

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

ARMAZENAGEM ELETROQUÍMICA DE HIDROGÊNIO: UM ESTUDO DO
COMPORTAMENTO DOS METAIS Pd, Nb E V.

Audrey Marie Bedoch

São Carlos-SP

2020

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

ARMAZENAGEM ELETROQUÍMICA DE HIDROGÊNIO: UM ESTUDO DO
COMPORTAMENTO DOS METAIS Pd, Nb E V.

Audrey Marie Bedoch

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

Orientador: Dr. Guilherme Zepon

Coorientador: Dr. Guilherme Yuuki Koga

Agência Financiadora: CAPES - Processo 88887.334491/2019-00

São Carlos-SP
2020

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Polytech Grenoble-Université
Grenoble Alpes (2018).

Bacharel em Engenharia de Materiais 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 Dissertação de Mestrado da candidata Audrey Marie Bedoch, realizada em 22/07/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Walter José Botta Filho (UFSCar)

Profa. Dra. Kátia Regina Cardoso (UNIFESP)

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

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

Primeiramente, gostaria de agradecer meu orientador Guilherme Zepon pela oportunidade de realizar este mestrado, por toda a orientação, ajuda e conselhos. Foi uma grande parceria e fico grata pelo aprendizado. Agradeço também ao meu co-orientador, o professor Guilherme Koga e ao professor Ricardo Nogueira pela grande ajuda a partir de seus ricos conhecimentos em eletroquímica.

Queria agradecer à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao PPGCEM pela infraestrutura, oportunidade de desenvolvimento deste trabalho e disponibilidade dos laboratórios.

Agradeço também à CAPES pela confiança e pelo apoio durante este mestrado.

Gostaria também agradecer os meus colegas do Laboratório de Hidrogênio em Metais (LH₂M), do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) e do Departamento de Materiais (DEMa) pela disponibilidade e ajuda que me deram durante este projeto. Um abraço especial ao Flávio, Wagner, Felipe e Renato.

Agradeço minha família pelo carinho e apoio durante estes dois anos, mesmo à distância.

Mando um agradecimento especial também aos meus amigos e amigas de São Carlos que me acolheram e me auxiliaram muito durante este processo. Especialmente à Lara pelo companheirismo e pelas dicas de português!

Este trabalho recebeu apoio do Instituto Serrapilheira (número do processo Serra-1709-17362).

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudos, processo nº 88887.334491/2019-00.

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

RESUMO

A conservação ambiental por meio da utilização de energias limpas é um desafio atual da sociedade. A utilização de hidrogênio como vetor energético é uma alternativa promissora para a solução deste problema, contudo, a armazenagem de hidrogênio de modo eficiente, seguro e economicamente viável ainda é um desafio científico e tecnológico a ser superado. Os métodos disponíveis para armazenar o hidrogênio em tanques na forma de hidrogênio líquido ou comprimido não são adequados para aplicações diárias devido à baixa densidade de energia e a sérios problemas de segurança, ao contrário da armazenagem no estado sólido. A armazenagem eletroquímica de hidrogênio em ligas metálicas é uma das maneiras promissoras para superar tal desafio, pois pode ser realizado a baixas temperaturas e pressões, o que traz maior segurança e facilidade de operação. Este trabalho de mestrado teve como objetivo implementar uma metodologia pioneira de estudos de armazenagem eletroquímica de hidrogênio no laboratório de hidrogênio em metais do DEMa/UFSCar, através do estudo do comportamento de metais puros, com diferentes características de absorção, a saber: Pd, Nb e V. O comportamento de armazenagem eletroquímica destes metais foram avaliados em uma solução alcalina a temperatura ambiente, através das técnicas de polarização potenciodinâmica, de espectroscopia de impedância eletroquímica, carregamento galvanostático e descarregamento potencioestático de hidrogênio. As alterações estruturais causadas nos eletrodos devido aos processos de carregamento e descarregamento de hidrogênio foram analisadas por difração de raios-X. O comportamento eletroquímico dos metais puros e de seus hidretos são coerentes com a previsão termodinâmica, onde o potencial de equilíbrio está relacionado à pressão de equilíbrio. Através do carregamento galvanostático, houve formação dos hidretos de Pd, Nb e V. No entanto, somente o hidreto de Pd foi reversível, os hidretos de Nb e V foram estáveis, devido provavelmente à formação de óxido/hidróxido na superfície do eletrodo nos meios alcalinos.

Palavras-chave: sustentabilidade; energia limpa; armazenagem de hidrogênio; hidreto metálico; eletroquímica.

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL HYDROGEN STORAGE: A STUDY OF Pd, Nb AND V.

Developing safe, reliable, efficient and cost-effective methods for hydrogen storage is a scientific and technological challenge. Among possible methods to store hydrogen, storing it in tanks in the liquid or compressed form are not suitable for daily applications due to serious safety problems; unlike solid state storage. Several solid state methods are available, including electrochemical hydrogen storage. The electrochemical hydrogen storage in metals is one of the promising ways to overcome this challenge, because it can be conducted at low temperature and pressure, which brings greater safety and ease of operation. This master's work aimed to implement a pioneering methodology of studies of electrochemical hydrogen storage in the Metal Hydrogen Laboratory (LH₂M) at DEMa / UFSCar, through the study of the electrochemical hydrogen storage behavior of pure metals, with different hydrogen absorption characteristics, namely: Pd, Nb and V. The electrochemical properties of the electrodes were measured in an alkaline solution at room temperature, using the potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), galvanostatic charging and potentiostatic discharging techniques. The electrode structures were evaluated before and after the electrochemical charging / discharging tests by X-ray diffraction (XRD). The electrochemical behavior of the pure metals (Pd, Nb and V) and their hydrides are coherent with the thermodynamic prevision, where the equilibrium potential is related to the equilibrium pressure. Through electrochemical hydrogen storage, Pd, Nb and V hydrides formed after galvanostatic charging at -200 mA.cm^{-2} . However, only Pd hydride was reversible, Nb and V hydrides were stable, probably due to the oxide/hydroxide formation on the electrode surface in the alkaline media, which hinders the dehydrogenation reaction.

Keywords: sustainability; green energy; hydrogen storage; metal hydride; electrochemistry.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
3.1 Armazenagem eletroquímica de hidrogênio	7
3.2 Termodinâmica da formação de hidretos metálicos.....	12
3.3 Termodinâmica da formação de hidretos metálicos em armazenagem eletroquímica.....	16
3.4 Comparação das curvas PCI com reação gasosa e eletroquímica.....	19
3.5 Comportamento de armazenagem de hidrogênio dos sistemas Pd-H, Nb-H e V-H	23
3.6 Estabilidade dos elementos Pd, Nb e V em meios alcalinos.	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 Preparação dos eletrodos de trabalho	33
4.2 Ensaio eletroquímico.....	34
4.2.1 Célula Eletroquímica.....	35
4.2.2 Ensaio de polarização catódica e anódica	36
4.2.3 Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica	37
4.2.4 Ensaio de carga e descarga de hidrogênio.....	39
4.3 Caracterização estrutural dos eletrodos: DRX.....	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Comportamento de armazenagem eletroquímica de hidrogênio do Pd...	43
5.2 Comportamento de armazenagem eletroquímica de hidrogênio do Nb...	56

5.3	Comportamento de armazenagem eletroquímica de hidrogênio do V	67
6	CONCLUSÕES	77
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	81
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - As principais diferenças entre o carregamento eletroquímico e a reação sólido-gás de hidrogênio [4].	7
Tabela 3.2 - Entalpia e entropia padrão de formação dos hidretos dos sistemas Pd-H, Nb-H e V-H [29].	24
Tabela 3.3 - Potencial de equilíbrio entre as fases dos sistemas Pd-H, Nb-H e V-H a 25 °C.	28
Tabela 4.1 – Áreas e volumes dos diferentes ET de Pd, V e Nb.	34
Tabela 4.2 - Cargas aplicadas em cada eletrodo de Pd, Nb e V.	40
Tabela 5.1 – Valores de resistências e capacitâncias do Pd antes, durante a carga, e após a descarga.	54
Tabela 5.2 - Valores de resistências e capacitâncias do Nb antes, durante a carga, e após a descarga.	65
Tabela 5.3 - Valores de resistências e capacitâncias do V antes, durante a carga, e após a descarga.	75

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 - Esquema da absorção de hidrogênio através de (a) uma reação eletroquímica e (b) uma reação química da fase gasosa [4].....	8
Figura 3.2 - Curva de PCI típica para absorção-dessorção de hidrogênio em compostos intermetálicos [23].....	14
Figura 3.3 - Linearização das medidas de P_{eq} em função de $1000/T$ para determinação de ΔH_0 e ΔS_0 pela equação de Van't Hoff. Fonte: Próprio autor.	15
Figura 3.4 - Relação entre E_{eq} e $P_{H_2}^{eq}$ considerando a reação de redução da água em solução alcalina ($pH = 14$) a $25\text{ }^\circ\text{C}$	18
Figura 3.5 – Curvas de pressão-concentração-isoterma medidas eletroquimicamente (EPCI) e através da reação sólido-gás (após ativação) à temperatura ambiente para (a) Fe1 e (b) B65 [4].....	20
Figura 3.6 – Diagrama PCT do sistema Pd-H [28].	23
Figura 3.7 - Gráfico de Van't Hoff dos sistemas Pd-H, V-H e Nb-H.	24
Figura 3.8 - Estrutura cristalina das fases (a) NbH_{x-1} e (b) NbH_2	25
Figura 3.9 - Diagramas PCT do sistema Nb-H à (a) baixa concentração de hidrogênio e (b) alta concentração de hidrogênio [27], [47].	26
Figura 3.10 - Estrutura cristalina das fases (a) $VH_{0,5}$ e (b) VH_2	27
Figura 3.11 - Diagramas PCT do sistema V-H à (a) baixa concentração de hidrogênio e (b) alta concentração de hidrogênio [27], [47].	27
Figura 3.12 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Pd- H_2O a $25\text{ }^\circ\text{C}$ à pressão de 1 bar, para $[Pd] = 10^{-3}\text{ M}$, por modelagem numérica [30].....	29
Figura 3.13 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb- H_2O a $25\text{ }^\circ\text{C}$ à pressão de 1 bar. Espécies consideradas: Nb, NbO, NbO ₂ e Nb ₂ O ₅ , $Nb^{3+} + NbO_3^-$. (Fonte: software HSC Chemistry versão 7.0) [31].....	30
Figura 3.14 - Diagrama de Pourbaix das espécies de vanádio. O potencial é em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão (SHE) [32].	31
Figura 4.1 – Eletrodos de trabalhos (ET) de Pd, V e Nb.	33
Figura 4.2 - (a) Foto da célula, conectada ao potenciostato (b) Representação esquemática da tampa da célula eletroquímica.	36

Figura 4.3 - 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 [35].	39
Figura 5.1 – Padrão de DRX do eletrodo de trabalho de Pd na condição inicial.	43
Figura 5.2 – Curvas de polarizações catódica e anódica do paládio.	45
Figura 5.3 - Evolução do potencial em função do tempo durante o experimento de carregamento do eletrodo de Pd através do experimento galvanostático a -200 mA/cm ² durante 24 horas.	45
Figura 5.4 – Padrões de DRX do paládio 30 min e 10 dias após o ensaio de carga galvanostática; e foto do Pd após carregamento de hidrogênio.	46
Figura 5.5 - Aumento de volume por causa do hidrogênio H na estrutura CFC do Pd [45].	48
Figura 5.6 – Curva de polarização reversa do Pd carregado.....	49
Figura 5.7 - Corrente em função o tempo durante ensaios de descarga potencioestática (+93 mV _{SHE}) do eletrodo de Pd. (a) Curva total. (b) Detalhe da primeira hora de ensaio. (c) Detalhe das últimas 43,7 h do ensaio.	50
Figura 5.8 - Padrões de DRXs do Pd após carga e descarga.	52
Figura 5.9 - (a) Impedância potencioestática, diagrama de Nyquist, ao redor do OCP antes do carregamento (b) Impedâncias galvanostáticas, diagrama de Nyquist, a 1,5 mA/cm ² , 8,5 mA/cm ² e 24,5 mA/cm ² (c) Impedância potencioestática, diagrama de Nyquist, ao redor do OCP após a descarga.	53
Figura 5.10 - Padrão de DRX inicial do nióbio.	56
Figura 5.11 - Curvas de polarizações catódica e anódica a 1 mV/s do nióbio.	57
Figura 5.12 - Carregamento do eletrodo a -200 mA/cm ² durante 24 horas.	58
Figura 5.13 - Padrões de DRXs do nióbio após carga na superfície e no pó; fotos do Nb após carregamento de hidrogênio incluídas no inserto.	59
Figura 5.14 – Curva de polarização reversa do nióbio carregado.	60
Figura 5.15 - Descarga do Nb a (a) -715 mV _{SHE} e (b) 336 mV _{SHE}	61
Figura 5.16 - (a) Padrões de DRXs do Nb carregado e descarregado a -715 mV _{SHE} (b) Padrões de DRXs do Nb carregado e descarregado a 336 mV _{SHE}	63

Figura 5.17 - (a) Impedância potencioestática, diagrama de Nyquist, ao redor do OCP antes do carregamento (b) Impedâncias galvanostáticas, diagrama de Nyquist, a $1,5 \text{ mA/cm}^2$, $8,5 \text{ mA/cm}^2$ e $24,5 \text{ mA/cm}^2$ (c) Impedância potencioestática, diagrama de Nyquist, ao redor do OCP após a descarga.	64
Figura 5.18 – Padrões de DRX inicial do Vanádio em chapa e em pó.....	67
Figura 5.19 – Curvas de polarizações catódica (preta) e anódica (vermelha) a 1 mV/s do vanádio.	68
Figura 5.20 – Carregamento do eletrodo a -200 mA/cm^2 durante 24 horas. ...	69
Figura 5.21 – Padrões de DRXs do vanádio após carga na superfície e no pó; e fotos do V após carregamento de hidrogênio.....	70
Figura 5.22 – Curva de polarização reversa do vanádio carregado.	71
Figura 5.23 – Curva de descarga: corrente I em função do tempo a um potencial de (a) $-603 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ e (b) $66 \text{ mV}_{\text{SHE}}$	72
Figura 5.24 – Padrões de DRXs do V carregado e descarregado a $-603 \text{ mV}_{\text{SHE}}$	73
Figura 5.25 - (a) Impedância potencioestática, diagrama de Nyquist, ao redor do OCP antes do carregamento (b) Impedâncias galvanostáticas, diagrama de Nyquist, a $1,5 \text{ mA/cm}^2$, $8,5 \text{ mA/cm}^2$ e $24,5 \text{ mA/cm}^2$ (c) Impedância potencioestática, diagrama de Nyquist, ao redor do OCP após a descarga.	74

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_s	Área total do eletrodo de trabalho
c	Número de componentes
CCC	Cúbico de corpo centrado
CE	Contra eletrodo
CFC	Cúbico de face centrada
CPE	Elemento de fase constante
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
f	Grau de liberdade
F	Constante de Faraday ($F = 96486 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
<i>f</i>_{H₂}	Fugacidade do hidrogênio
I	Carga aplicada
i	Densidade de corrente
K_{eq}	Constante de equilíbrio
M	Metal
m	Massa
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MH_x	Hidreto do metal
n	Quantidade do composto transformado
OCP	Potencial de circuito aberta
p	Número de fases
PCi	Isotermas de pressão e composição
<i>P</i>_{eq}	Pressão de equilíbrio para a reação de hidrogenação
<i>P</i>_{H₂}	Pressão do hidrogênio
Q	Quociente de reação
Q	Carga elétrica total envolvida durante o processo
R	Constante universal dos gases ($8,315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
RE	Terra rara

REH	Reação de evolução do hidrogênio
T	Temperatura
t	Tempo
SHE	Eletrodo de hidrogênio padrão
V	Volume do eletrodo de trabalho
VEHs	Veículos elétricos híbridos
VEs	Veículos elétricos
W	Massa molar do metal
x	Razão de átomos de hidrogênio por átomos de metal (H/M)
z	Número de elétrons transferidos na reação
$a(H_2O)$	Atividade da água
$a(MH_x)$	Atividade do hidreto
$a(M)$	Atividade do metal
ΔE	Diferença de potenciais
ΔG	Energia livre
ΔG^0	Energia livre padrão
ΔH^0	Entalpia padrão
ΔS^0	Entropia padrão
ρ	Densidade

1 INTRODUÇÃO

A armazenagem de energia é um dos maiores desafios científicos para aumentar o rendimento de fontes de energia sustentáveis, como a energia solar, das marés e eólica. Essas fontes de energia apresentam flutuações na produção, que exigem integração de materiais capazes de armazenar a energia para fornecer o suprimento de energia necessário [1]. Por exemplo, quando a energia elétrica gerada por hidrelétricas, por exemplo, for produzida em momentos de baixa demanda, a energia "fora do pico de produção" poderia ser armazenada e liberada no momento de alta demanda ("no pico de consumo"). A utilização de hidrogênio como vetor energético é uma alternativa promissora para a solução deste problema, contudo, a armazenagem de hidrogênio de modo eficiente, segura e economicamente viável ainda é um desafio a ser superado.

O hidrogênio possui uma densidade de energia volumétrica muito baixa (0,7 kJ/L a 25 °C e pressão atmosférica), e sua armazenagem em tanques na forma de hidrogênio comprimido a 70 MPa leva a uma densidade de energia volumétrica de ± 3 MJ/L. No entanto, ao considerar aplicações estacionárias, o uso de tanques comprimidos não é a melhor opção devido ao seu alto custo (\approx US\$ 503 por kg de H₂ para o sistema), à baixa densidade de energia e aos sérios problemas de segurança [1].

Devido às pressões mais baixas envolvidas, a armazenagem de hidrogênio no estado sólido é mais segura e oferece densidades de energia volumétrica mais altas. As vantagens dos materiais armazenadores de hidrogênio em baixa temperatura residem em sua longa vida útil, maior segurança em comparação com o hidrogênio comprimido e capacidade de descarga total. 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 ($>0,030$ kg H₂/L do sistema) e gravimétrica ($>0,045$ kg H₂/kg do sistema) associada a baixas temperaturas de dessorção (-40 °C $< T < 85$ °C), ii) boa ciclabilidade (1500 ciclos) com uma eficiência de 90% e iii) boas taxas de carregamento/descarregamento (3-5 min). Além destes requisitos tecnológicos, deseja-se segurança, respeito ao

meio ambiente e de um custo inferior a 333 US\$/kg H₂ para o sistema de armazenagem [1], [2].

A armazenagem de hidrogênio no estado sólido é baseada em materiais como hidretos iônicos, amônias, zeólitas e os hidretos metálicos. O hidrogênio pode estar armazenado por fisissorção, que envolve uma baixa barreira energética que facilita a adsorção/dessorção às baixas temperaturas em materiais com elevada área superficial. Por exemplo, a fisissorção de hidrogênio é observada em materiais porosos, incluindo sílicas, aluminas, zeólitas, grafites, carbonos ativados e nanofibras de carbono a -196 °C.

O hidrogênio também pode ser armazenado por quimissorção na forma de hidretos. Por exemplo, metais alcalinos e alcalino-terrosos leves formam hidretos iônicos como LiH e NaH. Compostos incluindo LiNH₂ e NH₃ formam hidretos covalentes de alta capacidade de hidrogênio. Em hidretos metálicos, a ligação de hidrogênio é considerada metálica, e eles oferecem novas e significativas oportunidades para armazenar efetivamente energia renovável com alta densidade volumétrica (> 10 MJ/L) em sua estrutura às baixas pressões de hidrogênio e de maneira econômica e segura [1].

A armazenagem de hidrogênio em materiais metálicos pode se dar tanto através da reação do metal com o hidrogênio gasoso, como através da reação eletroquímica em uma solução alcalina. As vantagens da armazenagem eletroquímica de hidrogênio em hidretos metálicos residem nas baixas temperaturas de operação, maior tempo de vida útil e maior segurança. A armazenagem eletroquímica de hidrogênio pode ser também usada para melhorar o desempenho de veículos elétricos (VEs), aumentando a vida útil da bateria e reduzindo o tempo de carregamento através do uso de uma célula combustível.

Apesar da existência de numerosos trabalhos na área de armazenagem eletroquímica de hidrogênio, nos últimos anos, esta área tem apresentado um menor destaque na comunidade científica quando comparado aos avanços reportados na área de armazenagem de hidrogênio em hidretos metálicos através da reação sólido-gás. Segundo A. Eftekhari e B. Fang [3], uma razão possível para isto é que esse método se perdeu entre os campos de energia

eletroquímica e a armazenagem de hidrogênio, resultando em um menor avanço nos últimos anos se comparado às outras áreas. Pesquisas ainda são necessárias para compreender todos os mecanismos envolvidos na absorção/dessorção eletroquímica de hidrogênio bem como para o desenvolvimento de novas ligas metálicas com propriedades otimizadas para esta aplicação.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Hidrogênio em Metais (LH₂M) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa-UFSCar) possui vasta experiência no estudo de armazenagem de hidrogênio em materiais metálicos através da reação sólido-gás. Este projeto de mestrado é o primeiro trabalho realizado no LH₂M envolvendo armazenagem eletroquímica de hidrogênio. Desta forma, o objetivo inicial deste trabalho de mestrado foi desenvolver um protocolo para o estudo de armazenagem eletroquímica de hidrogênio em amostras metálicas. Este protocolo foi otimizado e aplicado para avaliar o comportamento de armazenagem eletroquímica de hidrogênio de três metais (Pd, Nb e V), que apresentam comportamentos de armazenagem distintos. O Pd é um material de armazenagem de hidrogênio bem conhecido na área de armazenagem de hidrogênio no estado sólido que seja através da reação sólido-gás ou da reação eletroquímica. O Nb e o V reagem com hidrogênio à pressão atmosférica e à temperatura ambiente após tratamento de ativação na reação sólido-gás, onde eles estão bem conhecidos. No entanto, possuímos pouco conhecimento sobre eles através da reação eletroquímica.

2 OBJETIVOS

Este trabalho de mestrado teve como objetivo principal investigar o comportamento de armazenagem eletroquímica de hidrogênio dos metais Pd, Nb e V. Para atingir este objetivo, primeiramente, foi necessário desenvolver um protocolo de ensaios eletroquímicos em meio alcalino que permitiu correlacionar as propriedades de armazenagem eletroquímica de hidrogênio com as mudanças estruturais ocorridas nos metais estudados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Armazenagem eletroquímica de hidrogênio

Como foi visto na introdução, a armazenagem de hidrogênio no estado sólido é mais seguro e oferece densidades volumétricas mais altas do que a armazenagem de hidrogênio em tanques. Em hidretos metálicos (MH), o hidrogênio pode ser absorvido de duas maneiras diferentes: através de um processo de carregamento eletroquímico ou através da absorção gasosa. A Tabela 3.1 compara algumas características das técnicas de armazenagem eletroquímica e física (reação sólido-gás) de hidrogênio.

Tabela 3.1 - As principais diferenças entre o carregamento eletroquímico e a reação sólido-gás de hidrogênio [4].

Diferença em	Carregamento eletroquímico	Reação Sólido-gás
Fonte de hidrogênio	Divisão da molécula de H ₂ O na interface eletrodo/eletrólito	Dissociação de H ₂ gasoso na superfície
Meio	Solução aquosa alcalina	Gás H ₂ , muito suscetível a envenenamento por oxigênio
Faixa de Temperatura de absorção/dessorção	à temperatura ambiente	20–130 °C
Faixa de entalpias de reação	ΔH de -30 kJ/mol de H ₂ a -35 kJ/mol de H ₂	ΔH de -20 kJ/mol de H ₂ a -55 kJ/mol de H ₂
Condutividade térmica	Não é crucial	Muito importante
Condutividade elétrica	Muito importante	Não é crucial
Reação química	$M_{(s)} + H_2O_{(l)} + e^- \leftrightarrow MH_{(s)} + OH^-_{(aq)}$	$M_{(s)} + 1/2H_{2(g)} \leftrightarrow MH_{(s)}$
Exigência de superfície	Óxido fino e poroso que permite a penetração de eletrólitos	Livre de óxido e outras contaminações

O processo para o carregamento eletroquímico requer a divisão de moléculas de água em prótons e íons hidróxido; já a armazenagem de hidrogênio gasoso depende da divisão de moléculas do gas em átomos, como está mostrado na Figura 3.1.

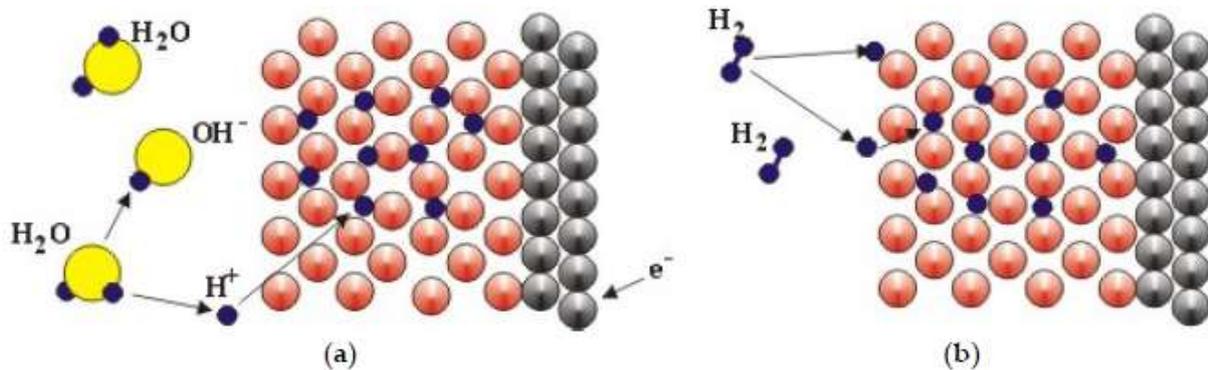


Figura 3.1 - Esquema da absorção de hidrogênio através de (a) uma reação eletroquímica e (b) uma reação química da fase gasosa [4].

A armazenagem eletroquímica de hidrogênio em hidretos metálicos é muito promissora, pois pode ser realizada a baixa temperatura e pressão com um simples dispositivo reversível [1], [3], [4]. O hidrogênio armazenado eletroquimicamente pode ser utilizado como combustível, mas a armazenagem eletroquímica de hidrogênio pode ser aplicada também em outras tecnologias de armazenagem e conversão de energia, como baterias, células a combustível e supercapacitores [3].

O desenvolvimento de novos materiais para armazenagem de hidrogênio abriu caminhos para o design de novos tipos de baterias, pois o hidrogênio possui algumas vantagens como transportador de carga [3]. A popularidade dos hidretos metálicos em sistemas eletroquímicos vem da transição industrial das baterias Ni/Cd para Ni/MH (MH = hidreto metálico) [5]–[7]. Os hidretos metálicos têm várias vantagens sobre o eletrodo de Cd clássico, especialmente para o meio ambiente. As baterias recarregáveis do tipo Ni/MH possui um hidreto metálico como eletrodo e um sistema $Ni(OH)_2/NiOOH$ como um contra eletrodo. As baterias Ni-MH têm alta capacidade de energia, tolerância a sobrecarga/descarga, compatibilidade e

segurança ambiental, o que as tornam apropriadas para ferramentas elétricas portáteis e veículos elétricos híbridos (VEHs), embora sua densidade de energia seja relativamente baixa em comparação às baterias de íon de lítio [8]. Nas baterias de Ni/MH, os materiais de armazenagem devem atender aos objetivos de custo, temperatura e pressão para absorção e dessorção de hidrogênio, além de alta densidade de energia, tanto volumétrica quanto gravimétrica [1]. Uma abordagem mais geral para melhorar as propriedades de absorção de hidrogênio nos materiais é usar ligas metálicas ao invés de metais puros [3].

De todos os MHs conhecidos, as ligas de tipo AB_5 , particularmente os derivados da liga $LaNi_5$, estão atualmente liderando a competição. O $LaNi_5$ forma dois hidretos, um com baixo teor de hidrogênio (fase α , $LaNi_5H_{0,3}$) e outro com alto teor de hidrogênio (fase β , $LaNi_5H_{5,5}$) [9]. A liga $LaNi_5$ tem capacidade de armazenagem de 1,28 % em peso de H_2 (ou 360 mAh/g em termos de capacidade eletroquímica) [1]. No entanto, foi estabelecido que o eletrodo feito da liga $LaNi_5$ atinge sua capacidade máxima já no primeiro ciclo, e sua capacidade de descarga diminui muito rapidamente nos próximos ciclos [9]. Além disso, estes materiais ainda estão longe de serem econômicos para aplicações de VEs ou VEHs em larga escala. Isso não se deve à raridade de recursos, mas em grande parte devido às tecnologias de fabricação inadequadas [10].

As ligas do tipo AB_2 são consideradas ligas de segunda geração para as baterias de Ni-MH, devido às suas maiores densidades de energia. As fases típicas dessas ligas são as fases Laves hexagonal C14 e cúbica C15. A capacidade de descarga das ligas do tipo AB_2 varia de 370 a 450 mAh/g, muito superior à das ligas do tipo AB_5 , mas com ativação lenta e baixa ciclabilidade. Essas desvantagens são causadas pela passivação da superfície, na qual uma camada muito densa de óxidos metálicos se forma na superfície durante o processo de ciclo de carga/descarga, que dificulta a reação eletroquímica e a difusão de hidrogênio e aumenta a resistência elétrica. Além disso, os compostos binários do tipo AB_2 mostram propriedades eletroquímicas insuficientes em eletrólitos alcalinos devido à alta estabilidade de seus hidretos.

Desta forma, o interesse voltou-se para intermetálicos pseudo-binários com vários elementos e modificação da estequiometria A/B. As ligas básicas do tipo AB_2 de múltiplos elementos contêm principalmente Ti, Zr, V, Ni, Cr, Co, Al e Fe. Ti, Zr e V são os elementos formadores de hidreto; Co e Mn fornecem a atividade superficial; e, Cr e Al aumentam a resistência à corrosão [8]. A otimização da abundância da fase C14/C15 e a otimização da composição podem melhorar o desempenho das ligas do tipo AB_2 , como para a liga $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Mn_{0,8}V_{0,2}Ni_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}$. Esta liga, com uma estrutura C14, exibiu uma capacidade eletroquímica reversível de 380 mAh/g, após a ativação [11]. A liga $ZrMn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}Ni_{1,2}$, com a estrutura C15, também oferece uma capacidade de 380 mAh/g, e foi estabelecido como um composto de referência [12]. Mas ainda são desejados compostos do tipo AB_2 , com densidades de energia e taxa de descarga mais altas, além de uma ativação mais rápida e um menor custo para as baterias Ni-MH [8].

As ligas de armazenagem de hidrogênio baseadas em elementos terras-raras (RE), tais como RE-Mg-Ni, como novos materiais de eletrodo negativo para baterias de Ni-MH, contêm principalmente as fases $LaNi_5$ e $(La,Mg)Ni_3$. Nas ligas à base de RE-Mg-Ni, a fase $LaNi_5$ não atua apenas como a fase responsável pela absorção de hidrogênio, mas também atua como um catalisador para ativar a fase $(La,Mg)Ni_3$ para absorver/dessorver hidrogênio, que por sua vez ajuda a melhorar a cinética da reação do eletrodo. Estas ligas têm uma capacidade máxima de descarga de 330-360 mAh/g e uma excelente capacidade de descarga, mas uma baixa ciclabilidade. Atualmente, as ligas à base de RE-Mg-Ni já foram usadas como materiais comerciais de eletrodos negativos nas baterias de Ni-MH, porém novos tipos de ligas à base de RE-Mg-Ni, com maior capacidade eletroquímica e ciclabilidade, ainda precisam ser desenvolvidos para atender às crescentes demandas de energia [8].

As ligas à base de Ti-V têm alta capacidade de armazenagem de hidrogênio, devido às fases Laves do tipo C14 à base de Ti e às ligas à base de vanádio. Geralmente, as ligas à base de V têm altas capacidades de absorção de hidrogênio, mas sua capacidade reversível de absorção/dessorção é baixa devido à formação do seu hidreto estável.

Ademais, estas ligas não possuem alta capacidade de descarga eletroquímica reversível devido à baixa atividade eletrocatalítica em soluções alcalinas [13], [14]. No entanto, a fase Laves do tipo C14 à base de Ti tem uma alta atividade eletrocatalítica e pode catalisar a solução sólida à base de V para obter absorção/dessorção eletroquímica reversível de hidrogênio [13], [14]. Tsukahara et al. [15] relataram que a liga $V_3TiNi_{0,56}$ tem uma capacidade de 420 mAh/g, mas com uma ciclabilidade muito baixa, onde a capacidade reduziu-se a zero após 77 ciclos. Portanto, a estabilidade cíclica e a alta capacidade de descarga ainda não são satisfatórias para aplicação prática, embora as ligas à base de Ti-V tenham sido extensivamente investigadas e seu desempenho eletroquímico geral tenha sido acentuadamente aprimorado. Ainda são necessários estudos adicionais e a otimização da composição para melhorar as propriedades eletroquímicas gerais das ligas à base de Ti-V [8].

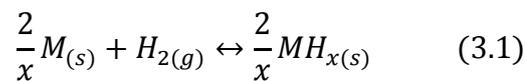
O principal problema das ligas para armazenagem de hidrogênio é geralmente a capacidade específica significativamente baixa. Uma solução é mudar para metais mais leves [3]. As ligas de armazenagem de hidrogênio baseadas em Mg têm uma capacidade de armazenagem de hidrogênio muito alta, com 7,6 e 3,6% em peso para MgH_2 e Mg_2NiH_4 , respectivamente, correspondendo às capacidades teóricas de ~2200 e 999 mAh/g, respectivamente [16]–[18]. Isso é muito superior ao das ligas de armazenagem de hidrogênio baseadas em AB_5 , AB_3 , AB_2 e Ti-V [8]. No entanto, o Mg não é estável nos ambientes eletroquímicos convencionais. A oxidação de sua superfície aumenta a resistência da transferência de carga, resultando em maior potencial e menor capacidade [3].

Em resumo, as ligas de armazenagem de hidrogênio para baterias de Ni-MH devem ter altas capacidade de armazenagem de hidrogênio, capacidade de descarga e ciclabilidade, além de uma boa ativação e boa resistência à corrosão em solução alcalina para garantir excelente desempenho eletroquímico [8]. Estas características podem ser alteradas projetando a composição da liga de armazenagem de hidrogênio para fornecer o desempenho ideal das baterias Ni/MH [19].

Um problema comum é a baixa ciclabilidade dos hidretos metálicos, pois a transição do metal para o hidreto metálico é acompanhada por alterações estruturais, que geralmente são irreversíveis. Portanto, torna-se importante compreender como estas mudanças estruturais, tais como aumento da área superficial e aumento da densidade de defeitos, por exemplo, impactam as propriedades de armazenagem de hidrogênio [3]. Uma outra desvantagem comum da armazenagem eletroquímica de hidrogênio nos MHs é a instabilidade dos metais em soluções aquosas, resultando na formação de óxidos/hidróxidos metálicos, que podem impedir a adsorção adicional de hidrogênio [3]. O cobalto é um aditivo comum para melhorar a ciclabilidade, mas é caro e diminui a capacidade específica [3]. O alumínio é outra opção, mas ele interfere na difusão de hidrogênio em relação ao volume [20], [21]. Além das mudanças estruturais realizadas pelos dopantes, as contribuições de possíveis aditivos devem ser investigados no sistema como um todo [3]. O desempenho eletroquímico dos MHs é determinado por sua capacidade de armazenagem de hidrogênio, cinética e estabilidade termodinâmica [8].

3.2 Termodinâmica da formação de hidretos metálicos

Muitos metais e ligas reagem reversivelmente com o hidrogênio para formar hidretos metálicos de acordo com a reação (3.1):



Onde M é um metal, MH_x é o respectivo hidreto e x é a razão de átomos de hidrogênio por átomos de metal, $x = [H/M]$.

A diferença de energia livre de Gibbs entre os produtos e os reagentes (ΔG) é a força motriz de uma reação e deve ser negativa para que a reação ocorra. A definição de energia livre de Gibbs no estado padrão (T_{fixa} e $P_{H_2} = 1$ atm) é dada pela equação (3.2):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.2)$$

Onde, ΔG^0 , ΔH^0 , e ΔS^0 são a energia livre, a entalpia e a entropia padrão de formação do hidreto MH_x . T é a temperatura e R é a constante universal dos gases ($8,315 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Note que a unidade de ΔG^0 é kJ/mol de H_2 . A variação da energia livre da reação de hidrogênio (equação 3.1) é dada pela equação (3.3):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a(MH_x)^{2/x}}{a(M)^{2/x} \cdot P_{H_2}} \quad (3.3)$$

Onde Q é o quociente de reação, $a(MH_x)$ a atividade do hidreto, $a(M)$ a atividade do metal e P_{H_2} a pressão do hidrogênio.

A formação de hidreto é tipicamente exotérmica e a reação reversa, da liberação de hidrogênio, é endotérmica [22]. Na condição de equilíbrio temos que $P_{H_2} = P_{eq}$ e, como M e MH_x são sólidos puros, $a(M) = a(MH_x) = 1$. No equilíbrio químico temos que $\Delta G = 0$ e $K_{eq} = Q$ (K_{eq} é a constante de equilíbrio da reação), então:

$$\Delta G^0 = RT \ln P_{eq} \quad (3.4)$$

A equação (3.4) pode ser escrita de uma maneira diferente, assim como mostra a reação abaixo (3.5), que permite o plot do gráfico de Van't Hoff (Figura 3.3):

$$\ln P_{eq} = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.5)$$

A relação entre a pressão de equilíbrio e a temperatura é representada pelas curvas dos diagramas do tipo Pressão-Composição-Isoterma (PCI). A Figura 3.2 mostra uma curva de PCI típica para absorção-dessorção de hidrogênio. A fase do hidreto começa a se formar na superfície do metal, como visto na Figura 3.2, e começa a dessorver na superfície também.

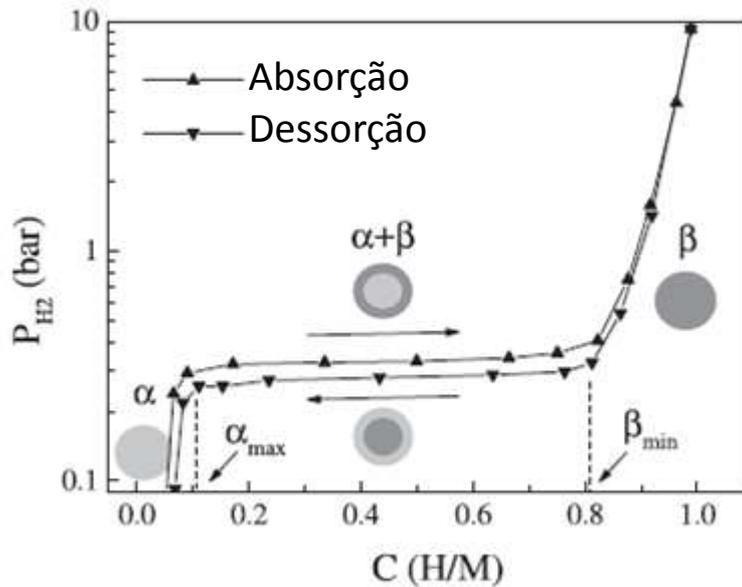


Figura 3.2 - Curva de PCI típica para absorção-dessorção de hidrogênio em compostos intermetálicos [23].

Para uma temperatura constante, um metal M é capaz de absorver uma certa quantidade de hidrogênio em solução sólida (fase α) que é proporcional à pressão de hidrogênio de acordo com a Lei de Sieverts, dada pela equação (3.6):

$$c(H/M) = K\sqrt{PH_2} \quad (3.6)$$

Onde K é uma constante dependente da temperatura.

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 MH_x (fase β) e observa-se o platô de pressão no valor da pressão de equilíbrio para a reação de hidrogenação. O significado deste platô vem da regra de fase de Gibbs dada pela equação (3.7).

$$f = c - p + 2 \quad (3.7)$$

Onde f é o grau de liberdade, c o número de componentes e p o número de fases. Portanto, segunda a regra de Gibbs, quando três fases estão presentes no sistema, ou seja, M (fase α), MH_x (fase β) e H_2 , o grau de

liberdade é igual $f = 1$. Então, apenas uma das variáveis termodinâmicas (dentre T , P , composição da fase α e composição da fase β) é considerada independente. Consequentemente, para uma dada temperatura, todas as outras variáveis são fixas.

Assim, tem-se que, em uma dada temperatura, apenas quando $P_{H_2} = P_{eq}$, a fase α e a fase β podem coexistir em equilíbrio com o H_2 . Abaixo da P_{eq} apenas a fase α coexiste em equilíbrio com o H_2 e, contrariamente, acima de P_{eq} , apenas a fase β coexiste em equilíbrio com o H_2 . Se a pressão de equilíbrio em várias temperaturas for medida, é possível se obter os valores de ΔH^0 e ΔS^0 através da linearização da equação de Van't Hoff (equação 3.5), como ilustrado na Figura 3.3. A partir da pressão do platô de equilíbrio medida em diferentes temperaturas, um gráfico de Van't Hoff correspondente pode ser gerado.

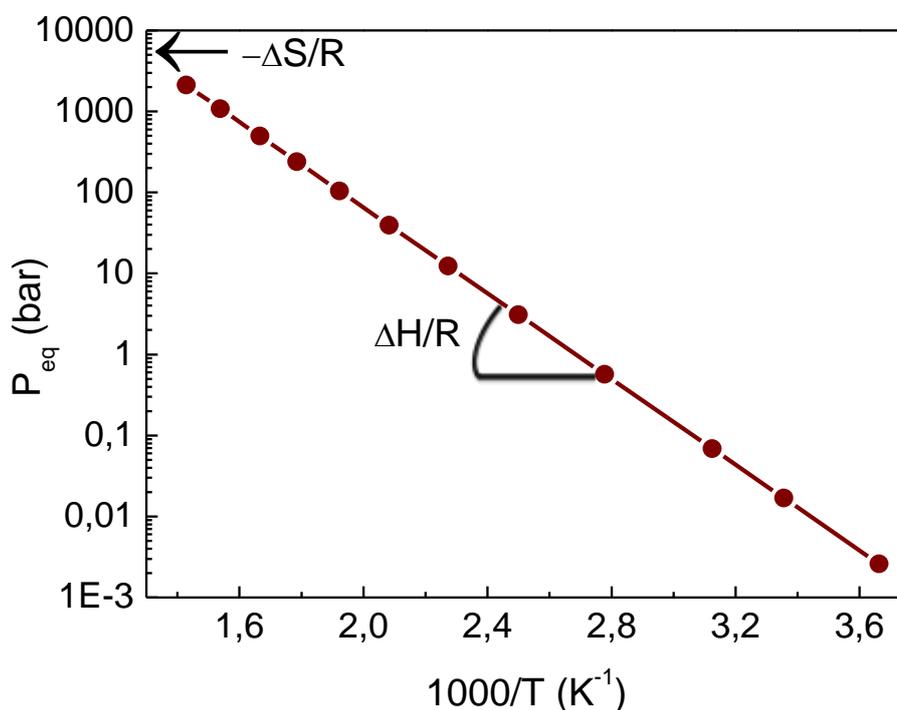
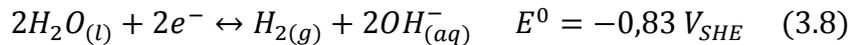


Figura 3.3 - Linearização das medidas de P_{eq} em função de $1000/T$ para determinação de ΔH^0 e ΔS^0 pela equação de Van't Hoff. Fonte: Próprio autor.

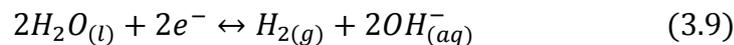
3.3 Termodinâmica da formação de hidretos metálicos em armazenagem eletroquímica

O carregamento/descarregamento eletroquímico depende da oxidação e redução de um eletrólito alcalino para gerar átomos de hidrogênio que são diretamente absorvidos por um metal (M) formando um hidreto (MH_x). O hidrogênio é resultado da reação de redução da água em meios alcalinos (pH = 14), dada pela reação (3.8).

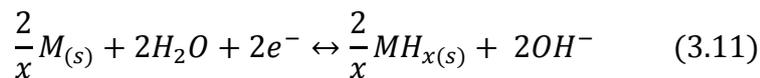


O potencial de equilíbrio padrão E^0 da reação de redução da água em meios básicos é igual a -0,83 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE).

A reação eletroquímica de formação de um hidreto metálico é mostrada através da soma das reações parciais (3.9) e (3.10):



Resultando em:



Na equação (3.11) ocorre a eletrorredução de moléculas de água em íon hidroxila e a adsorção de átomos de hidrogênio na superfície do eletrodo. A maioria dos átomos de hidrogênio se move por difusão para o interior do eletrodo, formando uma solução sólida na rede do metal hospedeiro (M_α): $MH_{ad} \rightarrow MH_\alpha$. Finalmente, ao atingir o limite de solubilidade de hidrogênio na fase metálica, um hidreto metálico começa a se formar (MH_β): $MH_\alpha + (\beta-\alpha)/2H_2 \rightarrow MH_\beta$ [9].

A energia livre eletroquímica é expressa com um termo químico, G , e um termo elétrico, $zF\Delta E$ [24]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + zF\Delta E \quad (3.12)$$

Onde ΔG é a energia livre, ΔG^0 a energia livre padrão de formação do hidreto MH_x , z o número de elétrons transferidos na reação, F a constante de Faraday ($F = 96486 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) e ΔE a diferença de potenciais.

Para qualquer sistema reativo, pode ser demonstrado que o equilíbrio termodinâmico está relacionado à ausência de mudança na energia livre de reação, neste caso, $\Delta G = 0$ [24]:

$$\Delta G = 0 \rightarrow \Delta E = -\frac{\Delta G^0}{zF} \text{ e } \Delta G^0 = -RT \ln Q \quad (3.13)$$

Onde na condição de equilíbrio temos $P_{H_2} = P_{eq}$ e, como M e MH_x são sólidos puros, $a(M) = a(MH_x) = 1$. Além disso, para soluções diluídas, supõe-se que a atividade do cátion seja igual à sua concentração em moles por litro [24]. De acordo com a equação (3.13), um potencial de equilíbrio $E_{eq}(H_2)$ pode estar relacionado à reação de redução da água e, portanto, à pressão de hidrogênio de equilíbrio da liga, de acordo com a equação de Nernst.

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[OH^-]^2 \cdot f_{H_2}}{a(H_2O)^2} \quad (3.14)$$

Onde z é o número de elétrons transferidos na reação (neste caso, $z = 2$), F a constante de Faraday ($F = 96486 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), f_{H_2} é a fugacidade do hidrogênio e $a(H_2O)$ a atividade água.

Considerando o H_2 um gás ideal e, portanto, $f_{H_2} = PH_2$, e considerando $a(H_2O) \approx 1$, tem-se que:

$$E_{eq} = -0,83 - \frac{2RT}{2F} \ln[OH^-] - \frac{RT}{2F} \ln PH_2 \quad (3.15)$$

ou

$$E_{eq} = -0,83 - \frac{RT}{F} \ln 10 \cdot \log[OH^-] - \frac{RT}{2F} \ln 10 \cdot \log PH_2 \quad (3.16)$$

Como estamos considerando uma reação em solução alcalina de pH = 14, temos que $pOH = -\log[OH^-] = 0$. Além disso, considerando que tipicamente as reações eletroquímicas se passam a temperatura ambiente (25 °C) e lembrando que $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0.059 V$ quando $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, temos que:

$$E_{eq} = -0,83 - \frac{0,059}{2} \log PH_2 \quad (3.17)$$

ou

$$E_{eq} = -0,83 - 0,0295 \log PH_2^{eq} \quad [V_{SHE}] \quad (3.18)$$

Portanto, vê-se que o potencial de equilíbrio da reação de hidrogenação está diretamente relacionado com a pressão de equilíbrio para a formação do hidreto, como apresentado na Figura 3.4.

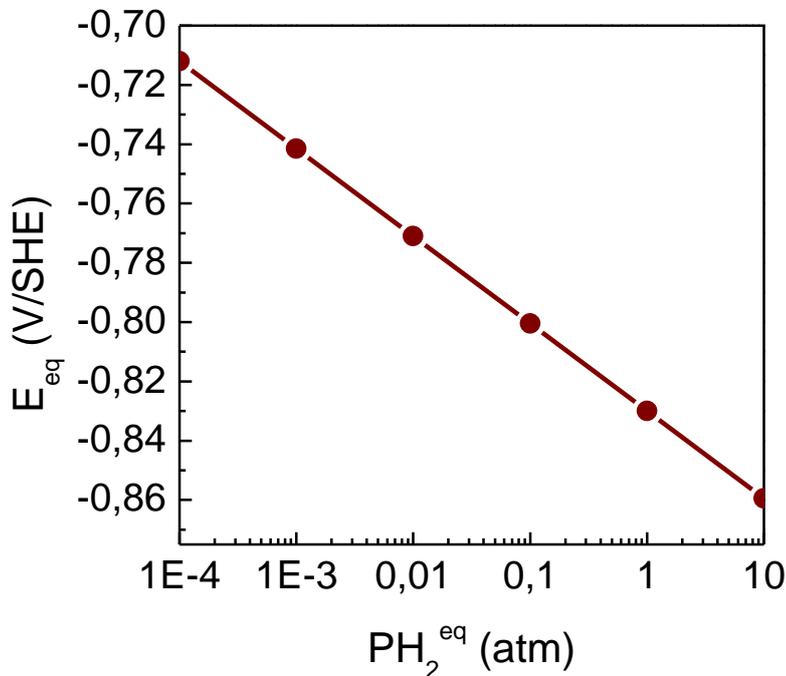


Figura 3.4 - Relação entre E_{eq} e PH_2^{eq} considerando a reação de redução da água em solução alcalina (pH = 14) a 25 °C.

Desta forma, pode-se fazer uma correlação direta entre o potencial aplicado e a pressão de equilíbrio para a formação do hidreto MH_x (a 25 °C). Por exemplo, consideremos um hidreto que possui $P_{eq} = 0,1$ atm a 25 °C. Segundo a equação (3.18) temos que para 0,1 atm, $E_{eq} = -0,80 V_{SHE}$. Portanto, se aplicarmos um potencial $E < E_{eq} = -0,80 V_{SHE}$, a fase hidreto MH_x será formada na superfície do eletrodo, pois, analogamente, $P_{H_2} > P_{eq}$. Por outro, se um potencial $E > E_{eq} = -0,80 V_{SHE}$ for aplicado, o hidreto MH_x não é estável e a fase M será a fase de equilíbrio. Nas baterias Ni-MH, P_{eq} acima de 1 atm não é desejável para evitar uma auto-descarga significativa do metal no ambiente e a formação excessiva de hidrogênio na superfície do eletrodo (metal M). Segundo Q. Lai et al. [1], P_{eq} compreendido entre 0,01 e 1 atm a 25°C é considerado ótimo.

As vantagens da armazenagem eletroquímica incluem simplicidade, facilidade de operação e capacidade de cobrir uma faixa de tensão (análogo a pressão) mais ampla, uma vez que uma década de mudança de pressão é equivalente a uma diferença de tensão de apenas 30 mV_{SHE} à temperatura ambiente [4].

3.4 Comparação das curvas PCI com reação gasosa e eletroquímica

O desempenho da armazenagem de hidrogênio pode ser fortemente influenciado pelo óxido ou pela fase catalisadora na superfície, que são parâmetros difíceis de isolar. Portanto, é interessante e importante comparar a armazenagem eletroquímica e de fase gasosa do hidrogênio. Como mostrado na seção anterior, a pressão de equilíbrio para a formação eletroquímica de um hidreto está diretamente relacionada à pressão de equilíbrio para a formação do mesmo hidreto através de sua reação com o hidrogênio gasoso. Negar Mosavati et al. [4] comparam as curvas de pressão-concentração-isoterma medidas eletroquimicamente (EPCI) e as curvas PCI medidas através da reação com a fase gasosa. A Figura 3.5 apresenta dois exemplos destas curvas medidas para uma liga MH AB_2 , predominante em C14 (Fe1) e para uma liga MH AB_5 , à base de mischmetal (B65) à temperatura ambiente.

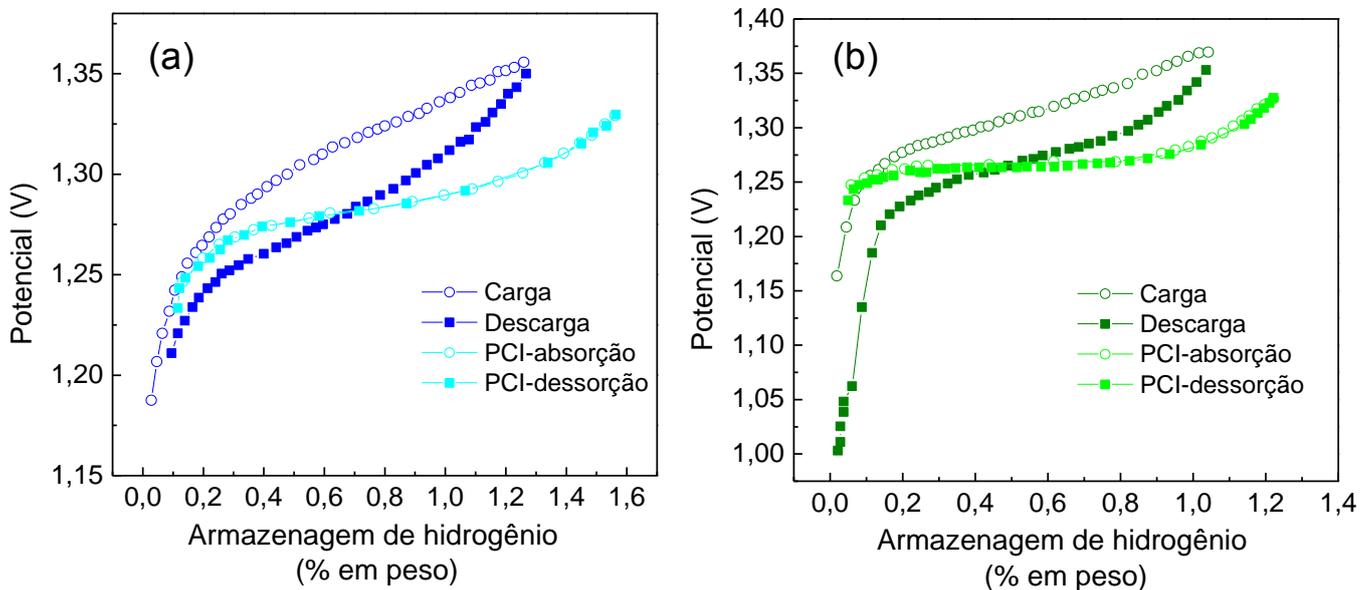


Figura 3.5 – Curvas de pressão-concentração-isoterma medidas eletroquimicamente (EPCI) e através da reação sólido-gás (após ativação) à temperatura ambiente para (a) Fe1 e (b) B65 [4].

Os autores fizeram as seguintes observações experimentais:

- (1) A curva EPCI é muito mais inclinada do que a curva PCI.
- (2) A histerese da EPCI é muito maior que a da PCI, o que foi demonstrado anteriormente por Wójcik et. al [25].
- (3) A capacidade máxima medida a partir da EPCI é menor que a da PCI, também demonstrado anteriormente por Wójcik et. al [25].
- (4) A curva PCI fica mais próxima da curva EPCI quando o teor de hidrogênio absorvido é baixo, mas à medida que o teor de hidrogênio absorvido aumenta, a curva PCI se move para o centro entre as curvas de carga e descarga da EPCI e, por fim, se achata.

Na armazenagem eletroquímica, o teor de hidrogênio varia dentro do eletrodo em função da distância da superfície, o que resulta em um material com uma distribuição não uniforme das forças de ligação metal-hidrogênio. Esse fenômeno aumenta o grau de desordem e abaixa a temperatura crítica

para onde o platô da curva PCI desaparece e, assim, torna a curva EPCI mais inclinada (observação 1) [4].

A maior histerese na EPCI em comparação com a PCI (observação 2) está relacionada à diferença no estado de equilíbrio. No estado de equilíbrio na reação com a fase gasosa, a concentração de hidrogênio no volume da liga é uniforme. No entanto, na condição de equilíbrio eletroquímico, a distribuição de prótons é desigual se houver um potencial no eletrodo. Portanto, o potencial durante a carga (alta concentração de OH^- na superfície) e durante a descarga (menor concentração de OH^- na superfície devido à recombinação da água) são diferentes. Embora a histerese observada na PCI pode ser simplificada como uma barreira energética causada pela deformação elástica na interface α - β durante a hidrogenação, muitos fatores podem influenciar a histerese na EPCI, como o potencial entre a região da superfície ativada e o volume, o potencial através do óxido superficial, o óxido nos contornos de grão ativados, a carga restante retida dentro dos defeitos, os prótons retidos nos contornos de grão e a distribuição de íons hidróxido nos poros da superfície [4].

Quanto à menor capacidade eletroquímica observada na EPCI em comparação com a PCI (observação 3), é uma observação muito comum nas ligas M-H. A oxidação da superfície durante a etapa de ativação no ambiente eletroquímico é uma das causas para este fenômeno. Além disso, na configuração de célula aberta, o eletrodo não pode ser totalmente carregado devido à evolução de hidrogênio, o que também pode contribuir para a menor capacidade medida pela EPCI [4].

A observação 4 implica que a suposição de transferência de dois elétrons com H_2 na equação (3.9) é válida apenas em estados de carga mais baixos. À medida que o conteúdo de armazenagem de hidrogênio aumenta, a reação eletroquímica se aproxima da interação com átomos de hidrogênio únicos, o que aumenta o potencial de equilíbrio, ditada pela equação de Nernst (3.17) [4].

Para a absorção de hidrogênio na fase gasosa, as moléculas de gás de hidrogênio adsorvem e se dividem em dois átomos de hidrogênio na superfície limpa do metal (livre de óxido) e, em seguida, os átomos de hidrogênio passam para o volume da liga por difusão. Os prótons ocupam os locais intersticiais entre os átomos hospedeiros, enquanto os elétrons acompanhados se juntam à banda de condução do metal hospedeiro e aumentam o nível de Fermi dos elétrons de condução. No ambiente eletroquímico, o potencial aplicado força os elétrons a fluírem para o eletrodo de trabalho e também divide as moléculas de água na superfície do eletrodo. Enquanto os prótons entram na maior parte da liga acionada pelo campo elétrico a partir da diferença de potencial, os íons hidróxido são liberados no eletrólito. Além disso, a pressão de equilíbrio na fase gasosa depende apenas da concentração de hidrogênio no metal, mas o que afeta o potencial de equilíbrio no ambiente eletroquímico é muito mais complexo e envolve o dipolo da interface eletrólito-eletrodo, o potencial entre o volume e as superfícies alteradas com diferentes composições químicas [4].

Os processos de descarga para a fase gasosa e eletroquímica também são diferentes. Na fase gasosa, o movimento dos prótons é gerado pela difusão, e o equilíbrio é alcançado quando a quantidade de hidrogênio que está saindo se iguala à quantidade que entrou no metal. No entanto, é mais complexo no ambiente eletroquímico; durante a descarga, os elétrons se afastam da liga de hidreto, forçando os prótons a se moverem na direção oposta e alcançarem a superfície do eletrodo. A menos que uma grande quantidade de acúmulo de prótons seja apresentada na interface eletrodo-eletrólito, os prótons devem continuar a fluir na direção da interface para alcançar a neutralidade da carga até uma depleção de prótons [4].

3.5 Comportamento de armazenagem de hidrogênio dos sistemas Pd-H, Nb-H e V-H

O Pd é um elemento metálico cúbico de face centrada (CFC) com parâmetro de rede 3,89 Å. Ele absorve hidrogênio através da formação de uma solução sólida na qual o hidrogênio ocupa os interstícios octaedrais da estrutura CFC [26]. O sistema Pd-H apresenta uma decomposição espinodal abaixo de cerca de 300 °C, onde a solução sólida homogênea se decompõe em uma fase Pd (α) com baixo conteúdo de hidrogênio e uma fase PdH_x (β), expandida e rica em hidrogênio. Nessa transição, o cristal mantém sua estrutura CFC, contudo a rede da fase β é altamente distorcida [27].

A Figura 3.6 apresenta o diagrama PCT do sistema Pd-H.

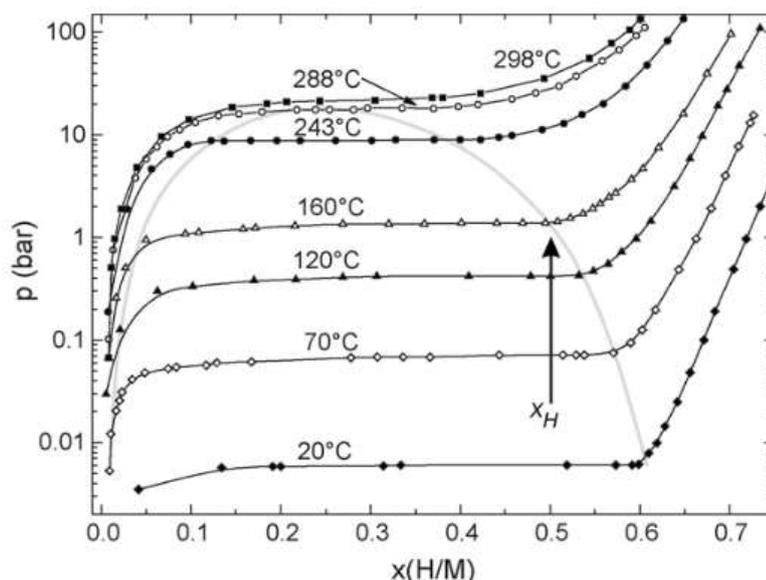


Figura 3.6 – Diagrama PCT do sistema Pd-H [28].

A Tabela 3.2 apresenta os valores de entalpia padrão de formação do hidreto PdH_x, que permite calcular as pressões de equilíbrio em função da temperatura através da equação (3.5). A Figura 3.7 apresenta o gráfico de Van't Hoff mostrando a relação entre a pressão de equilíbrio para a formação do hidreto PdH_x e a temperatura. O hidreto PdH_x é conhecido por dessorver

espontaneamente hidrogênio quando a pressão de hidrogênio é removida do metal.

Tabela 3.2 - Entalpia e entropia padrão de formação dos hidretos dos sistemas Pd-H, Nb-H e V-H [29].

Sistema	$\Delta H^0 \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$\Delta S^0 \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$
Pd-PdH	-38,59	-83,14
Nb-NbH _{x-1}	-92,63	-133,03
NbH _{x-1} -NbH ₂	-40,52	-133,03
V-VH _{0,5}	-71,40	-108,08
VH _{0,5} -VH ₂	-40,52	-149,66

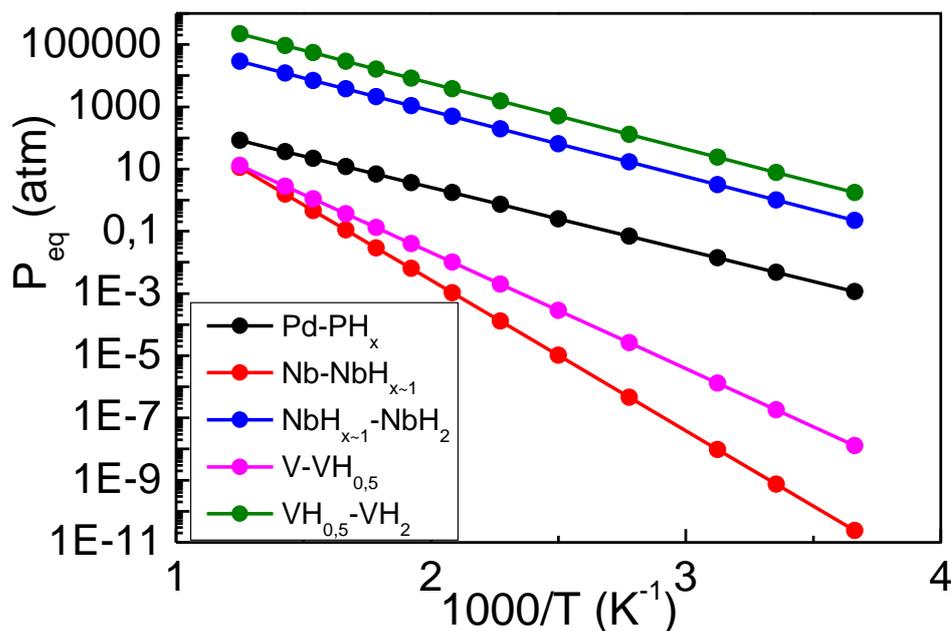


Figura 3.7 - Gráfico de Van't Hoff dos sistemas Pd-H, V-H e Nb-H.

A 25 °C, a pressão de equilíbrio para a formação do hidreto PdH_{0,6} é aproximadamente 0,0038 atm. Portanto, o potencial de equilíbrio para a formação do PdH_{0,6} é dado por:

$$E_{eq} = -0,83 - 0,0295 \log 0,0038 = -0,759 V_{SHE} \quad (3.19)$$

Desta forma, para a formação do hidreto $PdH_{0,6}$ é necessário que o potencial aplicado a um eletrodo de Pd em uma solução 1 M NaOH seja menor do que $-0,759 V_{SHE}$. Contrariamente, para potenciais maiores do que $-0,759 V_{SHE}$, a fase Pd é estável e não ocorre a formação do hidreto.

O nióbio é um metal cúbico de corpo centrado (CCC) com parâmetro de rede $3,31 \text{ \AA}$. O nióbio é capaz de absorver baixos teores de hidrogênio em solução sólida com o hidrogênio ocupando os sítios intersticiais tetraédricos da rede CCC. Em pressões de hidrogênio moderadas, é possível a formação do hidreto NbH_{x-1} , que possui uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 3,45 \text{ \AA}$, $b = 4,83 \text{ \AA}$ e $c = 4,90 \text{ \AA}$. Em pressões mais elevadas, o hidreto NbH_2 (fase δ) é formado. O NbH_2 apresenta uma estrutura CFC com parâmetro de rede $a = 4,56 \text{ \AA}$, na qual o hidrogênio ocupa as posições tetraédricas em uma estrutura do tipo CaF_2 . A Figura 3.8 apresenta a estrutura cristalina das fases NbH_{x-1} e NbH_2 .

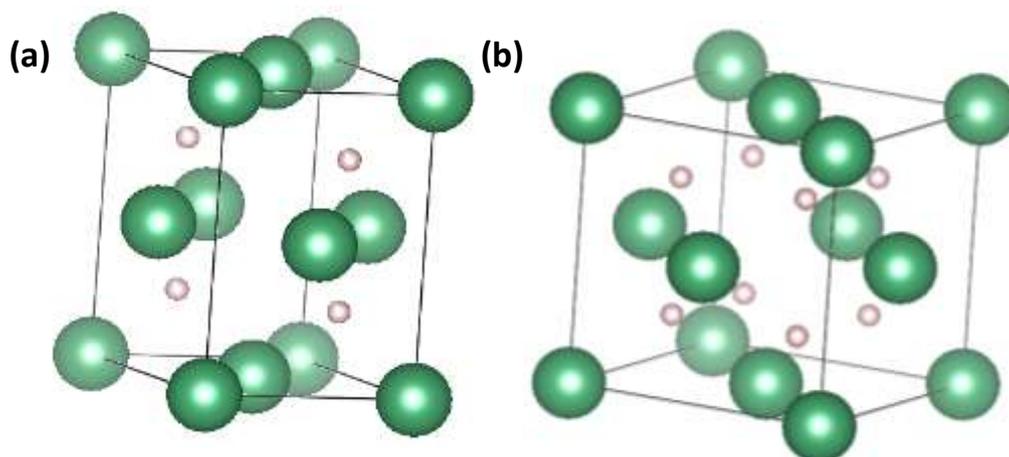


Figura 3.8 - Estrutura cristalina das fases (a) NbH_{x-1} e (b) NbH_2 .

A Figura 3.9 apresenta o diagrama PCT para o sistema Nb-H e a Tabela 3.2 apresenta os valores de entalpia padrão de formação dos hidretos NbH_{x-1} e NbH_2 . A pressão de equilíbrio entre a solução sólida de baixa concentração de hidrogênio (fase α) e a fase NbH_{x-1} (fase β) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, calculada através dos

dados apresentados na Tabela 3.2, é de $5,92 \times 10^{-17}$ atm. Além disso, a pressão de equilíbrio entre a fase NbH_{x-1} (fase β) e a fase NbH_2 (fase δ) a 25°C é de $0,7066$ atm.

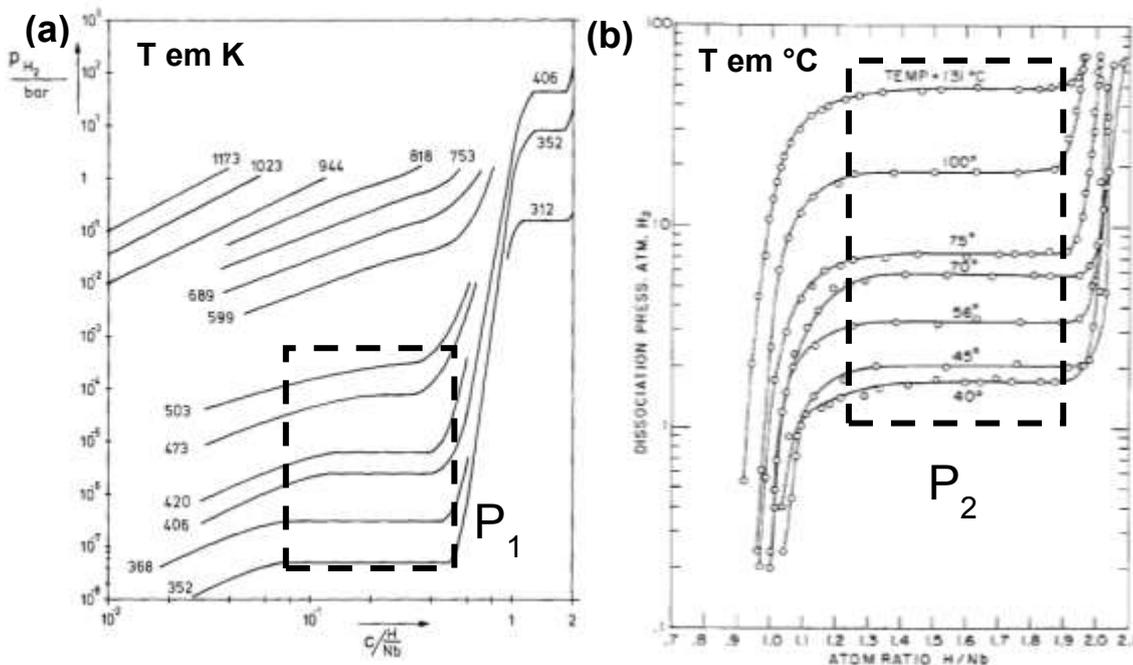


Figura 3.9 - Diagramas PCT do sistema Nb-H à (a) baixa concentração de hidrogênio e (b) alta concentração de hidrogênio [27], [47].

O vanádio é um metal CCC com parâmetro de rede $3,03 \text{ \AA}$. Assim como o Nb, o V também é capaz de absorver apenas pequenas quantidades de hidrogênio em solução sólida (fase α). Em pressões de hidrogênio moderadas, o hidreto de composição $\text{VH}_{0,5}$ (fase β) com estrutura tetragonal ($a = b = 6,027 \text{ \AA}$ e $c = 6,87 \text{ \AA}$) é formado. Em pressões mais elevadas, o hidreto VH_2 com estrutura CFC ($a = 4,26 \text{ \AA}$), similar à do NbH_2 , é formado. A Figura 3.10 mostra a estrutura dos hidretos $\text{VH}_{0,5}$ e VH_2 .

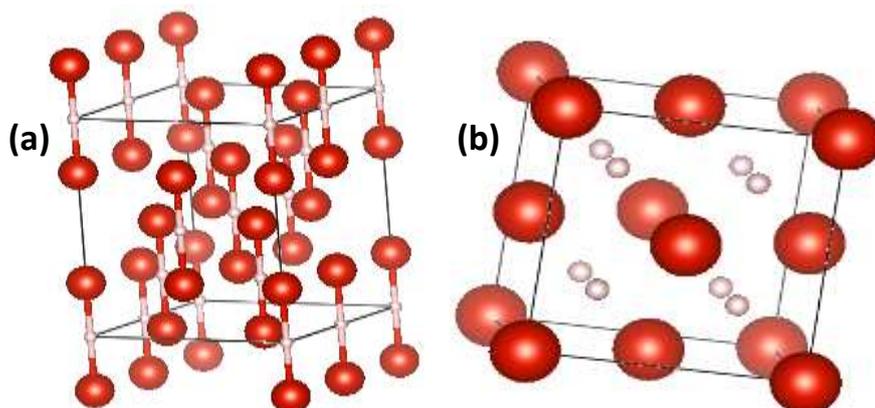


Figura 3.10 - Estrutura cristalina das fases (a) $VH_{0,5}$ e (b) VH_2 .

A Figura 3.11 apresenta o diagrama PCT do sistema V-H e a Tabela 3.2 apresenta os valores de entalpia padrão de formação dos hidretos $VH_{0,5}$ e VH_2 . A pressão de equilíbrio entre a solução sólida de baixa concentração de hidrogênio (fase α) e a fase $VH_{0,5}$ (fase β) a 25 °C, de acordo com os dados apresentados na Tabela 3.2, é da ordem de $1,37 \times 10^{-7}$ atm. Além disso, a pressão de equilíbrio entre a fase $VH_{0,5}$ (fase β) e a fase VH_2 (fase γ) a 25 °C é de aproximadamente 5,2 atm.

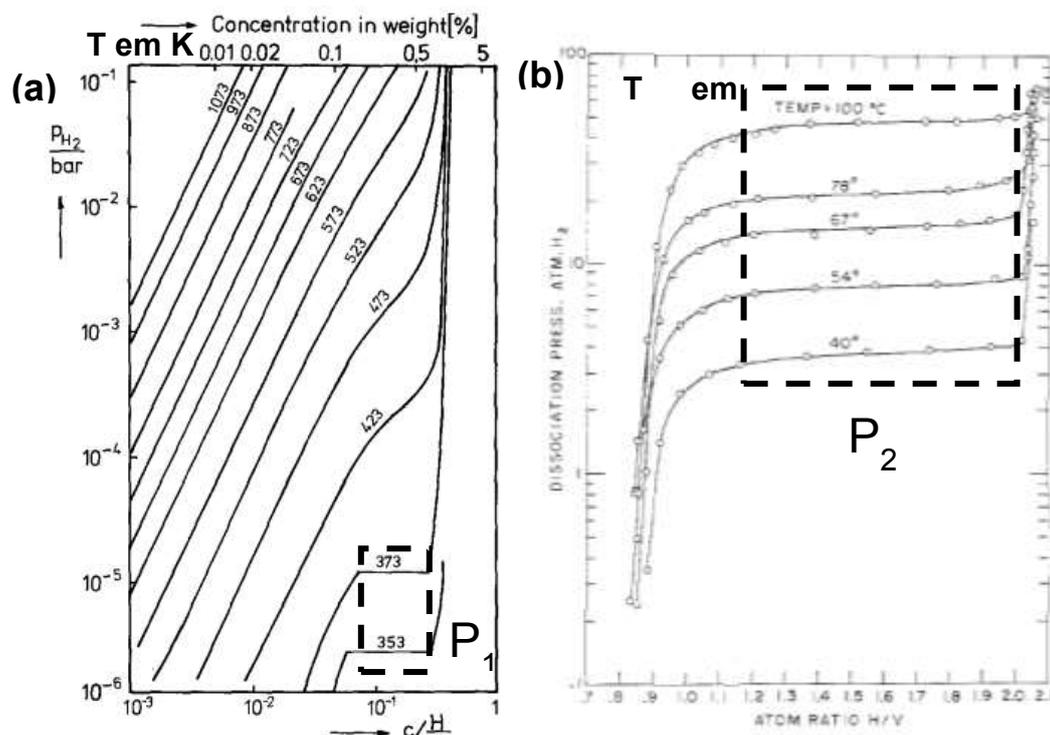


Figura 3.11 - Diagramas PCT do sistema V-H à (a) baixa concentração de hidrogênio e (b) alta concentração de hidrogênio [27], [47].

Vale a pena destacar que embora a pressão de equilíbrio do VH_2 seja acima da pressão ambiente, o hidreto VH_2 permanece estável em temperatura ambiente após formado. O mesmo ocorre para o NbH_2 . Diferentemente do PdH_x , os hidretos de V e Nb não se decompõem espontaneamente em temperatura ambiente devido a formação de camadas de óxidos e/ou hidróxidos que bloqueiam a difusão e recombinação dos átomos hidrogênio em H_2 na superfície do metal.

Com base nos valores das pressões de equilíbrio experimentais para os sistemas Pd-H, Nb-H e V-H, a Tabela 3.3 apresenta os potenciais de equilíbrio entre as fases para cada um dos sistemas. Através da análise da Tabela 3.3, verifica-se que os hidretos NbH_{x-1} e $\text{VH}_{0,5}$ são muito estáveis devido às baixas pressões de equilíbrio.

Tabela 3.3 - Potencial de equilíbrio entre as fases dos sistemas Pd-H, Nb-H e V-H a 25 °C.

Sistema	Fases em equilíbrio	Pressão de equilíbrio (atm)	Potencial de Equilíbrio (mV_{SHE})
Pd-H	Pd-PdH	0,0038	-759
	Nb-NbH ₋₁	$5,92 \times 10^{-17}$	-351
Nb-H	NbH ₋₁ -NbH ₂	0,7066	-826
	V-VH _{0,5}	$1,37 \times 10^{-7}$	-628
V-H	VH _{0,5} -VH ₂	5,22	-851

3.6 Estabilidade dos elementos Pd, Nb e V em meios alcalinos.

A Figura 3.12 mostra o diagrama de Pourbaix do Pd em meio aquoso, no qual pode-se verificar que o Pd metálico tem um grande campo de estabilidade. Em pH 14, o Pd metálico é estável abaixo de 0 mV_{SHE} . Acima de 0 mV_{SHE} , tem-se a formação do íon $\text{Pd}(\text{OH})_4^{2-}$, proveniente da oxidação do Pd.

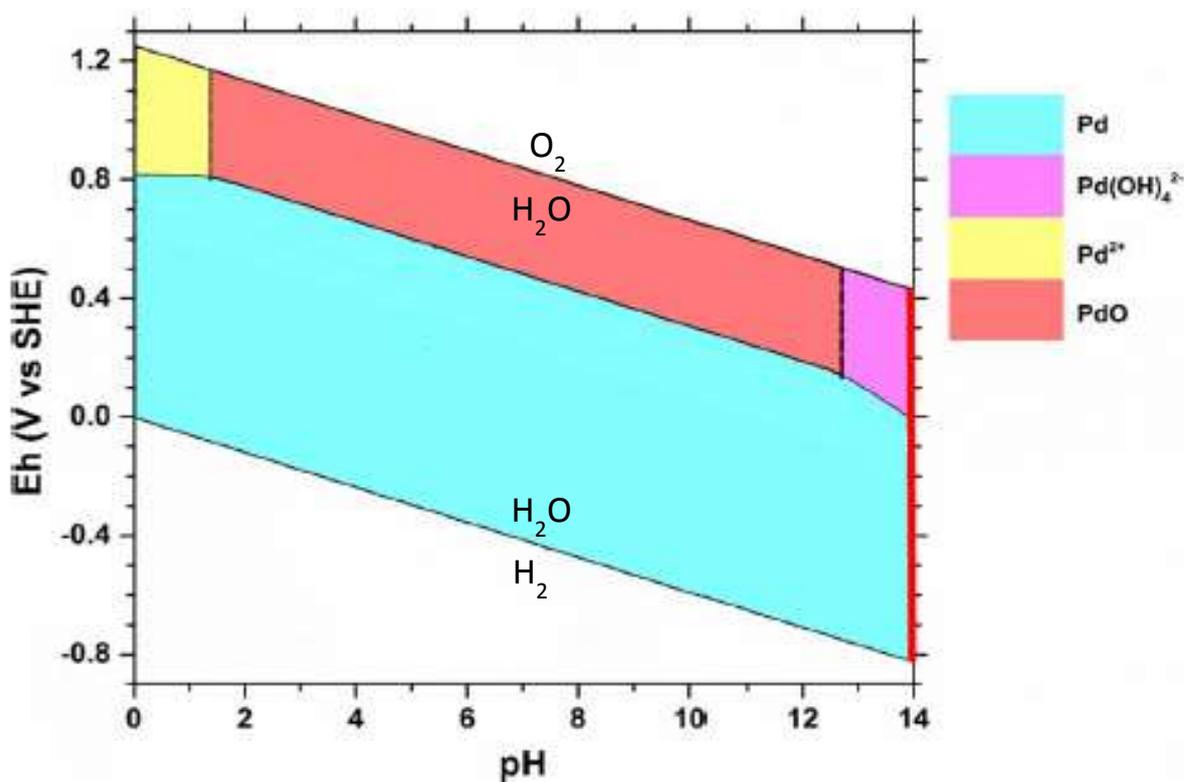


Figura 3.12 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Pd-H₂O a 25 °C à pressão de 1 bar, para [Pd] = 10⁻³ M, por modelagem numérica [30].

A Figura 3.13 mostra o diagrama de Pourbaix do Nb em meio aquoso no qual pode-se verificar que, em pH 14, o Nb metálico é estável abaixo de -1,65 V_{SHE}. Acima de -1,65 V_{SHE}, tem-se a formação do NbO. Acima de -1,45 V_{SHE} tem-se a formação do íon niobato (NbO₃⁻), oriundo da corrosão do Nb.

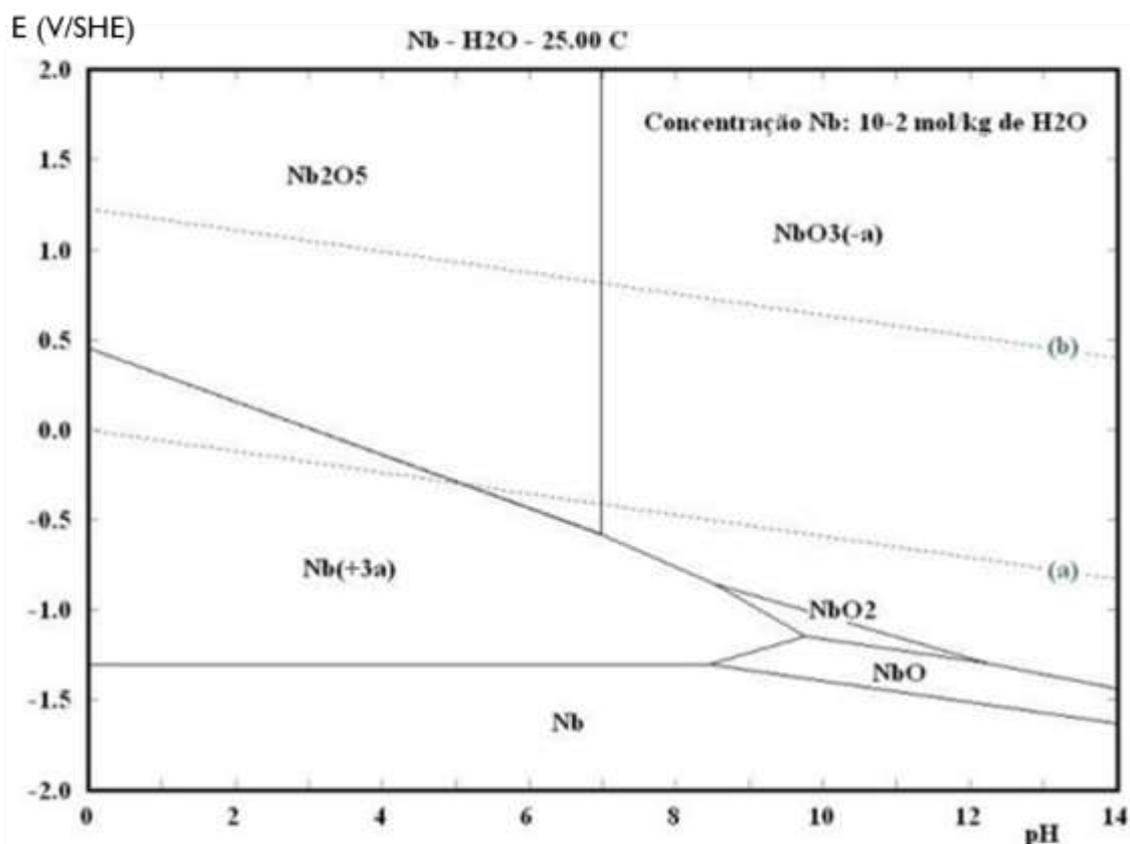


Figura 3.13 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H₂O a 25° C à pressão de 1 bar. Espécies consideradas: Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, Nb³⁺ + NbO₃⁻. (Fonte: software HSC Chemistry versão 7.0) [31].

A Figura 3.14 mostra o diagrama de Pourbaix do V em meio aquoso. Pode-se verificar que em pH = 14, abaixo de -0,75 V_{SHE}, o óxido de vanádio V₂O₃ é a fase estável. Acima deste potencial, o íon VO₄³⁻ em solução torna-se estável. Isto mostra que em meio alcalino, o V metálico deve ser estável apenas em potenciais muito negativos, não apresentados neste diagrama.

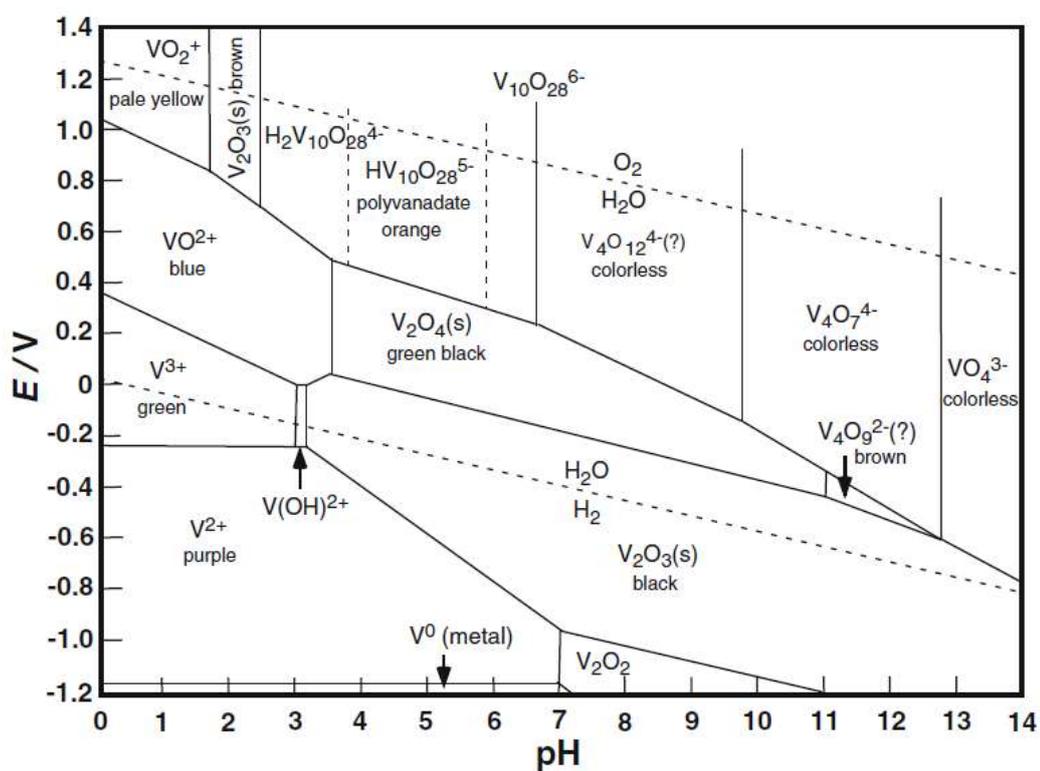


Figura 3.14 - Diagrama de Pourbaix das espécies de vanádio. O potencial é em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão (SHE) [32].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação dos eletrodos de trabalho

Chapas de Pd e de V de elevada pureza (> 99,7%) de espessura de aproximadamente 0,15 mm foram utilizadas para a produção de eletrodos de trabalho. Um pedaço de Nb de elevada pureza (> 99,8%) foi cortado e lixado até a espessura de aproximadamente 0,15 mm para a produção do eletrodo de trabalho deste metal. Antes da produção de eletrodos de trabalho, as chapas de V e Nb passaram por uma limpeza química em uma solução ácida de HNO₃ (15 mL) + HF (30 mL) + HCl (30 mL), durante 10 minutos à temperatura ambiente, para remoção de óxidos superficiais.

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 termofixa (Araldite) foi utilizada para isolar esse contato elétrico da solução alcalina. A Figura 4.1 mostra os eletrodos de trabalho de Pd, V e Nb.



Figura 4.1 – Eletrodos de trabalhos (ET) de Pd, V e Nb.

A Tabela 4.1 mostra as diferentes áreas e volumes dos eletrodos de trabalhos de Pd, V e Nb. Os ETs de Pd possuem áreas e volumes semelhantes. O ET de nióbio denominado de Nb2 (utilizado em um experimento de carga) tem área e volume maiores do que os ETs Nb6 e Nb7 (utilizados em experimentos de carga e descarga). Os ETs de vanádio denominados V2 (utilizado em experimento de carga) e V6 (utilizado em experimento de carga e descarga) tem dimensões próximas, porém, o ET V5 (utilizando em outro experimento de carga e descarga) possui uma área e

volume maiores que os demais eletrodos de V. Esta diferença na área e volume dos eletrodos foi destacada pois, como será visto mais a frente, pode levar a uma maior capacidade de armazenagem do eletrodo e, portanto, influenciam nas fases formadas após os ensaios. As áreas dos ET são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Áreas e volumes dos diferentes ET de Pd, V e Nb.

	Area Total (cm ²)	Volume (cm ³)
Pd2 (carga)	1,956059	0,014344
Pd6 (descarga)	1,80543	0,0132354
Nb2 (carga)	0,834981	0,007213
Nb6 (descarga a -715 mV_{SHE})	0,560098	0,005041
Nb7 (descarga a 336 mV_{SHE})	0,414126	0,002372
V2 (carga)	1,229526	0,00897282
V5 (descarga a -603 mV_{SHE})	2,124924	0,01253412
V6 (descarga a 66 mV_{SHE})	1,319522	0,00838474

4.2 Ensaios eletroquímicos

O potenciostato da marca Gamry modelo 1000E, disponível nos Laboratórios de Eletroquímica Aplicada e de Hidrogênio em Metais do DEMa-UFSCar, foi utilizado para a realização dos ensaios eletroquímicos.

Devido à sua alta condutividade, a maior parte das pesquisas eletroquímicas sobre o carregamento de hidrogênio nos metais [33]–[39] é realizada em solução de 6 M KOH, a qual é muito agressiva. No presente trabalho, optou-se por usar um eletrólito de 1 M NaOH, menos agressivo, mas ainda com elevada condutividade, também usado em estudos de reação de evolução do hidrogênio (REH) [40]–[42].

O eletrodo de referência (ER) usado neste estudo foi um eletrodo Hg | HgO em uma solução de 20% KOH (3,6 M), recomendável para estudos em eletrólitos alcalinos. 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 $-155 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. 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 $+89 \text{ mV}$ vs SHE. Este valor está próximo ao valor reportado na literatura de $+98 \text{ mV}$ vs SHE para o eletrodo Hg/HgO (20% KOH) [43]. Neste trabalho, os valores de potenciais serão sempre expressos vs SHE (V_{SHE}).

4.2.1 Célula Eletroquímica

A Figura 4.2 (a) mostra a célula eletroquímica utilizada neste trabalho conectada ao potenciostato. Trata-se de uma célula eletroquímica de três eletrodos: o eletrodo de trabalho (ET), que é o eletrodo em estudo, o contra-eletrodo (CE) de Pt, 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. Sempre que possível, é interessante reduzir a distância entre o ET e o ER para diminuir a queda ôhmica causada pela resistência do eletrólito [24]. A Figura 4.2 (b) mostra a representação esquemática da tampa da célula eletroquímica com um orifício de diâmetro 12 mm para o ER e orifícios de diâmetro 8 mm para o ET e CE. O ET é inserido através do orifício de 8 mm mais próximo ao ER. A influência do 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 é desaereado com gás inerte para a redução do teor de oxigênio dissolvido na solução [35]. Por isso, temos uma entrada (tubo azul) e saída de gás para o borbulhamento do eletrólito com gás inerte (nitrogênio) para a redução do teor de oxigênio dissolvido na solução.

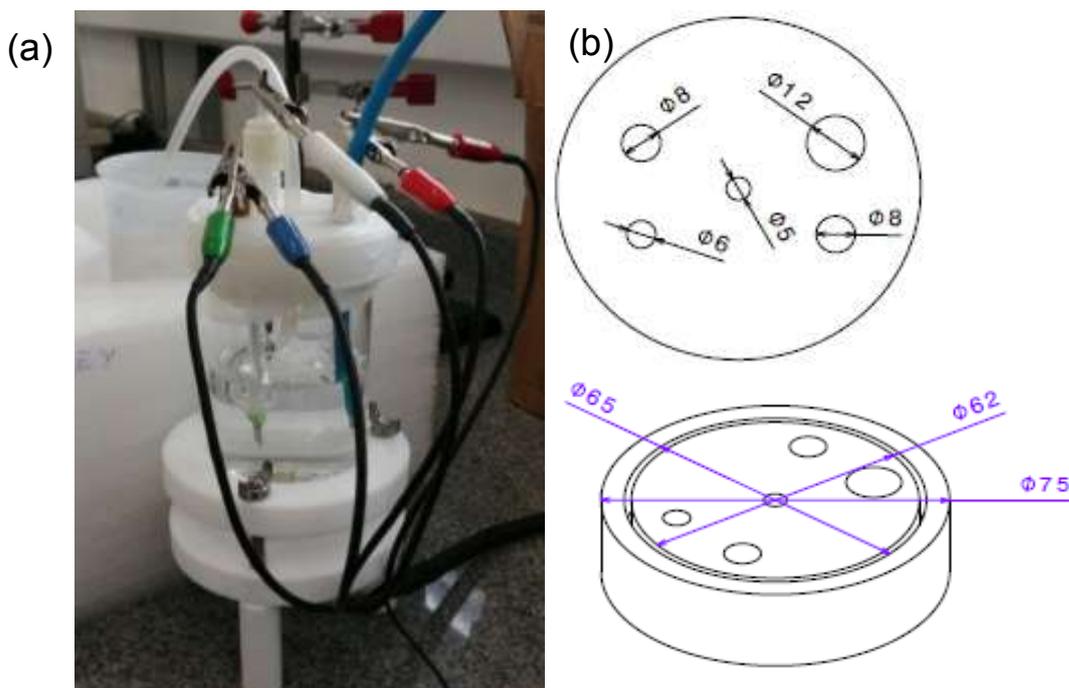


Figura 4.2 - (a) Foto da célula, conectada ao potenciostato (b) Representação esquemática da tampa da célula eletroquímica.

4.2.2 Ensaios de polarização catódica e anódica

Para minimizar o impacto da redução concomitante de oxigênio dissolvido durante o conjunto de experimentos, o eletrólito foi desaerado através do borbulhamento de nitrogênio por, pelo menos, 1 hora antes do início dos experimentos, bem como durante toda a execução das medições.

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, iniciando-se no potencial de circuito aberto (OCP) e modificando até um potencial escolhido, com uma taxa de varredura constante. Na polarização catódica, o potencial é varrido na direção catódica a partir do potencial de circuito aberto até que uma densidade de corrente de -200 mA/cm^2 seja atingida, onde temos uma forte evolução de hidrogênio na superfície do eletrodo. Na polarização anódica, o potencial é varrido na direção anódica a partir do potencial de circuito aberto até que atingir potenciais nos quais ocorre evolução de oxigênio ($\sim 1 \text{ V}_{\text{SHE}}$). A velocidade de varredura do

potencial foi de 1 mV/s em ambos os ensaios. 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 água formando H₂. A polarização anódica permite identificar os valores de potencial a partir dos quais a reação majoritária de oxidação é a da liberação de H₂ pelo eletrodo e/ou da formação de oxigênio.

4.2.3 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é um método com corrente alternada na região de interesse para avaliar as respostas dependentes e independentes da frequência de solicitação. Enquanto as capacitâncias nos ensaios de polarização potenciodinâmica estão “invisíveis” por estarem completamente carregadas, no ensaio de EIE elas se manifestam em certas gamas de frequência. Isso permite o modelamento e o entendimento de possíveis mecanismos envolvidos. Um pequeno sinal senoidal é usado para perturbar o sistema eletroquímico e a resposta do sistema é observada [9]. A amplitude da perturbação imposta, seja em potencial (E) ou corrente (I), deve ser baixa o suficiente para garantir a linearidade do sistema. A impedância eletroquímica é a razão entre o potencial e a corrente dependente da frequência.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (4.1)$$

Onde ΔI é a corrente, ΔE é a amplitude sinusoidal em potencial, Z é a impedância e ω relaciona-se com a frequência ($\omega = 2\pi f$).

Neste trabalho, realizou-se ensaios de EIE com uma variação de potencial (controle potencioestático) de ± 10 mV_{rms} ao redor do OCP (respeitando o princípio da linearidade) para avaliar o comportamento eletroquímico da interface do metal na solução em questão. O mesmo ensaio foi também realizado nos eletrodos após experimentos de carga e descarga de hidrogênio para investigar as mudanças ocorridas na interface durante estes processos.

Também realizou-se ensaios de EIE sob controles galvanostáticos em diferentes níveis de correntes catódicas para investigar as reações de absorção de hidrogênio ocorrendo na superfície dos ET. Sob perturbação galvanostática, o sinal de potencial ΔE deve ser limitado a pequenas amplitudes de perturbação para que a técnica permaneça no domínio linear. Nesse caso, a resposta de potencial $\Delta E(\omega)$ é associada à própria impedância conforme equação (4.2):

$$\Delta E(\omega) = Z(\omega) \cdot \Delta I(\omega) \quad (4.2)$$

O controle da interface galvanostática impõe o conhecimento prévio do módulo de impedância eletroquímica. Considerando o módulo de impedância mais alto, frequentemente relacionado ao limite de impedância de baixa frequência, a resistência de polarização é $R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega)$, então $\Delta E(0) = R_p \cdot \Delta I(0)$. Para lidar com esta questão experimental relacionada ao controle da interface galvanostática, a magnitude da impedância eletroquímica foi previamente estimada através de medições de controle potencioestático convencional que trouxeram uma magnitude de R_p de no máximo 100 Ω , o que nos levou a fixar um módulo de perturbação de corrente de 100 μA , ou seja, um máximo $\Delta E(0) = R_p \cdot \Delta I(0) = 100 \Omega \times 100 \mu A = 10 \text{ mV}$, respeitando assim o princípio da linearidade. Os ensaios de EIE galvanostáticos foram realizados em diferentes níveis de densidade de corrente catódica, dentro do campo de hidrogênio, a saber -1,5 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, -8,5 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ e -24,5 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, sendo a perturbação de 100 μA .

A impedância de um sistema eletroquímico é medida em uma ampla faixa de frequência e os resultados são plotados em um espectro de impedância, - Z_{Im} versus Z_{Re} , denominado gráfico de Nyquist (Figura 4.3) [35]. O circuito equivalente para um sistema simples (Figura 4.3, chamado de circuito modificado de Randle) possui um resistência, R_s , associada à solução eletrolítica, em série com as duas impedâncias paralelas: C_{dl} (capacitância da dupla camada) e R_{ct} (resistência de transferência de carga) [35]. Os dados

experimentais de EIE obtidos foram tratados através do software EC-Lab (BioLogic®) para ajuste dos circuito equivalentes.

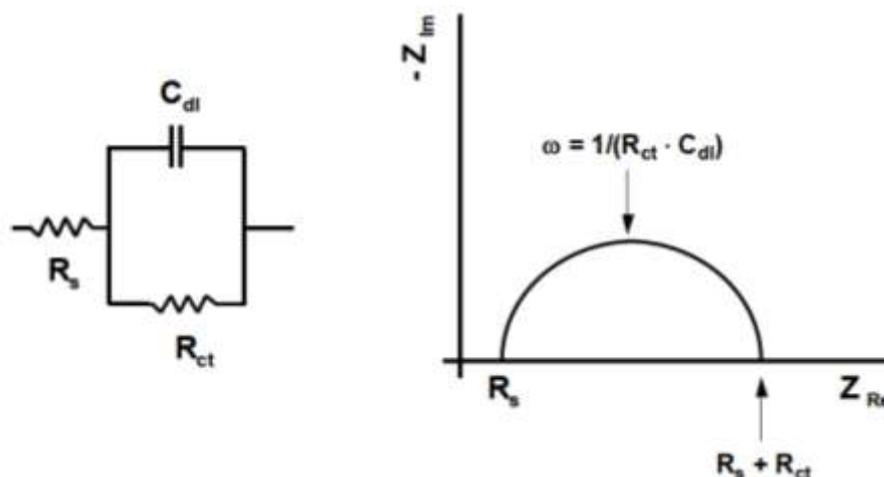


Figura 4.3 - Circuito equivalente modificado de Randle e o respectivo gráfico de Nyquist que descreve um eletrodo em solução eletrolítica na qual ocorre uma reação eletroquímica na interface eletrodo/eletrólito [35].

4.2.4 Ensaio de carga e descarga de hidrogênio

O carregamento de hidrogênio no eletrodo de trabalho pode ser realizado de modo galvanostático. Neste experimento, uma corrente constante e controlada é aplicada ao eletrodo de trabalho e o potencial resultante do eletrodo de trabalho é medido. A corrente constante aplicada ao eletrodo causa o rearranjo interfacial no eletrodo. O potencial do eletrodo de trabalho muda para valores característicos das reações eletroquímicas que estão ocorrendo [35]. Nesse estudo, aplicou-se uma carga galvanostática relativamente grande ($I < -60$ mA) para evitar a influência do oxigênio como vimos na parte anterior.

Para os experimentos de carga de hidrogênio, aplicou-se uma carga de $-200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 24 h. A Tabela 4.2 mostra as diferentes cargas aplicadas em cada eletrodo, através da equação (4.3):

$$I \left[\frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right] = \frac{i \times A_s \times t}{m} = \frac{i \times A_s \times t}{\rho \times V} \quad (4.3)$$

Onde I é a carga aplicada, i é a densidade de corrente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), A_s é a área total do ET (cm^2), t é o tempo (h), m é a massa (g), ρ é a densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e V é o volume do ET (cm^3).

Tabela 4.2 - Cargas aplicadas em cada eletrodo de Pd, Nb e V.

	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	I ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)
Pd2 (carga)	12	54547
Pd6 (descarga)	12	54564
Nb2 (carga)	8,58	64759
Nb6 (descarga a $-715 \text{ mV}_{\text{SHE}}$)	8,58	62161
Nb7 (descarga a $336 \text{ mV}_{\text{SHE}}$)	8,58	97660
V2 (carga)	6,09	108002
V5 (descarga a $-603 \text{ mV}_{\text{SHE}}$)	6,09	133621
V6 (descarga a $66 \text{ mV}_{\text{SHE}}$)	6,09	124037

Os valores de carga aplicados aos ET de Pd foram próximos, com um valor de $\sim 54000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Para os ETs de Nb, a carga aplicada no Nb2 (experimento de carga) e no Nb6 (experimento de carga e descarga a $-715 \text{ mV}_{\text{SHE}}$) são parecidas: $\sim 63000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. O segundo experimento de carga e descarga do Nb a $+336 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (Nb7) recebeu uma carga maior de $\sim 97000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Nos ETs de V, o ET V2 recebeu uma carga inferior ($\sim 108000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) às cargas dos ETs V5 e V6 ($\sim 130000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).

Após carregamento de $-200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ durante 24 horas, realizou-se um ensaio de polarização reversa para investigar o comportamento dos hidretos formados na interface do eletrodo nos campos catódicos e anódicos. A polarização potenciodinâmica foi de $-1,9 \text{ V}_{\text{SHE}}$ até aproximadamente 1 V_{SHE} , com uma velocidade de varredura de $1 \text{ mV}/\text{s}$. Para o ET de Nb, foi realizado uma segunda polarização reverse em uma velocidade de varredura de $0,2 \text{ mV}/\text{s}$ para obter uma melhor resolução.

Neste trabalho foi utilizado a descarga potencioestática, na qual se aplica um potencial anódico com relação ao equilíbrio da reação redox do hidrogênio ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) e ao potencial de equilíbrio para a formação dos hidretos (calculados a partir das pressões de equilíbrio experimentais pela equação 3.5). Neste caso, será medida uma corrente que corresponderá à formação de hidrogênio devido à liberação deste pelo metal. Aqui vale chamar a atenção de que se este potencial for anódico em relação ao potencial de circuito aberto do metal, também pode ocorrer reações de oxidação do ET e, portanto, não é possível determinar a quantidade de hidrogênio desorvida através da simples medição da corrente. Para expressar a relação entre a carga elétrica transferida durante uma reação e a quantidade de massa transformada ao mesmo tempo, utiliza-se a lei de Faraday [24]:

$$n = \frac{Q}{zF} \quad (4.4)$$

Onde n é a quantidade, em moles, do composto transformado, z é o número de valência dos compostos (elétrons transferidos por composto), $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ é a constante de Faraday, Q é a carga elétrica total envolvida durante o processo de transformação, dada em coulombs: $Q = I \cdot t$, onde I é a corrente e t o tempo.

4.3 Caracterização estrutural dos eletrodos: DRX

As amostras foram caracterizadas através da técnica de difração de raios-X (DRX) utilizando o um difratômetro da marca Bruker D8 Advance com tubo de cobre, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar. Os eletrodos de trabalho foram caracterizados na sua condição inicial e após a realização dos ensaios de carga e descarga eletroquímica de hidrogênio. Após os ensaios de carga, primeiramente, foram realizados ensaios de DRX nas superfícies dos eletrodos. Em seguida, os eletrodos foram moídos utilizando um almofariz e um pistilo. Com este procedimento, foi possível caracterizar as fases cristalinas presentes em todo o volume do eletrodo e não apenas na superfície.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Comportamento de armazenagem eletroquímica de hidrogênio do Pd.

O eletrodo de trabalho de paládio estava na forma de uma chapa e o padrão de DRX (Figura 5.1) indica que este eletrodo possui uma textura com orientação preferencial com plano (200) alinhado com a superfície da chapa. O paládio tem uma estrutura CFC com um parâmetro de rede de 3,89 Å.

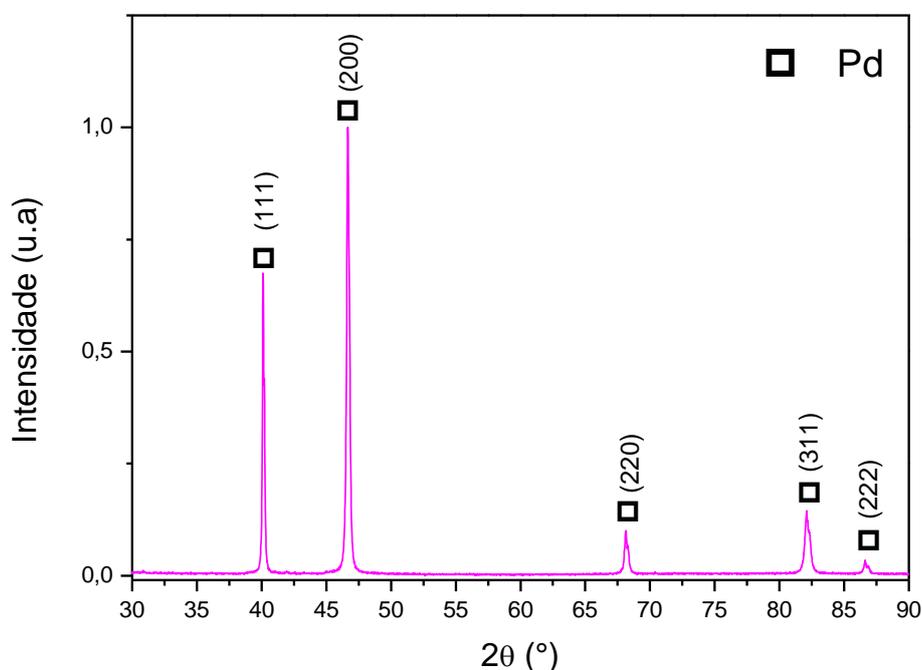


Figura 5.1 – Padrão de DRX do eletrodo de trabalho de Pd na condição inicial.

O comportamento do paládio em uma curva de polarização catódica e anódica, com velocidade de varredura de 1 mV/s, está mostrado na Figura 5.2. Os potenciais foram corrigidos devido à queda ôhmica entre o eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER) causado pela resistência do eletrólito (R_e). A resistência do eletrólito foi determinada através dos ensaios de EIE que serão apresentados mais à frente. O potencial de circuito aberto (OCP) é de aproximadamente 18 mV_{SHE}. Observa-se que a curva catódica apresenta

um pico de densidade de corrente em aproximadamente $-100 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ com uma ligeira queda na densidade de corrente e manutenção de um pequeno platô de densidade de corrente até aproximadamente $-500 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, onde tem-se redução de oxigênio limitado pela difusão. A partir deste valor, a densidade de corrente sobe rapidamente com a redução do potencial. Este aumento da densidade de corrente está relacionado a redução da água na superfície do eletrodo de trabalho e formação de H_2 em sua superfície.

O potencial de equilíbrio para a formação do hidreto de paládio (PdH_x) devido à redução da água sobre a superfície do Pd ($\text{OH}^-/\text{H}_2 \mid \text{PdH}_x$) é de $-759 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (seta azul), conforme indicado na Tabela 3.3. Desta forma, espera-se que para valores de potenciais abaixo deste o Pd tenha força motriz termodinâmica para absorver hidrogênio e formar a fase rica em hidrogênio (fase β). Por outro lado, acima deste potencial de equilíbrio, o Pd metálico, ou com baixo teor de hidrogênio (fase α) deve ser a fase termodinamicamente estável.

A curva anódica (vermelha), apresenta um patamar a baixa densidade de corrente ($i \sim 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) e a aproximadamente $700 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ tem-se uma inclinação quase vertical, provavelmente relacionada a evolução de oxigênio através da reação 5.1.



Teoricamente o potencial de equilíbrio da equação (5.1) é $400 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ em soluções básicas com $\text{pH} = 14$, mas devido ao óxido de Pd, o potencial de equilíbrio é deslocado com uma sobretensão de $+300 \text{ mV}_{\text{SHE}}$. Além disso a cinética da reação de oxigênio é muito lenta.

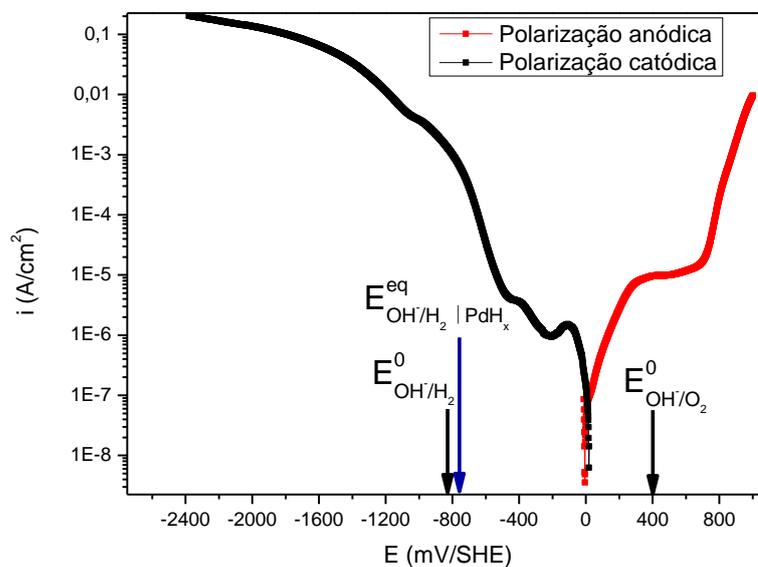


Figura 5.2 – Curvas de polarizações catódica e anódica do paládio.

Em um próximo experimento, o eletrodo de Pd foi carregado através de um experimento galvanostático no qual aplicou-se uma densidade de corrente catódica de 200 mA/cm^2 durante 24 horas. O potencial foi monitorado ao longo de todo o carregamento (Figura 5.3) e pode-se observar que o potencial se manteve praticamente constante próximo de $-1850 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, muito abaixo do potencial de equilíbrio para a formação do hidreto PdH_x .

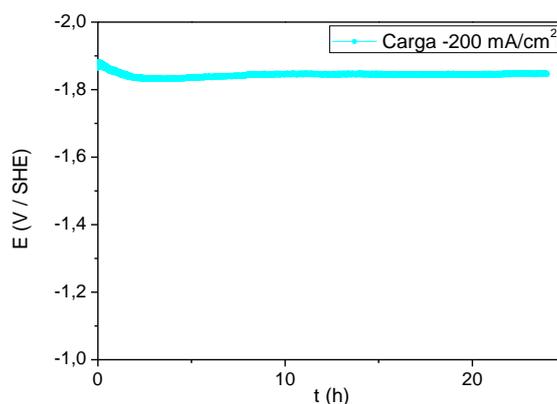


Figura 5.3 - Evolução do potencial em função do tempo durante o experimento de carregamento do eletrodo de Pd através do experimento galvanostático a -200 mA/cm^2 durante 24 horas.

Aplicando uma carga de -200 mA/cm^2 durante 24 h, a carga aplicada no eletrodo foi calculada através da equação (4.3) e está apresentada na Tabela 4.2. Neste caso, para este eletrodo de Pd, aplicou-se uma carga de 54547 mAh/g. A corrente aplicada é importante e está em excesso para a formação do hidreto, sendo que observou-se geração de bolhas na superfície do ET durante o carregamento. Estas bolhas representam o hidrogênio gasoso que evoluiu na superfície do eletrodo e, portanto, não foram absorvido pelo material.

Após o carregamento, o eletrodo de Pd se distorce, devido ao aumento de volume, e apresenta uma coloração escura, como pode ser visto na Figura 5.4, que é associada à formação o hidreto.

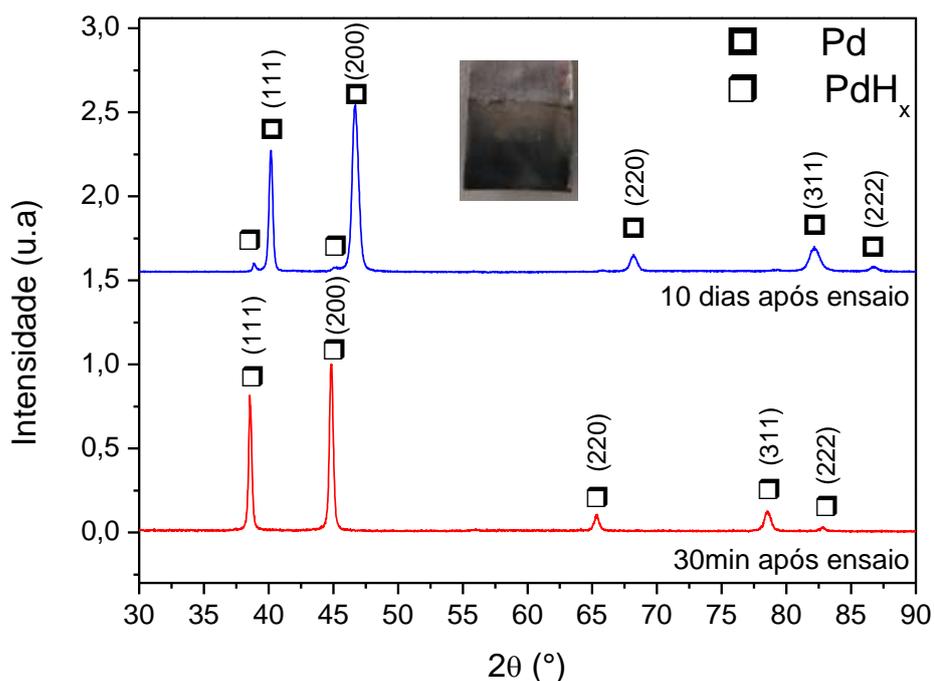


Figura 5.4 – Padrões de DRX do paládio 30 min e 10 dias após o ensaio de carga galvanostática; e foto do Pd após carregamento de hidrogênio.

Ao finalizar o experimento de carregamento, a célula eletroquímica foi desmontada e o eletrodo de Pd foi levado o mais rapidamente possível (cerca de 30 min) para a realização do ensaio de DRX. O hidreto de paládio (PdH_x) conserva a estrutura CFC do Pd, mas com um parâmetro de rede maior, de

4,04 Å. Este mesmo eletrodo foi deixado em repouso ao ar por 10 dias e, como pode ser visto na Figura 5.4, o PdH_x se decompõe espontaneamente, retornando a estrutura do Pd metálico. Contudo, mesmo após 10 dias do carregamento, uma pequena fração do PdH_x ainda pode ser observado na superfície do eletrodo.

A difração de raio-X é uma técnica que permite analisar apenas regiões próximas à superfície do eletrodo e a profundidade de análise pode ser determinada através da análise da profundidade de penetração dos raios-X no material em questão. Quando os raios-X penetram no material sólido, a intensidade do feixe é absorvida pelo sólido e reduzida seguindo a equação (5.2):

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu x) \quad (5.2)$$

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 paládio $\mu = 2460 \text{ cm}^{-1}$ [44] quando a radiação $K\alpha\text{-Cu}$ é utilizado, e considerando uma transmissão de 1%, a profundidade de penetração dos raios-X no Pd é de 18 μm . Isso resulta em uma profundidade de análise por DRX de aproximadamente 10 μm , ou seja, 15 vezes menor do que a espessura do eletrodo. Com isso, fica claro que os resultados de DRX apresentam apenas a estrutura das fases presentes próximo da superfície do eletrodo. Contudo, pode-se esperar que exista um gradiente de concentração de hidrogênio entre a superfície e o centro do eletrodo.

É possível estimar a fração de hidrogênio no hidreto de Pd (ao menos daquele formado próximo a superfície) através da análise da expansão volumétrica do cristal. O volume da célula unitária CFC do Pd inicial é de 58,86 Å³, e do Pd hidrogenado de 65,94 Å³, o que representa uma expansão de 7,08 Å³ por célula unitária causada pelo hidrogênio. Como pode ser visto na Figura 5.5 o aumento do volume da célula unitária é proporcional à concentração de hidrogênio. Sabe-se que a rede CFC do Pd acomoda o hidrogênio nos sítios octaédricos [26] e em uma célula unitária CFC tem quatro sítios octaédricos.

Desta forma, a expansão volumétrica causada pela absorção do hidrogênio foi de $7,08 \text{ \AA}^3 / 4 = 1,77 \text{ \AA}^3$ por átomo. Através da Figura 5.5, tem-se que a composição do hidreto medido na superfície do eletrodo ($10 \text{ }\mu\text{m}$) após 30 min do ensaio de hidrogenação foi $\text{PdH}_{0,7}$, composição próxima do esperado de acordo com o diagrama PCT do sistema Pd-H apresentado na Figura 3.6.

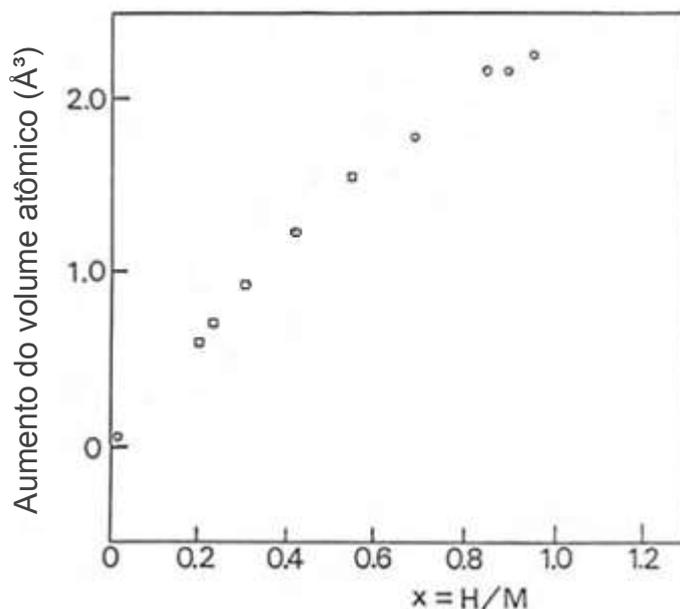


Figura 5.5 - Aumento de volume por causa do hidrogênio H na estrutura CFC do Pd [45].

A capacidade teórica de armazenagem eletroquímica (C_{el}) de um hidreto metálico MH_x pode ser calculado através da equação (5.3) [23].

$$C_{el} = \frac{xF}{3.6W} \text{ [mAh/g]} \quad (5.3)$$

Onde $x = [\text{H}/\text{M}]$, F é a constante de Faraday e W é a massa molar do metal M . Para $\text{PdH}_{0,7}$, temos uma capacidade de armazenagem de 176 mAh/g. Desta forma, observa-se que durante o carregamento galvanostático foi aplicado uma carga duas ordens de grandeza maior (54547 mAh/g) do que as capacidades de armazenagem do material.

Em um outro experimento, um eletrodo de Pd foi novamente hidrogenado galvanostaticamente através da aplicação de $-200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ por 24 h. Após carregamento, um ensaio de polarização reversa a partir de $-2 V_{\text{SHE}}$ até

aproximadamente 1 V_{SHE}, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s, foi realizado. A curva de polarização obtida está apresentada na Figura 5.6.

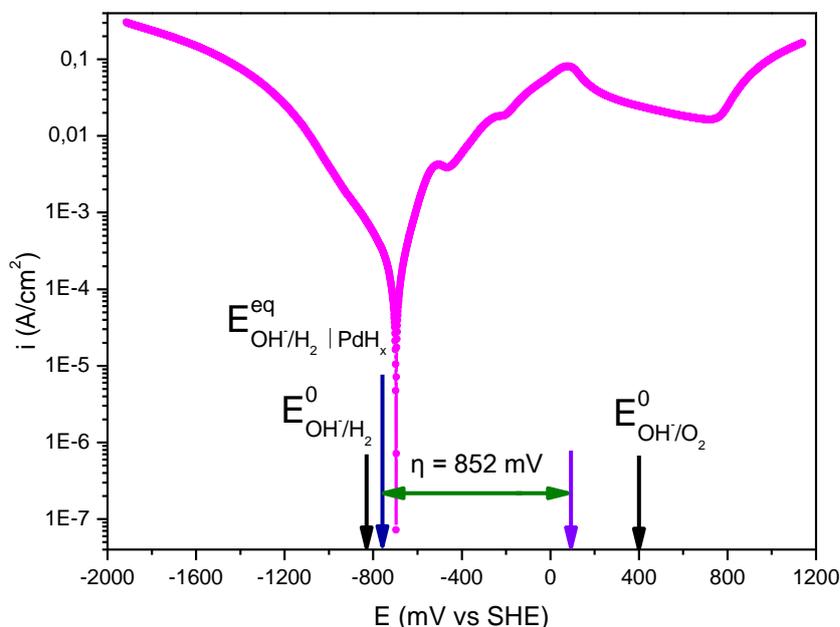


Figura 5.6 – Curva de polarização reversa do Pd carregado.

O potencial no qual as correntes catódicas e anódicas possuem a mesma magnitude resultando em uma densidade de corrente líquida igual a zero é de -695 mV_{SHE}. Este valor de potencial é apenas um pouco acima do potencial de equilíbrio teórico para a formação do hidreto PdH_x ($E_{eq}(\text{OH}^-/\text{H}_2 | \text{PdH}_x) = -759 \text{ mV}_{\text{SHE}}$). Isto indica uma ótima concordância entre a teoria e o resultado experimental, uma vez que durante a polarização reversa, quando uma pequena sobretensão acima do potencial de equilíbrio teórico para a formação do hidreto foi aplicada, a corrente anódica passou a ser maior que a catódica, o que quer dizer que a reação foi deslocada da formação do PdH_x para a sua decomposição em Pd e H₂, ou seja, a reação reversa. Com o aumento do sobrepotencial, a corrente anódica aumenta, atingindo um pico de densidade de corrente próxima a 100 mA/cm² em um potencial de aproximadamente +93 mV_{SHE}, o que deve estar relacionado ao pico de dessorção de hidrogênio do eletrodo. Aumentando-se ainda mais o

sobrepotencial, a densidade de corrente diminui ligeiramente, mas mantendo níveis na ordem de 10 mA/cm^2 . A densidade de corrente volta a aumentar a partir de $700 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, o que está relacionado à evolução de oxigênio, similar ao observado na curva de polarização anódica apresentado na Figura 5.2.

Em um próximo experimento, um novo eletrodo de Pd foi carregado galvanostaticamente (-200 mA/cm^2 por 24 h) e, após carregamento, foi submetido diretamente a uma descarga potencioestática na qual foi aplicado o potencial de $+93 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (seta roxa na Figura 5.6), que foi o potencial onde observou-se o pico de densidade de corrente durante a polarização reversa. Ou seja, a descarga foi realizada aplicando-se uma sobretensão de $+852 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ em relação ao potencial de equilíbrio teórico para a formação do PdH_x . A descarga potencioestática foi realizada por um período de 44,7 horas e a corrente foi monitorada em função do tempo, como apresentado na Figura 5.7.

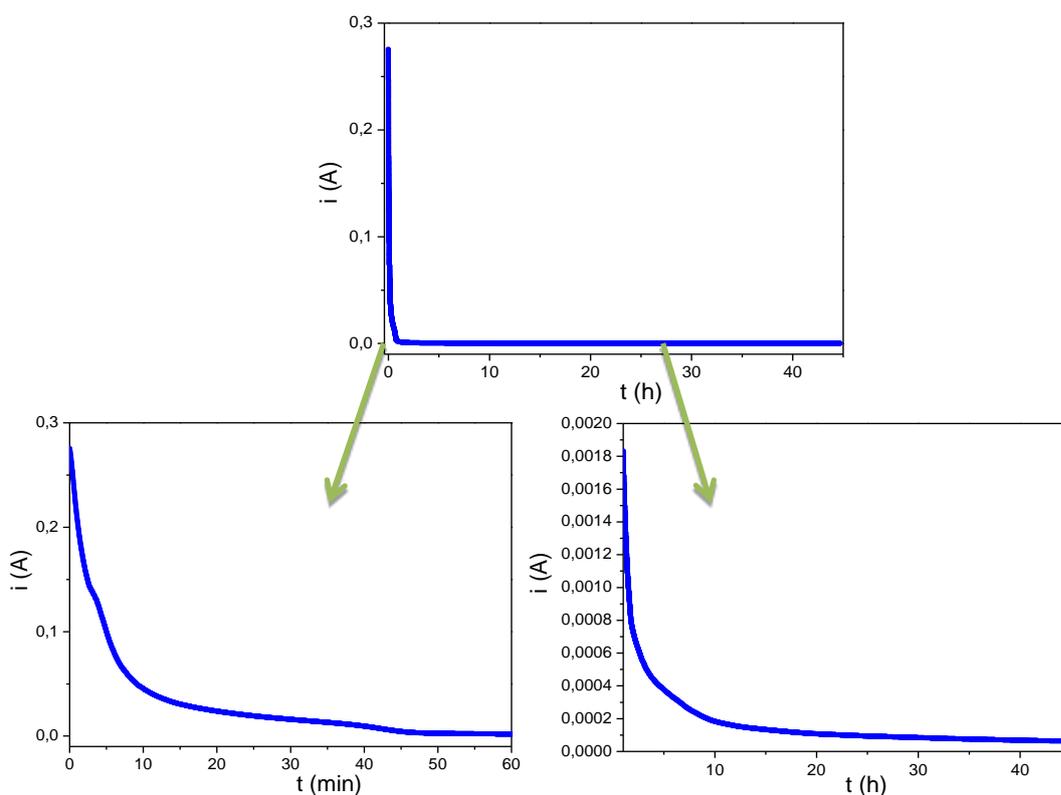


Figura 5.7 - Corrente em função do tempo durante ensaios de descarga potencioestática ($+93 \text{ mV}_{\text{SHE}}$) do eletrodo de Pd. (a) Curva total. (b) Detalhe da primeira hora de ensaio. (c) Detalhe das últimas 43,7 h do ensaio.

Analisando-se a Figura 5.7, observa-se que após 30 min, a descarga total dada a área da curva da corrente em função do tempo é de 99,5 C, o que corresponde a $5,16 \cdot 10^{-4}$ moles de hidrogênio. Considerando a massa do eletrodo, é possível estimar que houve uma dessorção de aproximadamente H/Pd de 0,35. Portanto, uma sobretensão de +852 mV_{SHE} em relação ao potencial de equilíbrio teórico para a formação do PdH_x, foi possível acelerar a descarga do Pd. Após 44,7 horas, a descarga total foi de 137,85 C, o que corresponde a H/Pd = 0,49. Observa-se que após 35 horas, a corrente já está aproximadamente constante em valores muito próximos de zero. Vale ressaltar que uma corrente nunca atingirá zero, uma vez que a curva de polarização do Pd puro (Figura 5.2) indica que +93 mV_{SHE} está em um campo ligeiramente anódico, portanto, uma pequena corrente anódica ainda está presente enquanto o potencial estiver sendo aplicado.

Logo após o ensaio de descarga, foi realizado o ensaio de DRX e verificou-se que o eletrodo volta a possuir estrutura CFC do Pd metálico com parâmetro de rede $a = 3,89 \text{ \AA}$ (Figura 5.8). Este resultado indica que durante o carregamento, a capacidade total de armazenagem do Pd, que saiu, foi de aproximadamente H/Pd = 0,49. Como foi mostrado anteriormente, o resultado de DRX após carregamento (Figura 5.4) indicava que na superfície do eletrodo um hidreto PdH_{0,7} foi formado (ou seja, H/Pd = 0,7). Este resultado indica que existe um gradiente de concentração de hidrogênio a partir da superfície, sendo que o maior teor de hidrogênio se encontra próximo à superfície (H/Pd = 0,7), contudo, que o teor médio de hidrogênio absorvido pelo volume todo do eletrodo foi de H/Pd = 0,49.

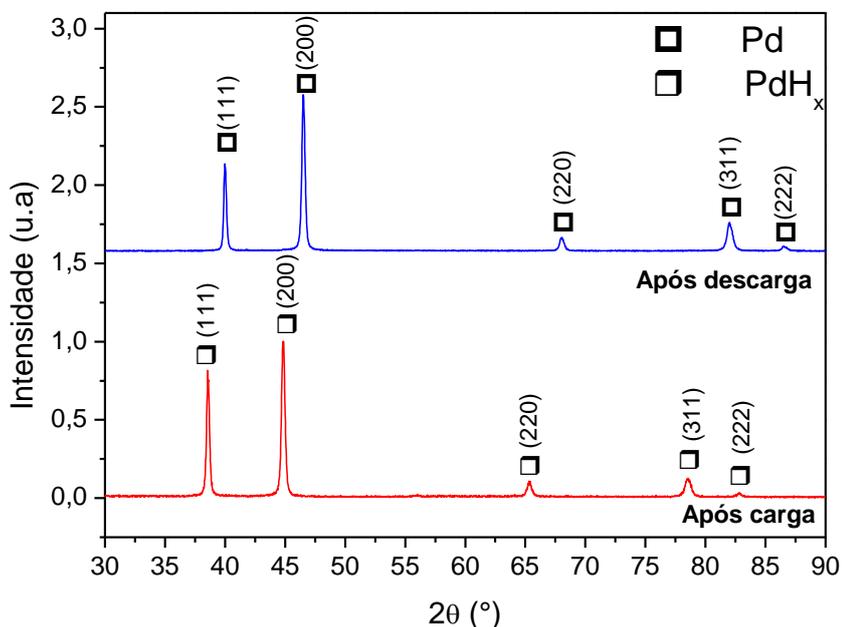


Figura 5.8 - Padrões de DRXs do Pd após carga e descarga.

As Figuras 5.9 (a) e (c) apresentam o diagrama de Nyquist obtido no ensaio de EIE potenciostático do eletrodo de Pd realizado com perturbações de ± 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto (OCP). A Figura 5.9 (b) apresenta o plot de Nyquist resultante do ensaio de EIE galvanostática com perturbações de 100 μ A ao redor de três níveis de densidade de corrente catódica: -1,5; -8,5 e -24,5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Um metal nobre possui um circuito equivalente com um resistor e um capacitor em série (R_e+C_{dl}), o que é representado por uma reta vertical em um diagrama de Nyquist. No entanto, a Figura 5.9 (a) mostra uma reta inclinada que pode ser associada a um circuito equivalente de um resistor em série com um capacitor não ideal (ou um elemento de fase constante, CPE) em paralelo à um resistor, ou seja, (R_e+Q_{dl}/R_{ct}). Q_{dl} é o CPE geral não ideal, que reflete a resposta semelhante à capacitância de toda a interface (hidrogênio, filme, relaxamento de dupla camada, reações faradaicas). Antes da carga, o paládio possui um potencial de circuito aberto ao redor de 0 mV_{SHE} . De acordo com o diagrama de Pourbaix, na Figura 3.12, tem-se formação de um ânion $\text{Pd}(\text{OH})_4^{2-}$, o que induz taxa de corrosão baixa. O diagrama de Nyquist, na Figura 5.9 (a),

confirma que o Pd não é um eletrodo inerte durante o experimento, ou seja, não encontra-se no domínio de imunidade.

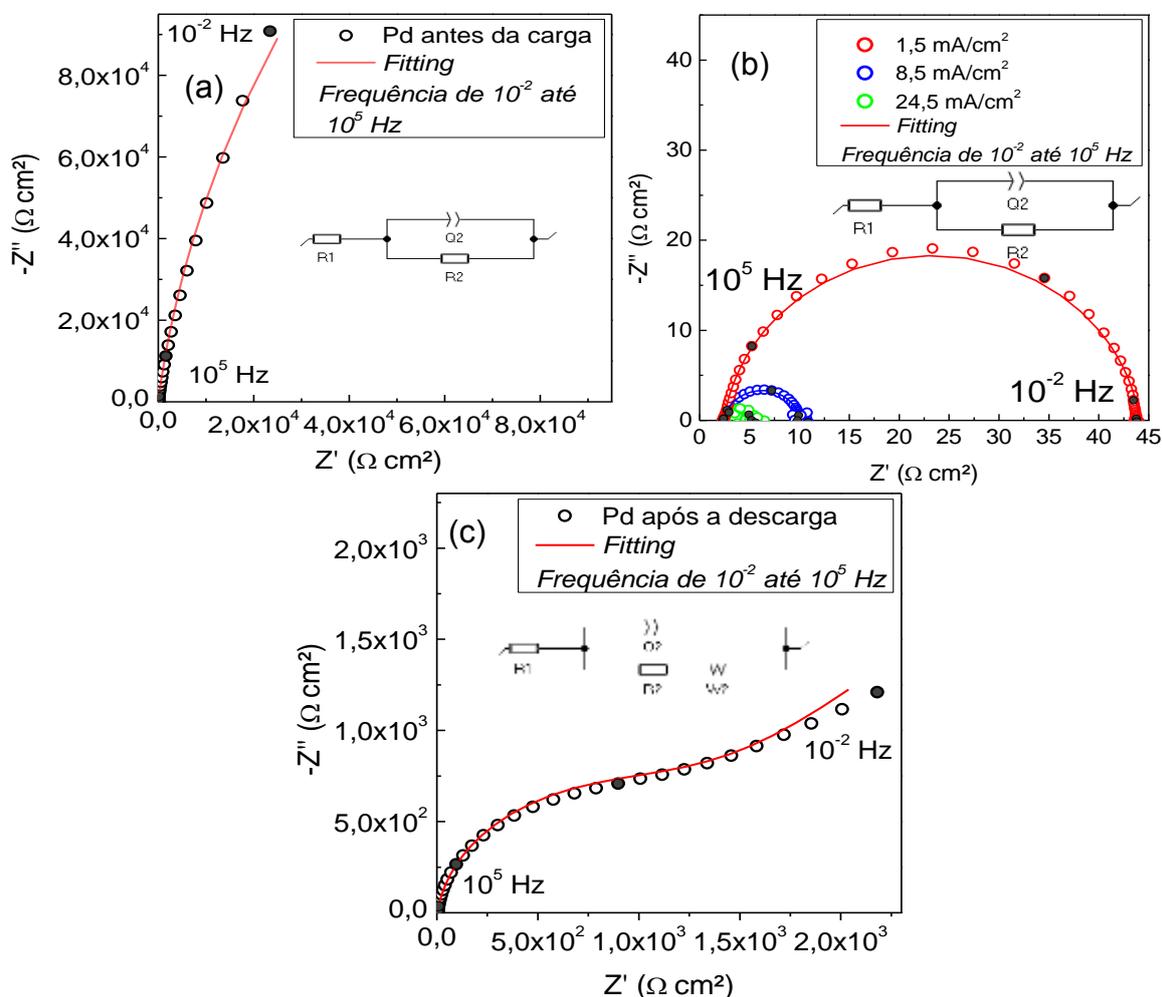


Figura 5.9 - (a) Impedância potenciostática, diagrama de Nyquist, ao redor do OCP antes do carregamento (b) Impedâncias galvanostáticas, diagrama de Nyquist, a 1,5 mA/cm², 8,5 mA/cm² e 24,5 mA/cm² (c) Impedância potenciostática, diagrama de Nyquist, ao redor do OCP após a descarga.

A Tabela 5.1 mostra os valores de resistências e capacitâncias não ideais da interface do Pd em solução alcalina em sua condição inicial, isto é, antes de qualquer experimento de carga ou descarga, considerando o circuito equivalente apresentado na Figura 5.9 (a), composto por uma resistência do eletrólito (R_e) em série com uma resistência de transferência de carga (R_{ct}), paralela a uma capacitância não ideal (Q_{dl}). O ajuste do circuito equivalente

com os dados experimentais resultaram em uma resistência do eletrólito de $2,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) elevada de $5,7 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, devido à superfície bloqueada do Pd, que é um metal inerte. Além disso a elevada R_{ct} confirma uma boa resistência à corrosão do Pd no meio alcalino e o circuito equivalente possui uma capacitância efetiva da dupla camada perfeita (C_{eff}) de $6,6 \cdot 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Usando os valores dos elementos de fase constante (Q_{dl} e α), R_e e R_{ct} , a capacitância efetiva (C_{eff}) pode ser calculada, usando o método de Brug [46], de acordo com a seguinte equação (5.4):

$$C_{eff} = \left(\frac{Q_{dl}}{(R_e^{-1} + R_{ct}^{-1})^{\alpha-1}} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (5.4)$$

Tabela 5.1 – Valores de resistências e capacitâncias do Pd antes, durante a carga, e após a descarga.

Impedâncias	Potencial (mV/SHE)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{dl} ($\text{F} \cdot \text{s}^{\alpha-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	α	C_{eff} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rw ($\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$)
Antes a carga	-74	2,7	$5,7 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,93	$6,6 \cdot 10^{-5}$	-
-1,5 mA/cm ²	-1180	2,4	41,6	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,92	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-
-8,5 mA/cm ²	-1320	2,4	7,7	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,90	$1,1 \cdot 10^{-4}$	-
-24,5 mA/cm ²	-1440	2,4	2,2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-
Após descarga	-551	2,5	$1,2 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	0,91	$2,8 \cdot 10^{-4}$	135

Os resultados dos ensaios de EIE galvanostáticos (Figura 5.9 (b)), foram ajustados com o mesmo circuito equivalente ($R_e + Q_{dl}/R_{ct}$). Através da análise da curva de polarização catódica (Figura 5.2), verifica-se que as três densidades de corrente escolhidas são atingidas quando o potencial aplicado está abaixo de $-759 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, ou seja, abaixo do potencial de equilíbrio para a formação do PdH_x . Desta forma, se o Pd for carregado através de experimentos galvanostáticos nestas três densidades de correntes catódicas, o hidreto PdH_x deve se formar porque estamos em potenciais mais negativos do que o potencial de equilíbrio para a formação do hidreto. Como a formação do hidreto claramente envolve transferência de carga, um aumento na cinética de formação de hidreto deve ser acompanhado de uma redução na resistência à transferência de carga. Isto é de fato o que se observa na Figura 5.9 (b).

Aumentando a densidade de corrente no sentido catódico de $-1,5$ para $-24,5$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, tem-se uma redução da resistência de transferência de carga de $41,6$ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ para $2,2$ $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Estes valores são, respectivamente, quatro e cinco ordens de grandeza menores do que a resistência de transferência de carga do Pd em potencial de circuito aberto (condição inicial). Através da análise da Tabela 5.1, verifica-se que o valor da capacitância efetiva (C_{eff}) é relativamente estável.

Após um ensaio de carga e descarga, o eletrodo de Pd foi deixado por uma hora em circuito aberto e um valor de -551 mV_{SHE} foi atingido. Um ensaio de EIE com controle potencioestático ($\pm 10\text{mV}$) foi realizado neste potencial. Vale ressaltar que este potencial encontra-se no campo ligeiramente anódico em relação a $\text{E}(\text{OH}^-/\text{H}_2 \mid \text{PdH}_x)$, ou seja, espera-se que a reação anódica de liberação de hidrogênio ainda esteja ocorrendo. O diagrama de Nyquist deste ensaio, apresentado na Figura 5.9 (c), mostra duas partes. A primeira em frequências altas na forma de um semicírculo, que representa a dessorção eletroquímica de hidrogênio na superfície do eletrodo. A segunda, em baixas frequências, na forma de uma reta com inclinação de aproximadamente 45° , que representa uma reação limitada por difusão. O surgimento desta reta em baixas frequências mostra que mesmo após $44,7$ h de descarga, ainda existe clusters de hidrogênio para ser dessorvido do material. Porém, para isso, é necessário que o hidrogênio difunda a partir do volume do material (bulk) para à superfície do eletrodo. Em baixas frequências, não há tempo suficiente para que o hidrogênio chegue até à superfície, aumentando, portanto, a impedância da interface.

Neste caso, o circuito equivalente pode ser descrito como uma resistência do eletrólito em série com uma capacitor não ideal em paralelo com duas impedâncias, uma de transferência de carga (R_{ct}) e outra $Z_{(w)}$ que consiste em um o elemento de Warburg, que mede a dificuldade do hidrogênio a se difundir. Neste caso, $Z_{(w)} = 135$ $\Omega\cdot\text{s}^{-1/2}$. Após o ensaio de descarga, o valor da capacitância efetiva é de $2,8\cdot 10^{-4}$ $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. A resistência de transferência de carga é de $1,2\cdot 10^3$ $\Omega\cdot\text{cm}^2$, valor intermediário se comparado ao Pd na condição

inicial e (ensaio potenciotático) e quando está ocorrendo a carga (ensaios galvanostáticos).

5.2 Comportamento de armazenagem eletroquímica de hidrogênio do Nb

O padrão de DRX do eletrodo de Nb em sua condição inicial está mostrado na Figura 5.10. O Nb tem uma estrutura CCC com um parâmetro de rede de 3,30 Å.

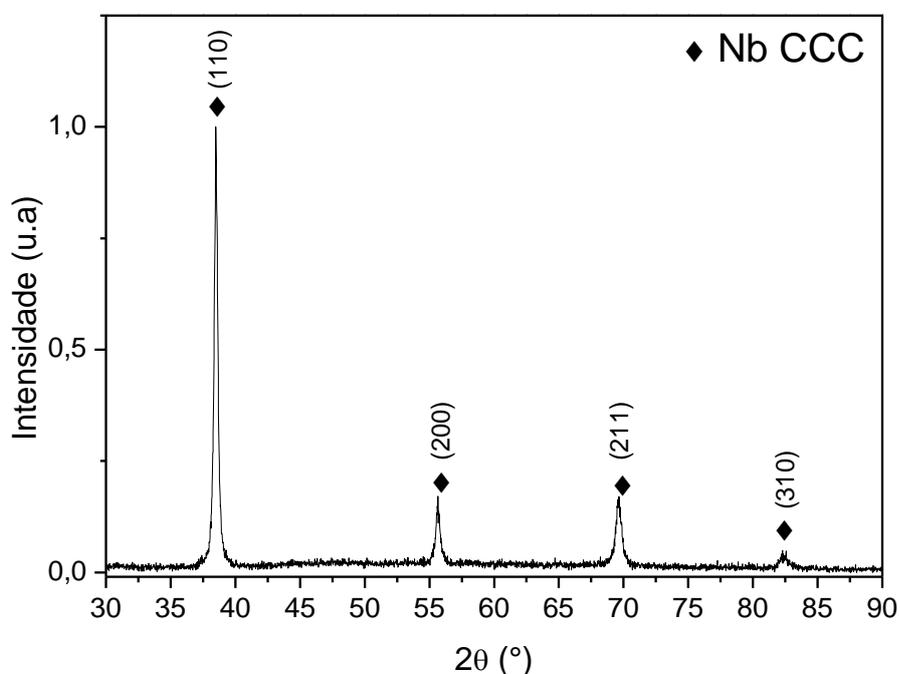


Figura 5.10 - Padrão de DRX inicial do nióbio.

A Figura 5.11 apresenta a curva de polarização catódica e anódica do eletrodo de Nb. Os potenciais foram corrigidos devido à queda ôhmica entre o eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER) causada pela resistência do eletrólito. O potencial de circuito aberto do Nb na solução alcalina foi de $-982 \text{ mV}_{\text{SHE}}$. O potencial de equilíbrio para a formação do hidreto NbH_{-1} devido a redução da água sobre a superfície do Nb é de $-351 \text{ mV}_{\text{SHE}}$

(seta roxa) e o potencial de equilíbrio para a formação de NbH_2 é $-826 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (seta azul).

No sentido anódico, observa-se um patamar passivo na faixa de $-300 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ até $+850 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ com uma baixa densidade de corrente $i \sim 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, o que demonstra uma boa resistência à corrosão do Nb no meio alcalino utilizado como eletrólito. Após $+850 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ a densidade de corrente aumenta rapidamente devido a evolução de oxigênio. Assim como no caso do Pd, a evolução de oxigênio ocorre apenas em um potencial superior ao teórico.

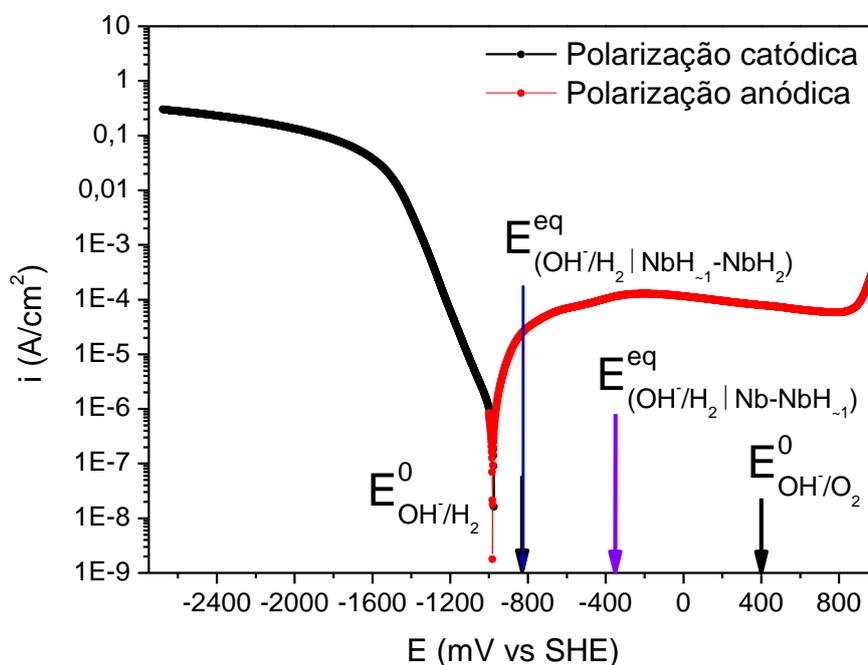


Figura 5.11 - Curvas de polarizações catódica e anódica a 1 mV/s do nióbio.

O eletrodo de Nb foi carregado de hidrogênio através de um ensaio galvanostático no qual uma densidade de corrente catódica de 200 mA/cm^2 foi aplicado durante 24 horas. A Figura 5.12 mostra que o potencial durante todo o período de carga variou entre $-2 \text{ V}_{\text{SHE}}$ e $-1,7 \text{ V}_{\text{SHE}}$.

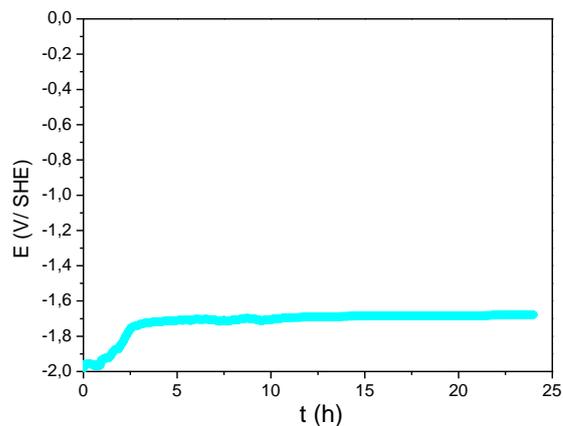


Figura 5.12 - Carregamento do eletrodo a -200 mA/cm^2 durante 24 horas.

Usando a equação (4.3), tem-se que uma carga de 64759 mAh/g foi aplicada durante o carregamento. As capacidades de armazenagem teórica dos hidretos NbH_{-1} e NbH_2 são 260 e 577 mAh/g, respectivamente. Portanto, a carga aplicada foi duas ordens de grandeza maior do que as capacidades de armazenagem teóricas. A maior parte da corrente aplicada é convertida em hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo, o qual é liberado na forma de bolhas de H_2 gasoso.

Após carregamento, o eletrodo apresenta uma coloração preta, o que é associado ao hidreto (Figura 5.13). Além disso, o eletrodo fica fragilizado, sendo facilmente pulverizado. A Figura 5.13, apresenta o padrão de DRX da superfície eletrodo de Nb após carga, bem como o padrão de DRX do eletrodo após ser pulverizado (pó).

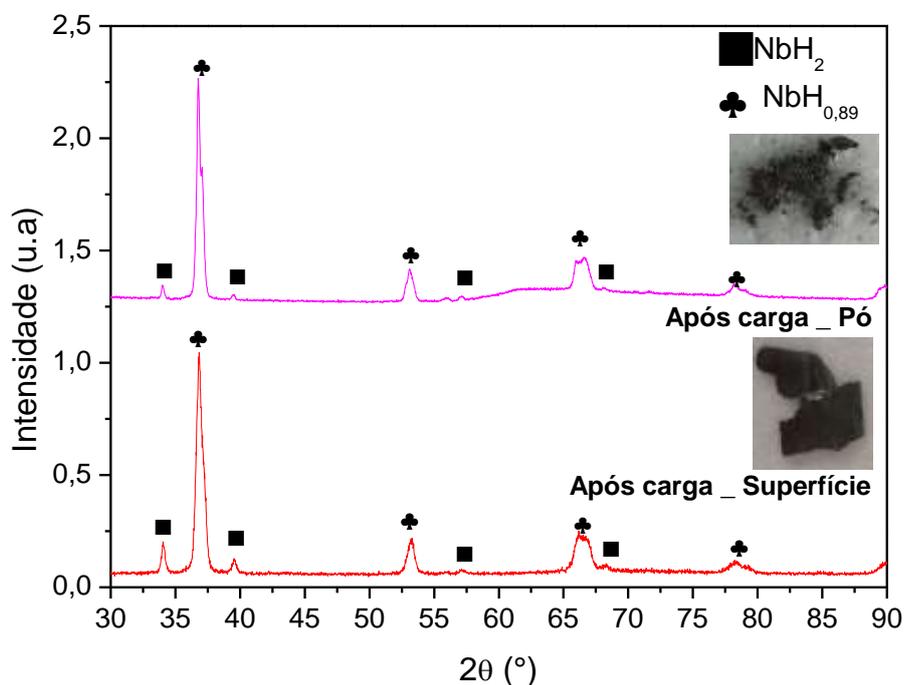


Figura 5.13 - Padrões de DRXs do nióbio após carga na superfície e no pó; fotos do Nb após carregamento de hidrogênio incluídas no inserto.

O eletrodo de Nb após carregamento foi pulverizado para avaliar se no interior do eletrodo ainda havia alguma fração de Nb metálico, visto que quando o DRX é feito na superfície do eletrodo, apenas uma profundidade de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ é analisada (equação 5.2).

Na Figura 5.13, verifica-se que os dois hidretos NbH_{-1} e NbH_2 são formados tanto na superfície como no interior do volume do material. O padrão de DRX do eletrodo pulverizado não apresenta nenhum pico do Nb metálico, indicando que o eletrodo foi hidrogenado em toda sua espessura. Os picos do hidreto NbH_2 são mais intensos no padrão de DRX realizado na superfície dos eletrodos, indicando que a superfície é mais rica neste hidreto, o que é o esperado uma vez que a difusão de hidrogênio para o interior do material se inicia pela superfície e, portanto, próximo a superfície o teor de hidrogênio deve ser maior. Mesmo aplicando duas ordens de grandeza a mais de carga do que a capacidade de armazenagem teórica, não foi possível obter o hidreto NbH_2 em toda a espessura do eletrodo.

Em um próximo ensaio, após carga galvanostática do eletrodo de Nb (-200 mA/cm² por 24 h), foi realizado um ensaio de polarização reversa com velocidade de varredura de 0,2 mV/s.

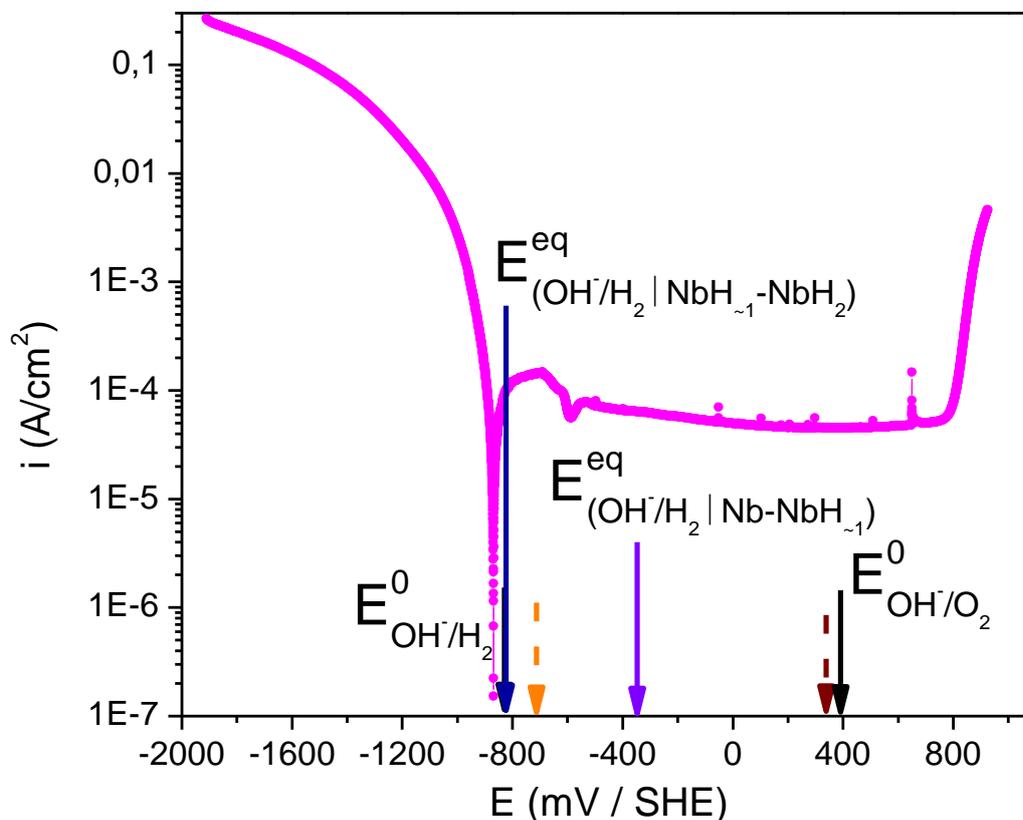


Figura 5.14 – Curva de polarização reversa do nióbio carregado.

A curva de polarização reversa mostra que a corrente catódica se iguala a anódica em -864 mV_{SHE}, valor muito próximo do potencial de equilíbrio teórico para a formação do NbH₂ através da reação de redução da água na superfície do Nb ($E_{eq}^{OH^-/H_2 | NbH_{\sim 1}-NbH_2} = -826 \text{ mV}_{SHE}$). Acima deste potencial, a corrente anódica aumenta e um pico duplo de densidade de corrente é observado aproximadamente em -715 mV_{SHE}. O aumento da densidade de corrente anódica com o aumento do potencial pode estar associado tanto à dessorção do hidreto NbH₂ quanto a oxidação do Nb e formação do filme passivo. De fato, 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. Este é o mesmo valor de densidade de corrente observado na curva de polarização

anódica do Nb apresentado na Figura 5.11. Na curva de polarização reversa (Figura 5.14), o início da evolução de oxigênio ocorre acima de $800 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, similar ao observado na curva de polarização anódica apresentado na Figura 5.11).

Foram realizados dois ensaios de descarga potencioestática. No primeiro, aplicou-se um potencial de $-715 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (seta pontilhada laranja na Figura 5.14), que representa sobrepotenciais de $+111 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ e $-364 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ com relação ao potencial de equilíbrio teórico para a formação do NbH_2 e NbH_{-1} , respectivamente. Ou seja, apenas o NbH_2 teria condições termodinâmicas para desorver hidrogênio. No segundo experimento, aplicou-se um potencial de $+336 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (seta pontilhada bordô na Figura 5.14), que representa sobrepotenciais de $+1162 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ e $+687 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ com relação ao potencial de equilíbrio teórico para a formação do NbH_2 e NbH_{-1} , respectivamente. Deste modo, ambos os hidretos (NbH_2 e NbH_{-1}) teriam condições termodinâmicas para desorver hidrogênio. As descargas potencioestáticas foram realizadas durante 24 horas e a evolução da corrente em função do tempo para ambos os ensaios está apresentada na Figura 5.15.

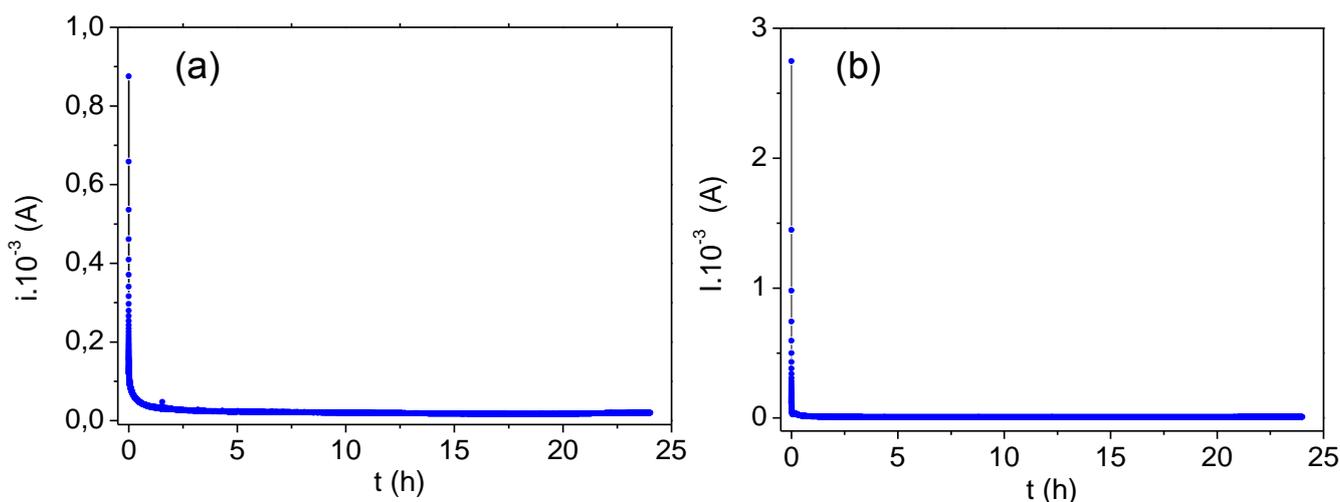


Figura 5.15 - Descarga do Nb a (a) $-715 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ e (b) $336 \text{ mV}_{\text{SHE}}$.

Durante o experimento a $-715 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, a descarga total medida através da área da curva de corrente versus tempo foi de 1,88 C, o que representaria uma descarga de $\text{H/Nb} = 0,021$. No experimento a $336 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, tem-se uma descarga total de 0,65 C, o que corresponderia a $\text{H/Nb} = 0,015$. É preciso ressaltar que no caso do Nb, parte da corrente anódica pode ser resultado da oxidação do Nb na superfície e não apenas da dessorção do hidrogênio, portanto, estes valores devem ser analisados com cautela.

Contudo, devido aos baixos valores de corrente medidos nos ensaios de descarga potencioestática, pode-se concluir que a maior fração dos hidretos formados não foram dessorvidos. Ou seja, mesmo aplicando-se potenciais acima do potencial de equilíbrio para a formação dos hidretos, os sobrepotenciais aplicados não foram suficientes para permitir a reação reversa de formação de Nb metálico e H_2 . A estabilidade dos hidretos de Nb pode estar relacionada à formação de um filme passivo na superfície do eletrodo que pode limitar a difusão do hidrogênio do volume para superfície, limitando a reação de desidrogenação. Os padrões de DRX dos eletrodos após os experimentos de descarga (Figura 5.16) confirmam que os eletrodos são compostos apenas pelos hidretos NbH_2 e NbH_{-1} . Nenhum pico associado ao Nb metálico ou óxido de Nb foi observado.

Através da análise da Figura 5.16, verifica-se que as reflexões de NbH_2 são mais intensos após os dois experimentos de descarga potencioestática do que após o ensaio de carga galvanostática. Esta observação poderia levar a conclusão errônea de que estaria ocorrendo a formação de hidreto durante o ensaio de descarga potencioestática, o que não deve ser possível de acordo com o potencial de equilíbrio teórico para formação/decomposição dos hidreto NbH_2 . Este aumento na intensidade dos picos é explicado devido a diferença entre os volumes e áreas superficiais dos ET utilizados em cada experimento. O ET de nióbio denominado de Nb2 (utilizado no experimento de carga) tem área e volume maiores do que os ETs Nb6 e Nb7 (utilizados em experimentos descarga a -715 e $336 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ respectivamente). Embora as cargas aplicadas no ET Nb2 (experimento de carga) e no ET Nb6 (experimento de carga e descarga a $-715 \text{ mV}_{\text{SHE}}$) sejam parecidas ($\sim 63000 \text{ mAh.g}^{-1}$ (Tabela 4.2)), o

volume do ET Nb6 é menor do que o volume do ET Nb2 (Tabela 4.1). Desta forma, o ET Nb6 recebeu uma carga superior em relação ao seu volume, o que levou a uma maior fração de NbH_2 formado em seu volume durante o ensaio de carga galvanostática. O mesmo ocorreu no segundo experimento de carga e descarga do Nb a $+336 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (ET Nb7), sendo que neste caso o ET recebeu uma carga ainda maior ($\sim 97000 \text{ mAh.g}^{-1}$) e em um volume menor, acarretando na formação de uma fração ainda maior de NbH_2 no volume do eletrodo.

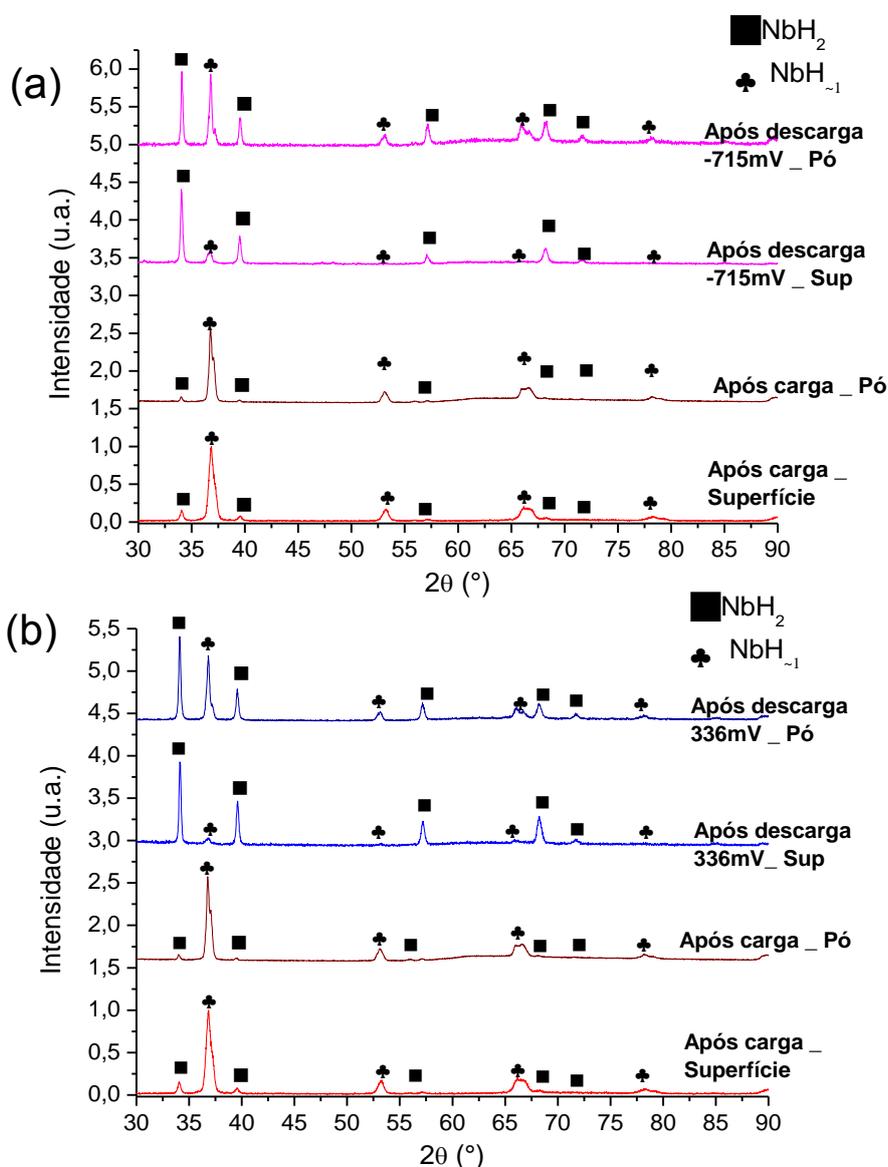


Figura 5.16 - (a) Padrões de DRXs do Nb carregado e descarregado a $-715 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (b) Padrões de DRXs do Nb carregado e descarregado a $336 \text{ mV}_{\text{SHE}}$.

As Figuras 5.17 (a) e (c) apresentam o diagrama de Nyquist obtido no ensaio de EIE potenciostático do eletrodo de Nb realizado com perturbações de ± 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto (OCP) após diferentes ensaios. A Figura 5.17 (b) apresenta o plot de Nyquist resultante do ensaio de EIE galvanostática com perturbações de 100 μ A ao redor de três níveis de densidade de corrente catódica, -1,5; -8,5 e -24,5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

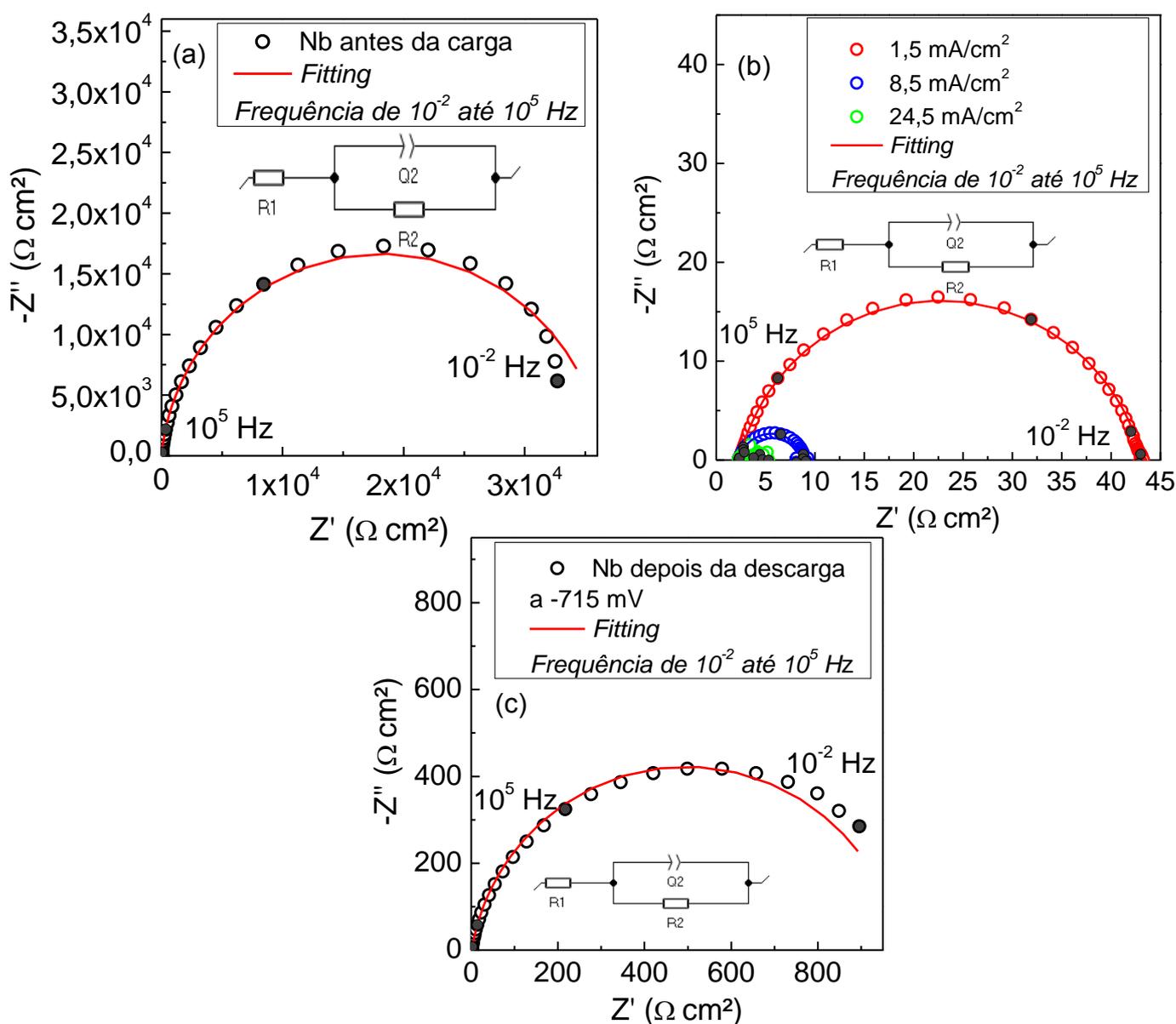


Figura 5.17 - (a) Impedância potenciostática, diagrama de Nyquist, ao redor do OCP antes do carregamento (b) Impedâncias galvanostáticas, diagrama de Nyquist, a 1,5 mA/cm^2 , 8,5 mA/cm^2 e 24,5 mA/cm^2 (c) Impedância potenciostática, diagrama de Nyquist, ao redor do OCP após a descarga.

A impedância potenciostática do Nb antes da carga (condição inicial) foi realizada ao redor do OCP, $\sim -1 V_{SHE}$, no campo de evolução de hidrogênio. De acordo com o diagrama de Pourbaix, na Figura 3.13, tem-se a formação de um filme passivo. A impedância do Nb antes da carga (Figura 5.17 (a)), forma um semicírculo, que está associada a um circuito equivalente (R_e+Q_{dl}/R_{ct}), onde a resistência de transferência de carga (R_{ct}) está associada a contribuição da impedância do filme e da impedância a transferência de carga na superfície do metal nu. O ajuste do circuito equivalente com os dados experimentais resultaram em uma resistência do eletrólito de $1,8 \Omega.cm^2$, uma resistência de transferência de carga de $3,6.10^4 \Omega.cm^2$, que confirma uma boa resistência à corrosão do Nb no meio alcalino e uma capacitância efetiva clássica de $4,2.10^{-5} F.cm^{-2}$ (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 - Valores de resistências e capacitâncias do Nb antes, durante a carga, e após a descarga.

Impedâncias	Potencial (mV/SHE)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	Q_{dl} ($F.s^{\alpha-1}.cm^{-2}$)	α	C_{eff} ($F.cm^{-2}$)
Antes a carga	-984	1,8	$3,6.10^4$	$7,9.10^{-5}$	0,94	$4,3.10^{-5}$
-1,5 mA/cm ²	-1400	2,3	40,8	$4,2.10^{-4}$	0,85	$9,2.10^{-5}$
-8,5 mA/cm ²	-1460	2,3	6,5	$3,9.10^{-4}$	0,87	$1,1.10^{-4}$
-24,5 mA/cm ²	-1520	2,3	2,2	$3,1.10^{-4}$	0,90	$1,3.10^{-4}$
Após descarga	-914	1,5	$9,9.10^2$	$3,3.10^{-3}$	0,90	$1,7.10^{-3}$

Os resultados dos ensaios de EIE galvanostáticos (Figura 5.17 (b)) foram ajustados com o mesmo circuito equivalente (R_e+Q_{dl}/R_{ct}). Nas densidades de correntes catódicas aplicadas, os hidretos NbH_{-1} e NbH_2 podem se formar porque estão em potenciais mais negativos do que os potenciais de equilíbrio para a formação dos mesmos ($-351 mV_{SHE}$ e $-826 mV_{SHE}$, respectivamente). Como a formação do hidreto claramente envolve transferência de carga, um aumento na cinética de formação de hidreto deve ser acompanhado de uma redução na resistência de transferência de carga. Isto é de fato o que se observa na Figura 5.19 (b). Aumentando a densidade de

corrente no sentido catódico de $-1,5$ para $-24,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, tem-se uma redução da resistência de transferência de carga de $40,8 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$ para $2,2 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$. Estes valores são, respectivamente, três e quatro ordem de grandeza menores do que a resistência de transferência de carga do Nb em potencial de circuito aberto (condição inicial). Através da análise da Tabela 5.2, verifica-se que o valor da capacitância efetiva (C_{eff}), de acordo com a equação (5.4), é relativamente estável.

A Figura 5.17 (c) mostra os resultados do ensaio de EIE potenciotático realizado após o ensaio de carga a -200 mAcm^{-2} e descarga a $-715 \text{ mV}_{\text{SHE}}$. Após a descarga, o eletrodo foi mantido em circuito aberto por uma hora e o ensaio foi realizado ao redor do OCP ($-914 \text{ mV}_{\text{SHE}}$). Verifica-se que o valor da capacitância efetiva aumenta para $3,4.10^{-3} \text{ F.cm}^{-2}$, duas ordens de grandeza superior quando comparado com o valor do Nb na condição inicial. Este aumento no valor da capacitância está diretamente ligado à nova característica da interface que é composta por um hidreto que é intrinsecamente um melhor isolante elétrico do que o Nb metálico, resultando, portanto, em valores superiores de capacitância. Do mesmo modo, a resistência de transferência de carga é reduzida em uma ordem de grandeza (de $3,6.10^4 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$ na condição do Nb inicial para $9,9.10^2 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$ após ensaio de carga e descarga), uma vez que o hidreto possui uma menor resistência de carga para o eletrólito devido à elevada concentração de hidrogênio que pode ser muito mais facilmente transferido para o eletrólito do que um cátion proveniente do Nb metálico. Contudo, vale ressaltar que devido à estabilidade do hidreto de Nb, esta resistência de transferência de carga é ainda elevada, sendo este valor semelhante ao valor observado para o Pd quando a praticamente todo hidrogênio já havia sido desorvido após o ensaio de descarga.

5.3 Comportamento de armazenagem eletroquímica de hidrogênio do V

A Figura 5.18 mostra o padrão de DRX do eletrodo de vanádio. Verifica-se que o eletrodo, que se encontra na forma de uma chapa, possui textura com o plano (200) alinhado com a superfície do eletrodo. A Figura 5.18 também apresenta o padrão de DRX do eletrodo de vanádio pulverizado. O vanádio possui uma estrutura CCC com um parâmetro de rede de 3,03 Å.

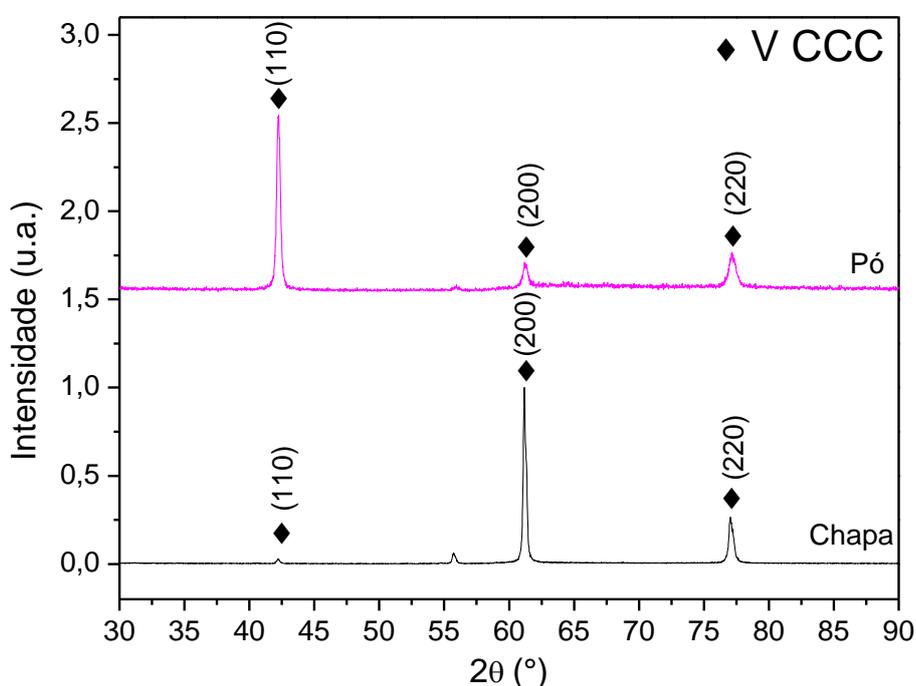


Figura 5.18 – Padrões de DRX inicial do Vanádio em chapa e em pó.

A Figura 5.19 apresenta as curvas de polarização catódica e anódica do vanádio na solução alcalina utilizada. O potencial de circuito aberto de medido foi de $-610 \text{ mV}_{\text{SHE}}$. A curva de polarização anódica mostra que o V se comporta com um metal ativo, ou seja, a densidade de corrente aumenta pronunciadamente com o aumento do sobrepotencial em relação ao potencial de circuito aberto devido à oxidação do metal. Este resultado está de acordo com o diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 3.14.

A curva de polarização catódica mostra um aumento exponencial da densidade de corrente com a redução do potencial aplicado, relacionado à reação de redução da água e formação de hidrogênio na superfície do eletrodo. Os potenciais de equilíbrio para a formação dos hidretos $VH_{0,5}$ e VH_2 a partir da redução da água na superfície do eletrodo de V são $-628 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (seta roxa) e $-851 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (seta azul), respectivamente. Portanto, mesmo pequenos sobrepotenciais em relação ao potencial de circuito aberto já fornecem condições para que ocorra a formação do hidreto $VH_{0,5}$.

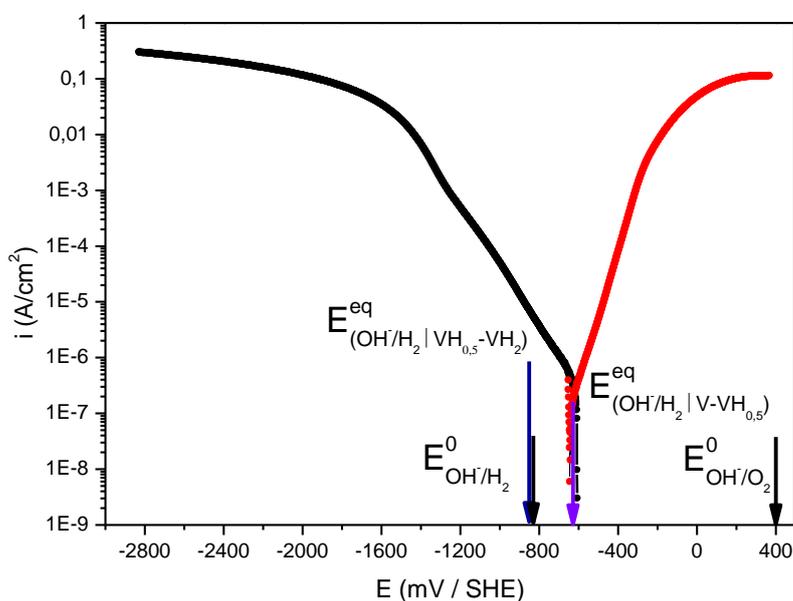


Figura 5.19 – Curvas de polarizações catódica (preta) e anódica (vermelha) a 1 mV/s do vanádio.

O eletrodo de vanádio foi submetido a um experimento de carga galvanostática no qual foi aplicado uma densidade de corrente catódica de 200 mA/cm^2 durante 24 horas. A Figura 5.20 mostra que durante toda a carga o potencial manteve-se estável próximo de $-1,9 \text{ V}_{\text{SHE}}$.

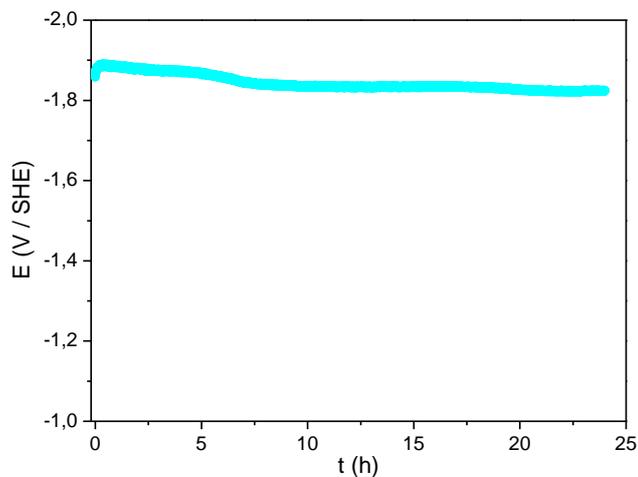


Figura 5.20 – Carregamento do eletrodo a -200 mA/cm^2 durante 24 horas.

Usando a equação (4.3) calculou-se que a carga aplicada no eletrodo durante o experimento de carga foi de 108002 mAh/g . As capacidades de armazenagem eletroquímica de hidrogênio dos hidretos $\text{VH}_{0,5}$ e VH_2 são de 526 e 1052 mAh/g , respectivamente. Desta forma, foi aplicada uma carga cerca de 100 vezes maior o que a capacidade de armazenagem teórica do eletrodo.

Após o experimento de carga, o eletrodo fica com uma coloração preta e frágil, o que está associado à formação hidreto (Figura 5.21). A Figura 5.21 apresenta os padrões de DRX da superfície do eletrodo e do eletrodo pulverizado após o ensaio de carga galvanostática.

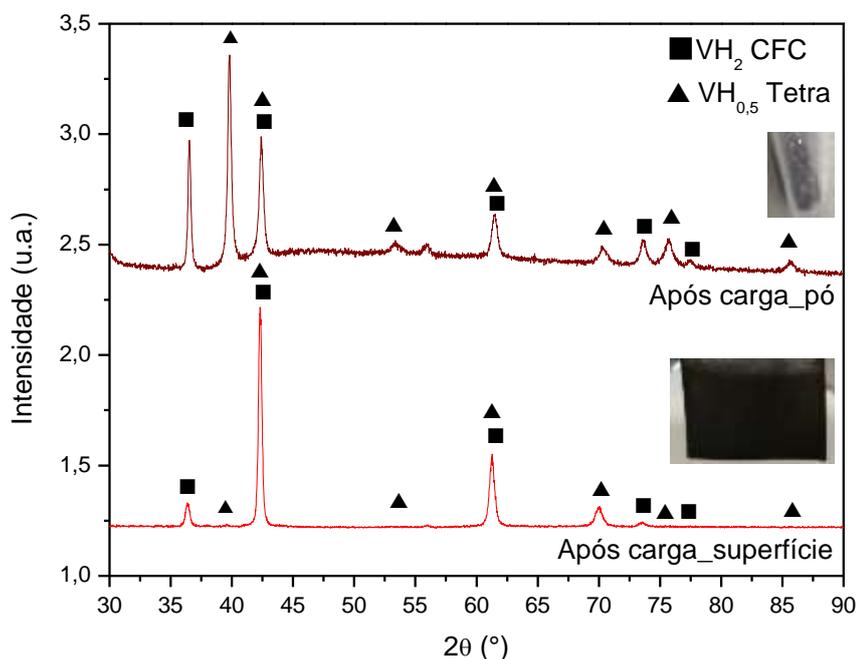


Figura 5.21 – Padrões de DRXs do vanádio após carga na superfície e no pó; e fotos do V após carregamento de hidrogênio.

Os resultados mostram que próximo da superfície (aproximadamente 10 μm de profundidade) a maior fração do eletrodo está na forma de VH_2 , com uma pequena fração de $\text{VH}_{0,5}$. Contudo, o padrão de DRX do eletrodo pulverizado mostra que a fração volumétrica do hidreto $\text{VH}_{0,5}$ é maior quando se considera todo o volume do eletrodo. É esperado que na superfície do eletrodo a concentração de hidrogênio seja maior e, portanto, possua uma maior fração do hidreto mais rico em hidrogênio, neste caso, o VH_2 . Nenhum pico, associado ao V metálico e ao óxido de V, foi observado, indicando que o eletrodo foi hydrogenado totalmente em seu volume.

A curva de polarização reversa (Figura 5.22) mostra que a corrente catódica iguala-se a anódica em $-822 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, aproximadamente o valor do potencial de equilíbrio teórico para a formação do VH_2 através da reação de redução da água na superfície do V ($E_{\text{eq}}^{(\text{OH}/\text{H}_2 | \text{VH}_{0,5}\text{-VH}_2)} = -851 \text{ mV}_{\text{SHE}}$). Acima deste potencial, a densidade corrente anódica ($i \sim 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) aumenta e dois picos de densidade de corrente são observados aproximadamente em -726 e $-603 \text{ mV}_{\text{SHE}}$. O aumento da densidade de corrente anódica com o aumento do

potencial pode estar associado tanto à dessorção do hidreto VH_2 e $\text{VH}_{0,5}$ quanto a oxidação do V e formação do óxido V_2O_3 como indicado no diagrama de Pourbaix da Figura 3.14. Após o pico, a densidade de corrente diminui até atingir um valor aproximadamente constante de aproximadamente 10^{-4} A/cm^2 . A densidade de corrente voltou a aumentar a partir de $-400 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, similar ao observado na curva de polarização anódica apresentado na Figura 5.22.

Foram realizados dois ensaios de descarga potencioestática. No primeiro, aplicou-se um potencial de $-603 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (seta pontilhada laranja na Figura 5.22), que representa sobrepotenciais de $+248 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ e $+25 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ com relação ao potencial de equilíbrio teórico para a formação do VH_2 e $\text{VH}_{0,5}$, respectivamente. Ou seja, o VH_2 teria mais condições termodinâmicas para dessorver hidrogênio. No segundo experimento, aplicou-se um potencial de $+66 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ (seta pontilhada bordô na Figura 5.22), que representa sobrepotenciais de $+917 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ e $+694 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ com relação ao potencial de equilíbrio teórico para a formação do VH_2 e $\text{VH}_{0,5}$, respectivamente. Deste modo, ambos os hidretos (VH_2 e $\text{VH}_{0,5}$) teriam condições termodinâmicas para dessorver hidrogênio.

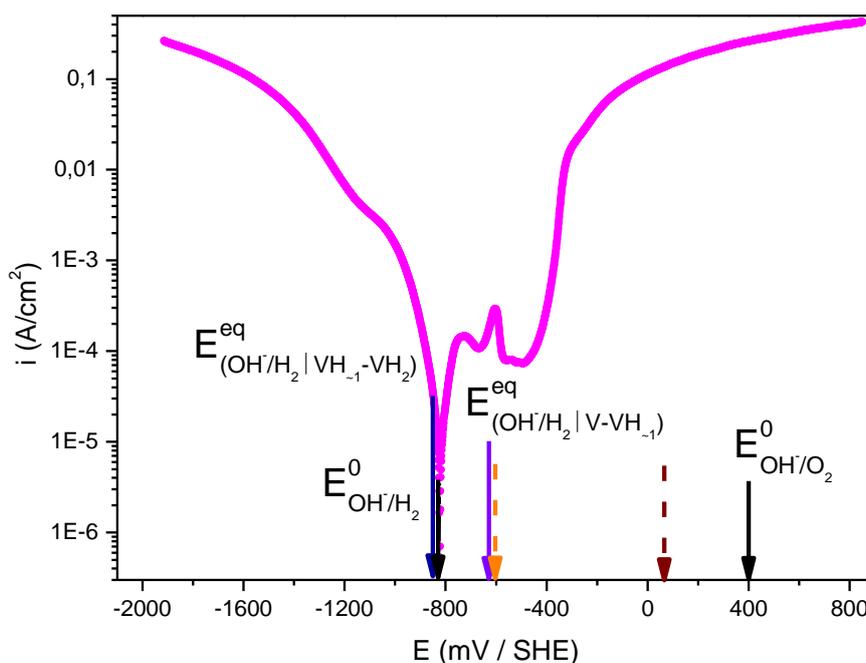


Figura 5.22 – Curva de polarização reversa do vanádio carregado.

Realizamos as descargas durante 24 horas (Figura 5.23).

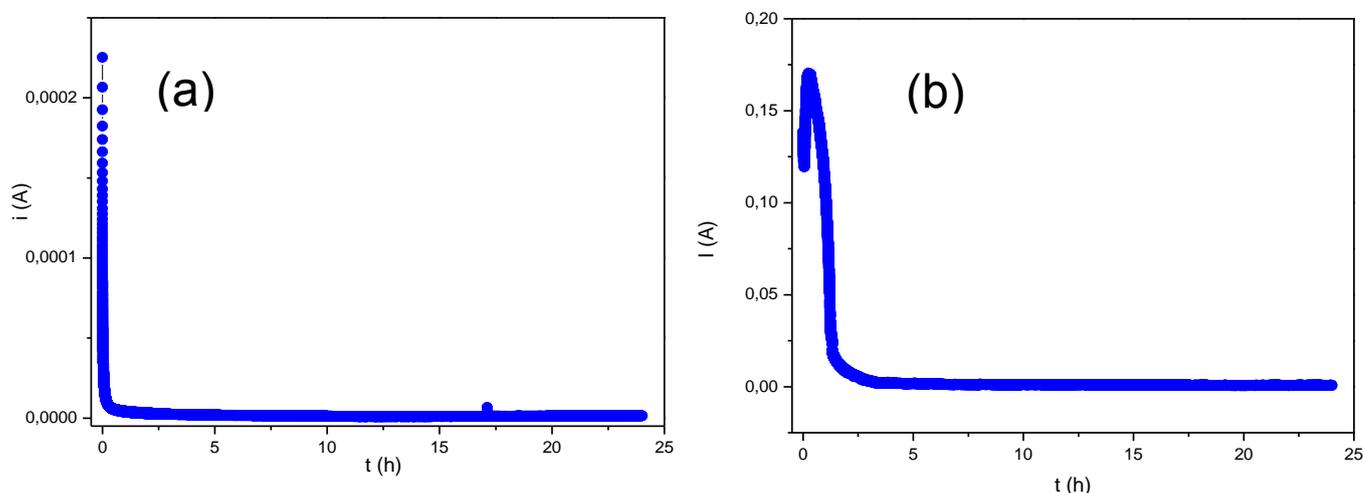


Figura 5.23 – Curva de descarga: corrente I em função do tempo a um potencial de (a) -603 mV_{SHE} e (b) 66 mV_{SHE}

Durante o experimento a -603 mV_{SHE} , a descarga total medida através da área da curva de corrente em função do tempo foi de $0,16$ C, o que representaria uma descarga de $H/V = 0,00055$. Contudo, devido ao baixo valor de corrente medida no ensaio de descarga potencioestática a -603 mV_{SHE} , pode-se concluir que a maior fração dos hidretos formados não foram dessorvidos. Os padrões de DRX do eletrodo após o experimento de descarga a -603 mV_{SHE} (Figura 5.24) confirmam que o eletrodo continua composto apenas pelos hidretos VH_2 e $VH_{0,5}$. Nenhum pico associado a V ou óxido de V foi observado.

No experimento a 66 mV_{SHE} , tem-se uma descarga total de 736 C, o que corresponderia a $H/V = 1,81$. No início do ensaio de descarga a 66 mV_{SHE} , bolhas e fragmentos em pó do eletrodo deslocaram-se da sua superfície. Ao final da descarga a 66 mV_{SHE} , o eletrodo se desintegrou e não foi possível realizar o DRX. Neste ensaio, o valor de corrente medida é maior do que no ensaio anterior (a -603 mV_{SHE}) mas isto pode ser resultado da oxidação do V ou/e dessorção do hidrogênio. É preciso ressaltar que no caso do V, assim como no caso do Nb, parte da corrente anódica pode ser resultado da oxidação do V na superfície e não apenas da dessorção do hidrogênio, portanto, estes valores devem ser analisados com cautela.

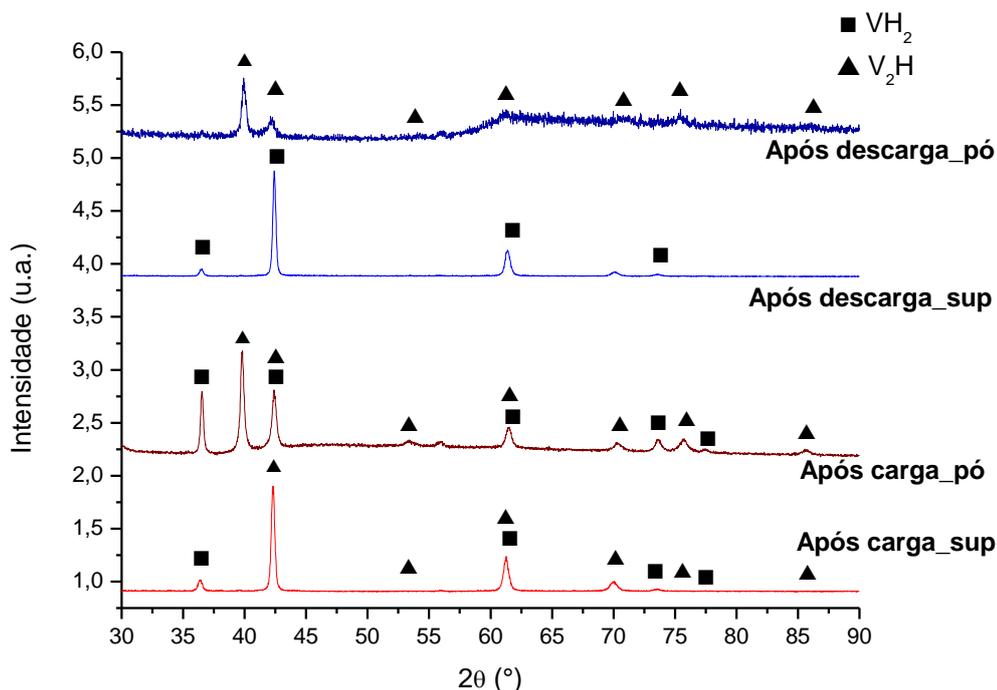


Figura 5.24 – Padrões de DRXs do V carregado e descarregado a $-603 \text{ mV}_{\text{SHE}}$.

As Figuras 5.25 (a) e (c) apresentam o diagrama de Nyquist obtido nos ensaios de EIE potencioestáticos do eletrodo de V realizado com perturbações de $\pm 10 \text{ mV}$ em relação ao potencial de circuito aberto (OCP) após diferentes experimentos. A Figura 5.25 (b) apresenta o plot de Nyquist resultante do ensaio de EIE galvanostática com perturbações de $100 \mu\text{A}$ ao redor de três níveis de densidade de corrente catódica, $-1,5$; $-8,5$ e $-24,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A Figura 5.25 (a) apresenta o resultado do ensaio de EIE realizado no V em sua condição inicial realizado ao redor do OCP ($\sim -600 \text{ mV}_{\text{SHE}}$), ou seja, abaixo do potencial de equilíbrio para a formação do $\text{VH}_{0,5}$. De acordo com o diagrama de Pourbaix, na Figura 3.14, tem-se formação do ânion VO_4^{3-} neste potencial. Os elevados valores de impedância eletroquímica observado em baixas frequências indica que, embora o V se comporte como um metal ativo em solução alcalina, sua taxa de corrosão neste meio é baixa em circuito aberto. Os resultados de EIE foram ajustados com um circuito equivalente ($R_e + Q_{dl}/R_{ct}$), onde a resistência de transferência de carga está diretamente relacionada à corrosão do V no meio alcalino. A capacitância efetiva observada

é de $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, a resistência do eletrólito é de $2,1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ e a resistência de transferência de carga é de $1,4 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Tabela 5.3), que mostra baixa taxa de corrosão no repouso, da mesma ordem de grandeza do que o Pd e uma ordem de grandeza superior do que o Nb.

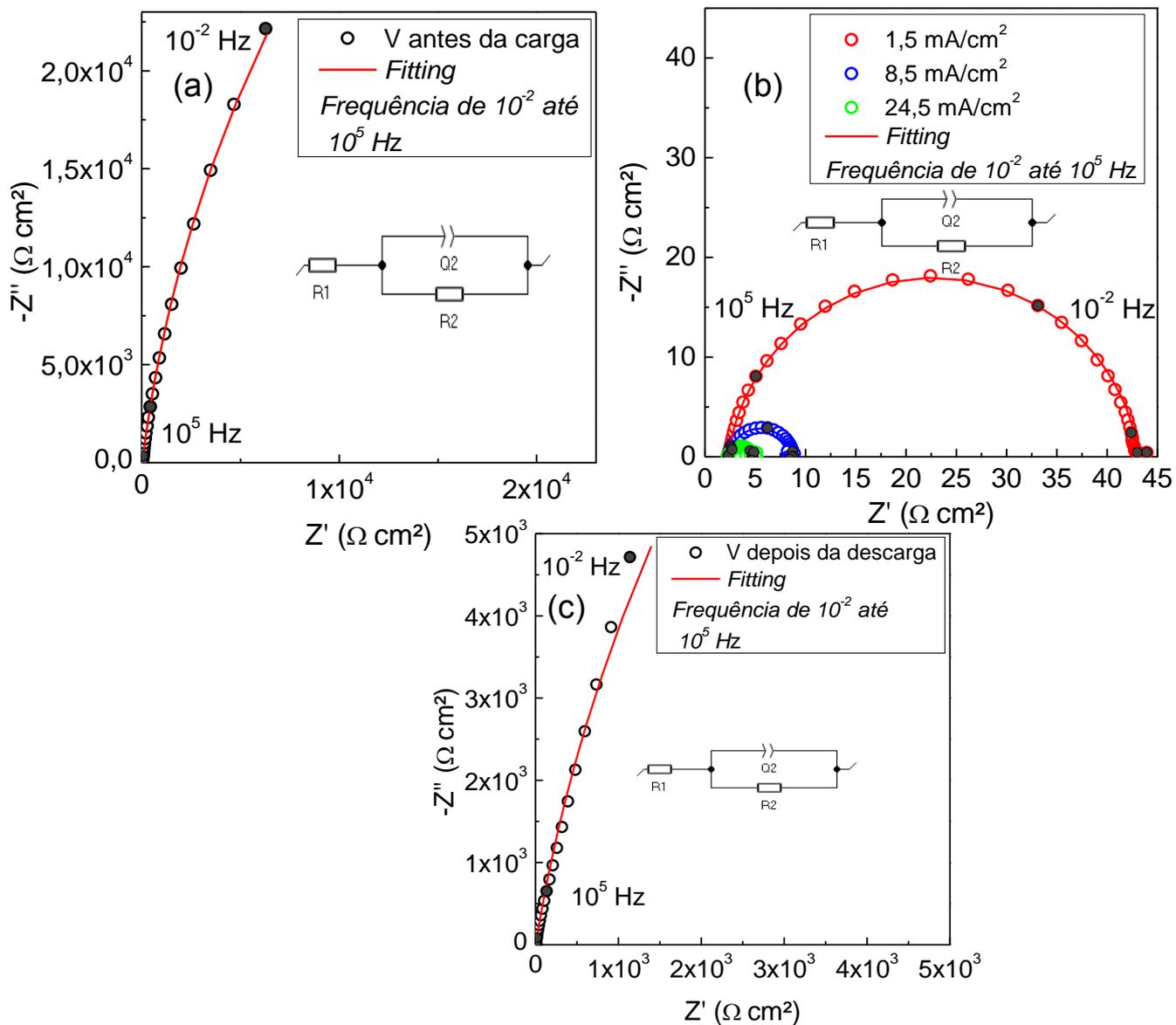


Figura 5.25 - (a) Impedância potenciostática, diagrama de Nyquist, ao redor do OCP antes do carregamento (b) Impedâncias galvanostáticas, diagrama de Nyquist, a 1,5 mA/cm^2 , 8,5 mA/cm^2 e 24,5 mA/cm^2 (c) Impedância potenciostática, diagrama de Nyquist, ao redor do OCP após a descarga.

Os resultados dos ensaios de EIE galvostáticos foram também ajustados com o circuito equivalente ($R_e + Q_{dl}/R_{ct}$) apresentado na Figura 5.25 (b). Nas densidades de correntes em que os ensaios foram realizados, os hidretos $VH_{0,5}$ e VH_2 tem condições termodinâmicas para serem formados porque estão em potenciais mais negativos do que os potenciais de equilíbrio para formação dos mesmos (-628 mV_{SHE} e -851 mV_{SHE} , respectivamente). Com a reação de hidrogenação, como visto no caso do Pd e do Nb, ocorre uma queda da resistência de transferência de carga. Isso também foi observado para o vanádio. Aumentando a densidade de corrente no sentido catódico de $-1,5$ para $-24,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, a resistência de transferência de carga é alterada de $40,8 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ para $2,3 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$, respectivamente. Através da análise da Tabela 5.3, verifica-se que o valor da capacitância efetiva (C_{eff}) é bem estável.

Tabela 5.3 - Valores de resistências e capacitâncias do V antes, durante a carga, e após a descarga.

Impedâncias	Potencial (mV/SHE)	R_e ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega.\text{cm}^2$)	Q_{dl} ($F.s^{\alpha-1}.\text{cm}^{-2}$)	α	C_{eff} ($F.\text{cm}^{-2}$)
Antes a carga	-639	-	$1,4.10^5$	$5,4.10^{-4}$	0,92	$2,6.10^{-4}$
$-1,5 \text{ mA/cm}^2$	-1320	2,3	40,8	$3,0.10^{-4}$	0,92	$1,4.10^{-4}$
$-8,5 \text{ mA/cm}^2$	-1430	2,3	6,4	$3,1.10^{-4}$	0,93	$1,6.10^{-4}$
$-24,5 \text{ mA/cm}^2$	-1510	2,3	2,3	$3,3.10^{-4}$	0,92	$1,6.10^{-4}$
Após descarga	-674	2,8	$4,1.10^4$	$2,3.10^{-3}$	0,90	$1,0.10^{-3}$

A Figura 5.25 (c) mostra o resultado do EIE potenciostático ao redor do OCP (-674 mV_{SHE}) após o ensaio de carga a -200 mA.cm^{-2} e descarga a -603 mV_{SHE} . Verifica-se que a resistência de transferência de carga é cerca de uma ordem de grandeza menor do que àquela medida para o V na condição inicial e a capacitância efetiva é uma ordem de grandeza maior. Esta diferença de novo está diretamente relacionada a mudança de natureza da interface do eletrodo que inicialmente era composto por V metálico e, após ensaio de carga, tornou-se um hidreto. Assim como discutido para o Nb, uma interface composta por um hidreto deve possuir uma resistência de transferência de carga menor do

que um material metálico e um comportamento capacitivo superior devido à sua característica isolante.

6 CONCLUSÕES

O objetivo deste projeto de mestrado consistiu em investigar o comportamento de hidrogenação eletroquímica dos metais Pd, Nb e V através do desenvolvimento de um protocolo de ensaios eletroquímicos que permitisse correlacionar as propriedades de armazenagem eletroquímica de hidrogênio com as mudanças estruturais sofridas pelos metais durante os ensaios. Através deste trabalho, foi possível traçar as seguintes conclusões.

Através do carregamento galvanostático, no qual a densidade de corrente catódica aplicada (-200 mA.cm^{-2}) levava a um potencial menor do que o potencial de equilíbrio da reação de formação do hidreto de Pd em meio alcalino, houve formação do hidreto PdH_x , que foi confirmada por DRX. Quando foi aplicado um descarregamento potencioestático a $+93 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, ou seja, acima do potencial de equilíbrio da reação de formação do PdH_x , houve dessorção do eletrodo e reversibilidade do hidreto ao Pd metálico, confirmada por DRX. O comportamento eletroquímico do Pd é coerente com a previsão termodinâmica, onde o potencial de equilíbrio está relacionado à pressão de equilíbrio. Através do descarregamento potencioestático de hidrogênio, foi analisado o teor médio de hidrogênio absorvido pelo volume todo do eletrodo: $\text{H/Pd} = 0,49$. Existe um gradiente de concentração de hidrogênio a partir da superfície, sendo que o maior teor de hidrogênio se encontra próximo da superfície ($\text{H/Pd} = 0,7$). A dessorção de hidrogênio é controlada não apenas por uma etapa de transferência de carga, mas também por um processo de difusão, como foi verificada através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Em baixas frequências, foi observada uma reta de 45° , que mostra que mesmo após 44,7 h de descarga, ainda existe hidrogênio para ser dessorvido do material. Porém, para isso, é necessário que o hidrogênio difunda a partir do volume do material (bulk) para a superfície do eletrodo. Através da EIE, foi visto que a resistência de transferência de carga para os três elementos: Pd, Nb e V é superior a $10^4 \Omega.\text{cm}^2$, o que confirma uma boa resistência à corrosão destes elementos no meio alcalino e no repouso.

O comportamento de armazenagem eletroquímica do Nb e do V diferem em alguns pontos daquele observado para o Pd. Através do carregamento galvanostático, no qual a densidade de corrente catódica aplicada ($-200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) levava a um potencial menor do que os potenciais de equilíbrio da reação de formação dos hidretos de Nb e de V em meio alcalino, houve a formação dos dois hidretos de Nb (NbH_{x-1} e NbH_2), e de V ($\text{VH}_{0,5}$ e VH_2) respectivamente, confirmada por DRX. Na formação dos hidretos, o comportamento eletroquímico do Nb e do V é coerente com a previsão termodinâmica. No entanto, através do ensaio de descarregamento potencioestático, observou-se que os hidretos de Nb e de V não são decompostos mesmo quando um sobrepotencial relativamente grande, acima do potencial de equilíbrio da reação de formação dos respectivos hidretos, é aplicado. Os padrões de DRX dos eletrodos após os experimentos de descarga confirmaram que os eletrodos continuaram compostos apenas pelos hidretos. A estabilidade dos hidretos de Nb pode estar relacionada a formação de um filme passivo na superfície do eletrodo que pode limitar a reação de desidrogenação. Através da técnica de EIE, verificou-se que o V se comporta como um metal ativo em solução alcalina sem a formação de filme passivo. Verifica-se que o valor da capacitância efetiva após o ensaio de carga e descarga aumenta para o Nb e o V, comparado com o valor do Nb e do V na condição inicial, respectivamente. Este aumento no valor da capacitância está diretamente ligado à nova característica da interface que é composta por um hidreto que é intrinsecamente um melhor isolante elétrico do que o Nb e o V metálico. Do mesmo modo, a resistência de transferência de carga é reduzida após o ensaio de carga e descarga. Estas interfaces compostas por hidretos devem possuir uma resistência de transferência de carga menor do que os materiais metálicos e um comportamento capacitivo superior devido suas características isolantes.

Através do estudo do comportamento de armazenagem eletroquímica de hidrogênio de metais puros (Pd, Nb e V), foi implementada uma metodologia pioneira de estudos de armazenagem eletroquímica de hidrogênio no laboratório de hidrogênio em metais (LH_2M) do DEMa/UFSCar, que servirão de base para trabalhos futuros do grupo de pesquisa. Através da técnica de

polarização potenciodinâmica, é possível visualizar o comportamento do metal em solução alcalina, como também o comportamento dos hidretos. Através do ensaios de carregamento galvanostático combinado com DRX, é possível confirmar a formação dos hidretos e através de ensaios de descarregamento potencioestático de hidrogênio e de DRX, pode-se confirmar a reversibilidade dos hidretos ou não. Além disso, o ensaio de descarregamento potencioestático pode permitir o cálculo da quantidade de hidrogênio desorvido pelo eletrodo, como foi realizado para o Pd. Através do ensaio de EIE, pode-se avaliar as respostas capacitivas e resistivas da interface eletroquímica bem como a presença de processos difusionais, que permitem compreender as alterações da interface eletroquímica que ocorrem em cada etapa dos processos de hidrogenação e desidrogenação eletroquímica. Além disso, a técnica de EIE mostra a resistência à corrosão no meio alcalino e as mudanças de natureza da interface do eletrodo, como foi visto para o Nb e o V.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para continuar esse trabalho, podemos:

- Investigar o comportamento de dessorção eletroquímica dos hidretos de Nb e V em função do sobrepotencial aplicado.
- Investigar a cinética de absorção de hidrogênio nos eletrodos de V e Nb em função da densidade de corrente catódica aplicada.
- Investigar o efeito da adição de elementos de liga em Nb e V nas propriedades de armazenagem eletroquímica de hidrogênio.
- Comparar as respostas dos ensaios eletroquímicos de eletrodos de V e Nb preparados na forma de amostra volumosas (*bulk*), como neste trabalho, com amostras na forma de pós-compactados usualmente reportados na literatura.
- Estudar a taxa de recobrimento θ na superfície dos eletrodos de Pd, Nb e V em função da corrente catódica aplicada.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Q. Lai *et al.*, “How to Design Hydrogen Storage Materials? Fundamentals, Synthesis, and Storage Tanks,” *Adv. Sustain. Syst.*, vol. 3, no. 9, pp. 1–64, 2019.
- [2] “DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles,” 2020. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>.
- [3] A. Eftekhari and B. Fang, “Electrochemical hydrogen storage: Opportunities for fuel storage, batteries, fuel cells, and supercapacitors,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 40, pp. 25143–25165, 2017.
- [4] N. Mosavati, K. H. Young, T. Meng, and K. Y. Simon Ng, “Electrochemical open-circuit voltage and pressure-concentration-temperature isotherm comparison for metal hydride alloys,” *Batteries*, vol. 2, no. 2, 2016.
- [5] F. Beck and P. Rüetschi, “Rechargeable batteries with aqueous electrolytes,” *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2467–2482, 2000.
- [6] A. K. Shukla, S. Venugopalan, and B. Hariprakash, “Nickel-based rechargeable batteries,” *J. Power Sources*, vol. 100, no. 1–2, pp. 125–148, 2001.
- [7] Y. Ben Belgacem, C. Khaldi, and 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*, vol. 42, no. 17, pp. 12797–12807, 2017.
- [8] L. Ouyang, J. Huang, H. Wang, J. Liu, and M. Zhu, “Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 200, pp. 164–178, 2017.
- [9] J. Kleperis, G. Wójcik, A. Czerwinski, J. Skowronski, M. Kopczyk, and M. Beltowska-Brzezinska, “Electrochemical behavior of metal hydrides,” *J.*

- Solid State Electrochem.*, vol. 5, no. 4, p. p.229-249, 2001.
- [10] Y. Zhu, D. Wang, M. Ma, X. Hu, X. Jin, and George Z. Chen, "More affordable electrolytic LaNi₅-type hydrogen storage powders," *R. Soc. Chem.*, pp. 2515–2517, 2007.
- [11] J. C. Knosp B, Mimoun M, Bouet J, Gicquel D, "Hydridable material for nickel-hydride accumulator negative electrode.," Eur Patent Appl, EP A-0677881, 1995.
- [12] Y. Moriwaki, T. Gamo, H. Seri, and T. Iwaki, "Electrode characteristics of C15-type laves phasealloys," *J. Less-Common Met.*, vol. 172–174, no. PART 3, pp. 1211–1218, 1991.
- [13] M. Tsukahara, K. Takahashi, T. Mishima, A. Isomura, and T. Sakai, "V-based solid solution alloys with Laves phase network: Hydrogen absorption properties and microstructure," *J. Alloys Compd.*, vol. 236, no. 1–2, pp. 151–155, 1996.
- [14] M. Tsukahara, K. Takahashi, T. Mishima, A. Isomura, and T. Sakai, "Vanadium-based solid solution alloys with three-dimensional network structure for high capacity metal hydride electrodes," *J. Alloys Compd.*, vol. 253–254, pp. 583–586, 1997.
- [15] M. Tsukahara *et al.*, "Metal hydride electrodes based on solid solution type alloy TiV₃Ni_x ($0 \leq x \leq 0.75$)," *J. Alloys Compd.*, vol. 226, no. 1–2, pp. 203–207, 1995.
- [16] P. Vermeulen, R. A. H. Niessen, and P. H. L. Notten, "Hydrogen storage in metastable Mg_yTi(1 - Y) thin films," *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 27–32, 2006.
- [17] H. X. Huang, K. L. Huang, S. Q. Liu, and D. Y. Chen, "Microstructures and electrochemical properties of Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1-x}M_x (M = Co, Mn; x = 0, 0.1, 0.2) hydrogen storage alloys," *Powder Technol.*, vol. 198, no. 1, pp. 144–148, 2010.

- [18] M. Zhu, Y. Lu, L. Ouyang, and H. Wang, "Thermodynamic tuning of mg-based hydrogen storage alloys: A review," *Materials (Basel)*., vol. 6, pp. 4654–4674, 2013.
- [19] M. Tliha, C. Khaldi, S. Boussami, and N. Fenineche, "Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni / MH batteries : a review," *J Solid State Electrochem*, pp. 577–593, 2014.
- [20] T. Sakai *et al.*, "The influence of small amounts of added elements on various anode performance characteristics for LaNi_{2.5}Co_{2.5}-based alloys," *J. Less-Common Met.*, vol. 159, no. C, pp. 127–139, 1990.
- [21] T. Sakai, "Metal Hydride Anodes for Nickel-Hydrogen Secondary Battery," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 3, pp. 795–799, 1990.
- [22] M. Dornheim, *Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials*. 2011.
- [23] F. Cuevas, J. M. Joubert, M. Latroche, and A. Percheron-Guégan, "Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 72, no. 2, pp. 225–238, 2001.
- [24] H. F. and T. H. Lefrou C, Nogueira R P, "Electrochemistry. In: Richardson J A et al. (eds.) Shreir's Corrosion," vol. 1, 2010, pp. 13–51.
- [25] G. Wójcik, M. Kopczyk, G. Młynarek, W. Majchrzyckia, and M. Bełtowska-Brzezinska, "Electrochemical behaviour of multicomponent Zr-Ti-V-Mn-Cr-Ni alloys in alkaline solution," *J. Power Sources*, vol. 58, no. 1, pp. 73–78, 1996.
- [26] F. E. Wagner and G. Wortmann, "Mossbauer Studies of Metal-Hydrogen Systems," in *Hydrogen in Metals I Basic Properties*, 1978.
- [27] G. Alefeld and J.Völk, *Hydrogen in Metals 2; Application-Oriented Properties.*, vol. 29. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1978.

- [28] A. Borgschulte, U. Bösenberg, G. Barkhordarian, M. Dornheim, and R. Bormann, "Enhanced hydrogen sorption kinetics of magnesium by destabilized $\text{MgH}_{2-\delta}$," *Catal. Today*, vol. 120, no. 3-4 SPEC. ISS., pp. 262–269, 2007.
- [29] R. Griessen and T. Riesterer, "Heat of formation models," in *Hydrogen in Intermetallic Compounds I. Topics in Applied Physics*, vol. 63., L. Schlapbach, Ed. 1988, pp. 219–284.
- [30] G. Montegrossi *et al.*, "Computational Speciation Models: A Tool for the Interpretation of Spectroelectrochemistry for Catalytic Layers under Operative Conditions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 11, pp. E3690–E3695, 2017.
- [31] L. J. d. C. Rodney Santandrea, Simone L.D.C.Brasil, Leila Y.Reznik, "Estudo dos diagramas E-pH aplicados a revestimentos à base de Pentóxido de Nióbio," in *INTERCORR*, 2018.
- [32] K. K. and K. Tsuge, "Inorganic Chemistry of Vanadium," in *Vanadium: Biochemical and Molecular Biological Approaches*, 2012, pp. 1–29.
- [33] H. Niu and D. O. Northwood, "Enhanced electrochemical properties of ball-milled Mg_2Ni electrodes," vol. 27, pp. 69–77, 2002.
- [34] L. W. Huang, O. Elkedim, M. Jarzebski, R. Hamzaoui, and M. Jurczyk, "Structural characterization and electrochemical hydrogen storage properties of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$) alloys prepared by mechanical alloying," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 13, pp. 6794–6803, 2010.
- [35] R. A. H. Niessen, "Electrochemical hydrogen storage in lightweight electrode materials (Thesis)," Technology University of Eindhoven, 2006.
- [36] Q. L. Yu Shi, Haiyan Leng, Qun Luo, Shuanglin Chen, "Effect of substituting Y with Mg on the microstructure and electrochemical performance of LaY_2Ni_9 hydrogen storage alloy," *Catal. Today*, pp. 86–

90, 2018.

- [37] A. Z. Mariana Spodaryk, Natalia Gasilova, "Hydrogen storage and electrochemical properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ hydride-forming alloys," *J. Alloys Compd.*, p. p.175-180, 2019.
- [38] B. Liao, Y. Q. Lei, L. X. Chen, G. L. Lu, H. G. Pan, and Q. D. Wang, "Effect of the La/Mg ratio on the structure and electrochemical properties of $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ ($x = 1.6 - 2.2$) hydrogen storage electrode alloys for nickel-metal hydride batteries," *J. Power Sources*, vol. 129, no. 2, pp. 358–367, 2004.
- [39] P. H. L. N. Thirugnasambandam G. Manivasagam, Merve Ilikso, Dimitri L. Danilov, "Synthesis and electrochemical properties of binary MgTi and ternary MgTiX (X=Ni, Si) hydrogen storage alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, p. p.23404-23415, 2017.
- [40] N. Amokrane, C. Gabrielli, and R. P. Nogueira, "Indirect identification of Hads relaxation on different metals by electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 12, pp. 4202–4209, 2007.
- [41] C. Gabrielli, F. Huet, and R. P. Nogueira, "Electrochemical impedance of H₂-evolving Pt electrode under bubble-induced and forced convections in alkaline solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 13–14, pp. 2043–2048, 2002.
- [42] J. M. Silva, R. P. Nogueira, L. De Miranda, and F. Huet, "Hydrogen Absorption Estimation on Pd Electrodes from Electrochemical Noise Measurements in Single-Compartment Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 6, pp. 241–247, 2001.
- [43] "Mercury Oxide Reference Electrode Probe (Part No. 5088 Series)." [Online]. Available: <https://www.koslow.com/mercury-oxide-reference-electrode-part-no-5088-series-hg-hgo.html>.
- [44] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd Ed. Addison-Wesley,

2001.

- [45] Y. Fukai, *The Metal–Hydrogen System: Basic Bulk Properties*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [46] G. J. Brug, A. L. G. Van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, “The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 176, no. 1–2, pp. 275–295, 1984.
- [47] J. J. Reilly and R. H. Wiswall, “The Higher Hydrides of Vanadium and Niobium,” *Inorg. Chem.*, vol. 9, no. 7, pp. 1678–1682, 1970.