

CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMm$ E $LaNi_5$
COMO MATERIAIS ARMAZENADORES DE HIDROGÊNIO

Reynaldo Pugliesi*
Laercio A. Vinhas*

Dieter Richter**
Rolf Hempelmann**

* IPEN-CNEN/SP, São Paulo

** KFA - JÜLICH, Alemanha Ocidental

Sumário

O hidrogênio pode ser armazenado de maneira compacta e segura em hidretos intermetálicos, possibilitando sua utilização como combustível em veículos automotores e aplicações estacionárias. A difusão do hidrogênio no composto é uma das etapas do processo de absorção e liberação do hidrogênio, podendo em muitos casos controlar a cinética do processo. No presente trabalho, foram determinados os coeficientes de difusão do hidrogênio nos compostos $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMmH_3$ e $LaNi_5H_6$, em várias temperaturas, utilizando a técnica de espalhamento de nêutrons lentos. A capacidade de armazenamento e a rápida cinética de absorção-dessorção, associadas a outras propriedades, caracterizam esses compostos como promissores materiais armazenadores.

Abstract

Hydrogen can be stored in a compact and safety manner in intermetallic hydrides, allowing its utilization as fuel for motor vehicles as well as for stationary applications. Hydrogen diffusion in the hydride is one of the elementary steps of the process of hydrogen absorption and desorption. In several cases, it can be the rate determining step of the process kinetics. In the present paper the hydrogen diffusion coefficients in the compounds $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMmH_3$ and $LaNi_5H_6$ have been determined, at several temperatures, using the neutron scattering technique. The storage capacity and the fast absorption-desorption kinetics, besides other properties, make these hydrides promising hydrogen storage materials.



INTRODUÇÃO

É de conhecimento geral a importância do hidrogênio no modelo energético de qualquer país. O hidrogênio possui propriedades particularmente interessantes que lhe asseguram lugar de destaque na economia mundial nas próximas décadas; dentre estas destacam-se sua grande densidade energética por unidade de massa, sua abundância na natureza e o fato de não ser poluente. Um fator importante na utilização do hidrogênio como combustível, em muitas aplicações tecnológicas, é o seu armazenamento. Certos hidretos metálicos são materiais excelentes para esse fim, pois possibilitam o armazenamento do hidrogênio de uma forma compacta e segura, facilitando seu transporte e uso na tecnologia. Vários metais e compostos intermetálicos têm a capacidade de armazenar hidrogênio em alta densidade, sendo possível armazenar em um certo volume de material mais hidrogênio que o existente no mesmo volume de hidrogênio líquido. A razão dessa capacidade é a existência, na rede cristalina metálica, de grande número de posições intersticiais que podem ser ocupadas por átomos de hidrogênio. Em muitas ligas metálicas, o número de interstícios existentes pode exceder em até cinco vezes o número de átomos do metal (1). Propriedades de vários compostos (2,3) são apresentadas na Tabela 1, de modo a permitir que se já feita uma comparação da concentração de hidrogênio em cada composto. Constam da tabela, o peso molecular, M e a densidade, ρ , do hidreto, o número de átomos de hidrogênio por unidade de volume, N_H , a percentagem de hidrogênio em massa, M_H (%), e a densidade parcial de hidrogênio no hidreto, ρ_H .

Tabela 1. Comparação da concentração de hidrogênio em vários compostos

Composto	M Kg/mol	ρ Kg/m ³	N_H $10^{-28} m^{-3}$	M_H (%)	ρ_H Kg/m ³
H ₂ O	18	1000	6,7	11	111
H ₂ SO ₄	98,1	1841	2,2	2	36
CH ₄ (liq.)	16,0	425	6,3	25	105
H ₂ (liq.)	2	71	4,2	100	71
TiH ₂	49,9	3800	9,2	4	153
ZrH ₂	93,2	5610	7,3	2,1	122
YH ₂	90,9	3958	5,7	2,2	95
LaH ₂	140,9	5120	4,4	1,4	73
LaH ₃	141,9	5350	6,5	2,1	108
LaNi ₅ H ₆	438,5	6225	5,3	1,4	88
TiFeH _{1,95}	105,7	5470	6,2	1,85	101
Ti _{0,8} Zr _{0,2} CrMnH ₃	166,5	5200	5,6	1,8	93

Além da grande capacidade de armazenar hidrogênio, um metal ou composto intermetálico para ser usado como armazenador de hidrogênio, deve possuir propriedades termodinâmicas que possibilitem a formação do hidreto com pouco dispêndio de energia, o hidreto formado deve apresentar, preferivelmente, pressão de equilíbrio acima de uma atmosfera a temperatura ambiente e a essas propriedades deve estar associada uma alta taxa de formação e dissociação do hidreto (2,3).

Nas aplicações tecnológicas os hidretos são divididos em duas categorias: hidretos que possuem pressões de dissociação acima de um bar somente em temperaturas acima de 100°C, chamados hidretos de alta temperatura, e os hidretos de baixa temperatura que apresentam pressões de dissociação acima de um bar mesmo

em temperaturas abaixo de 0°C. Os hidretos metálicos de alta temperatura, geralmente constituídos por ligas de magnésio, apresentam a vantagem de serem leves, entretanto os hidretos de baixa temperatura permitem uma gama de aplicações mais ampla. Pesquisas recentes têm mostrado que hidretos formados a partir de compostos intermetálicos constituídos por titânio, cromo e manganês, apresentam excelentes propriedades visando aplicações tecnológicas. Além do preço baixo de produção das ligas, essas possuem alta taxa de reação, mesmo a baixas temperaturas. Os seguintes hidretos têm sido sugeridos para serem usados como armazenadores: $Ti_{0,8}Zr_{0,2}Cr_{0,8}Mn_{1,2}H_3$ (4); $Ti_{0,9}Zr_{0,1}V_{0,2}Cr_{0,4}Mn_{1,4}H_3$ (5) e $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ (6). Esse último foi desenvolvido pela firma Daimler-Benz para ser utilizado no armazenamento de hidrogênio em tanques de combustível de veículos. Outro hidreto promissor para ser usado como armazenador de hidrogênio em aplicações práticas é o $LaNi_5H_6$ (3).

Um aspecto importante no estudo dos metais e ligas armazenadoras de hidrogênio é a determinação da mobilidade do hidrogênio no composto, pois essa mobilidade está relacionada com a cinética de absorção e liberação de hidrogênio.

O objetivo do presente trabalho é dar uma contribuição ao estudo da mobilidade do hidrogênio nos hidretos $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ e $LaNi_5H_6$, pela determinação dos coeficientes de difusão do hidrogênio nos hidretos citados, em várias temperaturas, utilizando a técnica do espalhamento quase-elástico de nêutrons lentos. Essa técnica apresenta vantagens sobre as demais pois além de possibilitar a determinação do coeficiente de difusão independentemente da qualidade das superfícies internas e externas, fornece detalhes da difusão de um ponto de vista microscópico.

ESPALHAMENTO QUASE-ELÁSTICO DE NÊUTRONS PELO HIDROGÊNIO ABSORVIDO EM METAIS E LIGAS.

Quando uma amostra metal-hidrogênio é exposta a um feixe de nêutrons lentos, a intensidade dos nêutrons espalhados é devida, principalmente, à grande secção de choque de espalhamento do hidrogênio, sendo que as contribuições de vidas aos outros núcleos podem ser desprezadas. No processo de espalhamento, o nêutron pode transferir parte de sua energia cinética na excitação de graus de liberdade do sistema espalhador ou aumentar sua energia às expensas da energia dos átomos desse sistema. Desse modo, um nêutron incidente com vetor de onda k_0 passa ter um vetor de onda k após o espalhamento, ocorrendo no processo trocas de quantidade de movimento $\hbar Q$ e energia $\hbar \omega$, definidas como

$$\hbar Q = \hbar(k_0 - k) \quad (1)$$

$$\hbar \omega = E_0 - E = \hbar(k_0^2 - k^2) / 2m \quad (2)$$

sendo m a massa do nêutron e E_0 e E a energia cinética do nêutron antes e depois do processo de espalhamento. É possível mostrar (7) que a secção de choque duplamente diferenciada ($\partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial \omega$) para o espalhamento quase-elástico é dada por uma função lorentziana centrada na transferência de energia $\hbar \omega = 0$, com meia largura na meia altura Γ :

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \approx \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2} \quad (3)$$

No caso em que a transferência de quantidade de movimento pode ser considerada pequena, isto é quando Q tende a zero, a largura Γ é diretamente proporcional ao coeficiente de difusão, D , do hidrogênio no material:

$$\Gamma = \kappa D Q^2$$

(4)

Portanto, para determinar-se o coeficiente de difusão, em dada temperatura, deve-se determinar o alargamento da linha quase-elástica Γ para diferentes valores de Q , com Q tendendo a zero.

Para processos induzidos termicamente, a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura, T , é dada pela equação de Arrhenius:

$$D(T) = D_0 \exp(-E_a/kT)$$

onde D_0 é uma constante e E_a é a energia de ativação para o processo de difusão do hidrogênio no metal.

Em experiências de espalhamento quase-elástico de nêutrons, faz-se incidir na amostra um feixe monocromático de nêutrons e analisa-se os nêutrons espalhados por esta em ângulo e energia de modo a poder-se determinar o alargamento da linha quase-elástica Γ em função da transferência de quantidade de movimento Q .

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Preparação das amostras

As ligas de $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMn$ e $LaNi_5$ foram preparadas a partir de seus elementos constituintes, fundidos em forno de indução, em atmosfera de argônio. As ligas obtidas foram refundidas repetidas vezes para se obter amostras homogêneas. Por meio de espectrometria de raio-X, foi verificada a presença de uma única fase cristalina na ligas. As amostras, após terem sido trituradas em atmosfera inerte de argônio, foram expostas a alto vácuo (10^{-7} mmHg) e a seguir submetidas a uma pressão de 80 bar de hidrogênio. Após a absorção do hidrogênio foram feitos vários ciclos de liberação e absorção de hidrogênio para se obter amostras com concentrações homogêneas de hidrogênio em todo seu volume. Depois disso, procedeu-se ao carregamento final de hidrogênio nas ligas, tendo sido obtidos os hidretos $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ e $LaNi_5H_6$, de acordo com os dados de pressão-concentração-temperatura para esses compostos (3,8).

Obtenção e tratamento dos dados

As medidas experimentais, pela técnica de espalhamento de nêutrons, para as amostras de $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ e $LaNi_5H_6$ foram realizadas utilizando-se os espectrômetros de retroespalhamento (9), de alta resolução, instalados nos reatores de pesquisa do KFA-Jülich, Alemanha Ocidental, e do Instituto Laue-Langevin, França, respectivamente. Para o $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH_3$ foram obtidos espectros de espalhamento quase-elástico de nêutrons em sete temperaturas entre 230 e 360 K em sete transferências de quantidade de movimento Q no intervalo de 0,24 a 1,85 \AA^{-1} , enquanto que para o $LaNi_5H_6$, as medidas foram realizadas em seis temperaturas no intervalo de 280 a 400 K para dez transferências de quantidade de movimento entre 0,15 e 1,9 \AA^{-1} .

Com a finalidade de obter-se a largura Γ da linha quase-elástica em determinada temperatura e transferência de quantidade de movimento, a partir dos espectros medidos, foi ajustada, por mínimos quadrados, a cada espectro a convolução de uma função lorentziana, dada pela equação (3), com a função resolução do espectrômetro, após a subtração da radiação de fundo e as correções para outros efeitos experimentais (8). A resolução foi determinada pela medida do espectro de nêutrons espalhados pelas amostras hidrogenadas, a temperatura de 50K, pois nessa temperatura os movimentos difusivos do hidrogênio são tão lentos que não causam alargamento na linha incidente. Nessa temperatura, todo a-

largamento observado será devido a resolução do espectrômetro. A radiação de fundo devida ao ambiente foi determinada juntamente com aquela devida ao espalhamento de nêutrons pelas ligas de $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMm$ e $LaNi_5$, medindo-se em cada transferência de quantidade de movimento, o espectro de nêutrons espalhados por amostras de referência de $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMm$ e $LaNi_5$, isto é, porções das mesmas ligas apenas não hidrogenadas. Os espectros de fundo foram subtraídos de cada espectro medido de modo a se obter os espectros devidos unicamente ao espalhamento quase-elástico do hidrogênio.

Pelo procedimento descrito, foram determinados para cada hidreto, em cada temperatura, os valores do alargamento da linha quase-elástica para cada transferência de quantidade de movimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores obtidos para o alargamento da linha quase-elástica em função da transferência de quantidade de movimento, em cada temperatura, foram analisados por meio da equação (4), de modo a determinar-se o coeficiente de difusão do hidrogênio no composto, naquela temperatura. Os coeficientes de difusão obtidos estão relacionados na Tabela 2.

Tabela 2. Coeficiente de difusão em função da temperatura

$Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMmH_3$		$LaNi_5H_6$	
T(K)	D (10^{-12} m ² /s)	T(K)	D (10^{-12} m ² /s)
230	0,5 \pm 0,3	283	3,5 \pm 0,3
250	1,5 \pm 0,5	303	5,4 \pm 0,1
270	2,1 \pm 0,3	323	10,7 \pm 0,5
300	5,9 \pm 0,7	348	19,9 \pm 0,7
320	11 \pm 2	373	40 \pm 2
340	16 \pm 2	393	66 \pm 4
360	25 \pm 2		

Esses resultados são mostrados em um gráfico de $\ln D(T)$ em função de $1000/T$ na figura 1. As curvas mostradas na figura correspondem ao ajuste da lei de Arrhenius (equação (5)) aos pontos experimentais. A partir desse ajuste foram obtidos os parâmetros para o processo de difusão do hidrogênio $LaNi_5H_6$ e $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMmH_3$, isto é, a energia de ativação E_a , o fator pre-exponencial D_0 e o coeficiente de difusão a 300K, mostrados na tabela 3.

Os valores de E_a e $D(300K)$ obtidos para $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMmH_3$ e $LaNi_5H_6$ quando comparados com esses parâmetros determinados para o $TiFeH_{1,03}$ (10), um dos materiais que vem sendo mais utilizado como armazenador de hidrogênio, mostram que a mobilidade do hidrogênio é muito maior nos compostos estudados, e a energia de ativação é cerca de 60% menor.

O coeficiente de difusão do hidrogênio nos compostos estudados, no intervalo de temperatura considerado, pode ser representado pelas seguintes equações de Arrhenius:

$$Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMmH_3 \quad D = (3 \pm 1) \times 10^{-8} \exp(-(220 \pm 20) \text{meV}/kT) \text{m}^2/\text{s}$$

$$LaNi_5H_6 \quad D = (2,1 \pm 0,7) \times 10^{-7} \exp(-(275 \pm 15) \text{meV}/kT) \text{m}^2/\text{s}$$

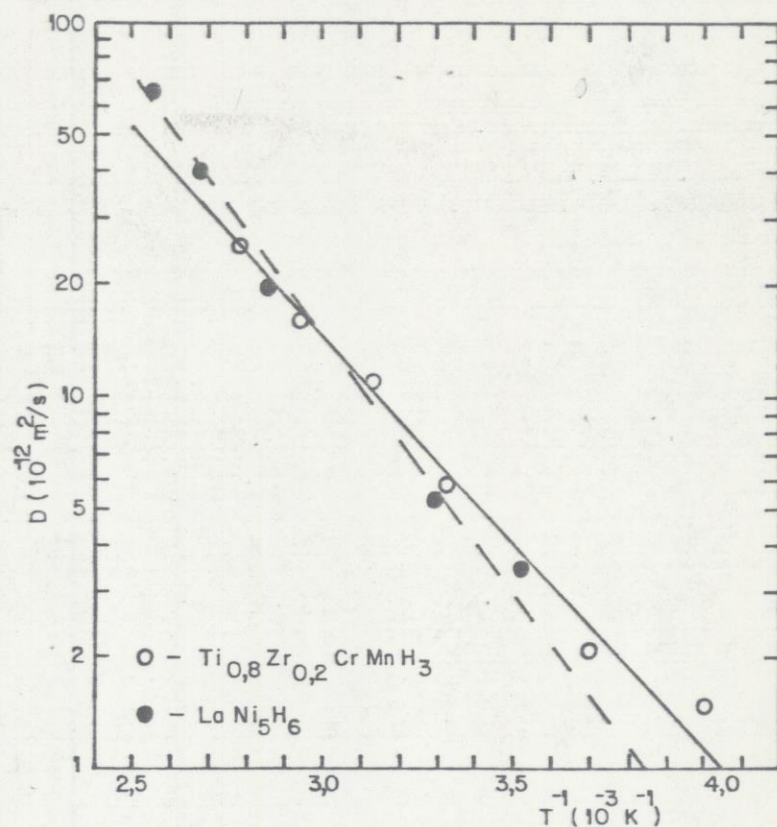


Figura 1. Coeficiente de difusão do hidrogênio nas ligas em função do inverso da temperatura.

Tabela 3. Parâmetros de difusão do hidrogênio

Composto	Ea (meV)	D ₀ (m ² /s)	D _{300k} (m ² /s)
Ti _{0,8} Zr _{0,2} CrMnH ₃	220	3,1x10 ⁻⁸	6,0x10 ⁻¹²
LaNi ₅ H ₆	275	2,1x10 ⁻⁷	5,0x10 ⁻¹²
TiFeH _{1,03}	500	7,2x10 ⁻⁸	2,9x10 ⁻¹⁶

A validade da lei de Arrhenius para os compostos Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMnH₃ e LaNi₅H₆, no intervalo de temperatura estudado, está demonstrada pelo excelente ajuste da equação de Arrhenius aos pontos experimentais mostrados na figura 1. Esse resultado indica que o processo de difusão do hidrogênio nesses compostos pode ser considerado um processo ativado termicamente.

Uma discussão pormenorizada dos mecanismos de difusão e dos modelos que descrevem o processo, baseada nos resultados das experiências de espalhamento de nêutrons descritas anteriormente, estão fora do escopo do presente trabalho e estão relatadas nas referências (11,12).

Sob vários aspectos, é muito importante o conhecimento da cinética de absorção e liberação do hidrogênio em um composto. Esse processo complexo é constituído de várias etapas elementares (3): adsorção das moléculas de H₂; absorção química dissociativa, migração superficial, difusão, transição de absorção química para o estado absorvido. O processo mais lento dentre esses, governa a taxa de absorção e liberação do hidrogênio (13,14). A taxa de re

ção para difusão é obtida a partir da segunda lei de Fick (13,15), sendo dada por

$$K^{DIF} = \frac{\pi^2 D(T)}{r^2} \quad (6)$$

onde r é o raio da partícula que contém o hidrogênio.

Para esse cálculo, foi utilizado os coeficientes de difusão obtidos para a temperatura de 300K, mostrados na tabela 3 e o raio das partículas estimado a partir de resultados de experiências realizadas por microscopia eletrônica (3,8), sendo $r = 0,5\mu$ para o $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMmH_3$ e $r = 2\mu$ para o $LaNi_5H_6$. Desse modo, foram obtidos os valores de K^{DIF} para os compostos em estudo, para a temperatura de 300K. Esses valores são mostrados na tabela 4, juntamente com as taxas de absorção (K^{ABS}) e liberação (K^{LIB}) macroscópicas do hidrogênio para esses compostos (14) para comparação.

Tabela 4. Taxas de reação

Composto	$K^{DIF} (S^{-1})$	$K^{ABS} (S^{-1})$	$K^{LIB} (S^{-1})$
$Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMmH_3$	200	0,1	0,06
$LaNi_5H_6$	12	0,02	0,01

Os dados da tabela 4 indicam, claramente, que a taxa para difusão é algumas ordens de grandeza maior que as taxas de absorção e liberação. Evidentemente, a rápida difusão do hidrogênio nos compostos em estudo não é a etapa elementar que governa a cinética de absorção-liberação do hidrogênio nos sistemas $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMm-H_2$ e $LaNi_5-H_2$.

CONCLUSÕES

Foram determinados os coeficientes de difusão do hidrogênio nos compostos intermetálicos $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMmH_3$ e $LaNi_5H_6$ nos intervalos de temperatura 230 - 360K e 280 - 400K, respectivamente. Foram, ainda, determinadas, para os dois hidretos, as leis de Arrhenius que descrevem a variação do coeficiente de difusão em função da temperatura, nos intervalos mencionados.

Verificou-se que a difusão relativamente rápida do hidrogênio nos compostos, não é a etapa que governa o processo de absorção do hidrogênio.

A baixa energia de ativação para a difusão e a rápida difusão do hidrogênio, contribuem para que esses compostos apresentem propriedades que possibilitem a hidrogenação das ligas com pouco dispêndio de energia.

Esse fato, além da capacidade de armazenamento, a pressão de equilíbrio superior a 1 bar mesmo em temperaturas da ordem de 0°C, associadas a outras propriedades, caracterizam o $LaNi_5$ e o $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMm$ como promissores materiais armazenadores de hidrogênio. O segundo tem-se mostrado particularmente conveniente para ser usado como armazenador de hidrogênio em veículos movidos com esse combustível devido aos fatos de sua cinética de reação não ser muito influenciada pela presença de impurezas: a absorção e liberação ocorre na presença de 4% em volume de $CO(16)$ e de atingir-se praticamente o carregamento máximo de hidrogênio mesmo quando este possui impurezas da ordem de 5% de nitrogênio e metano (6).

BIBLIOGRAFIA

1. DIDISHEIM, J.J., YVON, K, SHALTIEL, D. e FISCHER, P. (1979), "The distribution of deuterium atoms in the deuterated hexagonal Laves-phase $ZrMm_2D_3$, solid state communication, Volume 31, pages 47 - 50.
2. MAELAND, A.J. (1977). "Survey of the different types of hydrides". In: ANDRESSEN, A.F. e MAELAND, A.J. eds. Hydrides for energy storage: proceedings of an international symposium held in Geilo, Norway, 14 - 17 August, 1977. Pages 19 - 31.
3. MAL, H.H. Van (1976). Stability of ternary hydrides and some application. Philips Research Report, Holland.
4. MACHIDA, Y., YAMADAYA, T. e ASSANUMA, M. (1977). "Hydride formation of C-14 type Ti alloy". In: ANDRESSEN, A.F. e MAELAND, J.J. eds. Hydrides for energy storage: proceedings of an international symposium held in Geilo, Norway, 14 - 17 August, 1977. Pages 329 - 36.
5. GAMO, T., MORIWAKI, Y., YANAGIRA, N., YAMASHITA, T. e IWAKI, T. (1979). Ti. Mm alloy systems for hydrogen storage material. Japan National Technical Report, Matsushita Electric Industrial Company.
6. TÖPLER, J., BERNAVER, O., BUCHNER, H. e SÄUFFERER, H. (1983). "Development of hydrides for motor vehicles". Journal of Less-Common Metals, Volume 89, pages 519 - 23.
7. SPRINGER, T. (1972). Quasi-elastic neutron scattering for the investigation of diffusion motion in solids and liquids. Springer-Tracts in Modern-Physics. Volume 64.
8. PUGLIESI, R. (1983). Difusão do hidrogênio na liga armazenadora $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMm$ estudada por espalhamento de nêutrons. (Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo).
9. ALEFELD, B. (1972). "Neutron Back scattering Spectrometer". Kerntechnik. Volume 14, pages 14 - 17.
10. LEBSANFT, E., RICHTER, D. e TÖPLER, J. (1979). "Investigation of a hydrogen diffusion in $FeTiH_x$ by means of quasi-elastic neutron scattering". Journal of Physics F: Metal Physics, Volume 9, pages 1057 - 64.
11. RICHTER, D., HEMPELMANN, R. e VINHAS, L.A. (1982). "Hydrogen diffusion in $LaNi_5H_6$ studied by quasi-elastic neutron scattering". Journal of Less-Common Metals, Volume 88, pages 353-60.
12. HEMPELMANN, R., RICHTER, D., PUGLIESI, R. e VINHAS, L.A. (1983). "Hydrogen diffusion in the storage compound $Ti_{0,8}Zr_{0,2}CrMmH_3$ ". Journal of Physics F: Metal Physics, Volume 13, pages 59 - 68.
13. ARITA, M., TAKASHIMA, N., ICHINOSE, Y. e MAYUMI, S. (1981). "Asorption and diffusion rates in $TiMm_2$. Zeitschrift für Metallkunde, Volume 72, pages 238 - 43.
14. SUDA, S., KOBAYASHI, N. e YOSHIDA, K. (1980). "Reaction kinetics of metal hydrides and their mixtures". Journal of Less-Common Metals, Volume 73,

pages 119 - 26.

15. CRANK, J. (1970). The mathematics of diffusion. Oxford University.

16. TÖPLER, J. BERNAUER, O. e BUCHNER, H. (1980). "Use of hydrides in motor vehicles". Journal of Less-Common Metals, Volume 74, pages 385 - 99.