

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CERÂMICAS AVANÇADAS DE OXINITRETO DE SILÍCIO DOPADAS COM METAIS PARA REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO

AUTORES:

Maíra Mallmann, Emanuelle Diz Acosta, Aline de Borba, André Fragnani, Luisa Isago Fusinato, Ricardo Antonio Francisco Machado, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PósEng, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

CERÂMICAS AVANÇADAS DE OXINITRETO DE SILÍCIO DOPADAS COM METAIS PARA REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO**Resumo**

A utilização do hidrogênio como fonte de energia é de alto interesse econômico devido a sua abundância e caráter não-poluinte. Sua produção por meio de processos que não contribuam com as emissões de carbono (H_2 verde) tem sido um dos principais focos de pesquisa e investimentos da presente década e é visto como força motriz da transição energética. A substituição da platina e outros metais nobres por materiais de menor custo e estáveis em sistemas de reações de evolução de hidrogênio continua sendo um desafio para a produção desse vetor energético em larga escala. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi a síntese de cerâmicas avançadas de oxinitreto de silício suportadas com metais de transição (níquel e cobalto). Para tanto, perhidropolissilazano foi utilizado como polímero precursor cerâmico, modificado por cloreto de cobalto e de níquel. Os precursores sintetizados foram impregnados em monólitos de carvão ativado, pirolisados em nitrogênio e posteriormente em ar sintético até 1000 °C. Ao final, cerâmicas do tipo M@Si-O-N (M = Ni, Co) com área superficial de até 1.230 $m^2.g^{-1}$ foram produzidas. O desempenho dos monólitos como catalisadores em reações de evolução de hidrogênio foi avaliado por meio da reação de hidrólise do borohidreto de sódio ($NaBH_4$), resultados preliminares demonstram a produção de hidrogênio a taxa de 0,28 $L.min^{-1}.g^{-1}$ utilizando Co@Si-O-N após pirólise a 800 °C.

Palavras-chave: hidrogênio verde, cerâmicas derivadas de polímeros, catalisador

Abstract

The use of hydrogen has been proposed as a promising energy carrier of high interest economic due to its abundance and non-polluting character. Its production through processes that do not contribute to the carbon emissions (green H_2) has been one of the main focuses of research and investments in the present decade and is seen as a driving force of the energy transition. The replacement of platinum and other noble metals for lower cost and stable materials in the evolution reactions systems of hydrogen remains a challenge to produce this energy vector on a large scale. In this context, this work's objective was to synthesize advanced silicon oxynitride ceramics supported by transition metals (nickel and cobalt). For this, perhydropolysilazane was used as a preceramic polymer, modified by cobalt and nickel chloride. The modified preceramic polymer synthesized were impregnated in activated carbon monoliths, pyrolyzed in nitrogen and then in synthetic air up to 1000 °C. In the end, M@Si-O-N ceramics (M = Ni, Co) with a surface area of up to 1,230 $m^2.g^{-1}$ were produced. The performance of monoliths as catalysts in hydrogen evolution reactions was evaluated through the hydrolysis reaction of sodium borohydride ($NaBH_4$), preliminary results demonstrate the production of hydrogen at the of 0.28 $L.min^{-1}.g^{-1}$ using Co@Si-O-N after pyrolysis at 800 °C.

Keywords: green hydrogen, polymer-derived ceramics, catalyst

Introdução

O hidrogênio tem o potencial de agir como um eficiente carreador energético devido sua densidade energética gravimétrica ser superior (H_2 a 1 bar: 145 $MJ.kg^{-1}$) a combustíveis comuns (gasolina: 47 $MJ.kg^{-1}$) e poder gerar energia sem emissões de carbono. Suas principais aplicações ainda são para fins

não-energéticos, como o refino de petróleo, geração de amônia e fabricação de aço, sendo o gás natural e o carvão os principais recursos usados de produção de hidrogênio para abastecer essas demandas (DEMIRBAS, 2009; SHIVA KUMAR; HIMABINDU, 2019). As recentes demonstrações de produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis no processo de eletrólise da água (H_2 verde) têm despertado o interesse de órgãos governamentais, centros de P&D e tomadores de decisões e, com isso, atraído investimentos públicos e privados para acelerar o desenvolvimento das tecnologias e trazer essa produção para custos competitivos com as fontes usadas atualmente (SAPOUNTZI et al., 2017).

O uso do H_2 como fonte de energia, seja para a eletrificação da matriz energética, para seu uso como combustível ou na indústria química, será fortemente influenciado pelo desempenho dos eletrolisadores para a geração de H_2 e da capacidade dos sistemas de armazenamento de distribuição. O desenvolvimento de materiais avançados altamente ativos e resistentes que promovam a eficiência da eletrólise, bem como a disponibilidade de materiais e tecnologia para fabricação dos equipamentos são imprescindíveis para a descentralização dos processos, escalabilidade e redução dos custos por kg de H_2 produzido (BAUM et al., 2022).

O H_2 pode ser armazenado na forma de gás pressurizado, liquefeito (14 K) ou em estado sólido por fisissorção ou quimissorção. Na fisissorção o hidrogênio molecular é adsorvido por ligações de van der Waals na superfície de materiais sólidos como nanotubos de carbono, fibras, fulerenos, carvão ativado, zeólitas ou estruturas metalorgânicas (MOFs). Por outro lado, a quimissorção é um método químico de armazenar hidrogênio atômico em sólidos na forma de hidretos, sejam eles metálicos, complexos ou químicos (ABE et al., 2019). Hidretos químicos como borazanos (NH_3BH_3) e borohidreto de sódio ($NaBH_4$) são carreadores de hidrogênio que podem armazenar e produzir hidrogênio “sob demanda”, são estáveis durante longos períodos de armazenamento sem uso, não são inflamáveis, atóxicos e podem ser reciclados (ZHU; XU, 2015). As reações de termólise e hidrólise podem ser utilizadas para a evolução de hidrogênio a partir dos hidretos químicos, sendo a última mais facilmente controlada. A elaboração de catalisadores heterogêneos usando diferentes suportes e metais para reações de evolução de hidrogênio, como a hidrólise do $NaBH_4$, é necessária para propor uma decomposição altamente eficaz desses compostos e impulsionar o papel central que a catálise heterogênea pode exercer no ciclo de utilização do hidrogênio. Para isso, materiais com elevadas áreas superficiais, com destaque para os mesoporosos, com alta durabilidade e que propiciem a distribuição homogênea de sítios catalíticos ao longo de sua estrutura, são buscados para gerar hidrogênio a partir de hidretos químicos. A necessidade de produzir materiais que atendam aos requisitos de durabilidade e desempenho tem impulsionado estudos especialmente com cerâmicas avançadas.

As aplicações cerâmicas em catálise são divididas em usos diretos como catalisadores e usos como materiais de suporte para ancorar e dispersar metais ativos. Metais nobres como Pt, Pd e Ru são tradicionalmente aplicados como catalisadores em reações de hidrólise e eletrólise, porém materiais alternativos que exibem robustez para uso em condições adversas e sinergia com o catalisador podem reduzir significativamente a massa de metal necessária e maximizar sua capacidade de regeneração (LALE et al., 2020).

As cerâmicas oferecem uma combinação única de propriedades físicas e químicas, tornando-as importantes contribuintes para a classe de materiais relacionados à energia limpa (FAN; CHU, 2010). Sua estabilidade térmica e química e a possibilidade de adaptação de suas características (em termos de composição, estrutura, textura) torna-as especialmente atrativas para aplicações que exigem materiais

avancados. As Cerâmicas Derivadas de Polímeros (PDCs – *Polymer-Derived Ceramics*) têm atraído significativa atenção, pois os polímeros inorgânicos fornecem cerâmicas com composição química controlada e organização nanoestrutural estreitamente definida (BORCHARDT et al., 2012). A rota de obtenção dos PDCs (Rota PDC) é um meio efetivo para produzir cerâmicas avançadas com homogeneidade composicional e estrutural, e têm se mostrado promissora na produção de componentes cerâmicos avançados como materiais porosos, fibras, revestimentos ou peças com formatos complexos (BERNARD; MIELE, 2014).

Nesse trabalho, cerâmicas do tipo Si-M(O)-N (M=Co, Ni) foram produzidas por meio da rota das cerâmicas derivadas de polímeros com o objetivo de obter materiais com elevada resistência química e térmica para reações de evolução de hidrogênio. CoCl_2 e NiCl_2 foram utilizados como precursores metálicos para reagir com o polissilazano PHPS em solução. Além da caracterização dos materiais obtidos, seu desempenho como suportes catalíticos foi avaliado de acordo com o volume de hidrogênio medido durante hidrólise de NaBH_4 em meio reacional controlado.

Metodologia

Cloreto de cobalto (II) anidro, cloreto de níquel (II) 98 % e tolueno anidro 99,8 % (Sigma-Aldrich) foram utilizados como sais metálicos e solvente, respectivamente, em experimentos com PHPS (*perhydropolysilazane*) 20 % em éter dibutílico fabricado pela *Merck Performance Materials GmbH*. A razão molecular entre silício e metal utilizada foi Si:M = 10. O processo de síntese foi de acordo com estudo publicado (MALLMANN, 2020), conduzindo-se a modificação do precursor cerâmico com cobalto e níquel. Em um experimento típico, 50 mL de tolueno seguidos de MCl_2 (M=Co ou Ni) em pó foram adicionados em um balão de três bocas sob fluxo de argônio, utilizando técnicas de manipulação de *schlenk-line*. Após solubilização, 22 mmol de PHPS puro foram adicionados ao balão e a mistura permaneceu sob agitação magnética (IKA C-MAG HS-7) por 3 horas em temperatura ambiente. O aquecimento foi iniciado após esse período a uma taxa de $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura de $115\text{ }^\circ\text{C}$, mantendo-se por 15 horas no refluxo de tolueno - condensador alimentado por banho termocriostático (Microquímica Equipamentos LTDA, modelo MQBMP-01) na temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C}$. Os polímeros foram obtidos após extração do solvente sob pressão reduzida, sendo rotulados como PHMX (M = Co, Ni; X = Razão Si:M): PHCo10 e PHNi10. Os polímeros foram convertidos em cerâmicas por meio de transformação térmica conduzida em atmosfera de ar sintético ($4.7\text{ O}_2 + \text{N}_2$ 99,997 %, $\text{O}_2=20 \pm 0,5\%$) em temperaturas que variaram de 800 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (forno tubular Modelo FT-1700/H/Gás Fortelab), originando os materiais cerâmicos PHCo10_8-as, PHCo10_10-as, PHNi10_8-as e PHNi10_10-as. A elaboração de materiais mesoporosos foi realizada por meio da técnica de moldagem conhecida como *nanocasting*, utilizando-se monólitos de carvão ativado (Norit RX3®Extra, Cabot Corporation) como suportes. Os monólitos foram impregnados com PHPS com cobalto em solução, em duas razões moleculares, sendo elas Si:Co = 10 e 25. Após remoção do solvente, os monólitos foram tratados termicamente em atmosfera de nitrogênio até $400\text{ }^\circ\text{C}$ para as reações de reticulação e até a temperatura final em ar sintético para remoção do suporte de carbono. Os monólitos cerâmicos produzidos, nomeadamente mPHCo10_8 e mPHCo25_8, foram submetidos à reação de hidrólise em meio alcalino utilizando NaBH_4 e, o pH do meio reacional foi controlado com NaOH ($\text{pH} > 13$). A caracterização das fases cristalográficas das cerâmicas obtidas foi realizada utilizando difratômetro MiniFlex600, da marca Rigaku, operado a 40 kV e 15 mA, com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre, cujo comprimento de onda é igual a $1,540598\text{ \AA}$. A técnica conhecida como Brunauer Emmett-Teller (BET) foi utilizada para identificar as isotermas e a área superficial específica dos monólitos, utilizando o equipamento 3Flex Physisorption

(Micrometrics Instrument Corporation). Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizado para observação da estrutura porosa (Modelo 51-ADD0007, Tescan Vega 3).

Resultados e Discussão

A modificação do precursor cerâmico PHPS com Ni e Co deu origem a novos polímeros sólidos por meio do processo de síntese em solução. Os pós obtidos puderam ser pirolisados para a geração de cerâmicas por meio da rota dos PDCs, conforme pode ser observado na Figura 1. A presença de silício na cadeia principal do polissilazano PHPS possibilita essa transformação cerâmica e, a depender da atmosfera da pirólise pode levar a formação tanto de Si_3N_4 (MALLMANN, 2020) utilizando-se amônia quanto de SiO_xN_y , com a incorporação de oxigênio utilizando ar sintético.



Figura 1. Registros fotográficos das amostras PHCo10 e PHNi10 antes e depois do processo térmico de conversão cerâmico em atmosfera de ar sintético a 800 e a 1000 °C.

O difratograma da amostra PHCo10_10-as apresenta uma fase amorfa e destaca a cristalização de duas fases distintas: Co (COD 9010969) (TAYLOR; FLOYD; IUCR, 1950) e $\text{Co}_2(\text{Si}_2\text{O}_4)$ (COD 7117772) (KRATOCHVÍL; PODLAHOVÁ; HAŠEK, 1979). A cristalização dessas fases demonstra dois aspectos que devem ser destacados (1) a cristalização de Co sem a necessidade do uso de uma atmosfera redutora, como H_2 e (2) a interação entre Si e Co, formando uma estrutura complexa devido a aplicação da rota PDC.

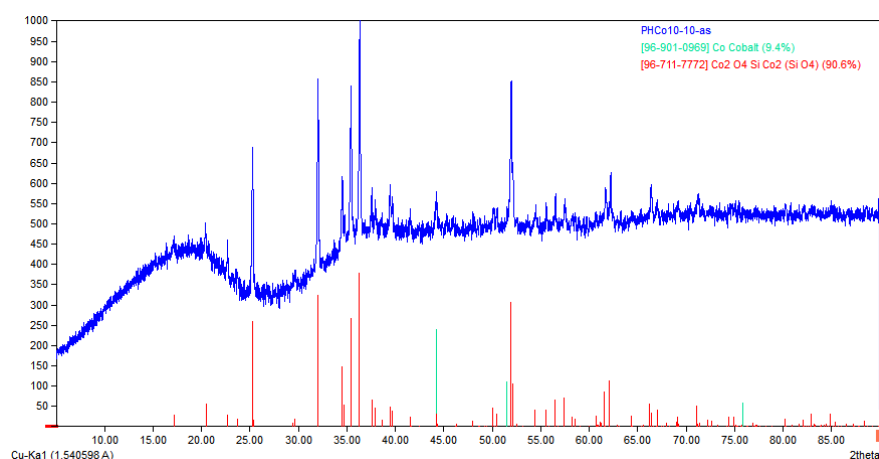


Figura 2. DRX da amostra PHCo10_10-as e as respectivas fases cristalinas de Co e $\text{Co}_2(\text{Si}_2\text{O}_4)$

O aspecto visual das amostras apresenta indicativos da formação de óxidos metálicos, como a cor esverdeada oriunda da presença de óxido de níquel (NiO) nas amostras PHNi10_8-as e PHNi10_10-as. A confirmação desse aspecto foi observada por DRX, conforme apresentado na Figura 3. Os difratogramas das amostras contendo Ni, correspondentes às amostras de PHPS:Ni na razão molecular 10 pirolisadas em ar sintético (as) a 800 e 1000 °C, respectivamente, evidenciam a fase cristalina de NiO (ICSD 9866), identificada pelos picos a 37,0; 43,1; 62,7; 75,1 e 79,3°.

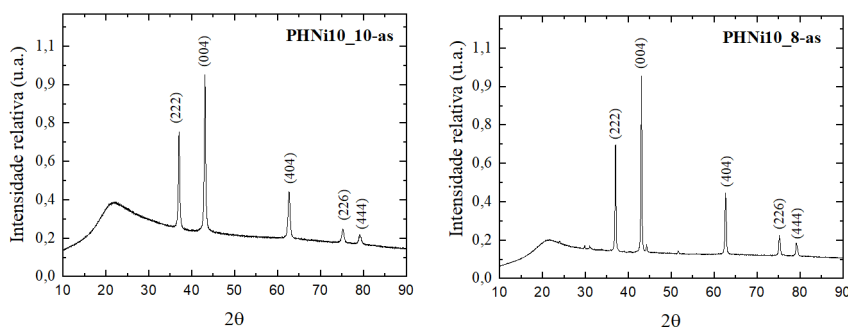


Figura 3. Difratogramas dos materiais cerâmicos PHNi10_8-as e PHNi10_10-as obtidos após pirólise a 800 e 1000°C, respectivamente.

O aspecto amorfo observado em $2\theta < 30^\circ$ pode ser caracterizada pela presença da fase de oxinitreto de silício (SiO_xN_y). A incorporação do oxigênio na matriz devido a atmosfera oxidativa em que as amostras foram pirolisadas. Como não é possível identificar os picos devido ao caráter amorfo, aqui propomos uma estrutura geral de óxido de níquel em uma matriz amorfa contendo Si, O e N: NiO@Si-O-N .

As diferentes vias de cristalização das amostras tornam claro o papel determinante que a natureza do metal utilizado tem sobre a estrutura do material final. Mesmo aplicando a mesma metodologia de síntese, o cobalto apresentou maior interação com o grupo funcional Si-H do PHPS, conforme mostrado pela formação da fase $\text{Co}_2(\text{Si}_2\text{O}_4)$. Considerando ainda a fase amorfa que contém N, O e Si, pode-se estabelecer a estrutura geral Co@Si-O-N , sendo Co dividida entre a cristalização do metal puro e de ortossilicato de cobalto (II).

Na sequência, monólitos cerâmicos foram desenvolvidos por meio da técnica de *nanocasting* utilizando *template* de carvão ativado. Esta técnica tem resultado em excelentes materiais com propriedades catalíticas excepcionais, elevada resistência térmica, química e mecânica (LALE et al., 2016, 2018, 2020; SACHAU et al., 2016). Devido a interação do cobalto com a matriz de silício do polissilazano, utilizou-se o polímero PHCo10 para a elaboração dos materiais mesoporosos. Além disso, outra razão molecular Si:Co foi também aplicada para avaliar se seria possível utilizar uma quantidade mássica ainda menor de metal na estrutura e mesmo assim obter bom desempenho catalítico. A segunda razão molecular determinada foi Si:Co = 25. Após o tratamento térmico foram obtidos os seguintes materiais: mPHCo10_8-as (Figura 4 – primeira imagem da esquerda para a direita) e mPHCo25_8-as. As imagens de MEV obtidas para a amostra de razão 10 estão compiladas na Figura 4, de forma a destacar a estrutura robusta do material poroso. Os pontos brancos distribuídos na superfície do material foram identificados como cobalto pelo espectrômetro por energia dispersiva do equipamento.

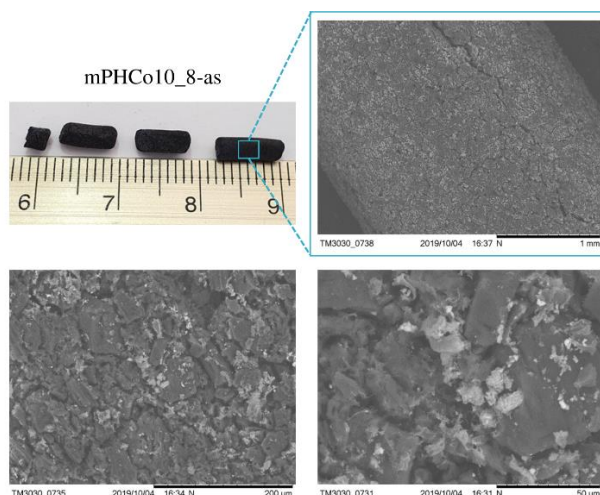


Figura 4. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra mPHCo10_8.

As isotermas das amostras mPHCo10_8-as e mPHCo25_8-as foram identificadas como misturas de tipos II e IV, o que pode ser observado de acordo com a modificação que a curva apresenta com o aumento da pressão (Figura 5). Em pressões relativas < 0,45, o comportamento dos monólitos refere-se a isoterma do tipo II, atribuído a adsorção monocamada-multicamada, sugerindo a presença de microporosidade nessas pressões. Já em pressões relativas > 0,45, as isotermas do tipo IV são evidenciadas, estas associadas a condensação capilar que ocorre nos mesoporos. Os *loops* de histerese distintos que ocorrem entre as curvas de adsorção e dessorção ocorrem porque as pressões de saturação não são iguais para condensação e evaporação dentro dos poros, de modo que as isotermas de adsorção e dessorção não coincidam. Considerando a classificação IUPAC para histereses, os monólitos que foram analisados neste trabalho podem ser classificados como tipo H2(a) (MALLMANN, 2020; THOMMES et al., 2015). Os valores de área superficial específica foram de 1230 e 983 m².g⁻¹ para as razões Si:Co = 10 e 25, respectivamente.

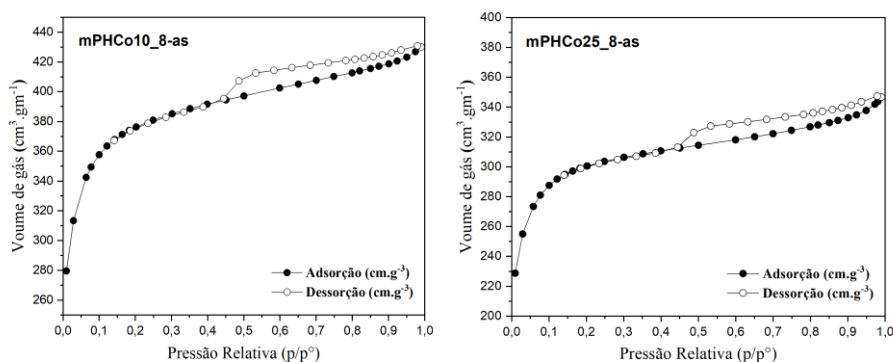
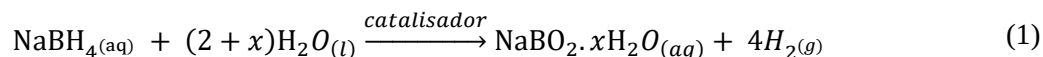


Figura 5. Isotermas obtidas para os monólitos obtidos a 800°C

A atividade catalítica e resistência química dos monólitos produzidos foi avaliada por meio de testes de hidrólise. A estequiometria da reação de hidrólise do NaBH₄ indica que metade do H₂ produzido na reação é derivado da solução aquosa. Idealmente, um mol de NaBH₄ reage com 4 mols de água para gerar 4 mols de H₂ puro (Equação 1), que pode ser usado diretamente em uma célula de combustível.

Esta reação é irreversível, porém o subproduto tetrahidroxiborato (NaBO_2) pode ser reciclado em NaBH_4 . A reação é exotérmica, liberando 300 kJ (80°C), então não é necessário nenhum aporte de energia para gerar H_2 .



O uso de catalisadores é necessário para reduzir a energia de ativação, acelerar a reação e garantir o controle da taxa de geração de H_2 . NaOH é usado para controlar o pH da reação, uma vez que em valores de $\text{pH} < 9$, a hidrólise pode ocorrer mesmo sem catalisador, o que poderia ser um problema ao armazenar uma solução aquosa de NaBH_4 , ao passo que valores de $\text{pH} > 13$ previnem a reação de auto hidrólise. Esse processo foi utilizado como referência para o presente trabalho porque oferece as condições mais adversas em termos de temperatura e pH dentre os principais hidretos químicos.

O volume hidrogênio gerado durante a reação de hidrólise foi acompanhado durante 180 minutos. As amostras apresentaram comportamento similar, com volumes de 70,4 mL (mPHCo10_8-as) e 72 mL (mPHCo25_8-as). Esse resultado demonstra que a quantidade de cobalto presente nas amostras não alterou o volume de hidrogênio produzido ou a taxa de produção ($\sim 0,28 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1}$). Dessa forma, mesmo utilizando uma razão de 25:1 de Si:Co, ainda foi possível gerar hidrogênio durante todo o experimento realizado em $\text{pH} > 13$ sem prejuízos à estrutura do material e à atividade catalítica. Vale destacar que a característica micro-/mesoporosa dos monólitos e a elevada área superficial pode promover o uso dos materiais desenvolvidos para outras aplicações catalíticas, incluindo outros testes reacionais para geração de hidrogênio.

Conclusões

Neste trabalho foi possível desenvolver materiais cerâmicos avançados modificados com cobalto e níquel para aplicação em processo catalítico resultando na geração de hidrogênio pela hidrólise do NaBH_4 . Foram obtidas cerâmicas de matriz amorfa composta por Si-O-N com metais dispersos na estrutura. Devido ao caráter robusto dos materiais obtidos, os testes como suportes catalíticos a que foram submetidos tiveram um bom desempenho e serão utilizados como ponto de partida para melhoramento da estrutura química da cerâmica, além da aplicação em outros tipos de reação para a catálise e consequente síntese de hidrogênio verde.

Agradecimentos

Os autores agradem ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas LINDEN-Metro. Dr. Ricardo Machado e Dra. Regina Moreira agradecem a Agência Nacional de Petróleo e à FINEP pelo suporte financeiro aos bolsistas Dra. Maíra Mallmann, André Fragnani do Programa de Recursos Humanos 11.1 da Engenharia Química (UFSC).

Referências Bibliográficas

- ABE, J. O. et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 29, p. 15072–15086, 7 jun. 2019.
- BAUM, Z. J. et al. Materials Research Directions Toward a Green Hydrogen Economy: A Review. 2022.

BERNARD, S.; MIELE, P. Polymer-derived boron nitride: A review on the chemistry, shaping and ceramic conversion of borazine derivatives. **Materials**, v. 7, n. 11, p. 7436–7459, 2014.

BORCHARDT, L. et al. Preparation and application of cellular and nanoporous carbides. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 15, p. 5053, 2012.

DEMIRBAS, AYHAN. Biohydrogen : for future engine fuel demands. p. 275, 2009.

FAN, J.; CHU, P. K. Group IV nanoparticles: Synthesis, properties, and biological applications. **Small**, v. 6, n. 19, p. 2080–2098, 2010.

KRATOCHVÍL, B.; PODLAHOVÁ, J.; HAŠEK, J. Determination of the crystal structure of cobalt(II) orthosilicate. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 44, n. 11, p. 3350–3356, 1979.

LALE, A. et al. Organosilicon polymer-derived mesoporous 3D silicon carbide, carbonitride and nitride structures as platinum supports for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 34, p. 15477–15488, 14 set. 2016.

LALE, A. et al. Polymer-Derived Ceramics with engineered mesoporosity: From design to application in catalysis. **Surface and Coatings Technology**, v. 350, p. 569–586, 25 set. 2018.

LALE, A. et al. Highly active, robust and reusable micro-/mesoporous TiN/Si₃N₄ nanocomposite-based catalysts for clean energy: Understanding the key role of TiN nanoclusters and amorphous Si₃N₄ matrix in the performance of the catalyst system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 272, p. 118975, 5 set. 2020.

MALLMANN, M. D. Polymer-derived mesoporous Si-M-N nanocomposites as co-catalysts for hydrogen evolution reactions. 2020.

SACHAU, S. M. et al. Micro-/Mesoporous Platinum-SiCN Nanocomposite Catalysts (Pt@SiCN): From Design to Catalytic Applications. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 22, n. 43, p. 15508–15512, 17 out. 2016.

SAPOUNTZI, F. M. et al. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 1–35, 1 jan. 2017.

SHIVA KUMAR, S.; HIMABINDU, V. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 3, p. 442–454, 1 dez. 2019.

TAYLOR, A.; FLOYD, R. W.; IUCR. Precision measurements of lattice parameters of non-cubic crystals. **urn:issn:0365-110X**, v. 3, n. 4, p. 285–289, 2 jul. 1950.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

ZHU, Q.-L.; XU, Q. Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage. 2015.