados, que podem ser modelados por essa distribuição de resistividade.

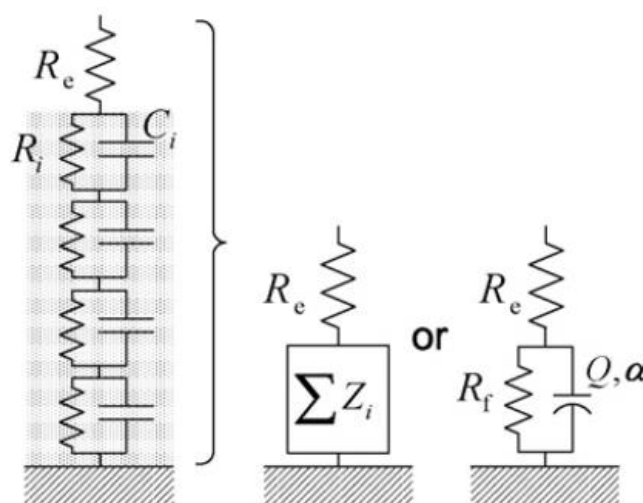


Figura 3.11: Representação esquemática de uma distribuição normal de constantes de tempo, resultando em um comportamento de constante de tempo distribuída. Essa distribuição pode ser expressa como um Elemento de Fase Constante quando apropriada [123].

3.3.3.3 Ensaios de carga e descarga de hidrogênio

Eletrodos distintos foram utilizados para a carga exclusiva e o ciclo completo de carga-descarga. O mesmo protocolo de carregamento foi aplicado à carga e à carga-descarga. Os eletrodos de trabalho foram carregados com hidrogênio sob controle galvanostático, mantendo uma densidade de corrente catódica de -135 mA cm^{-2} (correspondente a $E \sim -1,7 \text{ V}_{\text{she}}$, no domínio do Nb metálico segundo o diagrama de Pourbaix) por 23 h.

Por outro lado, o experimento de descarga foi realizado sob controle galvanostático a $+25 \text{ mA cm}^{-2}$ (correspondente a $E \sim 0,9 \text{ V}_{\text{she}}$).

3.3.4 Difração de raios-X

Difração de raios-X (DRX) permitiu avaliar às fases cristalinas presentes no eletrodo nas diferentes condições de ensaio. As amostras foram caracterizadas por DRX em sua condição inicial, após polarização anódica, após carga, e após um ciclo completo de carga-descarga, utilizando os difratômetros de raios-X PANalytical modelo X'Pert PRO MPD e Bruker modelo D8 Advance ECO, ambos com radiação $K\alpha\text{-Cu}$. A identificação das fases e as análises de

refinamento de Rietveld foram realizadas utilizando o software General Structure Analysis System II (GSAS-II) [124].

3.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) é uma técnica que permite investigar a superfície de materiais, sendo especialmente útil para examinar as mudanças químicas e estruturais dos elementos presentes na camada superficial [125]. O XPS é um método de análise elementar não destrutivo projetado especificamente para examinar as camadas superficiais mais externas de um material. Ele fornece informações valiosas sobre a composição e o ambiente químico dos elementos da superfície. Nesta técnica, uma amostra é irradiada com feixes de raios X, causando a emissão de fotoelétrons dos níveis centrais dos átomos da superfície [126]. A energia transportada por um fóton de raios-X ($h\nu$) é absorvida pelo átomo alvo, resultando na formação de um estado excitado. Esse estado é relaxado pela emissão de um fotoelétron (ionização do átomo) proveniente das camadas eletrônicas mais internas do átomo [125]. Posteriormente, os fotoelétrons são detectados e suas energias cinéticas são analisadas. Ao relacionar a energia cinética (E_c) do fotoelétron com a energia dos raios X incidentes ($h\nu$) e a energia de ligação do fotoelétron em relação ao nível de Fermi (E_f) antes da excitação, é possível obter informações valiosas sobre a composição elementar e as características de ligação do material. É fundamental ressaltar que a energia necessária para eliminar um elétron da superfície de um material considera a função-trabalho (Φ), avaliada por meio de padrões de referência. A relação entre essas variáveis está claramente definida na **equação (3.3)**.

$$E_l = h\nu - E_c + e\Phi \quad (3.3)$$

A energia de ligação dos elétrons é determinada pelas características do elemento, pela posição do elétron dentro de sua configuração eletrônica e pelo ambiente químico circundante. Conseqüentemente, medindo a energia cinética de um fotoelétron, pode-se determinar a sua energia de ligação inicial e, assim, identificar o elemento químico específico responsável pela sua emissão. Além disso, comparando as intensidades relativas dos picos (na curva de contagem

de elétrons vs. energia de ligação) associadas a cada componente, também é possível quantificar a composição da superfície da amostra em termos de seus elementos constituintes. É crucial lembrar que as análises XPS concentram-se inteiramente no máximo em dez nanômetros superiores da superfície da amostra devido ao caminho livre médio limitado (λ_m) dos fotoelétrons à medida que se movem através do material.

Foram realizados ensaios de XPS antes dos ensaios eletroquímicos, após polarização anódica, após carga e após um ciclo completo de carga/descarga. Entre os ensaios eletroquímicos e os ensaios de XPS, as amostras foram deixadas em álcool isopropílico para evitar ao máximo o contato das amostras com ar, e, portanto, oxigênio. Os espectros de XPS foram adquiridos empregando um espectrômetro da marca Thermo Scientific modelo K-alpha equipado com uma fonte de raios-X com alvo de Al monocromática ($h\nu = 1486,6$ eV; tamanho da área da amostra que é irradiada pelo feixe: $400 \mu\text{m}$). Os espectros foram registrados dentro de uma faixa de energia de ligação (BE, do inglês *Binding Energy*) variando de 0 a 1100 eV. Os espectros obtidos foram deconvoluídos e ajustados utilizando o software Thermo Scientific Advantage. As energias de ligação foram referenciadas ao pico do carbono C 1s em 284,8 eV.

XPS pode ser usado como uma técnica confiável para estimar a espessura de um filme passivo em metais puros. Embora este método não garanta alta precisão, ele permite estimar a espessura do filme passivo.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica poderosa de análise microestrutural. Ele varre a superfície da amostra usando um feixe de elétrons de alta energia em um padrão rápido. Esses elétrons então interagem com os átomos da amostra, gerando sinais que fornecem informações valiosas sobre a topografia da superfície, diferenças de composição e distribuição de fases [127].

Neste estudo, o MEV da marca FEI modelo Inspect S 50, com filamento de tungstênio, foi utilizado para observar a seção transversal dos eletrodos de

Nb em sua condição inicial, após carga e após um ciclo completo de carga-descarga. As análises de MEV foram realizadas em baixo vácuo, o que permite a realização de imagens sem carregamento de amostras não-condutoras (amostras embutidas na resina). O MEV FEI Inspect S50 utilizado possui um sistema de EBSD (do inglês, *Electron Back Scattered Diffraction*) da marca Oxford que permite o mapeamento da orientação cristalográfica da superfície das amostras. Além disso, a análise por EBSD permite obter o mapeamento de fases com diferentes estruturas cristalinas. Também fornece informações sobre texturas cristalográficas/orientações preferenciais, tamanho de grão, subgrãos e desorientações locais em microrregiões, entre outros dados.

3.4 Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados os dados sobre as diferenças da HER na interface do eletrodo de Nb em comparação com o Pd. Além disso, esse entendimento permitirá a análise das curvas de polarizações do eletrodo de Nb para determinar as condições experimentais adequadas para a hidrogenação/desidrogenação eletroquímica em meio alcalino. Ademais, serão apresentados os dados sobre a caracterização superficial, subsuperficial e do volume dos eletrodos de Nb durante a hidrogenação e desidrogenação eletroquímica em meio alcalino. Tais caracterizações serão discutidas com o objetivo de compreender como as alterações estruturais influenciam a aplicabilidade do Nb em baterias de Ni-MH.

3.4.1 Reação de evolução de hidrogênio na interface do Nb

Como viu-se no capítulo precedente, a resistência de transferência de carga (R_t), contém informações essenciais sobre a cinética da HER. A R_t contém as contribuições individuais dos diferentes processos da superfície: adsorção, dessorção e absorção, que ocorrem simultaneamente. Diferentemente do Pd ($\sim 0 V_{she}$), o OCP do Nb ($\sim -1 V_{she}$) em solução alcalina de 1M NaOH mostrou-se menor do que o potencial de equilíbrio da redução da água (OH^-/H_2). Portanto, do ponto de vista termodinâmico, espera-se que a formação dos hidretos de Nb

ocorra espontaneamente ou, no máximo, em pequenos sobrepotenciais catódicos.

Como foi mostrado no **Capítulo 2**, quando um potencial aplicado de $E_{app} \sim -1,0 V_{she}$ é atingido, a pressão parcial de hidrogênio no eletrólito atinge o valor de 1 atm (máximo valor possível em uma célula aberta) e, portanto, o potencial de equilíbrio da reação OH^-/H_2 permanece constante e igual $E_{eq} = E^o = -0,828 V_{she}$ mesmo com o aumento do sobrepotencial catódico. Consequentemente, no caso do eletrodo de Nb, não é necessário se preocupar com o potencial de equilíbrio móvel, que depende da pressão de hidrogênio na interface do eletrodo/eletrólito e do potencial aplicado, como ocorre no caso do Pd. Em consequência, espera-se um comportamento monotônico de R_t , tanto em baixo quanto em alto sobrepotenciais. A **Figura 3.12** mostra a polarização catódica e as impedâncias galvanostáticas de Nb em diferentes densidades de correntes, desde $0,1 \mu\text{A cm}^{-2}$, até $24,5 \text{mA cm}^{-2}$.

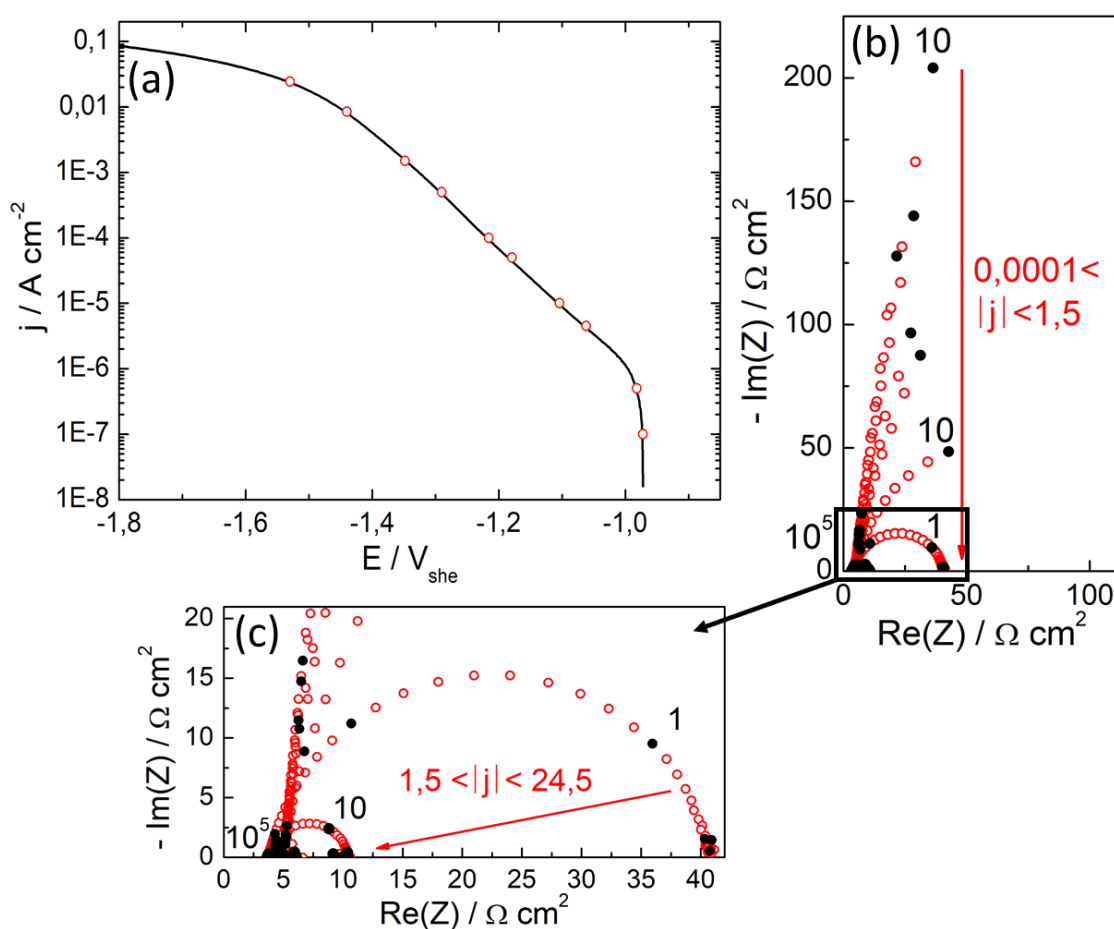


Figura 3.12: (a) Curva de polarização catódica do Nb em 1M NaOH desaerado a uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . Os pontos indicam onde a espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada (círculos vermelhos). (b) Diagramas de Nyquist truncados (10 Hz) obtidos em condições de sobrepotencial, $\eta < 0$, em densidades de corrente entre $0,0001$ e $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ em valores absolutos. (c) Diagramas de Nyquist de 10^5 a 10^{-2} Hz, obtidos em altos sobrepotenciais, em densidades de corrente entre $1,5$ e $24,5 \text{ mA cm}^{-2}$ em valores absolutos. Frequências em Hz, densidades de corrente em mA cm^{-2} .

Observa-se que o semi-círculos das impedâncias diminui com o aumento da densidade de corrente, sendo que a $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$, há a completa relaxação, ou seja, o semi-círculo é completamente formado. A **Figura 3.12c** mostra que de $1,5$ a $24,5 \text{ mA cm}^{-2}$, o semi-círculo diminui e, portanto, a resistência de transferência de carga, R_t , também diminui. Essa redução no R_t é prevista pelo modelo cinético clássico da HER com um potencial de equilíbrio fixo. A **Figura**

3.13 apresenta o comportamento observado da R_t versus o potencial aplicado. Pode-se perceber que para baixos sobrepotenciais catódicos, acima de $-1,3 V_{she}$ a R_t aumenta bruscamente.

Na **Figura 3.13**, simulou-se a interface do Nb metálico/eletrólito (- - -) com os mesmos parâmetros cinéticos de adsorção e dessorção do Pd [32,33]. Para o parâmetro cinético de absorção, utilizou-se o $k_3 = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol H}_{abs} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, valor medido experimentalmente para o Nb e reportado em [22]. É possível observar que os valores experimentais estão de acordo com essa simulação somente para elevados sobrepotenciais catódicos, em potenciais aplicados abaixo de $-1,35 V_{she}$. Contudo, a simulação indica que a R_t deveria permanecer relativamente baixa até valores próximos à $-1,0 V_{she}$ e aumentar bruscamente quando o sobrepotencial tende a zero.

Efetivamente, conforme indicado no diagrama de Pourbaix (**Figura 3.2**), o Nb metálico é estável apenas abaixo de $-1,5 V_{she}$, região de potencial no qual o modelo cinético com absorção do H pelo metal (considerando o valor de $k_3 = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol H}_{abs} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) descreve bem o modelo. Acima deste potencial, o diagrama de Pourbaix indica a região de estabilidade dos óxidos de Nb. NbO para potenciais mais baixos e NbO₂ para potenciais mais elevados. Assim, acima de $-1,35 V_{she}$, pode-se assumir que, se uma camada de óxido de Nb, genericamente referida como NbO_x, for estável na superfície do eletrodo, a absorção de hidrogênio será nula. Isso se deve ao fato de que essa camada atua como uma barreira, impedindo a absorção de H. Neste caso, $k_3 = 0$ pode ser considerado. Além disso, por se tratar de uma nova superfície na interface com o eletrólito (NbO_x | eletrólito), pode-se imaginar que a cinética de adsorção também será alterada. Assumindo que os coeficientes de Tafel para descrever a cinética de dessorção sejam os mesmos que no caso do Nb metálico, pode-se ajustar através dos dados experimentais qual é o valor da constante $k_{0,1}$ que descreveria o comportamento da cinética de adsorção do H na superfície do óxido. A **Figura 3.13** mostra a simulação considerando $k_3 = 0$ e $k_{0,1} = 1 \times 10^{-14} \text{ mol H cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, (- - -), indicando que estes valores descrevem de modo adequado o comportamento da R_t na presença de óxidos de Nb na superfície do eletrodo. Desta forma, pode-se notar, que além da absorção de H ser nula, a constante

de Tafel da taxa de adsorção em uma superfície de NbO_x é cerca de três ordens de grandeza inferior do que para o Nb metálico, indicando uma menor taxa de adsorção de H proveniente da HER.

Na **Figura 3.13b** é mostrada a região de potencial na qual é possível observar a transição da interface de NbO_x para o Nb metálico pela mudança brusca do valor de R_t . Efetivamente, em torno de $-1,5 V_{\text{she}}$ (região salmão), os valores experimentais deixam de coincidir com os valores de simulação da interface NbO_x e passam a coincidir com os valores de simulação do Nb metálico. A interface NbO_x apresenta uma alta R_t , indicando uma cinética lenta da reação HER. No entanto, abaixo de $-1,5 V_{\text{she}}$, forma-se uma interface metálica de Nb, onde se encontram os potenciais adequados para a efetiva hidrogenação do eletrodo de Nb.

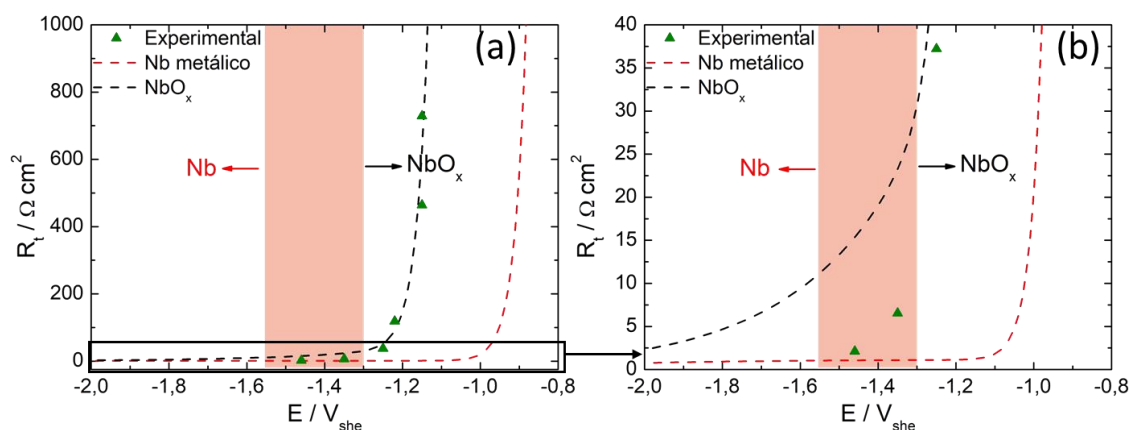


Figura 3.13: (a) Evolução da resistência de transferência de carga com potencial aplicado. Valores experimentais (\blacktriangle) e simulados com a **equação (2.13)** com $k_3 = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol H}_{\text{abs}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (- - -) para o Nb e com $k_3 = 0$ (- - -) para o NbO_x . **(b)** Ampliação da região salmão ao redor de $-1,5 V_{\text{she}}$. Parâmetros cinéticos de adsorção e dessorção das referências [32,33]: $k_{0,1} = 5,5 \times 10^{-11}$ para o Nb e $k_{0,1} = 1 \times 10^{-14}$ para o NbO_x , $b_1 = 33,5$, $k_{0,2} = 2 \times 10^{-9}$, $b_2 = 3,5$; k em $\text{mol H cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; b em V^{-1} .

Diferentemente do Pd, as impedâncias do Nb seguem o comportamento esperado com a R_t diminuindo com o aumento da densidade de corrente, porque o Nb já está em condições no qual o sobrepotencial ($\eta < 0$) deve ser medido a

partir de um potencial de equilíbrio fixo, neste caso, $-0,828 V_{\text{she}}$. Dado que o OCP do Nb se encontra abaixo a $-1 V_{\text{she}}$, já existe um sobrepotencial suficiente para a reação de evolução de hidrogênio atingir a pressão parcial de hidrogênio máxima no eletrólito ($P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; $E_{\text{eq}} = -0,828 V_{\text{she}}$), e, portanto, uma pressão suficiente para a formação dos hidretos de Nb. Contudo, a formação de óxidos de Nb na superfície do eletrodo na faixa de potencial entre $-1 V_{\text{she}}$ e $-1,5 V_{\text{she}}$ limitam a absorção de hidrogênio, sendo necessário a aplicação de potenciais mais negativos do que $-1,5 V_{\text{she}}$ para que a absorção do H proveniente da HER seja efetiva e, assim, os hidretos de Nb sejam formados.

3.4.2 Caracterização eletroquímica de Nb

3.4.2.1 Polarização potenciodinâmica, carga e descarga

Como discutido anteriormente, para obter uma interface Nb metálico/eletrólito em condições adequadas para a absorção de hidrogênio, é necessário que os potenciais sejam inferiores a $-1,5 V_{\text{she}}$. O que está de acordo com o diagrama de Pourbaix, no qual o domínio de estabilidade do metal Nb é abaixo de $-1,6 V_{\text{she}}$ (**Figura 3.2**).

A **Figura 3.14** mostra as polarizações catódica (preta), anódica (magenta) e reversa (ciano) do Nb. A polarização catódica já está sob efeito da HER. A polarização anódica apresenta um grande platô, de $-0,6 V_{\text{she}}$ até $0,9 V_{\text{she}}$, devido à formação de óxidos que forma um filme passivo. Após esse platô, a densidade de corrente aumenta devido à reação de formação de oxigênio e, por fim, a polarização anódica apresenta um outro platô, que pode estar relacionado a um limite cinético da OER. Após a carga, foi realizado a polarização reversa do campo catódico até o anódico. Observa-se que o potencial no qual as reações catódicas e anódicas se igualam (corrente líquida igual a zero) é deslocada em relação ao OCP inicial do eletrodo para potenciais ligeiramente mais positivo ($-0,866 V_{\text{she}}$), valor muito próximo do potencial de equilíbrio teórico para a formação-decomposição do NbH_2 através da reação de redução da água na superfície do Nb ($E_{\text{eq}}(\text{OH}^-/\text{H}_2 | \text{NbH}_{0,89} - \text{NbH}_2) = -0,826 V_{\text{she}}$). Nota-se diferenças entre as polarizações anódica e reversa, especialmente em torno de $-0,7 V_{\text{she}}$ e $0,8 V_{\text{she}}$, as quais serão exploradas na **seção 3.4.2.2**.

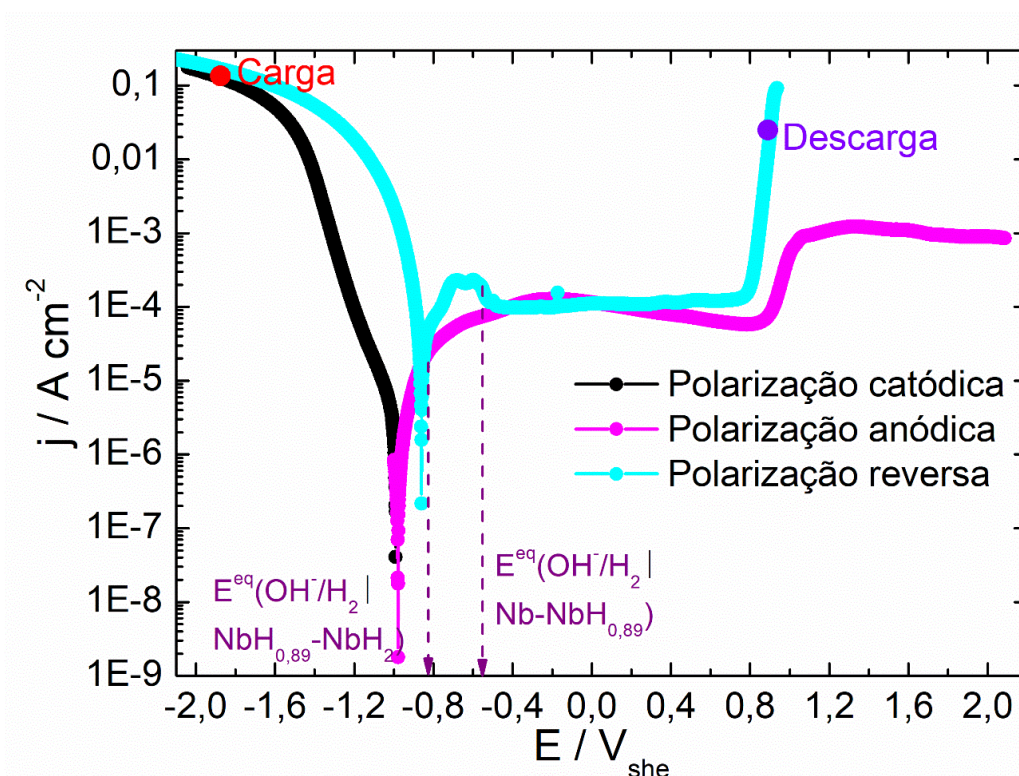


Figura 3.14 – Polarização catódica (preta), anódica (magenta) e reversa (ciano) do Nb. Ponto vermelho representa a carga a -135 mA cm^{-2} e o ponto violeta representa a descarga a 25 mA cm^{-2} . As setas pontilhadas representam o potencial de equilíbrio teórico para a formação-decomposição de $\text{NbH}_{0,89}$ e NbH_2 e para o potencial de equilíbrio da água: $E_{\text{eq}}(\text{OH}^-/\text{H}_2 | \text{NbH}_{0,89} - \text{NbH}_2) = -0,826 \text{ V}_{\text{she}}$ e $E_{\text{eq}}(\text{OH}^-/\text{H}_2 | \text{Nb-NbH}_{0,89}) = -0,553 \text{ V}_{\text{she}}$.

As curvas de polarizações anódica e reversa apresentam um patamar de passivação a uma densidade de corrente aproximadamente constante de $10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$. O início da evolução de oxigênio ocorre somente acima de $0,8 \text{ V}_{\text{she}}$, nas curvas de polarizações anódica e reversa, devido à cinética muito lenta da reação de oxigênio, que pode acontecer teoricamente a partir de $0,4 \text{ V}_{\text{she}}$.

Para realização de um experimento de carga (ou carregamento de H) no Nb, aplicou-se uma densidade de corrente catódica (equivalente ao potencial: $E \sim -1,7 \text{ V}_{\text{she}}$) com um sobrepotencial de 1 V em reação de equilíbrio para a formação do NbH_2 , $E_{\text{eq}}(\text{OH}^-/\text{H}_2 | \text{NbH}_{0,89} - \text{NbH}_2) = -0,826 \text{ V}_{\text{she}}$, (ponto vermelho na **Figura 3.14**). Ao manter um potencial de $-1,7 \text{ V}_{\text{she}}$, assegura-se que a condição

está dentro da região de estabilidade do Nb, evitando assim a formação de óxidos de nióbio.

Após a realização de um ensaio de carga galvanostática, para a realização da dessorção eletroquímica dos hidretos, foi escolhido uma densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} (ponto violeta na **Figura 3.14**), suficiente para impor fortes sobrepotenciais anódicos de até $1,7 \text{ V}$ em relação ao potencial de equilíbrio $E_{\text{eq}}(\text{OH}^-/\text{H}_2 | \text{NbH}_{0,89}\text{-NbH}_2)$. Durante este experimento de descarga galvanostática, (**Figura 3.15**), observa-se um platô no potencial de aproximadamente 1 V durante 30 min , seguido de um aumento abrupto de potencial. Conforme será discutido posteriormente, a descarga galvanostática não foi bem-sucedida, resultando na permanência dos hidretos. Uma possível explicação para a observação desse platô de potencial é a oxidação do hidrogênio supersaturado dissolvido na solução, devido à sua intensa produção durante a carga. Ao realizar uma descarga galvanostática após a troca de solução, o potencial sobe imediatamente para valores superiores a 12 V , reforçando a hipótese de que o platô em 1 V foi mantido enquanto havia H_2 dissolvido. Esta hipótese será analisada na próxima seção.

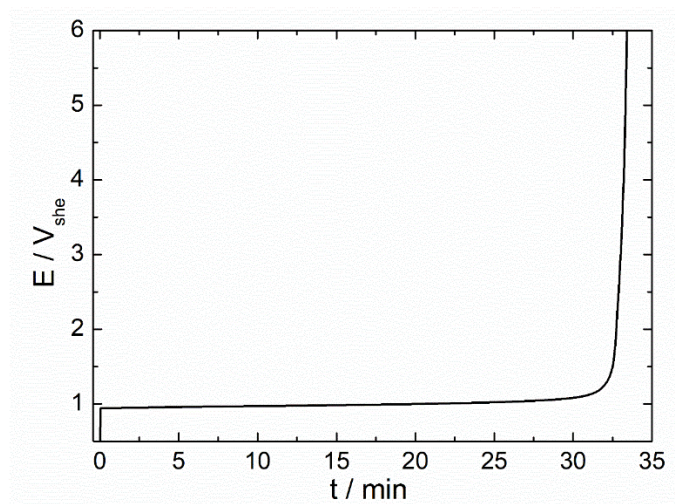
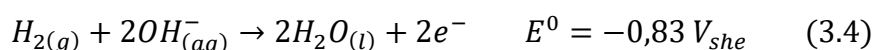


Figura 3.15 - Descarga galvanostática a 25 mA cm^{-2} do eletrodo de Nb após carga eletroquímica por 23 h e -135 mA cm^{-2} .

3.4.2.2 Curvas de polarizações reversas

Após o experimento de carga galvanostática, foi realizado um experimento de polarização potenciodinâmica reversa do campo catódico até o anódico. Nota-se diferenças entre as polarizações anódica e reversa, especialmente a aproximadamente $-0,7 V_{she}$ e a $0,8 V_{she}$. Em $-0,7 V_{she}$, a corrente anódica aumenta e um pico duplo de densidade de corrente é observado, que pode estar associado tanto à dessorção do hidreto NbH_2 , quanto à oxidação do hidrogênio em solução. Este pico duplo já havia sido reportado em [21] de um ensaio de descarga potencioestática durante 24 h a $-0,715 V_{she}$, que representa um sobrepotencial de $+0,111 V_{she}$ com relação ao potencial de equilíbrio teórico para a formação-decomposição do NbH_2 . Os baixos valores de corrente na descarga potencioestática indicaram que os hidretos formados na carga, não foram dessorvidos. Além disso, o padrão de DRX após o experimento de descarga confirmou que o eletrodo ainda era composto apenas pelos hidretos de Nb [21]. Portanto, pode-se descartar que o pico duplo está associado à dessorção do hidreto NbH_2 . Outra possibilidade é a oxidação do hidrogênio em solução no eletrólito.

Para testar a possibilidade da oxidação do hidrogênio em solução no eletrólito (**reação 3.4**), produzido durante a carga de 23 h, a solução foi trocada após o ensaio de carga para a realização da polarização reversa (**Figura 3.16**).



A **Figura 3.16a** mostra as polarizações anódicas (magenta), as polarizações reversas após 23 h de carga (ciano) e as polarizações reversas após carga e troca de solução (em verde) para o eletrodo de Nb. Como pode ser observado, com a troca da solução, o pico duplo desaparece reforçando a hipótese que este pico pode estar associado à oxidação de hidrogênio dissolvido na solução. Para validar a hipótese, os experimentos foram realizados com eletrodos de Ti, que é capaz de absorver hidrogênio, e com metais que não apresentam essa capacidade, como Pt e Cr. Os resultados apresentados nas **Figuras 3.16b-c** revelam que independentemente do metal ser capaz de absorver hidrogênio (Nb e Ti) ou não (Pt e Cr), a polarização reversa após a carga apresenta esse pico duplo a $10^{-4} A cm^{-2}$ (linha tracejada) em uma faixa de

potencial ligeiramente acima de $-0,8 V_{\text{she}}$. Quando a solução de NaOH é trocada, o pico duplo desaparece. Para todos os metais, as curvas de polarizações reversas, sem a troca de solução, possuem um potencial no qual as correntes anódicas e catódicas se igualam em valores de potenciais próximos ao potencial de equilíbrio do par redox OH^-/H_2 ($E^o = -0,828 V_{\text{she}}$), seguido da formação do pico duplo. Quando a solução é trocada, o comportamento das curvas de polarizações anódicas antes e após o experimento de carga seguem o mesmo comportamento em termos de níveis de corrente, sem a presença do pico duplo no início do campo anódico, porém, potenciais de OCP distintos. Esta diferença nos valores de OCP advém do fato de não ser dado tempo suficiente para que o OCP se estabiliza-se após o contato do eletrodo com a nova solução.

O fato deste pico duplo aparecer em metais que não absorvem hidrogênio, elimina a hipótese de que os picos sejam relacionados a oxidação do hidrogênio que é desorvido pelo metal. Uma vez que após a troca da solução, quando se tem certeza da remoção do hidrogênio em solução, esse pico duplo desaparece. Pode-se concluir que esse pico duplo está relacionado à oxidação do hidrogênio em solução no eletrólito.

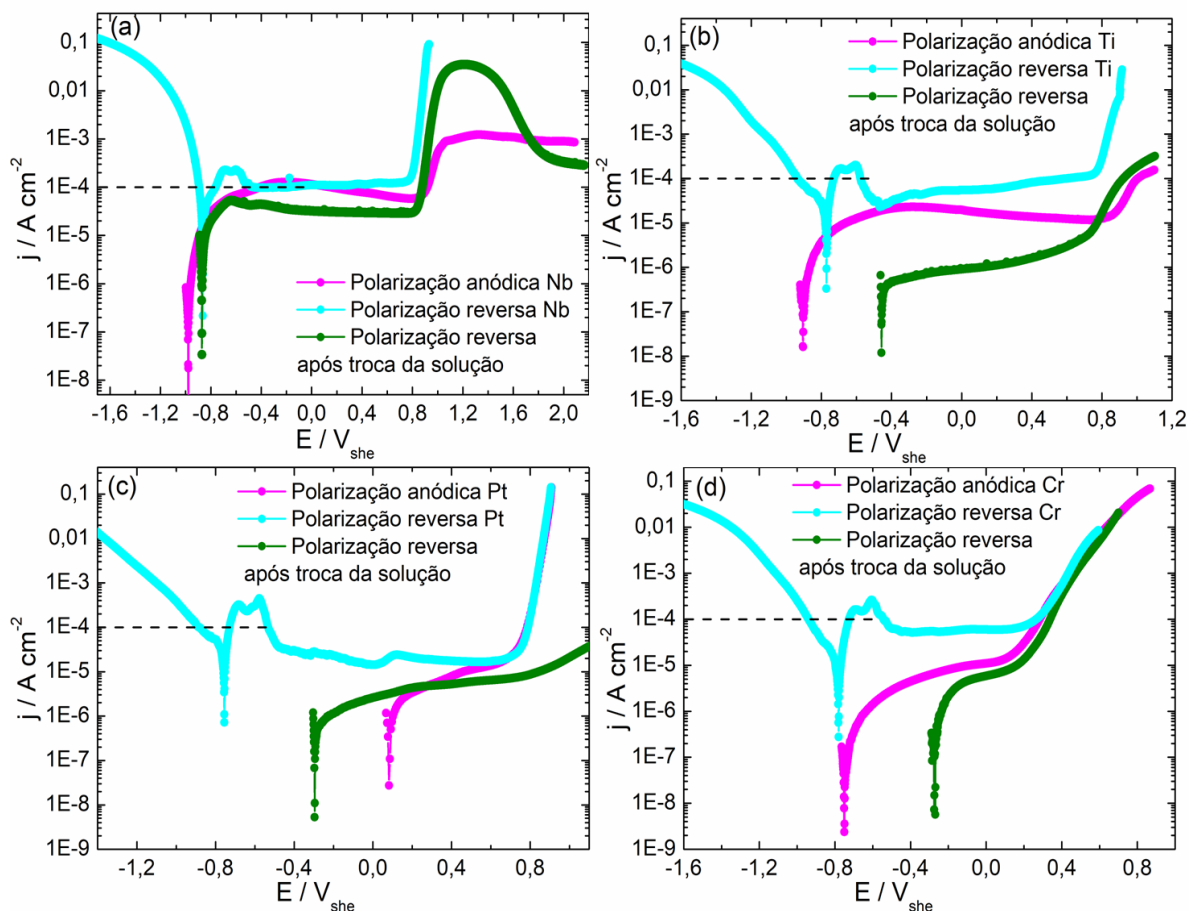
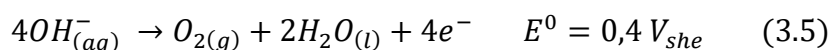


Figura 3.16 – (a) Polarização anódica (magenta) do Nb. Polarizações reversas do Nb após 23 h carga (ciano) e após 23 h de carga e troca de solução (verde) (b) Polarização anódica (magenta) do Ti. Polarizações reversas do Ti após 23 h carga (ciano) e após 23 h de carga e troca de solução (verde) (c) Polarização anódica (magenta) do Pt. Polarizações reversas do Pt após 23 h carga (ciano) e após 23 h de carga e troca de solução (verde) (d) Polarização anódica (magenta) do Cr. Polarizações reversas do Cr após 23 h carga (ciano) e após 23 h de carga e troca de solução (verde).

A $0,8 \text{ V}_{\text{she}}$, no início da evolução de oxigênio, pode-se observar que a densidade de corrente entre as polarizações anódica e reversa divergem para o Nb. Observa-se que a densidade de corrente da polarização reversa é bem maior do que da polarização anódica. Da mesma forma do que para o pico duplo, essa densidade de corrente maior pode ser associada à oxidação do hidrogênio em solução em sobrepotenciais anódicos mais elevados em relação ao par redox

OH^-/H_2 ($E^0 = -0,828 \text{ V}_{\text{she}}$). Na **Figura 3.16b**, observa-se que após a troca da solução, houve uma queda drástica na densidade de corrente do Ti, que passa a seguir o comportamento da densidade de corrente da polarização anódica. Na polarização anódica, é esperado que após o platô passivo do Ti, a densidade de corrente aumente devido à OER. Porém, os resultados da curva de polarização reversa após o experimento de carga sugerem que a densidade de corrente, após $0,8 \text{ V}_{\text{she}}$, também pode estar associada à oxidação do hidrogênio em solução no eletrólito.

Entretanto, para o Nb, mesmo trocando a solução após a carga (**Figura 3.16a**), tem-se uma densidade de corrente maior na polarização reversa do que na polarização anódica. Portanto, essa corrente pode estar associada à dessorção dos hidretos ou à OER (**equação 3.5**):



Como será visto em mais detalhes na **seção 3.4.3**, através da análise de DRX, fica evidente que após o experimento de descarga galvanostática do Nb (**Figura 3.16a**) não ocorre a decomposição dos hidretos $\text{NbH}_{0,89}$ e NbH_2 formados durante o experimento de carga galvanostática. Portanto, a densidade maior na polarização reversa (**Figura 3.16a**) deve estar relacionada à OER. Após a carga, o eletrodo possui a presença dos hidretos na sua superfície, o que pode modificar sua capacidade catalítica para a OER. Efetivamente, os hidretos modificam as estruturas de óxido devido à transferência de elétrons hidreto-óxido [128], e, portanto, modifica as espécies na superfície. A curva a $0,8 \text{ V}_{\text{she}}$ mostra um aumento mais pronunciado após a hidrogenação, sugerindo que a superfície se torna mais catalítica para a OER após o processo de hidrogenação. Após a hidrogenação, resíduos de hidretos podem influenciar a densidade eletrônica na superfície, promovendo uma melhor interação com as espécies envolvidas na OER e facilitando a transferência de carga necessária para a formação de oxigênio molecular (O_2). Assim, a hidrogenação pode estar melhorando a afinidade da superfície pelos intermediários da OER, como OH^- , O^- e OOH^- , aumentando a atividade catalítica da reação. Além disso, foi demonstrado que os hidróxidos em camadas são catalisadores estáveis e eficientes para a OER em meios alcalinos [128].

3.4.3 Caracterização superficial e subsuperficial do eletrodo de Nb após hidrogenação e desidrogenação eletroquímica em meio alcalino

A **Figura 3.17** apresenta os resultados de difração de raios-X (DRX) e de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) no estado inicial do Nb (preto), após: i) polarização anódica (magenta), ii) experimento de carga a -135 mA cm^{-2} por 23 h (vermelho) e iii) ciclo completo de carga/descarga (roxa), com descarga galvanostática a 25 mA cm^{-2} por 30 min.

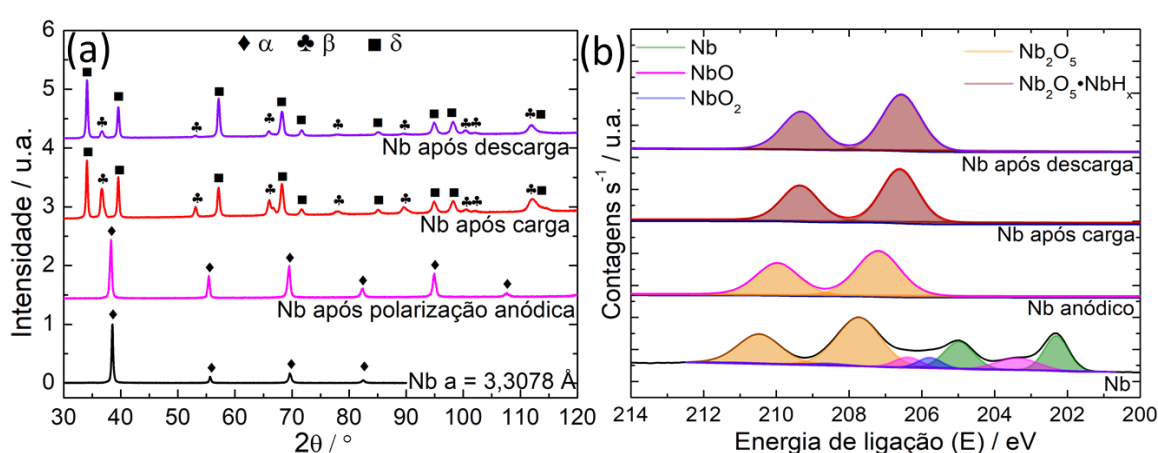


Figura 3.17 – (a) Padrões de DRX de eletrodos de Nb antes (preto, α), após a polarização anódica (magenta, α), depois da carga (vermelho, $\beta+\delta$) e após um ciclo completo de carga-descarga (roxa, $\beta+\delta$). (b) XPS dos eletrodos de Nb inicial, após a polarização anódica, após a carga e após ciclo completo de carga-descarga.

Após a carga de 23 horas, há a formação dos dois hidretos de Nb, como pode-se ver no padrão de DRX apresentado na **Figura 3.17a**. Através da reação eletroquímica, foi possível hidrogenar o Nb e formar os seus dois hidretos: i) a fase ortorrômbica, grupo espacial C222, β -NbH_{0,89} (42% em massa) e ii) a fase CFC δ -NbH₂ (58% em massa). Os resultados de DRX foram analisados através do refinamento de Rietveld pelo software GSAS (**Tabela 3.3**). O refinamento de cada amostra está detalhado no **Apêndice A**. Após um ciclo completo de carga-descarga, o padrão de DRX ainda possui a presença dos dois hidretos de Nb com 12% de β e 88% de δ . Ao contrário do esperado, após a descarga, há uma

maior proporção do hidreto δ -NbH₂. Essa maior fração de δ no eletrodo que passou pelo processo de carga e descarga pode estar associado a uma maior formação do hidreto durante o período de carga (uma vez que eletrodos diferentes foram utilizados para o experimento de carga e carga/descarga), e não necessariamente que mais δ foi formado durante o período de descarga. Vale ressaltar, que a análise de DRX foi realizada em um difratômetro com radiação K α -Cu e em geometria Bragg-Brentano, de forma que apenas uma camada próxima a superfície do eletrodo foi provavelmente analisada. Quando os raios-X penetram no material sólido, a intensidade do feixe é absorvida pelo sólido e reduzida seguindo a **equação (3.6)**:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu x) \quad (3.6)$$

Sendo $I/I_0 = T$ a transmissão do feixe para uma a espessura x , e μ o coeficiente de absorção linear de raios-X do material. Considerando que para o nióbio $\mu = 1076 \text{ cm}^{-1}$ [129], quando a radiação K α -Cu é utilizada, e considerando uma transmissão de 5%, a profundidade de penetração dos raios-X no Nb é de aproximadamente 28 μm , que representa aproximadamente um décimo da espessura do eletrodo de Nb. Assim, a diferença entre as frações de hidretos em cada um dos eletrodos pode estar associada à diferentes frações dos hidretos nas regiões próximas a superfície do eletrodo. Contudo, um resultado importante de ser observado é que mesmo após o experimento de descarga galvanostática, ambos os hidretos continuam presentes no eletrodo, de forma a não ser possível decompor os hidretos eletroquimicamente, pelo menos não nas condições galvanostáticas impostas neste trabalho.

Tabela 3.3 – Resultados de DRX tratados através do refinamento de Rietveld (software GSAS) e de XPS analisados pelo software Advantage dos eletrodos de Nb no estado inicial, após a polarização anódica, após o carregamento e após um ciclo de carga/ descarga.

DRX		XPS
% Fases	Parâmetros de rede / Å	% óxidos ou hidretos

Nb	100% α	a = 3,3111	25 %at. Nb ⁰ , 12 %at. Nb ²⁺ , 8 %at. Nb ⁴⁺ e 55 %at. Nb ⁵⁺
Nb anódico	100% α	a = 3,3085	100 %at. Nb ⁵⁺
Nb após carga	42% β (C222)	a = 4,8466; b = 4,9022; c = 3,4827	100 %at. Nb ₂ O ₅ •NbH _x
	58% δ (CFC)	a = 4,5584	
Nb após descarga	12% β (C222)	a = 4,8099; b = 4,9197; c = 3,4688	100 %at. Nb ₂ O ₅ •NbH _x
	88% δ (CFC)	a = 4,5581	

Conforme observado por DRX, os hidretos de Nb não se dessovem durante processos eletroquímicos empregados, indicando que são formados de maneira irreversível em meio alcalino. A irreversibilidade do processo de absorção em Nb pode estar associada à formação de óxidos ou hidróxidos na superfície do eletrodo [22]. Nesse caso, o XPS foi empregado para avaliar a química da superfície, a estrutura de ligação e a composição das superfícies. De acordo com a referência [130], o feixe XPS tem uma profundidade de penetração de apenas 5–7 nm. A **Figura 3.17b** mostra os resultados de XPS do Nb antes, após a polarização anódica, depois do carregamento de hidrogênio e após a descarga. De acordo com a literatura e principalmente da referência [106], os picos referentes a energia de ligação do Nb metálico (Nb⁰) estão posicionados em 202,3 eV e 205,0 eV; do NbO (Nb²⁺) em 203,4 eV e 206,4 eV; do NbO₂ (Nb⁴⁺) em 205,8 eV e 208,6 eV; e do Nb₂O₅ (Nb⁵⁺) em 207,7 eV e 210,5 eV.

O espectro da amostra inicial de Nb apresenta uma concentração atômica de 25 %at. Nb⁰, 12 %at. Nb²⁺, 8 %at. Nb⁴⁺ e 55 %at. Nb⁵⁺. Após a polarização anódica, apenas os picos de Nb₂O₅ (Nb⁵⁺) são observados, ligeiramente deslocados para menores energias. V.I. Chukwuike et al. [131] relataram os valores dos dois picos de Nb₂O₅ após 1 hora em solução de 10% NaOH (2,5 M), encontrando em 207,1 e 209,9 eV. Esses valores são semelhantes aos picos observados em nosso estudo após a polarização anódica, indicando a formação do óxido Nb₂O₅. Foi registrado um pequeno deslocamento de -0,5 eV nos picos de Nb₂O₅ antes e depois da polarização anódica, atribuído à influência da solução de NaOH. Os picos de Nb metálico (Nb⁰) deixa de ser observado,

indicando que a superfície do eletrodo passa a ser completamente recoberta com óxido de Nb relativamente espesso, com pelo menos 5 nm de espessura.

Após o experimento de carga galvanostática, cujos os resultados de DRX indicaram a formação de β -NbH_{0,89} e δ -NbH₂, observa-se um deslocamento de aproximadamente -0,6 eV em comparação com os picos de Nb₂O₅ após a polarização anódica, como mostrado no estudo de K. Sugimoto et al. [101]. Esse resultado confirma a presença de uma camada de óxido e hidreto (que indicamos de forma genérica Nb₂O₅•NbH_x) na superfície do eletrodo. K. Sugimoto et al. [101] explicaram que o hidrogênio na superfície do nióbio reduz as energias de ligação ao diminuir a camada de óxido e se difundir pela superfície, o que resulta na redução do estado de oxidação do Nb₂O₅. Eles sugerem que a superfície das amostras é composta por oxi-hidróxidos, com o estado de oxidação do nióbio ligeiramente inferior a Nb⁵⁺. Em um outro estudo, Nageshwar Singh et al. [94] relataram dois picos de Nb₂O₅ em 206,5 e 209,4 eV, observados após a formação de hidretos nas amostras de Nb, resultado da hidrogenação durante o processo de fabricação. Os dois picos após hidrogenação (206,6 ± 0,1 eV e 209,4 ± 0,1 eV) serão identificados como picos de óxido-hidreto de Nb (Nb₂O₅•NbH_x), em vez de picos do óxido Nb₂O₅, conforme descrito nas referências [94,101]. Os picos de Nb₂O₅ definidos pela literatura [93,95,97,98,100,101,104,106] e por nosso estudo são: 207,5 ± 0,4 eV e 210,2 ± 0,4 eV.

A **Tabela 3.4** apresenta as características dos picos de energia de ligação e a largura total na metade do máximo do pico (FWHM), das amostras hidrogenadas, que foram associadas a energia de ligação do Nb em seu estado hidrogenado na forma dos hidretos β e δ , sendo representado genericamente como Nb₂O₅•NbH_x.

Tabela 3.4 – Ajuste dos resultados XPS Nb 3d após a carga e a carga/descarga.

	Nb ₂ O ₅ •NbH _x	
	3d _{5/2}	3d _{3/2}
E / eV	206,6 ± 0,1	209,4 ± 0,1
FWHM / eV	1,25 ± 0,1	1,25 ± 0,1

Além das técnicas de DRX e XPS, a técnica de EIS pode complementar as informações sobre a superfície do nosso material de Nb/eletrólito. A **Figuras 3.18a e b** mostram os diagramas de Bode do módulo e do ângulo da fase, respectivamente, em seu estado inicial (preto), após experimento de polarização anódica (magenta), após o experimento de carga (vermelho) e após experimento de carga/descarga (roxa). Os diagramas de Bode foram corrigidos pela resistência ôhmica (determinado pelo *Measurement Model*) como foi explicado na **secção 3.3.3.2**. Antes da medida de EIS, os eletrodos foram deixados em OCP durante 1 h: $-1,0 V_{she}$ para o Nb, $-0,923 V_{she}$ após polarização anódica, $-0,836 V_{she}$ após carga e $-0,584 V_{she}$ após carga/descarga.

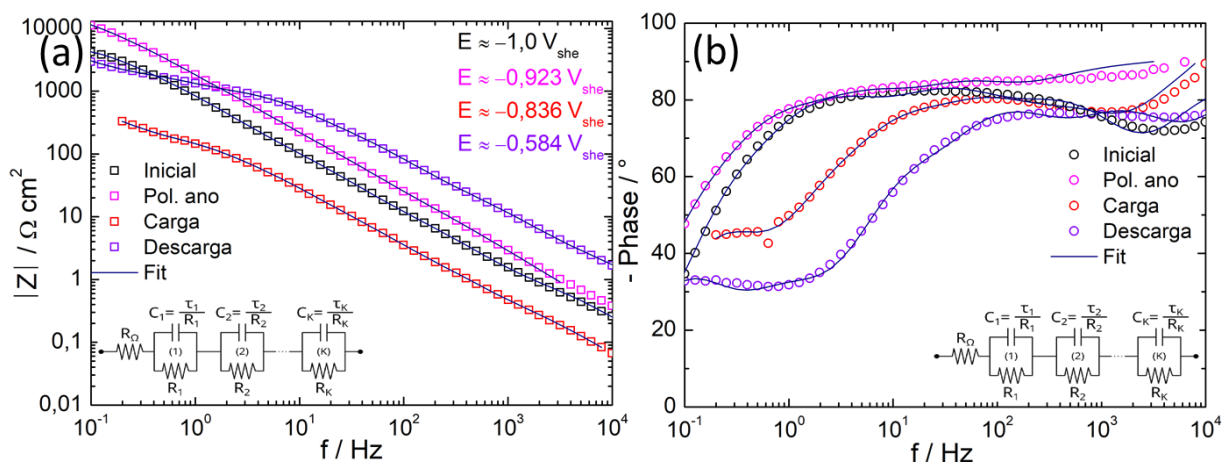


Figura 3.18: (a) Diagrama de Bode do módulo e (b) Diagrama de Bode do ângulo da fase do Nb inicial (preto) no OCP ($E \sim -1,0 V_{she}$), após a polarização anódica (magenta; $E \sim -0,923 V_{she}$), após o carregamento (vermelho; $E \sim -0,836 V_{she}$) e após carga/descarga (roxa; $E \sim -0,584 V_{she}$), com ajuste da abordagem de regressão linear usando o Measurement Model com 5 ou 6 elementos Voigt.

O módulo em baixa frequência (0,2 Hz) do Nb, medido em $3038 \Omega \text{ cm}^2$ (**Figura 3.18a**), sugere um filme passivo estável e protetor. Além disso, o Nb apresenta um platô de frequência de 1 a 100 Hz no ângulo da fase (**Figura 3.18b**), indicando um comportamento capacitivo ou pseudocapacitivo (CPE). Após a polarização anódica, o módulo aumentou significativamente para $7154 \Omega \text{ cm}^2$, evidenciando a oxidação do eletrodo de Nb e a formação de uma camada

de óxido mais espessa, conforme demonstrado pela análise XPS. Um módulo em baixa frequência mais elevado indica uma resistência maior da camada passiva à corrosão. O platô da fase após a polarização anódica também é maior do que o inicial, variando de 10 a 2500 Hz, reforçando a maior resistência do filme passivo.

Após a carga, o Nb apresenta um módulo em baixa frequência reduzido de $320 \Omega \text{ cm}^2$, indicando a presença de um filme degradado ou comprometido, possivelmente devido à hidrogenação. O ângulo de fase não mostra claramente a presença de um ou mais platôs, o que corrobora a ideia de um filme danificado. Após a descarga, o módulo em baixa frequência do Nb aumenta novamente para $2203 \Omega \text{ cm}^2$, indicando o aumento da espessura do filme de óxido na superfície do eletrodo.

A **Tabela 3.5** apresenta os valores dos parâmetros obtidos a partir de uma regressão linear com 5 ou 6 elementos Voigt nos dados experimentais de EIS, utilizando a abordagem do *Measurement Model*. Dessa forma, são determinadas a resistência do eletrólito (R_e), a resistência de polarização (R_p) e os valores de capacitância efetiva (C_{eff}).

Tabela 3.5 – Abordagem de Regressão Linear [Measurement Model, n Elementos Voigt] das amostras de Nb no estado inicial, após a polarização anódica, após o carregamento e após um ciclo carga/ descarga.

Amostras	$R_e/\Omega \text{ cm}^2$	$R_p/\Omega \text{ cm}^2$	$C_{eff} / \mu\text{F cm}^{-2}$	Número Voigt	$\chi^2 (10^{-3})$
Nb antes	$1,7 \pm 0,006$	5352 ± 72	$60,8 \pm 2,8$	5	$18,6 \pm 0,1$
Nb anódico	$33,9 \pm 0,04$	18961 ± 344	$55,2 \pm 2,5$	5	$2,9 \pm 0,026$
Nb após carga	$1,6 \pm 0,004$	656 ± 14	$238,0 \pm 28$	6	$10,0 \pm 0,1$
Nb após descarga	$1,8 \pm 0,01$	5139 ± 148	$7,8 \pm 0,34$	6	$28 \pm 0,2$

A **Figura 3.19** ilustra a correlação entre os resultados de DRX, XPS e EIS, evidenciando a evolução da superfície de nióbio metálico com uma camada inicial de óxidos após três processos: polarização anódica, carga e carga/descarga. Após o processo de hidrogenação, observa-se a formação dos

hidretos de nióbio com a permanência da camada de óxidos de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{NbH}_x$). Isso ilustra as mudanças estruturais nas amostras resultantes da interação com o hidrogênio.

Antes da carga, a capacitância efetiva do Nb, de $60 \mu\text{F cm}^{-2}$, reflete a camada dupla de óxido metálico/eletrólito, onde a capacitância pode aumentar de 50%, em comparação a uma interface metal/eletrólito [132]. Isso está em concordância com o diagrama de Pourbaix e a simulação da HER, que indicam que, a $-1,0 V_{\text{she}}$, a superfície do eletrodo está no domínio dos óxidos de Nb. Após a polarização anódica, observa-se um aumento na resistência de polarização (R_p) e uma diminuição na capacitância efetiva (C_{eff}), indicando um aumento na espessura do filme passivo e uma alteração nas proporções dos óxidos, conforme evidenciado pelos resultados de XPS. Após carga, a resistência de polarização diminui devido à transferência de hidrogênio, resultando em uma grande capacitância efetiva na interface, o que indica uma redução drástica do filme passivo, que se encontra comprometido pelo hidrogênio. Os resultados de DRX confirmam a presença de dois hidretos, enquanto os dados de XPS revelam dois picos que indicam uma mistura entre os óxidos e hidretos de Nb ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{NbH}_x$). Após a descarga, observa-se um aumento na R_p e uma significativa diminuição na C_{eff} , atribuído ao crescimento da camada de óxidos. Esses resultados representam uma combinação dos dados do filme passivo após a polarização anódica e das condições da superfície após a carga, que apresenta a presença dos hidretos. Após a descarga, o valor de C_{eff} foi determinado como sendo inferior a $10 \mu\text{F cm}^{-2}$. No entanto, não é possível calcular a espessura da camada passiva a partir desse valor, uma vez que ele reflete a contribuição combinada tanto da camada de óxido quanto da camada de hidreto presentes na superfície. Assim, a separação das contribuições individuais dessas camadas seria necessária para uma análise mais precisa da espessura de cada uma. Após o processo de carga ou carga/descarga, a superfície é composta por óxidos e hidretos de Nb, resultando na formação da estrutura $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{NbH}_x$.

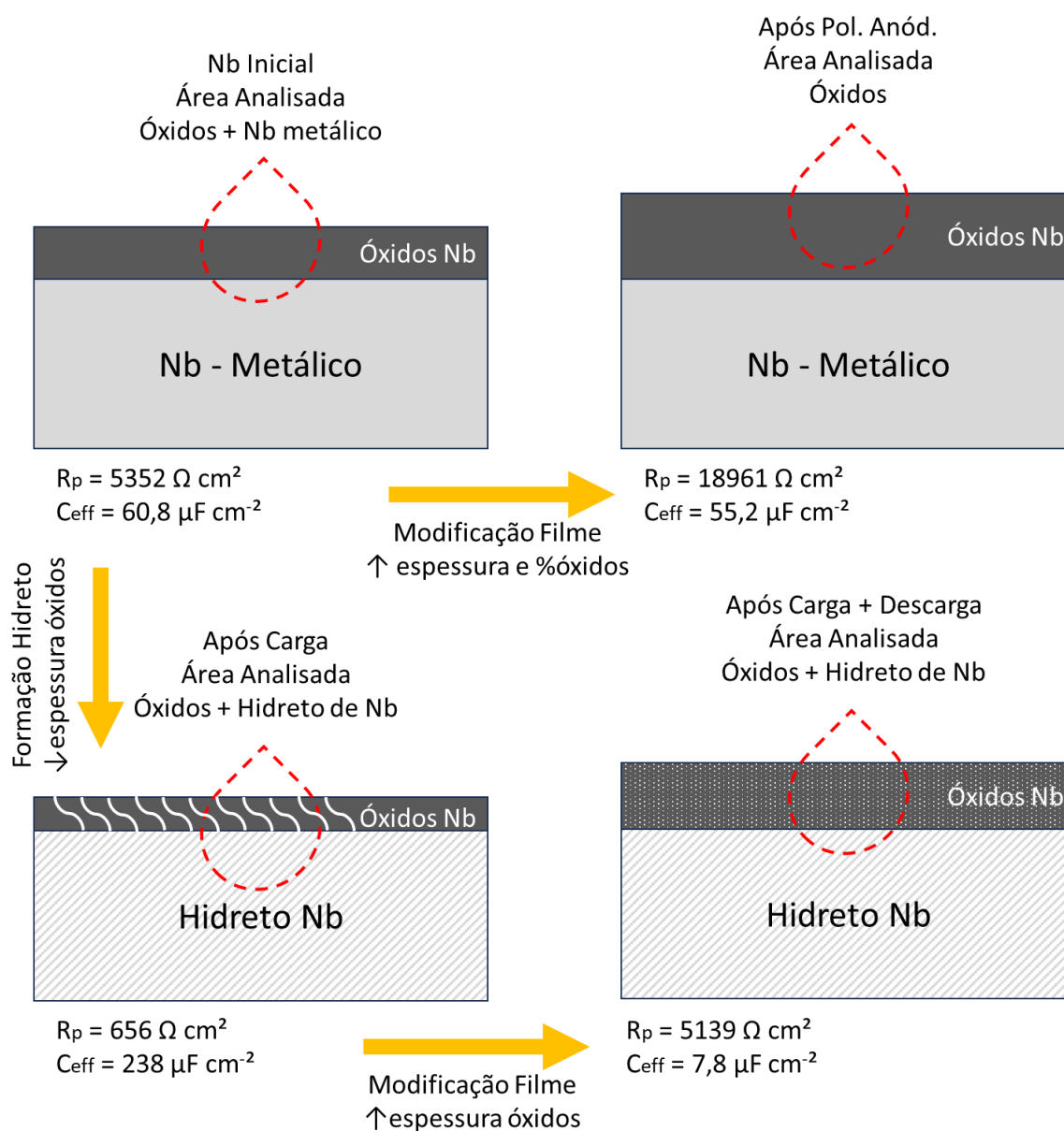


Figura 3.19: Diagrama esquemático mostrando a transformação da superfície de uma amostra de nióbio metálico com uma camada inicial de óxidos após três etapas principais: polarização anódica, carga e carga/descarga. Com o processo de hidrogenação, ocorre a formação de hidreto de nióbio, enquanto a camada de óxidos de nióbio permanece ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{NbH}_x$). A área analisada é representada esquematicamente pela linha tracejada vermelha.

Combinando os dados de XPS com os de EIS, pode-se inferir que o ambiente químico permanece o mesmo após a carga e a descarga, com a presença de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{NbH}_x$, a camada de óxido na superfície do eletrodo após o

experimento de descarga aumenta, indicando que quando um forte potencial anódico é aplicado sobre o eletrodo hidrogenado, a oxidação do Nb resulta na ampliação dessa camada de óxido, que pode atuar como uma barreira para a liberação de hidrogênio. Através do estudo mais aprofundado da interação entre o hidrogênio e o óxido Nb₂O₅, foi constatado pela revisão da literatura que a difusão dos íons H⁺ nesses filmes é fortemente influenciada pela espessura da camada de óxido, sendo que filmes mais espessos geralmente exibem coeficientes de difusão mais elevados devido à maior porosidade, que facilita o movimento dos íons H⁺. A morfologia dos filmes de Nb₂O₅ desempenha um papel crucial no transporte dos íons H⁺. Em baixas densidades de carga, os íons H⁺ podem migrar facilmente através de defeitos ou limites de cristal. No entanto, à medida que a concentração de íons H⁺ aumenta na camada interna de óxido, esses caminhos podem ser obstruídos, levando a uma diminuição no coeficiente de difusão. Os coeficientes de difusão de H⁺ nas camadas de Nb₂O₅ variam de $5,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $3,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, influenciados por mudanças na estequiometria resultantes das variações na espessura do óxido. Curiosamente, o coeficiente de difusão de H⁺ em Nb₂O₅ ($5,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ to $3,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) é comparável aos reportados para o Nb ($7,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e o NbH_{0,83} ($4,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [133]. Assim, a difusão de hidrogênio no óxido Nb₂O₅ não é significativamente mais lenta do que em Nb e está na mesma ordem de magnitude que em NbH_{0,83}. Isso sugere que o coeficiente de difusão é suficiente para garantir que a difusão de hidrogênio não seja um fator limitante significativo. Além disso, a camada de óxido Nb₂O₅ é descrita como possuindo uma morfologia mesoporosa, com tamanhos de poro variando de 2 a 50 nm [134–142], muito maiores do que o diâmetro do átomo de hidrogênio (~ 0,2 nm). Quando formada por oxidação anódica, o Nb₂O₅ normalmente tem uma espessura de cerca de 2 μm e uma estrutura porosa com tamanhos de poro entre 2 e 117 nm [137,140–142]. No entanto, o transporte eletrônico em filmes nanoporos de Nb₂O₅ pode limitar reações de alta taxa [143]. Investigações adicionais sobre a interação entre o hidrogênio e o óxido Nb₂O₅ indicam que o óxido em si não parece ser um fator limitante na dessorção de hidrogênio. Então,

o aumento na espessura do óxido pode não ser a principal causa da natureza irreversível do processo de absorção de hidrogênio no Nb.

3.4.4 Caracterização no volume do Nb após hidrogenação e desidrogenação eletroquímica em meio alcalino

Para compreender melhor a formação dos hidretos de Nb no eletrodo, cortou-se a seção transversal dos eletrodos utilizados nos experimentos de carga e carga/descarga para analisar a distribuição dos hidretos em seu volume por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 3.20 mostra as imagens do MEV do Nb antes da carga (**Figura 3.20a e b**), depois da carga (**Figura 3.20c e d**) e depois da carga/descarga (**Figura 3.20e e f**). A **Figura 3.20** confirma a presença de ambos os hidretos (β -NbH_{0,89} e δ -NbH₂) tanto após a carga inicial como após um ciclo completo de carga e descarga. A **Figura 3.20g** apresenta uma imagem de EBSD na qual é possível verificar uma região da amostra com 62% de δ e 38% de β . Observa-se que a o hidreto δ -NbH₂ se forma na forma de placas, com morfologia similar a martensita observada em aços [144], em uma matriz de β . A análise microestrutural indica que, primeiramente, o hidrogênio difunde dentro do Nb e ao atingir o limite de solubilidade, β -NbH_x é formado. Uma vez que todo o material é convertido em β , as placas de δ começa a se formar. Tanto no caso da carga inicial quanto após um ciclo completo de carga/descarga, hidreto δ -NbH₂ exibe uma morfologia típica de fase formada por transformação displaciva. A natureza irreversível da formação do hidreto, ou seja, sua decomposição através do ensaio eletroquímico, pode estar relacionada a este mecanismo de transformação. Por isso, no próximo capítulo, serão investigados e discutidos em detalhes os mecanismos de formação dos hidretos de Nb durante sua hidrogenação eletroquímica.

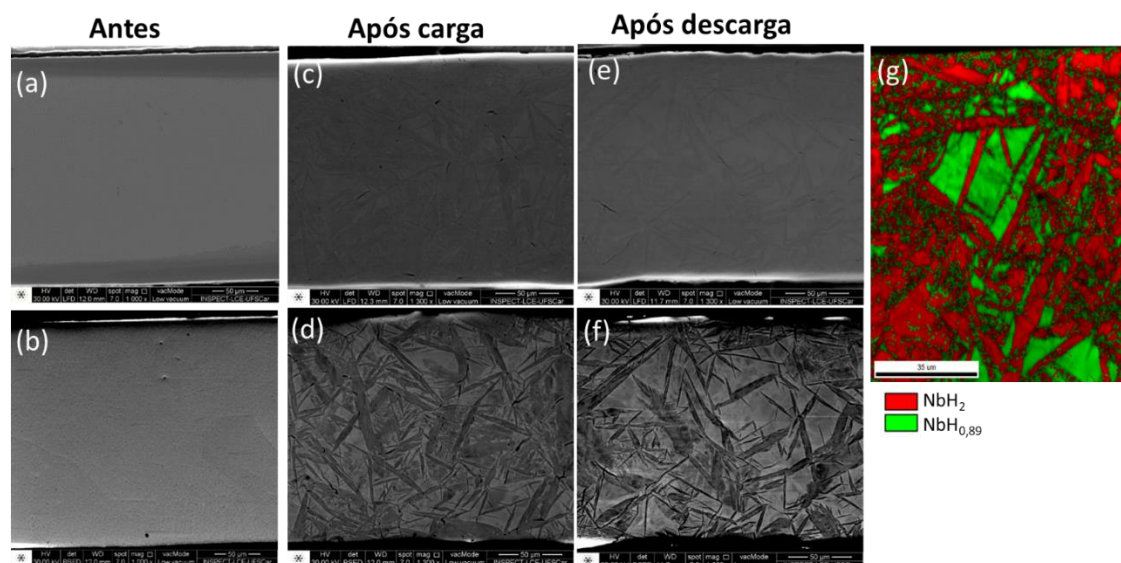


Figura 3.20: Imagens (1000 \times) do Nb antes da carga **(a)** em SE **(b)** em BSE. Imagens (1300 \times) do Nb após a carga **(c)** em SE **(d)** em BSE. Imagens (1300 \times) do Nb após a descarga **(e)** em SE **(f)** em BSE. **(g)** Imagem EBSD (2000 \times) do Nb após a carga com as fases δ (62%) e β (38%).

3.5 Conclusões

- Diferente do Pd, a resistência de transferência de carga para a HER na superfície do Nb diminui de forma monotônica com o aumento da densidade de corrente, pois o Nb, mesmo em OCP, já está em sobrepotencial catódico ($\eta < 0$). Como o OCP do Nb está abaixo de $-1 V_{\text{she}}$, há um sobrepotencial suficiente para que a pressão parcial do hidrogênio atinja 1 atm ($E_{\text{eq}} = -0,828 V_{\text{she}}$), permitindo o uso desse potencial de equilíbrio no modelo cinético da HER.

- Os óxidos na superfície do Nb atuam como barreira à hidrogenação, exigindo grandes sobrepotenciais catódicos para formar os hidretos de Nb e manter o eletrodo no campo de estabilidade do Nb metálico em meio alcalino. Para a hidrogenação efetiva, foi aplicada uma carga de -135 mA cm^{-2} ($E \approx -1,7 V_{\text{she}}$) por 23 horas. A descarga foi realizada a 25 mA cm^{-2} ($E \approx 0,9 V_{\text{she}}$), gerando sobrepotenciais positivos de até 1,7 V em relação ao potencial de equilíbrio da reação $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$. A intensa produção de hidrogênio durante a carga leva à saturação do eletrólito com H_2 , o que se reflete nas medidas de descarga galvanostática, onde ocorre a oxidação do hidrogênio presente na solução.

- As condições de carga permitiram a formação de dois hidretos de Nb dentro dos eletrodos. Os picos deslocados de XPS após a hidrogenação indicam que a ligação Nb-H modifica a estrutura de ligação Nb-O, gerando novas energias de ligação na camada 3d (206,6 eV e 209,4 eV), representadas genericamente como $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{NbH}_x$. A formação do hidreto, e, portanto, a presença de H, modifica a estrutura eletrônica do Nb_2O_5 .

- A formação dos hidretos de Nb mostrou-se irreversível durante a dessorção eletroquímica a 25 mA cm^{-2} , conforme evidenciado pelas análises de DRX. As análises de XPS e EIS revelaram que a espessura da camada de óxido de Nb aumenta quando a amostra hidrogenada é exposta a potenciais anódicos durante os testes de descarga, o que pode atuar como uma barreira para a dessorção eletroquímica do hidrogênio. No entanto, o aumento na espessura do óxido pode não ser a principal causa da natureza irreversível do processo de absorção de hidrogênio no Nb.

- A análise da microestrutura da amostra hidrogenada indicou que o hidreto de Nb, especificamente a fase $\delta\text{-NbH}_2$, deve se formar por uma transformação de fases do tipo displaciva, que pode contribuir para a irreversibilidade da dessorção eletroquímica no Nb. Estes aspectos serão mais explorados no próximo capítulo.

4 CAPÍTULO 4 – HIDROGENAÇÃO ELETROQUÍMICA DO Nb: ASPECTOS METALÚRGICOS

4.1 Introdução

Conforme discutido no capítulo anterior, os hidretos de Nb exibem morfologias típicas de fases formadas por transformação displaciva. Portanto, neste capítulo, será investigado o processo de formação dos hidretos de Nb através do carregamento eletroquímico do ponto de vista metalúrgico, isto é, dos mecanismos de transformação de fases.

O nióbio é um metal de transição com propriedades únicas que o tornam especialmente interessante para uma variedade de aplicações industriais e tecnológicas, incluindo a fabricação de supercondutores [145–150], ligas especiais [151–154] e eletrodos para baterias [136,155–159]. Uma das características notáveis do nióbio é sua capacidade de formar hidretos, compostos que podem ter um impacto significativo em suas propriedades mecânicas e funcionais. A formação de hidretos em metais é um processo complexo que envolve a difusão de hidrogênio e pode resultar em transformações de fase que alteram a estrutura cristalina do material.

O estudo desses hidretos e dos mecanismos envolvidos na sua formação é fundamental para compreender como o nióbio se comporta sob condições de carregamento eletroquímico e para desenvolver materiais que possam resistir à degradação causada por esses processos. Além disso, a investigação das transformações de fase associadas à formação dos hidretos de nióbio pode oferecer informações valiosas para a engenharia de materiais, especialmente na compreensão de fenômenos que podem ajudar na busca por melhorar as tecnologias de armazenamento de energia, como por exemplo a armazenagem de hidrogênio em ligas CCC, e prolongar a vida útil de dispositivos eletroquímicos, como as baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-MH).

Este capítulo tem como foco explorar as características dos hidretos de nióbio formados durante sua hidrogenação eletroquímica, β -NbH_x ($0,6 < x < 1$) e δ -NbH₂, através do estudo detalhado de suas estruturas cristalinas, as condições

sob as quais se formam, e os efeitos que têm sobre a integridade do material. As análises incluirão a investigação das estruturas cristalinas através de difração de raios-X (DRX); das alterações nas propriedades mecânicas através de medidas de nanoindentação; da morfologia e relações de orientações cristalográficas através da utilização de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à difração de elétrons retroespalhados (EBSD); e de análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a avaliação da estabilidade dos hidretos formados. Os resultados serão analisados visando compreender os mecanismos de transformação de fases envolvidos na formação dos hidretos.

4.2 Revisão Bibliográfica

4.2.1 Estrutura cristalina do Nb e seus hidretos

O sistema nióbio-hidrogênio tem sido objeto de estudo por diversos pesquisadores [67,108,109,133,160,161]. O nióbio é um metal de transição que possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) com um parâmetro de rede $a = 3,3066 \text{ \AA}$, com um volume $18,077 \text{ \AA}^3/\text{átomo de Nb}$ [82]. O diagrama de fases do sistema Nb-H está apresentado na **Figura 4.1**. O Nb CCC pode absorver hidrogênio através de uma solução sólida intersticial aleatória (fase α), no qual os átomos de hidrogênio ocupam os sítios intersticiais tetraédricos. À temperatura ambiente, a máxima concentração de hidrogênio na fase α é de aproximadamente $H/Nb = 0,1$ [160]. Com o aumento da temperatura, a solubilidade de hidrogênio na fase α aumenta. Acima de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, existe um gap de miscibilidade, no qual a fase α de baixo teor de H coexiste em equilíbrio com uma solução sólida intersticial de alto teor de hidrogênio, denominada fase α' . Ambas as fases, α e α' , possuem estrutura cristalina CCC diferindo somente em termos de parâmetro de rede de acordo com o teor de hidrogênio. Como pode ser observado na **Figura 4.1**, vários hidretos de Nb podem ser formados, tais como β , δ , λ , ζ , ϵ , e γ , diferindo entre si em termos de estrutura cristalina e condições termodinâmicas nas quais são formados. Aqui, será apresentado em detalhes somente a estrutura dos hidretos β e δ , que são os hidretos formados em temperatura ambiente e nas condições empregadas durante hidrogenação eletroquímica.

em [160] também está apresentada na **Tabela 4.1** [67,82,160]. Pode-se perceber que existe uma expansão de aproximadamente 14% em volume entre as estruturas do Nb CCC e a fase β . A partir destes dados, também pode-se inferir que o volume atômico do hidrogênio na fase β é de, aproximadamente, $v_H = (20,516 - 18,077)/0,83 = 2,939 \text{ \AA}^3$.

A fase δ corresponde ao hidreto NbH_2 , que é uma fase cúbica de face centrada (CFC), grupo espacial Fm-3m , do tipo CaF_2 , na qual os átomos de hidrogênio ocupam os sítios tetraedrais. O parâmetro de rede e o volume da célula unitária da fase δ estão apresentados na **Tabela 4.1**. Pode-se verificar que a fase δ apresenta uma expansão volumétrica de, aproximadamente, 14% em comparação com a fase β e aproximadamente 29 % em relação a fase α . A **Figura 4.2** ilustra as estruturas cristalinas das fases α , β e δ .

Tabela 4.1: Parâmetros cristalográficos dos compostos de nióbio (α), β e δ , incluindo grupo espacial, estrutura, parâmetros de rede, posições de Wyckoff e volume por átomo de Nb.

	Grupo espacial	Parâmetros de rede / \AA	Posições de Wyckoff	Volume $\text{\AA}^3/\text{átomo de Nb}$
α	Im3m (229)	3,3066 [82]	Nb: 0 0 0 (2a)	18,077
β	C222 (21)	a=4,837(9); b=4,906(4) e c=3,457(1) [160]	Nb1:0 0 0 (2a) Nb2:0,5 0 0,5 (2b) H: 0,25 0,25 0,25 (4g)	20,516 [160]
δ	Fm3m (225)	4,536 [67]	Nb1:0 0 0 (4a) H: 0,25 0,25 0,25 (8c)	23,33 [67]

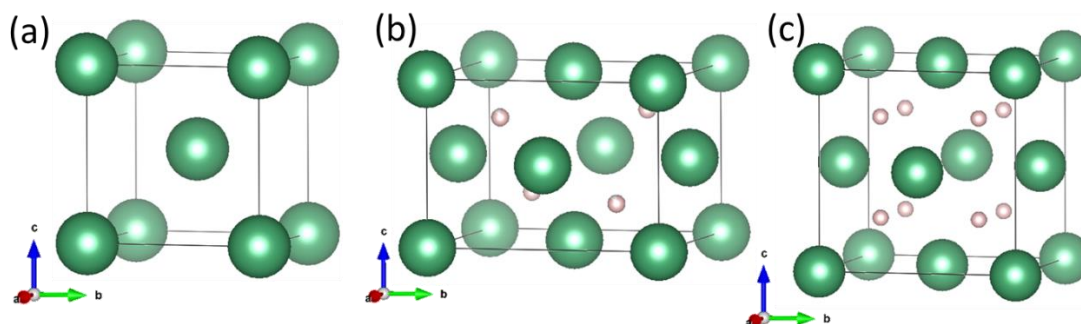


Figura 4.2: (a) Estrutura cristalina CCC do Nb (fase α). (b) Estrutura cristalina ortorrômbica da fase β . (c) Estrutura cristalina CFC da fase δ .

4.2.2 Termodinâmica de formação dos hidretos de Nb

De acordo com o diagrama de pressão-composição-temperatura (PCT), o sistema Nb-H possui dois platôs de pressão [67,84]. A **Figura 4.3** apresenta o diagrama PCT para o sistema Nb-H, com temperaturas próximas de 25 °C, temperatura de interesse neste estudo. As pressões de equilíbrio entre as fases foram calculadas através dos gráficos de Van't Hoff. A 25 °C, o primeiro platô em $P_{eq} = 4,2 \times 10^{-10}$ atm representa o equilíbrio entre a fase α com composição de H/Nb $\sim 0,1$ e a fase β com H/Nb $\sim 0,6$. Um segundo platô em $P_{eq} = 0,74$ atm representa o equilíbrio entre a fase β com H/Nb ~ 1 e a fase δ (H/Nb =2) [85].

Usando a **equação de Nernst (2.6)**, mostrou-se os potenciais de equilíbrio entre a fase α e β : $E_{eq}(OH^-/H_2 \mid \alpha-\beta) = -0,553 V_{she}$ e entre as fases β e δ : $E_{eq}(OH^-/H_2 \mid \beta-\delta) = -0,826 V_{she}$. Do ponto de vista termodinâmico, os hidretos de Nb se formam aplicando um potencial inferior aos valores mencionados. Além disso, conforme discutido no capítulo anterior, a presença de óxidos na superfície do Nb requer sobrepotenciais de carga maiores do que os previstos pela termodinâmica.

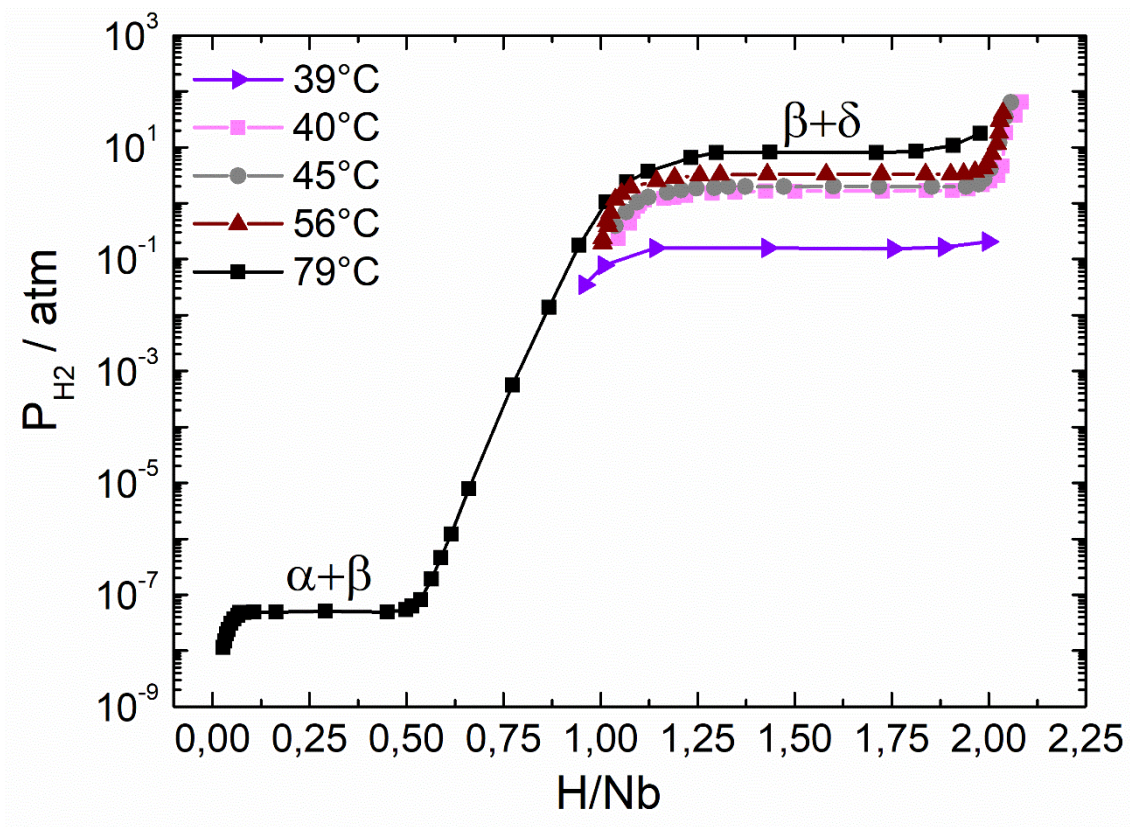


Figura 4.3: Diagramas PCT do sistema Nb-H com os dois platôs à baixa e à alta concentração de hidrogênio [67,84].

4.2.3 Difusão do hidrogênio nas fases α e β

4.2.3.1 Coeficiente de difusão

A **Figura 4.4** apresenta os coeficientes de difusão, D , do hidrogênio no Nb CCC ($H/Nb \sim 0$), com baixo teor de hidrogênio para a fase α com uma concentração de hidrogênio de $H/Nb \sim 0,07$ e para a fase β com $H/Nb = 0,9$ [133]. A 25°C , encontra-se um coeficiente de difusão de $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $5,33 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $4,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para as fases α ($H/Nb \sim 0$), fase α ($H/Nb \sim 0,07$) e β ($H/Nb = 0,9$) respectivamente. Como esperado, o coeficiente de difusão diminui com o aumento da concentração de hidrogênio devido à redução dos espaços intersticiais, o que dificulta os caminhos de difusão dentro da amostra.

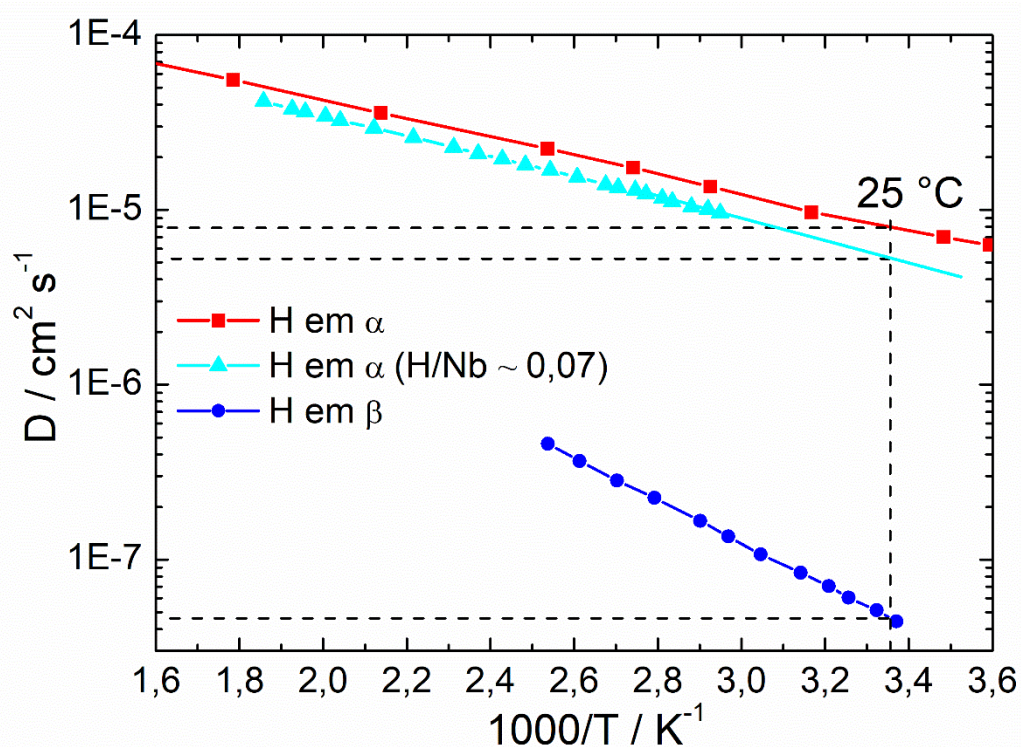


Figura 4.4: Coeficientes de difusão do hidrogênio na fase α ($H/Nb \sim 0$), na fase α ($H/Nb \sim 0,07$) e na fase β [133].

4.2.3.2 Difusão em uma placa uniforme com concentrações superficiais iguais

A difusão é o processo pelo qual a matéria é transportada de uma parte de um sistema para outra como resultado de movimentos atômicos aleatórios. Fick (1855) foi pioneiro ao criar uma base quantitativa para a difusão, utilizando a equação matemática da condução de calor desenvolvida por Fourier em 1822 [162]. Assim, a teoria matemática da difusão em substâncias isotrópicas é baseada na hipótese de que a taxa de transferência de substância através de uma área unitária é proporcional ao gradiente de concentração perpendicular à seção, conforme a primeira Lei de Fick dada pela **equação (4.1)** [162]:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.1)$$

onde o fluxo F representa a taxa de transferência por unidade de área da seção, C a concentração da substância difusora, x a coordenada espacial medida normal à seção e D é o coeficiente de difusão. O sinal negativo na

equação (4.1) indica que a difusão acontece na direção oposta ao aumento da concentração.

A primeira Lei de Fick descreve o processo difusivo apenas para estados estacionários, isto é, quando o fluxo difusivo é constante com o tempo e, portanto, o gradiente de concentração no material também é constante com o tempo. A segunda Lei de Fick descreve a difusão em estado não estacionário no caso em que o coeficiente de difusão é constante e que a difusão é unidimensional, isto é, se existe um gradiente de concentração somente ao longo de um eixo x , é expressa pela **equação (4.2)**:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

Soluções gerais da **equação (4.2)** podem ser obtidas para diversas condições iniciais e de contorno.

No experimento realizado neste trabalho, que consiste em um carregamento eletroquímico de hidrogênio pelas duas superfícies de uma placa de Nb com comprimento e largura muito maior do que a espessura, a difusão pode ser modelada como uma placa uniforme, com concentrações iguais em suas superfícies, partindo de uma distribuição inicial também uniforme, tipicamente empregada nos estudos de absorção e dessorção de gases em membranas, conforme ilustrado na **Figura 4.5**.

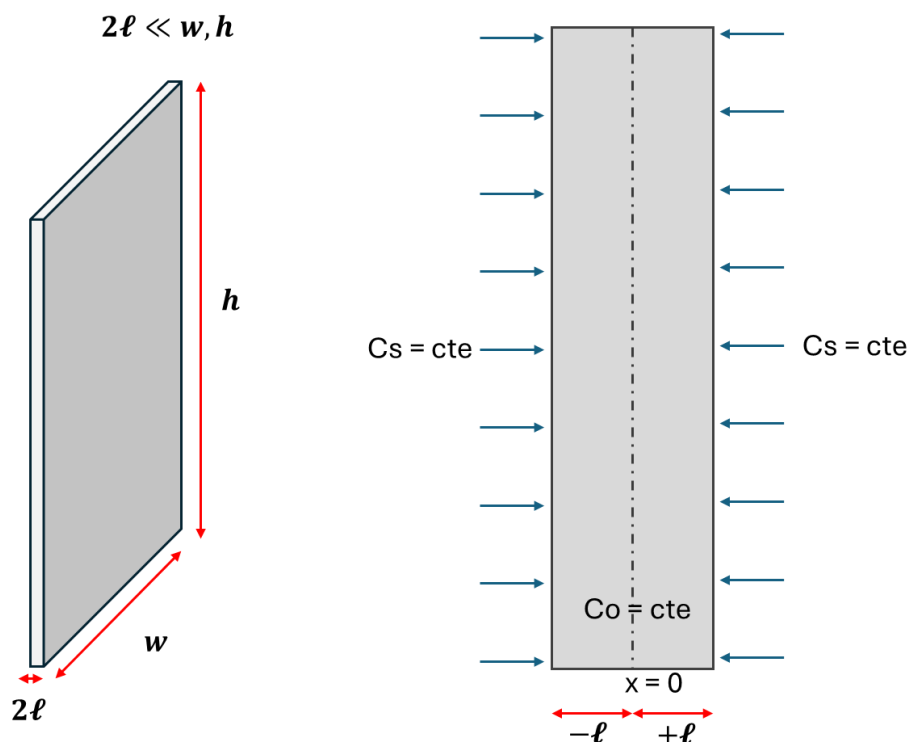


Figura 4.5: Representação esquemática de um processo de difusão em uma placa com concentrações superficiais (C_s) iguais e concentração inicial (C_0) uniforme.

Caso a região $-\ell < x < \ell$ possua inicialmente uma concentração uniforme C_0 e as superfícies sejam mantidas com uma concentração constante C_s , a solução da Segunda Lei de Fick descreve a evolução da concentração $C(x, t)$ ao longo do tempo, considerando a difusão unidimensional. A equação resultante é dada pela seguinte **equação (4.3)**:

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n + 1} \exp\{-D(2n + 1)^2 \pi^2 t / 4\ell^2\} \cos \frac{(2n + 1)\pi x}{2\ell} \quad (4.3)$$

onde C é a concentração no ponto x da placa no tempo t , C_0 é concentração inicial uniforme na placa, C_s é a concentração na superfície da placa (fixada pelas condições de contorno), D é o coeficiente de difusão do material, t é o tempo de difusão, ℓ é a metade da espessura da placa, x é a posição ao longo da espessura da placa e n é o índice do somatório infinito ($n = 0, 1, 2, \dots$). A fórmula torna-se mais conveniente se o plano central de simetria for tomado como $x = 0$ e as superfícies como $x = \pm\ell$. O somatório (\sum) é uma soma

infinita (série de Fourier) que descreve a solução para a difusão em um sistema com condições de contorno especificadas. Esse tipo de solução é típico para problemas de difusão com limites fixos.

4.2.4 Morfologia e relação de orientação na formação dos hidretos de Nb

Foi reportado na literatura que a fase β precipita na forma de placas na matriz da fase α [67]. Um plano de hábito $\{100\}$ foi encontrado para os precipitados da fase β em uma matriz de fase α quando as amostras foram resfriadas lentamente de temperaturas acima de 200 °C até a temperatura ambiente a uma taxa de 1° min⁻¹. Três imagens de microscopia ótica com luz polarizada de amostras com concentração crescentes de hidrogênio são mostradas na **Figura 4.6**, na qual pode-se observar que tanto a espessura quanto a fração em área da fase β aumenta [67]. Na **Figura 4.6c** é possível observar com clareza a presença de diferentes variantes dentro de uma única placa de fase β . As relações cristalográficas entre as fases α e β , bem como as possíveis variantes serão discutidas na **seção 4.4.2.2**.

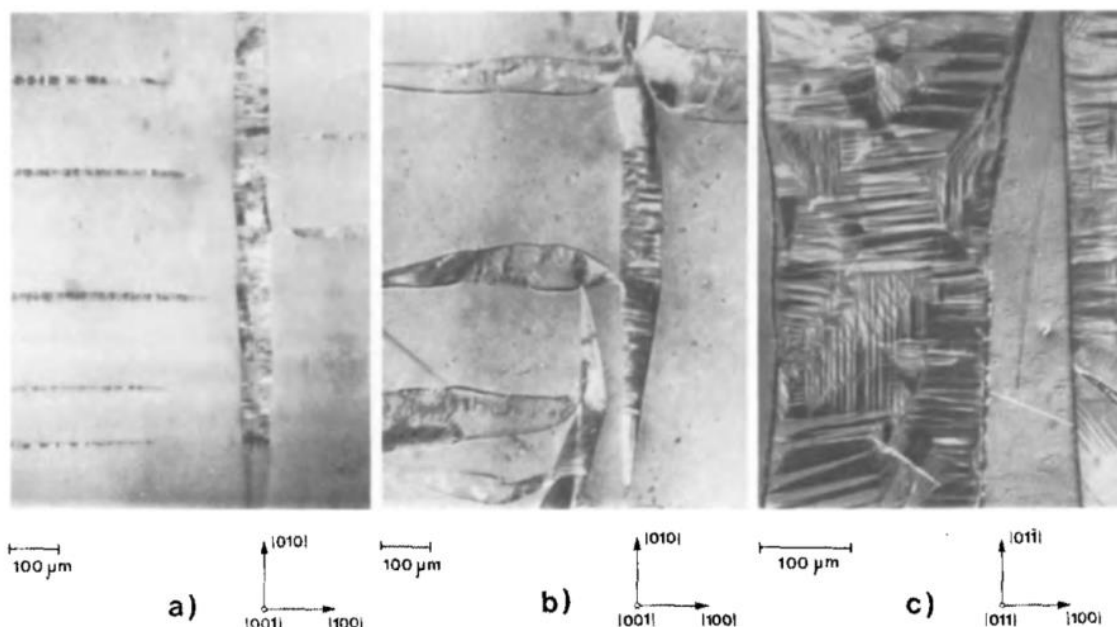


Figura 4.6: Morfologia da fase β precipitada em uma matriz de fase α observada com luz polarizada em amostras de Nb-H bem polidas. **(a)** H/Nb = 0,15; **(b)** H/Nb \approx 0,25-0,3; e **(c)** H/Nb \approx 0,5-0,6 [67].

Foi reportado em [108] que a fase β formada através de hidrogenação eletroquímica a 150°C contém frequentemente um grande número de contornos de maclas finas e planos de hábito em $(211)_{\text{ccc}}$ [108]. Segundo os autores, tais maclas são provavelmente produzidas por deformação plástica durante o procedimento de hidrogenação. Além disso, os autores relatam que o deslizamento foi confinado, gerando faixas de material deformado, e nas interseções dessas bandas, a deformação plástica foi intensa o suficiente para formar microfissuras. A **Figura 4.7** mostra uma imagem de microscópio eletrônico de transmissão (TEM, do inglês *Transmission electron microscopy*) representativa das bandas deslizantes dentro da fase β .

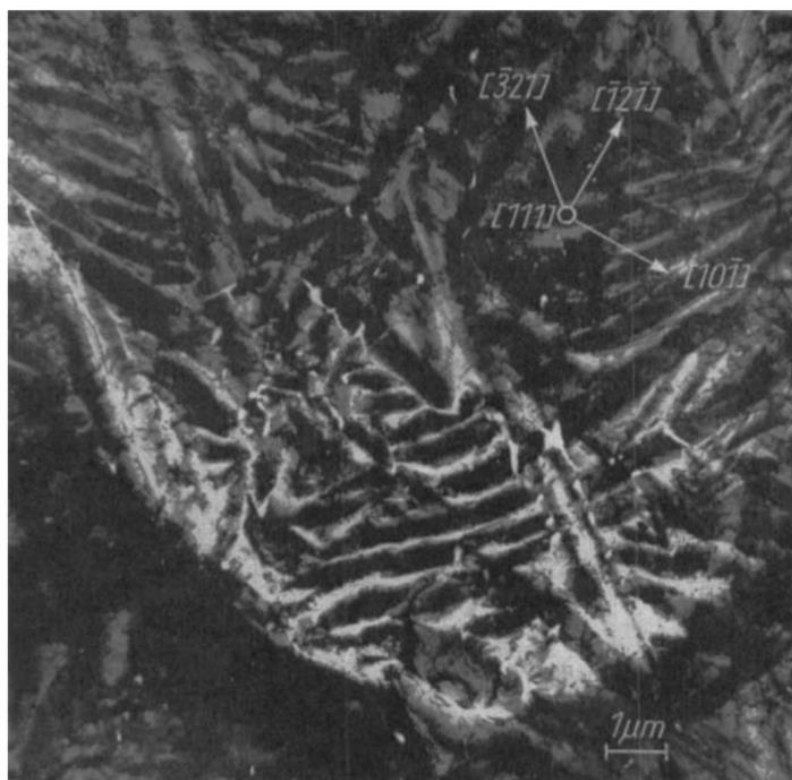


Figura 4.7: Área da fase β que está localmente deformada. As faixas escuras são as regiões com uma grande deformação plástica. Observe o grande número de microfissuras nas intersecções destas bandas [108].

A **Figura 4.8** apresenta imagens de microscopia ótica com luz polarizadas de amostra na qual a fase δ precipitou em uma matriz de fase β . A fase δ , extremamente frágil, precipita na forma de placas finas dentro da estrutura da

fase β , causando mais deformação plástica nas áreas da fase β . Verificou-se que as fissuras ocorreram nos planos $\{110\}$ e, em menor grau, em $\{100\}$ da fase δ . As amostras revelaram microfissuras também nas interseções das placas da fase δ [108].

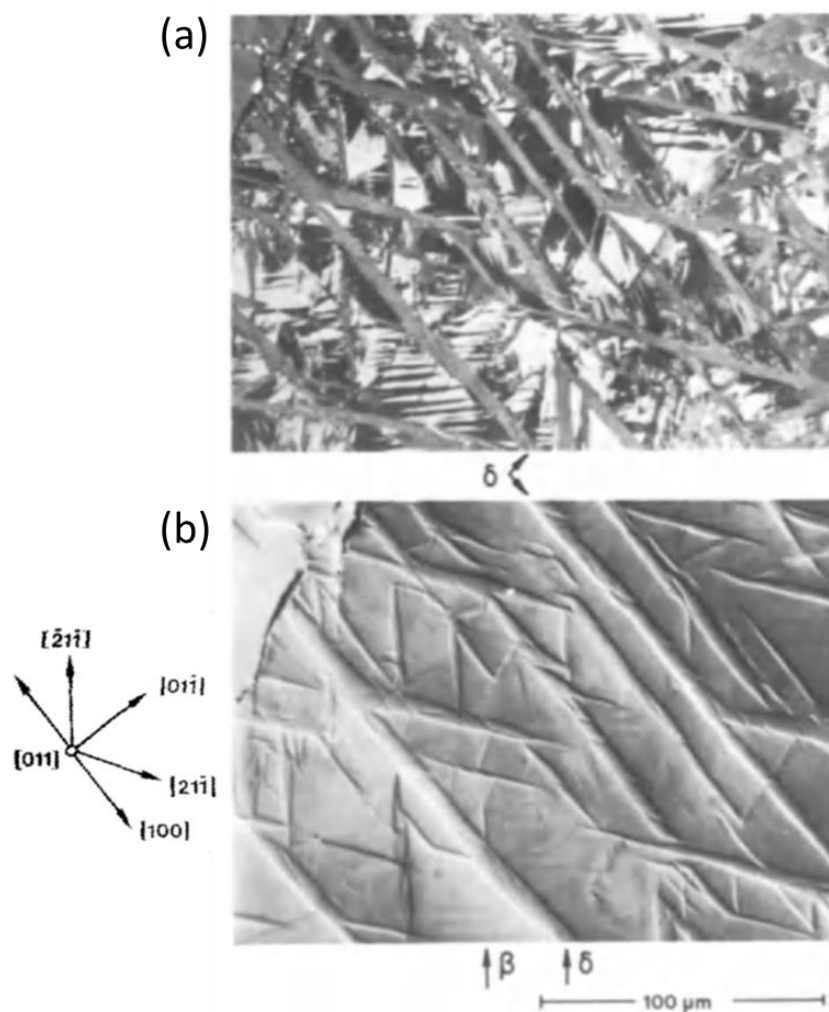


Figura 4.8: Precipitação da fase δ em uma matriz de fase β em uma amostra com $H/Nb \approx 1,2-1,3$ **(a)** Imagem e microscopia ótica com luz polarizada **(b)** Mesma área que em (a), mas com contraste de interferência de Nomarski, ou Contraste de Interferência Diferencial (DIC, do inglês *Differential Interference Contrast*), destacando variações sutis de estrutura com uma aparência tridimensional. O relevo superficial de placas espessas e duras é claramente visível [67].

A **Figura 4.9** apresenta uma visão esquemática das morfologias dos precipitados das fases β em matriz de fase α , bem como da fase δ em uma matriz de fase β para amostras com teores de hidrogênio variando entre $0 \leq H/Nb \leq 2$ proposto por T. Schober em [108].

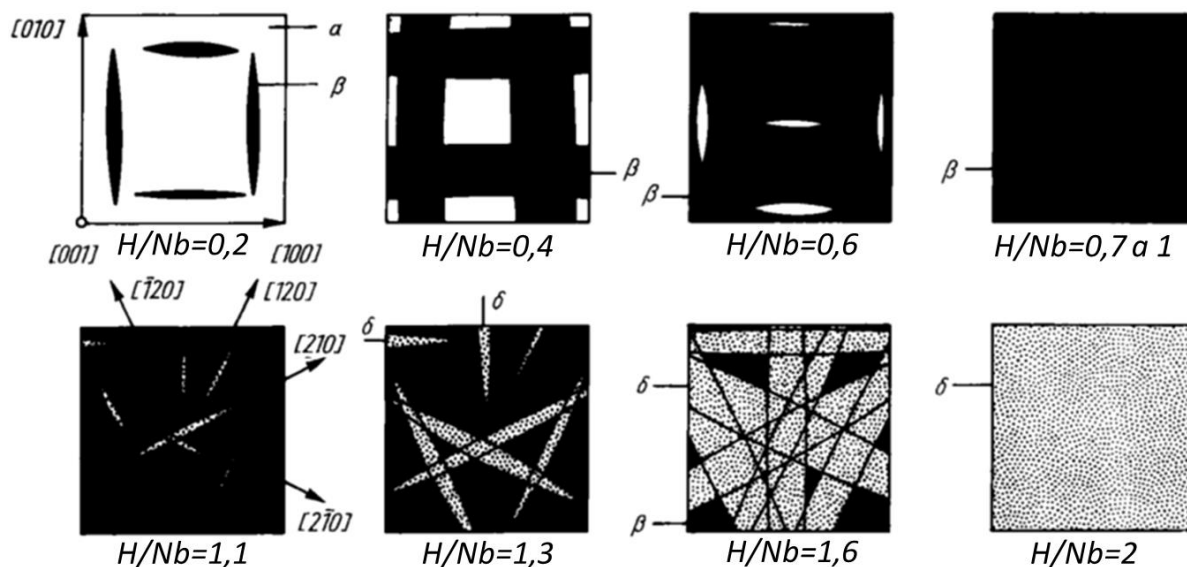


Figura 4.9: Representação esquemática das morfologias das fases β e δ durante a precipitação em uma matriz de fase α , proposto por T. Schober em [108].

T. Schober discute que as observações feitas por técnicas de microscopia eletrônica sugerem que a precipitação da fase β na fase α possui um mecanismo controlado por difusão, contradizendo o mecanismo de transformação martensítica proposto anteriormente por M.S. Rashid e T.E. Scott [163]. Segundo o autor, embora a transformação da fase α para a fase β apresente algumas características semelhantes à da reação bainítica observada em aços, ele acredita que do ponto de vista metalúrgico a precipitação da fase β pertence essencialmente a um tipo de transformação de fase α não clássica, que ele denominou de “precipitação de hidrogênio”. Segundo T. Schober, as principais características deste tipo de transformação metalúrgica são: (i) Elevada difusividade do hidrogênio tanto na matriz como nos precipitados; (ii) formação de hidretos ordenados (que segundo o autor, está associado a um arranjo periódico de dipolos elásticos associados com os átomos de hidrogênio dissolvidos intersticialmente); (iii) precipitação ocorrendo basicamente em

termos de apenas um componente (hidrogênio), com a rede cristalina do metal hospedeiro sendo apenas ligeiramente afetado pela transformação [108].

Também segundo T. Schober, a precipitação da fase δ é resultado da incapacidade da fase β com concentração de $H/Nb \sim 1$ de acomodar mais hidrogênio. Neste caso, o hidrogênio dissolvido afeta drasticamente a rede cristalina do metal hospedeiro forçando-o a sofrer uma transformação de fase do tipo CCC para CFC, similar a transformação martensítica, causando deformação plástica nas áreas adjacentes da fase β [108]. Como pode ser visto na **Figura 4.9**, T. Schober sugere que a fase δ precipita na fase β na forma de placas, com planos de hábito do tipo $\{210\}$. Um aspecto interessante de se observar no modelo proposto por T. Schober é que as placas da fase δ podem crescer uma sobre as outras, bem como aumentar sua espessura até que um único cristal de fase β se transforme completamente em fase δ .

Neste ponto, vale ressaltar que os estudos da morfologia dos hidretos de Nb bem como das transformações de fase que ocorrem durante a sua formação foram realizados principalmente nos anos 1970 [67,84,108,133,160,163], sendo que estudos mais recentes neste sentido são escassos. Como pode ser visto até aqui, embora observações e teorias sobre os mecanismos de formação dos hidretos de Nb, especialmente das fases β e δ , tenham sido reportados, ainda existem algumas questões em aberto. Por exemplo, ainda não é claro quais são os potenciais sítios de nucleação para a formação dos hidretos. Além disso, modelos que descrevem a cinética de transformação de fase para descrever a fração de fase β e δ não foram reportadas, ao menos, em nosso conhecimento.

Contudo, através desta revisão da literatura, e de observações experimentais durante a execução deste trabalho, fica claro que dois aspectos importantes estão relacionados aos mecanismos envolvidos na formação dos hidretos de Nb. O primeiro, é que as transformações ocorrem em condições de para-equilíbrio, isto é, apenas os átomos de hidrogênio possuem mobilidade para se difundir e mudar sua concentração nas diferentes fases em equilíbrio. Como consequência deste primeiro aspecto, o segundo é que do ponto de vista dos átomos de Nb, ou da rede cristalina no metal hospedeiro, as transformações de fase são do tipo displacivas, isto é, a formação dos hidretos se dá pelo

deslocamento sincronizado nas posições dos átomos de Nb, na qual os átomos de Nb sofrem deslocamentos menores do que o espaçamento entre os átomos adjacentes. Com base nisso, as próximas seções serão dedicadas a revisão de transformações displacivas e em para-equilíbrios de sistemas mais conhecidos, tais como a transformação martensítica e a formação da ferrita de Widmanstätten em aços, que poderão fornecer informações importantes para a discussão dos resultados que serão apresentados na **seção 4.4**.

4.2.5 Transformações displacivas e em para-equilíbrio

Conforme apresentado no **Capítulo 3** e discutido na seção anterior, a fase δ (NbH_2) se forma dentro de uma matriz da fase β com características semelhantes às observadas na transformação martensítica que ocorrem em aços austeníticos, por meio de uma transformação displaciva. Além disso, a cristalografia dos hidretos de vanádio, um elemento CCC, é consistente com as teorias fenomenológicas de formação de martensita, sugerindo que a transformação ocorre por cisalhamento [164–167]. Esse comportamento pode ser análogo ao observado na formação dos hidretos de Nb.

Uma transformação displaciva envolve uma deformação (linha de discordâncias) no plano invariante com um grande componente de cisalhamento. Não há difusão de soluto e a fase resultante da transformação possui tipicamente o formato de uma placa fina. Assim, a transformação martensítica se dá por nucleação e crescimento sem difusão. Existem defeitos criados durante o crescimento, que estão associados a uma alta energia de deformação associada à mudança de forma [144]. Partículas formadas por mecanismos displacivos, que envolvem deformação e rotação da rede, têm interfaces coerentes com planos invariantes, ou planos de hábitos, que são os planos que as placas compartilham com a matriz (ou fase mãe) [168]. Para evitar a distorção do plano de hábito, a transformação ocorre por meio de um cisalhamento homogêneo paralelo ao plano de hábito. Esse tipo de transformação gera tensões internas significativas, já que há uma mudança na estrutura cristalina da austenita (cúbica de face centrada) para a martensita (tetragonal de corpo centrado). Para minimizar essas tensões e deformações internas, a martensita se organiza em

placas finas [144]. A martensita se forma como placas finas a partir de contornos de grãos, linhas de discordâncias, maclas ou outros defeitos cristalinos. O crescimento dessas placas é interrompido por colisões com outras placas, superfícies de grãos de austenita, que representam descontinuidades cristalográficas significativas. Uma placa parada por um obstáculo rígido pode continuar a engrossar até que o acúmulo de energia de deformação se torne insustentável, conforme mostrado na **Figura 4.10** [144].

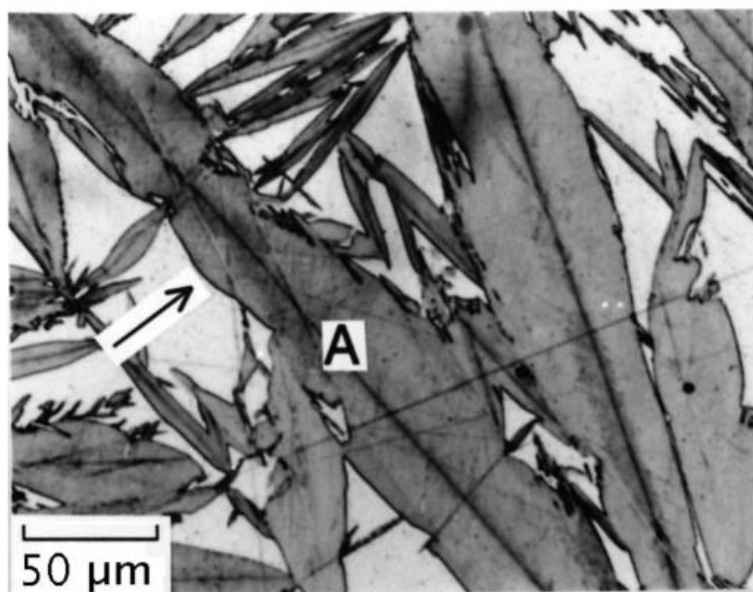


Figura 4.10: Placas de martensita, incluindo a placa marcada com espessamento 'A', curvam-se entre obstáculos para atingir o equilíbrio, mesmo que seu comprimento permaneça fixo [144].

O fato de as placas de martensita pararem de crescer ao encontrar obstruções implica que sempre haverá alguma quantidade de austenita que permanecerá sem transformação, mesmo que sua composição química não seja alterada. Além disso, a deformação é significativa e, se causar plasticidade na austenita, introduzirá defeitos e maclas, que só poderá conter um único conjunto de discordâncias. Dessa forma, a interface não é mais reversível, exceto com aquecimento excessivo. Por se tratar de uma transformação displaciva e adifusional, a velocidade de crescimento de uma placa de martensita é muito rápida, tipicamente, próximas a velocidade do som. Em aços, esta velocidade pode ser tão rápida quando 1100 m s^{-1} .

A ferrita de Widmanstätten é um exemplo de transformação displaciva em condições de para-equilíbrio, na qual há difusão de carbono durante a nucleação e crescimento da ferrita a partir de um contorno de grão de austenita. Neste caso, a concentração de átomos de Fe e dos solutos substitucionais é mantida constante em todos os lugares durante a transformação, permitindo que apenas o carbono se particione. Assim, os átomos substitucionais maiores são deslocados, enquanto os menores intersticiais se distribuem de modo a atingir potencial químico uniforme nas duas fases em equilíbrio [168]. Neste caso, a velocidade de crescimento de uma placa de ferrita de Widmanstätten é controlada pela difusão do carbono, sendo consideravelmente mais lenta do que a transformação martensítica.

4.2.5.1 Relações de orientações entre a martensita (CCC) e a austenita (CFC)

Em aços de baixo teor de carbono a martensita possui a estrutura CCC do Fe, não apresentando as distorções para a formação da estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) de aços com alto teor de carbono.

As relações de orientação entre a martensita (CCC) e a austenita (CFC) podem auxiliar na compreensão das orientações entre o hidreto δ , que se forma de maneira semelhante à martensita, e as fases α (CCC) e β (OBC). Essas relações podem ser fundamentais para entender as transformações de fase e os mecanismos de formação dos hidretos de Nb.

A ausência de difusão na martensita assegura, sem exceção, uma relação cristalográfica reproduzível entre a martensita (CCC) e a austenita (CFC) na qual ela se desenvolve. Isso é descrito em termos de pares de planos correspondentes quase paralelos em cada fase e pares de direções relacionadas dentro desses planos. Para a martensita em aços, os planos mais densamente empacotados são quase paralelos às direções compactadas desses planos. Os exemplos dessas relações de orientação em aços são apresentados abaixo e ilustrados na **Figura 4.11** [144]:

- Relação de orientação Kurdjumov-Sachs: $\{111\}_\gamma \parallel \{011\}_{\alpha'}$
 $\langle 10\bar{1}\rangle_\gamma \parallel \langle 11\bar{1}\rangle_{\alpha'}$

e $\langle 01\bar{1} \rangle_\gamma$ é aproximadamente a $10,5^\circ$ de $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle_{\alpha'}$.

- Relação de orientação Nishiyama-Wasserman: $\{111\}_\gamma \parallel \{011\}_{\alpha'}$
 $\langle 10\bar{1} \rangle_\gamma \parallel \langle 10\bar{1} \rangle_{\alpha'}$

e $\langle 01\bar{1} \rangle_\gamma$ é aproximadamente a $5,3^\circ$ de $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle_{\alpha'}$.

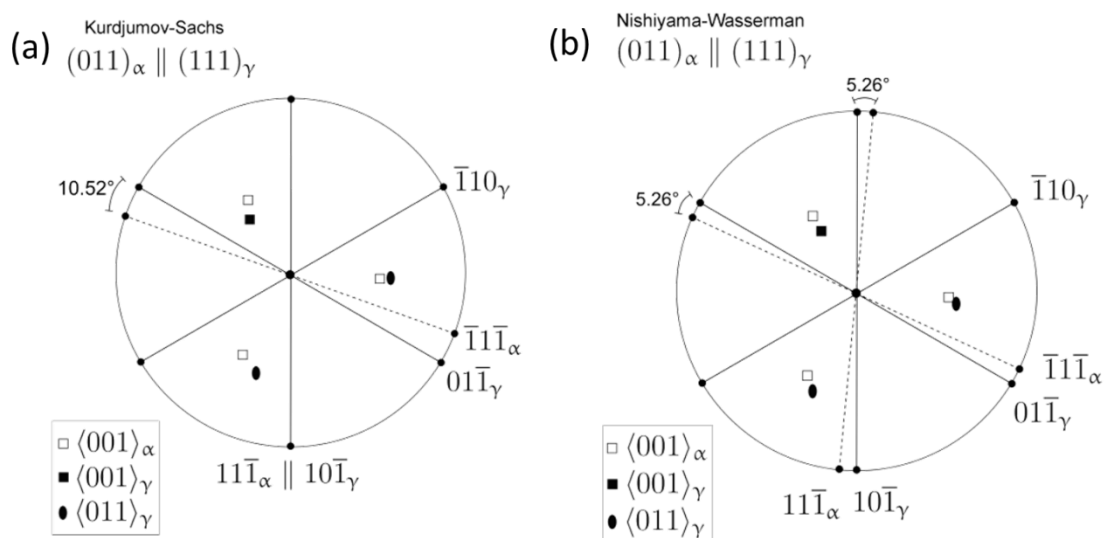


Figura 4.11: Projeção estereográfica das relações de orientação Kurdjumov-Sachs (KS) e Nishiyama-Wasserman (NW). As projeções estereográficas estão ambos centrados em $(111)_\gamma \parallel (011)_{\alpha'}$. Vê-se que a orientação NW pode ser gerada a partir de KS por uma pequena rotação ($5,25^\circ$) em torno de $[011]_{\alpha'}$. Apenas alguns pólos estão marcados para permitir uma comparação com a relação de orientação de Bain. Os pares vizinhos de pólos se sobreporiam exatamente para a orientação de Bain em que $[001]_\gamma \parallel [001]_{\alpha'}$, $[100]_\gamma \parallel [110]_{\alpha'}$ e $[010]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha'}$ [144].

A maioria das referências baseia-se em medições imprecisas sobre o paralelismo dos planos compactos. Teoricamente, esses planos não são exatamente paralelos se uma linha invariante é obtida entre a austenita e a martensita. Medições precisas revelam que as orientações exatas especificadas não ocorrem na prática [144].

A estrutura martensítica pode ser gerada também aplicando a deformação de Bain à austenita. Isto envolve uma compressão ao longo de $[001]_\gamma$ e

expansões ao longo de $[110]_{\gamma}$ e $[\bar{1}10]_{\gamma}$. A deformação implica naturalmente a relação de orientação (Bain):

$$[011]_{\gamma} \parallel [001]_{\alpha'}$$

$$[\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma} \parallel [100]_{\alpha'}$$

$$[110]_{\gamma} \parallel [010]_{\alpha'}$$

A **Figura 4.11** tem esses seis pólos plotados, os símbolos preenchidos representando a martensita e os vazios a austenita. Embora esteja claro que a orientação exata de Bain não é observada experimentalmente, as orientações de KS e NW medidas não estão longe de Bain [144].

4.2.5.2 Nucleação e crescimento da martensita isotérmica

Um importante diferença a se notar em relação a transformação martensítica tipicamente observada em aços e a formação dos hidretos de Nb durante a hidrogenação eletroquímica está relacionada ao efeito da temperatura. Tipicamente, a transformação martensítica que ocorre em aços é atérmica, isto é, a cinética de transformação é independente do tempo e a fração de martensita formada é função apenas da temperatura abaixo da M_s (temperatura de início de transformação martensítica) na qual o material se encontra. Com a redução da temperatura, a partir da M_s , tem-se o aumento da força motriz para formação da martensita e, conseqüentemente, aumento da fração transformada, até que a temperatura M_f (temperatura final de transformação martensítica) seja atingida.

Contudo, a formação dos hidretos de Nb através do carregamento eletroquímico ocorre em temperatura constante. Por isso, este fenômeno pode ser relacionado ao processo de transformação martensítica isotérmica. A transformação de fase martensítica isotérmica em aços foi observada pela primeira vez nos anos de 1940 e pode ser observado em diferentes aços do sistema Fe-Ni-C e Fe-Cr-Ni-C [169].

Uma vez que a velocidade de crescimento de uma placa de martensita é extremamente rápido, a cinética da transformação martensítica isotérmica, é, portanto, controlado pela taxa de nucleação. Fisher et al. [170] propuseram um modelo que descreve o processo de transformação da martensita isotérmica. O crescimento das placas individuais da martensita é interrompido por contornos

de grãos de austenita, por placas de martensita previamente formadas e por outras descontinuidades cristalinas que impedem o crescimento coerente através da interface. Assim, o tamanho das primeiras placas de martensita formadas em uma amostra de austenita é determinado pelo tamanho dos grãos de austenita [170]. É possível, portanto, desenvolver uma teoria cinética para a martensita, com base apenas em conceitos de nucleação, com a suposição de que cada núcleo transforma uma quantidade conhecida da austenita [144]. Para calcular o número de placas de martensita, n , é necessário estimar os volumes dos grãos de austenita e das placas de martensita [170].

Seja V_0 o volume de um mol de sítios de rede, qV_0 o volume de um único grão de austenita e $m q V_0$ o volume médio de uma placa de martensita [170]. Após a formação de n placas, o mol de sítios de rede é cortado em pedaços de cerca de $qV_0/(qn + 1)$. Seja V_m o volume de martensita formada. Portanto $dV_m/dn = m q V_0/(qn + 1)$ é a taxa de transformação de volume por placa de martensita. Uma melhor aproximação para dV_m/dn é:

$$\frac{dV_m}{dn} = \frac{mq(V_0 - V_m)}{qn + 1} \quad (4.4)$$

ou seja,

$$\frac{dV_m}{(V_0 - V_m)} = \frac{mq \cdot dn}{qn + 1} \quad (4.5)$$

onde V_0 foi substituído por $V_0 - V_m$, o volume restante de austenita não transformada. Integrando a **equação (4.5)**, tem-se:

$$-\ln(V_0 - V_m) = m \cdot \ln[c(qn + 1)]$$

onde c é a constante de integração.

Caso não haja formação de placas de martensita, tem-se, $n=0$, o que resulta em $V_m = 0$. Assim, $-\ln V_0 = m \cdot \ln c$, e:

$$1 - \frac{V_m}{V_0} = (qn + 1)^{-m} \quad (4.6)$$

Ao expressar a fração volumétrica como a fração de martensita formada, $\frac{V_m}{V_0} = f^m$, obtém-se a **equação (4.7)**:

$$1 - f^m = (qn + 1)^{-m} \quad (4.7)$$

O termo $(1 - f^m)$ surge porque uma fração ' f^m ' de tais embriões não está disponível, uma vez que são consumidos pela martensita formada [171].

Isolando n , o número de placas de martensita, que corresponde ao número de embriões ativados que se transformaram em núcleos de martensita, obtém-se [170]:

$$n = \frac{1}{q} \left[(1 - f^m)^{-\frac{1}{m}} - 1 \right] \quad (4.8)$$

onde n é o número de núcleos de martensita, q é o recíproco do número de grãos de austenita por mol de sítios de rede, f^m é a fração de martensita formada e $m \ll 1$ é uma função do formato da placa de martensita [170].

É amplamente aceito que a martensita é nucleada de forma heterogênea, ou seja, a austenita pura contém embriões que se tornam ativos e se transformam em placas macroscópicas quando a força motriz atinge um nível suficiente. Para a transformação isotérmica, um modelo quantitativo foi desenvolvido por V. Raghavan e A.R. Entwisle [172]. Eles propuseram uma teoria fenomenológica que assume que embriões de martensita são formados nos contornos de grãos da matriz de austenita. Assim, o número total de placas de martensita, n_t , existentes por unidade de volume no tempo t é dado por:

$$n_t = (n_i + pf^m - N_v)(1 - f^m) \quad (4.9)$$

onde n_i é assumido como o número de embriões inicialmente presentes por unidade de volume; N_v é o número de embriões por unidade de volume que é consumido pela ativação de placas de martensita; p é o fator autocatalítico e pf^m é o número de embriões autocataliticamente produzidos devido o surgimento de deformações elástica e plásticas que surgem nos contornos das austenitas pela formação de uma placa de martensita. O segundo termo $(1 - f^m)$ surge uma vez que uma fração dos embriões inicialmente existentes por unidade de volume de austenita são eliminados já que uma fração f^m de austenita foi removida pela formação das placas de martensita.

Se todos os embriões forem assumidos como tendo a mesma energia de ativação, ΔG^* , a taxa geral de transformação pode ser expressa como o produto da taxa de nucleação e da fração de volume transformada por cada evento de

nucleação. Adotando o modelo de partição de Fisher et al. [170], Raghavan e Entwisle [172] obtiveram:

$$\frac{df}{dt} = (n_i + pf^m - N_v) \cdot (1 - f^m) \cdot \nu \cdot \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \right] \cdot mq(1 - f^m)^{1+\frac{1}{m}} \quad (4.10)$$

onde ν é a frequência de vibração da rede (ou fator de frequência) encontrado para aços como sendo 10^{13} s^{-1} .

4.2.5.3 Transformação em para-equilíbrio: exemplo da ferrita de Widmanstätten

Em aços, as placas de martensita tendem a crescer extremamente rápido, tornando a nucleação o fator que controla a taxa de transformação isotérmica [144]. O crescimento das placas de martensita é limitado por contornos de grãos de austenita, placas de martensita já formadas e outras descontinuidades cristalinas, o que faz com que o tamanho inicial das placas de martensita seja determinado pelo tamanho dos grãos de austenita [170].

De maneira semelhante, a formação de ferrita de Widmanstätten também é influenciada por contornos e descontinuidades cristalinas. Contudo, o crescimento da ferrita de Widmanstätten é controlada pela difusão do carbono que é rejeitado pela ferrita e absorvida pela austenita através da interface criada.

A ferrita de Widmanstätten exibe todas as características de uma transformação displaciva, na qual apenas o carbono é particionado durante o crescimento. O deslocamento de átomos intersticiais, como o carbono, não requer alteração na cristalografia da deformação, que modifica a rede hospedeira (para-equilíbrio) [144]. A mudança na estrutura cristalina é obtida pelo deslocamento da rede substitucional e não há mudança na composição química [168]. A deformação do plano invariante ocorre em um plano de hábito com índices irracionais, o que restringe a morfologia às placas lenticulares (**Figura 4.12**) [144]. A ferrita primária nucleia-se em contornos de grãos de austenita e cresce em um grão apenas [168].

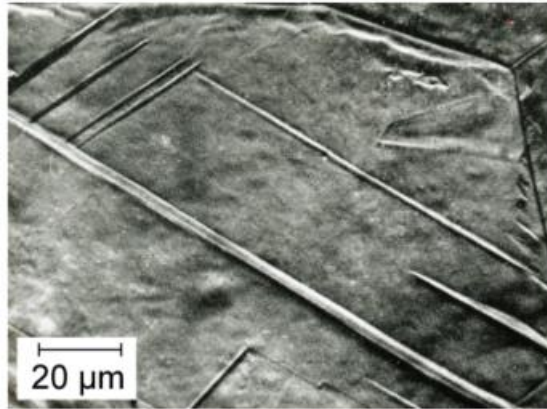


Figura 4.12: Deformação resultante da ferrita de Widmanstätten, que destaca a forma lenticular das placas [144].

A taxa de nucleação da ferrita por unidade de volume é igual à da martensita, dada por:

$$I_v \propto \nu \cdot \exp\left\{\frac{-\Delta G^*}{RT}\right\} \quad (4.11)$$

onde ν é uma frequência de vibração da rede e ΔG^* é a energia de ativação.

Após a nucleação da ferrita de Widmanstätten, o crescimento das placas se desenvolve. O mecanismo displacivo é compatível com a partição de carbono durante o crescimento, uma vez que o carbono está em solução intersticial. O mecanismo displacivo envolve uma interface deslizante, e, portanto, o fator que controla a taxa de crescimento é a difusão do carbono particionado na austenita à frente da interface [144]. Um modelo simples para o crescimento de placas pode ser derivado assumindo que o gradiente de concentração do carbono na austenita à frente da ponta da placa é constante e que a extensão do campo de difusão (z_d , na **Figura 4.14**) é aproximadamente igual ao raio na ponta da placa. À medida que a interface avança, mais carbono é particionado na austenita. Para que a concentração de carbono $x^{\gamma\alpha}$ permaneça inalterada, o carbono particionado deve ser removido por difusão a uma taxa compatível com a taxa de crescimento da placa. Esta condição para a interface móvel pode ser expressa da seguinte forma:

$$(x^{\alpha\gamma} - x^{\gamma\alpha})v_l = \frac{D^\gamma(\bar{x} - x^{\gamma\alpha})}{z_d} \quad (4.12)$$

onde v_l é a taxa de crescimento da placa e D^γ é o coeficiente de difusão do carbono na austenita. O intervalo de concentração do carbono presente na austenita vai de \bar{x} até $x_r^{\gamma\alpha}$. Ao substituir z_d pelo raio da ponta da placa, r , tem-se que:

$$v_l = f_1 \frac{D^\gamma}{r} \quad (4.13)$$

onde f_1 incorpora os termos de concentração da **equação (4.12)**. Portanto, a velocidade calculada aumenta indefinidamente à medida que o raio da ponta diminui. No entanto, isso não leva em conta o efeito da capilaridade devido à curvatura na interface em crescimento [144]. Efetivamente, a ponta em crescimento de uma placa de ferrita Widmanstätten apresenta uma curvatura, e a adição de novos átomos resulta em um aumento na área interfacial dO , que precisa ser compensado pela energia livre disponível [144]. Isso gera uma mudança relativa nas posições das curvas de energia livre, conforme mostrado na **Figura 4.13**, onde $\sigma dO/dn$ representa a energia adicional devido à nova superfície α/γ criada com a adição de um átomo à partícula de α (ferrita). Como resultado, o equilíbrio entre a ferrita e a austenita se altera, com novas composições de fase sendo indicadas pelo subscrito r para interfaces curvadas [144].

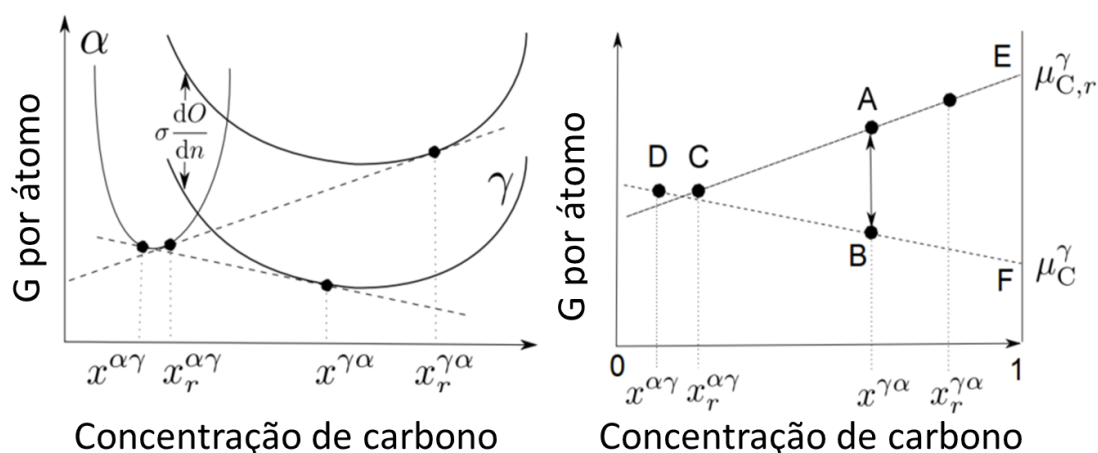


Figura 4.13: (a) $x^{\alpha\gamma}$ e $x^{\gamma\alpha}$ são as composições de equilíbrio da ferrita e da austenita, respectivamente, quando as duas fases estão conectadas por uma interface plana. O subscrito, r , identifica as composições de equilíbrio correspondentes quando a interface é curvada. (b) Uma visão ampliada. μ_C^γ é o potencial químico do carbono na austenita que está em equilíbrio com a ferrita

em uma interface plana. $\mu_{c,r}^{\gamma}$ é o potencial químico correspondente quando a interface tem um raio de curvatura r . A distância $AB \simeq \sigma(dO/dn)$ [144].

A força motriz consumida pela capilaridade será proporcional a r^{-1} . Se o raio da ponta se tornar um valor crítico r_c , então toda a força motriz disponível é dissipada na criação de uma nova interface, de modo que a velocidade de crescimento se torna zero. Assim, a razão entre a força motriz consumida pela correção da capilaridade e a força motriz total disponível é simplesmente r_c/r , resultando na **equação (4.14)**:

$$v_l = \frac{f_1 D^{\gamma}}{r} \left(1 - \frac{r_c}{r}\right) \quad (4.14)$$

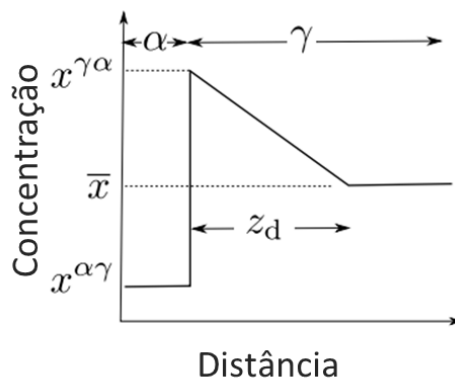


Figura 4.14: Gradiente de concentração do carbono na austenita à frente da ponta da placa ao longo da distância z_d , mostrando uma transição da concentração inicial de austenita $x^{\alpha\gamma}$ para uma nova concentração $x^{\gamma\alpha}$ [144].

A **equação (4.14)** expressa a velocidade em função do raio da ponta da placa, conforme ilustrado na **Figura 4.15**. Sem considerar os efeitos da capilaridade, a velocidade aumenta indefinidamente à medida que o raio da ponta da placa diminui, uma vez que a distância de difusão também diminui proporcionalmente. Se a capilaridade for levada em consideração, a velocidade passa por um máximo em $r = 2r_c$. Esta análise simples do crescimento da placa foi derivada por Zener e Hillert [173] e é baseada em uma placa de espessura constante com uma aresta hemisférica de raio r .

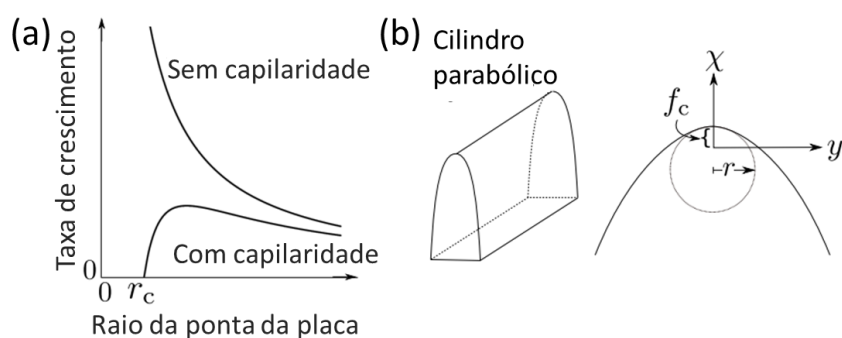


Figura 4.15: (a) A taxa de crescimento da placa em função do raio da ponta da placa. (b) Uma ilustração da forma de um cilindro parabólico, com definições do raio da ponta, r , da distância focal f_c e das coordenadas relacionadas [144].

4.3 Materiais e Métodos

4.3.1 Material

Placas de Nb de alta pureza ($> 99,8\%$, Aldrich) com $0,250 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$ de espessura foram utilizadas. O nióbio foi cortado na forma de uma plaquinha de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ para produzir os eletrodos de trabalho (ETs) na forma de placas. Antes de cada experimento, os eletrodos foram lixados com lixas de SiC com granulometrias #320, #600 e #1200.

4.3.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) permite avaliar as fases cristalinas presentes em uma amostra. As amostras foram caracterizadas por DRX, em sua condição inicial e após ensaios de hidrogenação eletroquímica em diferentes tempos. Dois difratômetros de raios-X foram utilizados neste trabalho. Um difratômetro de raios X da marca Bruker modelo D8 Advance ECO com radiação $K\alpha\text{-Cu}$, de 30 a 90° , e geometria de reflexão Bragg-Brentano $\theta\text{-}\theta$. Neste caso, as frações de fases determinadas são referentes somente as regiões próximas a superfície da amostra.

Além disso, eletrodos de Nb foram caracterizados em diferentes tempos de hidrogenação eletroquímica, a saber 1h15, 2h, 4h, 6h, 12h, 16h, 18h, 20h, 37h e 45h, em modo transmissão com geometria Debye-Scherrer, utilizando um

difratômetro Anton Paar XRDynamic 500 com radiação $K\alpha$ -Mo, na faixa de 10 a 45°, com a amostra em rotação. A análise de DRX em transmissão permite que o feixe de raios X atravessasse a amostra, possibilitando a investigação de toda a sua espessura. Isso facilita o exame detalhado da estrutura interna, capturando informações de todo o volume atravessado pelo feixe. A dimensão do feixe de raios-X sobre a amostra foi de 0,54 mm por 10 mm. Considerando que a amostra foi rotacionada durante o ensaio, pode-se considerar que praticamente toda o volume do eletrodo foi analisado. A identificação das fases e o refinamento de Rietveld foram conduzidos utilizando o software General Structure Analysis System II (GSAS-II) [124].

4.3.3 Nanoindentação

O ensaio de nanoindentação fornece, entre outros dados, a nanodureza e o módulo de elasticidade do material. A **Figura 4.16** ilustra uma curva típica de carga versus deslocamento e o padrão de deformação elástico-plástico da amostra durante e após a indentação. Durante a aplicação da carga pelo penetrador, a amostra experimenta deformações elásticas e plásticas, resultando em uma impressão de dureza que reflete o formato do penetrador. Quando o penetrador é retirado, apenas a parte elástica da deformação é recuperada, permitindo a modelagem do processo de contato com uma abordagem elástica. A **Figura 4.16** ilustra h_{max} , h_c e h_f , que representam o deslocamento no pico de carga, a profundidade de contato do penetrador sob carga e o deslocamento final após o descarregamento completo, respectivamente. A dureza é calculada dividindo a carga de indentação pela área projetada da impressão. A área máxima A é alcançada quando $h_c = h_{max}$. Esse valor é utilizado para calcular a nanodureza, H , em MPa, conforme a fórmula abaixo, onde P_{max} é a carga máxima atingida pelo nanoindentador.

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (4.15)$$

O módulo de elasticidade da amostra pode ser estimado a partir da rigidez de contato de descarga inicial, $S = dP/dh$, que corresponde à inclinação da seção inicial da curva de descarga [174].

Um índice de ductilidade, denominado parâmetro adimensional δ , pode ser avaliado a partir das medições de nanoindentação que atendem à definição física de plasticidade [175,176]:

$$\delta = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_t} = 1 - \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_t} \quad (4.16)$$

onde ε_p , ε_t e ε_e são as deformações plástica, total e elástica, respectivamente. O modelo de Johnson [175,177] fornece uma formulação analítica do parâmetro δ com base no módulo de elasticidade e na dureza de indentação para o penetrador piramidal (Berkovich).

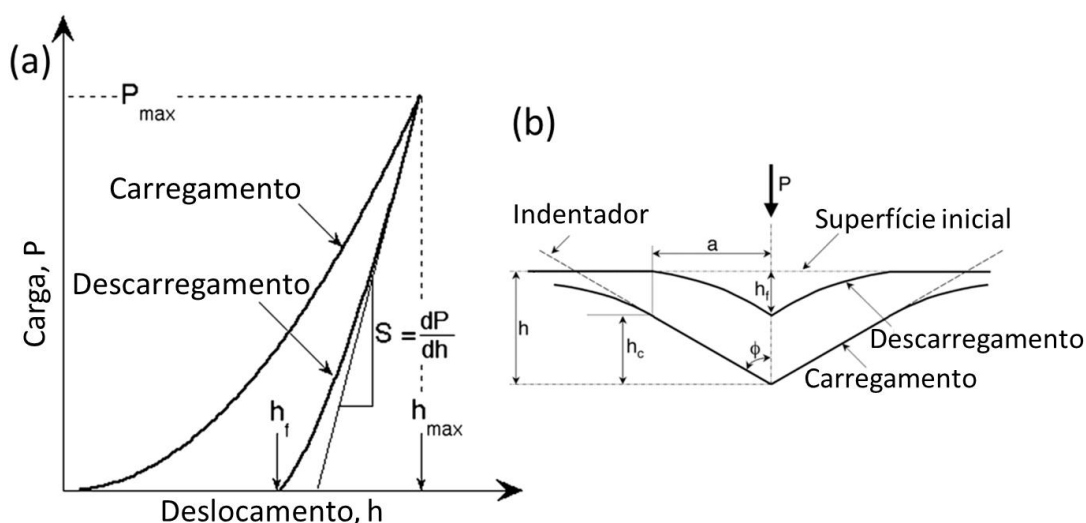


Figura 4.16: (a) Curva típica de carga-deslocamento e (b) Padrão de deformação de uma amostra durante e após a indentação [174,176,178].

O equipamento utilizado foi um Nanodurômetro Anton Paar HIIT com uma ponta do tipo Berkovich, que possui uma geometria de tetraedro de base regular, onde o lado da base é 7,52 vezes maior que a altura. Os parâmetros de configuração utilizados foram: i) carga máxima de 100 mN; ii) tempo para alcançar a carga máxima de 10 segundos; iii) tempo mantido na carga máxima de 2 segundos; e iv) $h_{max}=50 \mu\text{m}$. Foram realizadas entre 4 e 6 nanoindentações em amostras de Nb em sua condição inicial, em uma amostra contendo somente a fase β e uma amostra contendo uma mistura de fase β e δ .

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Neste estudo, o MEV da marca FEI modelo Inspect S 50, com filamento de tungstênio foi utilizado para observar a seção transversal dos eletrodos de Nb em sua condição inicial e em diferentes condições de carregamento eletroquímico, sendo uma amostra contendo uma mistura de fase α e β , uma amostra contendo somente a fase β e uma amostra contendo uma mistura de fase β e δ . A **Figura 4.17** apresenta uma fotografia das amostras embutidas em resina polimérica não condutora.



Figura 4.17: Fotografia de uma amostra embutida em resina polimérica não condutora.

As análises de MEV foram realizadas em baixo vácuo, permitindo a obtenção de imagens em amostras que foram embutidas em resinas não-condutoras. O MEV FEI Inspect S50 está equipado com um sistema de EBSD da marca Oxford que permite o mapeamento da orientação cristalográfica da superfície das amostras. Além disso, a análise por EBSD possibilita o mapeamento de fases com diferentes estruturas cristalinas e fornece informações sobre texturas cristalográficas, orientações preferenciais, tamanho de grão, subgrãos e desorientações locais em microrregiões, entre outros dados. A amostra foi inclinada a 70° , com uma distância de trabalho de 14 mm. A **Figura 4.18** mostra como a amostra está posicionado dentro do MEV com os três eixos x, y e z.

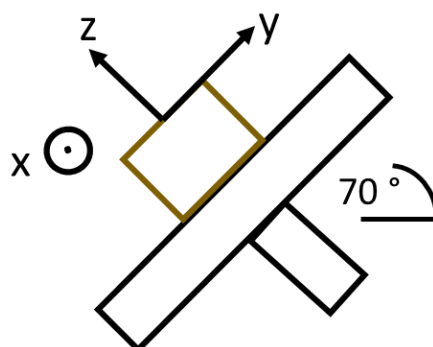


Figura 4.18: Representação esquemática da orientação da amostra em análises de EBSD.

Os dados de EBSD obtidos foram tratados com os softwares EDAX OIM Analysis™ e Atex® (do inglês, *Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction*).

4.3.5 Análise de termodesorção

O comportamento de dessorção de hidrogênio após o ensaio de carga foi avaliado por calorimetria diferencial de varredura (DSC, do Inglês *Differential Scanning Calorimetry*) e espectrometria de massa em um equipamento de QMS (do inglês, *Quadrupole Mass Spectrometer*) em um instrumento Netzsch STA 449 C. Uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foi empregada de temperatura ambiente até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras foram preparadas cortando pequenos pedaços do eletrodo, de forma a atingir um peso aproximado de 15 mg.

4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Carregamento para obtenção das fases β e δ

Os hidretos β e δ foram obtidos por carregamento eletroquímico utilizando uma carga galvanostática de -135 mA cm^{-2} em solução alcalina de 1M NaOH deaerada, conforme explicado no capítulo anterior.

Para obter apenas a fase β , o eletrodo de Nb foi deixado em seu OCP por 23 horas, o que aumentou a espessura de seus óxidos e impediu a carga completa do eletrodo. Assim, após 23 horas de carga catódica a -135 mA cm^{-2} , o eletrodo apresentou apenas a formação da fase β . Semelhantemente, o

eletrodo de Nb foi mantido em seu OCP por 23 horas, aumentando a espessura de seus óxidos, e após 16 horas de carga catódica a -135 mA cm^{-2} , apresentou uma mistura das fases α e β .

Para se obter uma amostra contendo as fases β e δ , o eletrodo de Nb foi deixado somente 1h em seu OCP, seguido de 23 horas de carga catódica a -135 mA cm^{-2} .

A **Figura 4.19a** apresenta os padrões de DRX dos diferentes eletrodos em suas diferentes condições de carga.

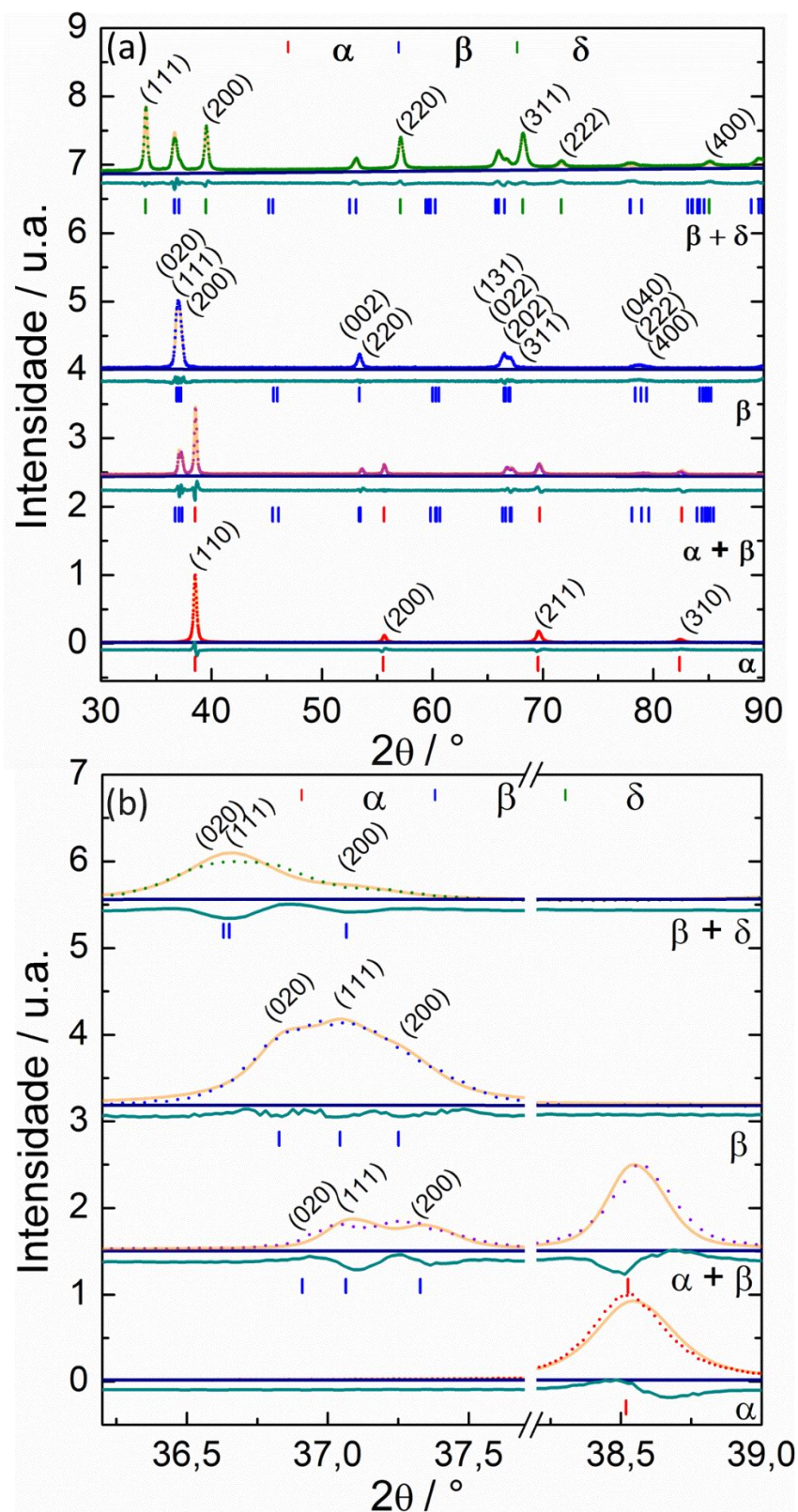


Figura 4.19: (a) Padrões de DRX medidos com radiação $K\alpha$ -Cu dos eletrodos de Nb em sua condição inicial (vermelho), contendo as fases α e β (roxa), contendo somente a fase β (azul); e contendo as fases β e δ (verde). (b)

Ampliação dos padrões de DRX entre $36,2^\circ$ e 39° , destacando as reflexões (020), (111) e (200) da estrutura ortorrômbica da fase β além do pico correspondente ao Nb (110). Os padrões calculados através do refinamento de Rietveld são representados pela linha laranja. A diferença entre os dados calculados e os experimentais é mostrada pela linha azul turquesa. As linhas abaixo das curvas representam os diferentes picos das fases α em vermelho, β em azul e δ em verde.

A **Figura 4.19b** mostra que, os picos da fase ortorrômbica estão mais largos e com mais planos de difração do que os picos da fase CCC. Além disso, observa-se que com o aumento da concentração de hidrogênio no eletrodo, os picos da fase β se deslocam para valores menores de 2θ . Isso indica um aumento nos parâmetros de rede da fase, e, portanto, um aumento do volume da fase β . A **Tabela 4.2** apresenta a fração de fases, os parâmetros de rede e o volume das fases α , β e δ em cada amostra. A partir do volume atômico de hidrogênio na fase β descrita na **seção 4.2.1** ($v_H = 2,939 \text{ \AA}^3$), é possível estimar a concentração de hidrogênio em cada fase em cada uma das amostras e, conseqüentemente, concentração total de hidrogênio em cada amostra.

Tabela 4.2: Características das amostras de Nb na superfície, incluindo frações de fases, parâmetros de rede, volumes atômicos e razões de hidrogênio em relação ao Nb.

Amostra	Fração de fases	Parâmetro de redes / \AA	Volume / at. Nb / \AA^3	H/Nb
Nb inicial	α : 100%	α : 3,3111(6)	α : 18,15	α : 0
$\alpha + \beta$	α : 62% β : 38%	α : 3,3118(7) β : a = 4,8137(7) b=4,8919(9) c = 3,4232(8)	α : 18,16 β : 20,15	α : 0,004 β : 0,68 Total: 0,26
β	β :100%	β : a = 4,8234(5) b=4,8768(4) c = 3,4287(5)	β : 20,16	β : 0,68 Total: 0,68
$\beta+\delta$	β : 42% δ : 58%	β : a = 4,8466(4) b=4,90228(8) c = 3,4827(5) δ : a = 4,5584(3)	β : 20,69 δ : 23,68	β : 0,86 δ : 2,00 Total: 1,52

Considerando o volume do átomo de hidrogênio como sendo o seu volume nas fases α e β , $v_H = 2,939 \text{ \AA}^3$, foi possível estimar as concentrações de hidrogênio (H/Nb) nestas fases, conforme apresentado na **Tabela 4.2**. Pode-se verificar que quando a fase α e β coexistem, a concentração de hidrogênio na fase β é de $H/Nb = 0,68$, e quando a fase β e δ coexistem, a concentração de hidrogênio na fase β é de $H/Nb = 0,86$, valores consistentes com os experimentalmente determinados nos diagramas PCT apresentados na **Figura 4.3**. A partir das frações de fase determinadas por DRX (vale ressaltar que estes valores representam somente as regiões próximas da superfície do eletrodo), também foi possível estimar as concentrações de hidrogênio nestas regiões (**Tabela 4.2**).

A **Figura 4.20** mostra as fotos dos eletrodos inicial, com as fases α e β , somente com a fase β , e com as fases β e δ . Os eletrodos são predominantemente pretos devido à presença dos hidretos e exibem fissuras. Fissuras maiores são observadas no eletrodo contendo a fase δ .

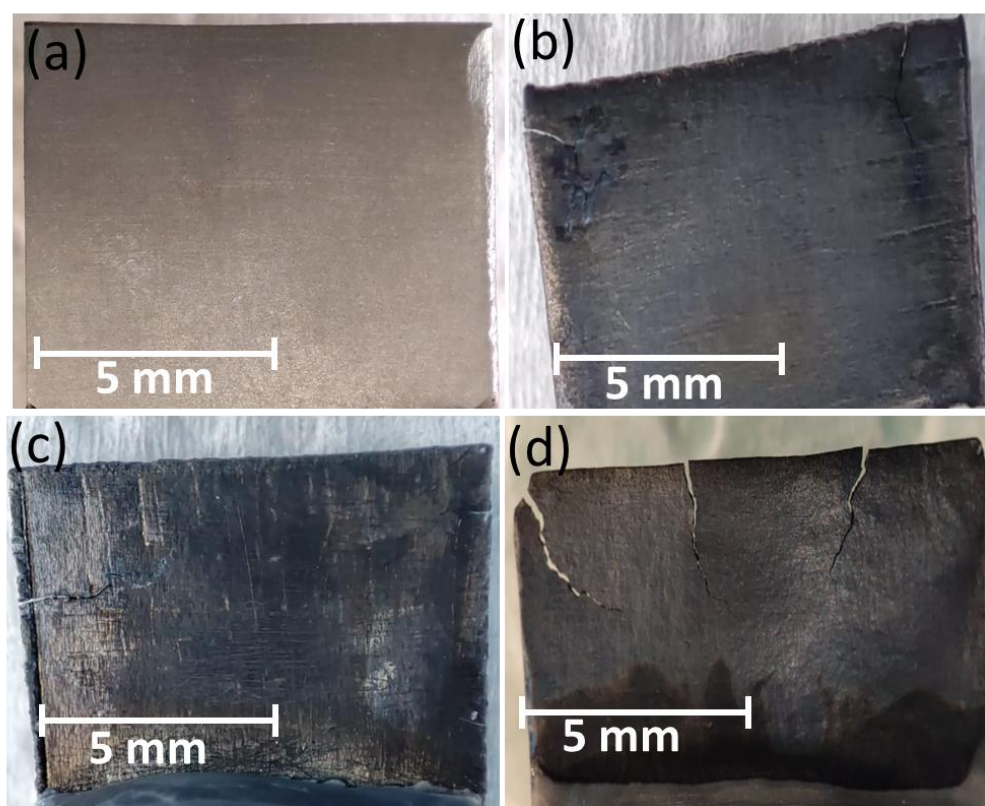


Figura 4.20: (a) Foto do eletrodo do Nb inicial (b) Foto do eletrodo com a presença das duas fases α e β . (c) Foto do eletrodo de Nb após a carga contendo

apenas fase β . **(d)** Foto do eletrodo de Nb após a carga contendo ambos os hidretos: β e δ .

Após as cargas eletroquímicas, foram realizados ensaios de nanodureza para confirmar a presença dos hidretos em toda seção da amostra e avaliar seus efeitos nas propriedades mecânicas do eletrodo. Os resultados são apresentados na **Figura 4.21**, mostrando a relação entre a força aplicada (em mN) e o deslocamento (em μm). O eletrodo de Nb em sua condição inicial apresentou uma dureza 1066 ± 35 MPa. A dureza do eletrodo contendo apenas a fase β foi de 1988 ± 103 MPa, e a amostra contendo as fases β e δ apresentou uma dureza de 2760 ± 264 MPa. Como esperado, à medida que aumenta a concentração de hidrogênio e, conseqüentemente, de hidretos na amostra, a dureza do eletrodo também aumenta, aumentando também sua fragilidade.

Também foi possível medir o módulo de elasticidade reduzido destas amostras, E_r , dessas amostras. O valor do módulo reduzido do eletrodo de Nb inicial foi de $60,9 \pm 2,5$ GPa. O módulo da amostra contendo simultaneamente as fases β e δ foi de $70,8 \pm 5,7$ GPa. Era esperado um aumento no módulo devido a formação dos hidretos. Contudo, o módulo reduzido da amostra contendo somente a fase β apresentou um valor mais baixo, de apenas $35,8 \pm 1,2$ GPa. Embora este resultado não fosse esperado, já foi registrado na literatura por V.A. Melik-Shakhnaz et al. [161] que o hidreto β de Nb apresenta um efeito anelástico, que pode mascarar as medidas de módulo de elasticidade. A dispersão do módulo elástico é anormalmente alta na fase ortorrômbica β e aumenta com o teor de hidrogênio. Esse fenômeno é atribuído ao movimento de contorno de domínios, isto é, das variantes que são formadas durante a formação da fase β , sob tensões elásticas, que também é dependente da concentração de hidrogênio. A maior dispersão sugere que a resposta do material se torna mais complexa e variável devido às interações entre os átomos de hidrogênio e a estrutura da rede, conferindo ao material um comportamento pseudoelástico (também chamado de “superelástico”) semelhante ao observado em algumas ligas com memória de forma [161,179].

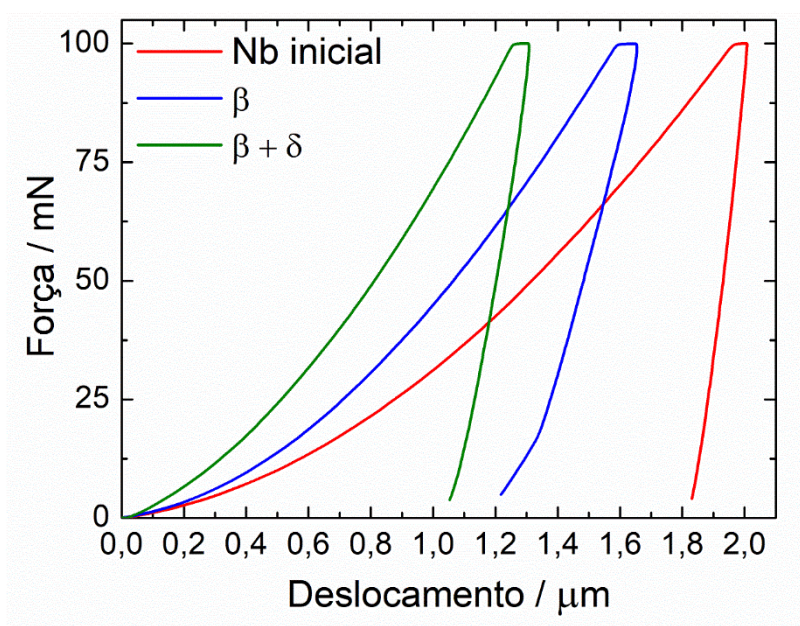


Figura 4.21: Curvas de carga-deslocamento para os eletrodos de Nb em sua condição inicial (vermelha), contendo somente a fase β (azul) e contendo as fases β e δ (verde). Essas são as curvas representativas de cada eletrodo, que foram realizadas em tréplicas, pelo menos.

4.4.2 Formação da fase β

4.4.2.1 Cinética de formação da fase β

Visando investigar a cinética de formação da fase β , diferentes eletrodos de 250 μm de espessura com altura e largura de aproximadamente 1 cm foram carregados catodicamente com uma densidade de corrente de -135 mA cm^{-2} em solução alcalina (1M NaOH) desaerada imediatamente após entrar em solução.

A **Figura 4.22** mostra as fotos dos eletrodos após os diferentes tempos de carga. Como pode ser observado, à medida que mais hidrogênio é absorvido pelo eletrodo, ocorre um aumento no número de fissuras.

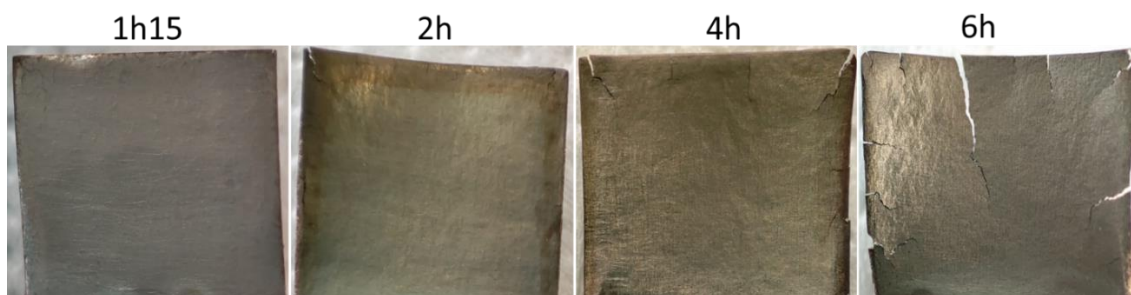


Figura 4.22: Fotos dos eletrodos após os diferentes tempos de carga: 1h15, 2h, 4h e 6h.

Após o ensaio, os eletrodos foram submetidos a ensaios de DRX em modo transmissão, com rotação do eletrodo, utilizando radiação $K\alpha$ -Mo. A **Figura 4.23** mostra os padrões de DRX para o eletrodo de Nb em sua condição inicial e para vários tempos de cargas: 1h15, 2h, 4h e 6h. Os dados de DRX foram tratados através de Refinamento de Rietveld (os refinamentos podem ser observados no **Apêndice B**) visando determinar a fração de fases em cada eletrodo. É possível observar, na **Tabela 4.3**, que após 1,15 h de carregamento, 14,9 % da fase β já foi formada. Após 2h de carregamento, esta fração aumenta para 69,4%, atingindo 84,7% em 4h. Após 6 horas de carga, é possível verificar que toda a fase já foi convertida em fase β e que 4,7 % da fase δ já foi formada. Este resultado indica que o tempo para a completa conversão do eletrodo em fase β é de aproximadamente 6h.

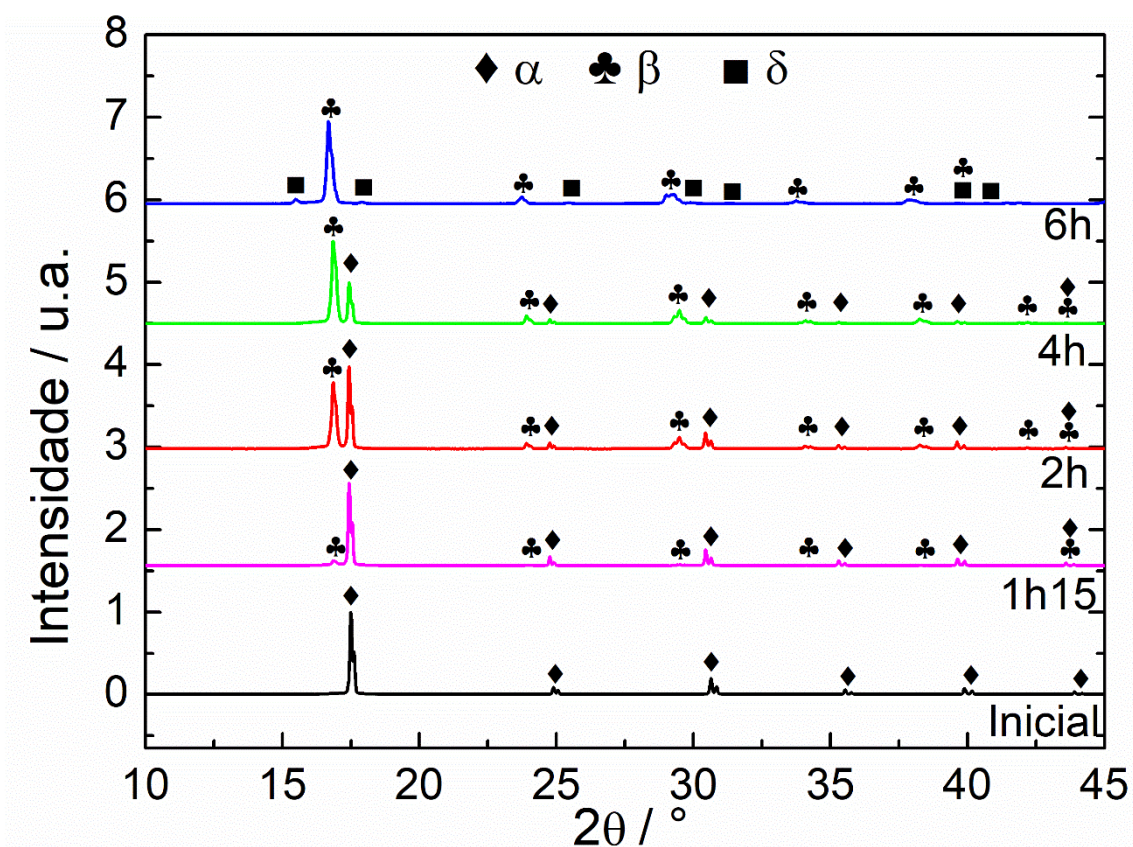


Figura 4.23: Padrões de DRX dos eletrodos de Nb em condição inicial (preto), após 1h15 de carga (magenta), após 2h de carga (vermelho), após 4h de carga (verde) e após 6h de carga (azul). Radiação $K\alpha$ -Mo, na faixa de 10 a 45°.

Tabela 4.3: Evolução das porcentagens de fases de α , β e δ ao longo do tempo de diferentes tempos de hidrogenação eletroquímica.

Carga/ h	% α	% β	% δ
1h15	85,1 %	14,9 %	0
2h	30,6 %	69,4 %	0
4h	15,3 %	84,7 %	0
6h	0	95,7 %	4,3 %

Como foi descrito na **seção 4.2.3**, a formação da fase β deve ser controlada pela difusão do hidrogênio. Desta forma, para estimar o tempo de carregamento eletroquímico que seria necessário se o processo fosse controlado apenas por difusão, o perfil de concentração de hidrogênio em uma placa de espessura de 250 μm foi calculado usando a **equação (4.3)**, isto é, o

resultado da 2ª Lei de Fick para um caso de difusão em chapa com concentração constante em ambas as superfícies e concentração inicial uniforme.

Três simulações foram realizadas (**Figura 4.24**), utilizando-se os coeficientes de difusão do H a 25 °C em (i) Nb puro ($H/Nb = 0$; $D = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$); (ii) na fase α com concentração de hidrogênio de $H/Nb = 0,07$ ($D = 5,33 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$); (iii) na fase β ($H/Nb = 0,83$; $D = 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Para todas as simulações, foi considerado as concentrações superficiais $C_s = 1,0$, máximo teor possível na fase β , e a concentração inicial $C_0 = 0$.

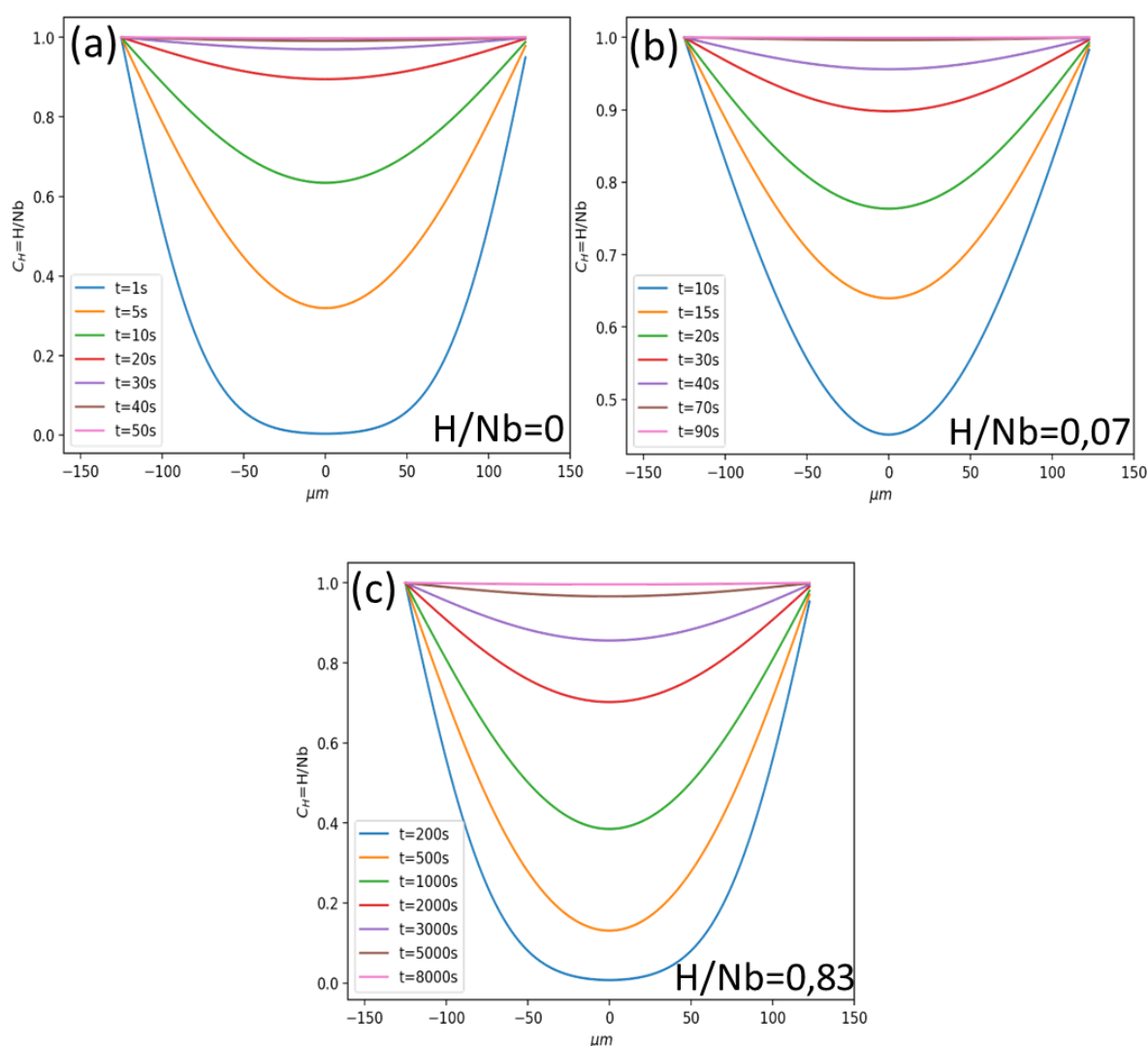


Figura 4.24: Tempo de difusão do hidrogênio entre $C_0=0$ e $C_s=1,0$ **(a)** com o coeficiente de difusão do Nb: $D=7,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, **(b)** com o coeficiente de difusão do Nb com $H/Nb = 0,07$: $D=5,33 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ **(c)** com o coeficiente de difusão do $\text{NbH}_{0,83}$: $D=4,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. O valor de $n = 50$ foi utilizado na **equação (4.3)**.

Usando o coeficiente de difusão do Nb puro, o tempo de difusão para que toda a espessura da placa atinja a composição de $H/Nb = 1$ é de apenas 50 s, o que é muito inferior ao tempo observado experimentalmente. Se o coeficiente de difusão da fase α com concentração inicial de $H/Nb = 0,07$ é empregado, o tempo de difusão para que toda a espessura da placa atinja a composição de $H/Nb = 1$ passa a ser de apenas 90 s, valor ainda muito inferior ao observado experimentalmente para a formação completa da fase β . Mesmo se o coeficiente de difusão do H na fase β for considerado, o tempo de difusão total para que todo o eletrodo atinja a composição de $H/Nb = 1$, indicando completa conversão em fase β é de apenas 8000 s, ou seja, 2,2 h, tempo ainda consideravelmente inferior ao observado experimentalmente.

Estes resultados indicam que a formação do hidreto β não é, portanto, controlado apenas por difusão, mas outros fenômenos relacionados a transformação de fases tais como nucleação e crescimento devem ter papéis importantes. Estes aspectos serão investigados nas próximas seções.

4.4.2.2 Relação de orientação entre a fase α e β

Como foi mencionado na **seção 4.2.4**, a estrutura CCC da fase α e a estrutura ortorrômbica da fase β apresentam algumas relações de orientação OR, do inglês: *Orientation Relationship*) bem definidas. Segundo T. Schober [108], a transformação de α para β possui semelhanças com a transformação de Bain, sendo considerada uma deformação pura por manter as três direções perpendiculares sem rotação, mesmo com a distorção [144].

A **Figura 4.25** mostra a transformação de uma célula unitária CCC (α) para a célula ortorrômbica (β), onde os parâmetros de rede são aproximadamente: $a_{orto} \sim a_{ccc}\sqrt{2}$, $b_{orto} \sim b_{ccc}\sqrt{2}$ e $c_{orto} \sim c_{ccc}$.

A **Figura 4.26** apresenta uma das seis possíveis variantes da OR entre as fases α e β , que é dada por:

$$(100)^\alpha \parallel (001)^\beta \text{ e } [001]^\alpha \parallel [110]^\beta$$

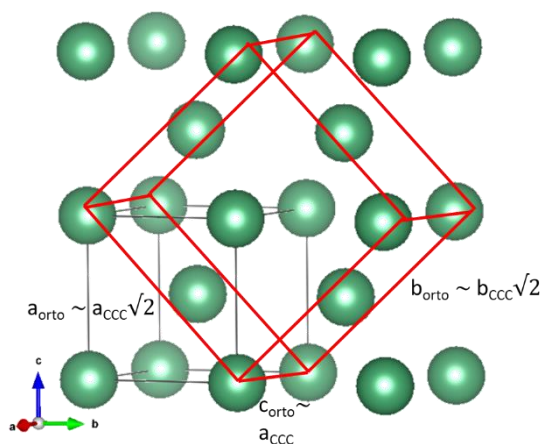


Figura 4.25: Quatro células unitária da estrutura cristalina CCC da fase α , onde observa-se a construção da estrutura cristalina ortorrômbica da fase β em vermelho.

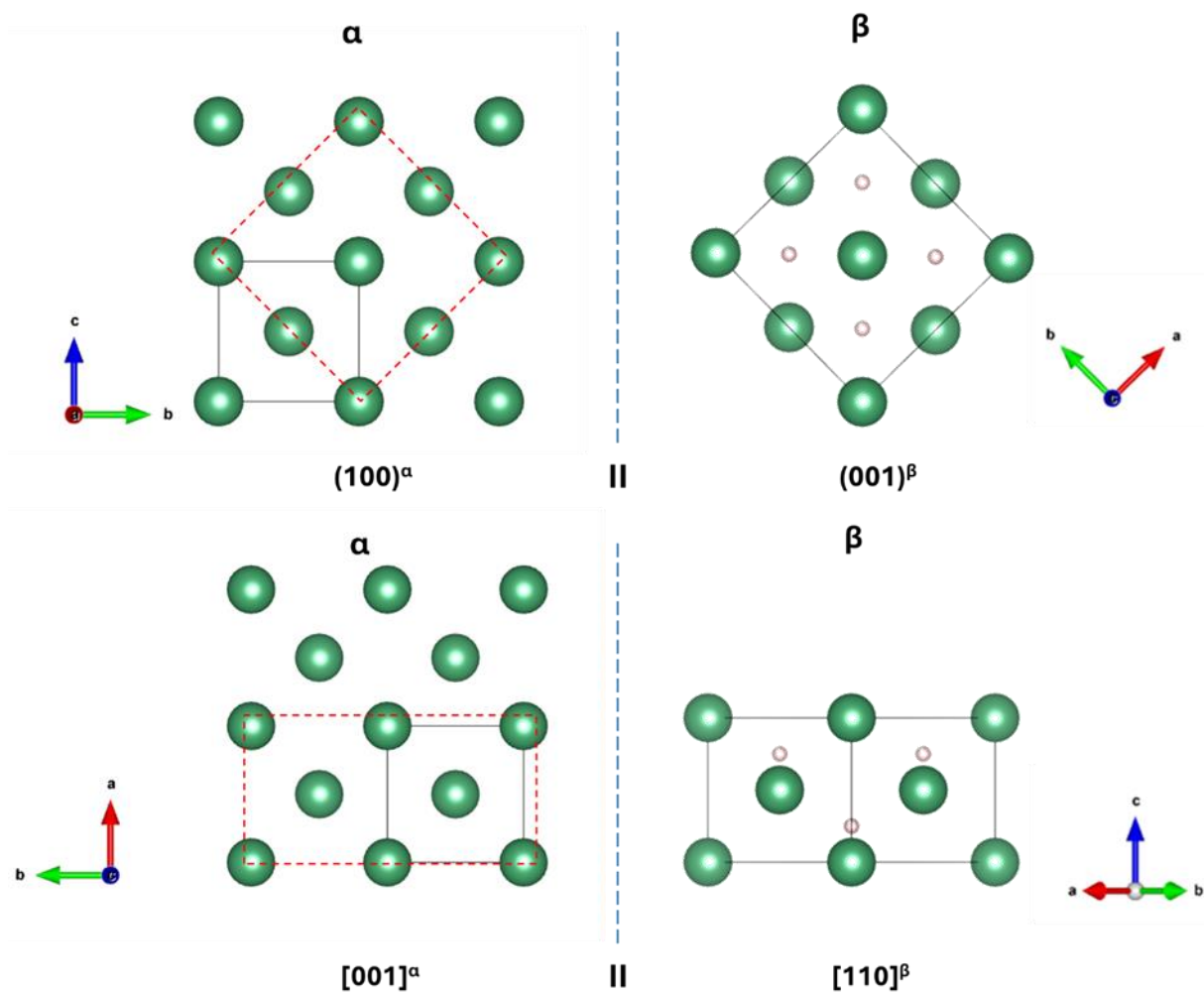


Figura 4.26: Uma variante da OR entre as fases α e β , que é dada por: $(100)^\alpha \parallel (001)^\beta$ e $[001]^\alpha \parallel [110]^\beta$.

Essa variante pode ser observada na **Figura 4.27** juntamente com a projeção estereográfica (Figura de Pólos) que representa esta OR.

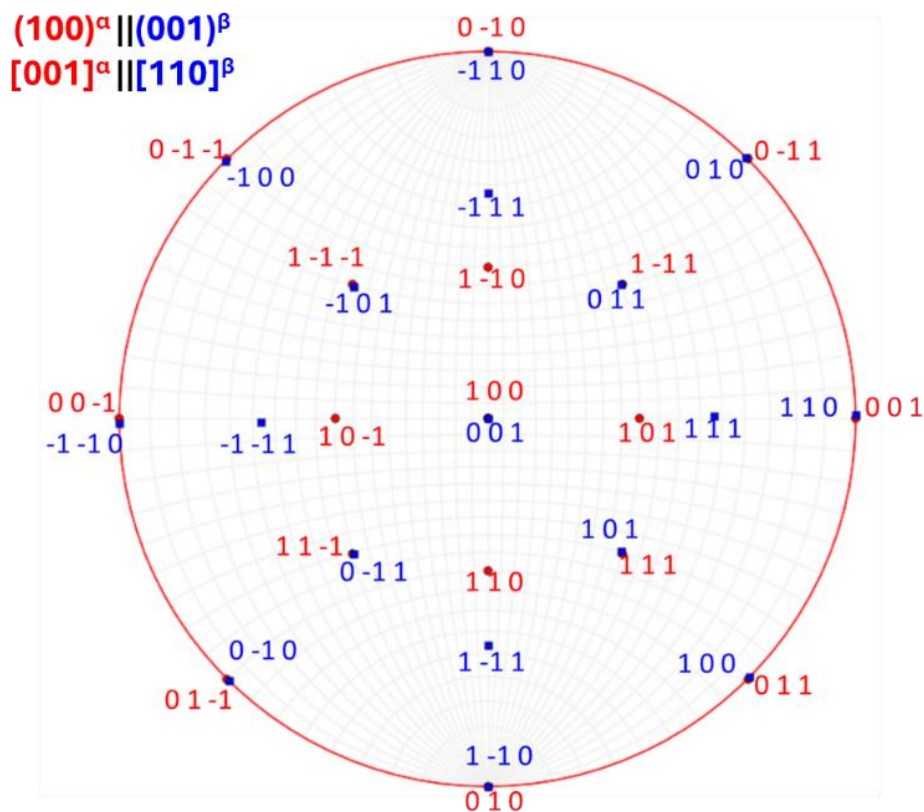


Figura 4.27: Representação da OR entre as fases α e β e sua respectiva projeção estereográfica (Figura de pólos).

A **Figura 4.28** apresenta uma representação esquemática das seis possíveis variantes entre as fases α e β . T. Schober and H. Wenzl [67] mostraram que estas seis variantes podem aparecer em domínios na microestrutura durante a formação da fase β . Segundo os autores, os planos $\{100\}$ da fase α são planos de macla para a estrutura ortorrômbica da fase β e podem ser usadas como planos de contornos de domínios coerentes, conforme ilustrado na **Figura 4.29**. V.A. Melik-Shakhnazarov et al. [161] associaram a relaxaçãoanelástica da fase β ao movimento dos contornos de domínio causados pela ação de uma tensão elástica, especialmente, pela movimentação dos contornos de macla coerente. Estes mecanismos ajudam a esclarecer o resultado inesperado do baixo valor

de módulo elástico reduzido observado nas medidas de nanoindentação para a amostra completamente transformada em fase β .

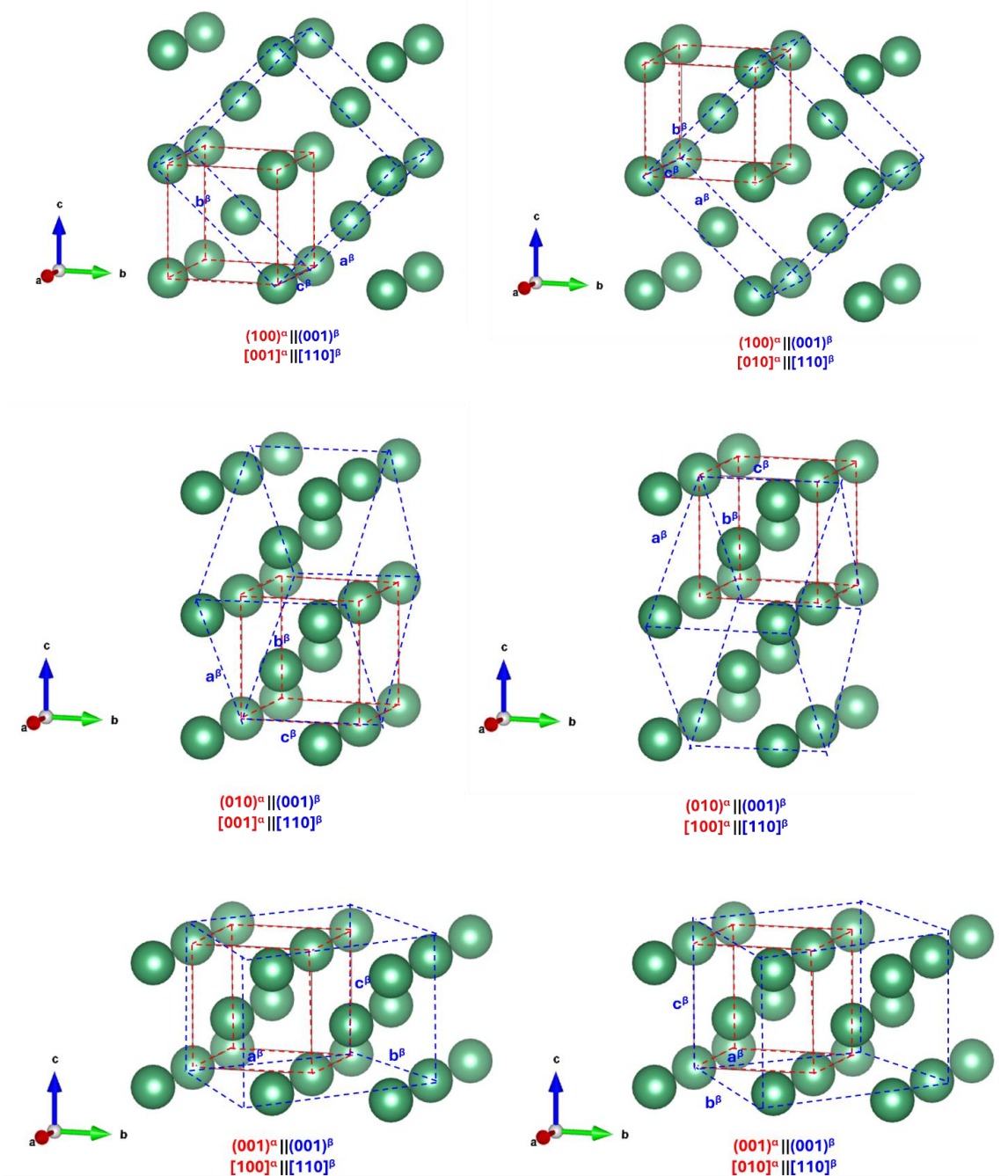


Figura 4.28: Seis possíveis variantes das OR entre as fases α e β .

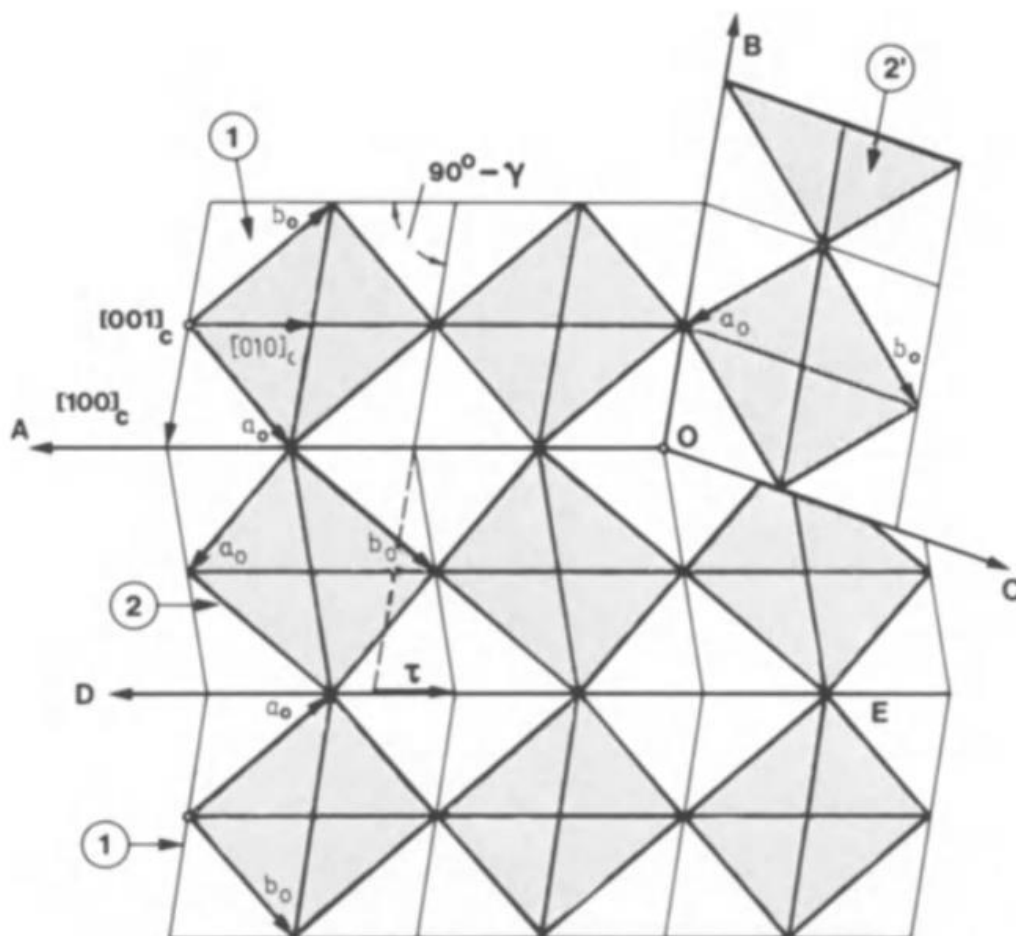


Figura 4.29: Modelo da geometria do domínio da fase β -Nb-H em $\{100\}_c$. As células unitárias ortorrômbicas definidas pelos vetores a_0 , b_0 e c_0 estão sombreadas. As fronteiras ao longo de OA e OB são fronteiras de macla coerentes e livres de discordâncias. As fronteiras do tipo OC são fronteiras incoerentes (Para maior clareza, a distorção ortorrômbica foi exagerada) [67].

A projeção estereográfica das fases α e β , na **Figura 4.27**, mostra que a orientação dos planos das duas fases é muito próxima, com diferenças de ângulos muito pequenas (entre $0,295^\circ$ e $0,654^\circ$). Estas rotações podem ser claramente observadas através da sobreposição dos cristais da fase α e fase β como apresentado na **Figura 4.30**. Ainda na **Figura 4.30**, é apresentado a simulação das linhas de Kikuchi de ambos os cristais, em mesma magnificação, para ambas as fases. Como pode ser visto, a semelhança nos padrões de Kikuchi para ambas as fases é muito grande, o que faz com que os softwares de

EBSD não consigam distinguir ambos os cristais. Por este motivo, neste trabalho, as amostras que continham a fase α e a fase β foram indexadas por EBSD considerando apenas uma estrutura CCC. Devido à pequena rotação entre os cristais da fase α e da fase β , é esperado que os contornos de baixo ângulos sejam observados, representando o contorno entre as fases. Além disso, os contornos de baixo ângulo também podem representar contornos de domínios de variantes dentro dos cristais da fase β .

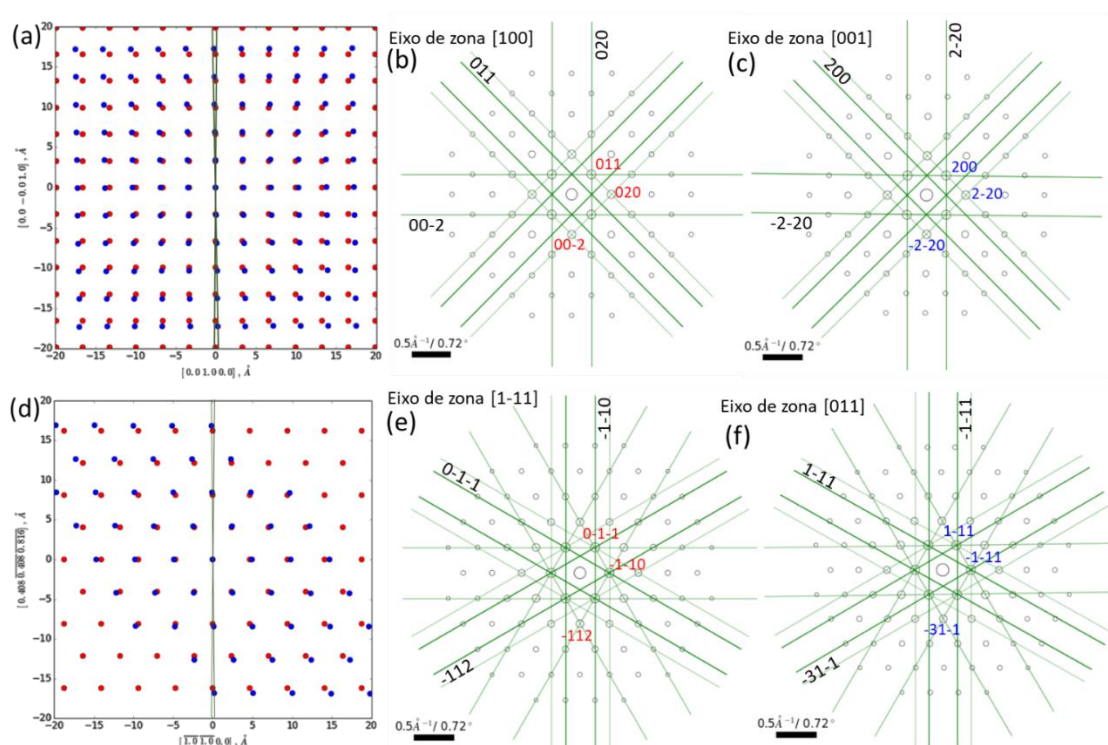


Figura 4.30: (a) Gráfico 2D dos átomos da fase α (vermelha) e β (azul) nos eixos de zona $[100]_{\alpha}$ e $[001]_{\beta}$. (b) Linhas de Kikuchi no eixo de zona $[100]_{\alpha}$ da fase α . (c) Linhas de Kikuchi no eixo de zona $[001]_{\beta}$ da fase β . (d) Gráfico 2D dos átomos da fase α (vermelha) e β (azul) nos eixos de zona $[1-11]_{\alpha}$ e $[011]_{\beta}$. (e) Linhas de Kikuchi no eixo de zona $[1-11]_{\alpha}$ da fase α . (f) Linhas de Kikuchi no eixo de zona $[011]_{\beta}$ da fase β .

4.4.2.3 Microestrutura da fase β .

A **Figura 4.31** apresenta as imagens BSE da seção transversal do eletrodo de Nb em sua condição inicial, do eletrodo que contém as fases α e β ,

e do eletrodo que contém somente a fase β . A **Figura 4.31b** mostra que é possível identificar as regiões mais escuras como sendo as regiões que contém a fase β , devido ao contraste químico do BSE. Analisando as três microestruturas apresentadas nesta figura, é possível verificar que o tamanho dos grãos do Nb inicial não parece mudar com a introdução do hidrogênio, para formar o primeiro hidreto β .

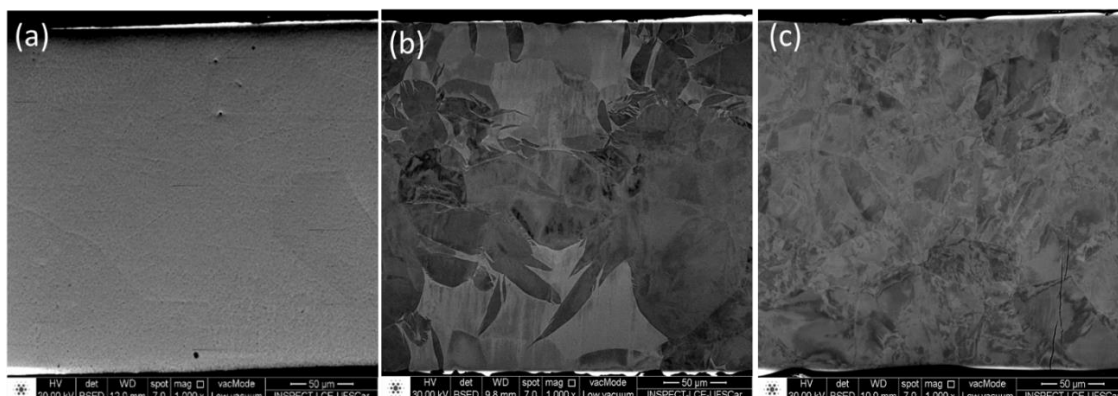


Figura 4.31: Imagens de BSE do **(a)** eletrodo de Nb na condição inicial; **(b)** do eletrodo que contém fase α e β (regiões mais pretas). **(c)** do eletrodo que contém somente a fase β .

A amostra que contém a presença simultânea das fases α e β é especialmente interessante para observar a formação inicial do hidreto β , que é representado pelas regiões mais escuras. A **Figura 4.32** apresenta diversas imagens BSE dessa amostra. Através da análise da **Figura 4.32** é possível observar que a fase β nucleia-se principalmente nos contornos de grão da fase α , como pode ser observado pelas setas vermelhas. Outra observação, que corrobora as observações de T. Schober [108] é que a fase β pode crescer na forma de placas (vide setas amarelas). Contudo, as imagens mostradas aqui, indicam que apenas poucas placas são formadas dentro de um único grão, e que estas placas podem aumentar sua espessura até que todo o grão da fase α seja convertido em fase β .

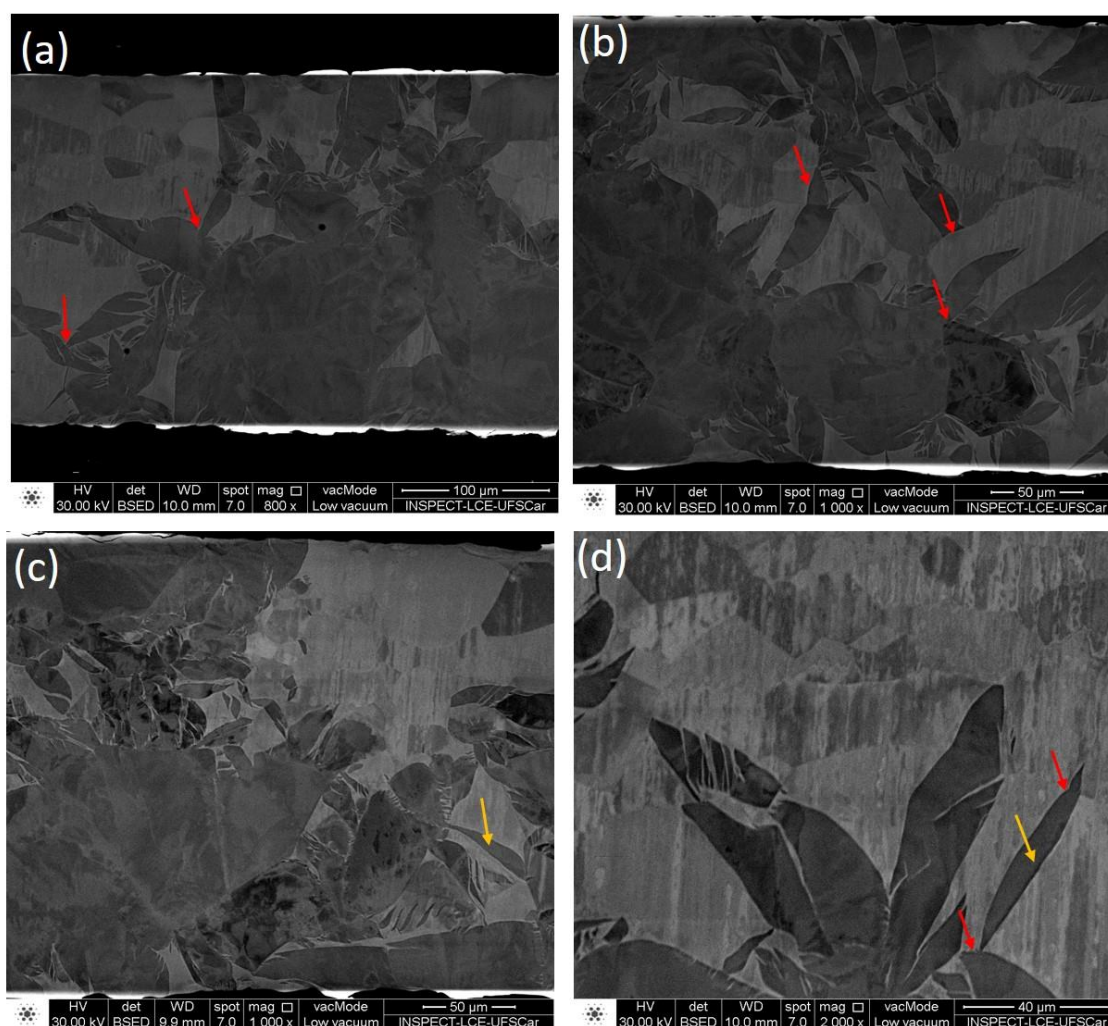


Figura 4.32: Imagens BSE da amostra contendo as fases α e β . As setas vermelhas indicam a nucleação da fase β ao longo dos contornos de grão da fase α , enquanto as amarelas destacam seu crescimento em forma de placas.

Para se obter maior precisão na caracterização dos grãos de fase α e β , mapeamentos de EBSD foram realizados nas amostras das seções transversais dos eletrodos. As **Figuras 4.33** e **4.34** apresentam os mapas de EBSD nas orientações X, Y e Z, juntamente com os mapas de contornos de grão do eletrodo de Nb em sua condição inicial e da amostra que contém 100% de fase β , respectivamente. Vale ressaltar, que ambos EBSDs foram indexados considerando apenas a estrutura CCC do Nb.

Observa-se que o Nb apresenta uma estrutura de grãos equiaxiais e contornos de grão predominantemente de altos ângulos ($>15^\circ$, azul). Em

contraste, a amostra que contém somente a fase β apresenta vários ângulos de contorno de grão, predominando os contornos de grão de baixos ângulos ($2-5^\circ$, em vermelho). Estes contornos são resultados das diferentes variantes de fase β dentro do mesmo cristal. Contudo, vale notar que os contornos de alto ângulo mantêm a estrutura original da fase α .

Para comparar essas duas amostras, a **Figura 4.35** apresenta a comparação dos grãos de Nb (fase α) e da fase β . A análise revelou uma média de tamanho de grão de $76,4 \mu\text{m}$ para a fase α e $72,8 \mu\text{m}$ para a fase β , resultado virtualmente idênticos, considerando que a região analisada é pequena. Esses resultados indicam que a introdução de hidrogênio para formar a fase β não causa uma mudança no tamanho dos grãos da fase mãe (fase α).

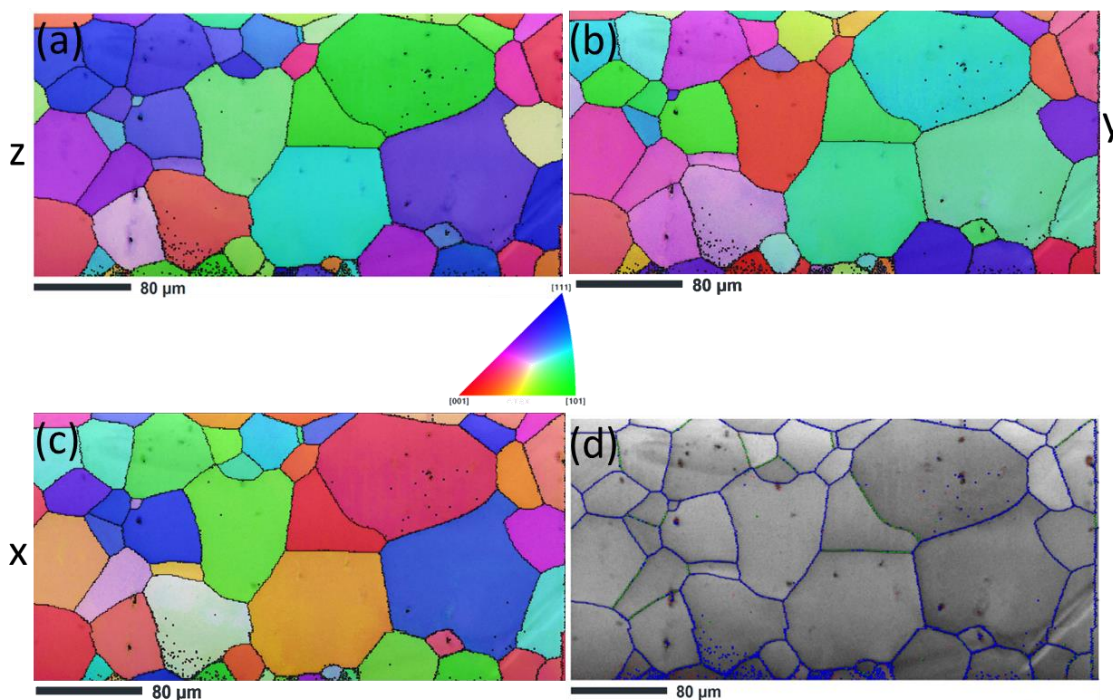


Figura 4.33: Mapas de EBSD da amostra de Nb em sua condição inicial na orientação (a) Z, (b) Y e (c) X. (d) Mapa de contornos da amostra. Os contornos de azuis estão entre 15° e 65° , os verdes variam de 5° a 15° , e os vermelhos abrangem de 2° a 5° .

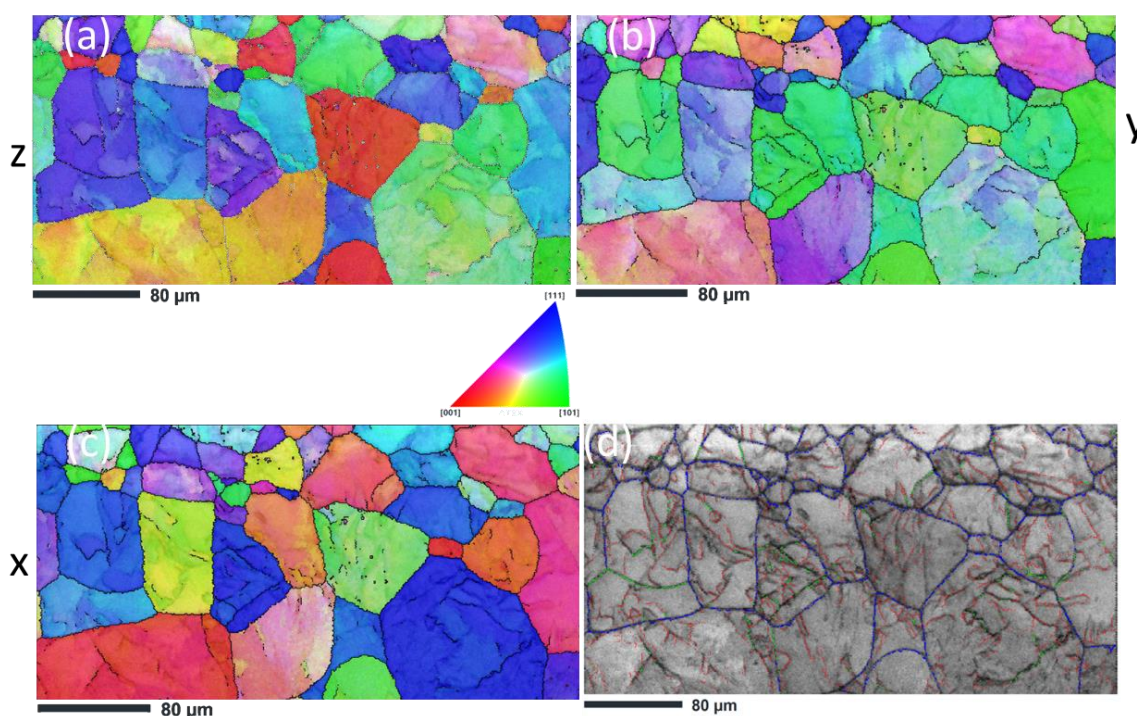


Figura 4.34: Mapas de EBSD da amostra na orientação (a) Z, (b) Y e (c) X. (d) Mapa de contornos de ângulo da amostra. Os contornos de ângulos azuis estão entre 15° e 65° , os verdes variam de 5° a 15° , e os vermelhos abrangem de 2° a 5° .

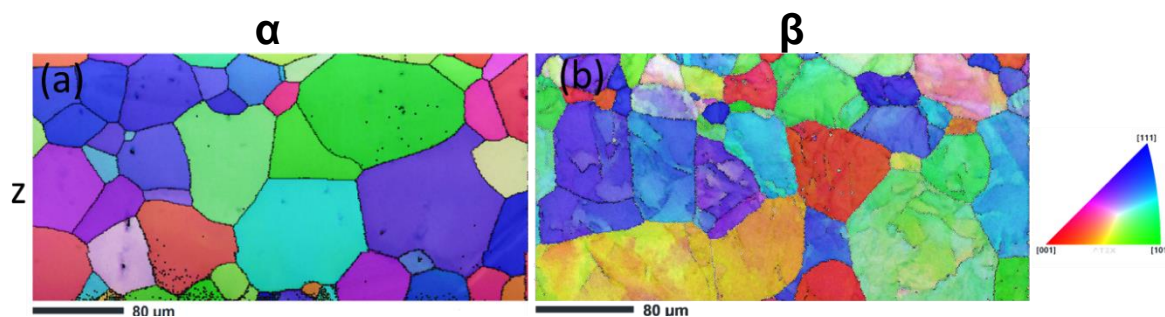


Figura 4.35: Mapas de EBSD na orientação Z das amostras (a) Nb inicial e (b) amostra com 100% da fase β .

A **Figura 4.36** confirma os resultados anteriores com a amostra contendo 62% de fase α e 38% de fase β . Observa-se claramente a formação de contornos de baixo ângulo dentro dos grãos, resultado da pequena rotação entre os cristais das fases α e β . À medida que aumenta a formação da fase β , a quantidade de contornos de baixo ângulo também cresce: de $< 10\%$ no Nb inicial, para 59,7% na amostra contendo fases α e β , e 70,4% na amostra completamente convertida

em fase β , como indicado na **Tabela 4.4**. Como mencionado anteriormente, os contornos de baixo ângulo são observados quando os mapas de EBSD são indexados utilizando apenas uma estrutura CCC, sendo resultado ou da interface entre os cristais da fase α e β , ou dos contornos de domínios de variantes da própria fase β .

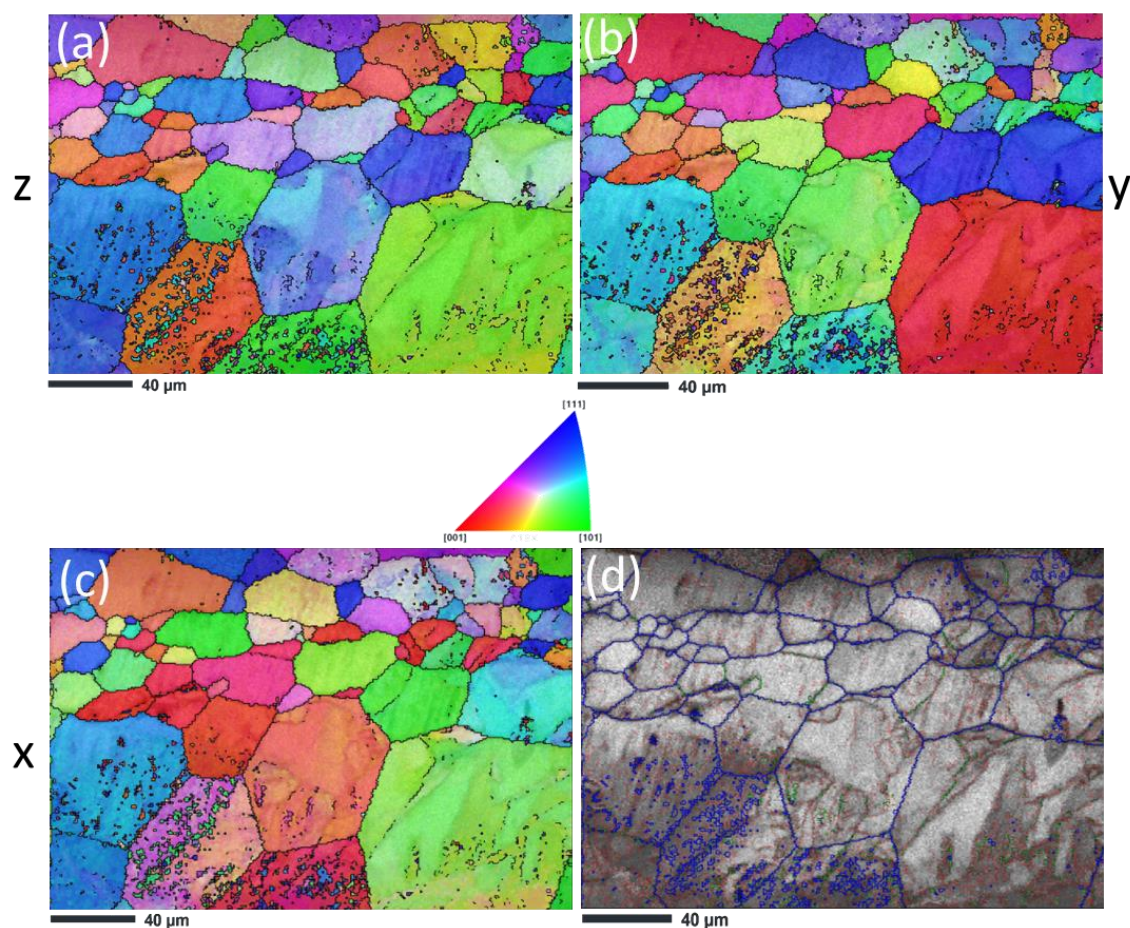


Figura 4.36: Mapas de EBSD da amostra com α e β na orientação **(a)** Z, **(b)** Y e **(c)** X. **(d)** Contorno de ângulo da amostra composto por α e β . Os contornos de ângulos azuis estão entre 15° e 65° , os verdes variam de 5° a 15° , e os vermelhos abrangem de 2° a 5° .

Tabela 4.4: Distribuição percentual dos contornos de ângulos nos diferentes eletrodos.

	Nb inicial	$\alpha + \beta$	β
2°-5°	10 %	59,7 %	70,4 %
5°-15°	9,3 %	8,0 %	8,3 %
15°-65°	80,7 %	32,4 %	21,3 %

Os resultados apresentados aqui mostram que a fase β deve nuclear nos contornos de grão da fase α . Visto que a difusão do hidrogênio na fase α é extremamente alta, podemos concluir que o tempo necessário para a formação do hidreto β é controlado pela taxa de nucleação da fase β nos contornos de grão e pela velocidade de crescimento da interface da fase β , que deve acomodar as distorções na rede cristalina causadas pela expansão da estrutura e pela formação das variantes. Estes mecanismos são os mecanismos que controlam a cinética de formação da fase β . Contudo, vale ressaltar, que o mecanismo de transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ é um mecanismo raro do ponto de vista metalúrgico, visto que é uma transformação que, de fato, se aproxima do mecanismo de Bain, no qual a expansão volumétrica ocorre somente pelo aumento dos parâmetros de rede nas três direções, resultando nas relações de orientações apresentada.

Quando a concentração máxima de hidrogênio na fase β é alcançada, o sistema começa a formar o segundo hidreto, a fase δ . A seção seguinte, tratará da formação da fase δ .

4.4.3 Formação de NbH₂

4.4.3.1 Microestrutura

Como já foi reportado na literatura [144], e observado no **Capítulo 3**, a fase δ se forma a partir da fase β na forma de placas ou lamelas com morfologia semelhante à martensita observada em aços. A **Figura 4.37a** apresenta uma imagem de MEV com sinal BSE da microestrutura da seção transversal da amostra que contém a mistura de fase β e δ , com a fase δ na forma de placas

(ou lamelas) em tonalidade mais escura. A **Figura 4.37b** mostra o mapa de fases obtido por EBSD da mesma amostra, na qual é possível observar uma fração em área de 42 % da fase β e 58% da fase δ . No entanto, no ensaio de DRX em transmissão, a fração da fase δ é significativamente menor, com 24%, enquanto a fase β atinge 76%. Isso confirma que a área selecionada no mapa de EBSD contém uma maior densidade de lamelas da fase δ .

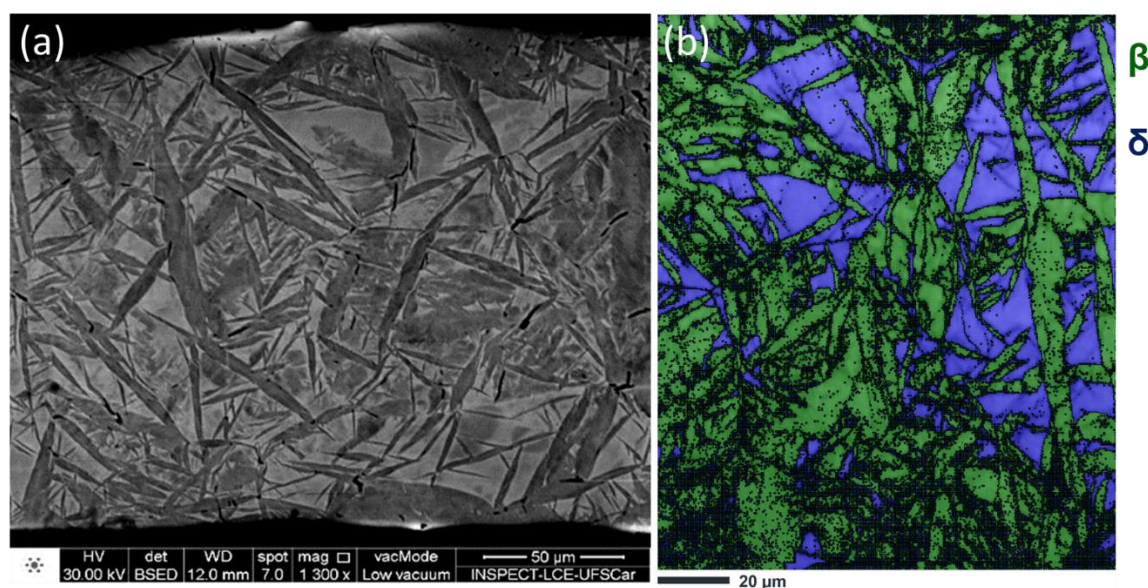


Figura 4.37: (a) Imagem BSE após hidrogenação eletroquímica em 1 M NaOH (1h em OCP, seguido de 23 horas de carga catódica a -135 mA cm^{-2}) contendo as fases β e δ . (b) Mapa de fases da mesma amostra obtidas por EBSD com 42% da fase β (azul) e 58% da fase δ (verde). A fase β foi indexada com a estrutura CCC do Nb.

Analisando a microestrutura apresentada na **Figura 4.37**, pode-se observar que as lamelas exibem uma variedade de tamanhos, sendo que as maiores possuem os comprimentos da ordem do tamanho médio dos tamanhos de grãos prévios da fase β , e as menores aparecem entre as lamelas maiores. Esta morfologia é também observada na martensita em aços, no qual as placas nucleiam-se em um contorno de grão da austenita e crescem até o contorno de grão adjacente. Com a evolução da transformação, novas placas nucleiam-se nos contornos entre a austenita e a martensita já transformada e crescem até o

contorno adjacente. Uma característica das placas de martensita é que existe uma relação diretamente proporcional entre o comprimento e a espessura das placas de martensitas.

Através da análise da imagem da microestrutura da **Figura 4.37**, foram medidos o comprimento ℓ e a espessura e de várias placas (ou lamelas) da fase δ , como apresentado na **Figura 4.38**. Verifica-se a mesma relação diretamente proporcional entre ℓ e e , sendo que a regressão linear dos dados resulta em uma relação de $e/\ell \approx 0,07$. Esse valor é próximo aos valores relatados para a martensita: 0,05 [172] e 0,084 [170].

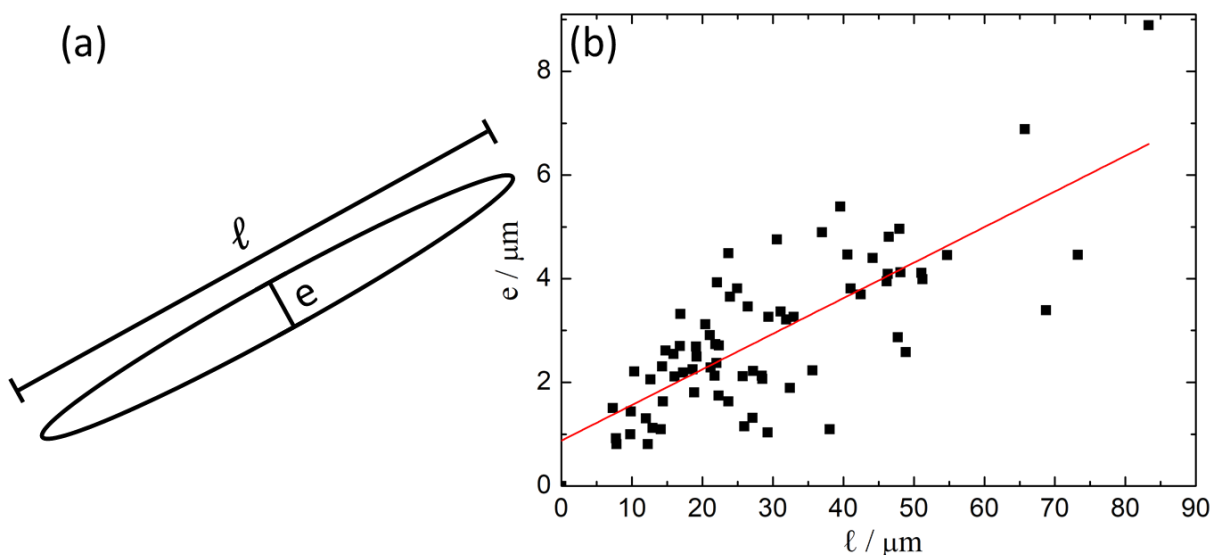


Figura 4.38: (a) Representação esquemática de uma lamela da fase δ de comprimento, ℓ , e de espessura, e . (b) Gráfico de ℓ versus e observado na microestrutura observada na **Figura 4.37**. A linha vermelha representa o ajuste linear dos dados, mostrando uma correlação direta entre ℓ e e com um coeficiente angular de $e/\ell \approx 0,07$.

4.4.3.2 Relação de orientação

A **Figura 4.39** mostra o mapa de orientações obtidos por EBSD (nas três direções X, Y e Z indicadas na **Figura 4.18**). Vale ressaltar que a indexação da fase β foi realizada utilizando a estrutura CCC, portanto, não é possível observar as diferentes variantes da fase ortorrômbica.

Porém, como a **Figura 4.39** foi obtida através da indexação de uma fase β (CCC) e uma fase δ (CFC), pode-se utilizar o software Atex[®] para fazer uma análise da relação de orientações entre as fases CCC e CFC. Para tal, é possível analisar se os contornos entre as fases β e δ possuem as relações de orientação (OR) típicas entre a martensita (α' , CCC) e a austenita (γ , CFC), sendo as possíveis OR: Bain, Kurdjumov-Sachs (KS) e Nishiyama-Wasserman (NW), conforme apresentado na **seção 4.2.5.1**. A **Figura 4.40** mostra que 49,53% dos contornos possuem OR do tipo KS e 41,85% do tipo NW. Esses resultados indicam que a relação de orientação entre a fase β (considerada CCC) e a fase δ (CFC) são similares as OR tipicamente observadas entre a martensita (CCC) e a austenita (CFC) em aços, indicando que os mecanismos de formação da fase δ é de fato similar à transformação displavisa que ocorre na martensita.

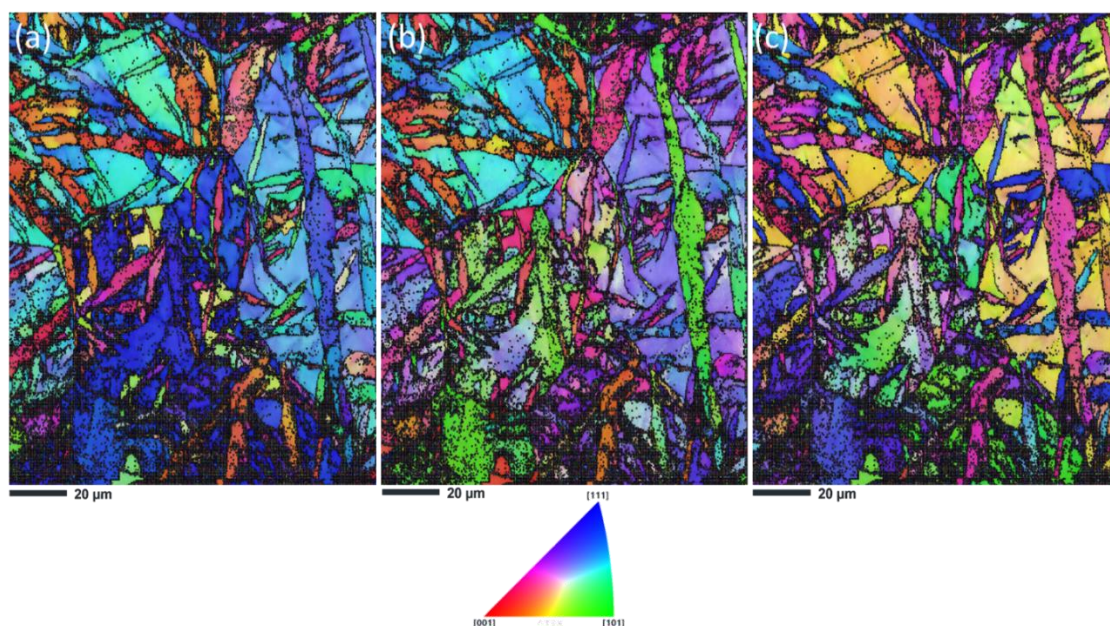


Figura 4.39: (a) Mapas de EBSD da amostra com os dois hidretos na orientação (a) Z, (b) Y e (c) X.

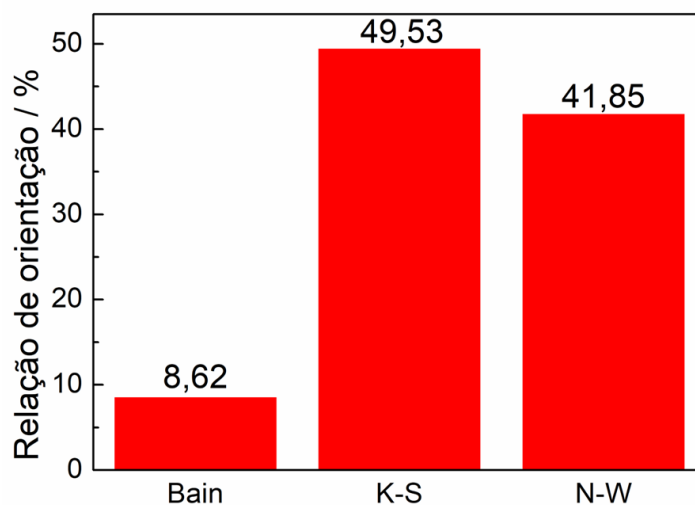


Figura 4.40: Relação de orientações de Bain, Kurdjumov-Sachs (KS) e Nishiyama-Wasserman (NW), em % entre as fases β (indexada como CCC) e δ (CFC).

Como foi relatado na seção anterior referente a formação da fase β , a diferenciação entre as fases α (CCC) e β (OBC) é difícil devido à grande proximidade das linhas de Kikuchi dessas duas fases. Contudo, sabendo a relação de orientação entre a fase CCC e a fase OBC, é possível definir qual é a relação de orientação equivalente a KS e a NW entre as fases β e δ . Considerando a variante da β que possui a seguinte OR com α :

$$(100)_\alpha \parallel (001)_\beta \text{ e } [001]_\alpha \parallel [110]_\beta$$

Através desta OR, calculou-se a Matriz de OR entre as fases α e β utilizando-se o software PTCLab [180], dada por:

$$OR = \begin{pmatrix} 0,0 & 0,7134 & 0,7076 \\ 0,0 & -0,70076 & 0,7134 \\ 1,0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

A partir desta matriz de OR, também utilizando o PTCLab, foi possível transformar as OR de KS e NW entre β -CCC e δ para β -OBC e δ .

A transformação da OR de KS entre β -CCC e δ para β -OBC e δ é dada por:

$$\begin{aligned} \{111\}_\delta \parallel \{011\}_{\beta\text{-CCC}} &\rightarrow \{111\}_\delta \parallel \{2,0609 \ 0,019 \ 0\}_{\beta\text{-OBC}} \\ \langle 10\bar{1} \rangle_\delta \parallel \langle 11\bar{1} \rangle_{\beta\text{-CCC}} &\rightarrow \langle 10\bar{1} \rangle_\delta \parallel \langle 0,009 \ -0,95 \ 0,954 \rangle_{\beta\text{-OBC}} \end{aligned}$$

Além disso, a transformação da OR de NW entre β -CCC e δ para β -OBC e δ é dada por:

$$\begin{aligned} \{111\}_{\delta} \parallel \{011\}_{\beta\text{-CCC}} &\rightarrow \{111\}_{\delta} \parallel \{2,0609 \ 0,019 \ 0\}_{\beta\text{-OBC}} \\ \langle 10\bar{1} \rangle_{\delta} \parallel \langle 10\bar{1} \rangle_{\beta\text{-CCC}} &\rightarrow \langle 10\bar{1} \rangle_{\delta} \parallel \langle -0,479 \ -0,479 \ 0,954 \rangle_{\beta\text{-OBC}} \end{aligned}$$

A **Figura 4.41** apresenta as projeções estereográficas que representam a relação entre as OR KS e NW entre β -CCC / δ e β -OBC / δ .

Os resultados apresentados aqui mostram que durante a formação da fase δ , as relações de orientação com sua fase mãe β se assemelham às relações de orientações cristalográficas tipicamente encontradas nas transformações displacivas de metais CFC que se transformam em CCC, como a transformação martensítica ou a formação da ferrita de Widmanstätten. Contudo, do ponto de vista de transformação, vale ressaltar que a transformação se dá em sentido contrário, isto é, na transformação martensítica ou na formação da ferrita Widmanstätten a fase CCC é formada a partir da fase mãe CFC. No caso da formação da fase δ durante a hidrogenação eletroquímica, a fase δ CFC é formada a partir da fase mãe β que é OBC, uma estrutura CCC distorcida.

Do ponto de vista cinético, espera-se que a fase δ se comporte de modo semelhante à ferrita de Widmanstätten uma vez que a transformação displaciva deve ocorrer ainda com a difusão do átomo intersticial — hidrogênio, no caso da fase δ — sendo, portanto, uma transformação dependente do tempo, diferente da martensita atérmica. Na próxima seção, os aspectos cinéticos da formação da fase δ será analisado.

4.4.3.3 Cinética de transformação isotérmica

4.4.3.3.1 Velocidade de crescimento

Segundo M.P. Cassidy e C.M. Wayman [181,182], os hidretos de zircônio crescem por um mecanismo de para-equilíbrio deslocável, semelhante ao da ferrita de Widmanstätten em aços. O hidreto apresenta uma cristalografia compatível com a teoria da martensita, cresce como pares de placas acomodativas, com a difusão de hidrogênio em direção ao hidreto durante o processo de crescimento.

O crescimento das placas da fase δ parece seguir um padrão semelhante ao crescimento da ferrita de Widmanstätten. Assim, as mesmas considerações utilizadas para estimar a velocidade de crescimento de uma única placa de ferrita de Widmanstätten podem ser aplicadas para descrever a velocidade de crescimento de uma placa de fase δ em uma matriz de fase β .

A **Figura 4.42** apresenta uma representação esquemática de uma placa de fase δ crescendo em uma matriz de fase β , no qual o gradiente de concentração de hidrogênio em cada fase é dado pelos extremos do platô de equilíbrio presente no diagrama PCT à temperatura ambiente apresentado na **Figura 4.3**. Considerando que a fase δ com concentração de $c_H^\delta = H/Nb \sim 2$ está em equilíbrio com a fase β com concentração de $c_H^\beta = H/Nb \sim 0,89$. Neste caso, existe uma distância de difusão, z , na ponta da placa de fase δ que deve ter um gradiente de concentração de hidrogênio.

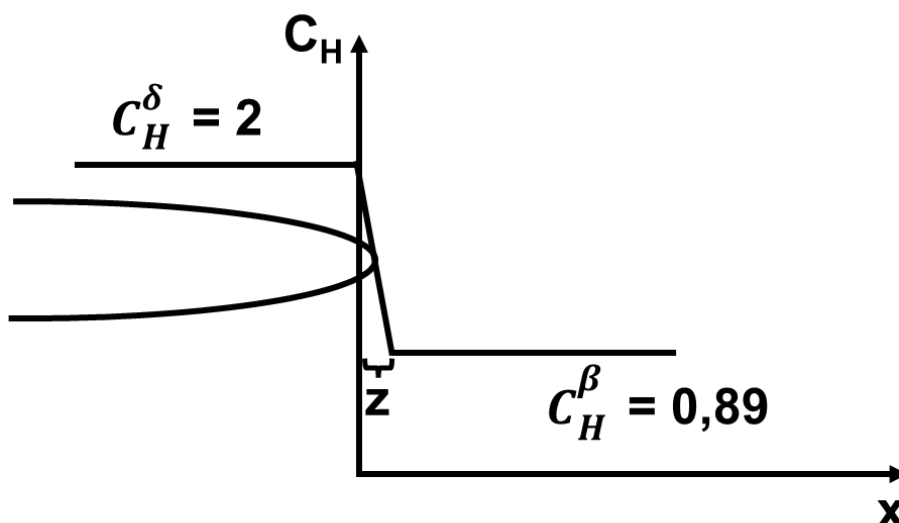


Figura 4.42: Gradiente de concentração do hidrogênio na interface durante o crescimento de uma placa de fase δ em uma matriz de fase β .

Um modelo de crescimento da placa pode ser derivado se considerarmos que o gradiente de concentração na zona de difusão em frente a ponta da placa é constante e assumindo que a zona de difusão é aproximadamente igual ao raio (r) da ponta da placa. Mais hidrogênio é absorvido pela fase δ quando a interface avança, sendo necessário que a mesma quantidade de hidrogênio difunda a partir da fase β para a região imediatamente a frente da ponta da placa. Neste caso, a taxa de crescimento da fase δ dependerá da difusão do hidrogênio pela interface através da fase β . Para que a concentração de hidrogênio na fase β (C_H^β) permaneça inalterada, é necessário que o fluxo de hidrogênio consumido pelos avanços da interface seja fornecido à fase β através da difusão do H pela própria fase β . Duante o carregamento eletroquímico, esta quantidade de hidrogênio é continuamente fornecida através da interface eletrodo/eletrólito. A condição para que a interface móvel mantenha um gradiente de concentração constante na zona de difusão é simplesmente dada por:

$$(C_H^\delta - C_H^\beta)v_l = \frac{D_H^\beta(C_H^\delta - C_H^\beta)}{z} \quad (4.17)$$

portanto,

$$v_l = \frac{D_H^\beta}{r} \quad (4.18)$$

onde v_l é a taxa de crescimento da placa, D_H^β é o coeficiente de difusão do hidrogênio na fase β e r é o raio da ponta.

Assim como no caso da ferrita de Widmanstätten, a **equação (4.18)** indica que a velocidade de crescimento da placa de fase δ tende ao infinito quando o raio da ponta tende a zero. Porém, isto pode ser corrigido pelo efeito da capilaridade devido ao raio de curvatura da interface que está crescendo. Considerando que existe um raio crítico, r_c , para abaixo do qual a força motriz é dissipada para a criação de uma nova interface de tal forma que a velocidade de crescimento da ponta vai para zero, a **equação (4.18)** pode ser corrigida se tornando a equação:

$$v_l = \frac{D_H^\beta}{r} \left(1 - \frac{r_c}{r}\right) \quad (4.19)$$

A **Figura 4.43a** apresenta o resultado da **equação (4.19)** para vários valores de r_c e considerando o valor do coeficiente de difusão da fase β à 25 °C ($D_H^\beta = 4,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Assumindo que para um dado r_c , a placa crescerá com a velocidade máxima obtida pela **equação (4.19)**, tem-se que a velocidade de crescimento da placa pode variar entre $2,3 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$ e $22,7 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$ quando o raio crítico varia de 50 nm para 500 nm, como pode ser visto na **Figura 4.43b**. Embora não conheçamos o valor exato de r_c , pode-se concluir que a velocidade de crescimento de uma placa de fase δ é muito rápido se compararmos com os tempos de experimento de hidrogenação eletroquímica. Por exemplo, se consideramos que o tamanho máximo de uma placa será da ordem de $77 \text{ } \mu\text{m}$, tamanho médio do grão da fase β observada no material deste estudo, tem-se que o tempo para que a placa cresça varia entre 3,4 s e 33,5 s, o que é muito baixo se compararmos com o tempo de experimento de carregamento eletroquímico que é da ordem de várias horas.

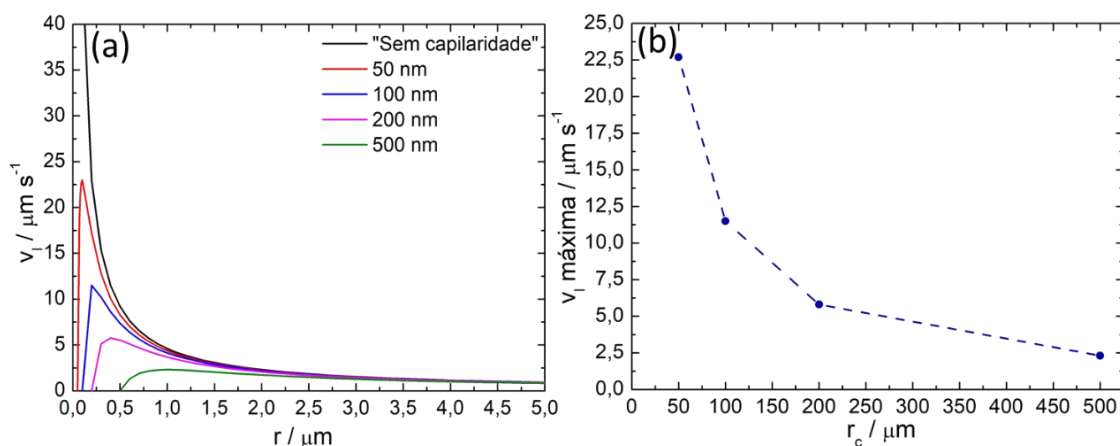


Figura 4.43: (a) Velocidade de crescimento de uma placa δ a partir da fase β em função do raio da ponta da placa sem correção e com a correção da capilaridade para diferentes raios críticos, $r_c=50, 100, 200$ e 500 nm. **(b)** Velocidade máxima de crescimento da fase de uma placa δ em função do raio crítico: $50, 100, 200$ e 500 nm.

Através dessa análise, verifica-se que, embora o crescimento das placas de fase δ a partir da fase β seja controlado pela difusão de hidrogênio na fase β , a velocidade de crescimento é bastante rápida devido ao elevado coeficiente de difusão de H nessa fase. No entanto, para calcular a fração de fase formada, é necessário também considerar a taxa de nucleação da fase δ .

4.4.3.3.2 Nucleação e fração transformada

A nucleação das placas de δ em grãos da fase β parece seguir um comportamento semelhante à nucleação da martensita isotérmica, reportado na **secção 4.2.5.2**. Assim, neste trabalho é proposto um modelo cinético para descrever a formação isotérmica da fase δ baseando-se nos modelos propostos por J.C. Fisher et al. [170] e V.Raghavan e A.R. Entwisle [172] para a transformação da martensítica isotérmica.

Vamos definir que V_0 é o volume de 1 mol de sítios de rede de fase β .

Definimos também que $q \cdot V_0$ é o volume de um único grão de fase β e que $m \cdot q \cdot V_0$ é o volume de uma placa de fase δ .

Após a formação de n placas de δ , o mol de sítios de rede é cortado em pedaços de cerca de $qV_0/(qn + 1)$.

Vamos definir V^δ como sendo o volume total de placas de δ formada. A taxa de transformação de volume de δ por placa formada no início da transformação é dada pela **equação (4.20)**:

$$\frac{dV^\delta}{dn} = \frac{mqV_0}{(qn + 1)} \quad (4.20)$$

Quando V^δ começa a aumentar, uma melhor aproximação da variação do volume de fase δ por placa formada é dada por:

$$\frac{dV^\delta}{dn} = \frac{mq(V_0 - V^\delta)}{(qn + 1)} = \frac{mqV^\beta}{(qn + 1)} \quad (4.21)$$

onde, o volume inicial de fase β (V_0) é substituído por $V_0 - V^\delta = V^\beta$, onde V^β é a fração remanescente de fase β não transformada. Podemos reescrever a **equação (4.21)** como:

$$\frac{dV^\delta}{V^\beta} = \frac{mq \cdot dn}{(qn + 1)} \quad (4.22)$$

Integrando a **equação (4.22)**, encontra-se

$$-\ln(V^\beta) = m \cdot \ln[c(qn + 1)] = m \cdot \ln(c) + m \cdot \ln(qn + 1) \quad (4.23)$$

onde c é a constante de integração. Quando $n = 0$, $V^\beta = V_0$ e, portanto:

$$-\ln V_0 = m \cdot \ln c \quad (4.24)$$

Substituindo a **equação (4.24)** na **equação (4.23)**, obtém-se:

$$-\ln(V^\beta) = -\ln V_0 + m \cdot \ln(qn + 1) \quad (4.25)$$

então,

$$\ln\left(\frac{V^\beta}{V_0}\right) = \ln(qn + 1)^{-m} \quad (4.26)$$

Logo,

$$\frac{V^\beta}{V_0} = 1 - \frac{V^\delta}{V_0} = (qn + 1)^{-m} \quad (4.27)$$

Se definirmos a fração de fase δ formada como $f^\delta = \frac{V^\delta}{V_0}$, chegamos na **equação (4.28)** que correlaciona a fração de fase δ em função do número de placas de fase δ formada:

$$1 - f^\delta = (qn + 1)^{-m} \quad (4.28)$$

O número de placas de fase δ formadas, n , corresponderá ao número de embriões potenciais que de fato se transformaram em núcleos de fase δ que cresceram e formaram uma placa de fase δ .

Se assumirmos que a taxa de nucleação da fase δ (I_δ) é similar ao da ferrita de Widmanstätten [144], sendo um processo termicamente ativado e, portanto, seguindo a equação de Arrhenius:

$$I_\delta \propto A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (4.29)$$

Onde A é constante pré-exponencial ou o fator de frequência (que possui unidade de s^{-1}), ΔG^* é a energia de ativação para o processo de nucleação, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. Como a hidrogenação eletroquímica ocorre em temperatura constante, assim como no caso da martensita isotérmica, pode-se assumir que existe uma quantidade inicial de embriões potenciais (n_i) por unidade de volume de fase β que poderão se transformar em núcleos de fase δ .

Assim, a taxa de nucleação por unidade de volume de fase β pode ser descrita pela **equação (4.30)**:

$$\frac{dn}{dt} = n_i \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad (4.30)$$

Assumindo que n_i é constante para uma dada temperatura, o número de núcleos por unidade de volume de fase β , n , é dado simplesmente por:

$$n = n_i \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \cdot t \quad (4.31)$$

Onde t é o tempo.

Se consideramos somente o volume de fase β não transformada, o número de núcleos por unidade de volume que se transformarão em fase δ será dada pela **equação (4.32)**:

$$n = n_i \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \cdot t \cdot (1 - f^\delta) \quad (4.32)$$

Podemos reescrever a **equação (4.28)** da seguinte forma:

$$n = \frac{1}{q} \left[(1 - f^\delta)^{-\frac{1}{m}} - 1 \right] \quad (4.33)$$

Substituindo a **equação (4.32)** na **equação (4.33)**, chegamos em:

$$n_i \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \cdot t \cdot (1 - f^\delta) = \frac{1}{q} \left[(1 - f^\delta)^{-\frac{1}{m}} - 1 \right] \quad (4.34)$$

Para uma temperatura constante, o termo $n_i \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)$ também é constante, de forma que a **equação (4.34)** se torna a **equação (4.35)**:

$$t = \frac{1}{C \cdot q \cdot (1 - f^\delta)} \left[(1 - f^\delta)^{-\frac{1}{m}} - 1 \right] \quad (4.35)$$

onde C é uma constante. A **equação (4.35)** correlaciona o tempo com a fração formada de δ , considerando somente o tempo para nucleação da fase δ . Esta equação seria válida se o tempo de crescimento da placa de δ fosse desprezível. No entanto, sabe-se que o crescimento da placa depende da velocidade de sua velocidade de crescimento (v_l). Se considerarmos o comprimento médio das placas de fase δ como sendo \bar{l}^δ , o tempo de crescimento (t_{cresc}) médio das placas será:

$$t_{cresc} = \frac{\bar{l}^\delta}{v_l} \quad (4.36)$$

No início da transformação, este tempo pode não ser desprezível. Desta forma, pode-se corrigir a **equação (4.35)** adicionando no lado direito da equação o tempo necessário para crescimento de uma placa. Com isso, chega-se na **equação (4.37)** que correlaciona a fração volumétrica de fase δ formada com o tempo de carregamento.

$$t = \frac{1}{C \cdot q \cdot (1 - f^\delta)} \left[(1 - f^\delta)^{-\frac{1}{m}} - 1 \right] + \frac{\bar{l}^\delta}{v_l} \quad (4.37)$$

4.4.3.3.3 Comparação do modelo com dados experimentais

Para validar o modelo cinético proposto neste projeto, vários eletrodos de Nb com espessura de 0,250 mm foram preparados e submetidos a um experimento de hidrogenação eletroquímica em solução alcalina (1M NaOH) através de controle galvanostático de (-135 mA cm⁻²) por diferentes tempos de hidrogenação. A **Figura 4.44** apresenta os padrões de DRX realizados com a radiação K α -Mo em modo de transmissão dos diferentes eletrodos para o Nb em sua condição inicial e após os diferentes tempos de hidrogenação: 6h, 12h, 16h, 18h, 20h, 37h e 45h. Como já foi apresentado, o tempo necessário para a

completa formação de fase β foi de aproximadamente 6 horas, sendo que somente após este tempo a fase δ começou a ser formada.

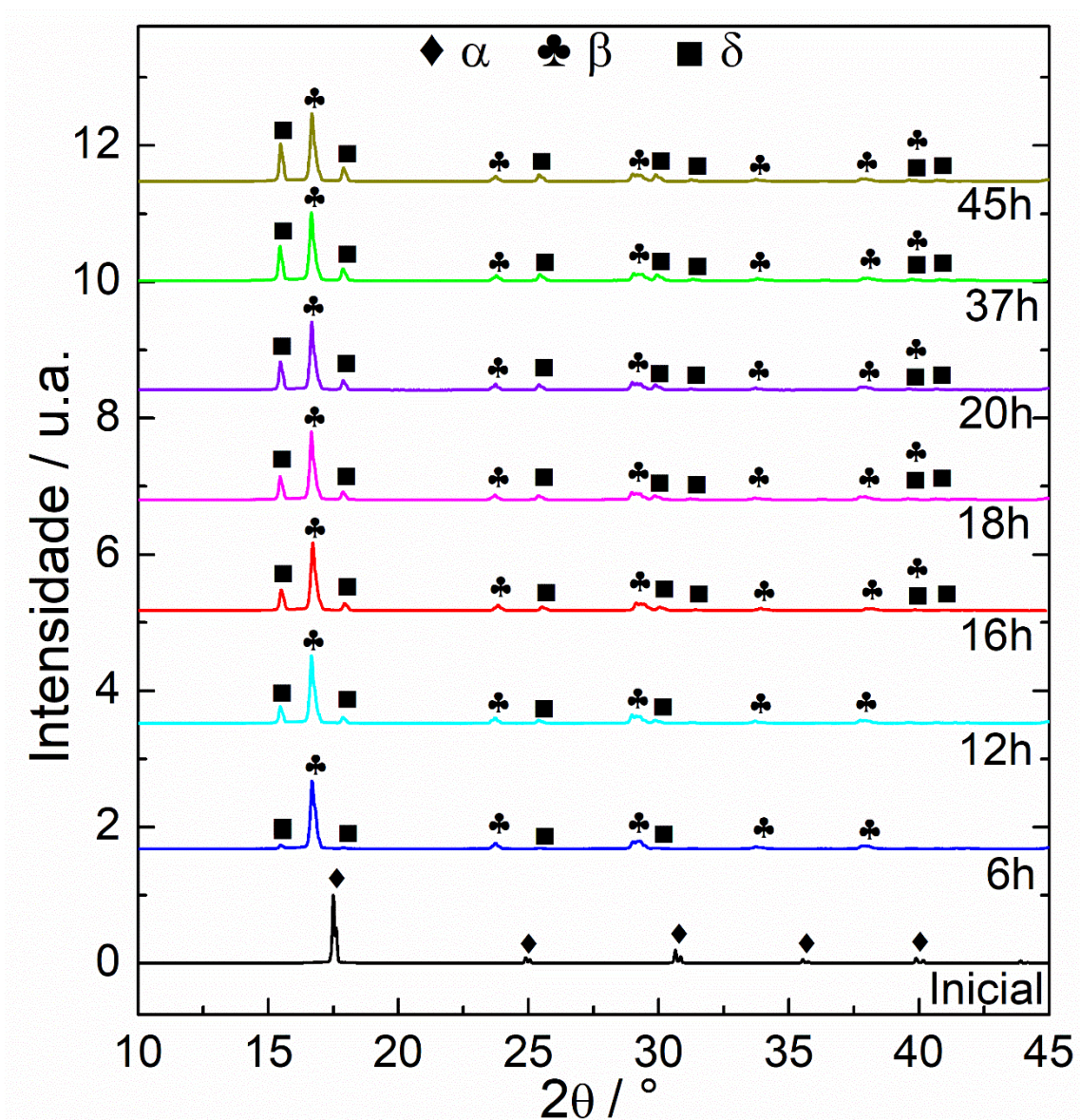


Figura 4.44: Padrões de DRX do eletrodo de Nb em sua condição inicial (preto), após 6h de carga (azul), após 12h de carga (azul cyan), após 16h de carga (vermelho), após 18h de carga (magenta), após 20h de carga (violeta), após 37h de carga (verde) e após 45h de carga (amarelo escuro). Radiação $K\alpha$ -Mo e modo de transmissão.

A **Figura 4.45** mostra as fotos dos eletrodos após os diferentes tempos de carga. Como também observado na formação da fase β , à medida que o

eletrodo absorve mais hidrogênio e a fração de fase δ aumenta, ocorre um aumento no número de fissuras.

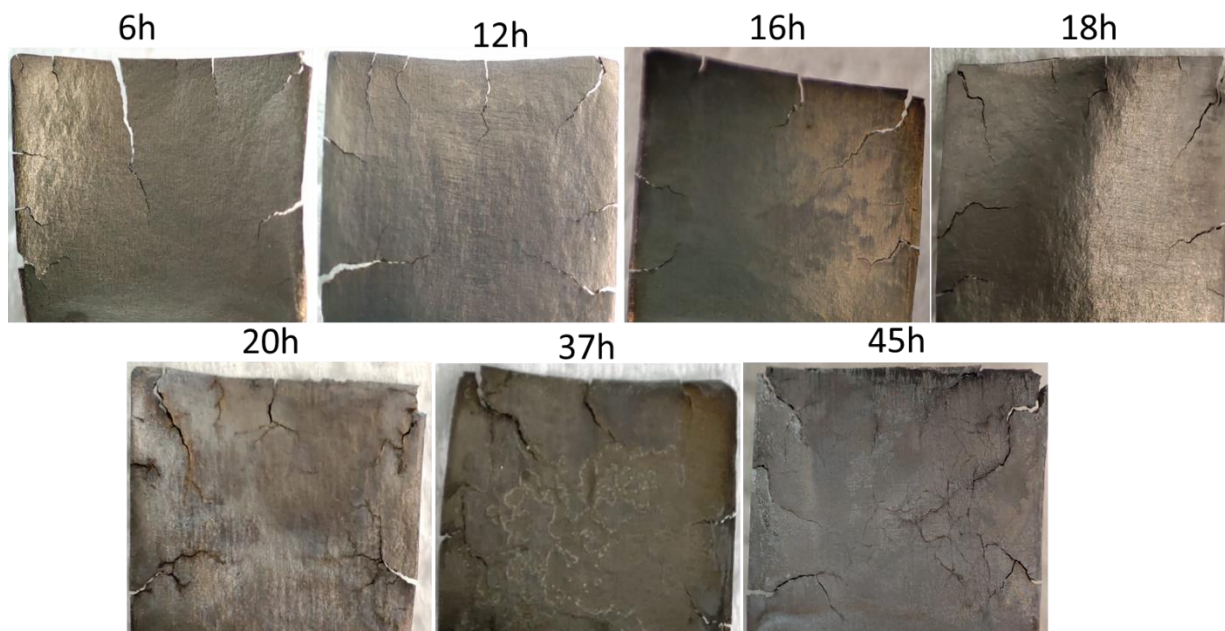


Figura 4.45: Fotos dos eletrodos após os diferentes tempos de carga: 6h, 12h, 16h, 18h, 20h, 37h e 45h.

A **Tabela 4.5** apresenta a fração de fases determinada através de refinamento de Rietveld dos padrões de DRX dos diferentes eletrodos em função de seu tempo de hidrogenação (os refinamentos podem ser observados no **Apêndice B**). Vale ressaltar que como os experimentos de DRX foram realizados no modo de transmissão e com os eletrodos sendo rotacionados, de forma a expor praticamente toda sua área sob o feixe, a fração de fases determinada está relacionada a todo o volume do eletrodo. Para comparação com o modelo cinético, deve-se considerar o tempo a partir do início da formação da fase δ . Assim, foram descontadas 6 horas, correspondentes ao tempo necessário para a completa formação da fase β .

Tabela 4.5: Evolução das frações de fase β (f^β) e δ (f^δ) em função do tempo de hidrogenação (t) e do tempo de início da formação do hidreto (t^*).

t / h	f^β	f^δ	t^* / h
6h	95,7 %	4,3 %	0

12h	86,2 %	13,8 %	6
16h	82,5 %	17,5 %	10
18h	79,9 %	20,1 %	12
20h	77,2 %	22,8 %	14
37h	72,6 %	27,4 %	31
45h	71,8 %	28,2 %	39

Voltando ao modelo cinético. Tem-se que V_0 é o volume molar da fase β que é dado por:

$$V_0 = \frac{V_\beta \text{ c.u.}}{4 \text{ átomos/c.u.}} \cdot N_A = \frac{82,75 \cdot 10^{-10}}{4} \cdot 6,0 \cdot 10^{-23} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \quad (4.38)$$

$qV_0 = V_1$ é o volume de um único grão de fase β , e, portanto:

$$q = \frac{V_1}{V_0} \quad (4.39)$$

Considerando os grãos de fase β como sendo equiaxiais e esféricos com diâmetro sendo igual ao tamanho médio de grão da fase β determinado experimentalmente (72,8 μm), tem-se que:

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi (r_\beta)^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{72,8 \cdot 10^{-6}}{2} \right)^3 = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3 \quad (4.40)$$

onde r_β é o raio do grão da fase β ;

Portanto, $q = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Adicionalmente, tem-se que $m \cdot q \cdot V_0 = V_p$ é o volume de uma única placa de fase δ . Assumindo que a morfologia da placa é a de um esferoide oblíquo (elipsoide), tem-se que

$$V_p = \frac{4}{3} \pi (r_\delta)^3 \frac{e}{l} \quad (4.41)$$

Onde r_δ é o raio esferoide oblíquo da fase δ e $\frac{e}{l}$ é a relação espessura/comprimento da placa da fase δ .

Assim, tem-se que:

$$m = \frac{V_p}{q \cdot V_0} = \frac{(r_\delta)^3}{(r_\beta)^3} \cdot \frac{e}{l}$$

No início do processo, as placas de fase δ possuem comprimento médio igual ao tamanho médio do grão da fase β , de forma que quando $f^\delta \rightarrow 0$, $r_\delta \rightarrow r_\beta$ e, portanto $m = \frac{e}{\ell} \approx 0,07$ (determinado experimentalmente, vide **Figura 4.38**).

Para determinar o tempo de crescimento (t_{cresc}) da placa, considerou-se o comprimento médio das placas de fase δ (\bar{l}^δ) sendo igual ao tamanho médio de grão da fase β , visto que este parâmetro só é importante no início do processo, quando as placas crescem de um contorno ao outro da fase β . Para a velocidade de crescimento da placa (v_l), considerou-se $3 \mu\text{m s}^{-1}$, valor obtido para um raio crítico de 500 nm.

A **Tabela 4.6**, sumariza os parâmetros utilizados para o cálculo da **equação (4.37)**. Com esses parâmetros, é possível comparar os dados experimentais com o modelo da **equação (4.37)** ajustando apenas um único parâmetro, a constante C .

Tabela 4.6: Parâmetros para cálculo da **equação (4.37)**.

q (-)	m (-)	\bar{l}^δ (μm)	v_l ($\mu\text{m s}^{-1}$)
$1,6 \cdot 10^{-8}$	0,07	72,8	3,0

A **Figura 4.46** apresenta o gráfico de fração de fase δ (f^δ) em função de t^* comparado com o resultado da **equação (4.37)** onde o parâmetro C foi ajustado para $68\,890 \text{ s}^{-1}$. Observa-se uma grande concordância entre o comportamento da evolução da fração de fase δ determinada experimentalmente e aquele calculado pelo modelo cinético proposto.

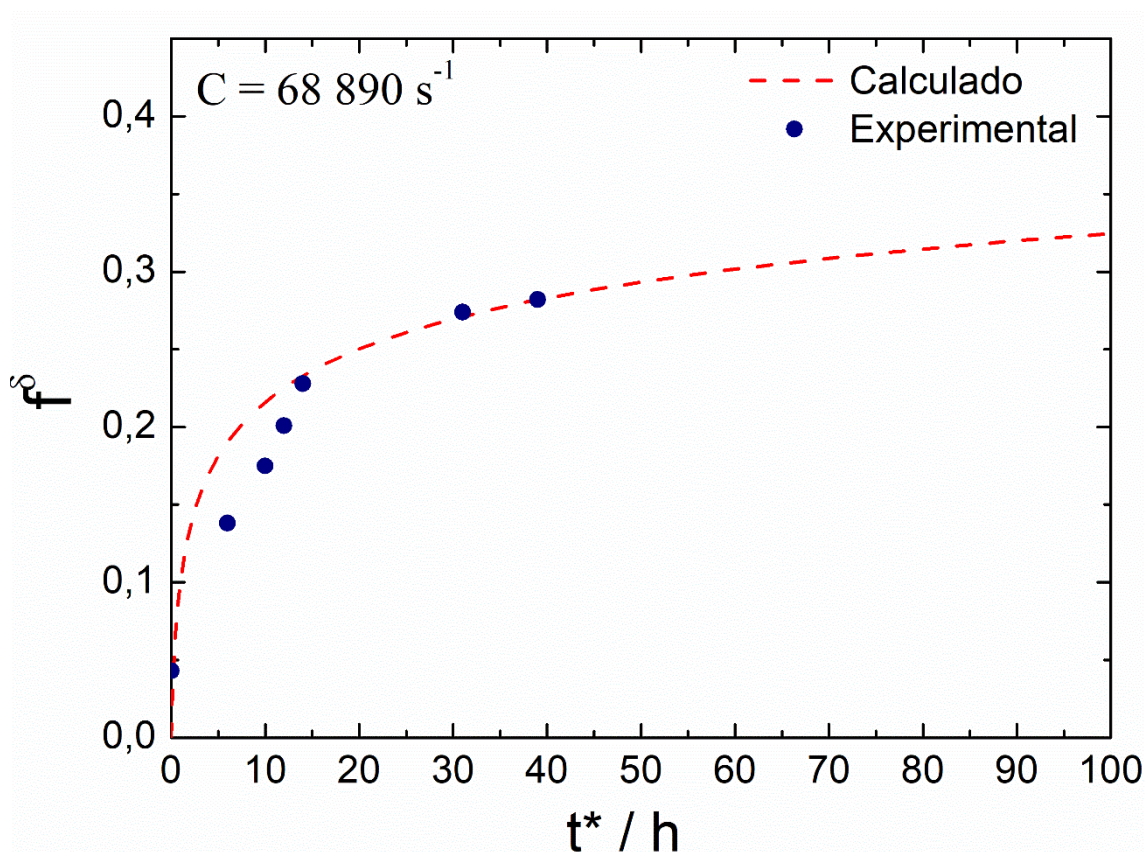


Figura 4.46: (a) Fração de fase δ em função do tempo (t^*). Valores experimentais (\bullet) e calculados ($- - -$).

Os dados experimentais, bem como o modelo cinético proposto, mostram que a fração de fase δ aumenta com o tempo, mas com uma taxa de crescimento decrescente. Nas primeiras 20 horas de ensaio, cerca de 25% de fase δ foi formada, sendo que após 40 horas observa-se apenas 27%. Este comportamento assintótico na transformação de fase δ indica que de fato a cinética de formação da fase δ é controlada pela taxa de nucleação e não pela velocidade de crescimento das placas durante a transformação displaciva em para-equilíbrio. O modelo indica que mesmo após 100 h de hidrogenação eletroquímica, apenas 33% de fase δ seria formada.

Desta forma, vale a pena analisar os parâmetros da **equação (4.37)** para compreender se seria possível acelerar o processo de formação da fase δ . Inicialmente, pode-se avaliar apenas os parâmetros estruturais (q e m) que estão basicamente relacionados com o tamanho de grão da fase β (que por sua vez

está relacionado ao tamanho de grão inicial do Nb) e com a morfologia da fase δ . Assumindo que a relação e/l da placa de martensita é independente do tamanho da placa da fase δ , único parâmetro que é influenciado pela alteração do tamanho de grão é o q . A **Figura 4.47a** apresenta como o q varia em função do tamanho de grão da fase β e a **Figura 4.47b** mostra a evolução da fração formada de fase δ para diferentes tamanhos de grão. Os resultados mostram que a redução do tamanho de grão da fase β (que é praticamente o tamanho de grão inicial do Nb) tem um impacto enorme na cinética e formação da fase δ , aumentando exponencialmente o tempo necessário para atingir a mesma fração de fase δ . Isso pode ser explicado pelo fato de que o comprimento máximo alcançável por uma placa de fase δ é justamente o tamanho do grão inicial da fase β . Como a relação e/l é constante, mesmo com a nucleação e formação de placas de δ , essas placas possuem um pequeno volume e, portanto, promovem apenas um ligeiro aumento na fração volumétrica da fase δ .

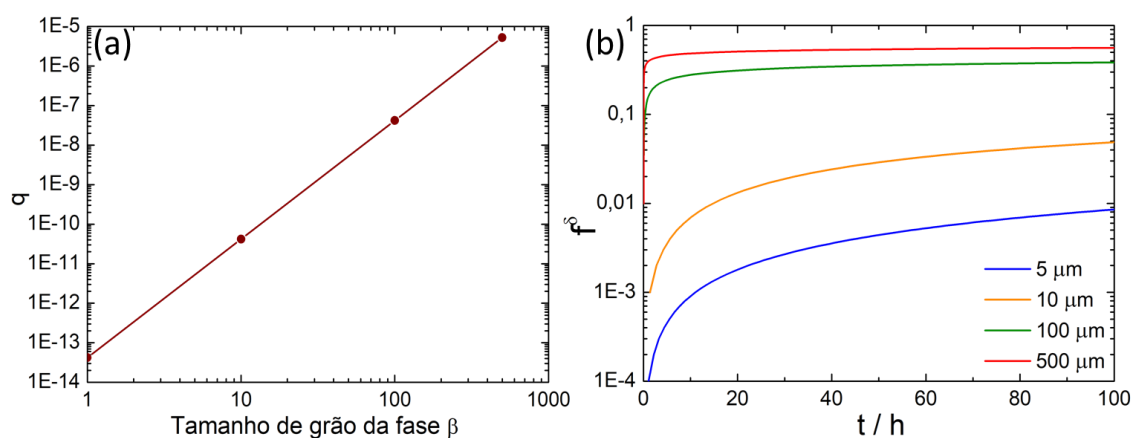


Figura 4.47: (a) q versus o tamanho de grão da fase β . (b) Cinética de formação de fase δ em função do tamanho de grão da fase β calculado usando o modelo cinético aqui previsto.

Porém, este resultado deve ser analisado cuidadosamente, pois a redução do tamanho de grão também leva a um aumento da quantidade de contornos de grão por unidade de volume da fase β , o que pode levar a um aumento no número de embriões potenciais, n_i , que levaria a um aumento na taxa de nucleação, se manifestando através do aumento do valor da constante

C. A **Figura 4.48** mostra o efeito do parâmetro C na cinética de formação da fase δ em um material com o tamanho de grão da fase β de $7 \mu\text{m}$. É possível verificar que a mesma cinética de formação da fase δ seria obtida por um material de $7 \mu\text{m}$, se o parâmetro C aumentar de três ordens de grandeza (de $7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ para $7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$). Em temperatura constante, isso significaria um aumento de 3 ordens de grandeza no número de embriões potenciais, n_i , devido à redução de uma ordem de grandeza de tamanho de grão. Este aumento acentuado no número de embriões potenciais com a redução do tamanho de grão parece exagerado. Porém, é necessário realizar experimentos de carregamento eletroquímico em eletrodos de Nb com diferentes tamanhos de grão para verificar esse fenômeno.

Vale ressaltar que outro fator presente no parâmetro C é a temperatura, que está incorporada na equação de Arrhenius. Dado o caráter exponencial da equação de Arrhenius em relação à temperatura, espera-se que a temperatura tenha um grande efeito na cinética de formação da fase δ , acelerando seu processo de formação. A realização de experimentos de hidrogenação eletroquímica de eletrodos de Nb em diferentes temperaturas permitiria a obtenção da energia de ativação para a nucleação da fase δ .

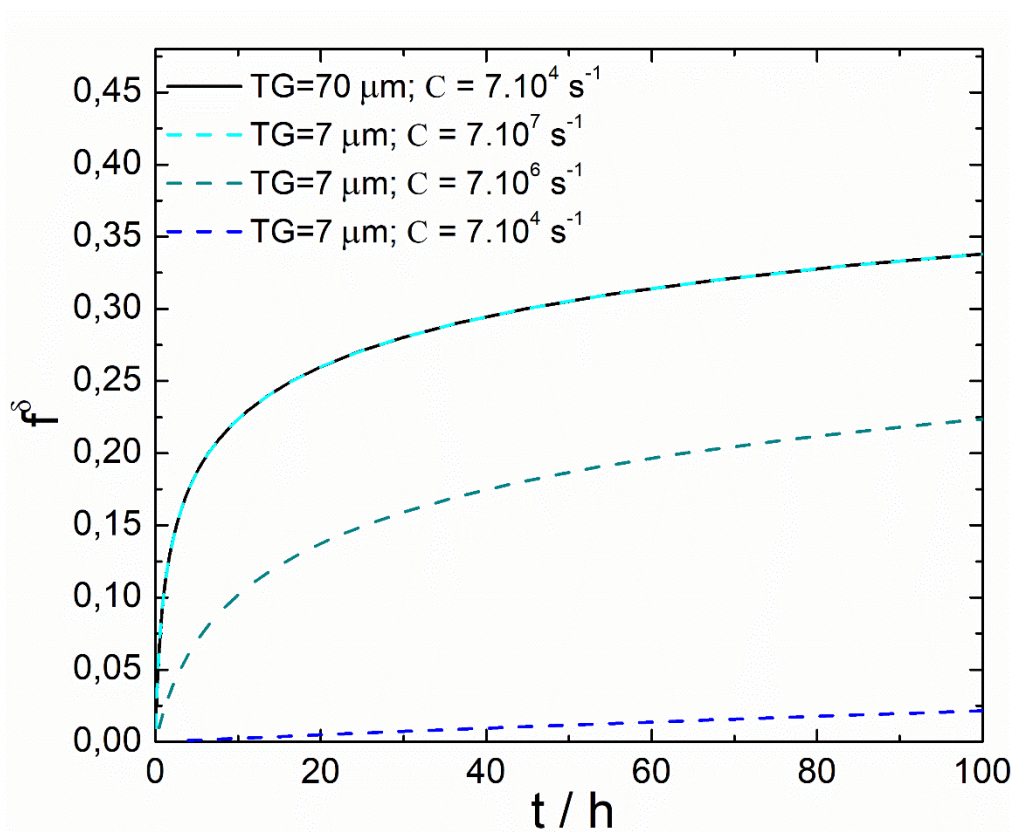


Figura 4.48: Efeito da constante C na cinética de formação da fase δ com tamanho de grão (TG) de 70 μm (linha preta) e de 7 μm (linhas tracejadas).

4.4.4 Decomposição da fase δ

Como discutido no **Capítulo 3**, não foi possível decompor os hidretos de Nb, mesmo com a aplicação de um forte potencial anódico e um elevado sobrepotencial em relação ao potencial de equilíbrio da reação de decomposição de ambos os hidretos, fases β e δ . Neste capítulo, foi possível mostrar que o mecanismo de formação dos hidretos de Nb se dão por transformações em para-equilíbrio, no qual há a difusão apenas dos átomos de hidrogênio, enquanto os átomos de Nb se movem apenas por transformações displacivas.

Ao analisar a microestrutura final da amostra contendo as fases β e δ , observa-se a formação de placas de fase δ envolvidas pela fase β . Do ponto de vista termodinâmico, a fase β é mais estável do que a fase δ , desta forma, a decomposição da fase δ deve se dar primeiro do que da fase β . Contudo, analisando a microestrutura pode-se imaginar que para uma placa de fase δ se

transformar em fase β na reação de desidrogenação, a fase δ teria que rejeitar o hidrogênio através da sua interface para a fase β . Contudo, como a fase β já está saturada de H, esta remoção de hidrogênio pela reação reversa da fase δ para a fase β não é possível. Neste sentido, dado o mecanismo de formação da fase δ , sua decomposição através da reação contrária, na mesma temperatura, se torna irreversível.

A **Figura 4.49** apresenta uma curva de análises térmica (DSC acoplado a QMS) da amostra que contém a mistura de fase β e δ , mostrando que apenas uma pequena fração de hidrogênio é liberada em baixa temperatura, possivelmente, sendo a decomposição da fase δ que se encontra na superfície da amostra. Porém, a maior dessorção de hidrogênio só dá início em temperaturas mais elevadas, em aproximadamente 450 °C, que pode indicar um mecanismo de transformação de fase reconstutivo (isto é, não displacivo), que envolve a difusão dos átomos de Nb e H, com a nucleação e crescimento das novas fases por processos difusionais de ambos os elementos. A curva de DSC apresenta dois picos endotérmicos relacionado à liberação de hidrogênio, a 468 °C e 553 °C. O primeiro pico é provavelmente referente a decomposição da fase δ em β e o segundo da fase β em fase α . Ao calcular a entalpia dos dois picos, o pico 1 (verde) apresenta uma entalpia de +30 kJ/mol de H, enquanto o pico 2 (azul) exibe uma entalpia de +50 kJ/mol de H. Esses valores estão em concordância com a literatura, que reporta -46 kJ/mol de H para a entalpia de formação do hidreto β [183] e -29 kJ/mol de H para a entalpia de formação do hidreto δ [67]. Isso confirma que o primeiro pico, corresponde a decomposição do hidreto δ , e o segundo pico, ao hidreto β .

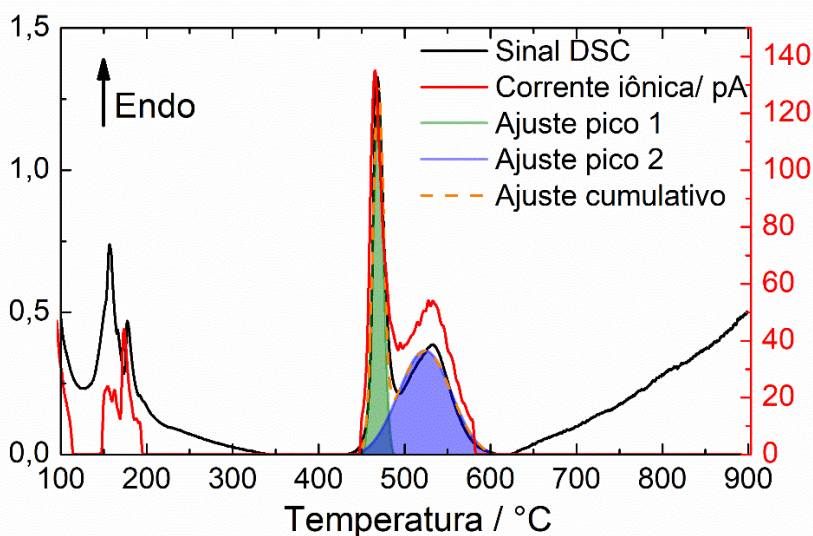


Figura 4.49: Curva DSC (linha preta) e QMS (linha vermelha) do Nb após a carga. O ajuste do pico 1 está em verde, o do pico 2 em azul, e o ajuste cumulativo em laranja tracejado.

Assim, pode-se concluir que a não decomposição dos hidretos de Nb através da rota eletroquímica também está relacionada aos mecanismos de formação dos hidretos através de transformações displacivas em para-equilíbrio, especialmente da fase δ , que não são reversíveis, sendo necessário fornecer energia térmica ao material para dar mobilidade aos átomos de Nb e promover transformações de fase reconstitutivas.

Por fim, vale a pena mencionar que o padrão de DRX em transmissão da amostra após o ensaio de DSC revela a presença de 82,9% de Nb e de 17,1% de NbO (o refinamento pode ser observado no **Apêndice B**). A formação de NbO é favorecida na faixa de temperatura de 400°C a 900°C, resultando em um aumento na espessura da camada de óxido à medida que a temperatura se eleva [184–186].

4.5 Conclusões

O nióbio (CCC) forma dois hidretos, β -NbH_{0,89} (ortorrômbico) e δ -NbH₂ (CFC), durante o carregamento eletroquímico, ambos causadores de fissuras no eletrodo. Ensaio de nanodureza confirmam a presença desses hidretos, evidenciando um aumento na dureza com o acréscimo de hidrogênio.

Inicialmente, foi investigada a formação de β , que nucleia nos contornos de grão da fase α . A alta difusão do hidrogênio na fase α indica que o tempo para a formação do hidreto β é controlado pela taxa de nucleação nos contornos de grão e pela velocidade de crescimento da interface β , que acomoda distorções na rede cristalina causadas pela expansão da estrutura e pela formação de variantes. Esses são os mecanismos que controlam a cinética de formação da fase β .

Em seguida, foi estudada a formação do segundo hidreto δ , que ocorre na forma de placas semelhantes à martensita. Este hidreto se forma por uma transformação displaciva, com nucleação semelhante à da martensita isotérmica e crescimento análogo ao da ferrita de Widmanstätten, com a difusão do hidrogênio. O tempo máximo de crescimento da fase δ é de alguns segundos, sugerindo que a taxa de nucleação, e não a velocidade de crescimento, é o fator limitante para a transformação. O modelo cinético apresenta um comportamento assintótico, demonstrando que a cinética de formação da fase δ é controlada pela taxa de nucleação. O modelo prevê que, mesmo após 100 horas de hidrogenação eletroquímica, apenas 33% da fase δ seria formada. Para acelerar a formação da fase δ , segundo o modelo cinético proposto, seria necessário aumentar o tamanho de grão da fase β (relacionado ao tamanho de grão inicial do Nb) e/ou elevar a temperatura de hidrogenação.

A microestrutura da amostra revelou placas de fase δ envoltas por fase β . Como a fase β é termodinamicamente mais estável que a δ , a decomposição da fase δ deveria ocorrer primeiro. Entretanto, para que a fase δ se transforme em fase β durante a desidrogenação, seria necessário rejeitar o hidrogênio para a fase β , o que é inviável, já que a fase β está saturada. Isso torna a decomposição da fase δ irreversível à mesma temperatura. Conclui-se que a não decomposição dos hidretos de Nb pela rota eletroquímica também está relacionada à formação de hidretos por transformações em para-equilíbrio, especialmente da fase δ , que não é reversível, sendo necessário aquecimento para permitir a mobilidade dos átomos de Nb e promover transformações reconstitutivas.

CAPÍTULO 5– DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

Esta pesquisa permitiu entender fenômenos da reação de evolução de hidrogênio (HER) através do Pd, que pode ser considerado como um sistema modelo para a investigação da hidrogenação eletroquímica e dos métodos analíticos empregados. Efetivamente, o Pd apresenta um comportamento não monotônico da resistência de transferência de carga, R_t , em baixo sobrepotencial, o que não é explicado pelo modelo cinético convencional com potencial de equilíbrio fixo. Propôs-se um conceito de potencial de equilíbrio móvel, dependente da pressão de hidrogênio na interface eletrodo/eletrólito e do potencial aplicado. Ao encontrar os valores reais de sobrepotencial η_{real} , foi possível descrever o comportamento não monotônico de R_t observado experimentalmente em baixos potenciais catódicos. Além disso, medindo R_t e ajustando η_{real} , pode-se determinar tanto a pressão parcial de hidrogênio na interface eletrodo/eletrólito quanto a concentração de hidrogênio no eletrodo se um diagrama EPCI estiver disponível. Esta nova abordagem teórica pode ser usada para compreender os fenômenos observados em experimentos de HER em baixos sobrepotenciais. A capacidade de modelar com precisão a resistência de transferência de carga e a pressão parcial de hidrogênio aprimora a compreensão dos sistemas eletroquímicos, otimizando processos como a hidrogenação eletroquímica e influenciando aplicações em células a combustível e em baterias.

Diferentemente do Pd, as impedâncias do Nb seguem o comportamento esperado com a R_t diminuindo com o aumento da densidade de corrente, porque o Nb já está em condições de sobrepotencial ($\eta < 0$). Dado que o OCP do Nb se encontra abaixo de $-1 V_{she}$, já existe um sobrepotencial suficiente para a reação de evolução de hidrogênio atingir a pressão parcial de hidrogênio máxima no eletrólito ($P_{H_2} = 1 \text{ atm}$; $E_{eq} = -0,828 V_{she}$), e, portanto, uma pressão suficiente para formar os hidretos de Nb. Porém, devido à presença de óxidos nas superfícies de Nb, as cargas devem ser feitas em sobrepotenciais maiores para estar no campo de estabilidade do Nb. Portanto, uma carga galvanostática de -135 mA cm^{-2} deve que ser aplicada (correspondente a $E \sim -1,7 V_{she}$, no domínio metálico do diagrama de Pourbaix de Nb) por 23 h. As condições de carga

definidas permitiram a formação dos dois hidretos de Nb (fase β -NbH_x e δ -NbH₂) dentro do volume dos eletrodos.

Infelizmente, o Nb apresenta um comportamento irreversível na dessorção eletroquímica, mesmo quando a descarga é realizada sob controle galvanostático a 25 mA cm⁻² (correspondente a $E \sim -0,9$ V_{she}), densidade de corrente suficiente para ter fortes sobrepotenciais positivos até cerca de 1,7 V em relação ao potencial de equilíbrio teórico da reação H₂O/OH⁻. A intensa produção de hidrogênio durante a carga leva à saturação do eletrólito com H₂, o que mascara as medições de descarga galvanostática, nas quais ocorre apenas a oxidação do hidrogênio presente na solução. Após o consumo deste hidrogênio em solução, o potencial aumenta abruptamente para valores acima de 12 V, o que torna inviável a dessorção eletroquímica dos eletrodos de Nb. Combinando as técnicas de XPS e EIS, foi possível determinar que, quando a amostra de Nb hidrogenada é submetida a ensaios de descarga galvanostática por meio da aplicação de uma corrente anódica, ocorre um aumento na espessura da camada de óxido na superfície do eletrodo, que se forma sobre os hidretos. Esse aumento na espessura da camada de óxido, quando o eletrodo é exposto a potenciais anódicos, pode criar uma barreira para a liberação do hidrogênio. No entanto, o aumento na espessura do óxido pode não ser a principal causa da natureza irreversível do processo de absorção de hidrogênio no Nb.

Contudo, a natureza irreversível do processo de absorção de hidrogênio pelo Nb, através da rota eletroquímica, também foi relacionada com o mecanismo de formação da fase δ -NbH₂, através de uma transformação displaciva. O hidrogênio na fase δ não pode retornar à fase β , saturada, impedindo sua liberação à temperatura ambiente, mesmo com forte corrente anódica. A irreversibilidade da absorção de hidrogênio, associada à formação de δ -NbH₂, indica que novos enfoques são necessários para melhorar a eficiência e a viabilidade dos processos de desidrogenação eletroquímica. A compreensão aprofundada desses mecanismos é crucial para o desenvolvimento de melhores materiais de eletrodos para baterias Ni-MH e outras aplicações eletroquímicas, contribuindo para o avanço das tecnologias de armazenagem de energia e o aumento da vida útil dos dispositivos.

Neste sentido, o processo de formação dos hidretos de Nb através do carregamento eletroquímico também foi investigado do ponto de vista metalúrgico, isto é, dos mecanismos de transformação de fases. Primeiramente, foi investigada a formação do hidreto β , que nucleia nos contornos de grão da fase α . A elevada difusão de hidrogênio nessa fase indica que o tempo necessário para a formação do hidreto β é controlado pela taxa de nucleação nos contornos de grão e pela velocidade de crescimento da interface β , que se adapta às distorções na rede cristalina provocadas pela expansão estrutural e pela formação de variantes. Esses mecanismos determinam a cinética da formação da fase β .

Em seguida, foi analisada a formação do hidreto δ , que surge em forma de placas semelhantes à martensita. Esse hidreto se forma por meio de uma transformação displaciva, com nucleação semelhante à martensita isotérmica e crescimento similar à ferrita de Widmanstätten observada, porém, com a difusão de hidrogênio. O tempo máximo de crescimento da fase δ é de poucos segundos, indicando que a taxa de nucleação é o fator limitante para sua transformação. O modelo cinético de nucleação proposto neste trabalho apresenta comportamento assintótico, demonstrando que a cinética de formação da fase δ é dominada pela nucleação e não pela velocidade de crescimento das placas durante a transformação displaciva em para-equilíbrio. O modelo prevê que, mesmo após 100 horas de hidrogenação eletroquímica, apenas 33% da fase δ seria formada. Uma maneira de acelerar a cinética de formação da fase δ seria aumentar o tamanho de grão da fase β , o que está diretamente ligado ao tamanho de grão inicial do Nb. Outra possibilidade seria elevar a temperatura do processo de hidrogenação, facilitando a nucleação da fase δ . A análise microestrutural das amostras com fases β e δ mostrou placas de fase δ envoltas pela fase β , que é mais estável termodinamicamente. Embora a decomposição da fase δ devesse ocorrer primeiro, isso não acontece, pois, a fase β já está saturada de hidrogênio, impedindo a transferência de H para da fase δ para a fase β durante a desidrogenação. Isso torna a decomposição da fase δ irreversível à mesma temperatura.

Em suma, neste trabalho, a hidrogenação eletroquímica dos metais Pd e Nb foi investigada através de uma visão multidisciplinar, relacionando eletroquímica, termodinâmica e metalurgia física apoiada por diversas técnicas de caracterização estrutural. Com base neste estudo, concluiu-se que embora o Nb apresenta um bom potencial teórico para armazenagem eletroquímica dada suas capacidades teóricas de 257 mAh g⁻¹ para o hidreto β -NbH_{0,89} e 577 mAh g⁻¹ para o hidreto δ -NbH₂, a formação destes hidretos ocorre de forma irreversível devido aos mecanismos metalúrgicos envolvidos na formação dos hidretos. Assim, para usar o Nb (ou outras ligas CCC que se comportam de maneira semelhante ao Nb) em aplicações de bateria Ni-MH é crucial investigar como promover a reversibilidade das reações de hidrogenação/desidrogenação.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realizar ensaios XPS *in situ* durante o experimento eletroquímico.
- Estudar a reversibilidade do primeiro hidreto β -NbH_{0,89}.
- Estudar o baixo módulo elástico reduzido do hidreto β -NbH_{0,89}.
- Investigar experimentalmente o modelo de nucleação e crescimento dos hidretos de Nb, modificando o tamanho dos grãos iniciais de Nb e a temperatura de hidrogenação.
- Realizar ensaios no microscópio eletrônico de transmissão para observação das variantes da fase β , preparando as amostras no Feixe de íon focalizado (FIB).
- Generalizar o modelo cinético de transformação de fase da fase δ -NbH₂ para a formação de hidretos CFC em ligas CCC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. York, S.E. Bell, Energy transitions or additions?: Why a transition from fossil fuels requires more than the growth of renewable energy, *Energy Res. Soc. Sci.* 51 (2019) 40–43. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2019.01.008>.
- [2] S. van Renssen, The hydrogen solution?, *Nat. Clim. Chang.* 10 (2020) 799–801. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0891-0>.
- [3] L. Chen, X. Dong, Y. Wang, Y. Xia, Separating hydrogen and oxygen evolution in alkaline water electrolysis using nickel hydroxide, *Nat. Commun.* 7 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms11741>.
- [4] B. Sakintuna, F. Lamari-darkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, 32 (2007) 1121–1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>.
- [5] 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. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adsu.201900043>.
- [6] K.T. Møller, T.R. Jensen, E. Akiba, H. Li, Hydrogen - A sustainable energy carrier, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 27 (2017) 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.014>.
- [7] 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.041>.
- [8] Department of Energy (DOE), DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles, (2021). <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles> (accessed July 5, 2022).
- [9] M. Hirscher et al, Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook, *J. Alloys Compd.* 827 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548>.

- [10] D.C. Jordan, N. Haegel, M. Teresa, F. Cuevas, M.B. Amdisen, M. Baricco, C.E. Buckley, Y.W. Cho, Metallic and complex hydride-based electrochemical storage of energy, *Prog. Energy*. 4 (2022). <https://doi.org/10.1088/2516-1083/ac665b>.
- [11] F. Cuevas, J.M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 72 (2001) 225–238. <https://doi.org/10.1007/s003390100775>.
- [12] P.H.L. Notten, M. Ouwkerk, H. Van Hal, D. Beelen, W. Keur, J. Zhou, H. Feil, High energy density strategies: from hydride-forming materials research to battery integration, *J. Power Sources*. 129 (2004) 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.019>.
- [13] S.L. Lin, K.L. Huang, I.C. Wang, I.C. Chou, Y.M. Kuo, C.H. Hung, C. Lin, Characterization of spent nickel–metal hydride batteries and a preliminary economic evaluation of the recovery processes, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 66 (2016) 296–306. <https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1131206>.
- [14] J.M. Joubert, V. Paul-Boncour, F. Cuevas, J. Zhang, M. Latroche, LaNi₅ related AB₅ compounds: Structure, properties and applications, *J. Alloys Compd.* 862 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158163>.
- [15] C. Bin Wan, W. Hu, R. V. Denys, C.C. Nwakwuo, J.K. Solberg, V.A. Yartys, Effect of Mg content in the La₃-xMg_xNi₉ battery anode alloys on the structural, hydrogen storage and electrochemical properties, *J. Alloys Compd.* 856 (2021) 157443. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157443>.
- [16] I.D. Wijayanti, R. Denys, Suwarno, A.A. Volodin, M. V. Lototsky, M.N. Guzik, J. Nei, K. Young, H.J. Roven, V. Yartys, Hydrides of Laves type Ti–Zr alloys with enhanced H storage capacity as advanced metal hydride battery anodes, *J. Alloys Compd.* 828 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154354>.
- [17] C. Bin Wan, R. V. Denys, M. Lelis, D. Milčius, V.A. Yartys, Electrochemical studies and phase-structural characterization of a high-capacity La-doped AB₂ Laves type alloy and its hydride, *J. Power Sources*. 418 (2019) 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.044>.

- [18] L. Ouyang, J. Huang, H. Wang, J. Liu, M. Zhu, Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review, *Mater. Chem. Phys.* 200 (2017) 164–178. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.002>.
- [19] K.H. Young, Research in nickel/metal hydride batteries 2017, *Batteries*. 4 (2018) 2–6. <https://doi.org/10.3390/batteries4010009>.
- [20] L. Kong, X. Li, X. Liao, K. Young, A BCC-C14 alloy suitable for EV application of Ni/MH battery, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 29338–29343. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.090>.
- [21] A.M. Bedoch, Armazenagem eletroquímica de hidrogênio: um estudo do comportamento dos metais Pd, Nb E V, UFSCar, 2020. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/13832>.
- [22] A.M. Bedoch, G.Y. Koga, R.P. Nogueira, G. Zepon, On the electrochemical hydrogenation of Nb: An insight into the effect of hydrogen absorption on the kinetics of the hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta*. 389 (2021) 138626. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138626>.
- [23] K. Hubkowska, M. Pająk, D. Monikowska, A. Czerwiński, Pd-H as an irreplaceable model system for the study of hydrogen electrosorption in aqueous and non-aqueous electrolytes, *J. Solid State Electrochem.* 28 (2024) 1159–1169. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-05799-5>.
- [24] L.L. Jewell, B.H. Davis, Review of absorption and adsorption in the hydrogen-palladium system, *Appl. Catal. A Gen.* 310 (2006) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.05.012>.
- [25] F.D. Manchester, A. San-Martin, J.M. Pitre, The H-Pd (Hydrogen-Palladium) System, *J. Phase Equilibria*. 15 (1994) 62–83.
- [26] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, Investigation of Hydrogen Adsorption-Absorption into Thin Palladium Films: I. Theory, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1925. <https://doi.org/10.1149/1.1797033>.
- [27] G. Jerkiewicz, Standard and Reversible Hydrogen Electrodes: Theory, Design, Operation, and Applications, *ACS Catal.* 10 (2020) 8409–8417. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02046>.
- [28] H.F. and T.H. Lefrou C, Nogueira R P, Electrochemistry. In: Richardson J

- A et al. (eds.) Shreir's Corrosion, in: 2010: pp. 13–51.
- [29] N. Mosavati, K.H. Young, T. Meng, K.Y. Simon Ng, Electrochemical open-circuit voltage and pressure-concentration-temperature isotherm comparison for metal hydride alloys, *Batteries*. 2 (2016). <https://doi.org/10.3390/batteries2020006>.
- [30] K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, 1967.
- [31] A. Lasia, D. Grégoire, General Model of Electrochemical Hydrogen Absorption into Metals, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3393–3399. <https://doi.org/10.1149/1.2050267>.
- [32] C. Gabrielli, F. Huet, R.P. Nogueira, Electrochemical impedance of H₂-evolving Pt electrode under bubble-induced and forced convections in alkaline solutions, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2043–2048. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00070-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00070-1).
- [33] N. Amokrane, C. Gabrielli, R.P. Nogueira, Indirect identification of Hads relaxation on different metals by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4202–4209. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.11.032>.
- [34] B. Łosiewicz, R. Jurczakowski, A. Lasia, Kinetics of hydrogen underpotential deposition at iridium in sulfuric and perchloric acids, *Electrochim. Acta.* 225 (2017) 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.116>.
- [35] L. Birry, A. Lasia, Effect of crystal violet on the kinetics of H sorption into Pd, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 3356–3364. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.034>.
- [36] H. Akiba, M. Kofu, H. Kobayashi, H. Kitagawa, K. Ikeda, T. Otomo, O. Yamamuro, Nanometer-Size Effect on Hydrogen Sites in Palladium Lattice, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 10238–10243. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04970>.
- [37] H. Frieske and E. Wicke, Magnetic Susceptibility and Equilibrium Diagram of PdH_n, *Berichte Der Bunsengesellschaft/Physical Chem. Chem. Phys.* 77 (1973) 48–52. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19730770112>.
- [38] B.-H. R., L. Meyer, J.P. Pereira-Ramos, M. Latroche, A. Percheron-

- Guegan, An electrochemical study of new $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Y}_2\text{Ni}_9$ ($0 \leq x \leq 1$) hydrogen storage alloys, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 2385–2393. <https://doi.org/10.1515/9783110501483>.
- [39] T. Ohmori, M. Enyo, Hydrogen evolution reaction on gold electrode in alkaline solutions, *Electrochim. Acta.* 37 (1992) 2021–2028. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87118-J](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87118-J).
- [40] C. Gabrielli, F. Huet, R.P. Nogueira, Electrochemical impedance of H_2 evolving Pt electrode under bubble- induced and forced convections in alkaline solutions, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2043–2048.
- [41] F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi, Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions - A Review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 256–274. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.109>.
- [42] C. Li, J.B. Baek, Recent Advances in Noble Metal (Pt, Ru, and Ir)-Based Electrocatalysts for Efficient Hydrogen Evolution Reaction, *ACS Omega.* 5 (2020) 31–40. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03550>.
- [43] M.T. Tang, X. Liu, Y. Ji, J.K. Norskov, K. Chan, Modeling hydrogen evolution reaction kinetics through explicit water-metal interfaces, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 28083–28092. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08310>.
- [44] S.M. Kim, S.H. Jin, Y.J. Lee, M.H. Lee, Design of Nickel Electrodes by Electrodeposition: Effect of Internal Stress on Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solutions, *Electrochim. Acta.* 252 (2017) 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.157>.
- [45] S.J. Gutić, A.S. Dobrota, M. Leetmaa, N. V. Skorodumova, S. V. Mentus, I.A. Pašti, Improved catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions through the electrochemical formation of nickel-reduced graphene oxide interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 13281–13293. <https://doi.org/10.1039/c7cp01237c>.
- [46] Y. Zhou, M. Luo, W. Zhang, Z. Zhang, X. Meng, X. Shen, H. Liu, M. Zhou, X. Zeng, Topological Formation of a Mo-Ni-Based Hollow Structure as a Highly Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction in

- Alkaline Solutions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. (2019) 21998–22004. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03686>.
- [47] W. Gao, W. Gou, X. Zhou, J.C. Ho, Y. Ma, Y. Qu, Amine-Modulated/Engineered Interfaces of NiMo Electrocatalysts for Improved Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solutions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 1728–1733. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16125>.
- [48] J. Kim, J. Hyeonjung, S.-M. Jung, J. Hwang, D.Y. Kim, N. Lee, K.-S. Kim, H. Kwon, Y.-T. Kim, J.W. et al. Han, Tailoring Binding Abilities by Incorporating Oxophilic Transition Metals on 3D Nanostructured Ni Arrays for Accelerated Alkaline Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 143 (2021) 1399–1408. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c10661>.
- [49] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, Study of the hydrogen/palladium system by fast quartz microbalance techniques, *Electrochim. Acta*. 47 (2002) 2199–2207. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00056-7).
- [50] H. Duncan, A. Lasia, Mechanism of hydrogen adsorption/absorption at thin Pd layers on Au(1 1 1), *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 6195–6205. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.068>.
- [51] A. Lasia, On the mechanism of the hydrogen absorption reaction, *J. Electroanal. Chem.* 593 (2006) 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.03.049>.
- [52] M.H. Martin, A. Lasia, Study of the hydrogen absorption in Pd in alkaline solution, *Electrochim. Acta*. 53 (2008) 6317–6322. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.018>.
- [53] T. Yang, S.- Pyun, Y. Yoon, Hydrogen transport through Pd electrode : current transient analysis, 42 (1997) 1701–1708.
- [54] R.K. Singh, R. Ramesh, R. Devivaraprasad, A. Chakraborty, M. Neergat, Hydrogen Interaction (Electrosorption and Evolution) Characteristics of Pd and Pd₃Co Alloy Nanoparticles: An In-situ Investigation with Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochim. Acta*. 194 (2016) 199–210. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.231>.
- [55] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, Investigation of Hydrogen

- Adsorption and Absorption in Palladium Thin Films: II. Cyclic Voltammetry, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1937. <https://doi.org/10.1149/1.1797035>.
- [56] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, Investigation of Hydrogen Adsorption and Absorption in Palladium Thin Films: III. Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1943. <https://doi.org/10.1149/1.1797037>.
- [57] B. Łosiewicz, L. Birry, A. Lasia, Effect of adsorbed carbon monoxide on the kinetics of hydrogen electrosorption into palladium, *J. Electroanal. Chem.* 611 (2007) 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.07.025>.
- [58] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, Investigation of hydrogen insertion in palladium using permeation transfer function techniques, *J. Electroanal. Chem.* 532 (2002) 121–131. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00949-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00949-X).
- [59] B. Łosiewicz, R. Jurczakowski, A. Lasia, Kinetics of hydrogen underpotential deposition at polycrystalline platinum in acidic solutions, *Electrochim. Acta.* 80 (2012) 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.019>.
- [60] M.H. Martin, A. Lasia, Hydrogen sorption in Pd monolayers in alkaline solution, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 5292–5299. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.051>.
- [61] T.H. Yang, S. Il Pyun, Hydrogen absorption and diffusion into and in palladium: Ac-impedance analysis under impermeable boundary conditions, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 843–848. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00371-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00371-1).
- [62] C. Lim, S. Il Pyun, J.B. Ju, Impedance analysis of hydrogen adsorption on palladium in 0.1 M NaOH solution, *J. Alloys Compd.* 176 (1991) 97–103. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(91\)90014-M](https://doi.org/10.1016/0925-8388(91)90014-M).
- [63] C. Lim, S. Il Pyun, Impedance analysis of hydrogen absorption reaction on Pd membrane electrode in 0.1 M LiOH solution under permeable boundary conditions, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 363–373. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)80075-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)80075-8).

- [64] S.Y. Qian, B.E. Conway, G. Jerkiewicz, Comparative effects of adsorbed S-species on H sorption into Pd from UPD and OPD H: A kinetic analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 25 (2000) 539–550. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(99\)00072-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00072-5).
- [65] T.H. Yang, S. Il Pyun, An investigation of the hydrogen absorption reaction into, and the hydrogen evolution reaction from, a Pd foil electrode, *J. Electroanal. Chem.* 414 (1996) 127–133. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(96\)04666-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(96)04666-9).
- [66] S.I. Pyun, T.H. Yang, C.S. Kim, Investigation of the hydrogen evolution reaction at a 10 wt % palladium-dispersed carbon electrode using electrochemical impedance spectroscopy, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 953–958. <https://doi.org/10.1007/BF00242048>.
- [67] G. Alefeld, J. Völkl, *Hydrogen in Metals 2: Application-Oriented Properties.*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1978.
- [68] Potentials of Common Reference Electrodes, (n.d.). <http://www.consultrsr.net/resources/ref/refpotls.htm> (accessed July 7, 2022).
- [69] J.M. Silva, R.P. Nogueira, L. De Miranda, F. Huet, Hydrogen Absorption Estimation on Pd Electrodes from Electrochemical Noise Measurements in Single-Compartment Cells, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 241–247. <https://doi.org/10.1149/1.1368106>.
- [70] R.A.H. Niessen, Electrochemical hydrogen storage in lightweight electrode materials (Thesis), Technology University of Eindhoven, 2006. <https://doi.org/10.6100/IR598330>.
- [71] D.C. Silverman, Tutorial on Cyclic Potentiodynamic Polarization Technique, *Corros.* 98. (1998) NACE-98299.
- [72] A.C. Lazanas, M.I. Prodromidis, Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial, *ACS Meas. Sci. Au.* 3 (2023) 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>.
- [73] J.R. Macdonald, W.B. Johnson, Fundamentals of Impedance Spectroscopy, in: Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald (Ed.), *Impedance Spectrosc. Theory, Exp. Appl.*, John Wiley & Sons, Inc., 2018:

- pp. 1–20. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781119381860.ch1>.
- [74] P.C. Searson, Hydrogen evolution and entry in palladium at high current density, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 2519–2525. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(91\)90067-B](https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90067-B).
- [75] Y. Ben Belgacem, C. Khaldi, J. Lamloumi, The effect of the discharge rate on the electrochemical properties of AB₃-type hydrogen storage alloy as anode in nickel–metal hydride batteries, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 12797–12807. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.143>.
- [76] Y. Zhu, C. Yang, J. Zhu, L. Li, Structural and electrochemical hydrogen storage properties of Mg₂Ni-based alloys, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5309–5314. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.017>.
- [77] M. Anik, Improvement of the electrochemical hydrogen storage performance of Mg₂Ni by the partial replacements of Mg by Al, Ti and Zr, *J. Alloys Compd.* 486 (2009) 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.127>.
- [78] M. Anik, Electrochemical hydrogen storage capacities of Mg₂Ni and MgNi alloys synthesized by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.* 491 (2010) 565–570. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.004>.
- [79] W.K. Hu, R. V. Denys, C.C. Nwakwuo, T. Holm, J.P. Maehlen, J.K. Solberg, V.A. Yartys, Annealing effect on phase composition and electrochemical properties of the Co-free La₂MgNi₉ anode for Ni-metal hydride batteries, *Electrochim. Acta.* 96 (2013) 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.064>.
- [80] M. Pourbaix, Establishment and interpretation of potential-pH equilibrium diagrams, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(67\)80059-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(67)80059-7).
- [81] R. Santandrea, S. L.D.C. Brasil, L. Y. Reznik, L.J. d. Carvalho, Estudo dos diagramas E-pH aplicados a revestimentos à base de Pentóxido de Nióbio, in: INTERCORR, 2018.
- [82] R. Checchetto, N. Bazzanella, A. Miotello, C. Maurizio, F. D’Acapito, P. Mengucci, G. Barucca, G. Majni, Nb clusters formation in Nb-doped magnesium hydride, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 85–88.

- <https://doi.org/10.1063/1.2007866>.
- [83] J. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, *Metallic Hydrides II: Materials for Electrochemical Storage*, MRS Bull. 27 (2002) 694–698. <https://doi.org/doi:10.1557/mrs2002.224>.
- [84] J.J. Reilly, R.H. Wiswall, *The Higher Hydrides of Vanadium and Niobium*, Inorg. Chem. 9 (1970) 1678–1682. <https://doi.org/10.1021/ic50089a013>.
- [85] R. Griessen, T. Riesterer, Heat of formation models, in: L. Schlapbach (Ed.), *Hydrog. Intermet. Compd. I. Top. Appl. Physics*, Vol 63., 1988: pp. 219–284. https://doi.org/10.1007/3540183337_13.
- [86] A. Robin, Corrosion behaviour of niobium in sodium hydroxide solutions, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 623–629. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000021924.82854.71>.
- [87] G. Greczynski, L. Hultman, X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing, *Prog. Mater. Sci.* 107 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100591>.
- [88] M. Grundner, J. Halbritter, XPS and AES studies on oxide growth and oxide coatings on niobium, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 397–405. <https://doi.org/10.1063/1.327386>.
- [89] P. Buabthong, N.B. Stasiewicz, S. Mitrovic, Vanadium, niobium and tantalum by XPS, 024001 (2017).
- [90] A. Borgschulte, J.H. Rector, B. Dam, R. Griessen, A. Züttel, The role of niobium oxide as a surface catalyst for hydrogen absorption, *J. Catal.* 235 (2005) 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.08.018>.
- [91] Z. Weibin, W. Weidong, W. Xueming, C. Xinlu, Y. Dawei, S. Changle, P. Liping, W. Yuying, B. Li, The investigation of NbO₂ and Nb₂O₅ electronic structure by XPS, UPS and first principles methods, *Surf. Interface Anal.* 45 (2013) 1206–1210. <https://doi.org/10.1002/sia.5253>.
- [92] Z.P. Hu, Y.P. Li, J.X. Wu, M.R. Ji, The interaction of oxygen with niobium studied by XPS and UPS, 71 (1989).
- [93] T. Choudhury, S.O. Saied, J.L. Sullivan, A.M. Abbot, Reduction of oxides of iron, cobalt, titanium and niobium by low-energy ion bombardment, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 22 (1989) 1185–1195. <https://doi.org/10.1088/0022->

3727/22/8/026.

- [94] N. Singh, M.N. Deo, M. Nand, S.N. Jha, S.B. Roy, Raman and photoelectron spectroscopic investigation of high-purity niobium materials: Oxides, hydrides, and hydrocarbons, *J. Appl. Phys.* 120 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4962650>.
- [95] X. Zhang, S. Deng, Y. Zeng, M. Yu, Y. Zhong, X. Xia, Y. Tong, X. Lu, Oxygen Defect Modulated Titanium Niobium Oxide on Graphene Arrays: An Open-Door for High-Performance 1.4 V Symmetric Supercapacitor in Acidic Aqueous Electrolyte, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.201805618>.
- [96] M. Aufray, S. Menuel, Y. Fort, J. Eschbach, D. Rouxel, B. Vincent, New synthesis of nanosized niobium oxides and lithium niobate particles and their characterization by XPS analysis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 4780–4785. <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.1087>.
- [97] I. Uehara, T. Sakai, H. Ishikawa, H. Takenaka, Corrosion behavior of tantalum and niobium in hydrobromic acid solutions (II) on passive films and hydrogen absorption, *Corrosion.* 45 (1989) 548–553. <https://doi.org/10.5006/1.3577870>.
- [98] T. Ma, S. Isobe, E. Morita, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki, T. Kimura, T. Ichikawa, Y. Kojima, Correlation between kinetics and chemical bonding state of catalyst surface in catalyzed magnesium hydride, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 12319–12323. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.011>.
- [99] T.A. Sasaki, Y. Baba, Chemical-state studies of Zr and Nb surfaces exposed to hydrogen ions, *Am. Phys. Soc.* 31 (1985).
- [100] M.J.M. Pires, W.A.A. Macedo, L.P. Cavalcanti, A.M.G. Carvalho, Characterization of Fe-Nb sputtered thin films, *J. Phys. Chem. Solids.* 86 (2015) 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.06.012>.
- [101] K. Sugimoto, G. Bélanger, D.L. Piron, Changes in the Niobium Electrode Surface Induced by Strong Cathodic Polarization, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 535–541. <https://doi.org/10.1149/1.2129081>.
- [102] A. Darlinski, Angle resolved XPS studies of oxides at Nb- NbN-, NbC- and

- Nb₃Sn- surfaces, *IEEE Trans. Magn.* 23 (1987) 1381–1384. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1987.1065079>.
- [103] X.Y. Li, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, An XPS study of passive films on sputter-deposited Cr-Nb alloys in 12 M HCl solution, *Corros. Sci.* 40 (1998) 821–838. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00003-1).
- [104] P.C. Karulkar, J.E. Nordman, Study of thin Nb oxide films, *J. Vac. Sci. Technol.* 17 (1979) 462–465. <https://doi.org/10.1116/1.570484>.
- [105] T. Hryniewicz, K. Rokosz, H.R.Z. Sandim, SEM/EDX and XPS studies of niobium after electropolishing, *Appl. Surf. Sci.* 263 (2012) 357–361. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.060>.
- [106] T. Hryniewicz, Krzysztof Rokosz, Corrigendum to “SEM/EDX and XPS studies of niobium after electropolishing” by T. Hryniewicz, K. Rokosz, H.R. Zschommler Sandim [*Appl. Surf. Sci.*, yyy (2012) xxx], <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.060>, *Appl. Surf. Sci.* 265 (2013) 931–934.
- [107] M.K. Bahl, ESCA studies of some niobium compounds, *Solid State Commun.* 15 (1974) vi. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(74\)90809-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90809-6).
- [108] T. Schober, The niobium-hydrogen system – an electron microscope study. I. Room temperature results, *Phys. Status Solidi.* 29 (1975) 395–406. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210290207>.
- [109] H.K. Birnbaum, M.L. Grossbecr, M. Amano, Hydride precipitation in Nb and some properties of NbH, *J. Less-Common Met.* 49 (1976) 357–370. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(76\)90048-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90048-5).
- [110] B.J. Makenas, H.K. Birnbaum, Phase Changes in the Niobium-Hydrogen System - II. Low Temperature Hydride Phase Transitions., *Perspect Hydrog. Met.* (1986) 523–535. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-034813-1.50074-7>.
- [111] M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 129–136. <https://doi.org/10.1149/1.2168377>.
- [112] M.E. Watson, W., & Orazem, EIS: Measurement Model Program., (2020).

- <https://doi.org/10.1149/osf.io/kze9x>.
- [113] H. Liao, W. Watson, A. Dizon, B. Tribollet, V. Vivier, M.E. Orazem, Physical properties obtained from measurement model analysis of impedance measurements, *Electrochim. Acta.* 354 (2020) 136747. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136747>.
- [114] P. Agarwal, M.E. Orazem, Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1917–1927.
- [115] M.E. Orazem, P. Shukla, M.A. Membrino, Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2027–2034. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00065-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00065-8).
- [116] Y.M. Chen, A.S. Nguyen, M.E. Orazem, B. Tribollet, N. Pébère, M. Musiani, V. Vivier, Identification of Resistivity Distributions in Dielectric Layers by Measurement Model Analysis of Impedance Spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 219 (2016) 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.136>.
- [117] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) C452. <https://doi.org/10.1149/1.3499564>.
- [118] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) C458. <https://doi.org/10.1149/1.3499565>.
- [119] V.M.-W. Huang, V. Vivier, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C81. <https://doi.org/10.1149/1.2398882>.
- [120] Z. Kerner, T. Pajkossy, On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes, *Electrochim. Acta.* 46 (2000) 207–211. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00574-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00574-0).
- [121] A. Lasia, Impedance of porous electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 397 (1995) 27–33.

- [122] R. Devaux, A.M. De Becdelievre, C. Duret-Thual, M. Keddou, Frequency dispersion of passive electrode capacitances, *Electrochim. Acta.* 38 (1993) 1615–1617.
- [123] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 6218–6227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>.
- [124] B.H. Toby, R.B. Von Dreele, GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 544–549. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.
- [125] E.S. Ribeiro, M.S.P. Francisco, Y. Gushikem, J.E. Gonçalves, Princípios básicos de XAS e XPS, *Rev. Chemkeys.* (2018) 1–23. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i2.9610>.
- [126] M.H. Dean, U. Stimming, The electronic properties of disordered passive films, *Corros. Sci.* 29 (1989) 199–211. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90030-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90030-9).
- [127] E.N. Kaufmann, Scanning Electron Microscopy, in: *Charact. Mater.*, 2004.
- [128] J.S. Kim, B. Kim, H. Kim, K. Kang, Recent Progress on Multimetal Oxide Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–26. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702774>.
- [129] U.S. Department of Energy, Advanced Photon Source Compute X-ray Absorption, Argonne Natl. Lab. (2024). <https://11bm.xray.aps.anl.gov/absorb/absorb.php>.
- [130] R.W. Welker, *Size Analysis and Identification of Particles*, Elsevier, 2011. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7883-0.00004-3>.
- [131] V.I. Chukwuike, K. Rajalakshmi, R.C. Barik, Surface and electrochemical corrosion analysis of niobium oxide film formed in various wet media, *Appl. Surf. Sci. Adv.* 4 (2021) 100079. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100079>.
- [132] L. Knijff, M. Jia, C. Zhang, Electric double layer at the metal-oxide/electrolyte interface, *Encycl. Solid-Liquid Interfaces.* (2022) 567–575. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85669-0.00012-x>.

- [133] J. Völkl, G. Alefeld, Diffusion of Hydrogen in Metals, in: *Hydrog. Met. I Basic Prop.*, 1978: pp. 321–348. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [134] C. Nico, T. Monteiro, M.P.F. Graça, Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects, *Prog. Mater. Sci.* 80 (2016) 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>.
- [135] K. Kovács, G. Kiss, M. Stenzel, H. Zillgen, Anodic Oxidation of Niobium Sheets and Porous Bodies, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B361–B366. <https://doi.org/10.1149/1.1585052>.
- [136] Q. Deng, Y. Fu, C. Zhu, Y. Yu, Niobium-Based Oxides Toward Advanced Electrochemical Energy Storage: Recent Advances and Challenges, *Small.* 15 (2019) 1–26. <https://doi.org/10.1002/sml.201804884>.
- [137] K. Kim, M.S. Kim, P.R. Cha, S.H. Kang, J.H. Kim, Structural Modification of Self-Organized Nanoporous Niobium Oxide via Hydrogen Treatment, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1453–1461. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04845>.
- [138] K. Shinzato, H. Gi, T. Murayama, M. Sadakane, Y. Wang, S. Isobe, T. Ichikawa, H. Miyaoka, Catalytic Activities of Various Niobium Oxides for Hydrogen Absorption/Desorption Reactions of Magnesium, *ACS Omega.* 6 (2021) 23564–23569. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03687>.
- [139] N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, Hydrogen absorption kinetics of the catalyzed MgH₂ by niobium oxide, *J. Alloys Compd.* 446–447 (2007) 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.182>.
- [140] J. Wang, L. Chen, B. Zhao, C. Liang, H. Wang, Y. Zhang, Porous Nb₂O₅ Formed by Anodic Oxidation as the Sulfur Host for Enhanced Performance Lithium-Sulfur Batteries, *Nanomaterials.* 13 (2023) 1–12. <https://doi.org/10.3390/nano13040777>.
- [141] N. Alias, Z. Hussain, W.K. Tan, G. Kawamura, H. Muto, A. Matsuda, Z. Lockman, Nanoporous anodic Nb₂O₅ with pore-in-pore structure formation and its application for the photoreduction of Cr(VI), *Chemosphere.* 283 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131231>.
- [142] J.E. Yoo, J. Park, G. Cha, J. Choi, Micro-length anodic porous niobium

- oxide for lithium-ion thin film battery applications, *Thin Solid Films*. 531 (2013) 583–587. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.01.062>.
- [143] S.H. Kang, C.M. Park, J. Lee, J.H. Kim, Electrochemical lithium storage kinetics of self-organized nanochannel niobium oxide electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 746 (2015) 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.033>.
- [144] Harshad K.D.H. Bhadeshia, *Theory of Transformations in Steels*, CRC Press, 2021.
- [145] S. Casalbuoni, E.A. Knabbe, J. Kötzler, L. Lilje, L. Von Sawilski, P. Schmüser, B. Steffen, Surface superconductivity in niobium for superconducting RF cavities, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 538 (2005) 45–64. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.09.003>.
- [146] S.H. Autler, E.S. Rosenblum, K.H. Gooen, High-field superconductivity in niobium, *Phys. Rev. Lett.* 9 (1962) 489–493. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.9.489>.
- [147] B.A. Glowacki, X.Y. Yan, D. Fray, G. Chen, M. Majoros, Y. Shi, Niobium based intermetallics as a source of high-current/high magnetic field superconductors, *Phys. C Supercond. Its Appl.* 372–376 (2002) 1315–1320. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(02\)01018-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(02)01018-3).
- [148] R. Prozorov, M. Zarea, J.A. Sauls, Niobium in the clean limit: An intrinsic type-I superconductor, *Phys. Rev. B.* 106 (2022) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.L180505>.
- [149] D.K. Finnemore, T.F. Stromberg, C.A. Swenson, Superconducting properties of high-purity niobium, *Phys. Rev.* 149 (1966) 231–243. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.149.231>.
- [150] A.M. Valente-Feliciano, Superconducting RF materials other than bulk niobium: A review, *Supercond. Sci. Technol.* 29 (2016). <https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/11/113002>.
- [151] A. dos R.C. Adilson Rangel Alves, The Evolution of the Niobium Production in Brazil 1 . Historical Aspects, *Mater. Res.* 18 (2015) 106–112.
- [152] F. Heisterkamp, T. Carneiro, Niobium: Future possibilities - Technology

- and the market place, Niobium, *Sci. Technol.* (2001) 1109–1159.
- [153] E.N. Sheftel, O.A. Bannykh, Niobium-Base Alloys, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 12 (1994) 303–314.
- [154] G.D. Smith, S.J. Patel, The role of niobium in wrought precipitation-hardened nickel-base alloys, *Proc. Int. Symp. Superalloys Var. Deriv.* (2005) 135–154.
https://doi.org/10.7449/2005/superalloys_2005_135_154.
- [155] M. Becker, F. Bernasconi, K. Egorov, E. Svaluto-Ferro, R.S. Kühnel, C. Battaglia, Niobium oxide anode materials with suppressed activity toward hydrogen evolution reaction for aqueous batteries, *Energy Storage Mater.* 71 (2024) 103613. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103613>.
- [156] T.F. Yi, H.M.K. Sari, X. Li, F. Wang, Y.R. Zhu, J. Hu, J. Zhang, X. Li, A review of niobium oxides based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors, *Nano Energy.* 85 (2021) 105955. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105955>.
- [157] M. Naguib, J. Halim, J. Lu, K.M. Cook, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for li-ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 15966–15969. <https://doi.org/10.1021/ja405735d>.
- [158] H. Ding, Z. Song, H. Zhang, X. Li, Niobium-based oxide anodes toward fast and safe energy storage: a review, *Mater. Today Nano.* 11 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100082>.
- [159] F. Xie, J. Xu, Q. Liao, Q. Zhang, B. Liu, L. Shao, J. Cai, X. Shi, Z. Sun, C.P. Wong, Progress in niobium-based oxides as anode for fast-charging Li-ion batteries, *Energy Rev.* 2 (2023) 100027. <https://doi.org/10.1016/j.enrev.2023.100027>.
- [160] M.S. Rashid, T.E. Scott, Crystal structure of niobium hydride, *J. Less-Common Met.* 30 (1973) 399–403.
- [161] V.A. Melik-Shakhnazarov, I.A. Naskidashvili, V.I. Serdobintsev, V.I. Savin, Anelastic Effects in the β -Phase of Niobium Hydride, *Phys. Status Solidi.* 74 (1982) 593–602. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210740226>.
- [162] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 1975.

- <https://doi.org/10.1021/ja01562a072>.
- [163] M.S. Rashid, T.E. Scott, The Group VA hydrides: A new type of phase transformation?, *J. Less-Common Met.* 31 (1973) 377–388.
- [164] P. Cassidy, B.C. Muddle, T.E. Scott, C.M. Wayman, J.S. Bowles, Experimental studies of the crystallography of the precipitation of β vanadium hydride, *Acta Metall.* 25 (1977) 829–838.
- [165] J.S. Bowles, B.C. Muddle, C.M. Wayman, The crystallography of the precipitation of β vanadium hydride, *Acta Metall.* 25 (1977) 513–520. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(77\)90191-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(77)90191-2).
- [166] B.P.J. Sandvik, C.M. Wayman, Characteristics of Lath Martensite: Part II. the Martensite-Austenite Interface., *Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.* 14 A (1983) 823–834. <https://doi.org/10.1007/bf02644285>.
- [167] H. Matsui, M. Koiwa, Hydride precipitation in vanadium thin foils under stress, *Acta Metall. Mater.* 38 (1990) 1175–1181. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90190-R](https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90190-R).
- [168] H.K.D.H. Bhadeshia, R.W.K. Honeycombe, *Steels: Microstructure and Properties*, 4th Editio, 2017.
- [169] M. Villa, *Isothermal Martensite Formation*, Technical University of Denmark (DTU), 2014.
- [170] J.C. Fisher, J.H. Hollomon, J.M. Aime, D. Turnbull, Kinetics of the austenite→martensite transformation, *Met. Trans.* 185 (1949) 691–700. <https://doi.org/10.1007/bf03398922>.
- [171] N.N. Thadhanit, M.A. Meyers, Kinetics of isothermal martensitic transformation, *Prog. Mater. Sci.* 30 (1986) 1–37.
- [172] V.Raghavan, A.R. Entwisle, Isothermal martensite kinetics in iron alloys, (n.d.) 30–37.
- [173] R. Trivedi, G.M. Pound, Growth kinetics of plate-like precipitates, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 4293–4300. <https://doi.org/10.1063/1.1657190>.
- [174] X. Li, B. Bhushan, A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications, *Mater. Charact.* 48 (2002) 11–36. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(02\)00192-4](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(02)00192-4).
- [175] B. Galanov, S. Ivanov, V. Kartuzov, Improved core model of the indentation

- for the experimental determination of mechanical properties of elastic-plastic materials and its application, *Mech. Mater.* 150 (2020) 103545. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2020.103545>.
- [176] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* 19 (2004).
- [177] B.A. Galanov, Y. V. Milman, S.I. Chugunova, I. V. Goncharova, I. V. Voskoboinik, Application of the improved inclusion core model of the indentation process for the determination of mechanical properties of materials, *Crystals.* 7 (2017) 1–13. <https://doi.org/10.3390/cryst7030087>.
- [178] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992).
- [179] R. Liu, D.Y. Li, Y.S. Xie, R. Llewellyn, H.M. Hawthorne, Indentation behavior of pseudoelastic TiNi alloy, *Scr. Mater.* 41 (1999) 691–696. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00199-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00199-2).
- [180] X.F. Gu, T. Furuhashi, W.Z. Zhang, PTCLab: Free and open-source software for calculating phase transformation crystallography, *J. Appl. Crystallogr.* 49 (2016) 1099–1106. <https://doi.org/10.1107/S1600576716006075>.
- [181] M.P. Cassidy, C.M. Wayman, The crystallography of hydride formation in zirconium: I. The $\delta \rightarrow \gamma$ transformation, *Metall. Mater. Trans. A.* 11 (1980) 47–56. <https://doi.org/10.1007/BF02700437>.
- [182] M.P. Cassidy, C.M. Wayman, The Crystallography of Hydride Formation in Zirconium : II. The $\delta \rightarrow \epsilon$ transformation, *Metall. Mater. Trans. A.* 11 (1980) 57–67.
- [183] Y. Fukai, *The Metal–Hydrogen System: Basic Bulk Properties*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [184] K. Zhussupbekov, K. Walshe, S.I. Bozhko, A. Ionov, K. Fleischer, E. Norton, A. Zhussupbekova, V. Semenov, I. V. Shvets, B. Walls, Oxidation of Nb(110): atomic structure of the NbO layer and its influence on further oxidation, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-020->

60508-2.

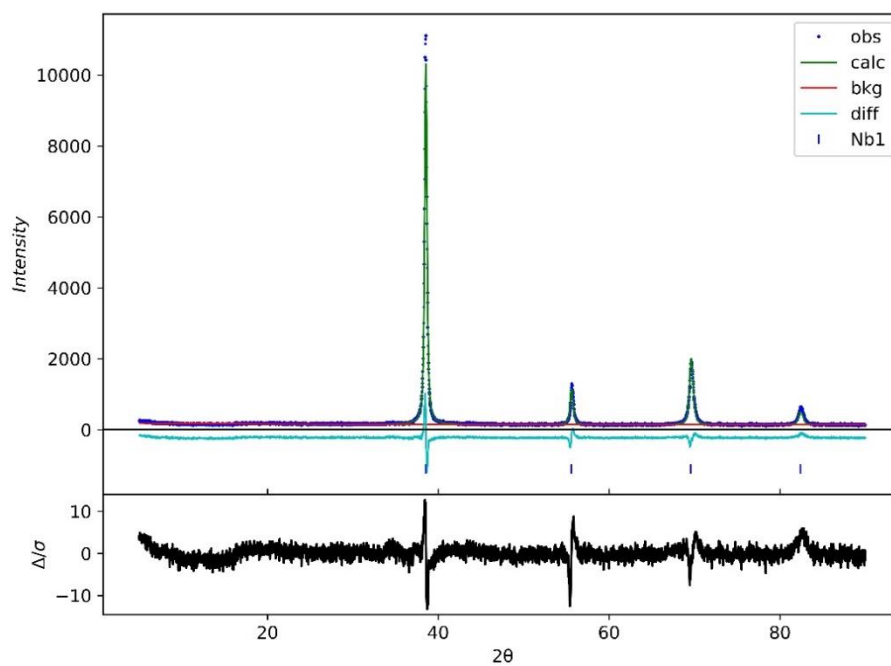
- [185] C. Nico, L. Rino, M. Matos, R. Monteiro, F.M. Costa, T. Monteiro, M.P.F. Graça, NbO/Nb₂O₅ core-shells by thermal oxidation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3077–3083. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.020>.
- [186] C. Bouillet, D. Ciosmak, M. Lallemand, C. Laruelle, J.J. Heizmann, Oxidation of niobium sheets at high temperature, *Solid State Ionics*. 101–103 (1997) 819–824. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(97\)00297-x](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(97)00297-x).

APÊNDICE A

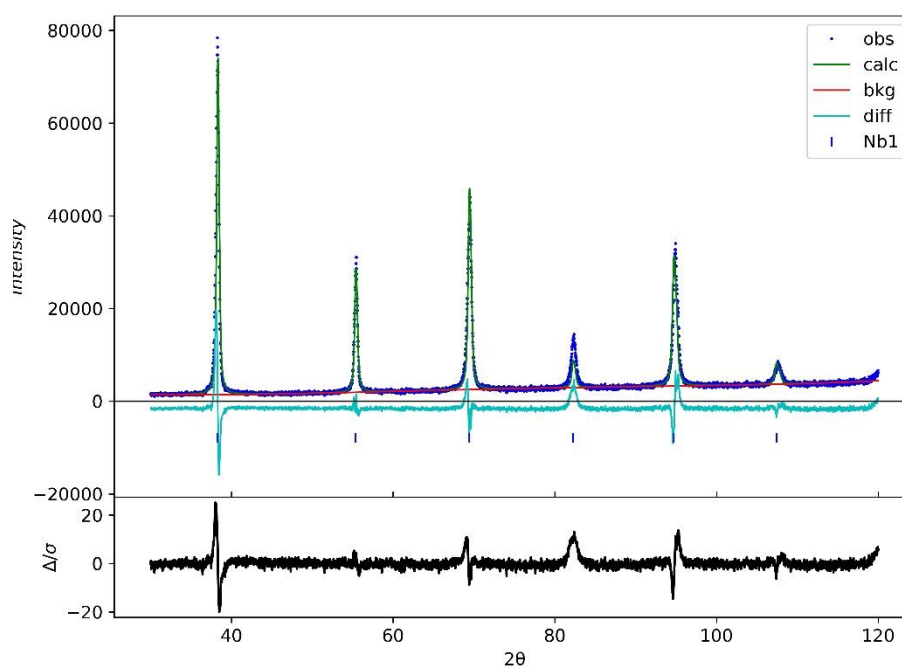
Refinamento de Rietveld (Capítulo 3)

Refinamento de Rietveld pelo GSAS

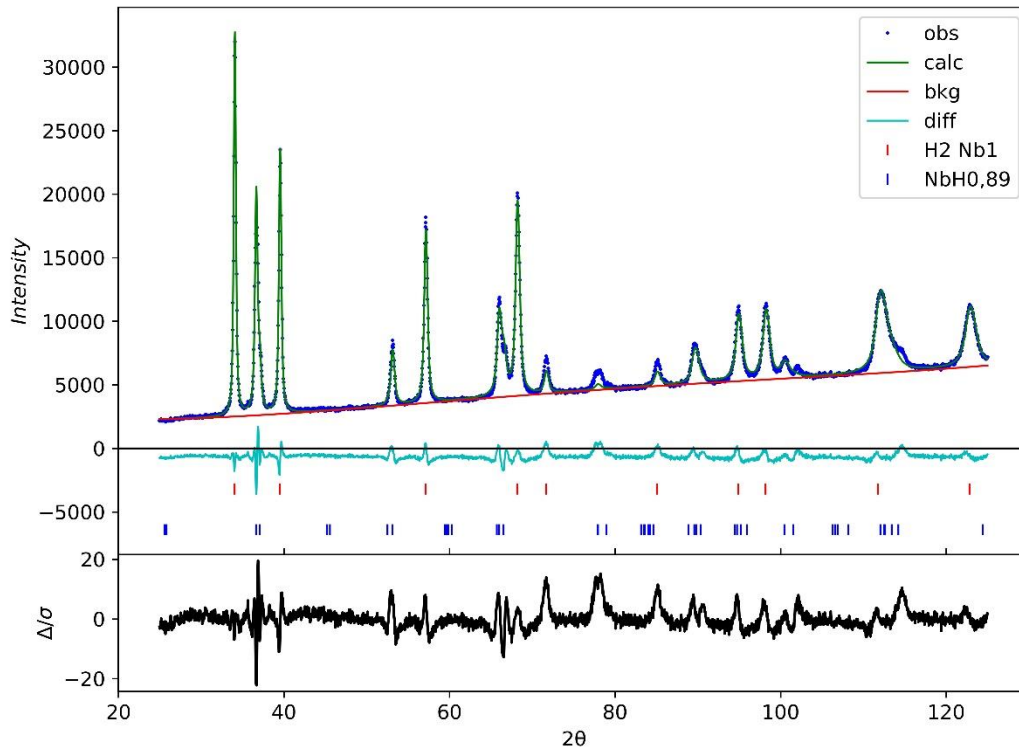
- Nb



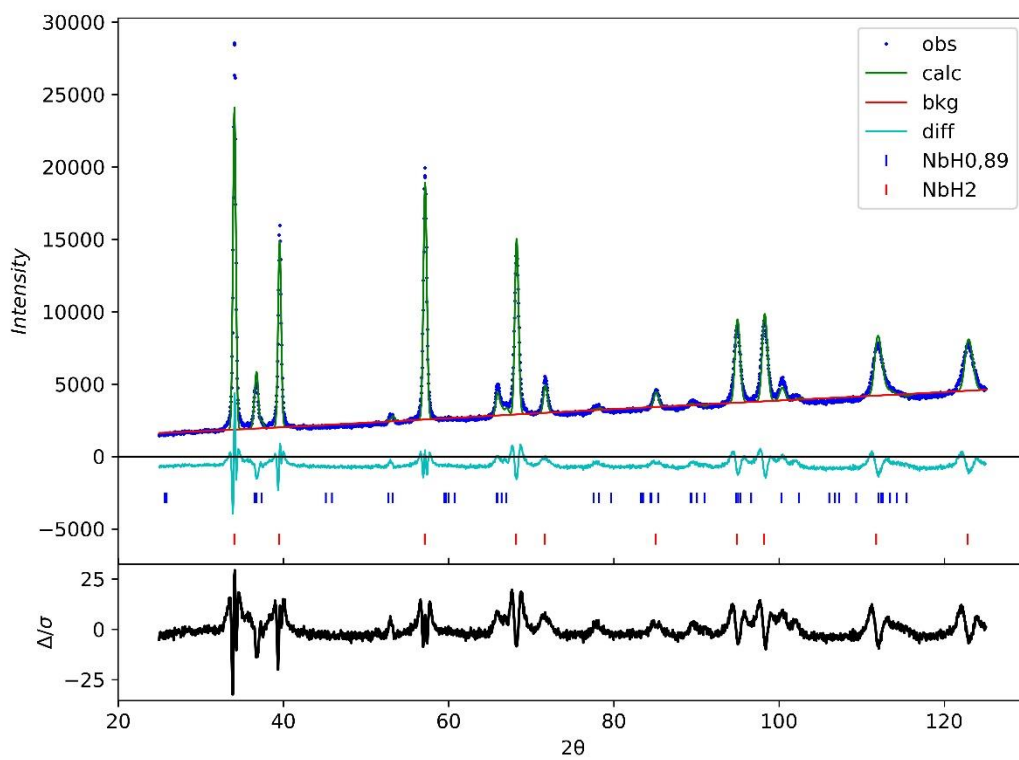
- Nb-anódico



- Nb após a carga



- Nb após a descarga

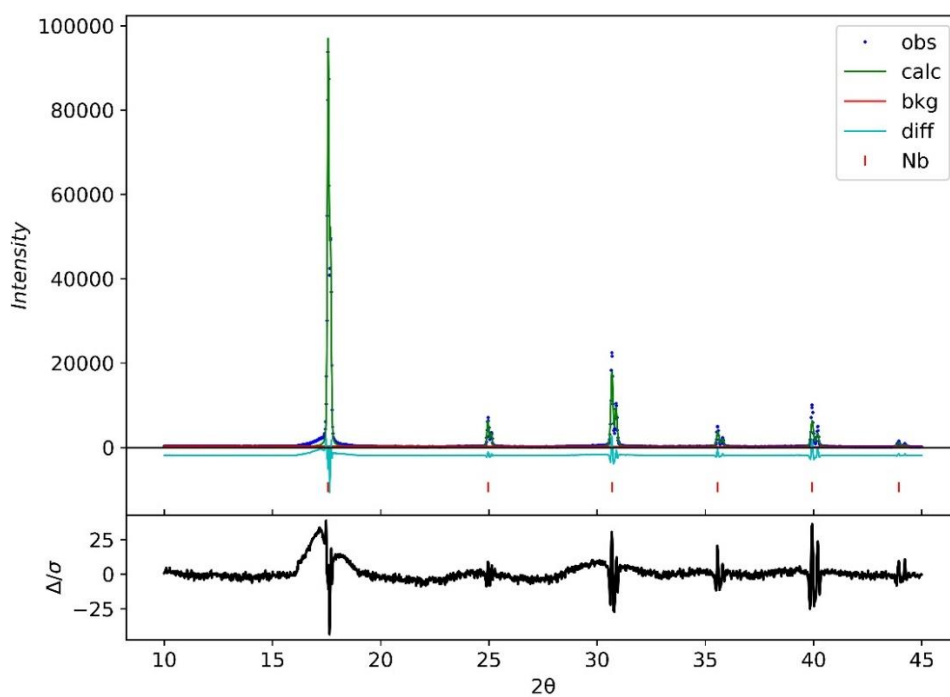


APÊNDICE B

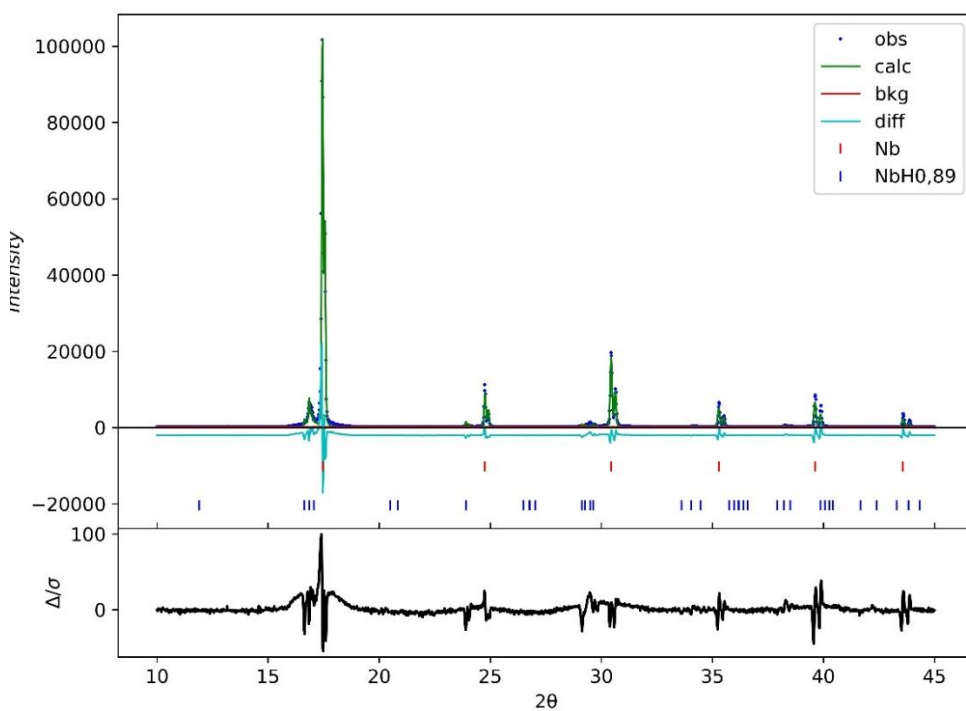
Refinamento de Rietveld dos DRX em transmissão (Capítulo 4)

Refinamento de Rietveld pelo GSAS

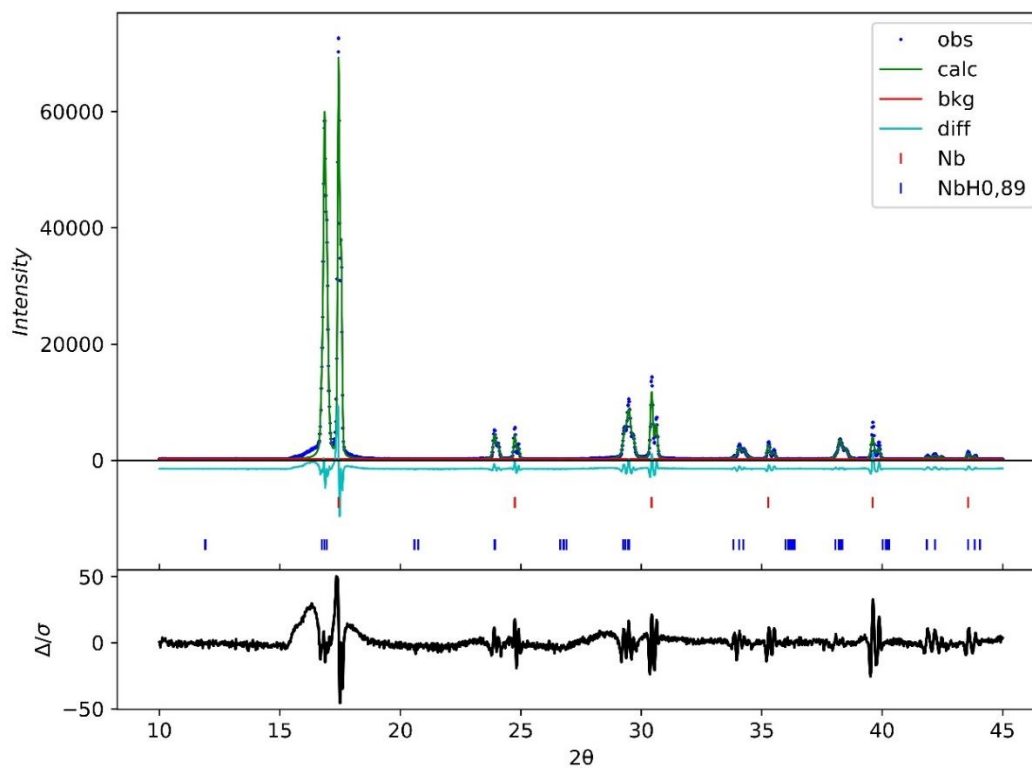
- Nb inicial



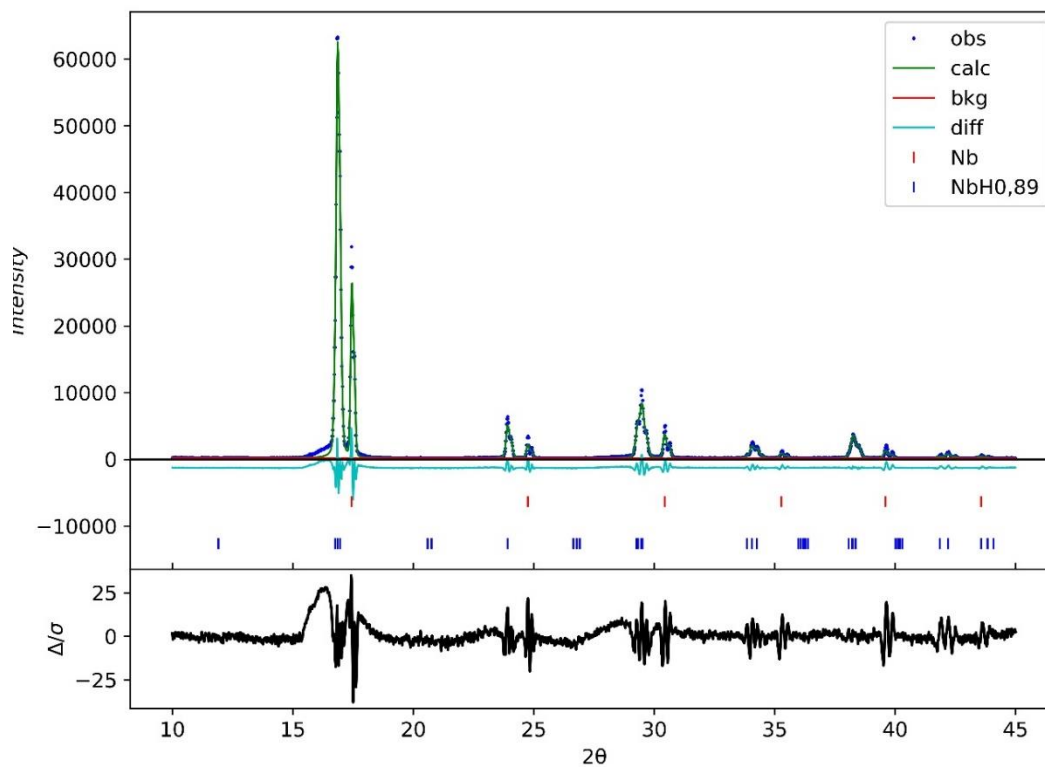
- Nb após carga de 1h15



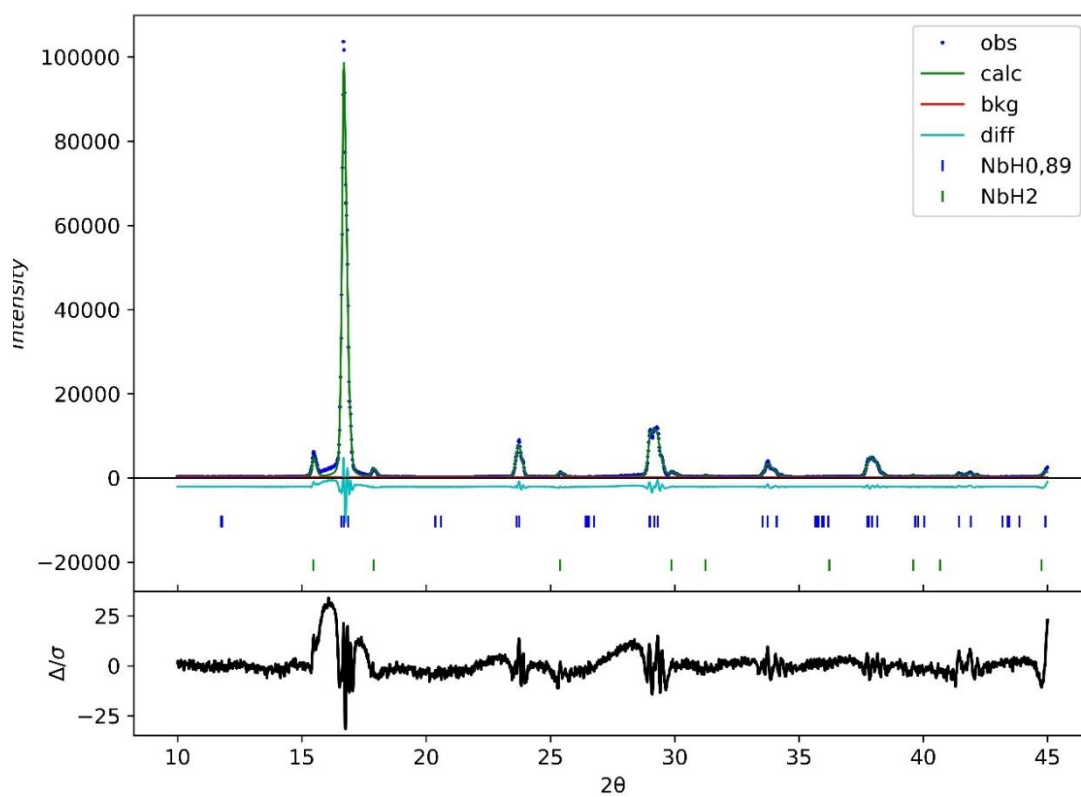
- Nb após carga de 2h



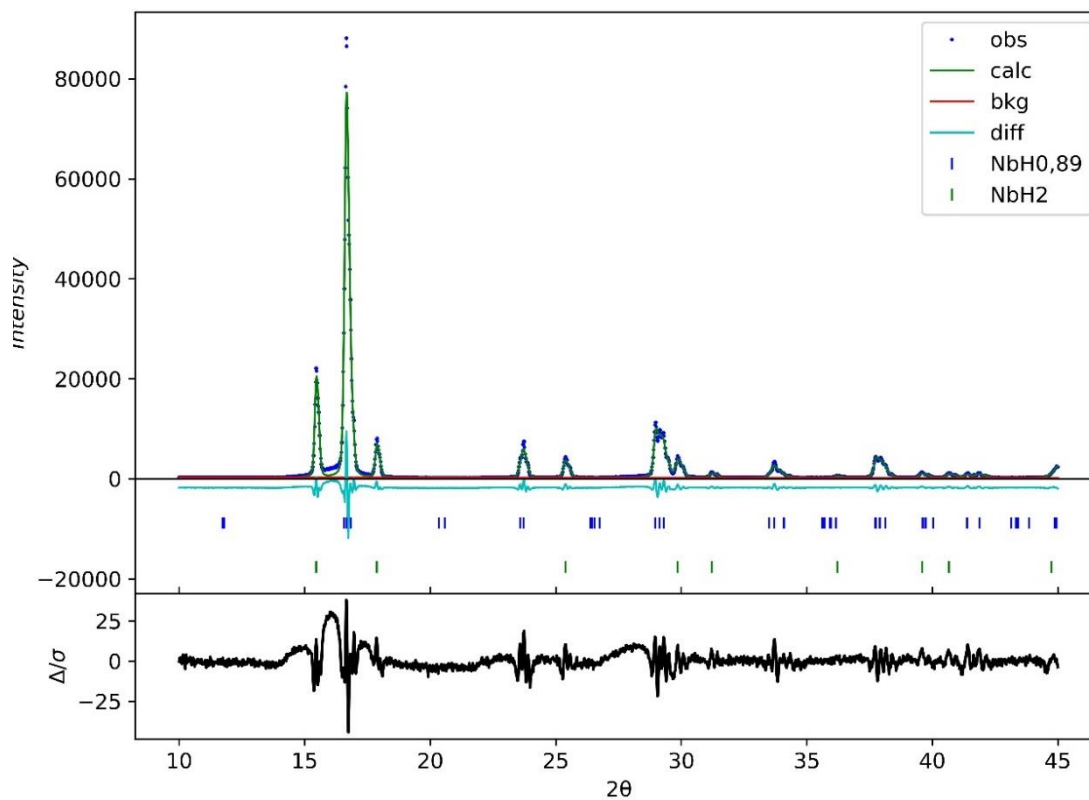
- Nb após carga de 4h



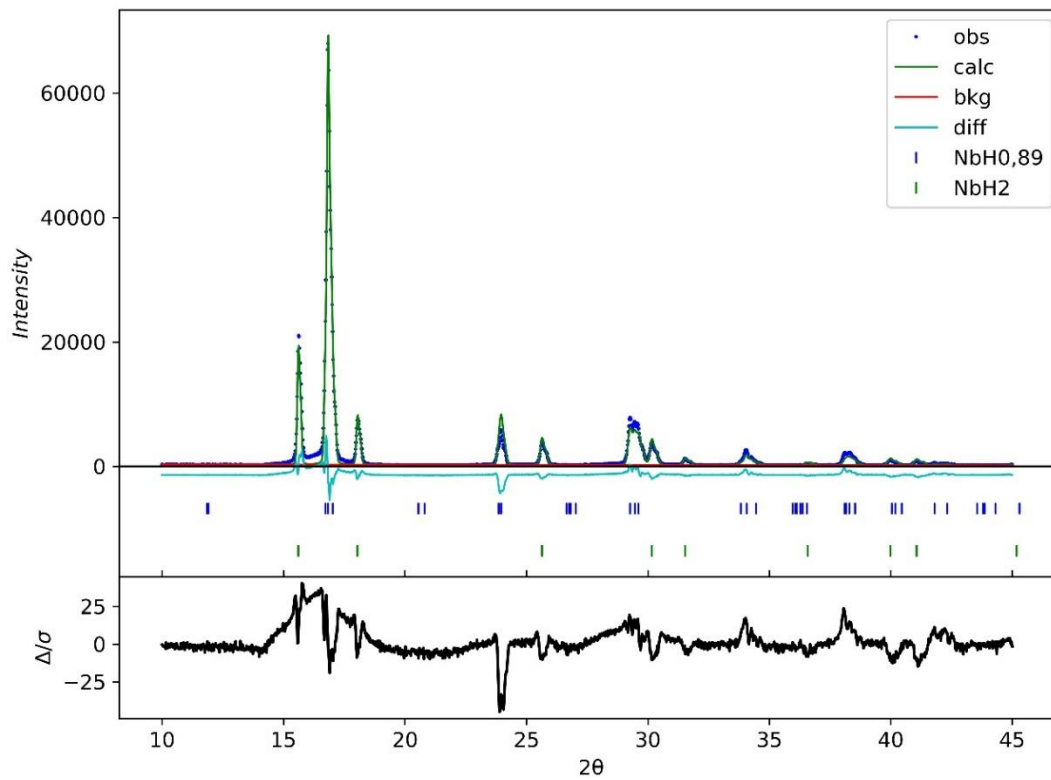
- Nb após carga de 6h



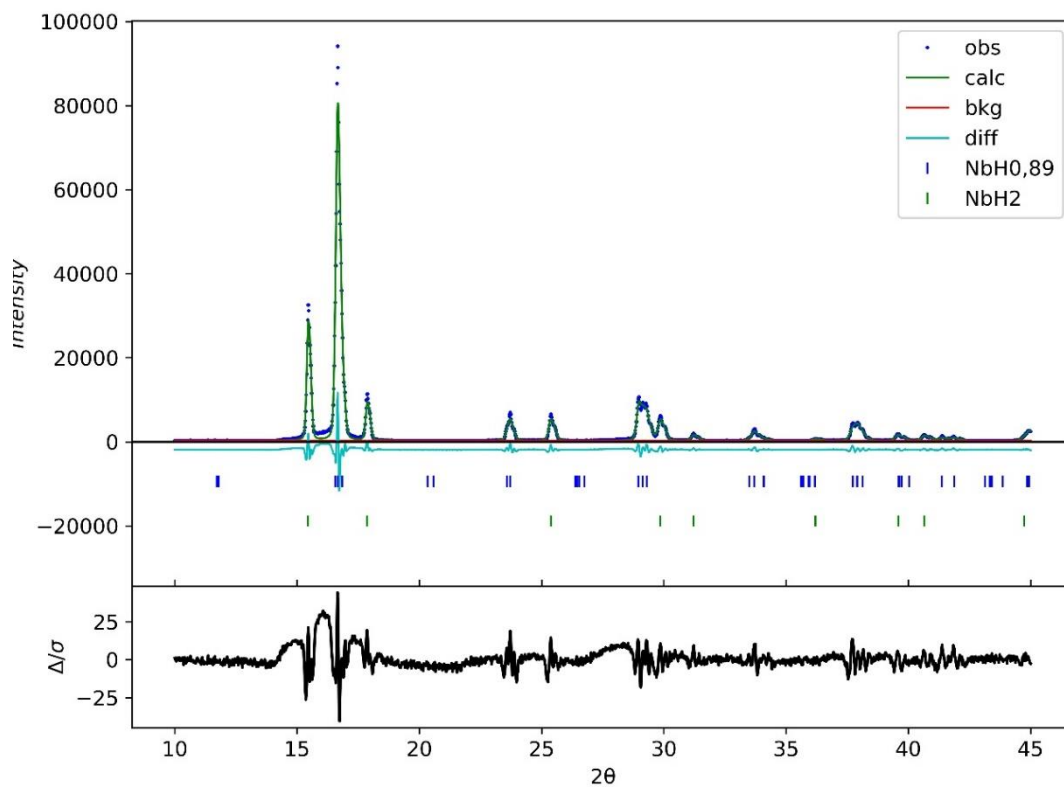
- Nb após carga de 12h



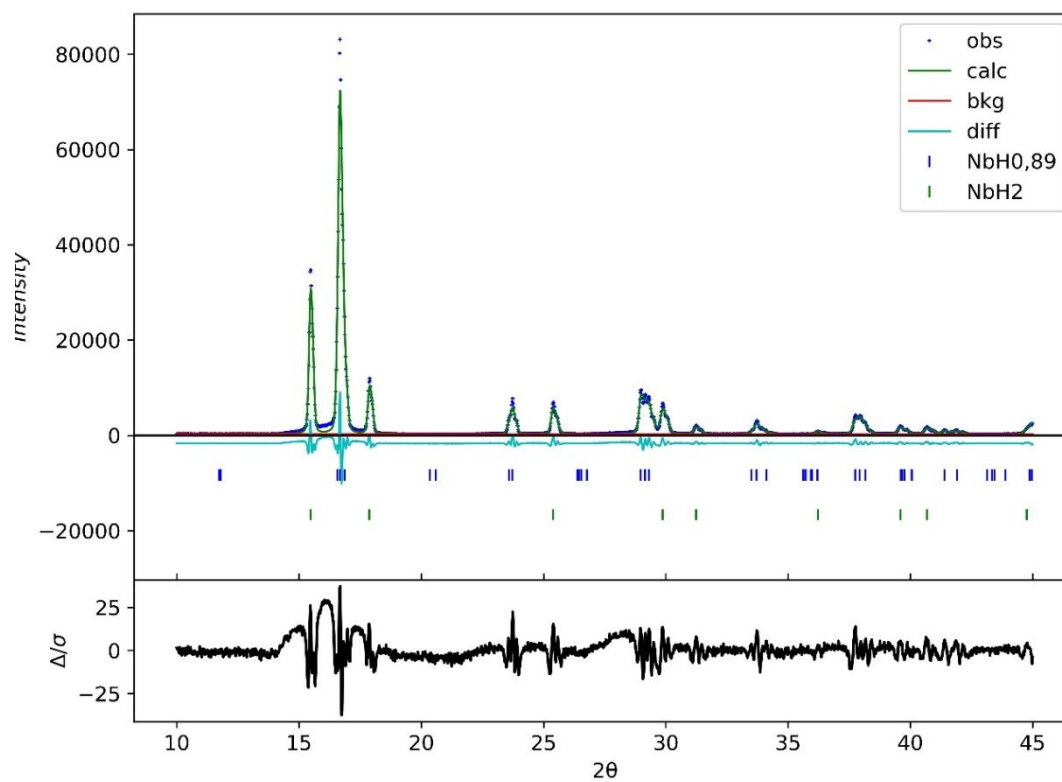
- Nb após carga de 16h



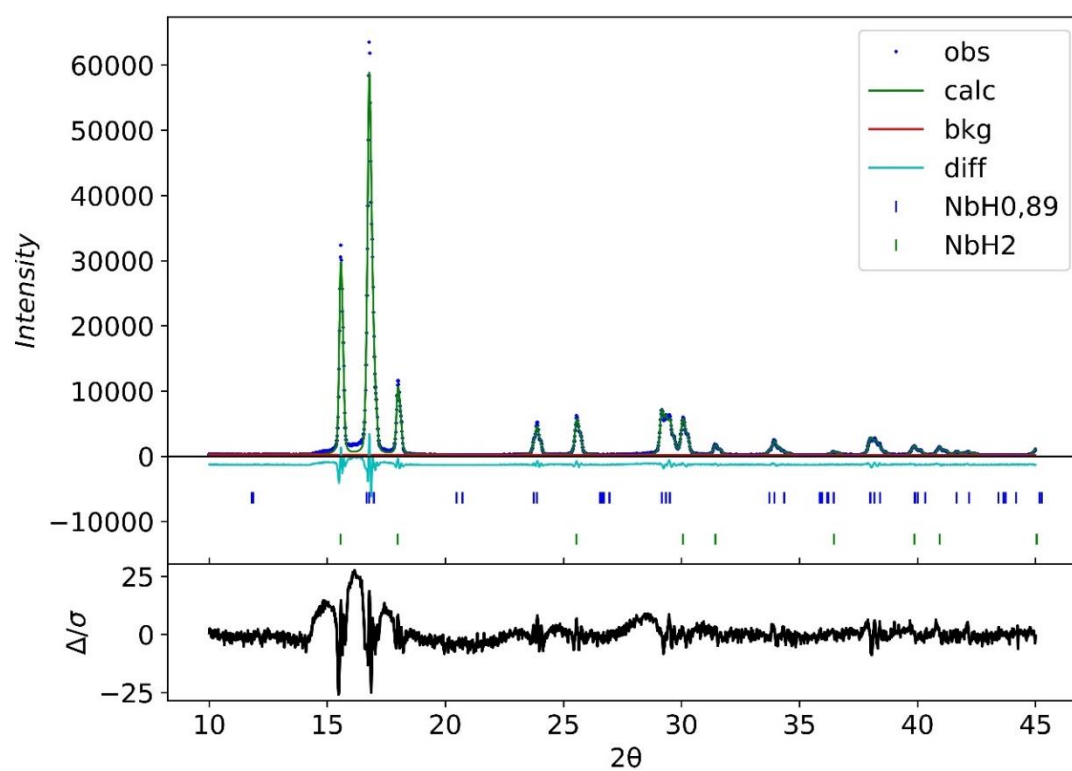
- Nb após carga de 18h



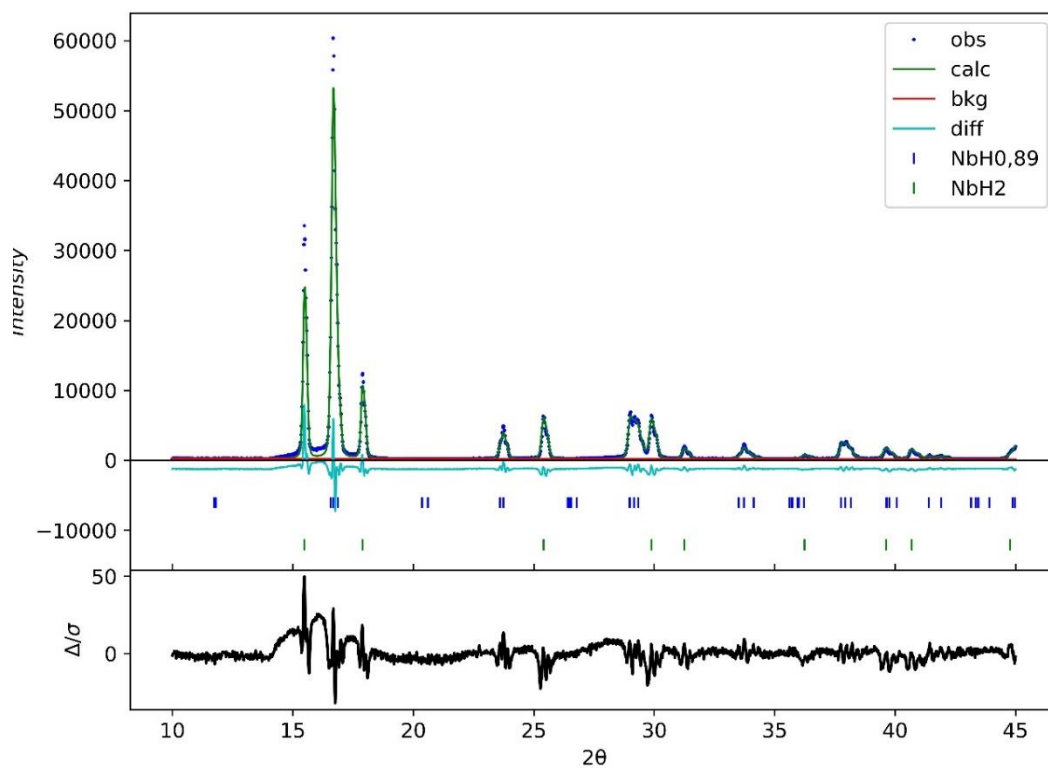
- Nb após carga de 20h



- Nb após carga de 37h



- Nb após carga de 45h



- Nb após ensaio de DSC

