

*Caracterização de ligas metálicas para
armazenagem de hidrogénio:
 $FeTi_{1.1}$ e $FeTi_{1.1}Al_{0.135}$*

*“Bringing you a prosperous future where energy is clean,
abundant, and affordable”*
U.S. Department of Energy



*Valdemar C. Fernandes Domingos
Dissertação de Mestrado em Física,
Departamento de Física da Universidade de Coimbra, 2008*

Índice, Capítulos

1. Introdução	4
1.1. A economia do hidrogénio	4
1.2. Uma fonte de energia segura?	6
1.3. Aplicabilidade imediata em estações fixas de produção de energia	6
1.4. Referências	7
2. Princípios teóricos	8
2.1. Fenómenos de superfície: Absorção e Adsorção	8
2.2. Diagrama de Van't Hoff	10
2.3. A equação de estado	12
2.3.1. A equação dos gases ideais	12
2.3.2. A equação de Van der Waals	14
2.3.3. A equação de Beattie-Bridgeman	15
2.4. Referências	18
3. O aparelho Sievert	19
3.1. Princípio de funcionamento	21
3.2. Calibrações	24
3.3. Melhoramentos	35
3.4. Referências	36
4. Métodos experimentais (ou de análise)	37
4.1. Difraccção de raios-X	38
4.2. Espectroscopia Mössbauer	42
4.3. Microsonda electronica	46
4.4. Técnica Volumétrica	49
4.5. Algoritmos e Software de análise	51
4.5.1. Excel	53
4.5.2. Origin	56
4.6. Referências	56
5. Preparação das amostras	58
5.1. Preparação das amostras	58
5.2. Referências	62
6. LaNi ₅	63
6.1. LaNi ₅	63
6.2. Referências	66

7. Ligas de FeTi – caracterização e resultados experimentais	67
7.1. Caracterização das amostras	67
7.1.1. Microsonda electrónica	67
7.1.2. Difraccção de raios-X	69
7.1.2.1. FeTi	69
7.1.2.2. FeTi _{1,1}	73
7.1.2.3. FeTi _{1,1} Al _{0,135}	77
7.1.3. Espectroscopia Mössbauer	83
7.2. Hidrogenação – sistema Sievert	85
7.2.1. FeTi _{1,1}	85
7.2.2. FeTi _{1,1} Al _{0,135}	95
7.3. Referências	100
8. Discussão de Resultados e Conclusões	101
8.1. Discussão de resultados	101
8.1.1. LaNi ₅	101
8.1.2. Qualidade das amostras de FeTi, análise da difracção de raios-X	101
8.1.3. Análise da Espectroscopia de Mössbauer	104
8.1.4. Hidrogenação das amostras de FeTi+Al	105
8.1.4.1. Activação	105
8.1.4.2. História das amostras	106
8.1.4.3. Cinéticas de carga e descarga (pós-activação)	107
8.1.4.4. Declive de patamares de pressões	108
8.1.4.5. Capacidade máxima	109
8.1.5. Aplicabilidade para a armazenagem de hidrogénio	110
8.2. Conclusões	112
8.3. Perspectivas futuras	113
8.4. Referências	114
Agradecimentos	116

CAPITULO 1

Introdução

O hidrogénio é o elemento mais abundante do Universo, a matéria-prima das estrelas. Foi identificado no século XVI, como um gás misterioso, cujo produto final após combustão era água. Em 1783 Antoine Lavoisier deu-lhe o nome de *Hydrogène* (do Grego, *hydro* que significa água e *genes* que significa criação). Pode ser obtido a partir da água, que além de barata é uma matéria-prima abundante. Quando queimado retorna à água, resultando daqui um processo cíclico, atraente do ponto de vista ambiental [1], [7].

O hidrogénio é há muito reconhecido como um meio excelente de armazenamento de energia, dada a sua utilização como combustível não poluente e não emissor de gases com efeito de estufa, em particular produzindo directamente energia eléctrica usando pilhas de combustível a hidrogénio, que mostram actualmente um grande avanço tecnológico [2]. Resumidamente uma pilha de combustível usa uma fonte, hidrogénio neste caso, e um oxidante (ar) para gerar electricidade num processo electroquímico [7].

Apesar de não ser uma fonte primária de energia, devido à sua baixa abundância na natureza no estado livre, o hidrogénio pode ser produzido facilmente através, por exemplo, da electrólise da água usando outras fontes primárias de energia produtoras de energia eléctrica. Também se assiste actualmente a grandes avanços tecnológicos, no fabrico de electrolisadores de grande eficiência e de custo cada vez mais baixo [3].

Para já, as pilhas de combustível têm três aplicações: transportes, usos portáteis e aplicações estacionárias. Num futuro que se crê próximo, as pilhas de combustível impulsionarão os nossos veículos, onde o hidrogénio substituirá o petróleo actualmente em uso. As aplicações estacionárias são as maiores, as que podem disponibilizar mais potência. São desenhadas para fornecer localmente energia em hospitais, bancos, aeroportos, bases militares, escolas, e porque não... nas nossas casas.

1.1 A economia do hidrogénio

Um dos problemas associados às energias renováveis não emissoras, de produção intermitente como a solar, a eólica, ou mesmo as estações marítimas de aproveitamento da força das marés, é o armazenamento e transmissão da energia que produzem. Variáveis tais como a hora do dia, estação do ano ou condições climáticas locais podem influenciar a quantidade de energia obtida num dado momento. Uma maneira de tornar o problema é o uso de hidrogénio como armazenamento temporário de energia, [7]. Este pode ser produzido por electrólise e guardado nas horas de maior intensidade da estação, e usado para libertação de energia nas horas de menor intensidade. No caso da energia solar por exemplo, o hidrogénio pode ser produzido durante os dias soalheiros, quando há energia em excesso, e usado nos períodos nocturnos ou dias cinzentos, em que não há luz para produção de energia.

Actualmente, está a ser feito um grande investimento em investigação e desenvolvimento de tecnologia para o armazenamento de hidrogénio para este fim. Sem que se tenha posto de lado o investimento no melhoramento de armazenamento de hidrogénio nas formas gasosa e líquida, o armazenamento em sólido continua a ser o meio mais promissor, com metas exigentes que vão além das citadas aplicações estacionárias e que se centram no objectivo de tornar viável a utilização extensiva de hidrogénio em condições de segurança e pilhas de combustível para alimentar motores eléctricos em todos os meios de transporte. Por enquanto, o hidrogénio pode ser guardado como um gás comprimido ou como um líquido arrefecido, mas nenhuma destas alternativas é viável para abastecimento automóvel. As garrafas de gás comprimido são extremamente pesadas, além de representarem um perigo acrescido de explosão, pois em caso de ruptura há um gradiente repentino de pressão de centenas de atmosferas para a pressão atmosférica normal. O hidrogénio líquido, apesar de representar uma maior quantidade relativamente ao gás comprimido, é muito mais difícil de usar, embora seja utilizado em muitas aplicações, como lançamento de foguetes ou o voo de aviões experimentais, onde técnicos especializados manuseiam as complexas operações de reabastecimento. Daí que o hidrogénio líquido talvez nunca venha a ser uma alternativa de uso comum.

Uma parte crucial na procura de novas formas de armazenamento é a caracterização das capacidades de armazenamento do hidrogénio nos diversos materiais. Os hidretos metálicos podem absorver hidrogénio pressurizado e depois libertá-lo em ambiente de menor pressão ou por aplicação de calor. Alguns destes materiais, como compostos de ferro-titânio ou de lantânio-níquel e algumas ligas à base de magnésio podem guardar mais hidrogénio atómico que o equivalente contentor criogénico do mesmo volume, sem a necessidade de o refrigerar, [4], [7].

Já estão disponíveis alguns hidretos metálicos, mas ainda está por descobrir a liga ideal para o armazenamento. As características desejáveis, ou ideais, são a capacidade de armazenar enormes quantidades de hidrogénio, baixas pressões de carga à temperatura ambiente, rápida libertação do gás à temperatura ambiente, leve e a um custo razoável, barato de preferência. Os hidretos disponíveis não conseguem ainda combinar a maioria destes parâmetros a um ponto que permita usá-los em aplicações móveis.

O ferro-titânio, por exemplo, é um material barato e liberta o hidrogénio à temperatura ambiente, mas é muito pesado e possui uma capacidade de armazenagem relativamente baixa.

As ligas à base de magnésio são muito mais leves e podem acomodar muito mais hidrogénio, mas requerem uma muito maior pressão de carga e altas temperaturas de operação.

Sendo assim, verifica-se ainda a necessidade de mais investigação nos hidretos metálicos para explorar o potencial de armazenamento e o seu uso conveniente. O patamar de tecnologia de armazenamento de hidrogénio em condições de segurança e de confiança e que vá de encontro às necessidades de desempenho e custo, é crítico para uma economia de hidrogénio sustentável. Lentamente, mas consistentemente, o tema

energia – hidrogénio impõe-se na mentalidade ocidental como meio de fuga à dependência dos combustíveis fósseis. O armazenamento de hidrogénio é não só necessário mas essencial para as aplicações móveis e para as aplicações estacionárias de geração de energia, para a distribuição e abastecimento de estruturas de reabastecimento, o futuro em armazenamento de energia [7].

1.2 Uma fonte de energia segura?

Ainda pertence à memória colectiva o desastre de 6 de Maio de 1937, onde o Zeppelin Hindenburg, em aproximação final à base naval de Lakehurst de Nova Jersey, Estados Unidos, irrompeu em chamas, resultando em trinta e seis mortes entre passageiros e tripulação. Daí para cá ficou sempre a pergunta em aberto, “Será o hidrogénio seguro?”

Se pensarmos no hidrogénio como um gás muito leve para encher balões, seja dos recreativos para as crianças, seja dos grandes para transporte de pessoas ou artigos, dirigíveis, a resposta é *não*. Para estes casos usa-se hélio, um gás inerte igualmente leve, embora caro.

Mas se pensarmos no gás como combustível para veículos, então o hidrogénio já provou ser muito mais seguro do que a gasolina. Porque o hidrogénio é muito leve, em caso de ruptura ou derramamento, o gás dispersa-se muito rapidamente na atmosfera. Por sua vez, a gasolina evapora lentamente e como os hidrocarbonetos presentes na gasolina são mais pesados do que o ar, estes tendem a acumular-se até que temos uma mistura inflamável perigosa. No caso do Hindenburg, o terrível fogareiro que durou mais de uma hora, foi causado pelo combustível diesel e pelos destroços. O hidrogénio por si consumiu-se em menos de um minuto [5].

Das normas de segurança americanas para equipamento de armazenagem de hidrogénio faz parte um teste de disparo de cápsulas perfurantes incendiárias para classificações de segurança [6].

O problema de armazenar o hidrogénio de modo seguro e efectivo é um dos maiores obstáculos tecnológicos que por ora impede uma aceitação global do hidrogénio como o armazenamento de energia e a consequente transição para a chamada “economia do hidrogénio”. Os problemas práticos associados com o armazenamento gasoso e líquido favorecem o armazenamento em sólido como a solução mais atractiva, e esta possibilidade está a atrair fortemente o interesse académico e industrial.

1.3 Aplicabilidade imediata em estações fixas de produção de energia

Os materiais leves são essenciais para o sector dos transportes, mas os materiais pesados, os clássicos FeTi e o LaNi₅, e também o FeTi barato, isto é, a liga industrial com algum Al e Si à mistura (concentrações $\leq 6\%$), podem desde já ser usadas em aplicações estacionárias.

Nesta perspectiva, de procurar materiais baratos e de fácil acesso comercial, o mesmo que dizer de baixo custo de produção, procuramos iniciar os estudos de

aplicabilidade/eficácia da armazenagem de hidrogénio neste tipo de ligas metálicas com vista às aplicações estacionárias, dado que nestas não existe o real problema de peso nem de dimensões, mas tão só a capacidade de armazenagem e de disponibilidade de libertação do hidrogénio nas alturas de necessidade, independentemente das condições locais.

1.3 Referências Bibliográficas

- [1] “*Hydrogen, Discovery and use*”, in <<http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen>>;
- [2] EDEN 2007
- [3] EDEN 2008
- [4] Louis Schlapbach, Andreas Züttel, “*Hydrogen-storage materials for mobile applications*”, Nature, Vol 414, 2001;
- [5] *LZ 129 Hindenburg*, in <http://en.wikipedia.org/wiki/Hindenburg_disaster>;
- [6] James E. Kloeppel, “*A New Hydrogen Economy?*”, Georgia Tech, Alumni Magazine online - Vol. 67, No. 2, Fall 1991;
- [7] Andreas Züttel, Andreas Borgschulte and Louis Schlapbach, “*Hydrogen as a Future Energy Carrier*”, Wiley-VCH, 2008;

CAPITULO 2

Princípios teóricos

2.1 Fenómenos de superfície: Absorção e Adsorção

Resumidamente podemos descrever o processo de absorção (a reacção do hidrogénio gasoso com o metal) através da curva de energia potencial simplificada a uma dimensão, o potencial de Lennard-Jones, figura 2.1, [3]. Longe da superfície metálica, a separação em energia dos potenciais da molécula de hidrogénio (H_2) e dos dois átomos de hidrogénio separados é a Energia de Dissociação ($H_2 \rightarrow 2H$, $E_D = 435.99 \text{ kJ.mol}^{-1}$, cerca de 4.52 eV). A molécula de H_2 quando se aproxima da superfície começa por sentir uma interacção atractiva fraca, a força de Van der Waals, à distância aproximada de um diâmetro molecular, o estado denominado por ‘physisorption’, $E_{phys} \approx 10 \text{ kJ.mol}^{-1} H_2$, que corresponde ao mínimo na curva de potencial ‘ $H_2 + M$ ’. Para se aproximar da superfície, a molécula de H_2 tem que ultrapassar uma barreira de potencial para então se poder dissociar e os átomos individuais podem então formar ligações electrónicas com os átomos da superfície, estado ‘chemisorbed’, o mínimo mais pronunciado na curva de potencial ‘ $2H + M$ ’, as energias de ligação são da ordem de $E_{chem} \approx 50 \text{ kJ.mol}^{-1} H_2$, aproximadamente. Quando as duas curvas de potencial se interceptam acima do nível zero de energia, como no caso representado na figura 2.1, o estado de ‘chemisorption’ necessita de uma energia de activação, E_A , a qual abranda a cinética de absorção dissociativa e a recombinação na saída do hidrogénio da amostra. A altura da barreira de potencial de dissociação depende dos elementos envolvidos na superfície.

As forças responsáveis pelo estado ‘chemisorbed’ têm origem na sobreposição das funções de onda dos átomos adsorvidos (H) e dos átomos da superfície. Os átomos de hidrogénio neste estado podem ter uma grande mobilidade e interagir uns com os outros. Este estado também se refere por *Estado Adsorvido*. Um átomo adsorvido na superfície pode depois passar ao interior do metal saltando uma outra barreira de potencial, substancialmente mais pequena para o caso dos materiais usados como armazenadores de hidrogénio, e finalmente difundir pelos interstícios da rede cristalina, de modo exotérmico ou endotérmico. Com o aumento da concentração de hidrogénio no interior do material a fase sólida do hidreto pode condensar-se e crescer [1]. “As ligações químicas à superfície resultam da transferência de carga ou redistribuição de carga, electrões, envolvendo a superfície e as moléculas de gás, as energias associadas à adsorção são grandes nos metais de transição devido às suas camadas-d incompletas (Somorjai) ... as ligações moleculares internas são quebradas por interacções com o substrato, metal...”, [2], favorecendo assim a adsorção dos átomos do hidrogénio, os seus electrões passam a fazer parte da estrutura de bandas do metal [1 e 3].

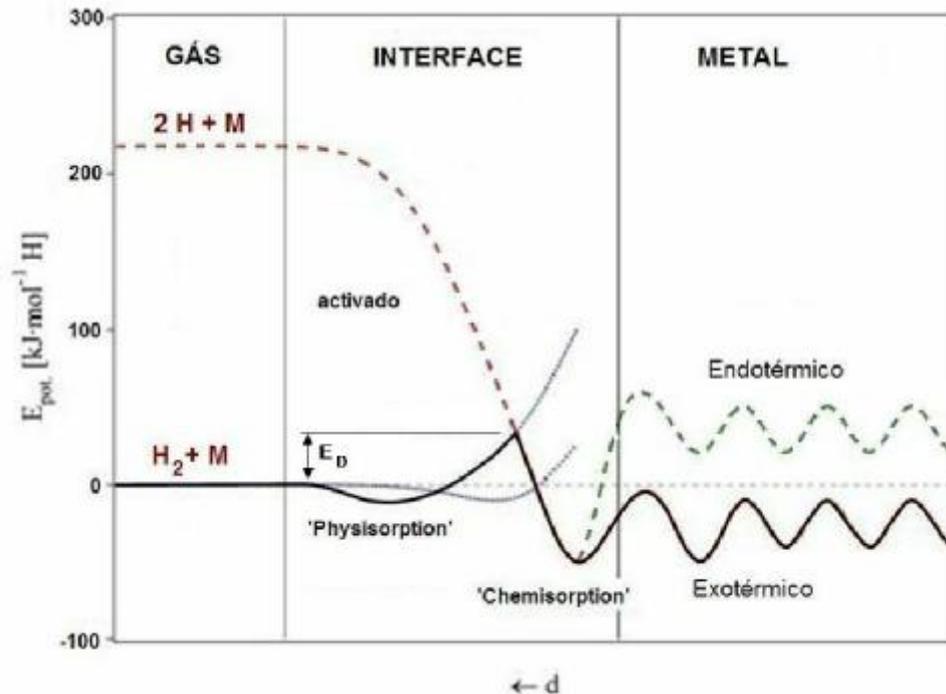


Fig 2.1 – diagrama do potencial de Lennard-Jones para o hidrogénio nas vizinhanças de uma superfície (metal) ‘limpa’ [1] e [3]. A curva da energia potencial total (linha cheia, a negro) pode ser considerada como uma combinação do potencial de ‘physisorption’ de uma molécula de H_2 , não dissociada, com o potencial de ‘chemisorption’ dos 2 átomos de H, dissociados (a vermelho).

A difusão exotérmica do hidrogénio para o interior do metal está relacionada com o calor libertado na formação do hidreto durante a absorção do hidrogénio. Na secção 2.2 aflora-se este tema com os diagramas de Van’t Hoff. A adsorção e absorção do átomo de H são processos reversíveis onde o equilíbrio é determinado pela pressão e temperatura. No processo de libertação do hidrogénio, ‘desorption’ no inglês, dois átomos de H recombina-se para uma molécula de H_2 de modo a recuperar o calor de dissociação para superar o calor de ‘chemisorption’ (‘desorption’ associativa) [1].

De modo a conseguirmos que uma determinada liga metálica absorva hidrogénio, é necessário que a sua superfície esteja ‘preparada’ para tal. O processo de ‘preparação’ da superfície chama-se “*ativação do hidreto*”. Uma amostra antes de ser colocada no sistema de alta pressão geralmente tem a sua superfície ‘suja’, seja oxidada ou com impurezas, tais como sulfuretos, dióxido ou monóxido de carbono, as quais provocam uma perda da capacidade ao longo dos ciclos, ou amoníaco que pode induzir uma redução das cinéticas de carga / descarga [4]. Estas impurezas superficiais impedem a eficácia da dissociação da molécula de H_2 em hidrogénio atómico ao aumentar a barreira de potencial na vizinhança da superfície do metal, descrita atrás, ver figura 2.1.

O processo de ativação para uma amostra pode depender de vários procedimentos e não ser igual para todos os compostos. É facilitada por ter o material mais limpo possível, isto é, não oxidado ou não contaminado com impurezas ou outros

gases. Pode-se limpar a superfície com aquecimento em vazio ou em atmosfera de hidrogénio de modo a que sejam libertadas as impurezas ou os outros gases adsorvidos. No entanto, por exemplo, encontramos que a nossa amostra de FeTi_{1.1} activou relativamente fácil mesmo após ter estado muitos dias em contacto com o ar atmosférico e sabe-se que o FeTi para ser activado necessita aquecimentos acima dos 400 °C e repetidos ciclos de cargas de hidrogenização para se activar, [1, 5 e 6], no entanto a adição de certos elementos ao FeTi, tais como por exemplo Mn, Ni, Co, Al, Zr, [1], ou mesmo uma pequena adição hiperestequiométrica de Ti [6], permitem a activação do hidreto à temperatura ambiente sem necessidade do anterior tratamento térmico. No capítulo 7 referirei mais sobre os pormenores de activação das nossas amostras.

Em muitas situações adiciona-se à superfície do material a hidrogenar um metal catalisador da reacção de dissociação, como por exemplo a platina ou o paládio. No caso do FeTi_{1.1} é o excesso de Ti que, concentrado parcialmente à superfície, funciona como catalisador, ou seja tem o efeito de baixar a barreira de potencial de dissociação. Para o mesmo acontecer no caso do FeTi é necessário o processo de aquecimento prévio para segregar uma pequena quantidade de Ti à superfície. O LaNi₅, por outro lado, tem uma superfície que se desagrega com mais facilidade, bastando a presença de hidrogénio gasoso à temperatura ambiente para limpar e activar a superfície pela presença do Ni.

2.2 Diagrama de Van't Hoff

O actual sistema não nos permite fazer isotérmicas para temperaturas que não a ambiente. Futuramente esse será um dos nossos objectivos dado que as isotérmicas a várias temperaturas permitem-nos tirar informações sobre a entalpia e a entropia de formação do hidreto.

Numa isotérmica típica onde exista um patamar de pressões, onde a sua largura determina a quantidade de hidrogénio armazenada, a pressão de equilíbrio P_{eq} em função da temperatura está relacionada com as variações de entalpia e de entropia, ΔH e ΔS respectivamente, pela equação de Van't Hoff [3]:

$$\ln(P_{eq}) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.1)$$

onde ΔS corresponde principalmente à alteração da forma molecular do hidrogénio, H₂, para o hidrogénio dissolvido na solução sólida e ΔH caracteriza a estabilidade da ligação hidrogénio-metal, ver gráfico da figura 2.2.

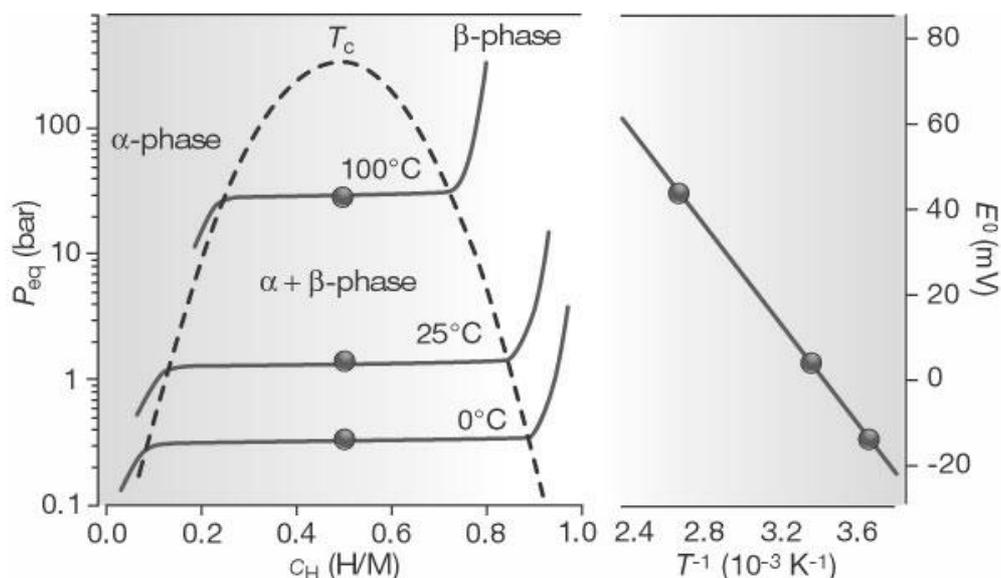


Fig 2.2 – Isotérmicas de pressão-concentração para absorção de H_2 num composto intermetálico típico, à esquerda. A solução gasosa (fase- α) e a fase hidreto (fase- β) e a região de coexistência das duas fases, caracterizada por um patamar mais ou menos horizontal, que desaparece a uma temperatura crítica, T_c . À direita mostra-se o gráfico de Van't Hoff, onde o declive da recta de ajuste é igual à entalpia de formação dividida pela constante dos gases e a intercepção é igual à entropia de formação dividida pela constante dos gases. O eixo vertical indica a pressão de equilíbrio do hidrogénio, ou o equivalente potencial electroquímico E_0 . Os patamares de pressão, em função da temperatura, estão relacionados com as variações de entropia e de entalpia pela equação de Van't Hoff, [3], [7].

A entropia de formação do hidreto permite determinar o calor envolvido na transformação através da equação $\Delta Q = T \cdot \Delta S$ durante a absorção do hidrogénio. Repito que este será um trabalho futuro dado que por agora não dispomos de condições experimentais para o levar a cabo.

Na figura 2.2, o gráfico de Van't Hoff, à direita, representa o comportamento P-T do hidreto como uma recta, pela equação (2.1), para o caso do patamar ser horizontal e a histerese pequena, um bom exemplo é o comportamento do composto $LaNi_5$, tratado no capítulo 6, figura 6.4. Mas em geral, os patamares inclinados e a histerese têm que ser levados em conta e as linhas de Van't Hoff ficam com a forma de bandas. Os compostos binários do tipo $LaNi_5$ [8] (figura 6.4), $FeTi$ [8] (figura 7.19) e Mg_2Ni [9], cuidadosamente preparados, geralmente apresentam declives muito pequenos no seu patamar de absorção [1]. Mas sistemas não estequiométricos, ou sistemas ternários intermetálicos usualmente mostram patamares inclinados devido a uma segregação metalúrgica que ocorre durante a solidificação [1], [10]. A qualidade das técnicas de preparação das amostras, especialmente um recozimento após a preparação pode ser importante para minimizar a inclinação dos patamares de absorção. Para a maior parte das utilizações dos hidretos, é desejável um patamar com pequenos declives.

2.3 A equação de estado

Uma *Equação de Estado* é uma relação matemática entre várias propriedades macroscópicas de um sistema, ou variáveis termodinâmicas, tais como a pressão P , o volume V , a temperatura T e o número de átomos do sistema n , $P = f(T, v)$, com $v = V/n$, o volume molar, com n dado em moles.

Das muitas equações de estado, algumas simples e outras muito complexas, apenas apresentarei três equações de estado. Duas delas, a equação dos gases perfeitos e a equação de Van der Waals, além de serem as mais simples e de interesse pedagógico, são usadas para alguns cálculos, devido à sua simplicidade, em valores de pressões próximas da pressão atmosférica, onde a sua utilização não compromete seriamente a exactidão dos resultados. A outra equação de estado, a equação de Beattie-Bridgeman, é muito mais adequada aos gases reais, nas condições de utilização presentes neste trabalho, onde à temperatura ambiente, $\sim 300\text{K}$, e na gama de pressões utilizadas, de 0 a 100 bar, temos erros de cálculo inferiores a 0.1%, em contraste com 4.2% para a equação de Van der Waals, para o azoto, e para o máximo de pressão utilizada, 100 bar [11], ver tabela II.1:

Tabela II.1 – erro percentual para o volume molar envolvido nas equações de estado, (para o azoto) [11].

$$\text{Erro \%} = (|v_{\text{tabelado}} - v_{\text{equação}}|) / v_{\text{tabelado}}$$

Pressões (bar)	Van der Waals (%)	Beattie-Bridgeman (%)
1	0.0	0.0
2	0.1	0.0
10	0.5	0.0
20	1.0	0.1
40	1.9	0.1
100	4.2	0.1

Nota: os dados da tabela II.1 são relativos ao azoto, sendo que não foi possível obter dados para o hidrogénio.

No final do capítulo apresenta-se uma tabela comparativa de valores calculados da pressão por cada uma das equações, com valores fixos arbitrários para n , o número de moles.

2.3.1 A equação dos gases ideais

Esta equação foi obtida em 1802 por J. Charles e J. Gay-Lussac, que experimentalmente verificaram que em pressões baixas o volume de uma determinada quantidade de gás a pressão constante é proporcional à sua temperatura T , isto é,

$$\frac{V}{n} = R \frac{T}{P}$$

ou de outro modo, a equação usual,

$$Pv = RT \quad (2.2)$$

com $v = V/n$, o volume molar, e onde R é a *constante universal dos gases*, 8.314 J/(mol.K), com a temperatura T em Kelvin, o volume V em m^3 , a pressão P em Pa e n o número de moles.

A equação dos gases ideais é válida na aproximação de tratar as moléculas do gás como partículas pontuais em colisões perfeitamente elásticas e sem qualquer outro tipo de interacção entre elas. Apesar de nenhum gás ser ideal, muitos gases seguem esta lei de modo muito aproximado a pressões suficientemente baixas. A equação (2.2) funciona bem quando o volume molar v é muito grande, quando a pressão P é baixa, ou para altas temperaturas.

Se dividimos V pelo número de moléculas numa mole, número de Avogadro, temos o volume médio por molécula, ou o volume molar ocupado por essa molécula. Se o volume molar é grande, ou a pressão baixa, significa que cada molécula está ‘longe’ das suas vizinhas, logo elas interactivam fracamente (ou nada) umas com as outras, o que sugere que o gás está de acordo com a equação dos gases ideais quando o seu volume molar é de tal modo grande que *as interacções entre moléculas são desprezáveis* [12].

A temperatura é proporcional à energia cinética média de cada molécula no gás. Se aumentarmos a temperatura, a volume constante, a energia cinética das moléculas aumenta, mas no entanto a energia de interacção permanece constante, já que depende da distância entre moléculas. Esta não se altera já que consideramos um processo a volume constante. A temperaturas suficientemente altas, a energia cinética média das moléculas é de tal modo grande que se pode desprezar a contribuição das interacções intermoleculares, logo as moléculas comportam-se como livres e o gás comporta-se como sendo ideal.

“Foi um tremendo golpe de sorte que à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, o ar satisfaz a equação dos gases ideais (dentro da capacidade de resolução dos aparelhos de medida da altura). “O facto de que os gases são ‘ideais’ à temperatura ambiente e pressão atmosférica ajudou a lançar a Termodinâmica nos seus primeiros dias” [12].

Verifica-se com alguns cálculos, que à pressão atmosférica e à temperatura ambiente (cerca de 24°C) a equação dos gases perfeitos tem um desvio de cerca de 0.7 mbar em relação à equação de Van der Waals, e de 0.5 mbar em relação à equação de Beattie-Bridgeman, secção 2.3.3, ver tabela II.3.

2.3.2 A equação de Van der Waals

As equações que descrevem o comportamento dos gases reais incorporam termos que tentam modelar os efeitos de atracção e repulsão entre as moléculas. Estas leis têm sido determinadas empiricamente ou baseadas em modelos conceptuais de interacções moleculares, ou mesmo da mecânica estatística.

A equação de Van der Waals, foi proposta em 1873, com duas constantes a e b , as quais são determinadas empiricamente para cada composto, ou pelo comportamento de cada gás na vizinhança do ponto crítico, *o ponto no qual as fases líquida-saturada e vapor-saturado são idênticas*. A equação é:

$$\left[P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] \left[\frac{V}{n} - b \right] = RT \quad (2.3)$$

onde P , V , n , R e T têm os mesmos significados que para a equação dos gases ideais. A constante a , é uma correcção para as forças intermoleculares repulsivas, e b é uma correcção para o volume finito ocupado pelas moléculas do gás [11], tabela II.2.

Tabela II.2 – constantes da equação de estado de Van der Waals (2.3), para o Hidrogénio.

Constantes	H ₂
a (Pa.m ⁶ .mol ⁻²)	2.45×10^{-2}
b (m ³ /mol)	26.61×10^{-6}

Esta equação é famosa não pela sua precisão, a qual é relativamente baixa, mas pelo seu valor pedagógico e também pelo número de consequências semi-quantitativas a que Van der Waals chegou. Por exemplo, concluiu que todos os gases podem ser liquefeitos a altas pressões e baixas temperaturas, descobriu e analisou o ponto crítico da transição de fase de líquido para vapor, etc [12]. Estas descobertas valeram-lhe o Nobel em 1910.

A equação (2.3) também pode ser escrita do seguinte modo,

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.4)$$

Nesta forma é fácil verificar que à medida que a pressão cresce, por incremento de n , v diminui e aproxima-se de b , o denominador vai diminuindo, logo P cresce, e para muito altas pressões, cerca de 930 bar à temperatura ambiente, quando a $v \approx b$, a equação diverge para infinito.

Considerando os mesmos cálculos, mostrados na tabela II.3, à pressão atmosférica e à temperatura ambiente (cerca de 24°C) a equação de Van der Waals apresenta um desvio de cerca de 0.2 mbar em relação à equação de Beattie-Bridgeman.

À pressão de cerca de 2 bar, a equação dos gases perfeitos tem um desvio de cerca de 2.2 mbar, e a de Van der Waals tem um desvio de cerca de 0.7 mbar, ambas em relação à equação de Beattie-Bridgeman.

2.3.3 A equação de Beattie-Bridgeman

Para os cálculos de precisão usados em gases reais, na indústria por exemplo, no desenho de plantas químicas, é importante dispor-se de equações que descrevam o comportamento dos gases de forma mais precisa do que as equações anteriores.

A equação de Beattie-Bridgeman (2.5), proposta em 1927, por Beattie e Bridgeman (J. A. Beattie and O. C. Bridgeman, J. Amer. Chem. Soc. 49, 1665 (1927)) [12], é uma equação de estado baseada em cinco constantes, determinadas experimentalmente, cujos valores são dados na tabela II.2 para o hidrogénio.

$$P = \frac{RT}{v^2} \left(1 - \frac{c}{vT^3} \right) (v + B) - \frac{A}{v^2} \quad (2.5)$$

onde,

$$A = A_o \left(1 - \frac{a}{v} \right),$$

$$B = B_o \left(1 - \frac{b}{v} \right)$$

e, $v = V/n$, o volume molar.

Tabela II.2 – constantes da equação de estado de Beattie-Bridgeman (2.5), para o Hidrogénio [13].

Constantes	H ₂
A_o	20.0117
a	-0.00506
B_o	0.02096
b	-0.04359
c	504

onde P é em kPa, v em m³/kmol, T em K, e, $R = 8.314$ J/(mol.K), a constante universal dos gases. Segundo Çengel [11], esta equação descreve bem o comportamento dos gases reais para densidades do gás até $0.8\rho_{cr}$, onde ρ_{cr} é a densidade da substância no ponto crítico. No caso do hidrogénio, $\rho_{cr} \approx 31.06$ Kg/m³, e as nossas condições de trabalho vão até $\rho \approx 8$ Kg/m³, para o limite de pressão, 100 bar, à temperatura ambiente. De facto, aquando dos nossos tratamentos dos dados, é evidente a melhoria quer

qualitativa quer quantitativa dos resultados, mas deixarei estas discussões para o capítulo 8, Discussão de Resultados.

Após a apresentação das três equações, fazendo-se uns cálculos comparativos de valores de pressão calculados a partir de quantidades determinadas de n , o número de moles de H_2 na tubagem, à temperatura ambiente de $24\text{ }^\circ\text{C}$, obtemos a seguinte tabela, II.3:

Tabela II.3 – valores de pressões para cada equação de estado, e desvios relativos entre as colunas (ver chave abaixo).

n (mol)	PRESSÕES (bar)			DESVIOS (bar)		
	P_GI (bar)	P_VW (bar)	P_BB (bar)	GI - BB	GI - VW	VW - BB
0,000158	1,022	1,023	1,022	0,000	0,001	0,001
0,000318	2,057	2,060	2,059	0,002	0,003	0,001
0,000788	5,096	5,114	5,110	0,014	0,018	0,004
0,001915	12,388	12,494	12,470	0,082	0,106	0,023
0,003923	25,369	25,823	25,726	0,358	0,454	0,096
0,006207	40,140	41,307	41,070	0,930	1,167	0,237
0,009130	59,048	61,659	61,154	2,106	2,611	0,505
0,011949	77,277	81,896	81,040	3,763	4,619	0,856
0,012764	82,547	87,868	86,893	4,345	5,320	0,975
0,014847	96,019	103,394	102,076	6,057	7,375	1,318

Chave:

P_GI : pressão calculada pela equação dos Gases Ideais, eq. (2.2);

P_VW : pressão calculada pela equação de Van der Waals, eq. (2.3);

P_BB : pressão calculada pela equação de Beattie-Bridgeman, eq. (2.5);

| GI - BB | : módulo dos desvios entre a coluna de P_GI e P_BB;

| GI - VW | e | VW - BB | : significado equivalente;

Os gráficos das figuras 2.3 e 2.4, página seguinte, ilustram a diferença entre as equações, no mesmo intervalo. A análise da tabela II.3, apoiada pela figura 2.3, mostra que só podemos usar a equação dos gases ideais até à pressão atmosférica, dado que o desvio calculado é comparável à precisão na leitura de pressões pelos nossos transdutores.

Do mesmo modo, a partir dos 10 bar, a equação de Van der Waals apresenta desvios em relação à de Beattie-Bridgeman da ordem e superiores à precisão de medida do transdutor KA100 (± 0.005 bar), daí que a equação de trabalho escolhida seja esta.

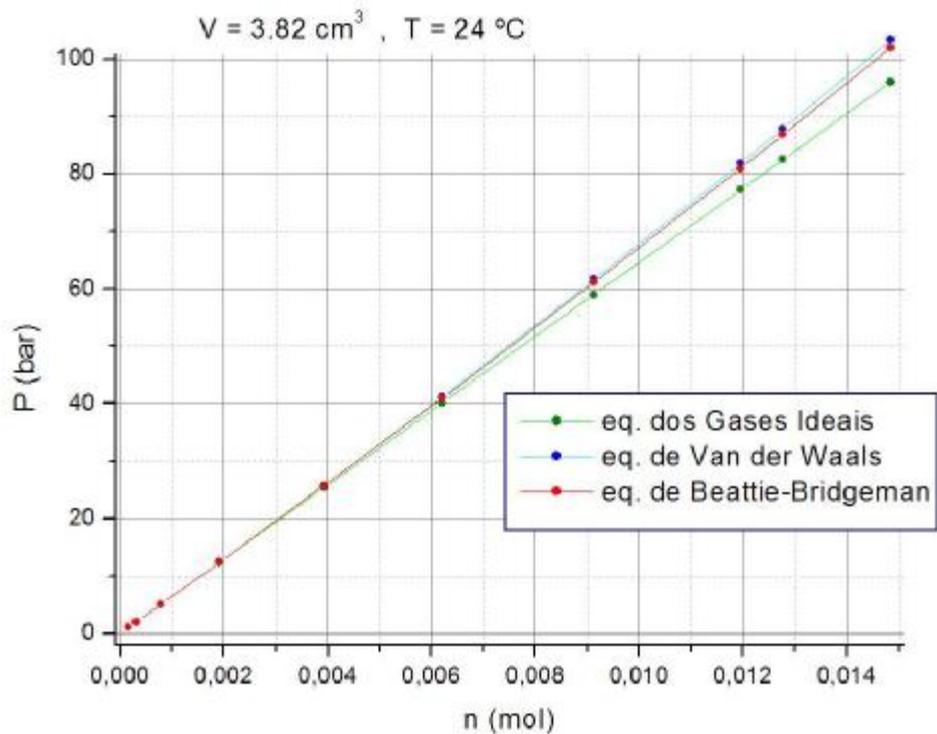


Fig 2.3 – comportamento das equações de estado descritas, no intervalo de zero a cem bar. É notório o afastamento a equação dos gases ideais em relação à Van der Waals e Beattie-Bridgeman

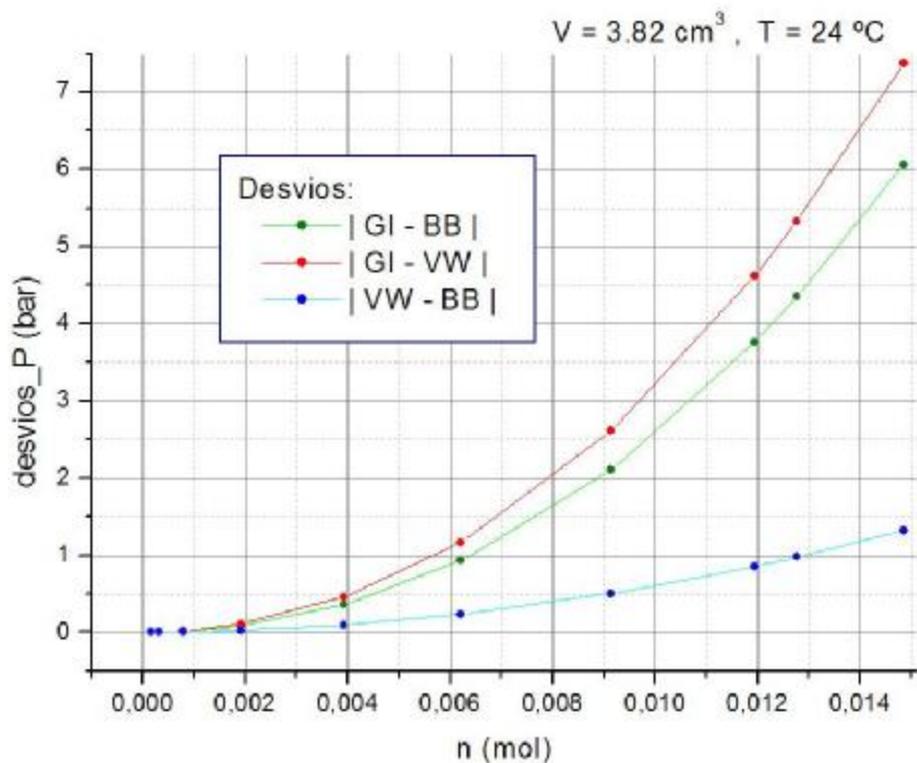


Fig 2.4 – gráfico ilustrativos dos desvios indicados na tabela II.3, e referentes à figura anterior, 2.3

2.4 Referências Bibliográficas

- [1] L. Schlapbach (ed.), “*Hydrogen in Intermetallic Compounds II*”, Topics in Applied Physics, Vol 67, Springer-Verlag, 1992;
- [2] <<http://www.virginia.edu/ep/SurfaceScience/Adsorption.html>>
- [3] Andreas Züttel, Andreas Borgschulte and Louis Schlapbach, “*Hydrogen as a Future Energy Carrier*”, Wiley-VCH, 2008;
- [4] S. Corré, “*Etude et stabilisation des hydrures d’alliages substitués $La_{1-x}R_xNi_{5-y}M_y$ ($R = Ce$ ou Nd , et $M = Al$ ou Zr) par empoisonnement des surfaces*”, PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 1999;
- [5] I. Saita, M. Sato, H. Uesugi and T. Akiyama, “*Hydriding combustion synthesis of TiFe*”, Journal of Alloys and Compounds 446–447 (2007) 195–199
- [6] S. M. Lee and T. P. Perng, “*Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of $TiFe_{1-x}M_x$ ($M = Ni, Co, Al$) alloys*”, Journal of Alloys and Compounds 291 (1999) 254–261;
- [7] Louis Schlapbach, Andreas Züttel, “*Hydrogen-storage materials for mobile applications*”, Nature, Vol 414, 2001;
- [8] G. Alefeld and J. Völkl (ed.), “*Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals II*”, Vol 29, Springer-Verlag, 1978;
- [9] F.C. Gennari and M.R. Esquivel, “*Structural characterization and hydrogen sorption properties of nanocrystalline Mg_2Ni* ”, Journal of Alloys and Compounds 459 (2008) 425–432;
- [10] L. Schlapbach (ed.), “*Hydrogen in Intermetallic Compounds I*”, Topics in Applied Physics, Vol 63, Springer-Verlag, 1988;
- [11] Çengel, Yunus A., “*Introduction to Thermodynamics and Heat transfer*”, McGraw-Hill, 1997, cap. 2;
- [12] Horia Metiu, “*Thermodynamics*”, University of California Santa Barbara, Chemistry and Biochemistry Department, in <<http://www.chem.ucsb.edu/~metiu/Thermo/>>;
- [13] Gordon J. Van Wylen and Richard E. Sonntag, “*Fundamentals of Classical Thermodynamics*”, English/SI Version, 3d ed., Wiley, New York, 1986, p. 46, Table 3.3.
- [14] Song Han, Xinbo Zhang, Siqi Shi, Hideaki Tanaka, Nobuhiro Kuriyama, Naoki Taoka, Kenji Aihara and Qiang Xu, “*Experimental and theoretical investigation of the cycle durability against CO and degradation mechanism of the $LaNi_5$ hydrogen storage alloy*”, Journal of Alloys and Compounds 446–447 (2007) 208–211;

CAPITULO 3

O aparelho Sievert

O aparelho Sievert é uma composição simples de tubagens, válvulas e câmaras, com o objectivo de estudar o armazenamento de hidrogénio em metais, formando-se assim a fase hidreto. O dispositivo permite o estudo das cinéticas de carga e descarga do gás na amostra, assim como a determinação do diagrama de pressão-concentração (P-C) do sistema metal-hidrogénio, à temperatura ambiente (isotérmica RT). A carga e descarga de hidrogénio na liga metálica são medidas por monitorização das alterações de pressão em volumes conhecidos.

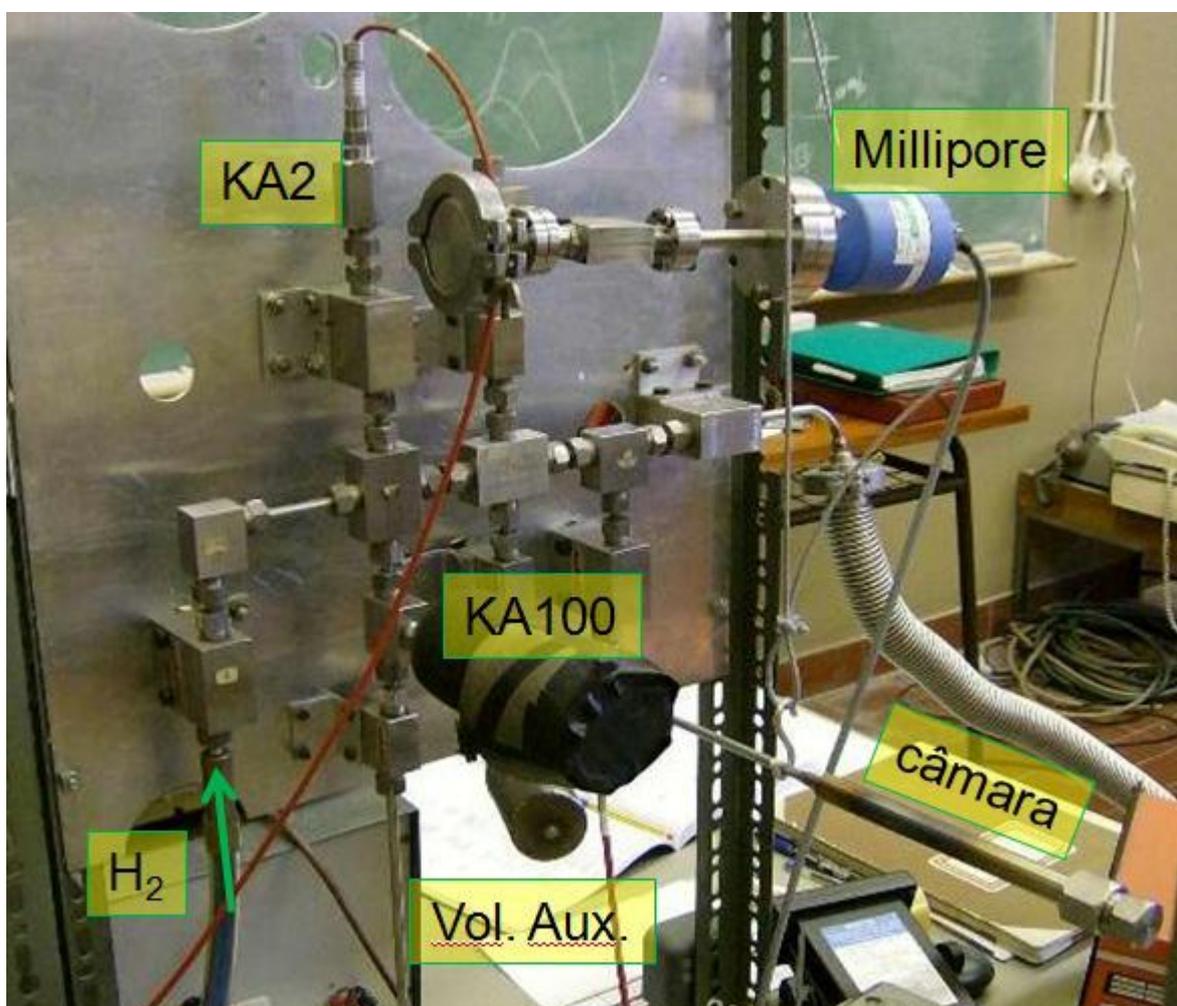


Fig 3.1 – fotografia do Sievert, lado das tubagens, onde se mostra algum do equipamento.

Na figura 3.2 mostra-se um diagrama esquemático do sistema de alta pressão, o aparelho Sievert. Este dispositivo está desenhado para operar numa gama de pressões de 0 a 100 bar de H_2 , e desde a temperatura ambiente (RT) até cerca de $400^\circ C$, somente para a câmara da amostra, dado que o forno (removível) apenas pode aquecer a câmara.

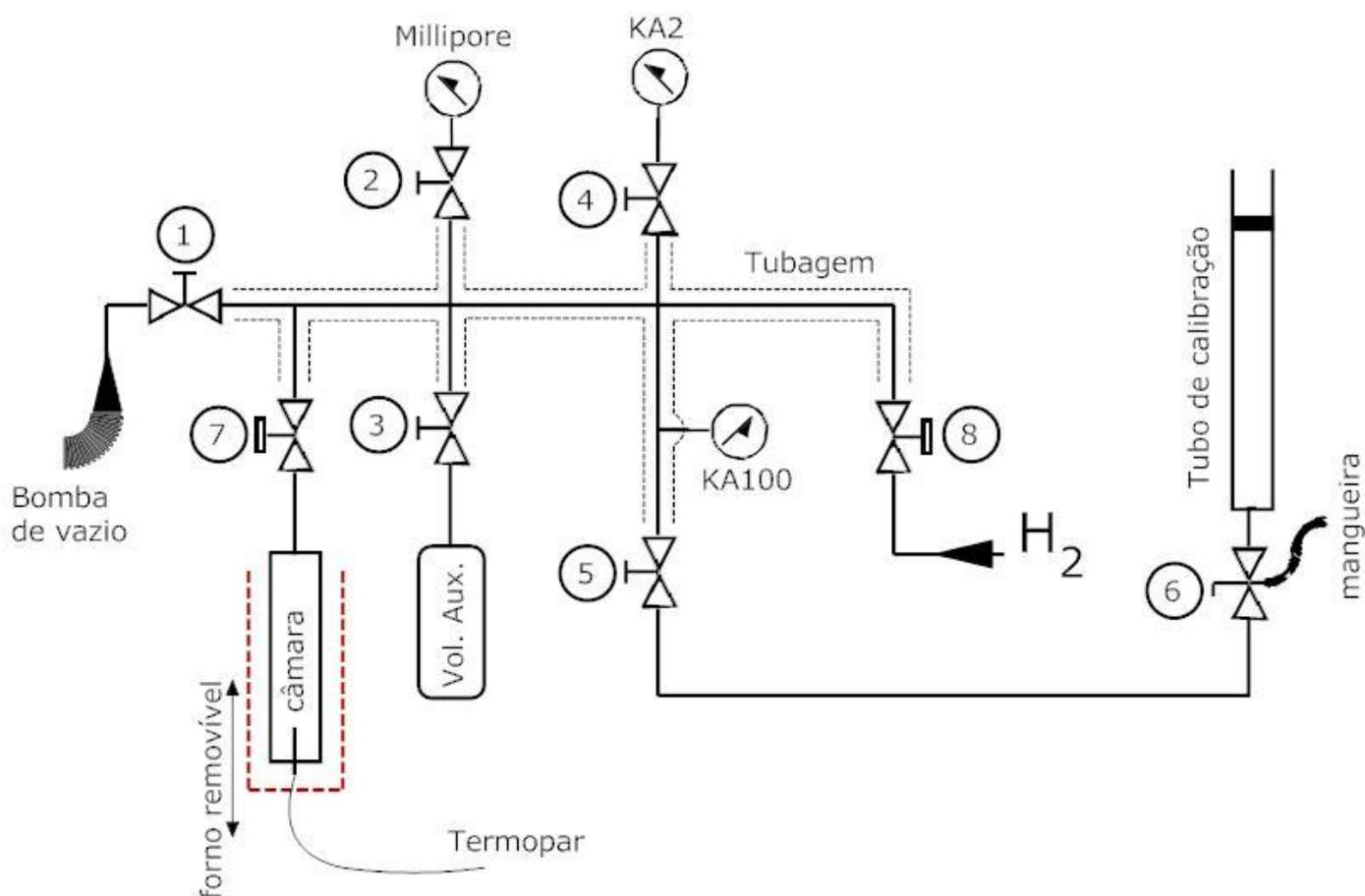


Fig 3.2 – diagrama esquemático do dispositivo Sievert, onde a envolvente a tracejado indica os limites da tubagem, o espaço de pressurização/vazio de H_2 antes das expansões para a/da câmara.

O dispositivo tem à disposição o seguinte equipamento:

- Válvulas de alta pressão: #1, #2, #3, #4 e #5;
- Torneira de vidro: #6;
- Válvulas de alta pressão, milimétricas: #7 e #8;
- Transdutor capacitivo, de pressão absoluta: Millipore CDLD - 0 a 1000 mbar;
- Manómetro piezoresistivo, pressão absoluta: Kistler 4045A2 - 0 a 2 bar, KA2;
- Manómetro piezoresistivo, pressão absoluta: Kistler 4045A100 - 0 a 100 bar, KA100;
- Tubo de calibração de vidro, de diâmetro calibrado: 2.600(5) cm. Graduado em altura por uma fita milimétrica.

3.1 Princípio de funcionamento

O funcionamento do sistema é relativamente simples. Consiste basicamente na contagem do número de moles de hidrogénio, H_2 , inicialmente num volume conhecido, designado por ‘tubagem’, figura 3.2. Segue-se uma expansão do gás da tubagem para a câmara também de volume conhecido onde está a amostra, liga metálica em pó, figura 3.3. Após um intervalo de tempo definido pela cinética de carga da amostra, é esperado que a amostra absorva algum H_2 , a pressão estabiliza um determinado valor, e a diferença entre o valor inicial e o valor final de pressão define a variação do número de moles absorvidas pela amostra. O processo é realizado a temperatura constante, à temperatura ambiente no caso deste trabalho. Num processo inverso, poderá avaliar-se a quantidade de hidrogénio que sai da amostra pela medida do aumento de pressão num volume conhecido quando, por exemplo, se baixa a pressão abaixo da pressão de equilíbrio do hidreto.

Para o funcionamento normal de cargas e descargas de H_2 na amostra, só interessa considerar o sistema tubagem + câmara da amostra, a válvula de vazio, #1, a válvula de enchimento (pressurização), #8, e a válvula #5 quando é necessário despressurizar a tubagem quando a pressão é superior à atmosférica, sendo que neste caso o hidrogénio em excesso é dirigido para a rua através de uma mangueira, através de uma torneira de vidro em formato T, #6, que permite que em determinada posição o acesso é para a mangueira, e noutra posição o acesso é para o tubo de calibração.

Consideremos de início, as operações de carga, onde temos uma amostra (em pó num tubinho de quartzo) na câmara. Sequência de carga:

0. Começa-se por fazer vazio no sistema (tubagem + câmara da amostra), pela válvula #1, aberta juntamente com a #7. Todas as restantes fechadas;
1. Fecha-se #1 e #7. Assim temos vazio na tubagem e na câmara, agora isolada.
2. Abre-se #8 para encher a tubagem de H_2 , até à pressão desejada, monitorizada por KA100. Fecha-se #8 e anota-se o valor da pressão na tubagem, P_{it} (Pressão inicial na tubagem);
3. Expande-se o gás pressurizado da tubagem para a câmara abrindo #7. A pressão de H_2 após a expansão (isotérmica) e equilíbrio de pressões, P_{f1} , é calculada pela equação de estado, capítulo 2, dado que a amostra absorve imediatamente H_2 , na maioria dos casos;
4. Se for o caso, a amostra vai absorvendo H_2 segundo uma cinética de carga e confirma-se por uma diminuição do valor lido por KA100. Aguarda-se pela pressão final, estabilizada, e fecha-se #7, anota-se o valor: P_{f2} (Pressão final na tubagem após estabilizar). P_{f2} é também a pressão na câmara e igualmente o valor de P_{ic} , a Pressão inicial da câmara, na próxima sequência.
5. Reinicia-se a sequência a partir do ponto 2., e assim vai-se aumentando a pressão na câmara e tirando os valores de pressão, P_{it} , P_{f1} , P_{f2} e P_{ic} . Os dados são depois tratados na folha Excel, capítulo 4.5.1.;

Assim, pode-se dizer resumidamente que a cada sequência de 2 a 5, inicialmente temos n_{ic} moles e P_{ic} de pressão na câmara, e n_{it} moles e P_{it} de pressão na tubagem. Expande-se o gás, com maior pressão na tubagem, para a câmara, o número de moles total, n_{f1} é $n_{ic} + n_{it}$, com P_{f1} a pressão, e após a absorção pela amostra temos n_{f2} e P_{f2} , onde a diferença $n_{f2} - n_{f1}$, são as moles absorvidas. Ver diagrama ilustrativo na figura 3.3.

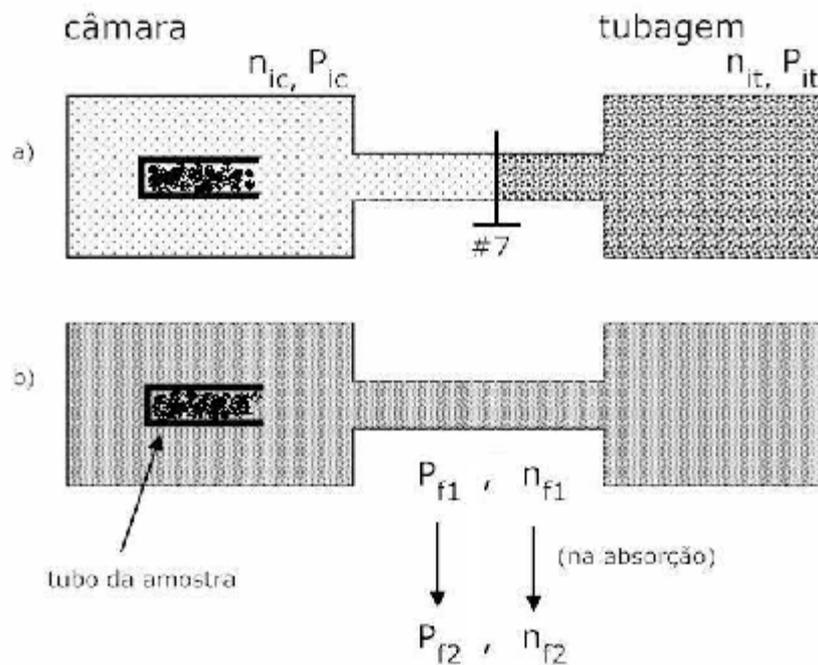


Fig. 3.3 – diagrama esquemático da sequência de carga. Em a) $P_{it} > P_{ic}$, segue-se expansão da tubagem para a câmara, b).

Para operações de descarga, o processo é inverso, temos a amostra na câmara, em ambiente pressurizado e com hidrogénio no seu interior, isolada da tubagem com a válvula #7 fechada. A sequência é então:

1. Começa-se por fazer vazio na tubagem pela válvula #1;
2. Abre-se #7 e temos expansão do gás pressurizado da câmara para a tubagem. Do mesmo modo que no ponto 3. da sequência de carga, tem-se P_{f1} calculada (Pressão na tubagem + câmara após expansão, mas antes de qualquer libertação de gás pela amostra). Numa pressão ambiente menor, em princípio a amostra inicia a libertação de hidrogénio até que a pressão na câmara + tubagem estabilize, monitorizada por KA100. Fecha-se #7 e anota-se o valor da pressão na tubagem, P_{f2} (Pressão final na tubagem após estabilizar);
3. Reinicia-se a sequência a partir do ponto 1., e assim vai-se diminuindo a pressão na câmara e tirando os valores de pressão, P_{it} , P_{f1} , P_{f2} e P_{ic} . Do mesmo modo os dados são depois tratados na folha Excell, capítulo 4.4.;

Resumidamente, a cada sequência de 1 a 3, inicialmente temos n_{ic} moles e P_{ic} de pressão na câmara, e n_{it} moles e P_{it} de pressão na tubagem. Expande-se o gás, com maior pressão na câmara, para a tubagem, o número de moles total, n_{f1} é $n_{ic} + n_{it}$, com P_{f1} a pressão, e após a libertação de H_2 pela amostra temos n_{f2} e P_{f2} , a diferença $n_{f2} - n_{f1}$, são as moles libertadas. Ver diagrama ilustrativo na figura 3.4.

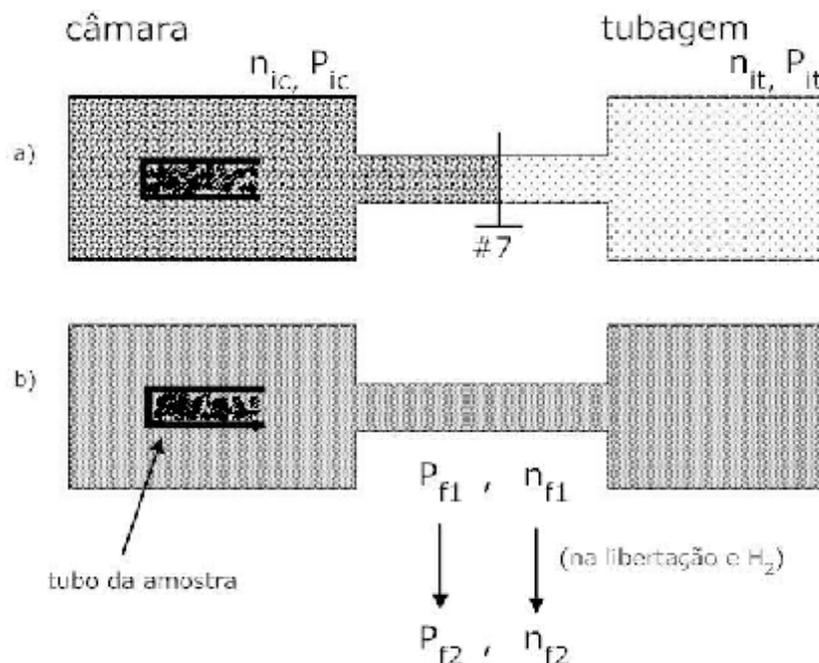


Fig. 3.4 – diagrama esquemático da sequência de descarga. Em a) $P_{ic} > P_{it}$, segue-se expansão da câmara para a tubagem, b).

O transdutor KA2 também pode ser usado quando os valores de pressão são inferiores ao seu limite máximo, 2 bar.

Foi explicado nos parágrafos anteriores como se opera o Sievert, para que com as transferências de H_2 da tubagem para a câmara, ou vice-versa, se meçam os valores de pressão, usados para calcular o número de moles presentes em cada operação. Dado que se trata de operações termodinâmicas, embora simples, é necessário também conhecer-se as outras variáveis de estado, a temperatura e os volumes envolvidos, a saber, volume da tubagem (V_t), volume da câmara (V_c), volume auxiliar (V_{aux}), volume da tubagem + troço de tubagem que liga ao manómetro KA2 (V_{t+KA2}) através da válvula #4, e o mesmo para o manómetro Millipore por #2 (V_{t+Mill}). Estes volumes foram obtidos, calibrados, usando o tubo de vidro de diâmetro calibrado, na secção seguinte, 3.2 – *Calibrações*.

Para se conhecer a temperatura ambiente usa-se um termómetro digital, e para se conhecer a temperatura da amostra quando é aquecida usa-se um termopar tipo K (Crómio/Alumínio) (NiCr/NiAl), cuja temperatura de referência é a ambiente. Ressalvo que este trabalho foi realizado somente à temperatura ambiente (~ 24 °C) dado que o

forno disponível é pequeno e não conseguimos uma distribuição uniforme de temperatura em todo o comprimento da câmara, ver figura 3.5, o que significa que o gás não está todo à mesma temperatura, logo a contagem de moles está afectada de um erro experimental sistemático.

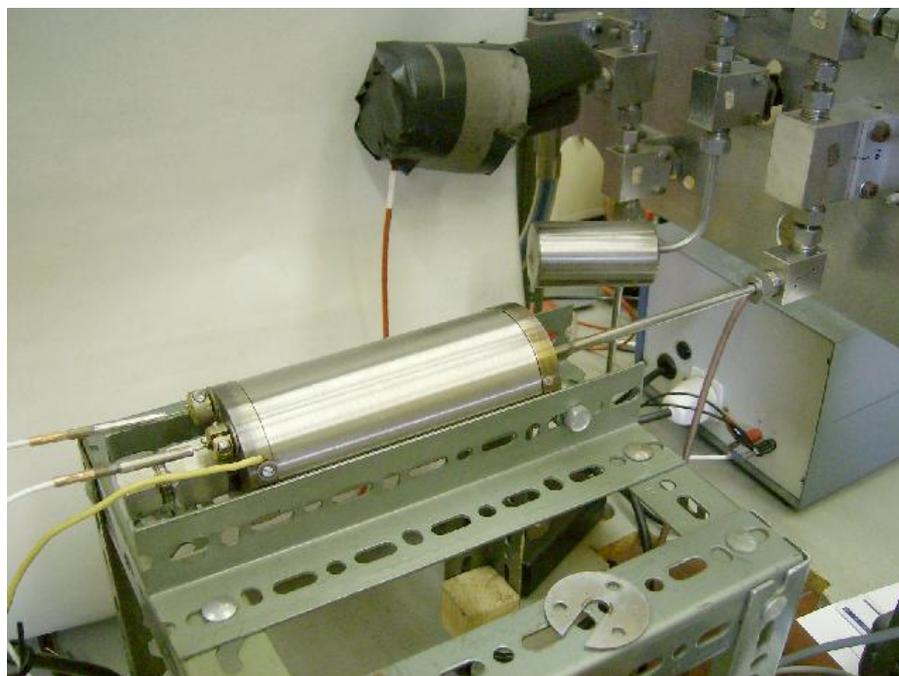


Fig. 3.5 – fotografia ilustrativa das dimensões do nosso forno relativamente à câmara da amostra. É visível o volume auxiliar e uma tira de espuma enrolada no manómetro KA100 para garantir algum isolamento térmico em relação à vizinhança.

3.2 Calibrações

Para um correcto tratamento e análise de dados é absolutamente necessário que tenhamos confiança nos valores que estamos a medir, isto é, os componentes do sistema e os aparelhos têm que estar calibrados. Assim, tornou-se necessário proceder às calibrações dos volumes, indicados na página anterior, V_t , V_c , V_{aux} , V_{t+KA2} e $V_{t+Mill.}$, e também aos próprios transdutores KA2 e KA100. Apesar dos transdutores KA2 e KA100 serem novos, o amplificador de sinal de *output* é antigo e daí a necessidade de verificar a calibração considerando à partida como parâmetro alterável também a corrente de calibração para cada transdutor. Nestes dispositivos, a pressão actua num fino diafragma de aço sobre um elemento de medida de silício, no qual estão difundidas resistências piezoresistivas dispostas de modo a formar uma ponte de Wheatstone. Os efeitos da pressão desequilibram a ponte de Wheatstone e produzem um sinal de saída de alguns mV. A ponte é percorrida por uma corrente de calibração que deve ser constante, fornecida pelo amplificador [1], (Kiag Swiss, type 4601).

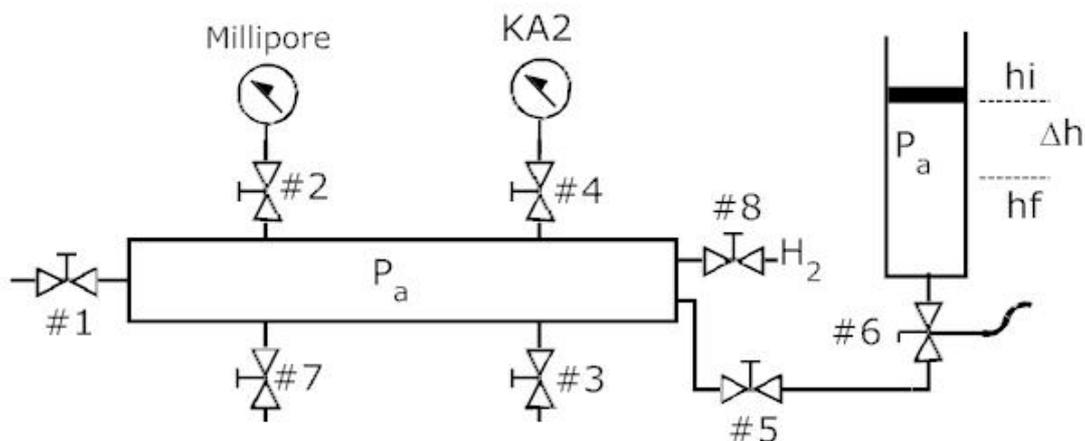


Fig. 3.5 – diagrama esquemático da montagem para calibração do volume da tubagem, usando o tubo calibrado.

1 – Procedimentos para calibração dos volumes: começamos por calibrar o volume da tubagem. Para compreender melhor a sequência de operações, o diagrama esquemático da figura 3.5 mostra a montagem somente com as partes importantes para agora. Chamo a atenção para o facto de este procedimento servir igualmente para calibrar qualquer volume constituído por partes do sistema de alta-pressão. Por exemplo, pode medir-se do mesmo modo o volume da tubagem + câmara, ou da tubagem + volume auxiliar, etc.

O material que compõe o êmbolo do tubo de vidro calibrado é plástico, com um anel de mercúrio para isolar o interior do tubo do exterior permitindo um movimento livre de atritos importantes. Nos procedimentos seguintes, quando se força o movimento do êmbolo por expansões do gás, quer a injectar gás, inicialmente a pressões acima da atmosférica, no tubo, quer a retirar para os volumes em vazio, é necessário proceder com alguma suavidade pois se a variação de pressão for abrupta o êmbolo tem uma subida ou descida muito rápida e há o perigo de o anel de mercúrio se romper, e aí perde-se a estanquicidade do interior do tubo, sendo ainda necessário proceder à operação delicada de repor a integridade do anel de mercúrio. Por outro lado, quando deixamos o êmbolo imobilizado por algumas horas, é usual que o anel de mercúrio ‘cole’ à superfície do tubo de vidro devido a poeiras acumuladas na superfície interior do tubo, sendo necessário iniciar o movimento do êmbolo com suavidade para evitar o rompimento do anel de mercúrio.

Primeiramente medimos o valor de P_a , a pressão na tubagem + tubo de vidro pela Millipore, com #2, #5 e #6 abertas, ver figura 3.5. P_a é ligeiramente superior à pressão atmosférica, é mais correcto dizer, $P_a = P_{atm} + \text{Peso}/\text{área}(\text{do êmbolo})$, logo é independente da altura do êmbolo no tubo.

Portanto, a sequência para a calibração de um volume, qualquer, é:

1. Com a torneira de vidro #6 orientada para o tubo de vidro calibrado e com as válvulas todas fechadas, excepto #5, deixamos entrar lentamente hidrogénio para a tubagem, por #8, para o gás em expansão empurrar o êmbolo para a

parte superior do tubo, altura h_i , figura 3.5. Fecha-se #8. É nestas condições que se mede P_a , pois que com o êmbolo imóvel qualquer que seja a altura, P_a é sempre o mesmo.

2. Fecha-se #5, e assim a tubagem (ou o volume desejado) está isolada. Anota-se a altura inicial do êmbolo, h_i ;
3. Faz-se vazio na tubagem pela válvula #1, com as restantes fechadas;
4. Abre-se #5 e temos uma expansão do gás encerrado no tubo de vidro e mangueira até #5, à pressão P_a , para o volume a calibrar, que está em vazio. Após o equilíbrio, a pressão será novamente P_a como é óbvio, e mede-se a altura final do êmbolo, h_f , na régua milimétrica. A variação de volume do gás no tubo, correspondente à diferença de altura, $\Delta h = h_i - h_f$, é exactamente igual ao volume pretendido, dado que a quantidade de gás que à temperatura ambiente foi para o volume a calibrar, V , manteve a pressão, P_a ;
5. Repetir a sequência 2 a 5 várias vezes de modo a ter vários valores de Δh para tratamento estatístico. Como o tubo de calibração é comprido, ~ 1 m, podemos aproveitar o seu comprimento para fazer várias destas expansões, já que Δh é da ordem de alguns cm. Caso o êmbolo desça para o fundo do tubo basta retornar ao ponto 1.

Com este procedimento, tiramos um conjunto de valores de Δh , calcula-se o valor médio com o respectivo desvio padrão, e calcula-se o volume pretendido com a expressão, (3.1). A estimativa do erro na medida do volume é feita a partir do conhecimento dos erros das medidas directas, tais como o erro na medida do diâmetro do tubo de vidro e nas medidas das pressões, com a equação de propagação de erros.

$$V = p \left(\frac{d}{2} \right)^2 \overline{\Delta h} \quad (3.1)$$

onde $\overline{\Delta h}$ é o valor médio das diferenças de alturas, d é o diâmetro do tubo de vidro calibrado, 2.600(5) cm. Do mesmo modo se obtêm os restantes volumes com os respectivos erros, a saber,

Quadro III.1 - Volumes Calibrados (cm³)

T_{ubagens}	3.82 (6)
$T_{\text{ubagens}} + \text{Kistler A2 (\#4 aberta)}$	4.73 (6)
$T_{\text{ubagens}} + \text{Kistler A2 (\#4 fechada)}$	4.550 (36)
$T_{\text{ubagens}} + \text{câmara (\#7 aberta)}$	9.897 (46)
$T_{\text{ubagens}} + V_{\text{auxiliar (\#3 aberta)}}$	100.390 (39)
$T_{\text{ubagens}} + \text{KA2} + \text{câmara (\#4 e \#7 aberta)}$	10.79 (10)

As referências a (#4 aberta), (#4 fechada), etc... são relativas às medições com as respectivas válvulas totalmente abertas e quase fechadas, respectivamente, dado que para os reduzidos volumes disponíveis, a variação de volume devido ao volume interno da válvula é mensurável, daí que foram considerados. E ainda, a designação “ $T_{\text{ubagens}} + \text{Kistler A2 (\#4 aberta)}$ ” refere-se ao volume das tubagens, acrescentado pelos volumes internos do manómetro KA2 e respectiva válvula, neste caso aberta. O mesmo para os restantes.

O volume “ $T_{\text{ubagens}} + \text{câmara (\#7 aberta)}$ ” é tirado sem a amostra presente, e este volume é constante dado que contempla unicamente o volume interno da câmara mais os tubos até à sua válvula, #7. Quando se coloca um tubinho de quartzo, porta-amostra, com ou sem amostra, dado que os volumes dos diferentes tubinhos são diferentes, então só se considera este volume sem porta-amostra e sem amostra. Aquando das sequências de carga e descarga, com porta-amostra e a respectiva amostra (liga metálica), ver figuras 3.3 e 3.4, é necessário saber-se o volume útil disponível na câmara para o hidrogénio.

Refira-se que a medição do volume da “ $T_{\text{ubagens}} + \text{câmara (\#7 fechada)}$ ” não foi realizada devido à enorme dificuldade em perceber quando é que a válvula #7 estava ‘quase’ fechada, dado tratar-se de uma válvula milimétrica. Este problema é minimizado quando nas expansões em que se abre a válvula #7, abre-se até que haja alguma variação de pressão, o que significa que há passagem de gás de um vaso para outro com uma mínima variação do volume interno dessa válvula. No entanto, na utilização normal nas sequências de carga e descarga, como referido atrás na secção 3.1, os valores das pressões que envolvam a válvula #7, são adquiridos com esta totalmente fechada.

2 – Procedimentos para calibração do transdutor KA2: A calibração da Kistler A2 envolveu duas fases, a primeira a obtenção da curva de calibração de 0 a 1000 mbar, por comparação directa com as medidas simultâneas da Millipore, (esta permite medidas apenas até 1000 mbar).

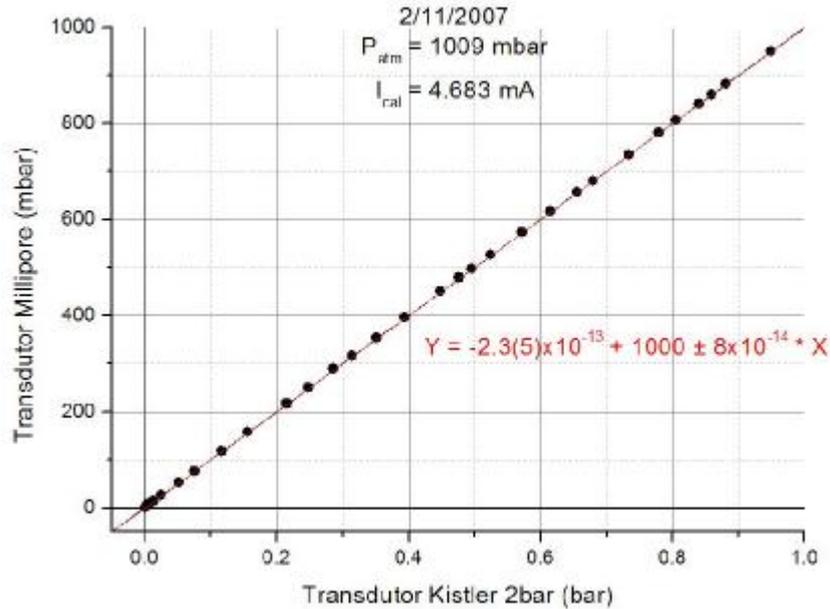


Fig. 3.6 – recta de calibração da KA2 relativamente à Millipore.

A figura 3.6 mostra os pontos de calibração obtidos com o respectivo ajuste à melhor recta, notando-se uma excelente correspondência entre os pontos experimentais e a recta de ajuste. No entanto, um gráfico das diferenças entre as duas leituras, figura 3.7 com a respectiva curva de ajuste, um polinómio de segunda ordem, mostra afastamentos sistemáticos na ordem do mbar. Em ambas as figuras, 3.6 e 3.7, é indicada a corrente de calibração (I_{cal}) do amplificador para a qual se obteve estes gráficos. Esta corrente foi estabelecida, ajustada, de modo a que o valor a zero bar na tubagem coincida na medida na KA2 e Millipore, e o mesmo para o valor de pressão atmosférica.

No entanto, quando se tiraram os valores de pressão medidos pela KA2, desde 2 bar descendo até zero, verificou-se que os valores próximos de zero bar medidos pela KA2 já não coincidiam com os valores medidos pela Millipore, o que justifica o enorme desvio verificado no zero, na figura 3.7. De facto, em todas as experiências se verifica que o nível zero do amplificador, o mesmo que dizer a corrente de calibração, é algo instável com a passagem do tempo e com a variação de temperatura, sendo necessário periodicamente verificar o nível de zero bar, fazendo vazio na tubagem, e se necessário faz-se um ligeiro ajuste num parafuso de calibração fina do amplificador para colocar a indicação de vazio, 0 bar, na KA2.

Seguidamente avançamos para a calibração no intervalo de 1 bar até 2 bar, como se descreve na página seguinte.

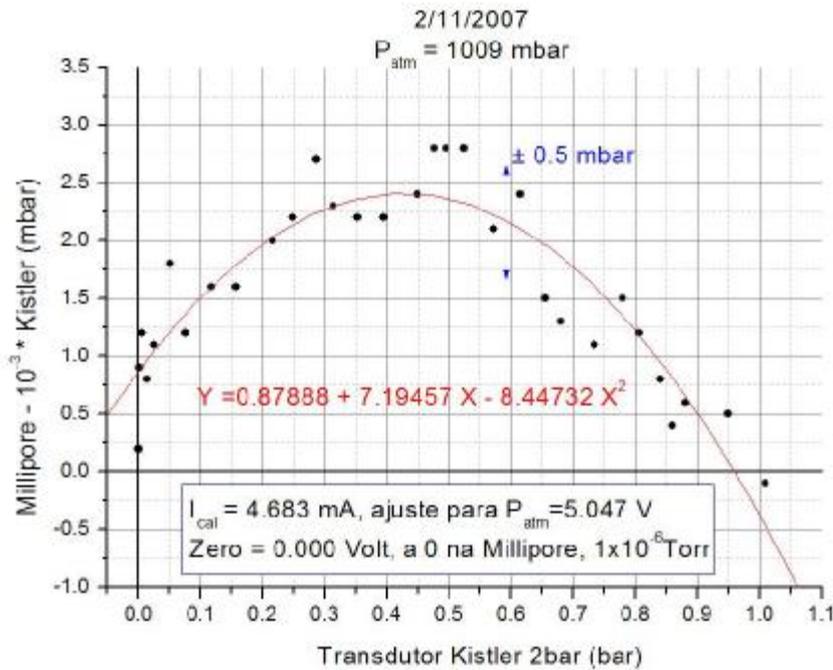


Fig. 3.7 – gráfico das diferenças da KA2 relativamente à Millipore.

De 1000 a 2000 mbar, usamos os volumes entretanto calibrados com expansões da tubagem + KA2 para a câmara, entretanto em vazio. Começamos por calibrar a KA2 à pressão atmosférica e compara-se com o mesmo valor na Millipore, que nos indica a pressão atmosférica correcta. Podemos codificar esta calibração na seguinte sequência:

1. Com todas as válvulas fechadas, excepto a #2, #4 e #5, deixa-se entrar o ar atmosférico na tubagem, e assim temos a tubagem à pressão atmosférica, e por #2 e #4 confere-se o valor da P_{atm} na Millipore (p. ex. 1011 mbar) e na KA2 (1.011 bar), conferem;
2. Fecha-se #5. Faz-se vazio na tubagem, e confere-se o valor de P_{vazio} na Millipore (0000 mbar), e KA2 (0.000 bar), conferem;
3. Fecha-se a #2, vamos pressurizar a tubagem até aos 2 bar, abrindo #8;
4. Fecha-se #8, e anota-se o valor da pressão medida por KA2 na tubagem, seja P₀, associado ao volume da “Tubagens + Kistler A2 (#4 aberta)”, V₀ (4.73 cm³), ver quadro II.1;
5. Expande-se o gás (H₂) de V₀ para a câmara, e assim temos o volume V₁ “Tubagens + KA2 + câmara (#4 e #7 aberta)”, 10.79 cm³, cuja pressão será P₁, anote-se P₁;
6. Após a expansão, P₁ é menor que 1 bar, assim usa-se a calibração da primeira parte, figura 3.7, para corrigir este valor medido pela KA2:

$$P_1 \leftarrow P_1 + \text{correção}$$

7. Usando a equação dos gases perfeitos, capítulo 2, secção 2.1, e atendendo que este é um processo a temperatura constante, e com número de mole constante, então tomando os valores P_1 , P_0 e V_0 , definidos nos pontos 4 e 5, calculamos o valor esperado para P_0 , para comparar com o medido pela KA2:

$$P_{0_calculado} = P_1 \frac{V_1}{V_0}$$

(Nota: o desvio nestes cálculos com a equação dos gases perfeitos, em relação à equação de Beattie-Bridgeman é da ordem de 0.002 bar, para o máximo de escala, 2 bar, tabela II.3)

8. Repete-se a sequência desde o ponto 3, mas de cada vez pressurizamos com um valor menor de modo a percorrermos a gama e valores de 1 a 2 bar.
9. Para cada valor de P_0 ou P_1 , depois de tratados conforme os pontos 6 e 7, faz-se um gráfico das diferenças entre $P_{0_calculado}$ e P_{0_medido} , para a gama de valores de 1 até 2 bar, e juntando os pontos relativos à primeira calibração, de 0 até 1 bar, obtemos o gráfico da figura 2.8, a curva de calibração da KA2, de 0 até 2 bar.

Para o ajuste da corrente de calibração do amplificador, para se usar o transdutor KA2, adoptou-se o seguinte procedimento:

1. Com a tubagem em vazio e válvulas #2 e #4 abertas, ajusta-se o zero de vazio;
2. À pressão atmosférica, ajusta-se a corrente de calibração, I_{cal} , para obter o mesmo valor simultaneamente na KA2 e na Millipore;
3. Voltara ajustar o zero, em vazio;
4. Verificar novamente a pressão atmosférica, ponto 2;
5. Iterações até ter simultaneamente o zero e a pressão atmosférica ajustados.

Nota: a pressão atmosférica medida pelo transdutor capacitivo de pressão absoluta Millipore é o valor correcto, sem necessidade de correcções de temperatura, conforme constatámos numa consulta ao Instituto Geofísico, para a pressão atmosférica no momento das medidas.

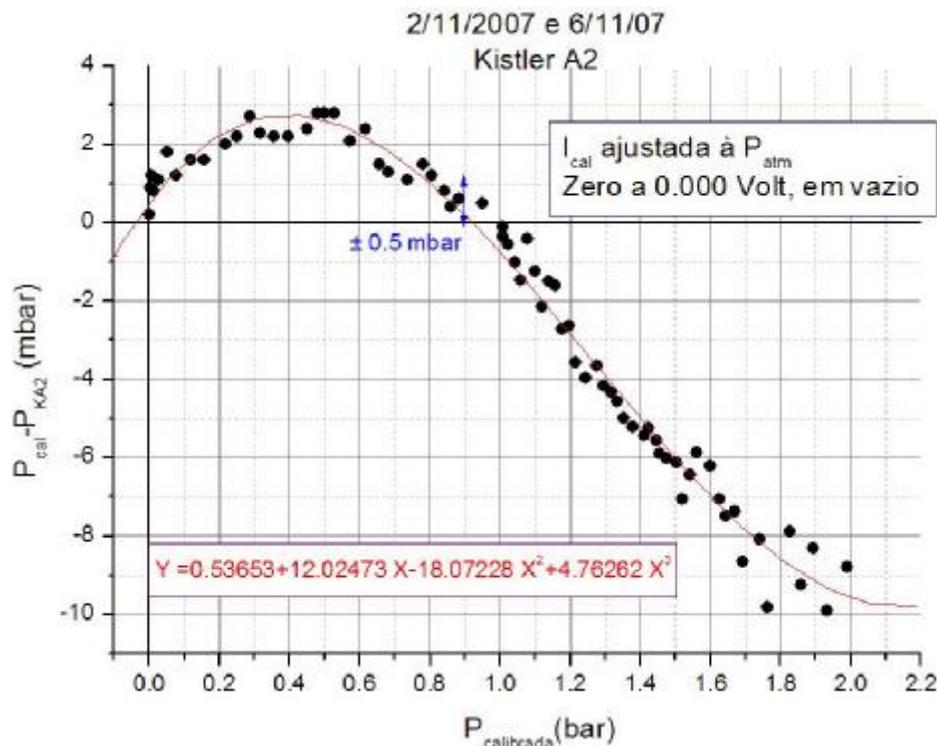


Fig. 3.8 – gráfico das diferenças da KA2 relativamente à Millipore, até 1 bar, e com os pontos de calibração por expansões para o volume conhecido da tubagem, até 2 bar, e respectiva curva de ajuste para a totalidade dos pontos.

3 – Procedimentos para calibração do transdutor KA100: para a calibração da Kistler A100 fizeram-se expansões de H_2 pressurizado na tubagem para o tubo calibrado na gama de valores de 0 a 100 bar. A corrente de calibração para este procedimento foi obtida de modo a ajustarmos a melhor curva de calibração para o transdutor e para a equação de Van der Waals. No entanto, mais tarde, a equação teve que ser substituída pela de Beattie-Bridgeman mas o procedimento de calibração mantêm-se, ver notas no final da secção. O procedimento foi o seguinte, acompanhar com as figuras 3.9 e 3.10:

1. Com as válvulas todas fechadas, abre-se #8 e pressuriza-se a tubagem com H_2 . Fecha-se #8. De notar que a KA100 está incluída na tubagem, figura 3.2. a esta pressão chamamos P_0 , no volume V_0 , que é o volume da tubagem, pois #5 está fechada. O número de moles de H_2 presentes em V_0 é n_0 , quantidade desconhecida. Nota: $P_0 > P_{atm}$ para evitar o colapso do êmbolo;
2. Na mangueira que liga #5 ao tubo calibrado e neste, a pressão é P_a , cujo significado é o mesmo descrito atrás quando calibramos os volumes. O êmbolo está na posição h_i , ver figura 3.9, e o volume desde #5 até ao êmbolo é V_{ext} . O número de moles de H_2 presentes em V_{ext} , dado pela equação dos gases perfeitos, é n_{ext} :

$$n_{ext} = \frac{P_a V_{ext}}{RT}$$

(Nota: o desvio nestes cálculos com a equação dos gases perfeitos, em relação à equação de Beattie-Bridgeman é inferior a 1 mbar, inferior à resolução do transdutor KA100, à pressão atmosférica, tabela II.3)

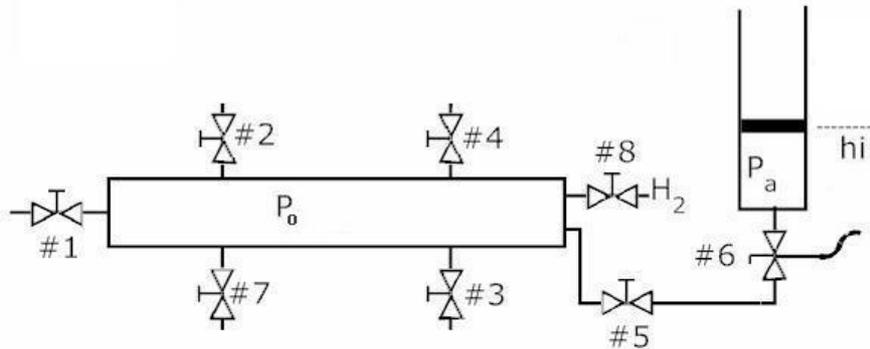


Fig. 3.9 – diagrama esquemático da montagem para calibração do manómetro KA100, usando o tubo calibrado e o volume conhecido da tubagem, com $P_0 > P_a$.

- Abre-se #5 e por expansão do H_2 na tubagem, o êmbolo sobe até ao nível h_f , figura 3.10. Após equilíbrio, a pressão no sistema, (tubagem, mangueira e tubo calibrado), é P_a , e o volume total é $V_0 + V_{ext} + \Delta V$, onde ΔV é a variação de volume no tubo calibrado devido à subida do êmbolo a posição h_i para h_f . O número de moles de H_2 presentes neste volume total, também dado pela equação dos gases perfeitos, é n_{total} :

$$n_{total} = \frac{P_a}{RT} (V_{ext} + V_0 + \Delta V)$$

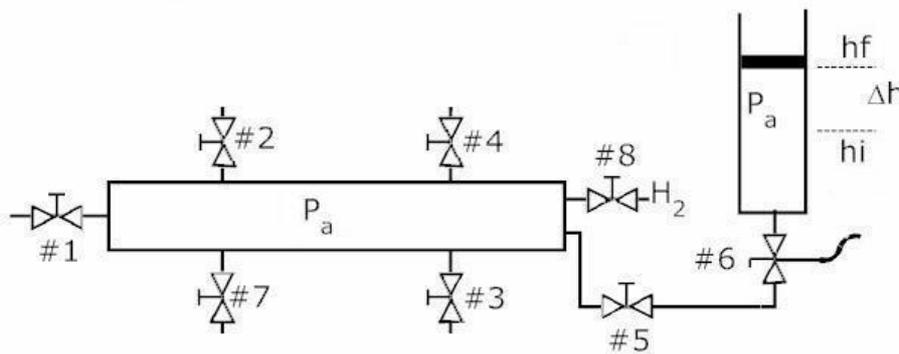


Fig. 3.10 – diagrama esquemático da montagem para calibração do manómetro KA100, usando o tubo calibrado e o volume conhecido da tubagem.

- E como temos que o número de moles na expansão é o mesmo, isto é, $n_{total} = n_{ext} + n_0$, dos pontos 1, 2 e 3, substituindo e rearranjando vem que

$$n_0 = \frac{P_a}{RT} (V_0 + \frac{P}{4} d^2 \Delta h)$$

onde d é o diâmetro do tubo de vidro e Δh a variação de altura do êmbolo, figura 3.10;

- Na equação de Beattie-Bridgeman (2.4), substituímos o valor de n por n_0 , calculado no ponto anterior, e temos a pressão calculada para comparação com o valor medido pela KA100:

$$P_{0_calc} = \frac{RTn_0^2}{V_0^2} \left(1 - \frac{cn_0}{V_0 T^3} \right) \left(\frac{V_0}{n_0} + B \right) - \frac{An_0^2}{V_0^2}$$

- Repete-se a sequência desde o ponto 1 até 5 variando P_0 , desde P_{atm} até 100 bar, e constrói-se uma tabela com P_0 medido, P_{0_calc} e diferenças entre os dois valores, e faz-se um gráfico ilustrativo, tal como a figura 3.11 onde se mostram os pontos das diferenças com a curva de ajuste. Na figura 3.12 mostra-se o gráfico da recta de calibração ajustada aos pontos dos valores calculados versus os valores medidos. Em ambas as figuras está indicado o valor de P_a , usado no ponto 4.

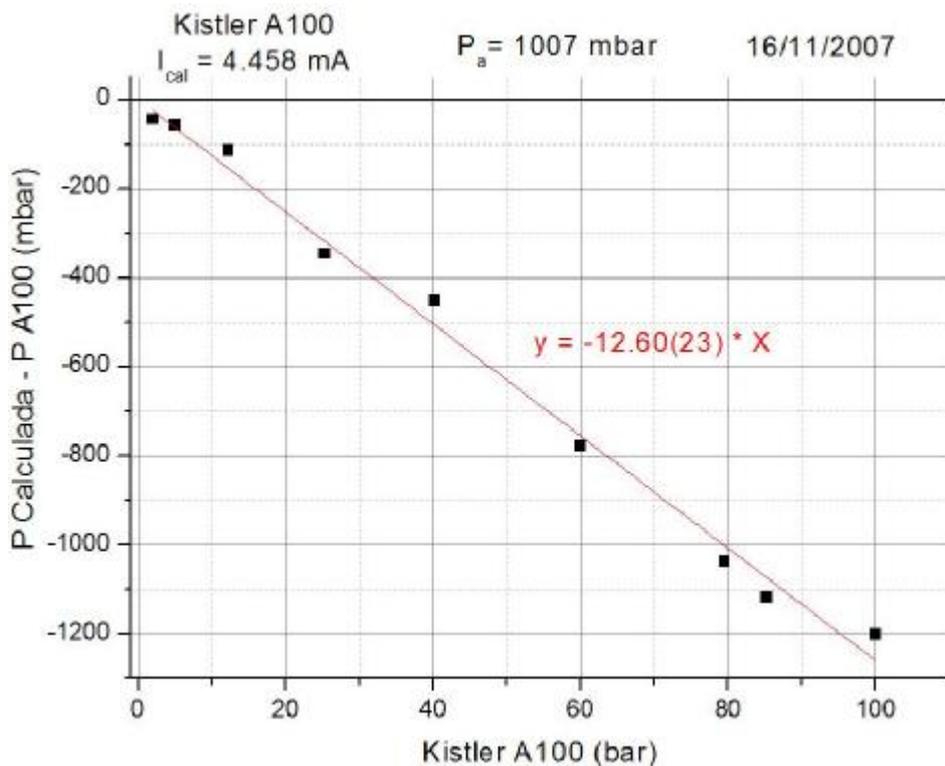


Fig. 3.11 – curva das diferenças da pressão medida pela KA100 relativamente à pressão calculada, P_{0_calc} , segundo o procedimento descrito atrás.

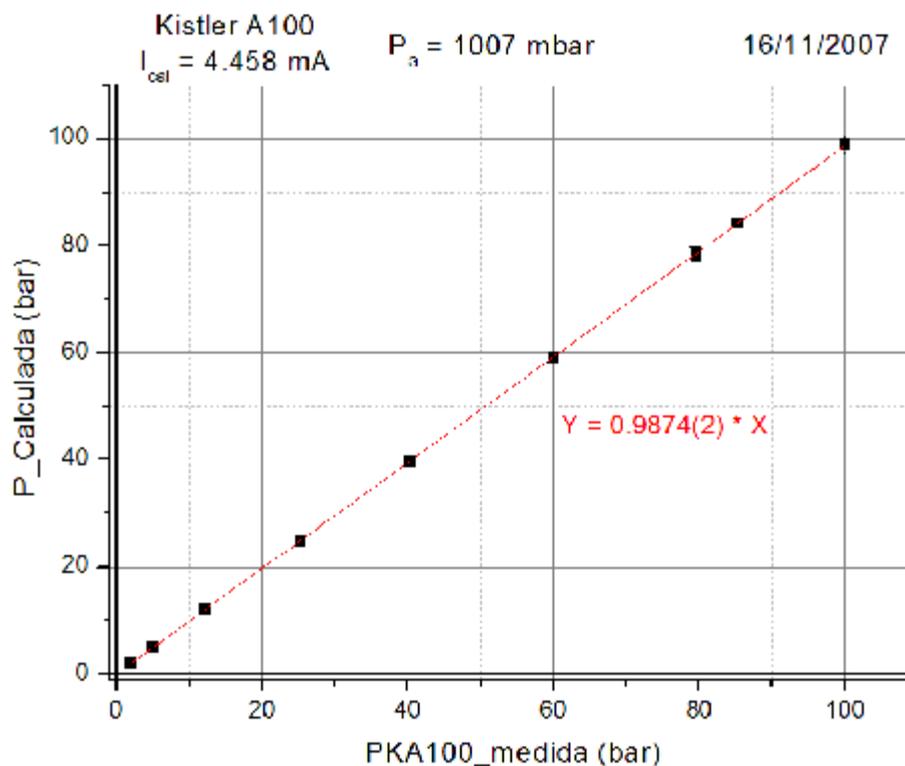


Fig. 3.12 – recta de calibração da KA100 relativamente aos valores de pressão calculados segundo o procedimento descrito atrás.

Notas: na altura em que as calibrações foram levadas a cabo, a equação de Van der Waals tinha sido escolhida para o cálculo de P_{o_calc} , no ponto 5 do anterior procedimento para a KA100, em vez da equação de Beattie-Bridgeman, pois ainda não se tinha concluído da necessidade desta equação, mais realista, mais necessária para pressões acima dos 10 bar. Esta necessidade tornou-se evidente quando mais tarde, já em plenas experiências de hidrogenação (cargas e descargas de hidrogénio das amostras) se encontraram comportamentos irregulares nas curvas de absorção. Referirei estes problemas quando descrever os procedimentos dos tratamentos de dados, na secção 4.4, Técnica Volumétrica. Então não era prático interromper as experiências e decidiu-se assim refazer a calibração para a KA100 depois de terminadas as experiências, sendo que não houve disponibilidade de tempo para refazê-las de modo a serem incluídas neste trabalho. Sendo assim, a curva de calibração obtida na figura 3.12 é a curva de calibração para a KA100 neste trabalho. A curva de calibração então obtida, com a equação de Van der Waals, está representada na figura 3.13. A corrente de calibração e o zero foram ajustados de modo a que a curva de calibração intercepte o eixo das abcissas em $X = 0$ e $X = 100$, isto é, para $P_{medido} = 0$, temos $P_{o_calc} - P_{medido} = 0 \text{ bar}$, e para $P_{medido} = 100 \text{ bar}$, temos a diferença $P_{o_calc} - P_{medido} = 0 \text{ bar}$. Quando se refizer a calibração da KA100 tentar-se-á ajustar a corrente de calibração e o zero para obter o mesmo efeito, para a equação de Beattie-Bridgeman.

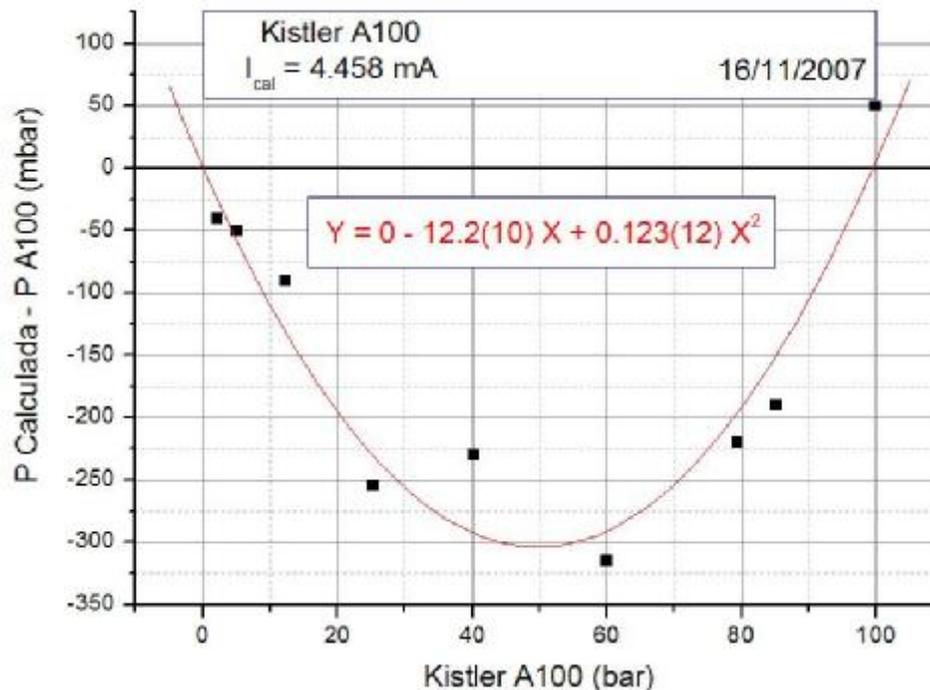


Fig. 3.13 – curva das diferenças de calibração para a KA100, onde P_{o_calc} foi obtida com a equação de Van der Waals.

3.3 Melhoramentos

Tal como referido em 3.2, o modo como temos o sistema não nos permite realizar medições de temperatura constante, isotérmicas, para valores diferentes da temperatura ambiente. Para isso é necessário que todo o volume da câmara até à válvula #7 esteja a uma mesma temperatura homogénea, logo temos que ter uma espécie de câmara grande, estufa, que inclua a câmara até à válvula #7, tendo o cuidado de manter o manípulo da válvula de fora da estufa. Isto implica alterar a geometria de disposição dos elementos, sendo eventualmente necessário construir um esqueleto de suporte diferente. Nesta disposição poder-se-á fazer isotérmicas desde a temperatura ambiente até aos 200 °C, limite prático para evitar corrosão dos aços do sistema.

Para aumentar a operacionalidade do sistema Sievert é importante dispor além de válvulas automáticas mas também de um controlo via software das aberturas e fecho das mesmas, sendo que assim consegue-se realizar os ciclos de carga e descarga sem a presença do factor humano, o que permite uma enorme economia de tempo na aquisição dos dados relativos a um ciclo completo de carga e descarga. Da mesma maneira torna-se possível a realização de muitos ciclos para cada amostra no sentido de se poder estudar a evolução da capacidade de carga de hidrogénio ao longo dos ciclos.

O forno pequeno poderá continuar a servir para tratamentos a temperaturas superiores, por exemplo em situações em que seja necessário aquecer para activações do material na primeira carga de hidrogénio.

3.4 Referências Bibliográficas

- [1] “Kistler catalogue, Piezoresistive Absolute Pressure Sensors, 4045A series”, in
<<http://www.kistler.com>>;

CAPITULO 4

Métodos experimentais (ou de análise)

As técnicas usadas no estudo das ligas metálicas deste trabalho, são a difracção de raios-X, a espectroscopia de Mössbauer, a Microsonda Electrónica - EPMA (do Inglês: Electron Probe Microanalysis) e a Técnica Volumétrica.

A difracção de raios-X é uma técnica bastante utilizada para a determinação de estruturas cristalinas. É uma técnica muito precisa e requer pequenas quantidades de material. Com a difracção de raios-X procurou-se compreender a alteração da estrutura cristalina do composto FeTi com o incremento de Ti e Al, para os compostos FeTi_{1,1} e FeTi_{1,1}Al_{0,135}, supondo que os elementos, Ti e Al em excesso, ficaram uniformemente distribuídos na amostra base, verificação feita com Microsonda. Discute-se alguns aspectos da difracção de raios-X, XRD, na secção 4.1.

Em 1958 Rudolf L. Mössbauer publicou os resultados de uma experiência a qual deu origem a um ramo da espectroscopia que tem agora o seu nome. Trata-se de uma técnica microscópica local das interacções electromagnéticas hiperfinas entre o núcleo e os electrões do átomo e da rede nas proximidades. As nossas amostras contém uma percentagem apreciável de Fe (um pouco menos de 50%), além de Ti (cerca de 50%) e algum Al (6% no máximo), e quando hidrogenadas, algum hidrogénio residual. Destes elementos, o ferro é activo Mössbauer, [13] e daí à possibilidade de usar a montagem experimental de Espectroscopia de Mössbauer do nosso grupo foi um ‘must’. Na secção 4.2 faz-se uma descrição sumária da técnica.

A técnica de Microsonda Electrónica é baseada na espectroscopia de fluorescência dos raios-X característicos emitidos por uma amostra sob o efeito de um feixe de electrões incidentes, focados sobre uma zona de área à escala do microm, constituindo assim uma sonda muito pequena e permitindo deste modo uma análise local. Veremos melhor os aspectos práticos da técnica na secção 4.3.

Na secção 4.4 entraremos nos aspectos experimentais da técnica que constitui o cerne do presente trabalho, a Técnica Volumétrica, que consiste no uso do Aparelho Sievert, descrito na secção 3.1, para o estudo das cinéticas de carga e descarga de hidrogénio nas ligas metálicas à base de ferro e titânio, e a determinação dos diagramas de pressão-concentração no sistema metal - hidrogénio, à temperatura ambiente, por medição das variações de pressão nos volumes conhecidos. Terminarei com uma breve exposição sobre diagramas de Van't Hoff, os quais permitem tirar informações sobre a entalpia de formação do hidreto fazendo isotérmicas a várias temperaturas, embora não se tenha realizado esta técnica já que o nosso sistema actual não permite fazer isotérmicas a temperaturas diferentes da ambiente.

Para análise dos dados foram preparadas folhas de cálculo no Excel onde se codificou a modelação matemática do problema, secção 4.5.1. Para a resolução numérica do polinómio de quarta ordem derivado da equação de Beattie-Bridgeman, (2.4), o qual descrevo em 4.5, recorre-se à programação Python, e a análise gráfica é

feita no software Origin (*Data Analysis and Technical Graphics Software*), versão 6, secção 4.5.2.

4.1 Difracção de raios-X

A radiação X (“raios-X”) constitui uma parte do espectro electromagnético com comprimentos de onda entre os 0.01 nm e os 10 nm, aproximadamente, tipicamente as distâncias inter-atómicas num cristal. A gama de frequências está entre os 3×10^{16} Hz e os 3×10^{19} Hz, (energias desde 0.124 KeV até 124 KeV), está entre a radiação gama e a região ultravioleta. Foram descobertos em 1895 por Roentgen, que em 1901 foi premiado com o Nobel.

A difracção de raios-X (XRD, *X-ray Diffraction*) aplicada à cristalografia faz uso da natureza da dualidade onda-partícula dos raios-X para se tirar informações acerca da estrutura de materiais cristalinos. É uma ferramenta importante na quantificação de parâmetros de células cristalinas, dimensões cristalográficas e outros parâmetros estruturais, na determinação do grupo espacial e coordenadas atómicas de materiais desconhecidos, na identificação de fases por comparação com dados de estruturas conhecidas.

Para a técnica de difracção de raios-X é necessário dispor de um feixe monocromático de comprimento de onda conhecido. Num tubo de raios-X, electrões emitidos por um cátodo aquecido, um filamento de tungsténio, e acelerados por uma diferença de potencial de algumas dezenas de kVolts incidem num ânodo de um metal escolhido, geralmente Cobre, Molibdénio, Ferro, Cobalto ou Crómio. A escolha do ânodo vai condicionar o comprimento de onda (energia) disponível para o trabalho de difracção. Os ânodos de Cobre são mais usados, tal como no caso deste trabalho, para trabalhos de XRD em materiais inorgânicos. O comprimento de onda que corresponde ao pico mais intenso, $K\alpha$, no cobre é aproximadamente 1.54 angstroms (Å). Para os outros ânodos temos Cr ($K\alpha$ 2.29 Å), Fe ($K\alpha$ 1.94 Å), Co ($K\alpha$ 1.79 Å), and Mo ($K\alpha$ 0.71 Å). A radiação produzida pelo cobre inclui além da radiação branca, *radiação de Bremsstrahlung*, os picos $K\alpha_1$ (1.54056 Å), $K\alpha_2$ (1.54433 Å), e $K\beta$ ($\lambda_{K\beta} = 1.39217$ Å), na proporção de intensidades de 10 para 5 para 2, respectivamente. Geralmente usa-se a radiação $K\alpha_1$ no trabalho de difracção. A radiação $K\beta$ é usualmente removida pelo uso de um filtro de Ni, ou por um monocromador, ou ainda por um detector selector de energia (ou λ). $K\alpha_2$ pode ser removido electronicamente no processamento de dados. No entanto, como os picos $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ estão bastante próximos, também se pode usar o pico $CuK\alpha$ (1.54182 Å) que é a média ponderada dos dois, de acordo com a relação $(2\alpha_1 + \alpha_2)/3$, como aconteceu no caso deste trabalho.

As amostras para usar na técnica de difracção de raios-X são policristalinas, cujo nome deriva do facto destas serem constituídas por minúsculos grãos que podem estar aglomerados numa pastilha (‘bola’) ou serem reduzidas a pó fino. Em ambos os casos os cristais constituintes do material estarão orientados aleatoriamente e ocorrerão todas

as possíveis orientações de planos cristalográficos que podem contribuir para a difracção.

Na incidência do feixe de raios-X sobre uma determinada família de planos $\{hkl\}$ o feixe é difractado segundo um ângulo 2θ em relação à direcção do feixe incidente, ver figura 4.1, segundo a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

onde λ é o comprimento de onda dos fotões X, d é a distância interplanar da família de planos $\{hkl\}$, θ é o ângulo entre o feixe incidente e os planos de difracção, e n é um inteiro. Portanto, para um feixe de raios-X monocromático incidente, algumas das direcções entre o detector e o feixe incidente vão corresponder a ângulos correctos de Bragg para os diversos planos da rede cristalográfica e assim difractar (ver figuras 4.2 e 4.3). Num material policristalino, haverá apenas uma fracção de grãos que têm a orientação correcta para a difracção por cada plano cristalográfico, o que altera a intensidade dos picos num difractograma em relação ao observado se o material fosse monocristalino.

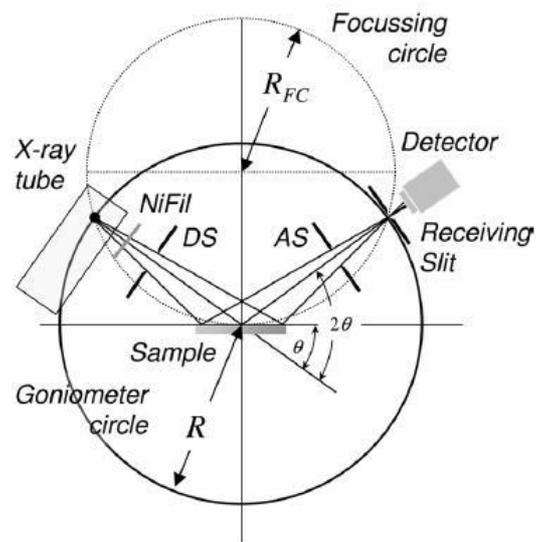


Fig 4.1 – geometria de Bragg-Brentano, notar que a direcção do feixe difractado faz um ângulo de 2θ com a direcção de incidência.

Todos os átomos no caminho do feixe incidente dispersam simultaneamente os raios-X, e em geral as ondas difundidas interferem e destroem-se mutuamente, mas em certas direcções específicas elas combinam-se de modo a formar novas frentes de onda, numa interferência construtiva. Na figura 4.2 mostra-se, para l e d determinados, em (a) uma direcção para a qual temos um feixe difractado (direcção de interferência construtiva), e em (b) uma outra direcção para a qual não temos feixe difractado (interferência destrutiva).

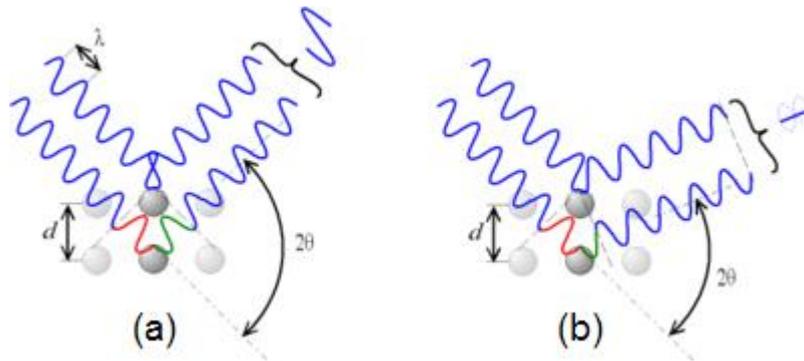


Fig 4.2 - Para certos valores de 2θ temos diferenças de fase que originam ora interferência construtiva (a) ora interferência destrutiva (b), [1].

Na figura 4.3 mostra-se a condição para a lei de Bragg, a máxima intensidade de dispersão é apenas observada quando os “desvios de fase” são múltiplos do comprimento de onda incidente: $n\lambda$

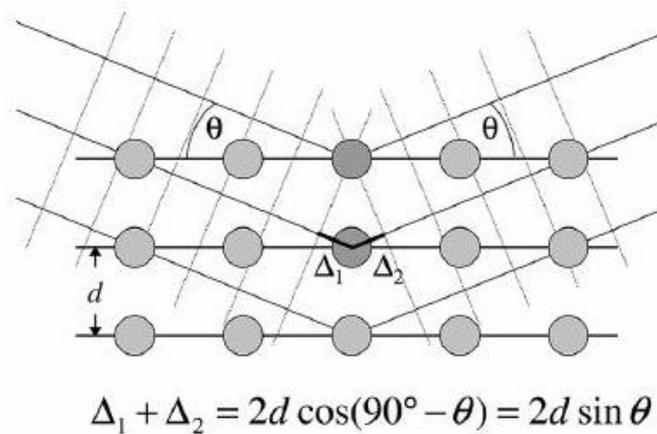


Fig 4.3 - para termos interferência construtiva, a diferença de caminhos $\Delta_1 + \Delta_2$ deve ser igual a múltiplos de λ .

A geometria usada foi a de Bragg-Brentano, figura 4.1, num difractor Seifert, equipado com um detector de Germânio.

A análise de um difractograma obtido, com uma radiação monocromática de comprimento de onda bem conhecido, passa pela construção de uma tabela de valores de 2θ , a posição dos picos no difractograma, e este padrão é característico de uma determinada estrutura cristalina, e vice-versa. A partir da equação (4.1), a cada valor de θ , calculam-se os valores de d , as distâncias interplanares de cada família de planos associadas aos índices de Miller, hkl . Os parâmetros de rede calculam-se através das fórmulas quadráticas que definem os 6 sistemas cristalinos, a rede cúbica, tetragonal, ortorrômbica, hexagonal, monoclínica e triclínica [2]. As equações que definem a relação entre as distâncias interplanares e os respectivos parâmetros de rede, a , b e c , e os ângulos α , β e γ , com os índices de Miller hkl , encontram-se muito facilmente na literatura associada à difracção de raios-X, por exemplo, Nuffield [2], página 14. A título de exemplo, uma rede onde $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, a distância entre planos da mesma família hkl é dado pela expressão:

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad (4.2)$$

Para uma rede cúbica, $a = b = c$, se a rede é tetragonal, $a = b \neq c$, e para uma rede ortorrômbica, os parâmetros são todos diferentes e é a equação (4.2). As equações para as outras redes, de menor simetria, não são triviais pois envolvem ângulos diferentes de 90° [2].

A partir dos valores das posições dos ângulos de difracção, fazemos a indexação do difractograma. A indexação é um processo em que são determinados os parâmetros da rede, a , b e c , relacionados com os índices de Miller, hkl , referidos no parágrafo anterior, e para tal fazemos uso de um programa de nome *DICVOL91*, o qual usa “... um método de pesquisa por tentativa-e-erro baseado na variação de parâmetros por dicotomia sucessiva, segundo o qual as soluções são procuradas de modo exaustivo, num espaço com N parâmetros desconhecidos relativos a cada tipo de rede cristalina...” [3]. $N = 1$ para a rede cúbica, o parâmetro de rede a . A pesquisa sistemática de soluções realiza-se sempre por ordem decrescente de simetria (cúbica, tetragonal, ortorrômbica, ..., triclínica).

No caso de os grãos da amostra policristalina estarem sujeitos a tensões residuais, podem ocorrer dois efeitos combinados sobre cada pico do difractograma, sendo que os efeitos são mais acentuados para os maiores ângulos (2θ), embora sejam claramente discerníveis para todos os picos. O deslocamento lateral dos picos no sentido dos menores ângulos é característico de tensões residuais uniformes na rede cristalina, à escala macroscópica, que têm como consequência alargar o parâmetro de rede. À escala microscópica, as tensões podem ser não-uniformes e daí causam um alargamento nos picos de difracção [4]. Estes dois efeitos estão esquematizados na figura 4.4.

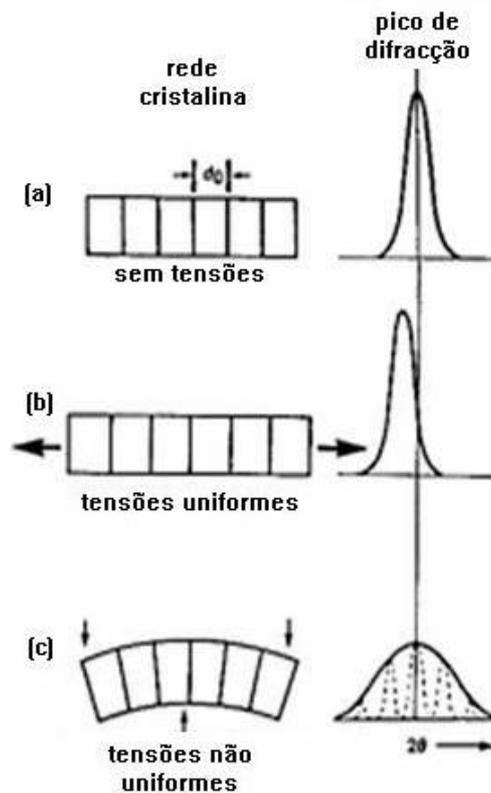


Fig 4.4 – deslocamento e alargamento de um pico de difracção de raios-X.

No capítulo 7 abordarei novamente este tema com os resultados sobre as nossas amostras como exemplos.

4.2 Espectroscopia de Mössbauer

Rudolf L. Mössbauer ganhou o prémio Nobel em 1961 pela descoberta da técnica, 3 anos antes.

Os núcleos dos átomos podem transitar numa série de níveis de energia, muitas vezes associadas com a emissão ou absorção de raios gama. Estes níveis de energia são influenciados pelo ambiente eléctrico ou magnético onde se encontra o núcleo, o qual pode provocar a alteração ou o levantamento de degenerescência destes níveis de energia. Estas alterações podem fornecer informações acerca do ambiente local do átomo. Há no entanto, dois grandes obstáculos na obtenção destas informações: as interacções hiperfinas entre os núcleos e o seu ambiente são extremamente pequenas, e o recuo do núcleo aquando da absorção ou emissão dos fotões gama impede a observação de ressonância.

Num núcleo livre, durante a emissão ou absorção de um fotão- γ , há algum recuo devido à conservação do momento.

No decaimento de um núcleo de massa M , em repouso, de um estado inicial E_i para um estado final E_f , de modo a conservar o momento linear o núcleo tem um momento de recuo p_R e uma correspondente energia cinética E_R , que se assume não relativista:

$$E_R = \frac{P_R^2}{2M}$$

Na emissão de um fotão pelo núcleo, a energia do fotão E_γ é dada pela equação (4.3), onde $\Delta E = E_i - E_f$, é a energia da transição nuclear e o segundo termo a energia de recuo, c é a velocidade da luz.

$$E_g = \Delta E - \frac{(\Delta E)^2}{2Mc^2} \quad (4.3)$$

No processo de absorção γ , um núcleo em repouso no estado fundamental absorve um fotão γ de energia E_γ e salta para um estado excitado com uma energia ΔE acima do estado fundamental. A energia do fotão necessária à transição é dada pela equação (4.4)

$$E_g = \Delta E + \frac{(\Delta E)^2}{2Mc^2} \quad (4.4)$$

onde a diferença entre ΔE e E_γ é devida ao recuo do núcleo após absorver o fotão [5].

O fotão- γ tem E_R menos energia que a transição nuclear na emissão, mas para ser ressonante na absorção, o fotão terá que ter E_R mais energia que a da transição devido ao recuo do núcleo absorvente. À temperatura ambiente, a agitação térmica e o recuo associado com ambos, o átomo emissor- γ e o átomo receptor- γ , dá-nos uma fluorescência de ressonância mínima. A energia dos fotões- γ tem um espalhamento de valor Γ_0 causado pelo efeito Doppler, figura 4.5:

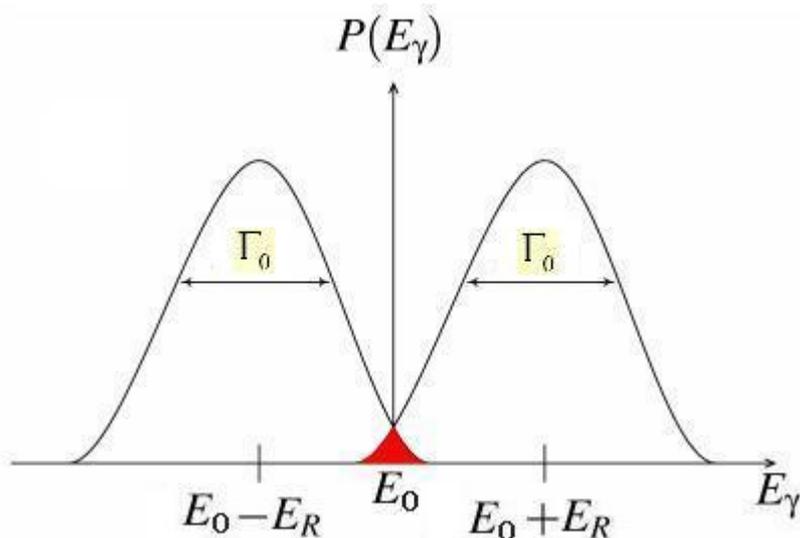


Fig 4.5 - linhas de emissão e absorção correspondentes a transições nucleares de energia E_0 , onde a sobreposição ressonante está fortemente exagerada. A largura das linhas é devida à soma da sua largura natural com o alargamento térmico. A da esquerda corresponde à energia do fóton- γ do átomo emissor- γ e a da direita do átomo receptor- γ .

A energia de recuo devida à absorção ou emissão de um fóton γ por um núcleo que está firmemente ligado à rede é na sua maior parte transferida para as (ou das) vibrações da rede cristalina (estas vibrações são quantizadas e têm o nome de *fonões*). Mas há uma certa probabilidade f , chamada factor de Lamb-Mössbauer, de que não haja excitação da rede na interacção com o fóton γ (*zero-phonon processes*), onde f é a fracção das transições nucleares que ocorrem sem recuo do núcleo. Apenas para esta fracção é o efeito de Mössbauer observável [5], [6], [7]. Este processo está relacionado com a quantização das energias dos fonões, a rede comporta-se como um sistema quântico, não pode ser excitada com energia inferior à do seu quantum de excitação. Portanto, para os processos de emissão/absorção sem excitação dos fonões do cristal, é como se o sólido recuasse em bloco, mas de maneira desprezável dado que a massa do sólido é virtualmente infinita, a energia de recuo é então muito pequena, e deste modo a área de sobreposição no gráfico da figura 4.5 aumenta consideravelmente. Esta fracção f é mais elevada a baixas temperaturas, daí que muitas vezes recorre-se à criogenia para a espectroscopia Mössbauer.

As interacções hiperfinas entre o núcleo e a sua vizinhança alteram a energia das transições nucleares, e estas alterações são muito pequenas, da ordem dos bilionésimos de ev . Tais variações minúsculas são detectadas através da alteração da energia dos fótons- γ incidentes usando o efeito Doppler, um movimento periódico da fonte que se move relativamente à amostra, e podemos assim ‘modular’ a energia dos γ . Quando a energia dos fótons- γ coincide com a energia da transição nuclear no material absorvente, os γ são absorvidos e temos assim um pico de absorção [6].

Um espectro de Mössbauer implica então uma série de medidas a diferentes velocidades (energias) na região ressonante. Na montagem experimental disponibilizada

é usado um sistema de varrimento de velocidade, onde esta varia entre 2 valores extremos $+V_{max}$ e $-V_{max}$, sendo que a função temporal $v(t)$ é uma onda triangular. Assim temos um varrimento com aceleração constante em direcções opostas, e daqui temos um espectro duplo, tipo imagem em espelho, sendo que podemos adicionar os dois para um espectro único e obter assim o dobro das contagens do que se obteria se só se usasse apenas uma onda dente de serra.

As contagens correspondentes à radiação detectada são recolhidas num analisador multicanal de modo que a cada canal corresponde um pequeno intervalo de velocidades, Δv .

A velocidade Doppler da fonte necessária ao aparecimento dos sinais de ressonância hiperfina para o caso da espectroscopia com o ^{57}Fe é da ordem dos mm/s (menor que ± 10 mm/s), e esta velocidade do movimento é usualmente calibrada com o espectro de absorção do Fe^{57} no ferro metálico.

A montagem experimental de um espectrómetro Mössbauer usual, consiste num sistema de transmissão- γ , onde os fotões- γ passam através de uma amostra de espessura apropriada. A fonte para a espectroscopia sobre o Fe^{57} é uma fonte comercial contendo núcleos de Co^{57} , usualmente difundida numa matriz de Rh, ou Cu, Cr, Pd e Pt. A fonte é mantida à temperatura ambiente, mas a amostra em estudo (absorvente) pode ser arrefecida num crióstato a temperaturas muito baixas, azoto líquido ou hélio líquido ou aquecida num forno, para estudos de variações de parâmetros com a temperatura.

O esquema de decaimento para a ressonância Mössbauer no ^{57}Fe encontra-se na figura 4.6. O isótopo radioactivo ^{57}Co com uma meia-vida de 270 dias decai para ^{57}Fe por captura electrónica (um electrão capturado da camada K, reduz assim o numero de protões de 27 para 26, correspondente ao ^{57}Fe) e inicialmente popula o nível nuclear de 137 KeV do ^{57}Fe com o número quântico de spin $I=5/2$. Este estado decai após 10 ns e popula, com 91% de probabilidade o nível de 14.4 KeV emitindo um quanta- γ de 122 KeV. O estado nuclear de 14.4 KeV tem um tempo de meia vida de cerca de 10 μs . Ambos a meia-vida e o gama emitido com esta energia adequam-se bem à espectroscopia de Mössbauer no ^{57}Fe .

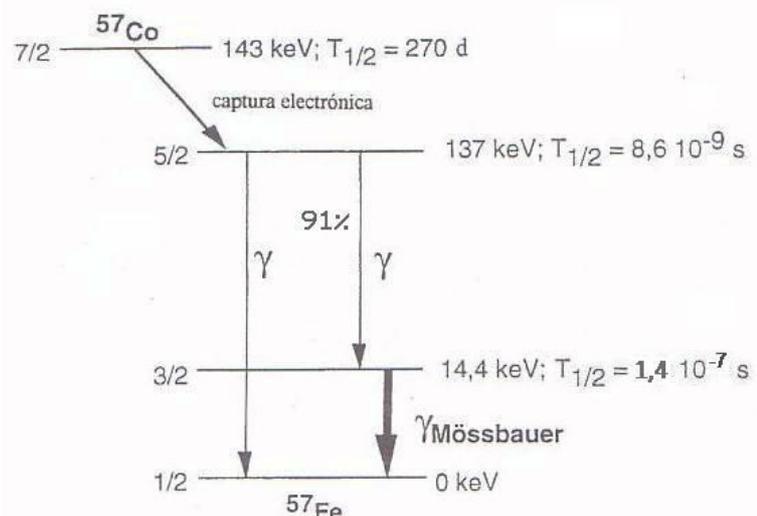


Fig 4.6 - esquema do decaimento nuclear do ^{57}Co no ^{57}Fe [6].

A resolução em energia da espectroscopia Mössbauer é dada pela relação Γ_o / E_γ . Para o ferro temos $\Gamma_o \sim 10^{-9}$ eV [8] e a relação anterior é da ordem de 10^{-13} , [6]. Como as diferenças de energia entre os subníveis são da ordem de 10^{-7} eV, estas podem ser facilmente observadas.

Nota: o tempo médio de vida do estado excitado, $\Delta t = 1,4 \times 10^{-7}$ s, determina a largura das linhas de ressonância, E_D , de acordo com o Princípio de Incerteza de Heisenberg, logo, $\Gamma_o = \hbar / \Delta t = 4,7 \times 10^{-9}$ eV, e assim $\Gamma_o / E_\gamma \sim 10^{-13}$.

As interações hiperfinas, devidas às perturbações criadas pelo ambiente no núcleo sonda, na amostra, observáveis pela espectroscopia Mössbauer são:

Desvio nuclear isomérico (δ) - Interação monopolar eléctrica:

O desvio Isomérico δ tem origem na interação Coulombiana entre a distribuição de carga nuclear no estado fundamental e excitado e a densidade de carga electrónica **no** núcleo. Resulta num deslocamento do espectro como um todo em relação ao centro definido por $v = 0$ mm/s, valor de referência do Fe- α . O desvio Isomérico depende fortemente do estado de ionização do átomo, já que os efeitos de blindagem dos electrões exteriores (valência) influenciam a densidade dos electrões-s no núcleo, ver figura 4.7.

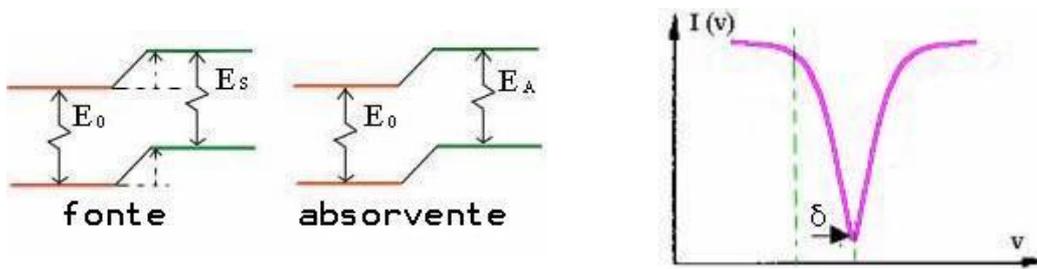


Fig 4.7 - ilustração e espectro observado para o desvio isomérico [9].

Separação quadrupolar nuclear – Interação quadrupolar eléctrica:

A separação quadrupolar resulta da interação entre o Gradiente de Campo Eléctrico no núcleo e o momento quadrupolar eléctrico do próprio núcleo. Mais especificamente, o Gradiente de Campo Eléctrico do núcleo separa o estado excitado do Fe57, o estado $I=3/2$, num par de dubletos: $I_z = \pm 1/2$ e $\pm 3/2$, ver figura 4.8.



Fig 4.8 - ilustração e espectro observado para a interação quadrupolar eléctrica [9].

O efeito Zeeman nuclear – Interação dipolar magnética:

O momento dipolar magnético nuclear interage com o campo magnético aplicado B e separa o nível nuclear de spin em $(2I+1)$ sub-estados não degenerados igualmente espaçados. Isto e a regra de selecção $\Delta m_I = 0, \pm 1$ produz a separação de níveis e o espectro resultante. A energia dos níveis nucleares é modificada por:

$$\Delta E_m = -g\mu_N B m_I$$

onde μ_N é o magnetão nuclear de Bohr, g é o factor nuclear de Landé, m_I é o numero quântico magnético do núcleo representando a componente z de I , ($m_I = I, I-1, \dots, -I$), ver figura 4.9.

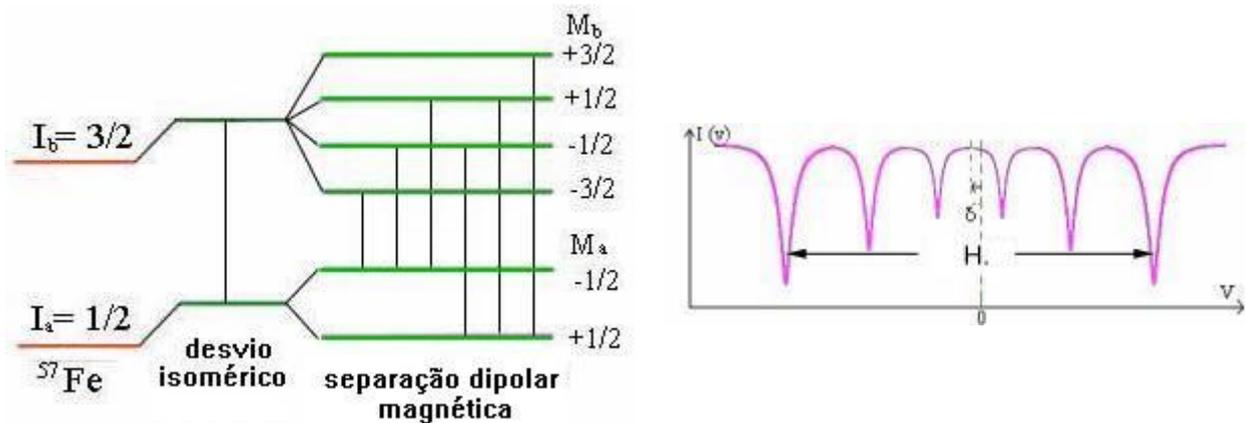


Fig 4.9 - ilustração e espectro observado para a interação quadropolar eléctrica [9].

No caso geral um núcleo pode estar sujeito aos três efeitos simultaneamente. A interação resultante toma a forma de um espectro mais ou menos complexo, onde a resolução do hamiltoniano total é geralmente efectuada numericamente.

4.3 Microsonda electrónica

Do Inglês EPMA - Electron Probe Microanalysis, a Microsonda electrónica define técnicas de micro análise as quais possibilitam-nos acesso a imagens e análise composicional de áreas microscópicas de materiais a que geralmente não temos acesso com a resolução disponível pelas técnicas macroscópicas.

A microsonda electrónica é uma técnica não destrutiva que permite determinar a composição química e, simultaneamente, analisar a textura de amostras sólidas. Tal facto é possível pelo sistema SEM (*Scanning electron microscopy*) que lhe está acoplado. Contudo, o SEM não é a funcionalidade principal deste equipamento. Esta técnica é assim vocacionada para o estudo das características locais de um material. A análise local é realizada utilizando um microscópio óptico de luz transmitida, o qual permite uma precisão nas posições da amostra de cerca de 1 micrómetro,

A técnica baseia-se na espectrometria de fluorescência dos raios-X característicos emitidos por uma amostra sob o efeito de um feixe de electrões incidentes. Este feixe é acelerado e focado por um sistema electromagnético, sendo a área analisada de tipicamente alguns micrómetros quadrados, constituindo assim uma sonda muito fina. Os comprimentos de onda da radiação emitida pelos elementos da amostra são praticamente independentes do seu estado de ligação química uma vez que as transições atómicas observadas são de electrões do *core*, permitindo assim uma análise localizada qualitativa e quantitativa para elementos com número atómico igual ou superior ao do Lítio, com um limite de detecção de 100 ppm, permitindo ainda obter mapas de distribuição elementar com dimensões ao nível do micrómetro e resolução espacial de 1 μm .

A análise química quantitativa é realizada por comparação de intensidades dos raios-X de padrões de composição conhecida com a intensidade dos raios-X da amostra sob estudo, depois de corrigir os vários efeitos de matriz que podem surgir. Dependendo dos elementos que constituem a amostra e da energia do feixe, são excitadas as linhas K, L, M. A intensidade e a correspondente energia dos raios-X podem ser detectados de dois modos:

- a) espectrometria de raios-X por dispersão de energia (EDS – *Energy Dispersive X-ray*),
- b) espectrometria de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDS - *Wave Dispersive X-ray Spectrometers*).

Como consequência do processo de irradiação da amostra com o feixe de electrões, além da emissão de raios-X característicos poderão ocorrer outros fenómenos físicos, a destacar: a emissão de luz (CL – *cátodo luminescência*), emissão de electrões secundários (SE – *secondary electrons*) e emissão de electrões rectro-difundidos (BSE – *backscattered electrons*). O varrimento do feixe de electrões incidente sobre a superfície da amostra e a detecção de SE e BSE podem ser usados para a formação de imagens, [14] e [15].

A microsonda electrónica utiliza o sistema WDS. Os espectrómetros WDS consistem num cristal monocromador e um detector de raios-X arrançados de tal maneira que quando um fóton X atinge o cristal é difractado de acordo com a lei de Bragg, ver figura 4.10.

A nível instrumental, uma microsonda electrónica pode ser dividida em quatro partes essenciais: um canhão de electrões com filamento de tungsténio (1), ver na figura 4.10, uma coluna óptica (2), um sistema de detecção de raios-X emitidos – espectrómetros SP1 e SP2 – (9) e finalmente um sistema de aquisição e tratamento de dados (7) ou (8), figura 4.10.

No presente trabalho utilizou-se uma microsonda Camebax SX50 da CAMECA, equipada com dois espectrómetros (SP1 e SP2) inclinados de WDS, do Instituto Pedro Nunes. Cada um dos espectrómetros está equipado com vários cristais monocromadores (SP1 – PC1, PC2, LIF, PET e SP2 – PC3, TAP, LIF, PET) que

permitem a detecção de raios-X característicos de todos os elementos da tabela periódica, desde o boro até ao urânio.

De modo a medir raios-X de diferentes comprimentos de onda (λ) a posição do cristal e do detector devem ser mecanicamente mudados relativamente à amostra que está fixa, de modo a alterar os ângulos. Para cobrir toda a gama de comprimentos de onda de interesse, utilizam-se vários cristais, com parâmetro de rede, d , diferente. A composição dos cristais é:

LIF - (*Lithium Fluoride*), $2d$ (Å) = 4.027

PET - (*Petaerythritol*), $2d$ (Å) = 8.742

TAP - (*Thalium Acid Phthalate*), $2d$ (Å) = 25.9

PC1 - (*W/Si*), $2d$ (Å) = 60

PC2 - (*Ni/C*), $2d$ (Å) = 95

PC3 - (*Mo/B4C*), $2d$ (Å) = 200

Os cristais PC1 PC2 e PC3 são utilizados quando queremos detectar ou quantificar elementos leves. Para elementos com maior número atómico, utilizam-se cristais com menor $2d$ como é o caso LIF, PET e TAP.

O tamanho das amostras a analisar depende do porta-amostras. Na Cameca SX 50, as amostras devem ter dimensões até 25 mm de diâmetro e 10 mm espessura (ou inferior)

As amostras para microsonda devem ainda ter:

- Estabilidade no vácuo
- Estabilidade ao feixe electrónico
- Condução eléctrica

A superfície das amostras devem estar isentas de sujidade e óxidos, e deve ser efectuado, sempre que necessário, um polimento o mais fino possível.

As condições de análise foram: análises pontuais, cuja área de incidência é o diâmetro do feixe, aproximadamente 1 micrómetro, a diferença de potencial utilizada foi de 15kV com uma corrente de 40 nanoamperes. As análises em área foram realizadas com ampliação de 400x, sendo a área de análise aproximadamente 250x250 microns quadrados. Neste caso a corrente era de 20nA e a diferença de potencial de 20kV.

Na figura seguinte mostra-se um esquema de um EPMA.

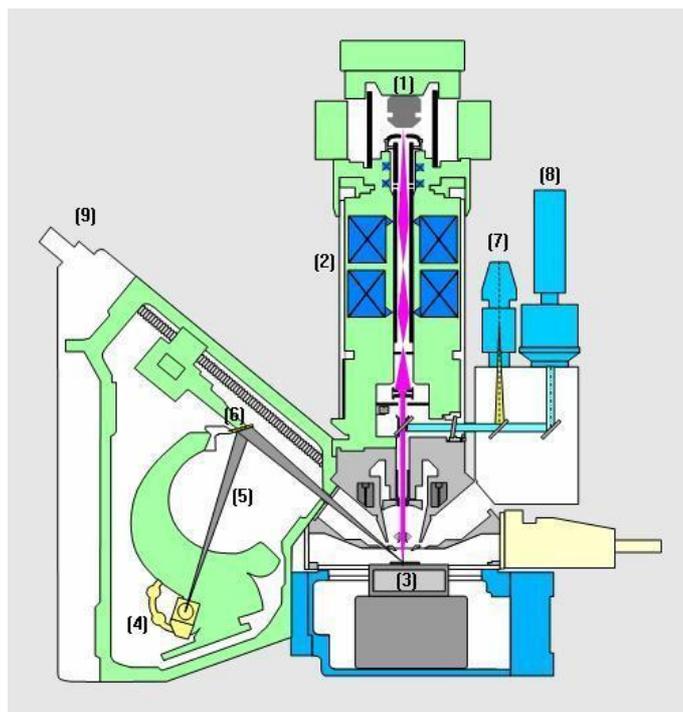


Fig 4.10 - esquema de uma Microsonda electrónica, diagrama cedido pelo IPN.

Legenda da figura 4.10:

- (1) canhão de electrões com filamento de tungsténio;
- (2) coluna óptica, com as lentes de focagem;
- (3) amostra;
- (4) detector proporcional de gás;
- (5) feixe de raios-X;
- (6) cristal monocromador;
- (7) microscópio auxiliar de visualização do ponto de impacto do feixe sobre a amostra;
- (8) sistema de aquisição e tratamento de dados;
- (9) espectrómetros SP1, ou SP2;

4.4 Técnica Volumétrica

A Técnica Volumétrica, também chamada Método de Sievert, determina a quantidade de hidrogénio absorvida ou libertada de um hidreto por medição das alterações na pressão num sistema de volume e temperatura conhecidos, segundo uma equação de estado apropriada, no caso a equação de Beattie-Bridgeman, descrita no capítulo 2.3. Numa experiência de carga (absorção de hidrogénio numa sequência de passos de pressões crescentes) o gás é transferido, por expansão, de um volume conhecido (a tubagem) para a câmara da amostra, também de volume conhecido, e onde a pressão é monitorizada: a variação de pressão em relação à que seja esperada para os volumes e pressões iniciais em questão, é atribuída à absorção de hidrogénio pela amostra, e conseqüente concentração de hidrogénio no hidreto, conhecida a composição e massa iniciais da amostra sólida. O processo de descarga (libertação de hidrogénio pela amostra) é inverso do de carga e obedece ao mesmo princípio. Ambos os processos

foram completamente descritos no capítulo 3, secção 3.1 – *Principio de Funcionamento do Aparelho Sievert*.

A técnica em si é assaz simples, embora possam advir problemas na quantificação do hidrogénio absorvido ou libertado nas seguintes condições:

1. *Pequenas fugas*, estas podem mascarar o fenómeno de absorção, quando este é pequeno. Para a averiguação ou prevenção de pequenas fugas fazem-se ensaios em que se mantém quer alta pressão quer vazio nas tubagens e verifica-se a sua estabilidade ao longo do tempo, várias horas de preferência. Em todas as sessões realizadas, o tempo de aquisição de dados prolongou-se por vários dias, para cada experiência de carga e descarga, e então pudemos verificar acerca da estanquicidade do sistema.
2. *Amostra demasiado pequena*, neste caso a quantidade de hidrogénio absorvido pode ser comparável ao hidrogénio adsorvido (ver nota abaixo) nas superfícies internas do volume. As nossas amostras têm uma massa, de metal, entre 500 mg e 700 mg, e verificamos que esta massa é suficiente para obter uma boa precisão nas medidas de variações de pressão no estudo pretendido, ver ponto 4.
3. *Volume da câmara*, quando se introduz uma amostra nova, antes das experiências de absorção, é necessário conhecer-se o volume útil da câmara, com o tubo da amostra no seu interior, ver diagrama da figura 3.3. ou 3.4, isto é, o volume que o gás ocupa sem que haja quer absorções quer adsorções. Também é possível reduzir o volume interior da câmara por inserção de massas de aço adequadas a preencher o espaço vazio. Se a área de superfície interna da câmara é grande, então o efeito de adsorção pode alterar a pressão medida, e daí também o cálculo do volume. Se a pressão é superior ao limiar de absorção, então a pressão medida também não corresponde ao volume que queremos calcular. Para controlar esta questão, usa-se ar atmosférico no cálculo do volume da câmara com amostra.
(nota: a razão de não se ter este volume já calibrado, secção 3.2, é porque para cada experiência, a amostra tem massa diferente, logo o conjunto tubo + amostra é também diferente).
4. *Superfícies irregulares*, Para o caso deste trabalho, verificou-se que os efeitos de adsorção são desprezáveis a pressões baixas e que mesmo à alta pressão de 100 bar (o nosso máximo de escala) notava-se uma diminuição de pressão à volta de 2 a 3 mbar devido a este efeito. A maneira de controlar este efeito é através de um processo de polimento fino das superfícies, denominado de “*Electropolishing*” (ver nota abaixo), de modo a se diminuir a área de superfície exposta ao hidrogénio, para diminuir os efeitos de adsorção. Tal como referido atrás, a adsorção é tanto maior quanto maior a superfície exposta ao gás.

Nota: “*Adsorção*” é o fenómeno que estabelece que à superfície de um sólido ou de um líquido, (adsorvente), um gás tende a acumular-se e localmente a concentração atómica é superior à da fase gasosa, formando-se assim um filme fino de moléculas ou átomos do gás. Não confundir com *absorção*,

onde o gás difunde para o interior do sólido, ou líquido [17]. É governada pelas fracas interações entre as moléculas do gás e os átomos da superfície, devido às forças de Van der Waals. É uma componente muito fraca, daí que seja mais importante a baixas temperaturas (efeito de orvalho). Ver capítulo 2.

“*Electropolishing*” é um processo de polimento electroquímico o qual remove material em excesso de uma peça metálica, cuja superfície tenha um acabamento irregular, áspero. O efeito final é uma superfície suave, lisa. O processo consiste em fazer passar uma corrente eléctrica controlada na peça metálica, imersa num banho adequado de ácidos, a uma temperatura adequada. O objectivo é que as irregularidades da superfície dissolvam mais rapidamente que os cantos, as cavidades e a própria superfície a qual queremos lisa mas não corroída [18].

4.5 Algoritmos e Software de análise

O cálculo do volume molar, v , não é propriamente fácil. Aliás, é simples em princípio: se conhecemos P e T , resolvemos $P = f(T, v)$ para v . Sem a ajuda de um computador, os cálculos são muito entediantes, excepto se usarmos a equação dos gases ideais. Para se ver porquê, consideremos a equação relativamente simples, a equação de Van der Waals, (2.3). Após alguma manipulação chegamos ao polinómio de 3ª ordem em v , o volume molar:

$$p.v^3 - (pb + RT).v^2 + a.v - ab = 0$$

As equações de ordem superior têm mais de uma solução para v , e muitas vezes também soluções imaginárias complexas. Um polinómio de ordem k tem k soluções. No caso deste, podemos ter todas as três soluções reais, uma solução real e duas imaginárias, e mais nenhum outro tipo de solução (matemática elementar). No caso de uma solução real e duas complexas, então a solução real é o volume molar procurado. “*Em condições termodinâmicas de altas pressões e baixas temperaturas, onde coexistem as fases líquida e de vapor, acontece termos as três soluções reais, e nestas condições a solução menor refere-se ao volume molar da fase líquida, a maior ao volume molar do gás, e a do meio é o volume molar de uma fase instável que não é observada experimentalmente*” [24].

As equações de estado realistas, das quais a de Beattie-Bridgeman é um exemplo, podem dar-nos perfeitamente várias soluções reais para o volume molar, e nestes casos nem sempre temos significado físico para todas as soluções, trata-se de escolher a solução que tenha significado físico. Na página seguinte apresentarei um exemplo que se encontrou com esta equação.

Para a equação de Beattie-Bridgeman, a equação (2.5), um pouco mais complexa que a anterior e que serve de suporte a este trabalho,

$$P = \frac{RT}{v^2} \left(1 - \frac{c}{vT^3} \right) (v + B) - \frac{A}{v^2}$$

onde se faz a mudança de variável, $x = n/V$, logo $x = 1/v$, e após alguma manipulação algébrica chegamos ao polinómio de quarta ordem:

$$x^4 + a.x^3 + b.x^2 + g.x + q = 0 \quad (4.5)$$

onde,

$$a = \frac{aA_o T^2}{cbB_o R} - \frac{T^3}{c} - \frac{1}{b}, \quad b = \frac{T^3}{cb} - \frac{1}{bB_o} - \frac{A_o T^2}{cbB_o R}$$

$$g = \frac{T^3}{cbB_o}, \quad q = -\frac{PT^2}{cbB_o R}$$

Só por curiosidade, a equação de Beattie-Bridgeman na forma (4.5) acaba por ser a equação Virial de quarta ordem.

O polinómio de quarta ordem tem quatro soluções algébricas, reais ou imaginárias, as quais podem ser todas reais, 2 reais e 2 imaginárias complexas ou todas imaginárias, pois que estas surgem aos pares. Tal como descrito na secção 4.4, as variáveis de entrada ao problema são a pressão e a temperatura em cada passo nas sequências de carga e descarga de hidrogénio na amostra metálica, pois trata-se de calcular as variações do número de moles por variação das pressões, método volumétrico. Para a gama de pressões e temperatura usadas, encontramos que o polinómio (4.5) tem duas soluções reais e duas complexas, sendo que às complexas não lhe atribuo significado físico. As duas soluções reais, dando um exemplo concreto, para a pressão de 13.07 bar e 24°C de temperatura, no volume da tubagem do nosso sistema Sievert (3.82 cm³), a equação de Van der Waals dá uma única solução real, 2.00 mmol, e a equação de Beattie-Bridgeman, resolvendo o polinómio (4.5), dá duas raízes reais para x , 0.5242 kmol/m³ e ~49600 kmol/m³. A primeira solução corresponde a 2.0024 mmol (solução com significado físico) e a segunda a 189.5 mol (claramente sem significado, dadas as outras variáveis termodinâmicas).

A fórmula resolvente para um polinómio de quarta ordem é muito complicada, a tentativa de seguir a dita fórmula é morosa e claramente um atentado ao conceito geral de felicidade. Não é prático reproduzir aqui as suas soluções analíticas. Sendo assim, torna-se necessário fazer uso da programação para procurar as soluções da equação (2.5), ou (4.5), por métodos numéricos, e para tal foi usado um programa desenvolvido em Python e feito à medida das necessidades deste trabalho, gentilmente cedido pelo seu autor, José Rui Faustino de Sousa. O programa baseia-se numa rotina de Fortran 77 [22], a qual implementa o método de Laguerre, [22] e [23], para encontrar as raízes de um polinómio de grau k (nosso caso $k = 4$) podendo estas ser imaginárias.

Os dados obtidos das experiências de carga e descarga, tal como foi descrito na secção 3.1, são valores de pressão nos diversos volumes e nas diversas fases do procedimento, e a temperatura. Com os valores de pressão P , temperatura T e o volume

conhecido V , da equação (4.5) tiramos x e de x sabemos n , o número de moles de hidrogénio presente. Os valores P , n , T são então colocados numa folha de cálculo do Excel, sistema operativo do Windows, e aí são tratados para sabermos a quantidade de hidrogénio absorvida em cada passo. Na secção seguinte farei uma breve introdução à folha de cálculo do Excel.

4.5.1 Excel

Na página seguinte, figura 4.11, mostra-se uma folha tipo para obtenção do número de moles de hidrogénio em cada passo da sequência de carga (absorção), ou descarga (libertação). No caso mostra-se uma folha de carga, sendo que a folha de descarga é igual à excepção de um pormenor aritmético, o qual chamarei a atenção na altura apropriada.

No canto superior esquerdo está indicada a equação de trabalho, a equação de Beattie-Bridgeman. Nas linhas superiores estão indicados, sequencialmente da esquerda para a direita, o valor do número de moles da amostra desta experiência, os valores dos volumes da câmara com a amostra, neste caso o $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$ (6%), os parâmetros do hidrogénio para as constantes da equação de Beattie-Bridgeman.

Aparte o glossário para os títulos das colunas de dados, também definidos na secção 3.1, temos o gráfico para controlar a evolução da carga / descarga, embora os gráficos principais sejam trabalhados num programa gráfico mais apropriado, o Origin, apresentado na secção seguinte.

No quadro central, dos dados quer medidos quer calculados, as colunas em amarelo referem-se às colunas de entrada de dados, e todas as outras são de cálculos, de acordo com o seguinte esquema:

1. Entrada de dados: P_{ic} , P_{it} , T_a , P_{f2} ;
2. n_{ic} – calculado pela equação de Beattie-Bridgeman, forma polinomial (4.5), com os valores de P_{ic} e T_a ;
3. n_{it} – calculado pela equação de Beattie-Bridgeman, (4.5), com os valores de P_{it} e T_a ;
4. n_{f2} – calculado pela equação de Beattie-Bridgeman (4.5), com os valores de P_{f2} e T_a ;
5. $n_{f1} = n_{ic} + n_{it}$;
6. P_{f1} – calculado pela equação de Beattie-Bridgeman, equação (2.5), com os valores de n_{f1} e T_a ;
7. $\Delta n = n_{f1} - n_{f2}$, este valor define a quantidade de hidrogénio absorvida pela amostra na expansão correspondente (set); no caso de uma sequência de descarga, $\Delta n = n_{f2} - n_{f1}$, pois que agora n_{f2} é maior que n_{f1} , temos libertação de H ao invés de absorção;
8. $Q(n)$ – quantidade absorvida acumulada, é o valor Δn mais (menos no caso da descarga) o valor acumulado anterior;

9. $Q(n)/n_{amostra}$ – a relação de hidrogénio absorvido para a massa da amostra, o valor de ‘x’ na fórmula estequiométrica $FeTi_{1.1}Al_{0.135}H_x$;

Esta folha de cálculo é um exemplo do que se faz com os pontos anteriores, representa um ciclo de carga, neste caso a sequência ascendente (entrada de hidrogénio, subida de pressões aplicadas) para uma determinada amostra. A folha repete-se para os vários ciclos de carga e descarga, até que se mude a amostra.

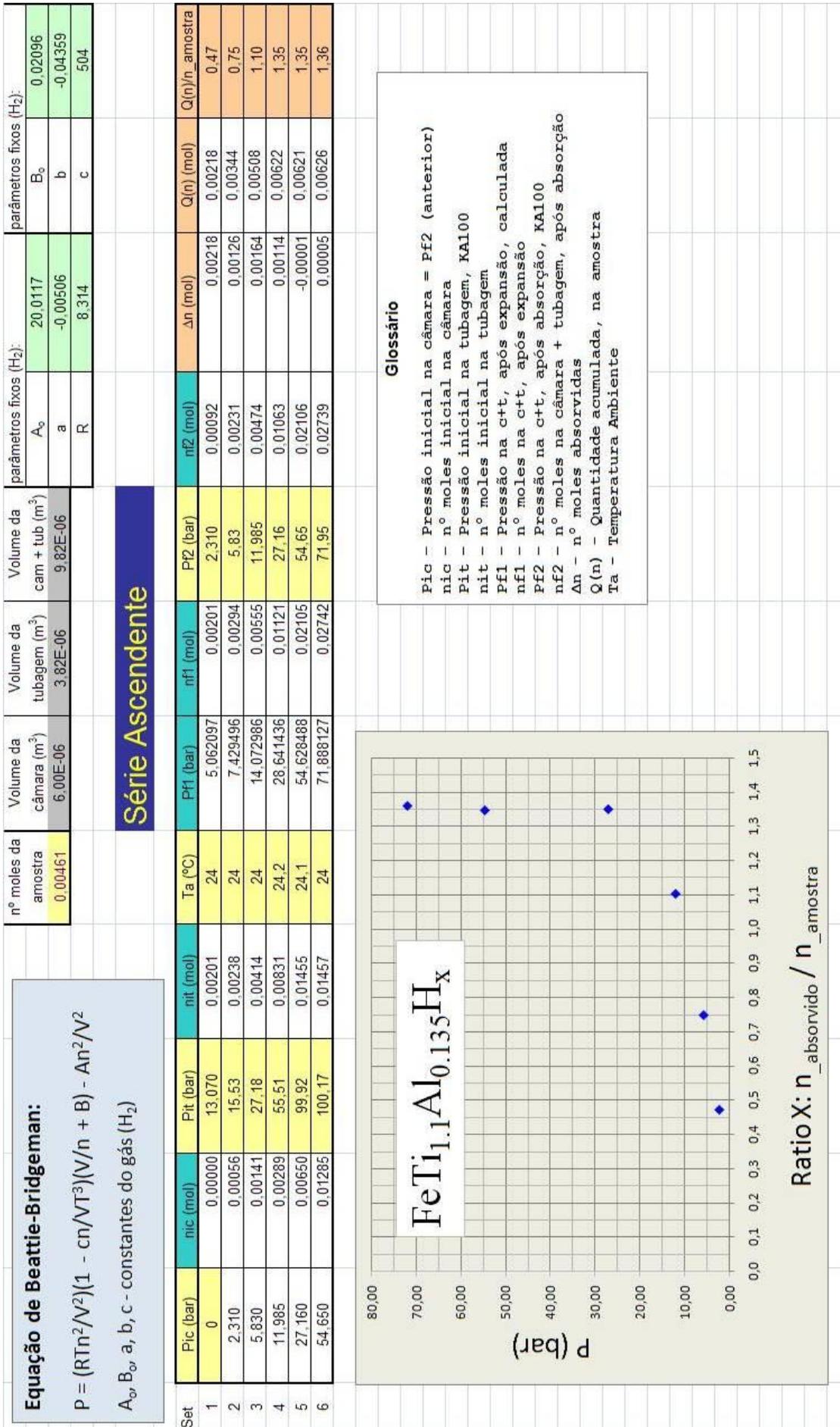


Fig 4.11 – folha de cálculo, exemplificativa do Excel, para um caso de uma sequência ascendente, pressões crescentes.

4.5.2 Origin

O pacote gráfico Origin, da Microcal, é um software de análise de dados e suporte gráfico direccionado para o trabalho científico e de engenharia.

O cálculo e manuseamento dos dados experimentais é realizado na folha de cálculo Excel, secção anterior, mas para visualização gráfica, obtenção de curvas de ajuste, recorremos a este pacote gráfico.

4.6 Referências Bibliográficas

- [1] figuras retiradas de <http://en.wikipedia.org/wiki/Bragg's_law>;
- [2] E. W. Nuffield, *X-ray diffraction methods*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966;
- [3] Pereira Silva P. S., *Atropisomerismo em Compostos de Difenilguanidina: Estudo Estrutural por Difracção de Raios-X*, Dissertação de mestrado em Física Tecnológica, Departamento de Física da universidade de Coimbra, 1999;
- [4] Gérard Maeder, *X-Ray Diffraction and Stress Measurement*, *Chemica Scripta*, 1986, **26A**;
- [5] B. Costa, “*Espectroscopia de Mössbauer na Investigação de Interações Hiperfinas*”, Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, 1989;
- [6] Benilde Costa, “*Síntese e caracterização de ligas Fe-Cr-Sn clássicas e nanoestruturadas. Estudo da transição de fase α - σ* ”, dissertação de Doutoramento em Física na especialidade de Física Experimental, Coimbra, 1998;
- [7] Leonard Eyges, “*Physics of the Mössbauer Effect*”, *American Journal of Physics* **33** (10): 790–802, 1965;
- [8] “*What is the Mössbauer Effect?*”, in <<http://www.mossbauer.org/mossbauer.html>>, <http://ak-guetlich.chemie.uni-mainz.de/Moessbauer_Lectures_web.pdf>
- [9] <<http://kkucc.konkuk.ac.kr/~shlee/main.html>>
- [10] *The beginnings of Mössbauer spectroscopy*, Education in Chemistry, July 2002, <<http://www.rsc.org/EiC/issues/2002July/july2002Adetunji.asp>>
- [11] Yang & Hamilton, “*Modern Atomic and Nuclear Physics*”, McGraw-Hill, 1996;
- [12] *Mössbauer Spectroscopy*, N. N. Greenwood, T. C. Gibb, Chapman and Hall Ltd – London, 1971;
- [13] *Mössbauer Spectroscopy: A Powerful Tool in Scientific Research*, <<http://pecbip2.univ-lemans.fr/~moss/webibame/>>
- [14] <http://probelab.geo.umn.edu/electron_microprobe.html>
- [15] <<http://epmalab.uoregon.edu/epmatext.htm>>
- [16] Andreas Züttel, Andreas Borgschulte and Louis Schlapbach, “*Hydrogen as a Future Energy Carrier*”, Wiley-VCH, 2008;

- [17] S. Corré, “*Etude et stabilization des hydrures d’alliages substitués $La_{1-x}R_xNi_{5-y}M_y$ ($R = Ce$ ou Nd , et $M = Al$ ou Zr) par empoisonnement des surfaces*”, PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 1999;
- [18] <<http://www.electropolishingsystems.com>>
- [19] <<http://www.virginia.edu/ep/SurfaceScience/Adsorption.html>>
- [20] I. Saita, M. Sato, H. Uesugi and T. Akiyama, “*Hydriding combustion synthesis of TiFe*”, Journal of Alloys and Compounds 446–447 (2007) 195–199
- [21] Louis Schlapbach, Andreas Züttel, “*Hydrogen-storage materials for mobile applications*”, Nature, Vol 414, 2001;
- [22] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling and Brian P. Flannery, “*Numerical recipes in Fortran 77 - The art of Scientific Programming*”, 2nd ed., Cambridge University Press, 1992;
- [23] <http://en.wikipedia.org/wiki/Laguerre's_method>
- [24] Horia Metiu, “*Thermodynamics*”, University of California Santa Barbara, Chemistry and Biochemistry Department, in <<http://www.chem.ucsb.edu/~metiu/Thermo/>>;
- [25] Song Han, Xinbo Zhang, Siqi Shi, Hideaki Tanaka, Nobuhiro Kuriyama, Naoki Taoka, Kenji Aihara and Qiang Xu, “*Experimental and theoretical investigation of the cycle durability against CO and degradation mechanism of the LaNi5 hydrogen storage alloy*”, Journal of Alloys and Compounds 446–447 (2007) 208–211;

CAPITULO 5

5.1 Preparação das amostras

As matérias-primas usadas na preparação das amostras foram Fe, Ti e Al com purezas de 99.5%, 99.9% e 99.95% respectivamente. Inicialmente prepararam-se quantidades dessas matérias-primas adequadas a fazer oito amostras no total, duas de $\text{FeTi}_{1.1}$ (amostras 1 e 2), duas de FeTi (amostras 3 e 4), e outras quatro baseadas nas anteriores mas com duas concentrações baixas de alumínio: $\text{FeTiAl}_{0.04}$, (amostra 5, Al a 2%), $\text{FeTiAl}_{0.128}$ (amostra 6, Al a 6%), $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.043}$ (amostra 7, Al a 2%) e $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$ (amostra 8, Al a 6%). A numeração das amostras é a indicada na tabela V.1. Os valores percentuais de presença de Al referem-se a percentagem atômica e correspondem à quantidade de alumínio adicionada ao Fe e ao Ti como materiais de base de preparação. Os materiais de base foram pesados numa balança de precisão, de modo a termos as relações estequiométricas pretendidas.

Os pedaços de Fe, Ti e Al (em folha) preparados para cada amostra foram embrulhados de modo a minimizar o volume e encostá-los o mais possível entre si e foram então fundidos num forno de arco, com base de cobre arrefecida a água, em uma atmosfera de argon, no ITN, Sacavém. As pastilhas (~1.5 g) obtidas foram reviradas e fundidas três vezes de modo a homogeneizar os compostos. O arrefecimento foi à temperatura ambiente e não foi feito recozimento em nenhuma amostra. A figura 5.1 mostra uma fotografia de uma das amostras obtidas após a preparação.



Fig 5.1 – Fotografia obtida em microscópio óptico digital de uma das amostras, em pastilha, após a fundição. A amostra está sobreposta a uma folha de papel milimétrico, para melhor avaliação das dimensões.

Depois da fusão as amostras foram novamente pesadas para verificar se houve variação de massa, e os resultados são apresentados na tabela V.1.

Apenas para efeitos de registo, o tempo médio entre início da operação de vazão até final da 3ª fusão foi de cerca de 20 minutos. A sequência de preparação das amostras

foi: 3, 1, 6, 8, 5, 7, 2 e 4. Por motivos de gestão de tempo, prevendo que poderíamos não ter tempo de preparar todas as amostras, a sequência foi escolhida de modo a que primeiramente se preparassem as quatro com que inicialmente queríamos trabalhar, 3, 1, 6 e 8, e porque entramos nas que tinham Al, seguiu-se a 5 e 7, e terminamos com a 2 e 4.

Tabela V.1 – Verificação de massa, antes e após a fusão dos compostos metálicos, onde $\Delta M = (\text{Massa após fusão}) - (\text{Massa antes de fusão})$

Nº	Composto	M antes fusão (g)	M após fusão (g)	ΔM (mg)	$\Delta M/M_{\text{antes}}$
1	FeTi _{1,1}	1.50497	1.50475	- 0.22	- 0.015 %
2	FeTi _{1,1}	1.50485	1.50370	- 1.15	- 0.076 %
3	FeTi	1.50486	1.50547	+ 0.61	0.041 %
4	FeTi	1.50500	1.50437	- 0.63	- 0.042 %
5	FeTiAl _{0,04}	1.50739	1.50660	- 0.79	- 0.052 %
6	FeTiAl _{0,128}	1.50673	1.50373	- 3.00	- 0.199 %
7	FeTi _{1,1} Al _{0,043}	1.50779	1.50700	- 0.79	- 0.052 %
8	FeTi _{1,1} Al _{0,135}	1.50689	1.50618	- 0.71	- 0.047 %

Verifica-se uma variação relativa ($\Delta M / M_{\text{antes}}$) de cerca de -0.076%, para a amostra numero 2, FeTi_{1,1}, cerca de cinco vezes mais que a equivalente numero 1, daí que para o trabalho tenha sido escolhida esta última. Na amostra número 3, verificamos que esta aumentou de massa, resultado plausível com o facto de esta ter sido a primeira a ser colocada na base de cobre para fundição e possivelmente esta não teria sido convenientemente limpa antes, daí que tenha incorporado algumas impurezas lá depositadas. No final da primeira fusão da amostra FeTiAl_{0,128}, nº 6, esta partiu e saltaram pequenos bocados. Usando uma pinça tentou-se recuperar todos os bocados, mas atendendo ao défice final de massa verificado nesta amostra conclui-se que tal não foi conseguido.

Entretanto, a base foi limpa entre amostras, e quando se saiu da sequência com Al, e se prepararam as número 2 e 4, retirou-se a base de cobre e lavou-se com um esfregão abrasivo e com água e sabão para retirar quaisquer impurezas de Al que pudessem contaminar as restantes amostras. A perda de massa poderá estar relacionada com a evaporação de gases adsorvidos, gorduras, ou poeiras nos metais, dado que as matérias-primas estavam guardadas em sacos de utilização corrente, logo expostas ao ar.

Assim, da análise da tabela anterior, decidimos trabalhar com as amostras 1, 8 e 4, FeTi_{1,1}, FeTi_{1,1}Al_{0,135} e FeTi respectivamente, sendo que esta ultima só a utilizaríamos no sistema Sievert caso houvesse tempo, o que não se verificou. No entanto a amostra de FeTi foi caracterizada por difracção de raios X, sendo que os

resultados foram muito úteis na ajuda de interpretação dos respectivos difractogramas das outras duas amostras, como se verá no capítulo 7.

Para utilização das amostras no sistema Sievert, e também na microsonda, as amostras foram partidas em pequenos bocados, como se vê nas figuras 5.2 e 5.3, por impacto brusco com martelo numa base de aço própria, sendo que as amostras com Al a 6% partiram muito facilmente, bastando para isso uma ou duas pancadas com martelo, e as restantes exigiram mais pancadas e mais fortes sendo que algumas tiveram que ser mesmo violentas.



Fig 5.2 – Fotografia obtida em microscópio óptico digital de uma das amostras típicas, em pastilha, ao lado de uma já partida.

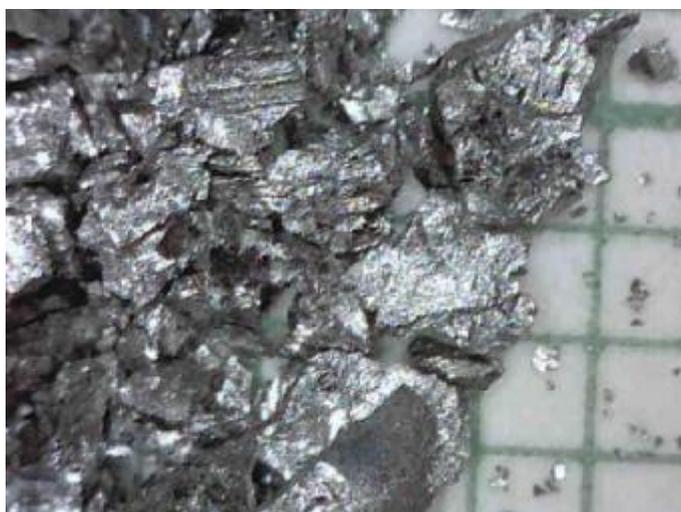


Fig 5.3 – Fotografia obtida em microscópio óptico digital do granulado típico usado no sistema Sievert, com dimensões da ordem do milímetro.

Na fotografia 5.4 mostra-se o pormenor de um tubo de quartzo cheio de granulado da amostra número 1, depois de ter sido sujeita a dez ciclos de carga e descarga de hidrogénio no sistema Sievert. É visível além do granulado mais fino, no canto inferior direito, um pequeno novelo de lã de quartzo que serve de rolha ao pó, mas é permeável aos fluxos de entrada e saída hidrogénio no tubo. O tubo tem cerca de 5 cm de comprimento.



Fig 5.4 – fotografia obtida em microscópio óptico digital do tubo de quartzo utilizado para trabalho no sistema Sievert, onde se pode observar o granulado típico obtido depois de alguns ciclos de carga e descarga de hidrogénio

A preparação de todas as amostras, em pastilha, para difracção de raios-X passou por fazer um polimento fino de superfície, primeiramente com lixa P1000 e seguidamente com lixa P4000, até que se obtivesse uma superfície polida e aproximadamente plana, na qual incidiria o feixe de raios-X. Para a difracção de raios-X em pó aproveitou-se algum do grão fino, resultante dos esmagamentos anteriores, com um calibre de grão $\leq 180 \mu\text{m}$, para comparação com o da amostra em pastilha, figura 5.5.

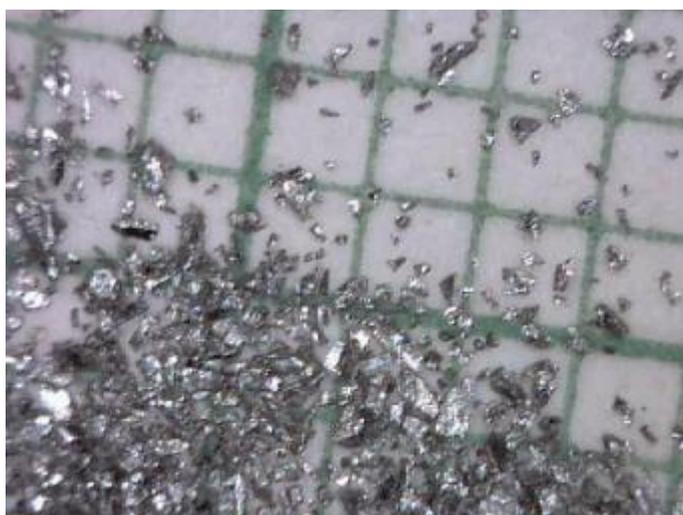


Fig 5.5 – Granulação típica usada na espectroscopia de Mössbauer. Para o pó usado na difracção de raios-X de pó, esta granulação é peneirada para obter dimensões de grão $\leq 180 \mu\text{m}$.

Usualmente a difracção de raios X em pó é feita usando um capilar, mas no caso das nossas amostras o pó é colocado numa lamela em cuja superfície é desenhada um

círculo com 'grease' de vazio para servir de base autocolante para segurar o pó, com cerca de 1 cm de diâmetro.

Para a espectroscopia de Mössbauer, a base para o grão fino é simplesmente fita adesiva, em ambos os lados de uma fina película do pó, de modo a que a quantidade do grão tenha uma espessura entre os 5 e 10 mg.cm⁻², também num círculo com aproximadamente 1 cm de diâmetro. O cálculo desta espessura é feito de modo a que haja uma relação óptima entre a radiação de fundo e a absorvida no sistema de aquisição de Espectroscopia Mössbauer de geometria de transmissão, e depende da quantidade de ⁵⁷Fe presente na amostra, embora não dos outros elementos já que estes não são activos para a espectroscopia Mössbauer, [1], tal como referido na introdução do capítulo 4. A espessura do absorvente é muito importante para as análises quantitativas do espectro, pois por exemplo influenciam a largura da risca, e além do mais interessa reduzir ao máximo a absorção não ressonante e aumentar a absorção ressonante.

5.2 *Referências Bibliográficas*

- [1] B. Costa, "*Espectroscopia de Mössbauer na Investigação de Interações Hiperfinas*", Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, 1989;

CAPITULO 6

“The need of storage” – I

6.1 $LaNi_5$

Como ponto de partida para o estudo das amostras baseadas no ferro e no titânio, o tema principal deste trabalho, começámos por fazer uma introdução quer ao sistema Sievert quer às metodologias de trabalho, com um composto que é a excelência do armazenamento de hidrogénio, não fora ser uma liga pesada e relativamente cara, o composto $LaNi_5$. Esta liga pertence a um grupo denominado AB_5 , onde A é uma terra rara e B é um elemento de transição, que tem a propriedade de não formar hidretos, usualmente níquel ou cobalto [1] e [3]. Exemplos além do $LaNi_5$, são $CeNi_5$, $NdNi_5$, $LaCo_5$, $TbCo_5$, etc, só para apresentar alguns.



Fig 6.1 – Amostra de $LaNi_5$. O material fica pulverizado após o processo de carga de hidrogénio.

Na verdade, tínhamos também disponível além da amostra de $LaNi_5$, uma de $LaNi_5Hf_{0.1}$, previamente estudada por Perturbações Angulares Perturbadas ($^{181}Hf / ^{181}Ta$). Nesta amostra o Hf substitui o Ni na posição NiII (3g), [2]. Ambas as amostras tinham pedaços em bloco e algum granulado fino que já tinha sido hidrogenado, tal como se mostra na figura 6.1, e estiveram expostas ao ar durante um período de tempo superior a um ano, portanto era de supor que as suas superfícies estivessem bem contaminadas com os gases usuais constituintes da atmosfera.

Quando se colocou a amostra $LaNi_5Hf_{0.1}$ no sistema de alta pressão, Sievert, pensou-se que teria uma activação relativamente difícil, dado a sua anterior exposição ao ar durante tanto tempo. Nas duas figuras seguintes mostram-se as curvas que definem as cinéticas de carga e descarga (taxa de absorção ou libertação de hidrogénio pela amostra, respectivamente) desta amostra, seguindo os processos já descritos, nos três primeiros ciclos. Na figura 6.2, temos as cinéticas de carga, para uma pressão inicial sobre a amostra de cerca de 19 bar. Verifica-se na curva de 1º ciclo, a curva de activação, que esta amostra demorou cerca de 10 minutos a iniciar a activação, sendo que a partir deste momento a entrada de hidrogénio é relativamente rápida. As curvas seguintes mostram curvas de carga já rápidas, muito próximas da curva de carga normal para este material [1]. De reparar que a pressão de equilíbrio a aproximadamente 8 bar, corresponde à quase máxima capacidade de carga para este composto, ver figura 6.4.

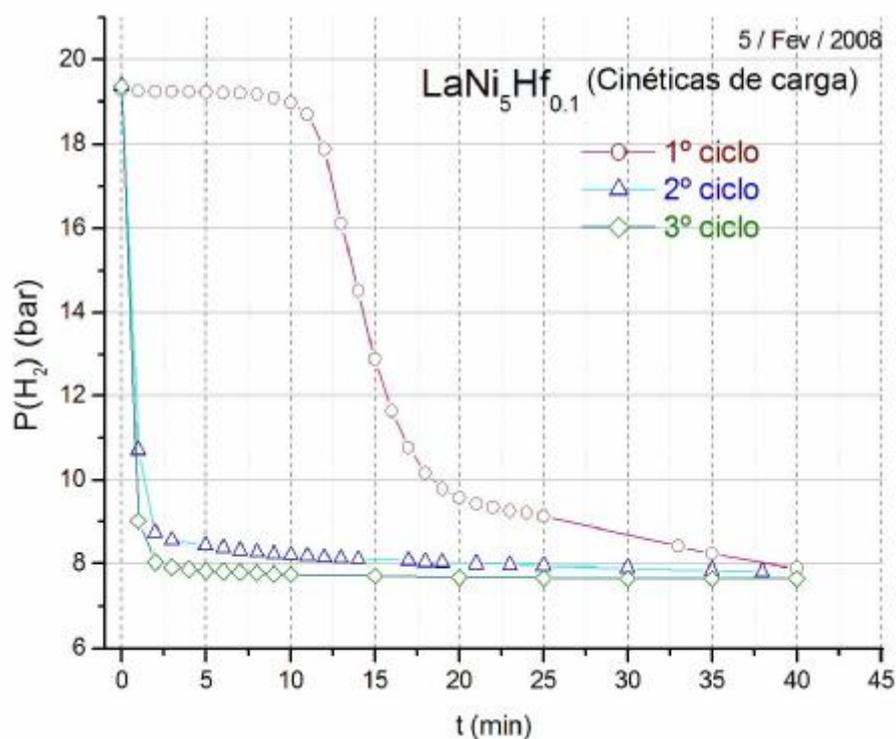


Fig 6.2 – Cinéticas de carga para os três primeiros ciclos da amostra LaNi₅Hf_{0.1}.

A figura 6.3 mostra a cinética de descarga para a mesma amostra, sendo que a amostra liberta quase totalmente o hidrogénio acumulado em cerca de 15 minutos.

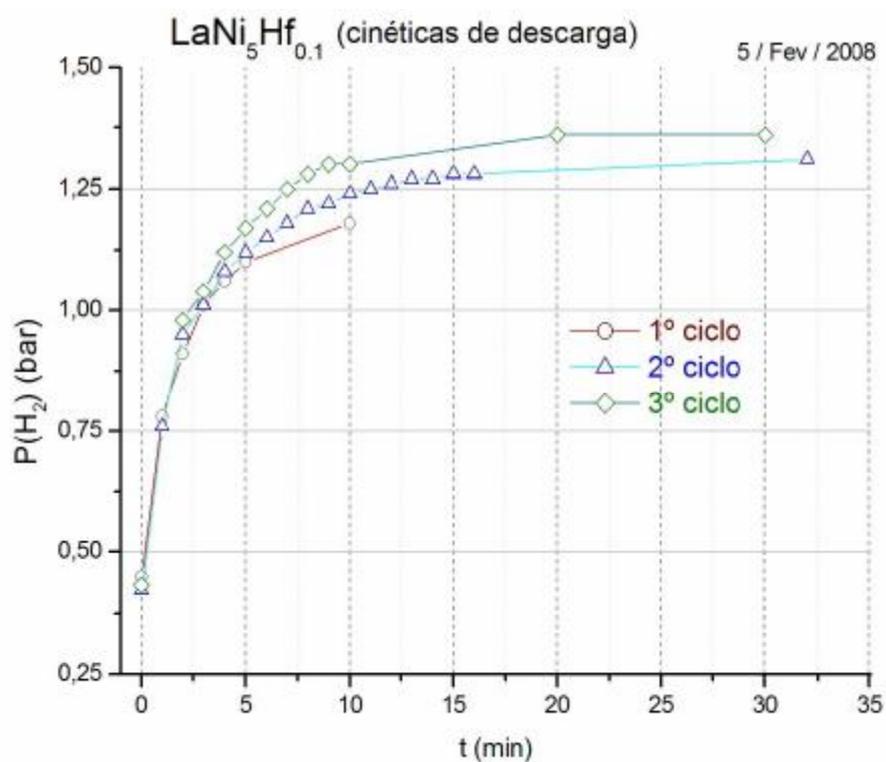


Fig 6.3 – Cinéticas de descarga para os três primeiros ciclos da amostra LaNi₅Hf_{0.1}.

Para a amostra LaNi_5 , as cinéticas de carga / descarga são em tudo semelhantes às da amostra anterior pelo que não são aqui apresentadas.

Na figura seguinte, 6.4, mostram-se as curvas de pressão – concentração à temperatura ambiente, isotérmicas de temperatura ambiente para as duas amostras, que definem o ciclo completo de carga / descarga para essa temperatura, ou seja a curva característica do hidreto. No capítulo 2, secção 2.2, quando nos referimos ao diagrama de Van't Hoff estamos a falar destas isotérmicas. A presença de Hf não influencia o patamar de pressão, mas a quantidade máxima de hidrogénio absorvido e a largura do patamar são ligeiramente diminuídos.

De referir a presença de um patamar largo, o que significa uma grande quantidade de hidrogénio armazenado, onde o máximo observado foi para $x \sim 6.2$ átomos de hidrogénio para cada célula unitária do composto, a pressões relativamente baixas, uma pequena histerese, resultados concordantes com a literatura [1], [2], [3] e [6]. “A densidade volumétrica de hidrogénio (cristalográfica) do $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.5}$ a 2 bar é igual ao hidrogénio molecular gasoso a 1800 bar, mas com a vantagem do hidrogénio ser libertado a 2 bar” [6].

Em resumo, o composto LaNi_5 pode ser tomado como o protótipo, e o resto pode ser visto em comparação com esta liga, inclusive as ligas que servem de suporte a este trabalho.

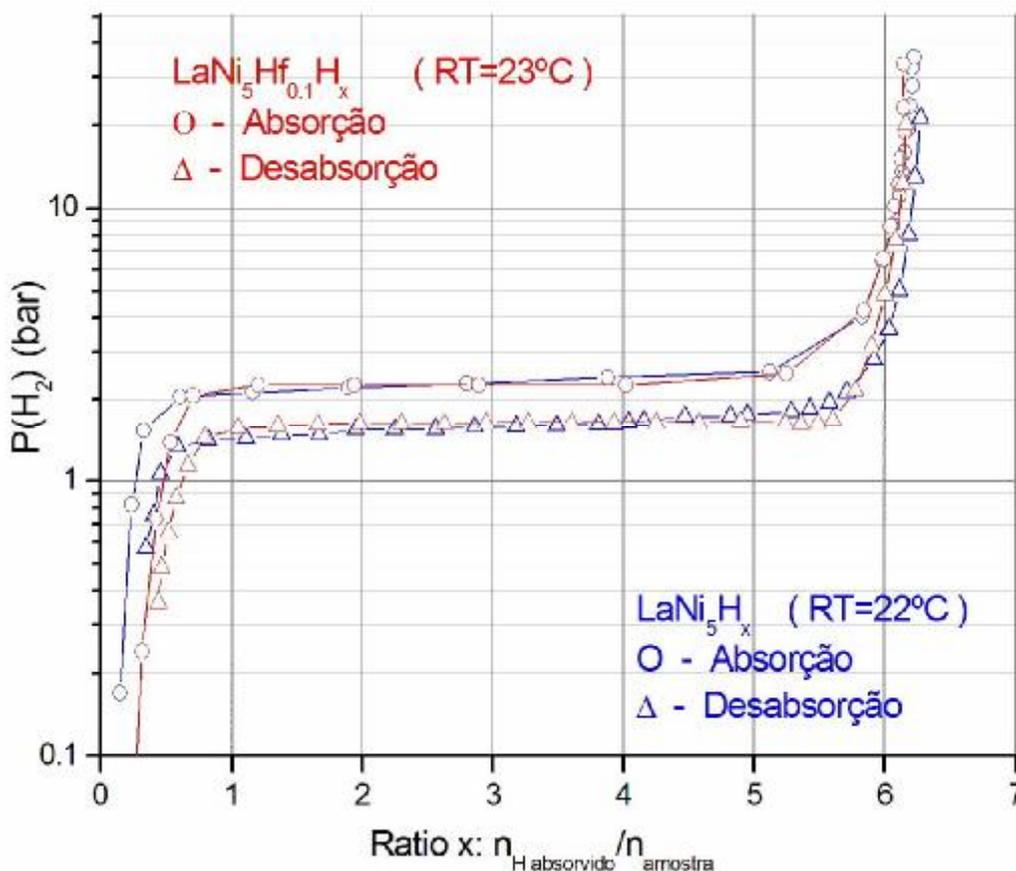


Fig 6.4 – Comparativo de isotérmicas para as amostras LaNi_5 e $\text{LaNi}_5\text{Hf}_{0.1}$.

6.2 Referências Bibliográficas

- [1] G. Alefeld and J. Völkl (ed.), “*Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals II*”, Vol 29, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1978;
- [2] S. Corré, “*Etude et stabilization des hydrures d’alliages substitués $La_{1-x}R_xNi_{5-y}M_y$ ($R = Ce$ ou Nd , et $M = Al$ ou Zr) par empoisonnement des surfaces*”, PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 1999;
- [3] Andreas Züttel, Andreas Borgschulte and Louis Schlapbach, “*Hydrogen as a Future Energy Carrier*”, Wiley-VCH, 2008;
- [4] “*Report of the Basic Energy Sciences Workshop for Electrical Energy Storage*”, 2007, in http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/EES_rpt.pdf;
- [5] “*Report on the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage, and Use*”, 2003, in <http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf>;
- [6] Louis Schlapbach, Andreas Züttel, “*Hydrogen-storage materials for mobile applications*”, Nature, Vol 414, 2001;

CAPITULO 7

“The need of storage” - II

Ligas de FeTi – caracterização e resultados experimentais

Neste capítulo são apresentados os diversos processos de caracterização das nossas amostras, o FeTi_{1.1} e o FeTi_{1.1}Al_{0.135}, descritos na secção 7.1, a saber, a microsonda electrónica, difracção de raios-X e espectroscopia Mössbauer. Na secção 7.2 descrevem-se os resultados da hidrogenação das amostras, as cinéticas de carga e descarga, e as curvas P-C-T, isto é, os gráficos da pressão de dissociação do hidrogénio versus a concentração do gás absorvido pela amostra, a temperatura constante, as isotérmicas de carga e descarga, características de cada composto.

7.1 Caracterização das amostras

Nesta secção são apresentados os resultados de caracterização pelas técnicas de microsonda electrónica (para as amostras 1 e 8, as estudadas no sistema Sievert), difracção de raios-X (para as amostras 1, 4 e 8, onde a amostra 4 serve de base estrutural para a caracterização da 1 e 8) e a espectroscopia Mössbauer (apenas para a amostra numero 1). Estas técnicas já foram resumidamente descritas no capítulo 4, nas secções 4.1 a 4.3.

7.1.1 Microsonda.

A microsonda forneceu os seguintes resultados para a distribuição dos elementos nas análises de área na amostra número 1, *FeTi_{1.1}*:

FeTi_{1.1}					
	Ti W%	Fe W%	Sum W%	Ti A%	Fe A%
	48.38	51.36	99.74	52.34	47.66
	48.75	51.54	100.29	52.45	47.55
	49.16	51.10	100.25	52.87	47.13
	49.22	52.14	101.35	52.40	47.60

(Chave simbólica no final da página seguinte.)

Estatística

	Ti W%	Fe W%	Sum W%	Ti A%	Fe A%
Média	48.88	51.53	100.41	52.51	47.49
Std Dev.	0.39	0.44	0.68	0.24	0.24

Para esta amostra FeTi_{1.1} existem poucas diferenças na composição química. Foram realizadas 4 análises em área. A amostra parece ser homogénea. A composição

pretendida aquando da sua preparação, foi 52.4% para o Titânio e 47.6% para o Ferro. Com estes valores espera-se que a rede seja do tipo de FeTi, uma única fase, ver o gráfico do Diagrama de Fases do Fe-Ti, em anexo (final do capítulo).

Os resultados para a distribuição dos elementos nas análises de área na amostra número 8, **FeTi_{1.1}Al_{0.135}**:

FeTi_{1.1}Al_{0.135} (6%)							
Al W%	Ti W%	Fe W%	Sum W%	Al A%	Ti A%	Fe A%	
3.40	47.19	56.01	106.60	5.95	46.60	47.44	
3.42	48.11	49.62	101.15	6.27	49.74	43.99	
3.41	46.87	55.75	106.03	6.01	46.53	47.46	
3.40	48.31	49.68	101.39	6.23	49.83	43.94	
3.48	47.77	56.31	107.56	6.04	46.72	47.24	
3.48	49.74	51.90	105.13	6.15	49.53	44.32	
3.67	48.89	56.33	108.88	6.28	47.14	46.58	
3.44	51.12	54.09	108.65	5.89	49.34	44.78	
3.83	48.91	56.30	109.03	6.53	47.03	46.43	
3.34	47.34	55.69	106.38	5.87	46.85	47.28	
3.35	47.51	49.75	100.61	6.19	49.42	44.39	
3.58	47.66	54.85	106.10	6.29	47.16	46.55	

Estatística							
	Al W%	Ti W%	Fe W%	Sum W%	Al A%	Ti A%	Fe A%
Média	3.45	48.03	53.86	105.63	6.11	47.99	45.87
Std Dev.	0.10	0.87	2.81	3.02	0.16	1.41	1.45

Nesta amostra foram realizadas análises pontuais e em área, alguns somatórios dão valores elevados em massa (percentual), mas a quantidade de alumínio presente permanece constante. A composição pretendida aquando da sua preparação, foi 49.2% para o Titânio, 44.7% para o Ferro e 6.04% para o Alumínio. Nota-se alguns desvios nos valores medidos, o que resulta em valores médios ligeiramente diferentes do pretendido, acompanhados de erros consideráveis, apesar dos valores pretendidos estarem dentro do erro. No entanto, consegue-se que o valor percentual de Ti em relação ao Fe, atómico, seja cerca de 51.1%.

Chave: Al W% - percentagem em massa de alumínio presente;
 Sum W% - somatório percentual mássico;
 Al A% - percentagem atómica presente;
 O mesmo para os outros elementos.

7.1.2 Difraccção de raios-X

7.1.2.1 FeTi

A liga FeTi cristaliza na estrutura CsCl, grupo espacial $Pm\bar{3}m$, cúbica de corpo centrado, ccc, (símbolo Pearson, $cP2$), onde os átomos Fe e Ti ocupam as seguintes posições na célula unitária, Fe $(x,y,z)=(0,0,0)$ e Ti $(x,y,z)=(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$. O parâmetro de rede, segundo [1] e [2], é de $2.976(4)$ Å, corresponde a um volume de 26.357 Å³.

Na figura 7.1 mostra-se o difractograma da amostra numero 4, o FeTi, realizado na pastilha.

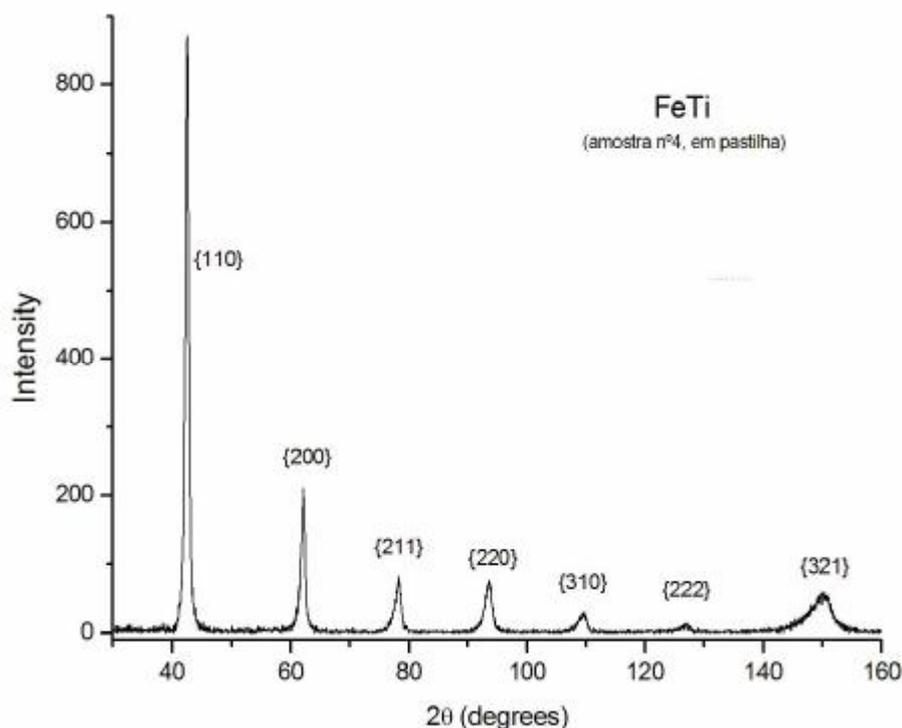


Fig 7.1 – Difractograma do FeTi, pastilha.

A posição dos picos dos diversos difractogramas apresentados neste trabalho, foram obtidos com o software de apoio do difractómetro utilizado (ver secção 4.1). O ajuste dos picos encontrados foi feito com *pseudovoigts*, uma combinação linear entre uma Lorentziana e uma Gaussiana.

A indexação dos picos do difractograma do FeTi, da figura 7.1, foi feita por simulação numa folha de cálculo do Excel, usando os valores da tabela VII.1, a lei de Bragg, equação (4.1), e a equação das distâncias interplanares para uma rede cúbica, equação (4.2), resultando assim um parâmetro de rede próximo do obtido por Dwight, [1] e [2], $2.986(4)$ Å, confirmando-se também a própria indexação.

TABELA VII.1 – dados de difracção de raios-X para o FeTi, à temperatura ambiente, relativos à figura 7.1.

<i>hkl</i>	2θ (obs)	d (Å)	I_{rel}
110	42,7231	2,12	100
200	62,1557	1,49	25
211	78,4168	1,22	10
220	93,7654	1,06	7
310	109,748	0,94	3
222	126,8152	0,86	2
321	150,3224	0,80	7

De referir ainda que todos os picos do difractograma do FeTi pastilha, figura 7.1, apresentam uma assimetria, mais evidente para maiores valores de 2θ , o que não seria de esperar na amostra de FeTi já que esta tem uma estrutura bem definida, já referida, cúbica de corpo centrado.

Foi realizado então um difractograma de raios-X para o FeTi, em pó, o qual se mostra na figura 7.2:

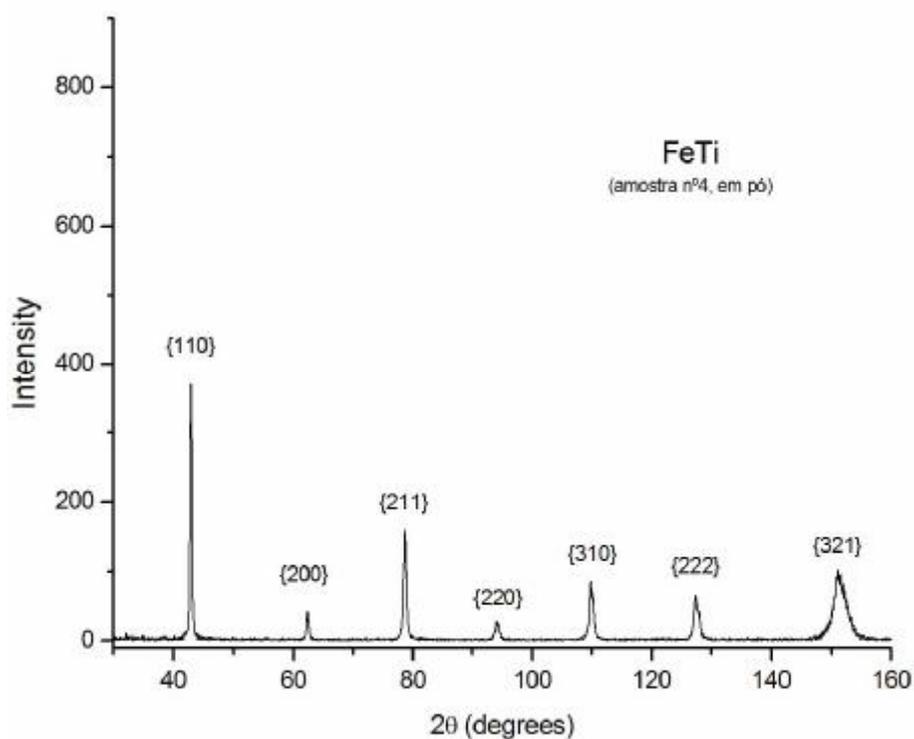


Fig 7.2 – Difractograma do FeTi, pó.

A posição dos picos encontrados e ajustados do modo descrito na página anterior é dada a tabela VII.2:

TABELA VII.2 – dados de difracção de raios-X para o FeTi, em pó, à temperatura ambiente, relativos à figura 7.2, onde se indica o número do pico, a posição em 2θ e a intensidade relativa, I_{rel} , a intensidade integrada usando as pseudovoigts de ajuste.

N^o	$2\theta (obs)$	I_{rel}
1	42,9924	100
2	62,4195	10
3	78,7502	41
4	94,1808	7
5	109,8427	20
6	110,2618	10
7	127,3741	16
8	127,9511	8
9	151,0619	21
10	152,2048	11

Uma análise pormenorizada no difractograma do FeTi (pó), mostra que a assimetria dos picos já não se verifica, notando-se antes a presença das linhas Cu $K\alpha_1$ (1.54051 Å) e Cu $K\alpha_2$ (1.54433 Å), pois que o efeito combinado destas duas linhas do espectro do Cobre resulta numa duplicação de cada pico, efeito mais visível para ângulos maiores. A relação de intensidades entre $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ deve ser de 2:1 [4], claramente discernível no difractograma do FeTi (pó), cujos dados estão representados na tabela VII.2. De facto, dos dados da tabela VII.2 para os picos números 5 e 6, 7 e 8, 9 e 10 obtém-se

$$I_5/I_6 = 20/10 = 2$$

$$I_7/I_8 = 16/8 = 2$$

$$I_9/I_{10} = 21/11 = 1.91$$

onde I_k define a intensidade do pico numero k , confirmando-se assim que estamos na presença das duas linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, pois uma indexação dos picos equivalente à anterior resulta num parâmetro de rede para $K\alpha_1$, 2.975(2) Å, e para $K\alpha_2$, 2.979(3) Å. A posição dos picos corresponde à obtida por Dwight [1].

É interessante também notar uma alteração das intensidades dos picos, que na amostra em pastilha eram intensos, na amostra em pó estão muito reduzidos, caso dos picos indexados {200} e {220}, e o contrário, na amostra em pastilha eram menos

intensos e na amostra em pó estão mais fortes, caso dos picos indexados {211}, {310}, {222} e {321}.

Outra característica que se observa é um deslocamento dos picos do FeTi (pastilha) no sentido dos menores ângulos em relação aos picos do difractograma de pó do FeTi, ver figura 7.3. Este deslocamento das linhas é característico de tensões residuais uniformes na rede cristalina, à escala macroscópica, que têm como consequência alargar o parâmetro de rede, daí o deslocamento para os menores ângulos [5]. Mas como além do deslocamento dos picos, temos também um alargamento dos mesmos e a assimetria já referida, significa que as tensões internas ao material são não uniformes [5]. Dado que a posição dos picos de pó coincide com Dwight [1], é natural considerar que se eliminaram essas tensões residuais ao reduzir a amostra a pó, e que as tensões residuais nos grãos ($\leq 180 \mu\text{m}$) são nulas.

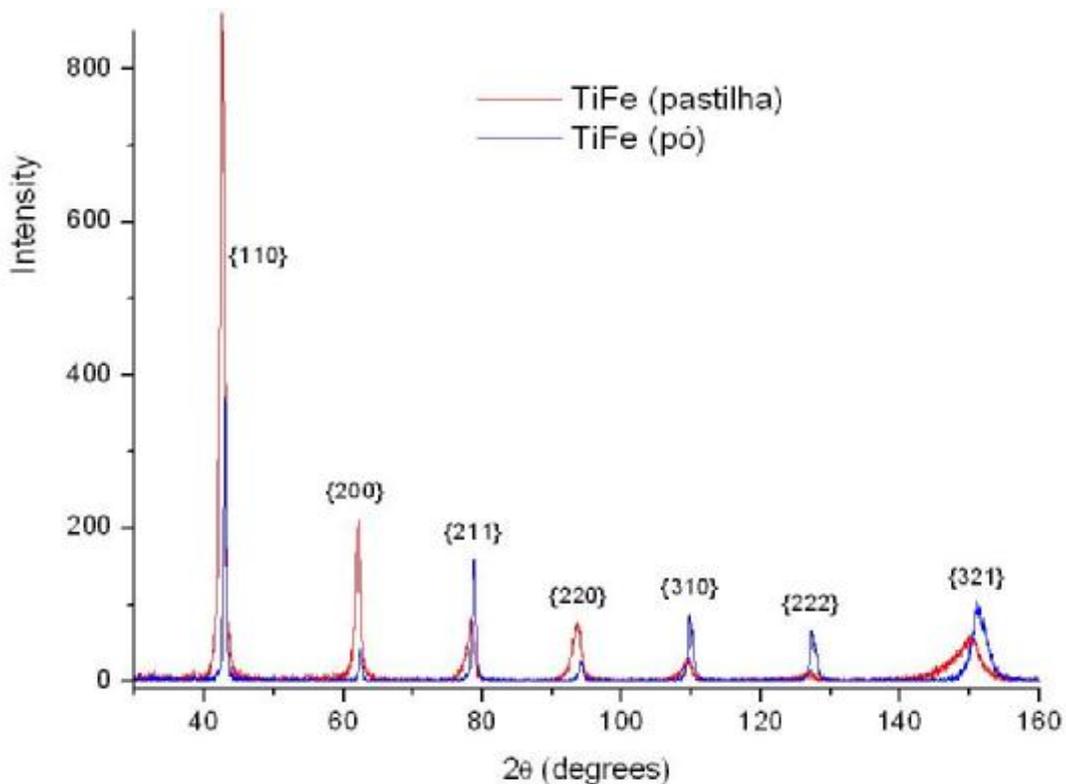


Fig 7.3 – Comparativo dos difractogramas do FeTi, a vermelho e a azul FeTi em pó, os mesmos que os presentes nas figuras 7.1 e 7.2

Sendo que com estes difractogramas detectamos que há a possibilidade da presença de tensões residuais nas amostras em pastilha, então tornou-se obrigatório a realização de difractogramas de pó para as outras amostras do nosso estudo. A amostra FeTi serviu assim para nos orientar no sentido das conclusões estruturais das outras amostras.

7.1.2.2 $FeTi_{1.1}$

Na figura 7.4 mostra-se o difractograma da amostra numero 1, o $FeTi_{1.1}$, realizado na pastilha:

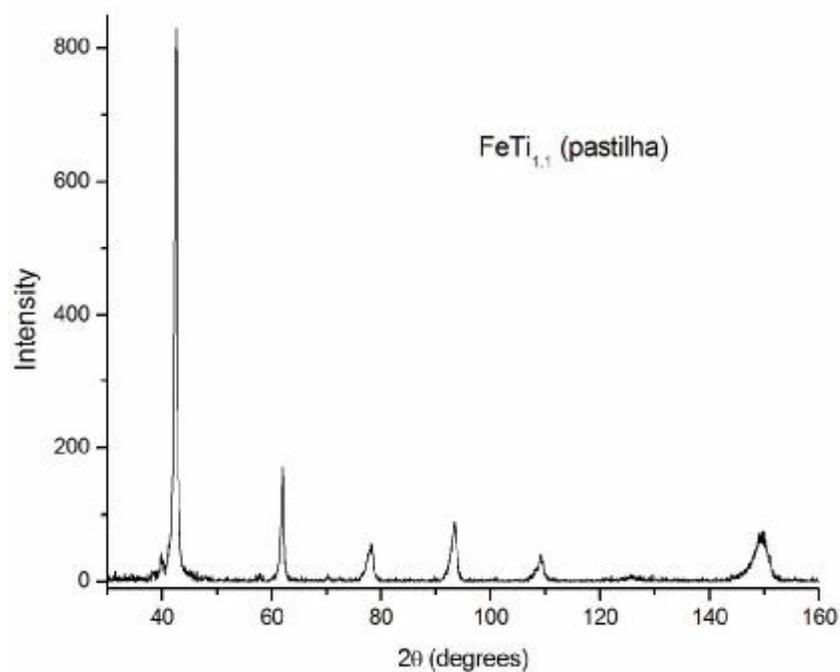


Fig 7.4 – Difractograma do $FeTi_{1.1}$, pastilha.

Na figura 7.5 mostra-se o difractograma da mesma amostra, o $FeTi_{1.1}$, mas em pó:

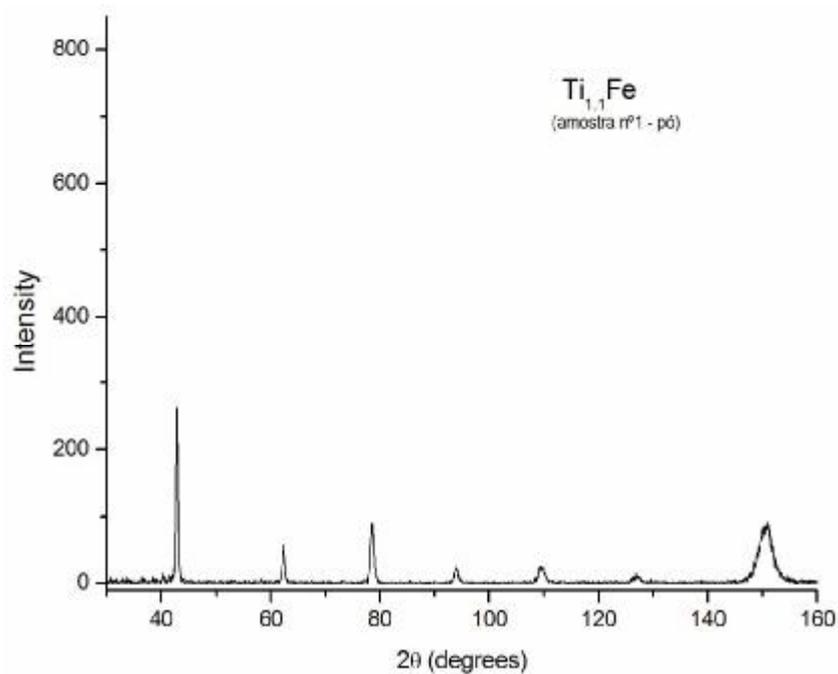


Fig 7.5 – Difractograma do $FeTi_{1.1}$, pó.

Na figura seguinte, 7.6, é visível o mesmo efeito que se observou para a amostra de referência, o FeTi, entre os difractogramas da pastilha e do pó. Além da variação das intensidades dos picos, também o mesmo tipo de deslocamento lateral da amostra em pastilha em relação aos picos da amostra em pó. Da mesma forma, este deslocamento para os menores ângulos sugere o mesmo tipo de distorção da rede no sentido de um alargamento do parâmetro de rede devido às tensões residuais do material em pastilha. A comparação entre as figuras 7.4 e 7.5, apresentadas na mesma escala para se comparar melhor as diferenças, mostram também os picos mais finos tal como acontecia para o FeTi, amostra em pó, embora os pormenores de assimetria só sejam evidentes se verificados em pormenor, seja no Origin seja no software de apoio do difractómetro utilizado.

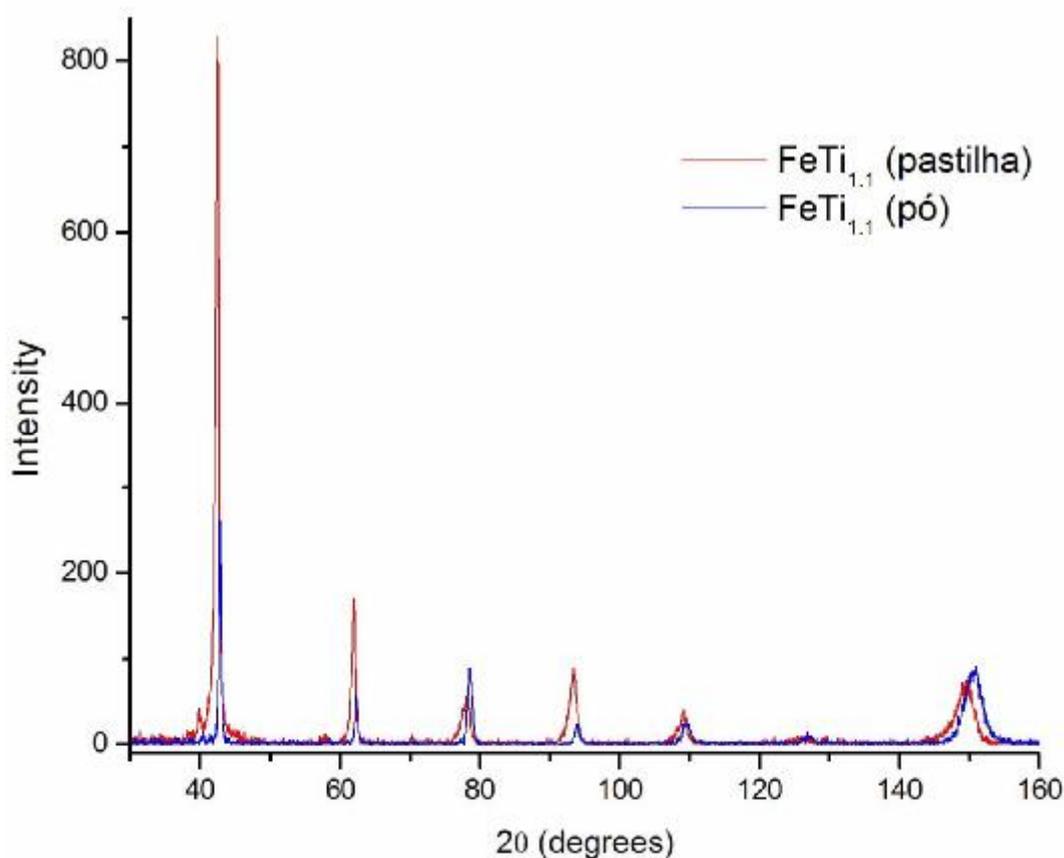


Fig 7.6 – Comparativo dos difractogramas do FeTi_{1.1}, em pastilha a vermelho e em pó a azul, os mesmos que os presentes nas figuras 7.4 e 7.5

Fazendo uma comparação entre a amostra 4 (FeTi – pó) e a amostra 1 (FeTi_{1.1} – pó), na figura 7.7, é visível o deslocamento dos picos na amostra hiper-estequiométrica FeTi_{1.1} em relação aos picos do FeTi. Devido ao pequeno deslocamento para os pequenos ângulos, a figura 7.8 mostra uma ampliação para os três primeiros picos, para efeitos de pormenor, mas o comportamento é igual para os restantes. Este deslocamento para os menores ângulos sugere uma distorção da rede no sentido de um alargamento do parâmetro de rede, verificado na indexação dos picos deste difractograma, como seguidamente se refere.

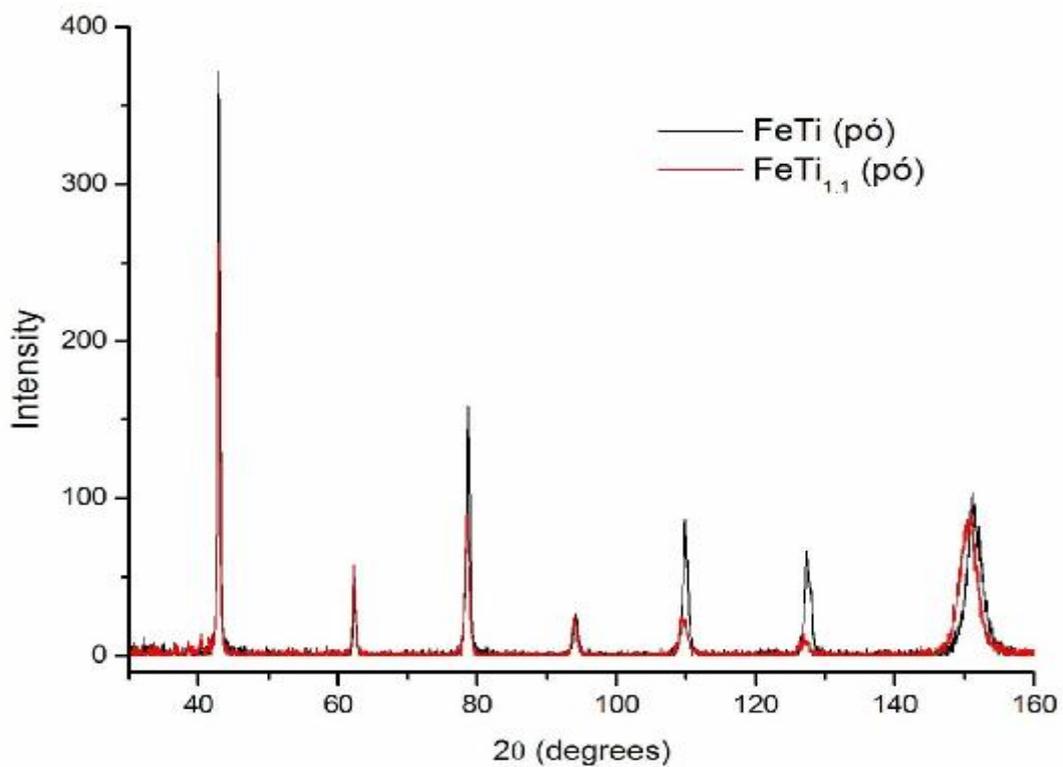


Fig 7.7 – Comparativo dos difractogramas de pó do FeTi a preto, e o FeTi_{1.1} a vermelho.

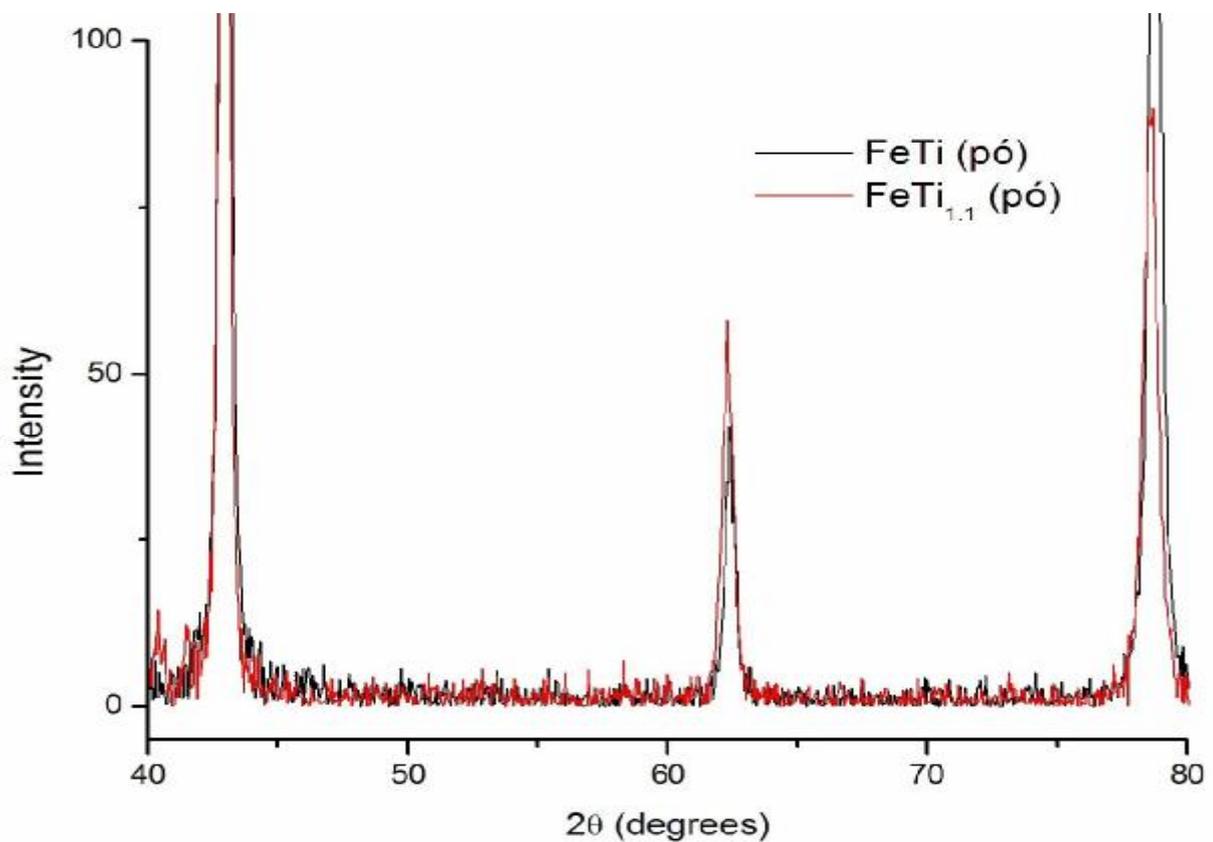


Fig 7.8 – Ampliação da zona dos primeiros três picos da composição da figura anterior, de modo a ver-se o pormenor do deslocamento dos picos entre as amostras.

A posição dos picos encontrados para o difractograma de pó do FeTi_{1,1}, da figura 7.5, e ajustados pelo modo descrito na secção 7.1.2.1., é dada na tabela VII.3:

TABELA VII.3 – dados de difracção de raios-X para o FeTi_{1,1}, em pó, à temperatura ambiente, relativos à figura 7.5, onde se indica o número do pico, os índices de Miller, *hkl*, a posição em 2θ e a intensidade relativa.

<i>Nº</i>	<i>hkl</i>	<i>2θ (obs)</i>	<i>I_{rel}</i>
1	101	42,936	100
2	002	62,313	21
3	112	78,574	35
4	202	94,003	8
5	301	109,373	8
6	-	110,015	5
7	222	126,890	3
8	-	127,624	1
9	213	150,318	19
10	-	150,932	15

A indexação dos picos da tabela VII.3, foi feita usando o programa DICVOL91, descrito na secção 4.1. Os dados de observação, o valor de 2θ e a intensidade relativa *I_{rel}*, são mostrados na tabela, assim como o resultado da indexação, os índices de Miller *hkl*. Os picos encontrados números 6, 8 e 10 são na verdade parte dos números 5, 7 e 9 respectivamente, pois identificam a presença da linha Cu K α 2, embora a relação entre intensidades das linhas K α 1 e K α 2 do cobre já não seja tão próxima de 2 como no caso do FeTi, pó, secção anterior. Possivelmente isto é devido a já não termos a estrutura cúbica bem definida como no caso anterior, mas ligeiramente deformada, o que pode camuflar este efeito.

O resultado da indexação, considerando as posições de maior intensidade da tabela VII.3, as que definem os picos do difractograma do FeTi_{1,1}, todos os números exceptuando os 6, 8 e 10. Foi encontrada uma solução tetragonal com parâmetros de rede **a=b=2.98438(61) Å** e **c=2.97813(00) Å**, corresponde a um volume de **26.52 Å³**. A figura de mérito vale 29.2, sendo que o mínimo aceite é 10. A *figura de mérito* reflecte um índice de confiança na indexação, e considera-se que um valor igual a 10 ou superior garante com alguma segurança a correcção da indexação, desde que o número de linhas não indexadas não ultrapasse as duas. Para valores inferiores a 6 a indexação deve ser encarada com algumas reservas, e abaixo de 3 dificilmente tem algum significado [6]. Nesta simulação todas as linhas foram indexadas.

7.1.2.3 $FeTi_{1.1}Al_{0.135}$

Na figura 7.9 mostra-se o difractograma da amostra numero 8, o $FeTi_{1.1}Al_{0.135}$, realizado na pastilha:

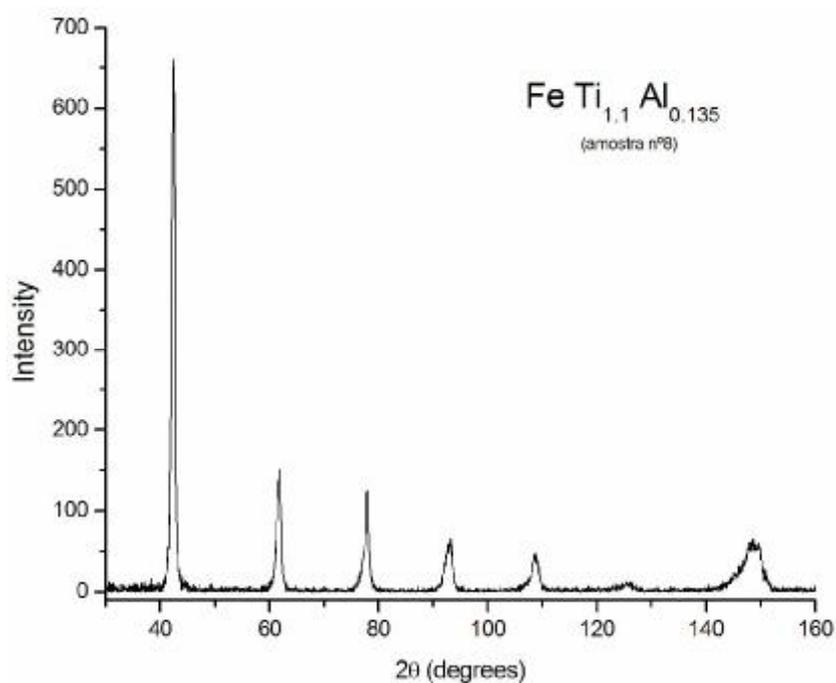


Fig 7.9 – Difractograma do $FeTi_{1.1}Al_{0.135}$, pastilha.

Na figura 7.10 mostra-se o difractograma da mesma amostra, o $FeTi_{1.1}Al_{0.135}$, mas em pó:

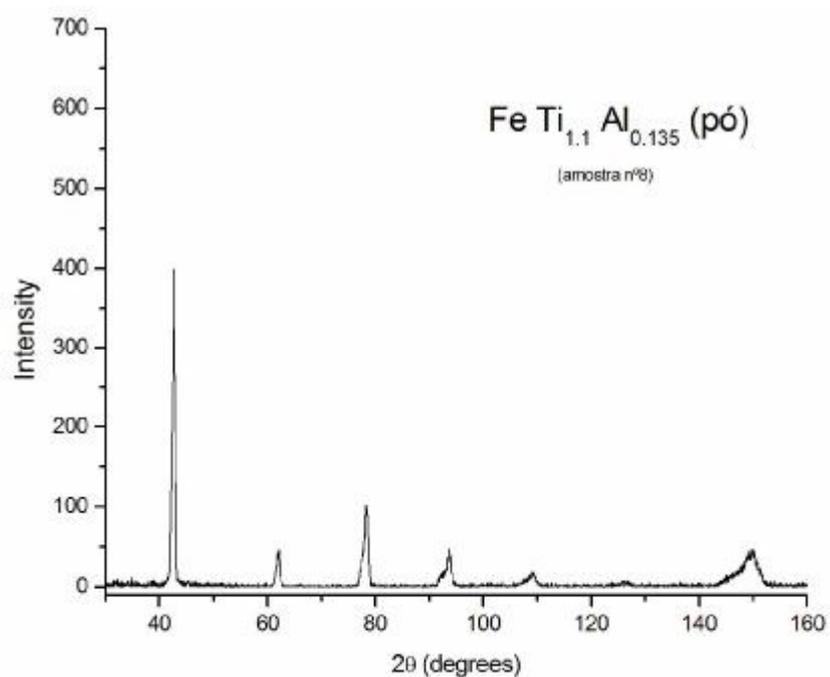


Fig 7.10 – Difractograma do $FeTi_{1.1}Al_{0.135}$, pó.

Também nesta amostra assim como nas anteriores, o FeTi e o FeTi_{1,1}, na comparação entre os difractogramas em pastilha e pó, figura 7.11, se observa o mesmo efeito de alteração das intensidades, deslocamento lateral e alargamento dos picos, o que sugere as mesmas causas, distorções internas da rede devido a tensões residuais, embora o difractograma de pó desta amostra também apresente algumas irregularidades, como se verá.

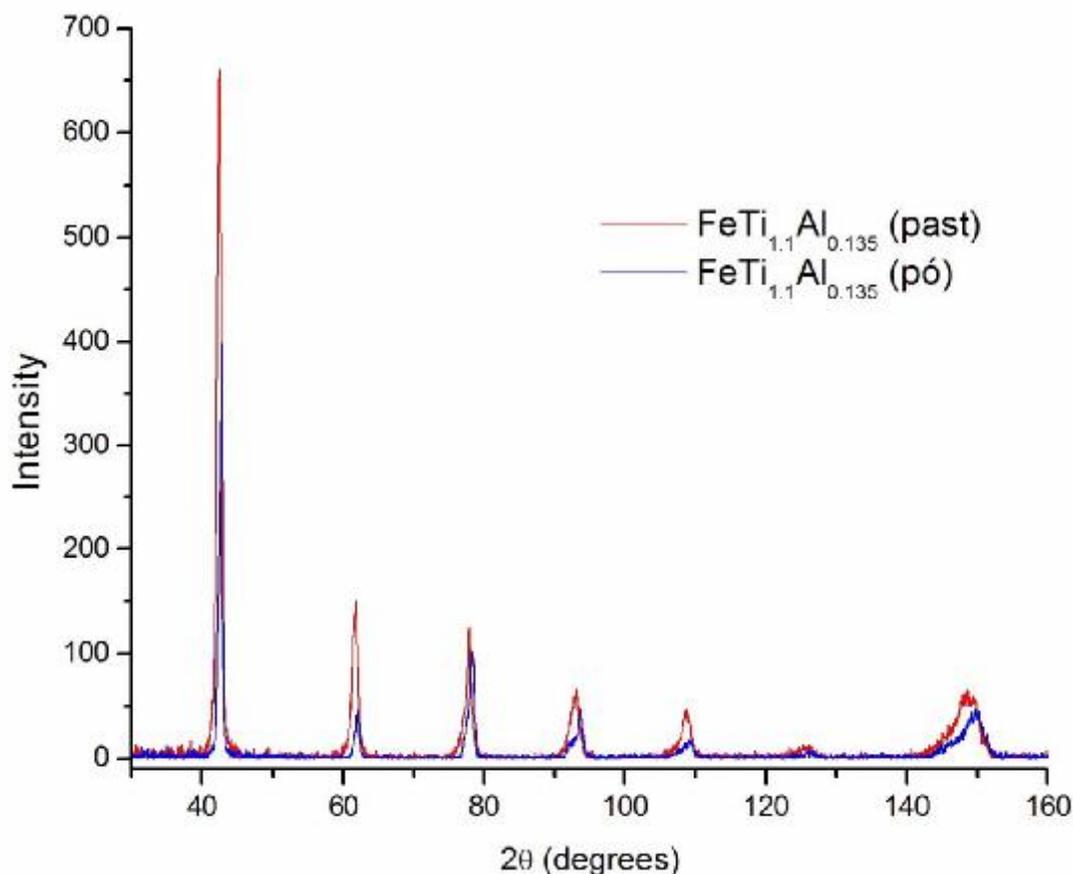


Fig 7.11 – Comparativo dos difractogramas do FeTi_{1,1}Al_{0,135}, em pastilha a vermelho e em pó a azul, os mesmos que os presentes nas figuras 7.9 e 7.10.

Por outro lado, também o mesmo tipo de comparação feito entre os difractogramas de pó das amostras do FeTi_{1,1} e do FeTi_{1,1}Al_{0,135}, figura 7.12, mostra os mesmos deslocamentos laterais dos picos, no sentido dos menores ângulos, para a liga metálica com inclusão de Alumínio (6% relação atómica).

Uma análise mais atenta ao difractograma de pó deste composto mostra que todos os picos continuam a apresentar uma assimetria equivalente à que se tinha verificado com a amostra de FeTi em pastilha, na secção 7.1.2.1. Para ilustrar este efeito, apresento uma ampliação de três picos, o primeiro, o terceiro e o sétimo, figuras 7.13 a 7.15, sendo que o efeito de assimetria é perfeitamente discernível já a partir do terceiro pico na figura 7.10. A assimetria do primeiro pico é apenas distinguível se fizermos uma ampliação adequada, tal como mostrada na figura 7.13. Verificamos que esta deformação dos picos caracteriza-se pela presença de picos secundários no lado

esquerdo, nos menores ângulos, logo estes não são devidos à linha $\text{CuK}\alpha_2$, já que esta verifica-se para os maiores ângulos, portanto do lado direito.

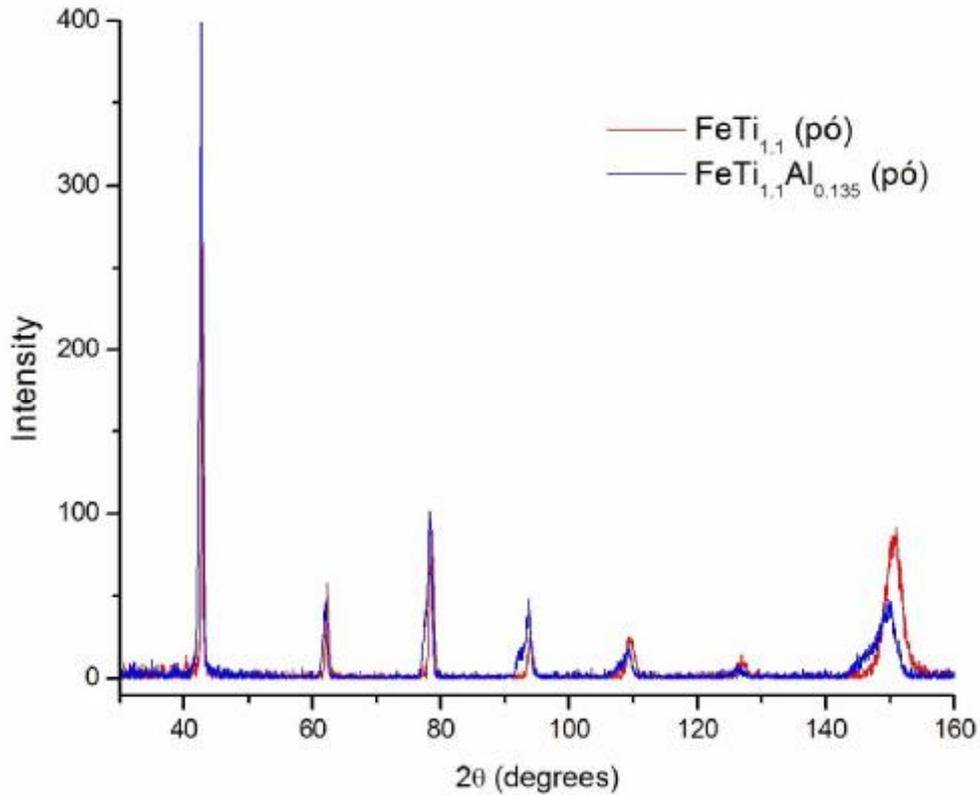


Fig 7.12 – Comparativo dos difractogramas de pó do $\text{FeTi}_{1.1}$ a azul, e o $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$ a vermelho.

Na figura 7.13 apresento a referida ampliação ao primeiro pico e o ajuste feito para mostrar o pico principal e o secundário.

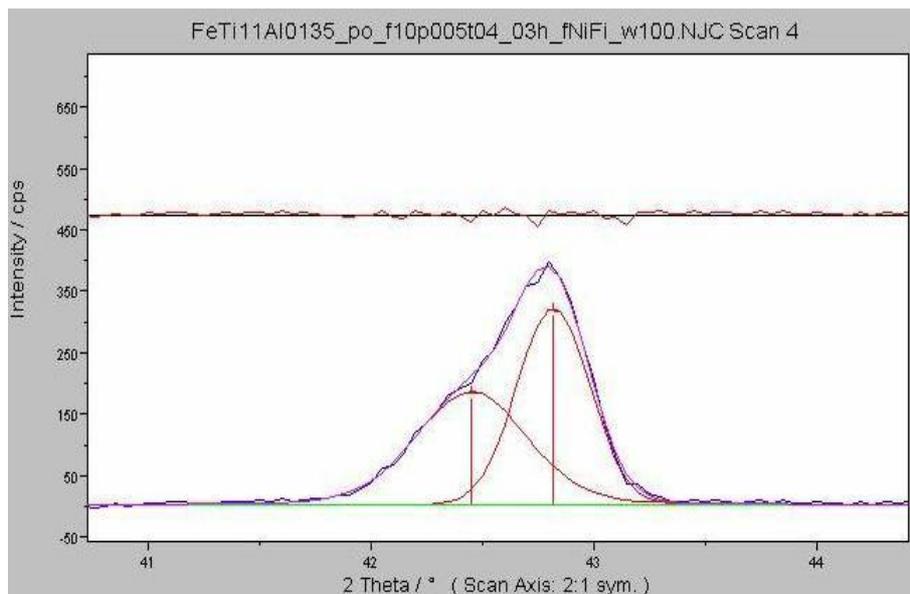


Fig 7.13 – Grande pormenor do primeiro pico do difractograma de pó do $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$, onde é evidente a assimetria, presente em todos os picos.

Nas figuras também são mostradas as linhas das diferenças entre os dados experimentais do difractograma e os valores da linha de ajuste. A existência destes chamados picos secundários é confirmada do mesmo modo em todos os picos do difractograma, e mostrados nas figuras seguintes.

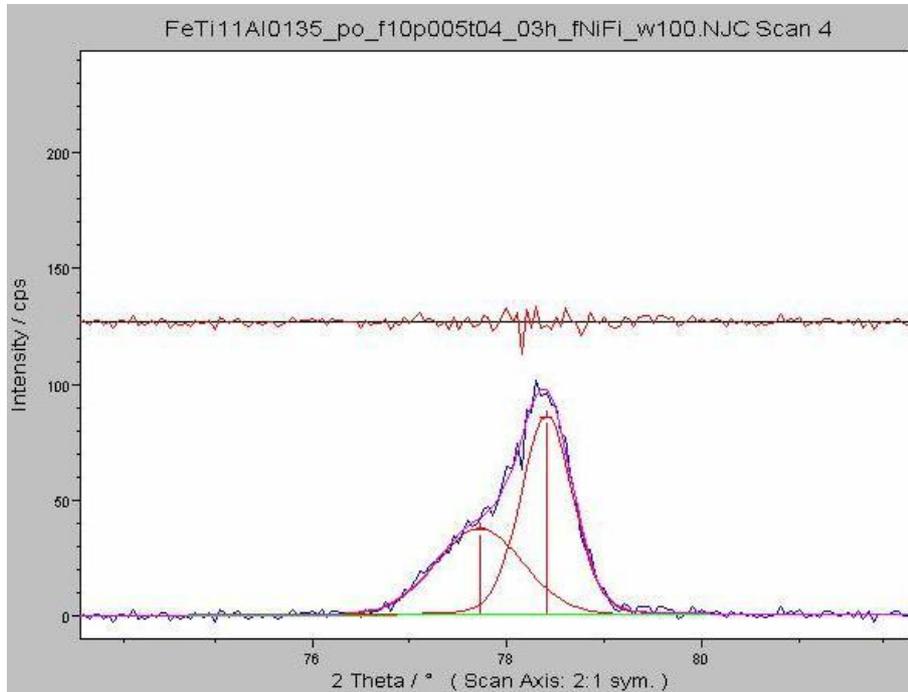


Fig 7.14 – Pormenor do terceiro pico do $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$.

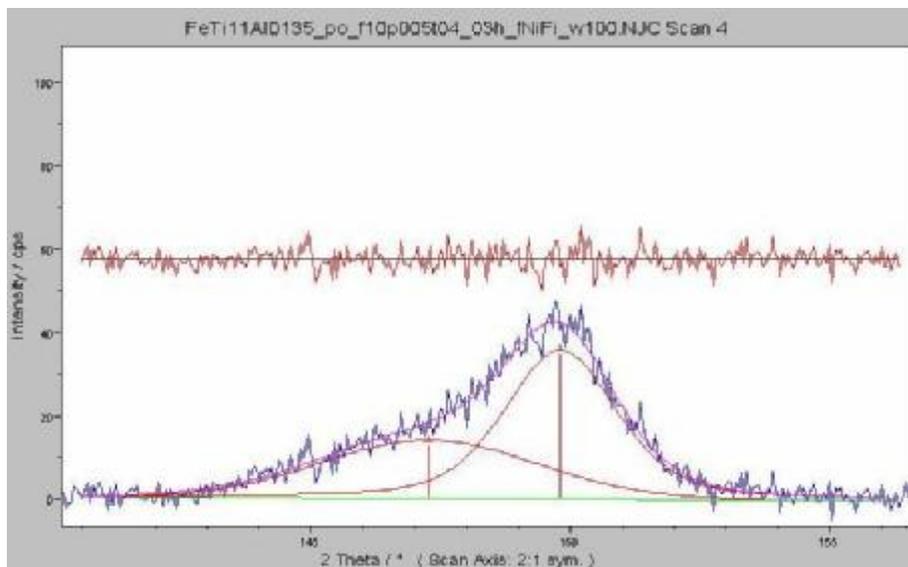


Fig 7.15 – Pormenor do sétimo e último pico do $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$.

A posição dos picos encontrados para o difractograma de pó do $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$, da figura 7.10, e ajustados pelo modo descrito na secção 7.1.2.1., é dada na tabela VII.4:

TABELA VII.4 – dados de difracção de raios-X para o $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$, em pó, à temperatura ambiente, relativos à figura 7.10, onde se indica o número do pico, a posição em 2θ e a intensidade relativa.

N°	2θ (obs)	I_{rel}
1	42,4440	56
2	42,8176	100
3	61,6084	6
4	62,0973	13
5	77,7032	12
6	78,4038	27
7	92,5945	4
8	93,7402	12
9	108,0044	2
10	109,2701	4
11	126,3235	1
12	147,3156	4
13	149,8130	11

A indexação do difractograma utilizando o programa DICVOL91, apresentou várias soluções que a seguir se discriminam. Numa primeira tentativa de indexação consideraram-se todos os picos da tabela VII.4, e foram encontradas duas soluções para este difractograma:

1. uma rede ortorrômbica com parâmetros de rede $\mathbf{a=4.23899(127) \text{ \AA}}$, $\mathbf{b=3.33433(220) \text{ \AA}}$ e $\mathbf{c=3.37617(104) \text{ \AA}}$, corresponde a um volume de $\mathbf{47.72 \text{ \AA}^3}$. A figura de mérito para esta solução vale 10.6;
2. uma rede ortorrômbica com parâmetros de rede $\mathbf{a=4.22490(168) \text{ \AA}}$, $\mathbf{b=3.70460(465) \text{ \AA}}$ e $\mathbf{c=2.58655(312) \text{ \AA}}$, corresponde a um volume de $\mathbf{40.48 \text{ \AA}^3}$. A figura de mérito para esta solução vale 11.2;

Seguidamente consideraram-se os 7 picos mais intensos, nomeadamente os números 2, 4, 6, 8, 10, 11 e 13. Daqui resultaram duas soluções,

1. uma rede tetragonal com parâmetros de rede $\mathbf{a=b=2.99062(64) \text{ \AA}}$ e $\mathbf{c=2.98438(184) \text{ \AA}}$, corresponde a um volume de $\mathbf{26.69 \text{ \AA}^3}$. A figura de mérito para esta solução vale 29.6;
2. uma rede ortorrômbica com parâmetros de rede $\mathbf{a=3.65146(431) \text{ \AA}}$, $\mathbf{b=2.83534(96) \text{ \AA}}$ e $\mathbf{c=2.59132(89) \text{ \AA}}$, corresponde a um volume de $\mathbf{26.83 \text{ \AA}^3}$. A figura de mérito para esta solução vale 23.3;

Posteriormente consideraram-se os picos secundários, ou seja os picos com intensidades menores que acompanham os mais intensos, nomeadamente os números 1, 3, 5, 7, 9, 11 e 12. Daqui resultaram três soluções,

1. uma rede tetragonal com parâmetros de rede $a=b=4.75112(148)$ Å e $c=4.26747(80)$ Å, corresponde a um volume de 96.33 Å³. A figura de mérito para esta solução vale 16.2;
2. uma rede hexagonal com parâmetros de rede $a=b=4.26390(93)$ Å e $c=2.59156(65)$ Å, corresponde a um volume de 40.80 Å³. A figura de mérito para esta solução vale 46.7;
3. uma rede ortorrômbica com parâmetros de rede $a=3.02109(209)$ Å, $b=3.00602(142)$ Å e $c=2.95237(466)$ Å, corresponde a um volume de 26.81 Å³. A figura de mérito para esta solução vale 20.3;

A discussão destes resultados será apresentada no capítulo 8.

7.1.3 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos no equipamento de Espectrometria Mössbauer presente no grupo de Investigação, apenas para a amostra de $\text{FeTi}_{1.1}$, em duas amostras de pó fino, uma antes de hidrogenar e outra após 10 ciclos de carga e descarga de H_2 . Os resultados indicam uma fase paramagnética no material.

Da espectroscopia Mössbauer, cujos espectros se apresentam na figura 7.16, onde (a) se refere ao pó de $\text{FeTi}_{1.1}$ antes de ser hidrogenado no sistema Sievert. Esta amostra esteve cerca de 2 meses em contacto com o ar, podendo a sua superfície estar oxidada. A figura 7.16 (b) refere-se ao pó da mesma amostra após 10 ciclos de carga e descarga de hidrogénio no sistema Sievert, onde o intervalo de pressões foi de 0 a 100 bar, aproximadamente, à temperatura ambiente.

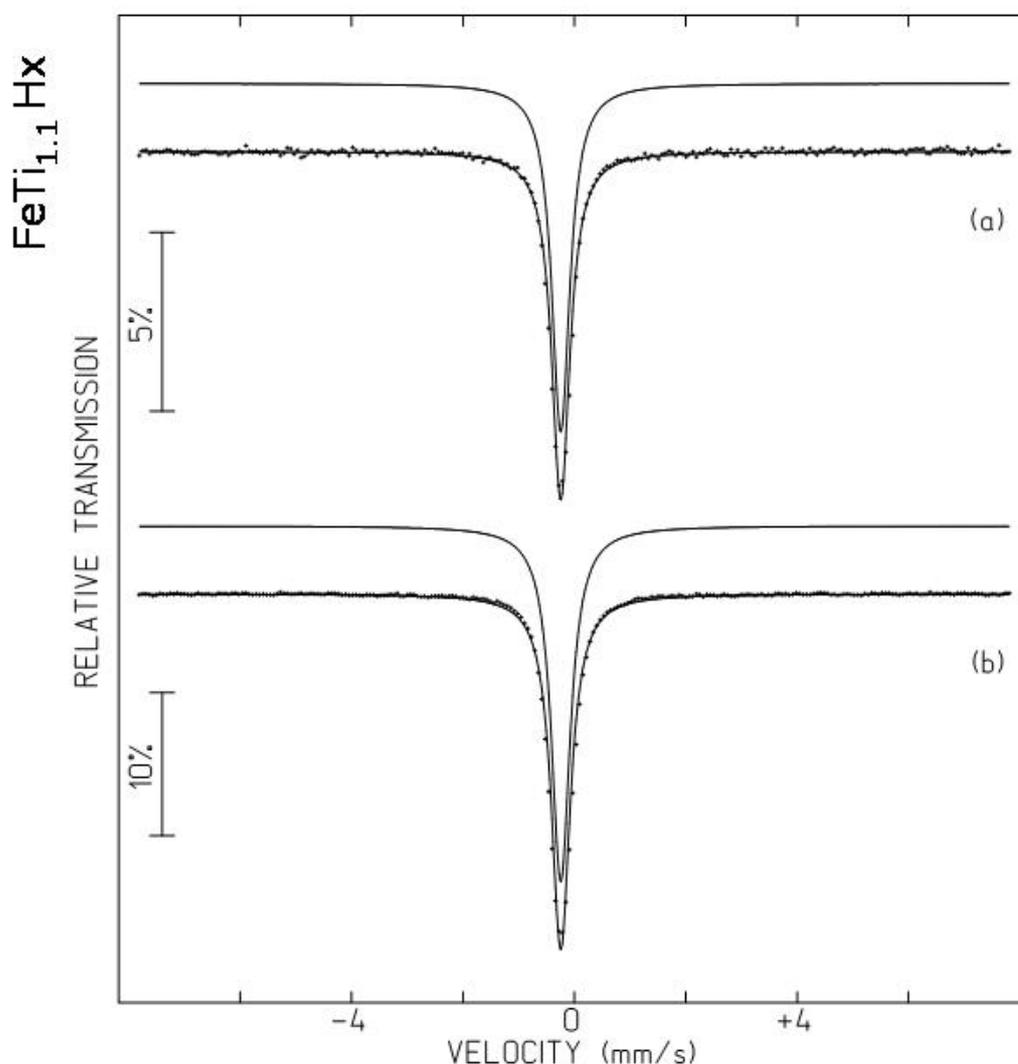


Fig 7.16 – Espectro de Mössbauer para o $\text{FeTi}_{1.1}\text{H}_x$, (a) amostra em pó não hidrogenada ($x=0$), $\text{IS} = -0.1352(7)$ mm/s e (b) amostra hidrogenada, $x \leq 0.1$, após 10 ciclos de carga e descarga, $\text{IS} = -0.1348(3)$ mm/s. ‘IS’ refere-se ao *Isomer Shift*.

As condições experimentais foram tais que o pó metálico da amostra não hidrogenada tinha dimensões da ordem dos 0.1 mm, enquanto o pó da amostra após os ciclos de hidrogenação era muito fino, com dimensões menores que 10 mícron. A intensidade do pico de absorção (b), é cerca de três vezes maior que a intensidade do pico (a).

TABELA VIII.4 – dados relativos à figura 7.16, (a) e (b).

	a) não hidrogenada	b) hidrogenada
Desvio isomérico	-0.1352(7) mm/s	-0.1348(3) mm/s
FWHM	0.3980(15) mm/s	0.4153(5) mm/s
Background	$\sim 2.72 \times 10^6$	$\sim 2.96 \times 10^6$

7.2 Hidrogenação

No capítulo 3, na apresentação do sistema Sievert, fez-se a descrição dos processos de entrada / saída de hidrogénio da amostra. Seguidamente apresentam-se os resultados experimentais para as ligas metálicas de $\text{FeTi}_{1.1}$ e $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$. Estas ligas são baseadas no protótipo do FeTi , composto intermetálico do tipo AB, onde A é um elemento com uma fraca afinidade para com o hidrogénio (Fe no nosso caso) e B é um elemento com uma grande afinidade para o hidrogénio (Ti). Tal como referido na secção 4.4.1, estas amostras são ligeiramente excedentárias em Ti de modo a favorecer a activação da liga. A liga típica AB para armazenamento de hidrogénio tem duas principais vantagens relativamente às ligas do tipo AB_5 , um menor custo e maior abundância dos seus elementos constituintes, [10]. No entanto, já foi referido na secção 4.4.1 que a liga FeTi apresenta alguma dificuldade na activação, pois requer uma temperatura à volta de 400 °C e após arrefecer até à temperatura ambiente, é necessário alta pressão de hidrogénio gasoso no composto, [9-12]. Tal como referido na secção 4.4, o excesso de Ti, nos compostos desta tese, facilita o processo de activação da amostra e posterior absorção do hidrogénio, pois diminui a altura da barreira de potencial aquando da adsorção, figura 4.11.

7.2.1 $\text{FeTi}_{1.1}$

Esta amostra, a primeira a ser introduzida no sistema Sievert, partida em bocados pequenos, tal como descrito no capítulo 5, foi dividida em duas amostras, com a classificação de ‘*amostra 1a*’ e ‘*amostra 1b*’. Com isto pretendeu-se estudar as cinéticas de carga e descarga usando abordagens diferentes, como seguidamente se descreverá.

Usando os procedimentos de introdução de hidrogénio no sistema, descritos no capítulo 3, começou-se por experimentar à temperatura ambiente, a introdução de hidrogénio à pressão de 90 bar directamente sobre a *amostra 1a*, e acompanhar a evolução da pressão na câmara ao longo do tempo. Pretendeu-se com isto ter uma curva de activação a partir de uma pressão alta. Partiu-se do princípio que sendo uma amostra virgem, nunca antes hidrogenada, a activação não seria imediata, isto é, o tempo de enchimento da câmara com o gás seria curto (alguns segundos) em comparação com o tempo que a amostra demoraria a absorver o hidrogénio. De facto, segundo o que se observou, a amostra demorou cerca de 15 minutos a iniciar a absorção de hidrogénio. A respectiva curva de activação (1º ciclo) é mostrada na figura 7.17. O tempo de carga nos ciclos seguintes é substancialmente menor e verifica-se que a amostra fica quase totalmente carregada em cerca de 20 minutos, tal se pode verificar mais adiante na figura 7.21 onde se mostra algumas curvas de cinéticas de carga desta amostra em comparação com algumas cinéticas de carga da *amostra 1b*.

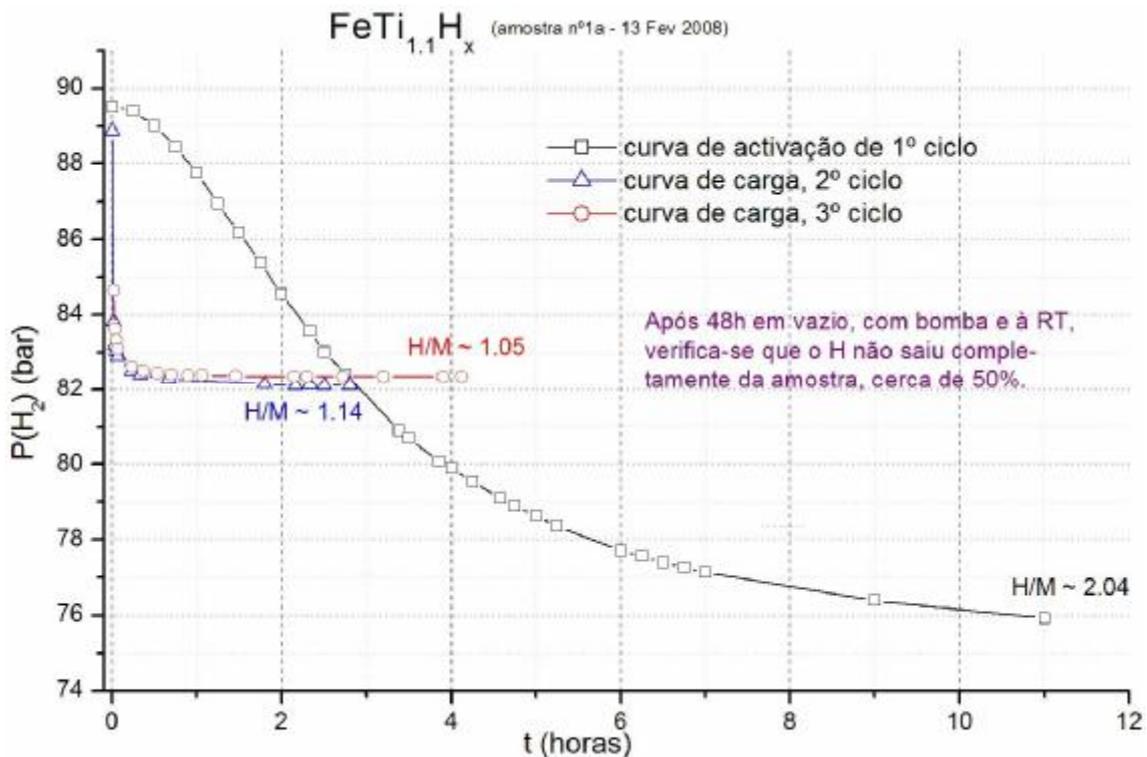


Fig 7.17 – gráfico das cinéticas de carga para os três primeiros ciclos da amostra 1a, do $\text{FeTi}_{1.1}\text{H}_x$. A temperatura ambiente (RT) é aproximadamente 23°C . A nota incluída no gráfico refere-se ao 2º e 3º ciclo, já que o patamar de equilíbrio é a cerca de 82 bar, ao invés de 76 bar no primeiro ciclo. H/M é a concentração de hidrogénio no metal, $\Delta n_{\text{H}} / n_{\text{amostra}}$.

A figura 7.17 faz referência à concentração H/M no final da carga, onde para o primeiro ciclo $H/M \sim 2.04$, e $H/M \sim 1.05$ e 1.14 para os segundo e terceiro ciclos respectivamente, cerca de metade da concentração inicial. O valor de $H/M \sim 2.04$ corresponde aproximadamente a uma densidade volumétrica de hidrogénio no metal de 114 kg/m^3 , valor aproximado ao que obtemos também para a liga de LaNi_5 , o que está em acordo com Züttel, [13], “*Metallic hydrides reach a volumetric hydrogen density of 115 kg/m^3* ”. De referir que o tempo de activação + carga para esta amostra é bastante superior ao do LaNi_5 , cerca de 12 horas contra 40 minutos, ver capítulo 6, figura 6.2.

Entre cada ciclo de carga foi realizado vazio dinâmico sobre a amostra, isto é, a bomba de vazio esteve a actuar sobre a amostra na tentativa de que esta liberte todo o hidrogénio absorvido, a figura 7.17 sugere que 50% do hidrogénio permanece no interior da liga. Poder-se-ia colocar a hipótese de ter havido uma pequena fuga no sistema aquando da diminuição de pressão na carga do 1º ciclo, mas o nível de pressão manteve-se estabilizado nos 76 bar, aproximadamente, durante cerca de 14 horas.

Após cerca de 12 horas de vazio dinâmico no sistema de tubagens, iniciou-se uma série de medidas para obter uma curva isotérmica de carga e de descarga, característica desta amostra, permanecendo a possibilidade de algum hidrogénio permanecer no seu interior. A figura 7.18 mostra as referidas isotérmicas.

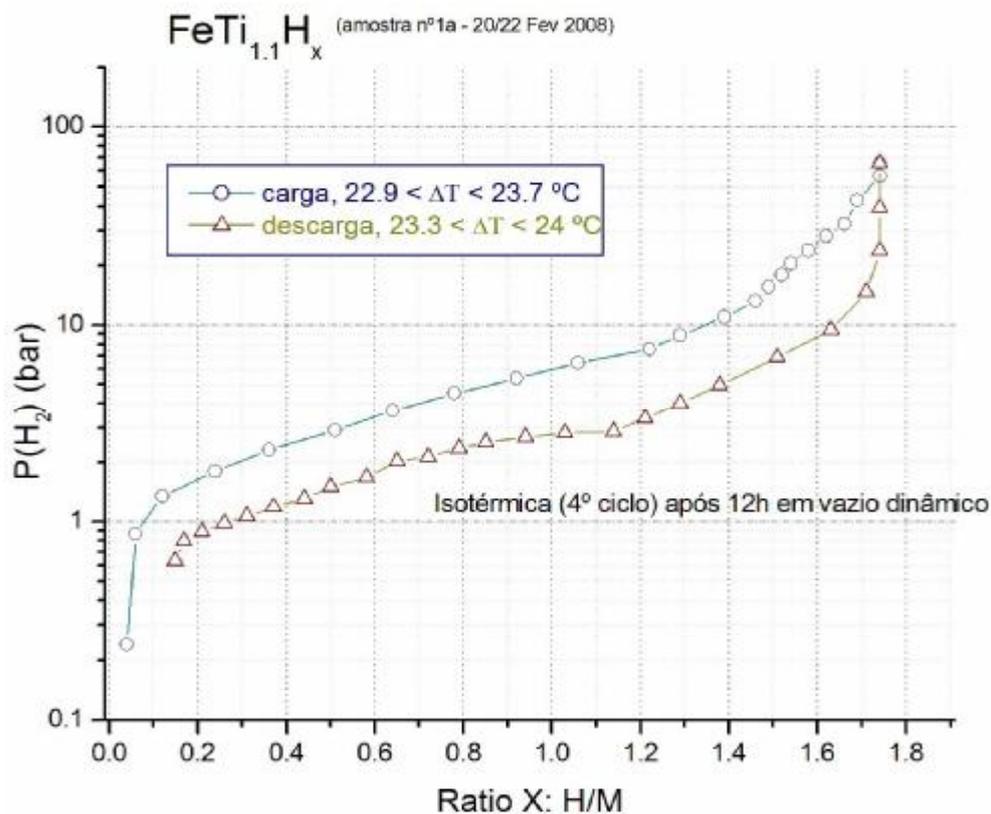


Fig 7.18 – isotérmicas de carga e descarga de 4º ciclo para o $\text{FeTi}_{1.1}$, amostra 1a, num gráfico semi-logarítmico.

Além do ciclo de histerese, talvez a primeira característica visível, temos os patamares de carga e descarga inclinados, a contrastar fortemente com os patamares horizontais da liga de LaNi_5 , mostrados na figura 6.4.

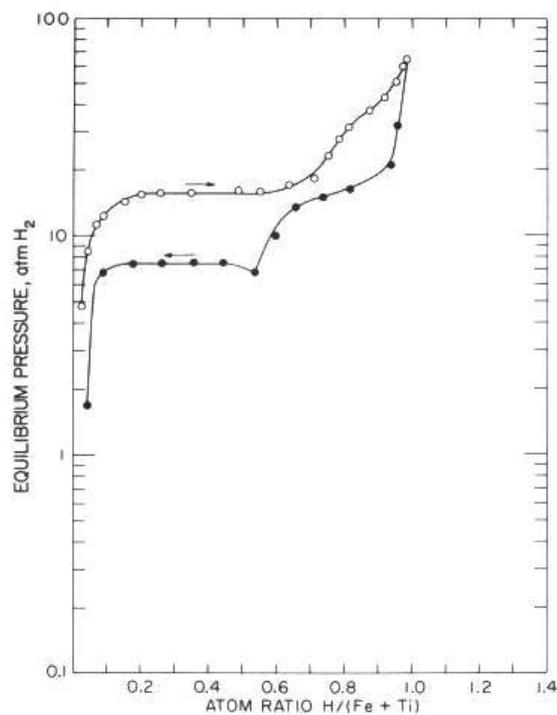


Fig 7.19 – isotérmicas de carga e descarga típicas para o FeTi , a 40°C , com a histerese bem marcada, Alefeld and Völkl, [14]. A escala das abcissas é multiplicada por dois no sentido de se adequar à nossa representação, por exemplo, da figura 7.18.

Para efeitos comparativos, a figura 7.19, retirada de Alefeld and Völkl, [14], mostra uma isotérmica típica de carga e descarga do FeTi, a 40 °C, cuja forma sugere a existência de duas fases do hidreto sucessivas, confirmadas por difracção de raios-X, [14]. Embora com uma inclinação acentuada dos patamares, a isotérmica da nossa amostra da figura 7.18 é claramente sugestiva do mesmo efeito.

Comparativamente, na isotérmica de carga na figura 7.18 temos um ligeiro bojo na posição H/M ~1.6, na isotérmica de carga da figura 7.19 do FeTi está também um ligeiro bojo na mesma posição H/M ~1.6 (multiplicada por dois, ver legenda da figura). Na isotérmica de descida do FeTi_{1.1}, temos um ligeiro ‘bico’ na posição H/M ~1.15, para o FeTi esse ‘bico’ é mais pronunciado e está na posição H/M ~1.10.

Voltando ao FeTi_{1.1}, figura 7.18, na curva de absorção, a azul, nota-se a existência de dois declives distintos, um primeiro declive que vai desde $x \sim 0.1$ até ~ 1.3 , correspondente à fase mista $\alpha + \beta$ [7] e [14], e o segundo desde $x \sim 1.3$ até ~ 1.75 , que contém o ligeiro bojo do parágrafo anterior e que corresponde à fase $\beta + \gamma$. A fase α corresponde a $x < 0.1$ (o hidrogénio está “dissolvido” – fase “gasosa” para baixas concentrações – na rede cristalina do metal) e a fase γ deverá corresponder a $x > 1.7$, o segundo declive [14]. O limite $x \sim 1.75$ marca o extremo direito desta isotérmica de carga.

Na isotérmica de descarga, a amarelo na figura 7.18, a transição para a fase mista $\alpha + \beta$ ocorre para $x \sim 1.15$, e o extremo inferior da descarga para $x \sim 0.15$.

A realização desta isotérmica parte do princípio de que a amostra não tem hidrogénio no seu interior no início do ciclo, o que não é necessariamente verdade. Acontece que submeter a amostra ao vazio dinâmico após as descargas faz-nos perder a contabilidade do hidrogénio presente no interior quando se inicia um novo ciclo. Esta isotérmica será comparada com os dados obtidos na *amostra 1b*, apresentados mais adiante. Um pormenor relevante neste gráfico é que a capacidade de carga é maior neste ciclo do que nos dois anteriores. Adiante, no capítulo 8 discutirei estes aspectos em pormenor.

Os ciclos seguintes de carga e descarga permitiram verificar o aspecto das curvas que marcam a cinética de carga, experimentando-se aquecer o composto na descarga anterior em alguns dos ciclos, a figura 7.20 mostra algumas dessas curvas. A pressão inicial na câmara da amostra é de cerca de 19.5 bar para estes ciclos.

De notar que a variação de pressão desde o início da absorção, minuto zero, até à estabilização, ~1 hora ou mais, é maior para os casos em que se aqueceu a amostra, o que sugere que para libertar o hidrogénio acumulado na sua totalidade, é necessário aquecer a amostra. O tempo de aquecimento para as descargas do 5º e 6º ciclo foram de 1 hora, a aproximadamente 70 °C e 110°C, respectivamente. Para a descarga do 8º ciclo, o tempo de aquecimento foi de cerca de 3h40 a ~160°C, e seguidamente a câmara com a amostra esteve em vazio dinâmico durante 13 horas. A temperatura ambiente era cerca de 24 °C. Com este tratamento, a carga H/M conseguida no 9º ciclo foi de cerca de 1.99, ligeiramente inferior ao verificado no primeiro ciclo, 2.04, figura 7.17.

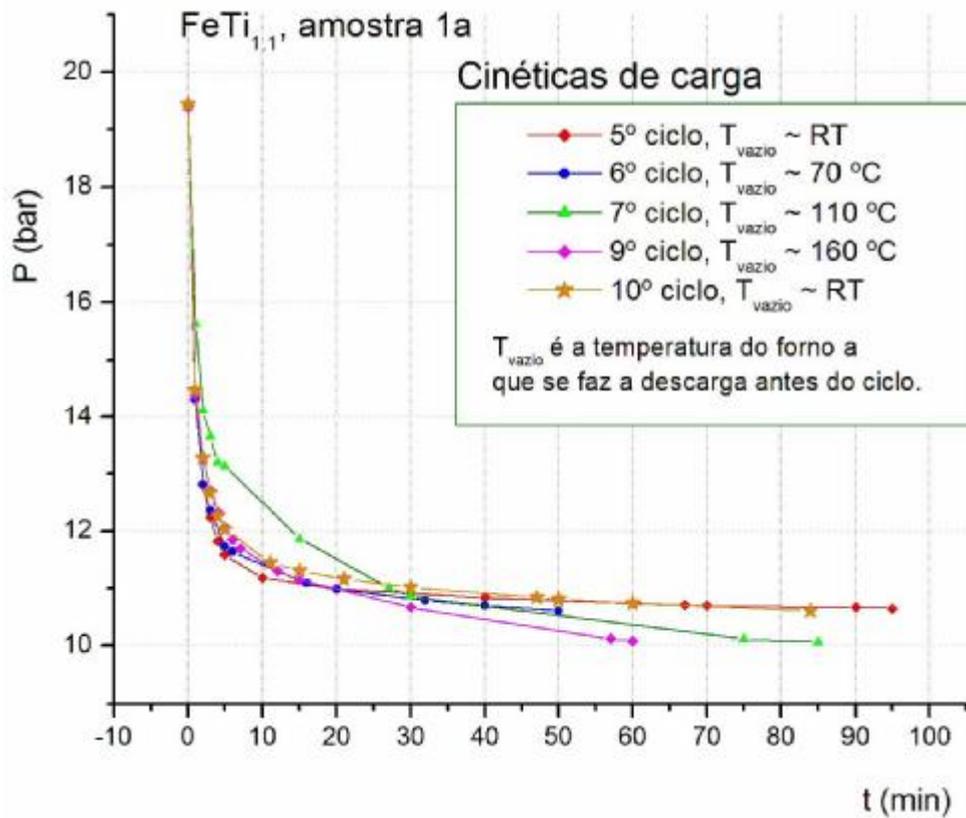


Fig 7.20 – cinéticas de carga em vários ciclos, em várias condições de temperatura na descarga anterior.

Refiro aqui que apesar de na figura 7.20 estar indicada a pressão inicial de cerca de 19.5 bar e de na figura 7.17 estar indicada a carga com a pressão 90 bar, a figura 7.17 apenas mostra as cinéticas de carga do primeiro degrau de pressões, numa sequência ascendente de carga até perto dos 90 bar. Por exemplo, a sequência de pressões fornecidas à câmara da amostra no 9º ciclo foi a seguinte (os valores indicados são aproximados):

Pressão na Tubagem (bar)	Pressão na Câmara (bar) (após expansão)
51	19.4
	(deixar estabilizar) 10.1
100	43.7
	(deixar estabilizar) 41.4
100	63.6
	(deixar estabilizar) 63.3
100	77.4
	(deixar estabilizar) 77.3
100	86.1
	(deixar estabilizar) 85.7
	FIM

É interessante notar que apesar da linha de 10º ciclo ser concordante com a de 5º ciclo na figura 7.20, no entanto a carga total (H/M) conseguida no 10º ciclo chegou aos 1.89, mesmo sem aquecimento prévio, mas ainda assim inferior à carga do 9º ciclo, 1.99. Torna-se evidente que para se conseguir uma recuperação de capacidade de carga é necessário aquecer este composto, e pelo menos até este ponto, a amostra é sensível à sua história passada.

Após o 10º ciclo, retirou-se a amostra do sistema de alta pressão e verificou-se a presença de pó muito fino que se depositou na base do tubo de quartzo, deixando os grãos maiores por cima, na figura 5.4 pode-se ver parte desse pormenor. Estes grãos maiores desfizeram-se muito facilmente no mesmo pó fino por esmagamento suave numa base dura. A literatura refere-se a este resultado, a característica quebradiça das amostras após alguns ciclos de hidrogenação, [12] e [14].

O passo seguinte foi introduzir a segunda parte do composto de $\text{FeTi}_{1.1}\text{H}_x$, a amostra 1b, e em vez de a submeter a uma pressão alta logo à partida como se fez para a amostra 1a, optou-se por ir subindo a pressão aplicada na câmara para tentar descortinar a que pressão aproximada se iniciaria a activação. O resultado é mostrado na figura 7.21, onde a curva a azul é a evolução temporal da primeira carga que se inicia com cerca de 5 bar sobre a amostra.

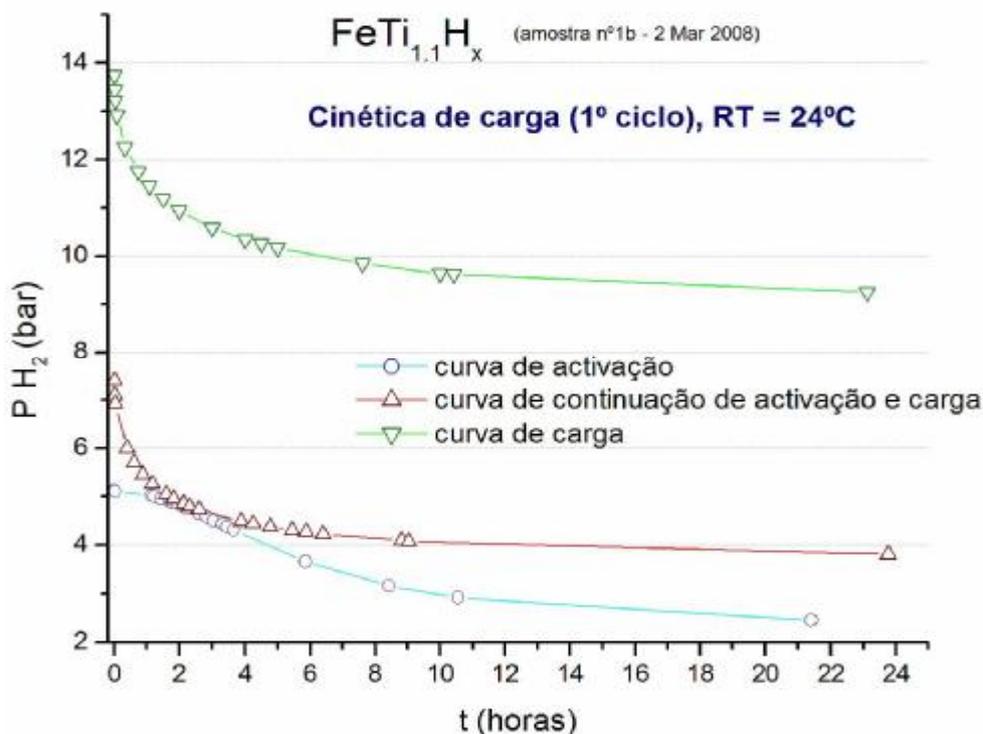


Fig 7.21 – gráfico das cinéticas de carga de primeiro ciclo para a amostra 1b,

Os primeiros minutos não mostraram nenhuma alteração significativa no valor da pressão, e ao fim de uma hora retomou-se a observação, e os valores de pressão já estavam lentamente em descida, e excluindo a possibilidade de alguma fuga no sistema, teria que ser a activação da liga metálica. As restantes curvas, a vermelho e a verde,

representam degraus superiores de pressão, onde em cada caso se vê o comportamento temporal da variação de pressão na amostra, a continuação da activação e consequente carga. Embora a figura 7.21 só mostre a subida de pressão até aos 14 bar, a sequência completa foi até aos 70 bar, aproximadamente. De notar que as curvas de pressão superior, a vermelho e verde na figura 7.21, já indicam uma entrada mais rápida de hidrogénio no metal, nas horas iniciais, em relação à curva de iniciação da activação, a azul.

Se tomarmos, por exemplo, o ultimo ponto da linha a vermelho, quando $t = 24$ horas e $P = 3.75$ bar, este ponto corresponde a uma concentração $H/M \sim 1.0$, por cálculos na folha Excel. Mas na isotérmica de 4º ciclo da *amostra 1a*, figura 7.18, que é exactamente o mesmo material desta amostra, para esta pressão temos $H/M \sim 0.66$, e cujo valor máximo ascendeu a 1.75. O valor máximo de H/M na *amostra 1a* foi de 2.04 aquando da activação, primeiro ciclo, a 90 bar, como já referido atrás. Para esta *amostra 1b*, nesta carga/activação de 1º ciclo, o valor máximo de concentração obtida é de 2.16, conseguido com os vários degraus de pressões até 70 bar. A partir deste valor de pressão a amostra não absorve mais.

Tal como se fez com a *amostra 1a*, na anterior figura 7.17, na figura 7.22 mostra-se no mesmo gráfico a linha de activação de 1º ciclo, a azul, e duas linhas de cinética de carga correspondentes ao 3º e 7º ciclos.

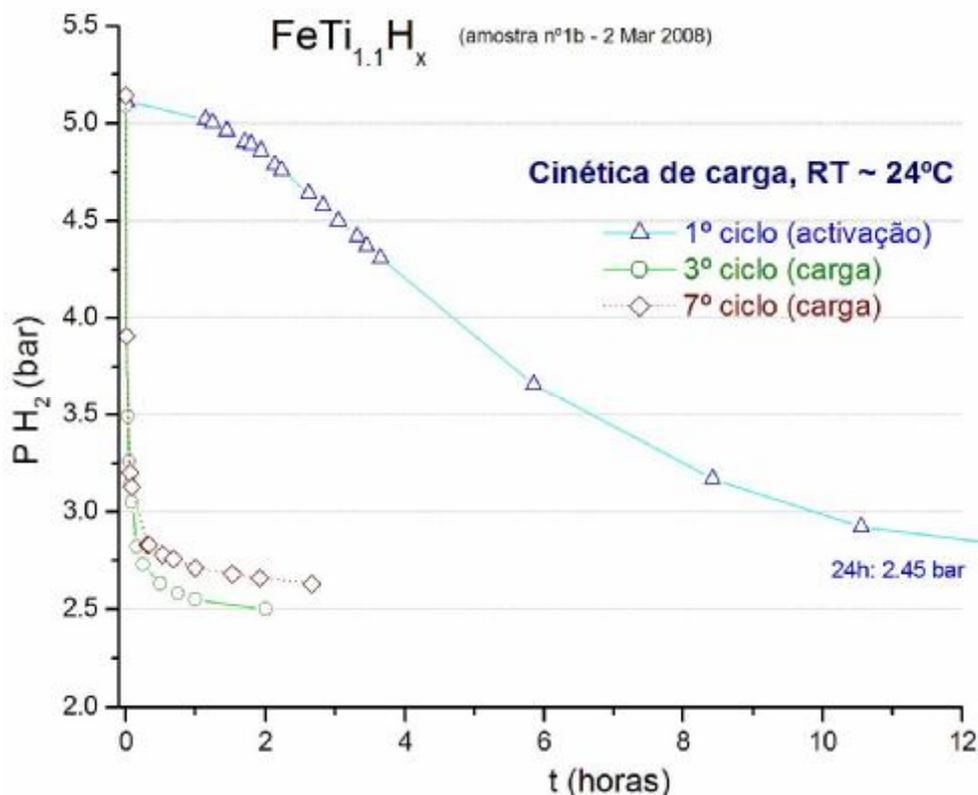


Fig 7.22 – gráfico das cinéticas de carga de alguns ciclos da *amostra 1b*, à temperatura ambiente de aproximadamente 24°C. Para que se possa mostrar os pormenores das cinéticas de 3º e 7º ciclos, a escala de tempo vai apenas até 12 horas ao invés das 24 horas mostradas na figura 7.21. A pressão de equilíbrio da linha a azul é 2.45 bar, ao fim de 21.5 horas, para este degrau de pressão.

Ao contrário do que se passou com a primeira metade da amostra, a carga de terceiro ciclo desta amostra absorveu a mesma quantidade de hidrogénio na mesma variação de pressão, aproximadamente, do que no primeiro ciclo. E pelo que se vê nas figuras de 7.17 até 7.22, as curvas de carga, cinéticas, para os ciclos seguintes ao primeiro são bastante mais rápidas que as curvas de carga de 1º ciclo, na ordem de alguns minutos contra algumas horas para o 1º ciclo.

A figura 7.23 mostra algumas cinéticas de carga da amostra 1, um comparativo entre as duas partes do mesmo composto. O degrau de pressão nos ciclos apresentados é de cerca de 19 bar e como se pode ver, o comportamento das cinéticas de carga é equivalente ao longo dos ciclos acima do primeiro, em que se efectivou o processo básico de activação. Nota-se no entanto algumas pequenas variações nestes ciclos, por exemplo a curva de 4º ciclo da amostra 1b, a verde.

A amostra 1a foi aquecida em alguns ciclos, como referido anteriormente, mas a amostra 1b foi sempre tratada à temperatura ambiente, e mais, na amostra 1a fez-se sempre vazio dinâmico entre cada ciclo, e em toda a experiência da amostra 1b, excepto na transição do 1º para o 2º ciclo, manteve-se sempre o hidrogénio residual na amostra, não se usou o vazio. Na transição do 1º para o 2º ciclo abriu-se a válvula de vazio durante cerca de 22 horas, e assim perdeu-se a contabilidade do número total de moles de hidrogénio presentes no sistema.

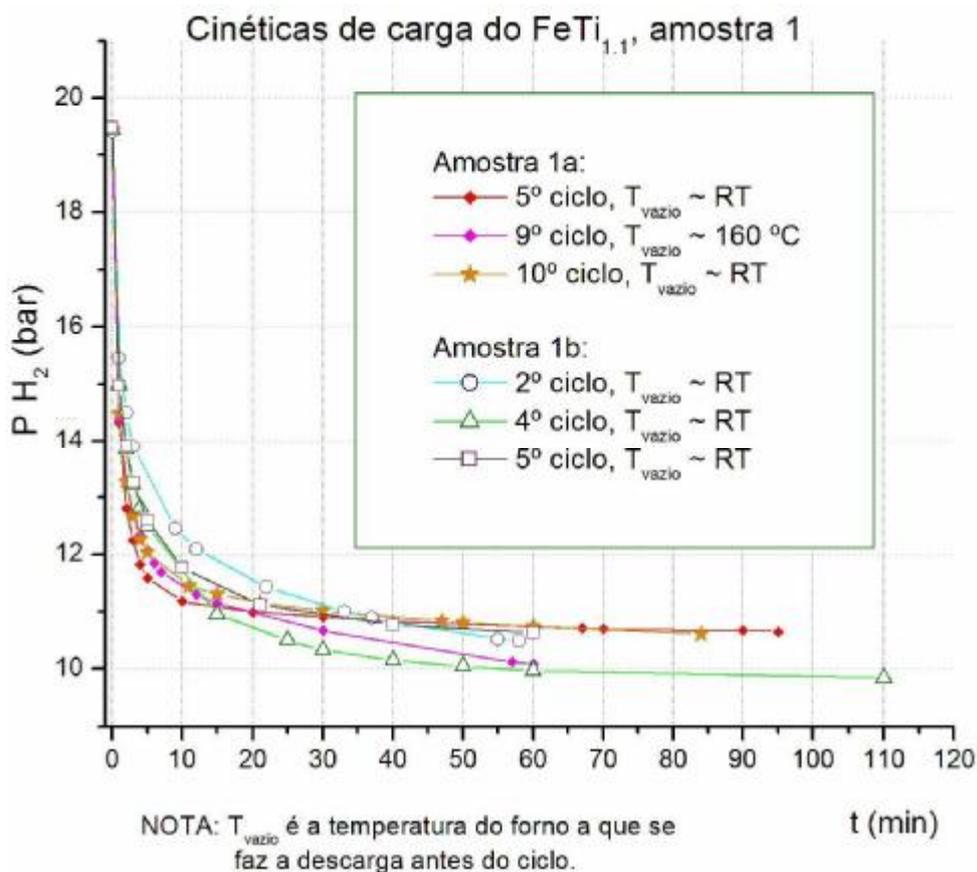


Fig 7.23 – comparativo entre algumas cinéticas de carga, de ambas as amostras 1a e 1b. Na amostra 1b não foi usado aquecimento. As cinéticas que não estão representadas foram efectuadas a outros valores de pressão inicial, mas o comportamento é equivalente.

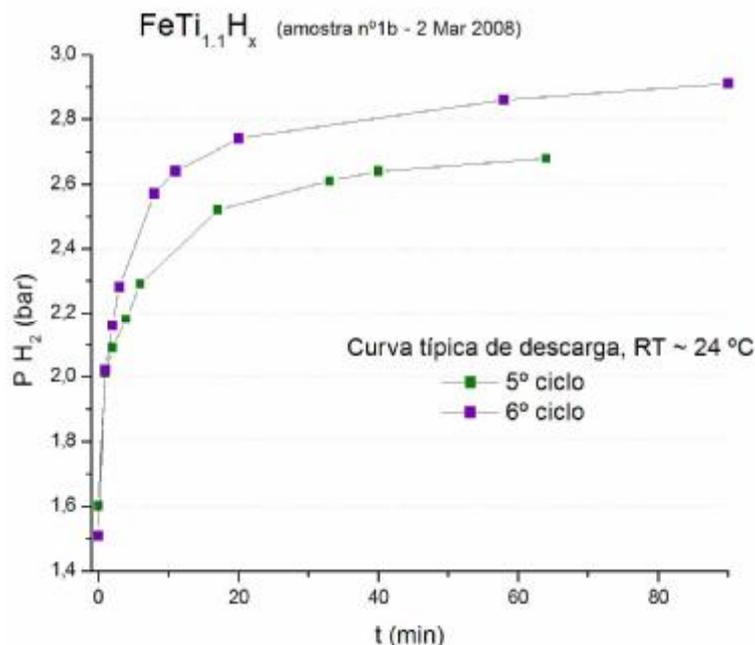


Fig 7.24 – gráfico típico das cinéticas de descarga, para uma determinada pressão. As cinéticas de descarga para as outras pressões são equivalentes. Tal como na carga, a amostra quase atinge o equilíbrio de pressões em cerca de 20 minutos, uma velocidade rápida, seguida de uma velocidade lenta assintótica em direcção ao equilíbrio.

A figura 7.24 mostra duas cinéticas de descarga típicas para esta amostra, para um determinado valor de pressão de equilíbrio na câmara antes de libertar este hidrogénio para a tubagem, entretanto em vazio, portanto uma expansão da câmara para a tubagem, ver figura 3.2, capítulo 3. Se o tempo de carga é de cerca de 20 minutos, figura 7.23, o tempo de descarga é praticamente o mesmo valor.

No gráfico da figura 7.25 pretendeu-se dar a ideia da evolução das quantidades máxima e mínima de hidrogénio contido na amostra ao longo dos ciclos de carga e descarga, ou seja, a variação da ‘largura do ciclo’, representando os extremos pelos círculos a lilás, e as linhas tracejadas a azul, representam a ligação entre ciclos. Está indicado o início e o fim da sequência, o máximo do 2º ciclo e o máximo do 8º ciclo, respectivamente. A variação de 1º ciclo está indicada à parte, e não ligada aos restantes ciclos.

Tendo estes aspectos uma importância crucial para a aplicação de qualquer material na armazenagem de hidrogénio, é necessário nestas experiências controlar o mais possível em todas as ocasiões a contabilidade do número de moles de hidrogénio presentes no sistema (câmara + hidreto + tubagem). Na tentativa de corrigir a situação relatada atrás de abertura da válvula de vazio no fim do primeiro ciclo, e atendendo que a amostra esteve em vazio dinâmico durante cerca de 22 horas, é razoável partir do princípio que ao fim deste tempo a amostra retirou todo o hidrogénio acumulado na carga de 1º ciclo. A base para este pressuposto está na figura 7.24, pois apesar de estarem representadas descargas para o vazio em tubagem fechada, vazio estático, vemos que a amostra tem tendência a libertar rapidamente a quase totalidade do

hidrogénio de acordo com a pressão de equilíbrio exterior, vazio dinâmico neste caso, que se mantém por um longo período. Por outro lado, e atendendo aos dados recolhidos nas experiências de hidrogenação ao longo dos vários ciclos para esta amostra, verificamos que em vazio estático por muitas horas, a quantidade de hidrogénio libertada é apreciável. Assim, com este pressuposto, é como se iniciássemos a carga de uma amostra já activada mas sem hidrogénio no seu interior.

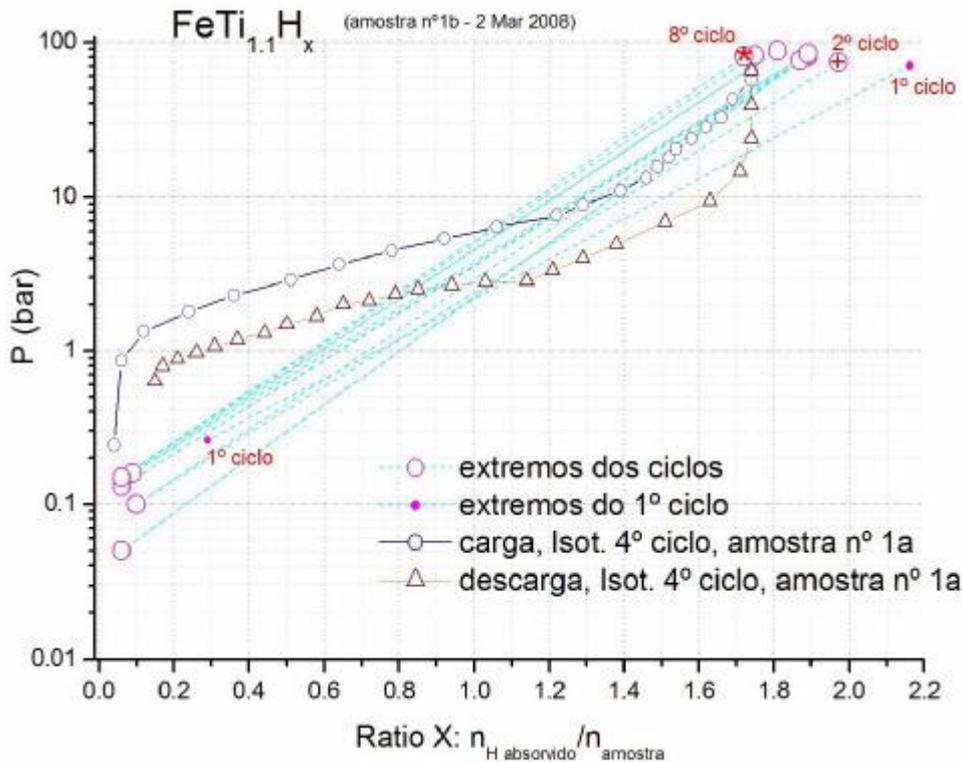


Fig 7.25 – gráfico das posições extremas de carga e descarga, à temperatura ambiente, ao longo dos vários ciclos, desde a carga total de 2º ciclo (círculo marcado com '+') até ao 8º ciclo (círculo marcado com '*'). A variação de 1º ciclo, independente das restantes, está demarcada pelos pequenos círculos a cheio. A explicação é dada no texto explicativo da figura.

Na figura 7.25 o mais importante será a largura na concentração H/M, digamos a faixa útil de utilização do hidreto. Verifica-se que os extremos esquerdos das linhas estão concentrados na mesma zona, mas os extremos direitos, os máximos de carga, aparentam ‘deslocar-se’ sucessivamente para a esquerda à medida que avançamos nas cargas. É de supor ainda que os extremos esquerdos tenderiam a aproximar-se de zero, como referido anteriormente, se o tempo de descarga fosse muito mais longo. Por manifesta falta de tempo para levar a experiência nesta amostra ao longo de mais ciclos, não temos a informação se os extremos superiores se distribuirão naquela zona ou se continuarão a ‘migrar’ para a esquerda, no sentido de menor carga.

7.2.2 $FeTi_{1.1}Al_{0.135}$

Para este composto não dispusemos de tempo para uma separação de amostras, tal como para o $FeTi_{1.1}$, da secção anterior, mas a estratégia de testes foi a mesma seguida para o $FeTi_{1.1}$, *amostra 1b* tentar a activação da amostra à temperatura ambiente, a partir da pressão de 5 bar, seguindo pela sequência de cargas e descargas sem aplicar vazio à amostra. No total fizeram-se 5 ciclos de carga e descarga, apenas, com a isotérmica completa ao 4º ciclo, tal como na amostra anterior. De um modo equivalente, dispõe-se no gráfico da figura 7.26 a linha de activação desta liga metálica, a azul, com uma linha de carga de 3º ciclo, a vermelho. A pressão a que de princípio submetemos a amostra é de 5 bar, e de modo análogo ao mostrado na figura 7.22 do $FeTi_{1.1}$, a linha de carga de 3º ciclo acompanha a mesma variação de pressão, cerca de 2.5 bar. A linha de 2º ciclo não está indicada já que esta tem um primeiro degrau de pressão diferente. Tal como no caso anterior, esta carga de 5 bar, é o primeiro degrau numa sequência de pressões que vai até cerca de 100 bar.

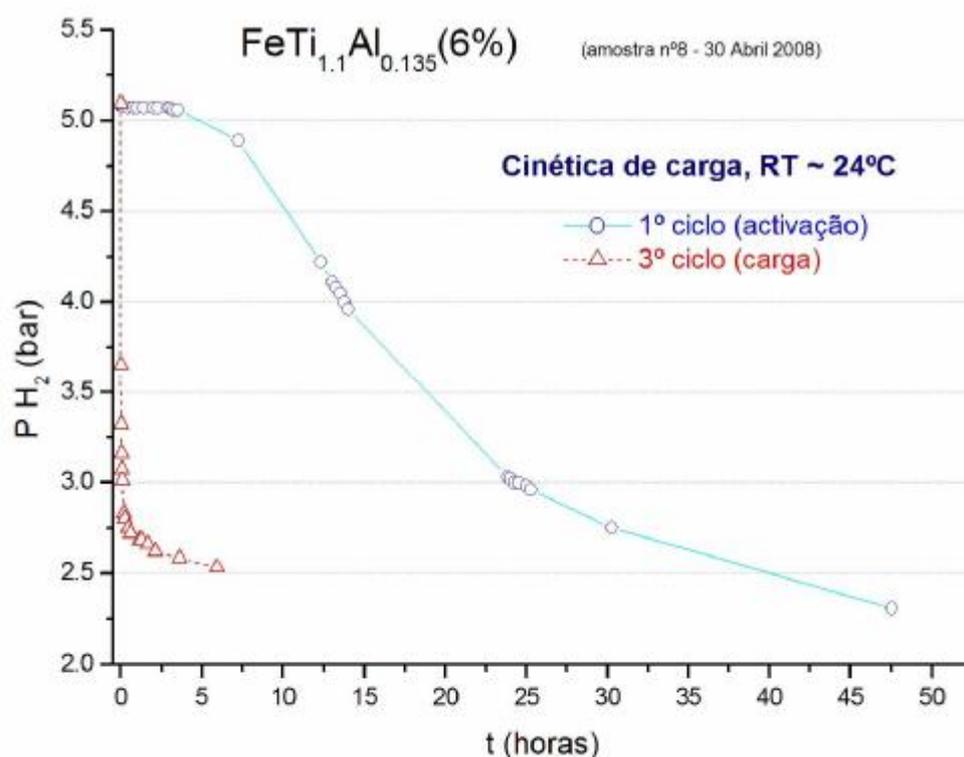


Fig 7.26 – gráfico da curva de activação de 1º ciclo e uma cinética de carga de 3º ciclo, à temperatura ambiente, ~24°C. Tal como na anterior amostra, apenas é mostrado o primeiro degrau de pressão, início a 5 bar, na sequência de carga. O tempo de carga completa de 1º ciclo é superior a três dias, curva azul na figura.

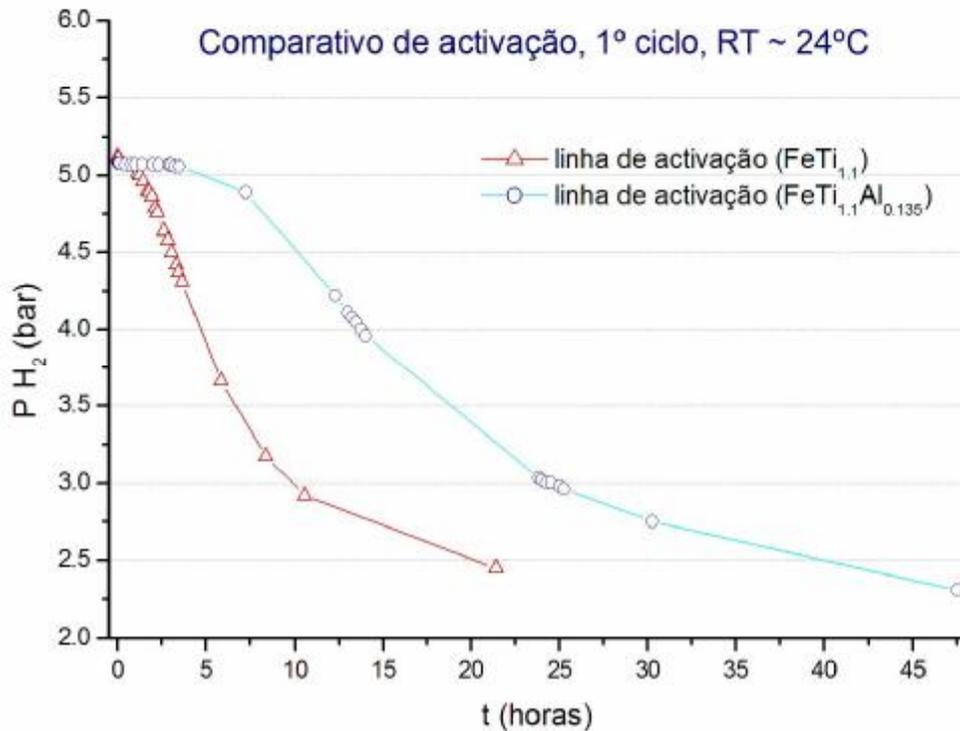
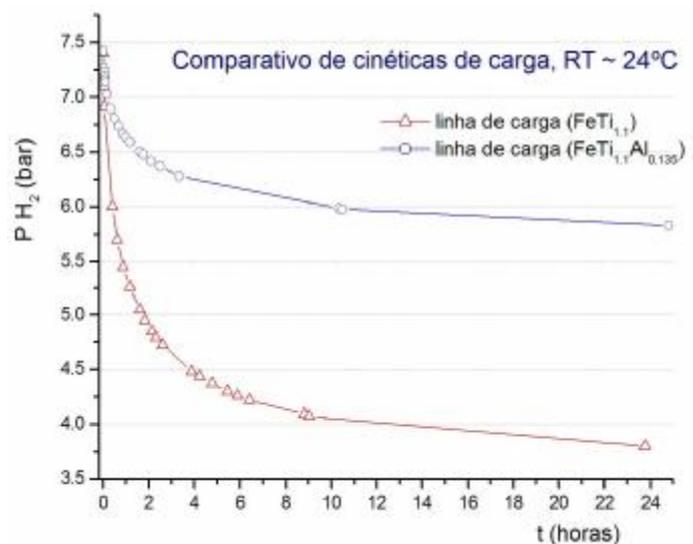


Fig 7.27 – gráfico comparativo das linhas de activação de 1º ciclo entre as amostras 1 e 8, FeTi_{1,1} e FeTi_{1,1}Al_{0,135}, respectivamente.

A figura 7.27 mostra a comparação das curvas de activação do FeTi_{1,1} e do FeTi_{1,1}Al_{0,135}, e imediatamente verifica-se que esta amostra demora muito mais tempo a iniciar a activação, entre 4 a 5 horas e mais de três dias para atingir a carga completa (pressão de equilíbrio), de 1º ciclo, para a pressão de entrada de 5 bar. Também se verifica que a carga total nesta variação de pressão é basicamente a mesma, comparativamente com o FeTi_{1,1}, embora no degrau de pressão seguinte, de 7.5 bar, a variação de pressão da amostra 8 (com Al) é significativamente menor que para a amostra 1 (sem Al), figura 7.28, comportamento que se repete nos restantes ciclos de carga. De notar que as curvas de carga de 1º ciclo, para degraus de pressão superiores, tais como mostrado na figura 7.28, têm uma velocidade de carga muito inferior às curvas de carga dos ciclos seguintes, horas versus minutos, figura 7.29.

Fig 7.28 – gráfico comparativo das linhas de activação de 1º ciclo entre as amostras 1 e 8, FeTi_{1,1} e FeTi_{1,1}Al_{0,135}, respectivamente, para a pressão de entrada de ~7.5 bar, o degrau de pressão seguinte aos 5 bar.



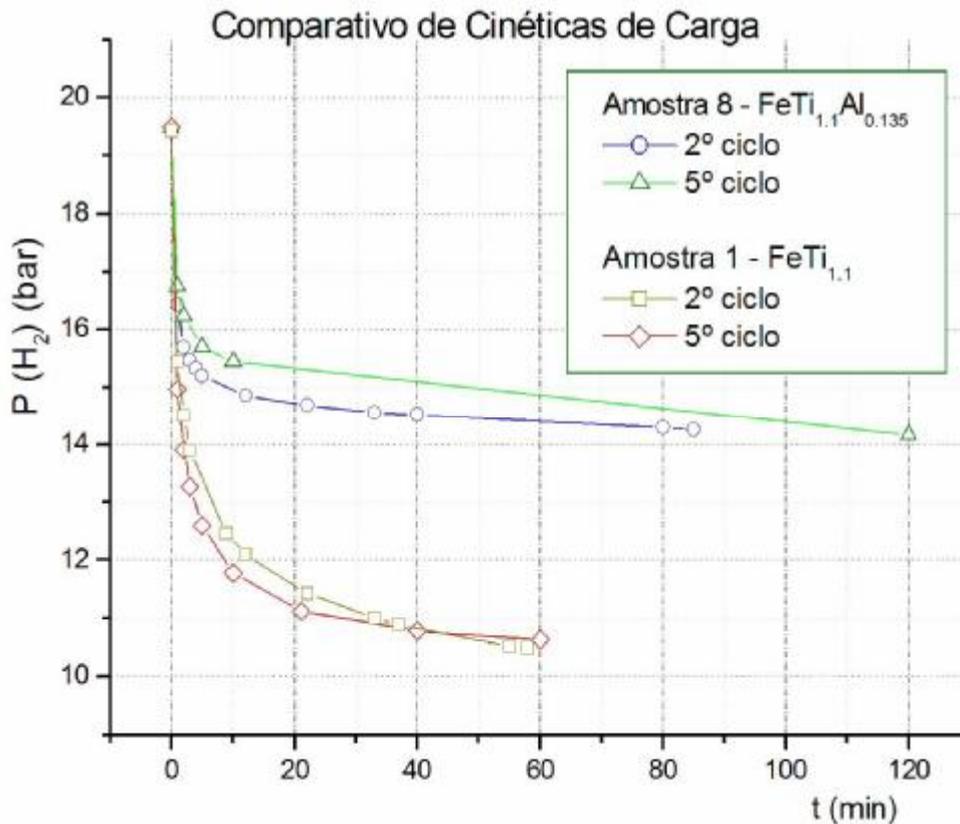


Fig 7.29 – comparativo entre duas cinéticas de carga, de 2º e de 5º ciclos, do FeTi_{1,1}Al_{0,135} e do FeTi_{1,1}, amostra 1b.

Para cada degrau de pressão inicial, a pressão de equilíbrio é atingida em cerca de 20 minutos, como na amostra 1, tal como se pode ver pelas cinéticas de carga nas figuras 7.26 (3º ciclo) e 7.29 (2º e 5º ciclos). Nesta última figura mostra-se também duas cinéticas de carga do FeTi_{1,1}, amostra 1b, nos mesmos ciclos, para comparação da quantidade de hidrogénio absorvida. Para o FeTi_{1,1}Al_{0,135}, a variação de pressão observada na figura 7.29 corresponde a uma entrada inicial de hidrogénio na amostra de cerca de H/M ~0.90, enquanto para o FeTi_{1,1}, a variação de pressão corresponde a H/M ~1.43, e repito que se trata do primeiro degrau de pressões na sequência até às altas pressões, ~80 bar. É neste primeiro degrau de pressões que a absorção é maior e para clarificar esta ideia, no quadro seguinte mostro a sequência de pressões fornecidas à câmara da amostra no, por exemplo, 5º ciclo (valores aproximados), e na terceira coluna mostra-se o acréscimo de concentração para cada degrau de pressões:

5º ciclo, FeTi_{1.1}Al_{0.135}

Pressão na Tubagem (bar)	Pressão na Câmara (bar) (após expansão)	Acréscimo de Concentração
50	19.4 (deixar estabilizar) 14.0	0.90
100	46.4 (deixar estabilizar) 45.0	0.17
100	66.3 (deixar estabilizar) 65.7	0.01
100	79.3 (deixar estabilizar) 78.6, FIM	0.00

A figura 7.30 mostra a isotérmica de carga e descarga de 4º ciclo, e neste gráfico manteve-se as mesmas escalas que a isotérmica do FeTi_{1.1}, figura 7.18, para efeitos de uma comparação mais fácil. À primeira vista, das características da isotérmica, temos uma capacidade de carga aproximadamente H/M ~1.15. A fase mista, $\alpha + \beta$, tem declives pronunciados e de tal modo que é difícil discernir onde está a transição da fase α para a fase $\alpha + \beta$. A transição para a fase β é bem definida, por volta de H/M ~1.1, o mesmo sucedendo na descarga.

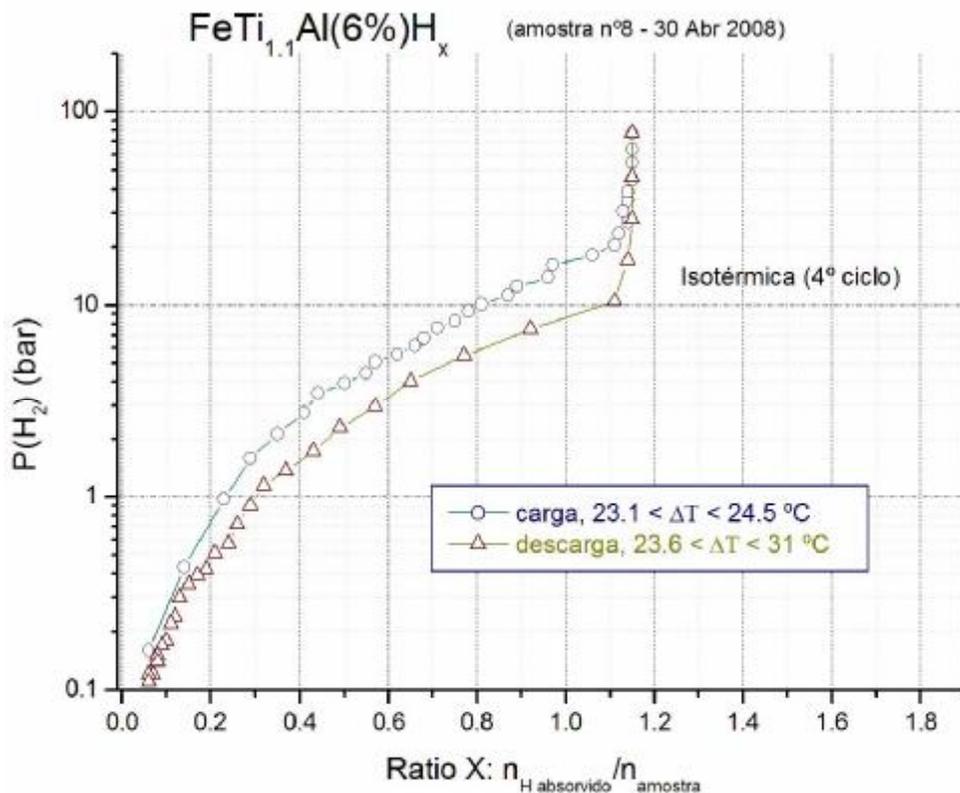


Fig 7.30 – isotérmicas de carga e descarga de 4º ciclo para o FeTi_{1.1}Al_{0.135}, num gráfico semi-logarítmico. De imediato note-se a menor capacidade de carga, a menor histerese e o maior declive das curvas deste gráfico em comparação com o da figura 7.18.

Lee e Perng, no seu artigo, [12], estudaram a hidrogenação de uma liga equivalente a esta aqui tratada, $\text{TiFe}_{1-x}\text{Al}_x$ (com $x = 0.025, 0.05$ e 0.1), e constataram, além de outras características, que a inclusão de Al na liga inibe a formação da fase γ , que acabamos por verificar também. No capítulo 8, nas discussões dos resultados voltarei a estes resultados.

A figura 7.31 mostra a evolução dos extremos dos ciclos, os máximos e mínimos de H/M contabilizados ao longo dos cinco ciclos completados, da mesma maneira que se fez na figura 7.25, para o $\text{FeTi}_{1.1}$. Os extremos dos ciclos estão representados pelos círculos a lilás, e as linhas tracejadas a azul, representam a ligação entre ciclos. Está indicado o início e o fim da sequência, o máximo do 1º ciclo e o mínimo do 5º ciclo, respectivamente. Os extremos superiores dos ciclos também aparentam desviar-se sucessivamente no sentido das menores cargas, do mesmo modo que acontecia para o $\text{FeTi}_{1.1}$, figura 7.25. Nesta amostra, os extremos inferiores também têm o mesmo comportamento, desviam-se sucessivamente na direção do zero.

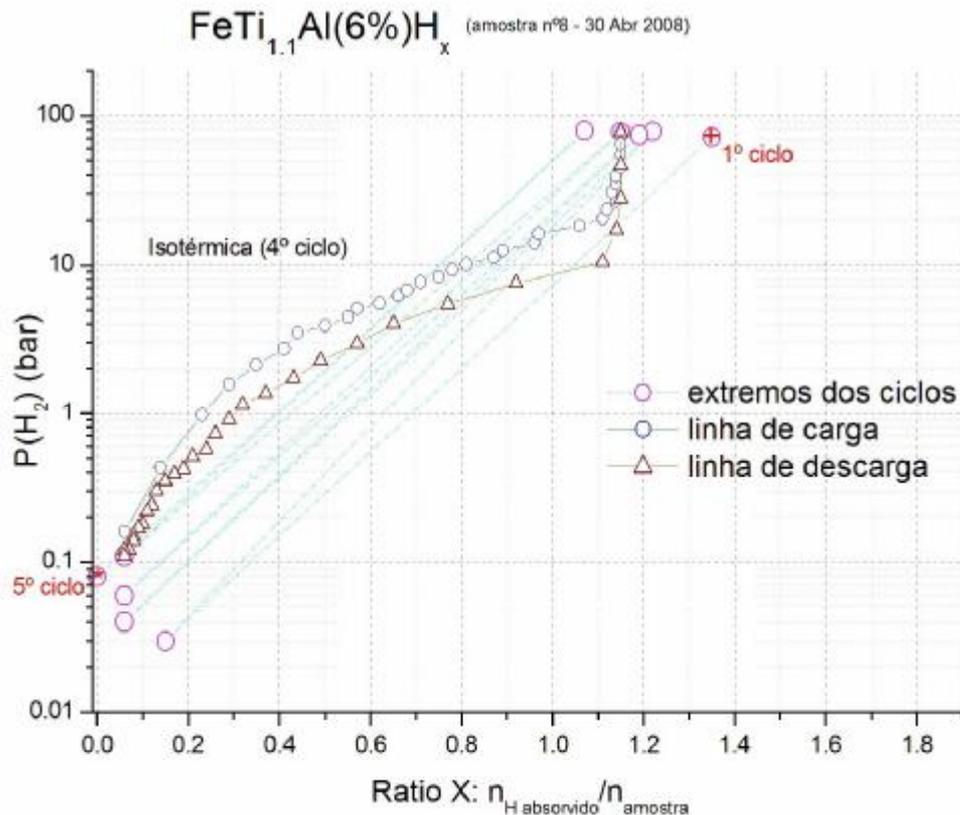


Fig 7.31 – gráfico das posições extremas de carga e descarga, à temperatura ambiente, ao longo dos vários ciclos, desde a carga máxima de 1º ciclo (círculo marcado com '+') até à carga mínima de 5º ciclo (círculo marcado com '*').

Verificou-se ainda que os sucessivos processos de descarga deste composto foram muito lentos, principalmente quando a pressão na câmara baixou dos 0.5 bar, onde foram necessários muitos passos de descarga da câmara para a tubagem para trazer

o valor de pressão até um ponto em que poderíamos dizer que a amostra já não liberta hidrogénio. De facto, repare-se na figura 7.30 que os pontos de descarga abaixo de 1 bar estão cada vez mais juntos, na prática isto era reflexo da amostra a libertar cada vez menos hidrogénio, de forma assintótica.

7.3 Referências Bibliográficas

- [1] Dwight, Trans. Am. Inst. Min. Eng., 215 283 (1959);
- [2] P. Villars & L. D. Calvert, “*Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*”;
- [3] J. L. C. Daams, P. Villars & J. H. N. van Vucht, “*Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases*”;
- [4] E. W. Nuffield, *X-ray diffraction methods*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966;
- [5] Gérard Maeder, *X-Ray Diffraction and Stress Measurement*, Chemica Scripta, 1986, **26A**;
- [6] Pereira Silva P. S., *Atropisomerismo em Compostos de Difenilguanidina: Estudo Estrutural por Difrração de Raios-X*, Dissertação de mestrado em Física Tecnológica, Departamento de Física da universidade de Coimbra, 1999;
- [7] Andreas Züttel, Andreas Borgschulte and Louis Schlapbach, “*Hydrogen as a Future Energy Carrier*”, Wiley-VCH, 2008;
- [8] James E. Kloeppel, “*A New Hydrogen Economy?*”, Georgia Tech, Alumni Magazine online - Vol. 67, No. 2, Fall 1991;
- [9] I. Saita, M. Sato, H. Uesugi and T. Akiyama, “*Hydriding combustion synthesis of TiFe*”, Journal of Alloys and Compounds 446–447 (2007) 195–199;
- [10] Xinhua Wang, Rugan Chen, Changpin Chen, Qidong Wang, “*Hydrogen storage properties of $Ti_xFe + y$ wt.% La and its use in metal hydride hydrogen compressor*”, Journal of Alloys and Compounds 425 (2006) 291–295;
- [11] V. D. Dobrovolskii, S. N. Endrzhhevskaya, A. K. Sinel’nikhenko and V. V. Skorokhod, “*Thermal activation of hydride-forming alloys based on TiFe intermetallic compound*”, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 36, Nos 9-10, 1997;
- [12] S. M. Lee and T. P. Perng, “*Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of $TiFe_{1-x}M_x$ ($M = Ni, Co, Al$) alloys*”, Journal of Alloys and Compounds 291 (1999) 254–261;
- [13] Andreas Züttel, “*Hydrogen Storage: Potentials and Limitations*”, Invited Lecture at International Workshop, **Advances on Fuel Cells and the Hydrogen Economy**, EDEN 2008.
- [14] G. Alefeld and J. Völkl (ed.), “*Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals II*”, Vol 29, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1978;

CAPITULO 8

Discussão de resultados e conclusões

Neste capítulo discutiremos os resultados experimentais, o comportamento das amostras às sucessivas hidrogenações, apesar de estas terem sido limitadas em quantidade, por imposição de calendário. Discutiremos o comportamento cinético e de equilíbrio de cada amostra e as diferenças correlacionadas com a composição, ou a sua história e metodologia. Terminaremos com considerações sobre a aplicabilidade para a armazenagem de hidrogénio, que é o grande objectivo do trabalho.

8.1 Discussão de resultados

8.1.1 LaNi₅

Tal como referido no capítulo 6, as experiências efectuadas no âmbito deste trabalho nos compostos inter-metálicos LaNi₅ e LaNi₅Hf_{0,1} foram muito importantes quer para assentar a metodologia de trabalho quanto aos procedimentos descritos no capítulo 3, quer para afinar os algoritmos de interpretação dos dados, descritos na secção 4.5, e ainda para nos apercebermos dos problemas inerentes à técnica volumétrica, descrita na secção 4.4 e capítulo 3, na descrição do princípio de funcionamento do aparelho Sievert, e não menos importante, também para ganhar sensibilidade a todo o aparato experimental e literatura associada ao tema. Assim, os primeiros resultados obtidos para este composto, as cinéticas de carga e descarga confirmam absorções muito rápidas, da ordem de 2 minutos para a carga completa [1], como se pode ver na figura 6.2, para os três primeiros ciclos. As cinéticas de descarga são ligeiramente mais demoradas, à volta de 10 minutos, figura 6.3. Na figura 6.4, nas curvas das isotérmicas de carga e descarga para estas duas amostras, ficou evidente a pequena histerese, o patamar largo e praticamente horizontal, indicadores de uma grande quantidade de hidrogénio armazenado [1-4], onde a estequiometria máxima observada foi para o hidreto LaNi₅H_{6,2}, a pressões relativamente baixas. A concentração de 6.2 de hidrogénio nesta amostra equivale a uma densidade relativa de massa de cerca de 1.4 wt%, Wiswall em [1] refere um valor de 1.37 wt%, e nos vários arquivos dos laboratórios Sandia, referência [5], encontram-se várias entradas onde a densidade relativa do hidrogénio no composto intermetálico do LaNi₅ apresentam valores à volta de 1.4 wt% para as hidrogenações à temperatura ambiente e pressões equivalentes.

8.1.2 Qualidade das amostras de FeTi, análise da difracção de raios-X

A análise de difracção de raios-X realizada na amostra de FeTi em pastilha e em pó mostrou-nos a necessidade de realizar os difractogramas de pó nas amostras de

estudo, o $\text{FeTi}_{1.1}$ (amostra 1) e o $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$ (amostra 8), ao invés de fazer a análise nas superfícies polidas das pastilhas, pois os difractogramas mostraram a presença de tensões residuais no material ‘bulk’, o que resultava na deformação e deslocamento lateral dos picos, ver capítulo 7, secção 7.1.2. O difractograma de pó do FeTi confirmou os resultados da literatura quanto às dimensões da célula unitária.

A comparação dos difractogramas de pó do FeTi e do $\text{FeTi}_{1.1}$ mostra um deslocamento lateral no sentido dos menores ângulos, sugestivo de um alargamento da rede devido à inclusão do excesso de Ti à fórmula estequiométrica do FeTi. Este excesso corresponde a um átomo de Ti por cada 10 células unitárias do bloco FeTi, logo é de esperar que a deformação da rede altere ligeiramente a rede cúbica (de corpo centrado). O resultado da indexação para o difractograma do $\text{FeTi}_{1.1}$, secção 7.1.2.1, resultou numa única solução, uma rede tetragonal, aproximadamente cúbica, com parâmetros de rede $a=b=2.98438(61) \text{ \AA}$ e $c=2.97813(00) \text{ \AA}$, cujo volume da célula unitária é de 26.52 \AA^3 , um aumento relativo de cerca de 0.6% em relação ao volume da rede ccc do FeTi, 26.36 \AA^3 .

Para o $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$, a comparação dos difractogramas de pó deste composto em relação ao do $\text{FeTi}_{1.1}$ também mostra o mesmo tipo de deslocamento lateral dos picos no sentido dos menores ângulos, também sugestivo do mesmo tipo de alargamento da rede devido à adição de uma pequena quantidade de Al (6% em termos atómicos) à fórmula estequiométrica do $\text{FeTi}_{1.1}$. O seu difractograma de pó mostra ainda deformações na forma de todos os picos, diferentes das deformações originadas pelas tensões residuais referidas atrás para as pastilhas, como se observa nas figuras de 7.13 a 7.15, onde se mostra em pormenor os picos deformados e os ajustes conseguidos considerando duas componentes não deformadas de intensidades diferentes. Os 7 diferentes picos (ver difractograma na figura 7.12) estão separados nas suas componentes principal + secundário na tabela VII.4, onde classifiquei de principal o mais intenso e o secundário o menos intenso. O pico na posição $2\theta = 126.3235$ (graus) tem uma intensidade muito pequena de modo que não me foi possível separá-lo do mesmo modo que os restantes.

Lee e Perng [6], no seu estudo da hidrogenação de uma liga equivalente a esta aqui tratada, $\text{TiFe}_{1-x}\text{Al}_x$ (com $x = 0.025, 0.05$ e 0.1), referem também que a sua análise de raios-X mostra um desvio progressivo dos picos no sentido dos menores ângulos à medida que a concentração de Al aumenta, e referem: “... *this implies that aluminium atoms have been completely dissolved in the TiFe phase and the lattice parameter is slightly increased.*” No mesmo artigo está uma figura de XRD, para $x = 0.1$ (a concentração de Al), onde mostram apenas os 2 primeiros picos, de forma simétrica, não deformada, cujas posições coincidem aproximadamente com as do nosso difractograma. O parâmetro de rede cúbica que encontraram foi de 2.997 \AA , cujo volume é 26.92 \AA^3 . Da indexação realizada sobre o nosso difractograma do $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$ obtivemos vários resultados com número de mérito razoável, secção 7.1.2.3, consoante 3 abordagens referidas na secção:

1 - Da análise considerando num único conjunto todas as componentes separadas de picos do difractograma, figura 7.10, indicados na tabela VII.4, obtemos duas soluções ortorrômbicas:

- a) A primeira com parâmetros de rede $a=4.23899(127) \text{ \AA}$, $b=3.33433(220) \text{ \AA}$ e $c=3.37617(104) \text{ \AA}$, com volume da célula unitária de 47.72 \AA^3 , corresponde a um aumento relativo de cerca de 79.9% em relação ao volume da célula unitária do $\text{FeTi}_{1.1}$;
- b) A segunda com parâmetros de rede $a=4.22490(168) \text{ \AA}$, $b=3.70460(465) \text{ \AA}$ e $c=2.58655(312) \text{ \AA}$, com um volume de 40.48 \AA^3 , corresponde a um aumento relativo de cerca de 52.6%;

2 - a análise aos picos principais do difractograma, os mais intensos, dá-nos uma solução tetragonal e uma solução ortorrômbica:

- a) Para a solução tetragonal, com parâmetros de rede $a=b=2.99062(64) \text{ \AA}$ e $c=2.98438(184) \text{ \AA}$, com volume de 26.69 \AA^3 , corresponde a um aumento relativo de cerca de 0.6% em relação ao volume da célula unitária do $\text{FeTi}_{1.1}$; na verdade trata-se de uma solução praticamente cúbica;
- b) Para a solução ortorrômbica, com parâmetros de rede $a=3.65146(431) \text{ \AA}$, $b=2.83534(96) \text{ \AA}$ e $c=2.59132(89) \text{ \AA}$, com volume de 26.83 \AA^3 , corresponde a um aumento relativo de cerca de 1.2%;

3 - a análise aos picos secundários do difractograma, referidos na secção 7.1.2.3 após o quadro VII.4, dá-nos uma solução tetragonal, uma solução hexagonal e uma ortorrômbica:

- a) A solução tetragonal com parâmetros de rede $a=b=4.75112(148) \text{ \AA}$ e $c=4.26747(80) \text{ \AA}$, com volume de 96.33 \AA^3 , corresponde a um aumento relativo de cerca de 263.2% em relação ao volume da célula unitária do $\text{FeTi}_{1.1}$;
- b) A solução hexagonal com parâmetros de rede $a=b=4.26390(93) \text{ \AA}$ e $c=2.59156(65) \text{ \AA}$, com volume de 40.80 \AA^3 , corresponde a um aumento relativo de cerca de 53.8%;
- c) A solução ortorrômbica com parâmetros de rede $a=3.02109(209) \text{ \AA}$, $b=3.00602(142) \text{ \AA}$ e $c=2.95237(466) \text{ \AA}$, com volume de 26.81 \AA^3 , corresponde a um aumento relativo de cerca de 1.1%;

As soluções referentes à primeira abordagem, ponto 1, têm variações relativas de volume demasiado grandes para a pequena percentagem de Al (6%) que se adicionou ao $\text{FeTi}_{1.1}$, apesar das figuras de mérito (o índice de confiança no resultado) associadas serem razoáveis, 10.6 e 11.2, respectivamente. Usando as dimensões encontradas por Lee e Perng para a sua amostra, cujo volume correspondente é o indicado atrás, 26.92 \AA^3 , este representa uma variação relativa de cerca de 1.5%, portanto longe dos valores para esta solução.

As soluções que correspondem à rede tetragonal e à rede hexagonal, na análise dos picos secundários do ponto 3, não são fiáveis devido novamente às enormes variações relativas de volume, apesar de terem tido números de mérito elevados, 16.2 e 46.7 respectivamente, ver a parte final da secção 7.1.2.3, no capítulo 7.

A duplicidade dos picos no difractograma da amostra $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$, isto é a deformação discutida nos parágrafos anteriores, sugere então a existência de duas fases separadas, correspondentes a duas redes cristalinas ortorrômbicas com os volumes respectivos de 26.83 e 26.81 Å^3 . No entanto, Lee e Perng [6], referem que o seu composto $\text{TiFe}_{1-x}\text{Al}_x$, é unifásico, mantendo uma estrutura cúbica onde os átomos de Al substituem os átomos de Fe em intervalos regulares na rede, admitindo claro que se trata de um preenchimento ideal dado que na realidade “... *the distribution of Al atoms in the lattice should be more at random.*”

Sendo assim, podemos pensar que a estrutura cristalina para a nossa amostra do $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$ é uma de duas possibilidades:

- hipótese A, temos uma rede tetragonal do tipo definida no ponto 2.a) para a fase maioritária e a rede ortorrômbica que justifica as assimetrias no difractograma e definida por 3.c);
- hipótese B, uma rede ortorrômbica do tipo definida no ponto 2.b) para a fase maioritária e a segunda rede ortorrômbica definida na mesma por 3.c).

Os resultados da microsonda electrónica para esta amostra (secção 7.1.1) sugerem uma grande homogeneidade nas áreas verificadas. Seria de esperar que numa amostra homogeneizada o Al se distribua de modo uniforme na rede base do FeTi e daqui a rede cristalina do composto $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$ deveria também ser ccc mas de parâmetro de rede maior, como observaram Lee e Perng. Pode no entanto dar-se o caso de as duas fases não terem aparências suficientemente diferentes na microscopia de electrões para terem texturas diferentes. Perante isto, ponho a hipótese da necessidade de recozimento para esta amostra no sentido de tentar uniformizar a concentração de Al, eliminando assim a duplicidade de picos no difractograma de raios-X.

Do exposto é razoável assumir que a hipótese A é a mais razoável dado que se aproxima mais da estrutura cúbica que Lee e Perng assumiram para a sua amostra e que é esperada para uma diluição aleatória do Al.

8.1.3 Análise da espectroscopia de Mössbauer

Os dados de Mössbauer indicam uma fase paramagnética em ambas as amostras $\text{FeTi}_{1.1}$ (figura 7.16a) e $\text{FeTi}_{1.1}\text{H}_x$ (figura 7.16b), com $x \leq 0.1$, e a ausência da interacção quadropolar eléctrica, característica de assimetrias nas distribuições das cargas que rodeiam os núcleos de ferro. Verifica-se também o mesmo desvio isomérico, IS, e aproximadamente o mesmo valor para FWHM. Bennett L. H. *et al.* [7], referem o mesmo valor de IS para a liga FeTi com uma concentração aproximada de hidrogénio

na liga de $x \leq 0.1$, valor aproximado ao que verificamos nas nossas experiências de carga e descarga no sistema de alta pressão, figura 7.25. Quando no final dos ciclos de descarga, esta é a concentração estimada de hidrogénio que ainda permanece na liga de FeTi_{1.1} à pressão atmosférica. Para estes valores de concentração, o hidrogénio na amostra está na fase α , fase gasosa.

Uma observação atenta ao gráfico, figura 7.16 (b), amostra hidrogenada, mostra que o ajuste à curva experimental não é tão bom quanto o da figura 7.16 (a), pois que a curva de ajuste passa sistematicamente abaixo dos pontos experimentais, aproximadamente no intervalo de velocidades que define o cotovelo à esquerda do pico, para logo de seguida estar sistematicamente acima dos pontos experimentais até à posição do pico. A presença do hidrogénio na vizinhança dos núcleos sonda de ⁵⁷Fe altera a distribuição local de carga electrónica, afectando assim os parâmetros das interacções hiperfinas do núcleo sonda, eventualmente com a presença de uma outra interacção que não se procurou aqui determinar. Este estudo não pretendeu ser exaustivo, ficando apenas demonstrada a sensibilidade da técnica à presença de hidrogénio. Os espectros de Mössbauer confirmam-nos a não existência de outras fases, como por exemplo, não temos Fe segregado.

8.1.4 Hidrogenação das amostras de FeTi+Al

8.1.4.1 Activação

A literatura refere que o composto FeTi tem uma activação difícil em que é necessário um tratamento térmico prévio acima dos 400 °C e alguns ciclos de hidrogenação para activar e melhorar a cinética de carga. A adição de algum Ti ao FeTi permite a activação da amostra à temperatura ambiente [6 e 9], secção 2.1. Verificamos de facto a activação à temperatura ambiente à pressão de dissociação de 5 bar para as amostras estudadas com Ti hiperestequiométrico, figuras 7.21 e 7.22, embora não a tenhamos testado a pressões inferiores, tal como discutido na secção 7.2.

O tempo de início de activação aparenta variar de acordo com a pressão inicial sobre o composto. Na figura 7.17, a *amostra 1a* é submetida a uma pressão inicial de activação de 90 bar, e o tempo de início de activação observado foi de cerca de 15 minutos, figura 7.17. A *amostra 1b* por sua vez é submetida a uma pressão inicial de activação de 5 bar, figura 7.22, e o tempo de início de activação estimado foi de cerca de 1 hora. No entanto, Xinhua *et al.*, em [10], chamando-lhe tempo de incubação, apresentam um gráfico sugestivo de início de activação para o mesmo composto, FeTi_{1.1}, à temperatura ambiente e uma pressão inicial de 60 bar, de cerca de 70 minutos. Seria de esperar um tempo de início de activação menor que os nossos 60 minutos, ou ao invés, seria de esperar para a nossa amostra, um tempo bem superior a 70 minutos, dado que a pressão na nossa pressão, 5 bar, é muito menor. Dos seus dados experimentais, referem que a pureza dos materiais usados foi de 99% para o Ti, 99.5% para o Fe e 99.999% para o hidrogénio gasoso utilizado nas hidrogenações. As nossas

condições experimentais foram iguais para o Fe e para o hidrogénio, mas a pureza do Ti utilizada foi de 99.9%, conforme indicado no início do capítulo 5. Põe-se então a questão, será a menor pureza utilizada no Ti por Xinhua *et al.*, responsável por uma maior dificuldade de activação da sua amostra de FeTi_{1.1}? Relembro que foi referido no capítulo 2, secção 2.1, que ‘o processo de activação para uma amostra pode depender de vários procedimentos... É facilitada por ter o material mais limpo possível, isto é, não oxidado ou não contaminado com impurezas ou outros gases’. Xinhua *et al.* não fazem nenhuma referência às possíveis razões para este tempo de início de activação.

O tempo de incubação de cerca de 1 hora para a pressão inicial de 5 bar, na nossa amostra, comparado com os 15 minutos a 90 bar, é naturalmente devido a que a 90 bar a taxa de dissociação do H₂ em H é muito maior que para uma pressão mais baixa devido à maior densidade gasosa, e daqui a passagem do estado adsorvido para o estado ‘chemisorbed’, descritos na secção 2.1, seja maior logo a absorção e consequente difusão são de modo a ter um tempo de incubação menores. Por outro lado, e mais relevante para a questão em discussão, a *amostra Ib* esteve exposta ao ar atmosférico mais 18 dias que a *amostra Ia*, mostrando a relevância de considerar a eventual contaminação da superfície com óxidos.

A activação da amostra de FeTi_{1.1}Al_{0.135} demorou cerca de 4 a 5 horas a iniciar-se, como já foi referido nos comentários da figura 7.27. Esta amostra após ser partida em bocados pequenos, processo descrito no capítulo 5, esteve em contacto com o ar atmosférico durante cerca de 1 mês, logo é de supor que o grau de contaminação da superfície dos minúsculos grãos seja considerável a ponto de ser responsável pela maior parte da dificuldade de activação. Por outro lado, o declive da curva de activação para esta amostra é menor (cinética mais lenta) que para a amostra sem Al, e o tempo total para a carga no mesmo intervalo de pressão é bastante superior, como se pode ver na figura 7.27, além de que a figura sugere que a carga completa ainda não terá sido alcançada no tempo registado. Este comportamento sugere que há mais em jogo do que a contaminação de superfície, e que tem a ver com a presença de Al, pois este é visto como uma impureza no metal. Lee e Perng [6], que estudaram o efeito da presença do Al na liga FeTi não fazem referência à sua activação, embora concluem acerca dos outros parâmetros, descritos adiante.

8.1.4.2 História das amostras

Como indicado no parágrafo anterior e na secção 7.2, na *amostra Ia* seguimos uma história de hidrogenação diferente da *amostra Ib*, com consequências distintas, que passarei a descrever.

Um dos aspectos da história distinta para as duas partes da amostra, é mostrado na figura 7.17 na secção 7.2, é clara quanto ao facto de que nos ciclos 2 e 3, à mesma pressão de dissociação de 90 bar, a carga máxima atingida com esse valor de pressão foi cerca de metade da do primeiro ciclo, como descrito após a figura 7.17, página 86, e foi então colocada a possibilidade de cerca de 50% do hidrogénio ficar de algum modo

preso no interior da liga metálica. As hidrogenações posteriores, em conjunto com a figura 7.25 não indicam essa possibilidade, e sendo assim pode-se pensar ao contrário, em vez de se pensar que fica hidrogénio retido, talvez que no 2º e 3º ciclos a 90 bar, ele não consiga entrar na mesma quantidade. Porquê?

Por outro lado, a *amostra 1b* sob a pressão de activação de 5 bar, figura 7.22, no 3º ciclo (o 2º ciclo foi iniciado com uma pressão diferente, mas o máximo de carga foi equivalente), o valor de carga foi equivalente ao do 1º ciclo, não se observando portanto uma diminuição da carga relativamente ao 1º ciclo.

A consulta da literatura disponível não mostrou nada relativo a estas observações, e atendendo às características da adsorção e absorção, ponho a hipótese de estarmos perante um efeito de ‘*shielding*’. Passo a explicar: possivelmente a entrada de hidrogénio a uma alta pressão (os 90 bar), de modo abrupto sobre a amostra, pode provocar este efeito de *shielding*, impedindo a entrada de mais hidrogénio a partir de certa concentração no metal. Esta hipótese é baseada apenas nos pontos anteriores, na figura 7.17 e 7.22. Este *shielding* seria devido à formação de uma fase sólida do hidrogénio nas ‘camadas’ superficiais do metal, pois o hidrogénio entra rapidamente e em quantidade de tal modo que a taxa de entrada pode ser superior à taxa de difusão do hidrogénio pela rede cristalina do metal. Em conclusão, a amostra 1 aparenta melhorar a capacidade de absorção se a entrada de hidrogénio for por fases, e não de uma só vez, e de tal modo que a carga total de 1º ciclo da *amostra 1b* é maior que a da *amostra 1a*, H/M ~2.16 contra ~2.04. Xinhua *et al*, em [10], referem uma carga total de 1º ciclo de cerca de 1.99, à mesma temperatura ambiente. As nossas cargas são ligeiramente superiores porque se mantiveram as amostras em atmosfera de maior pressão.

No 4º ciclo, na realização da curva para a isotérmica de carga, a entrada de hidrogénio foi por intervalos pequenos como se pode ver através dos pontos da curva de carga na figura 7.18, e o máximo de carga foi quase ao máximo, H/M ~1.75, o que sugere que a amostra já ‘está’ a ajustar-se à activação, embora a activação completa do hidreto do tipo FeTi necessite de muitos ciclos até que se atinja a sua capacidade máxima de absorção [9].

Para o composto do FeTi_{1,1}Al_{0,135}, já foi referido na secção 7.2.2 que a sua história de hidrogenação seguiu a mesma que a do composto FeTi_{1,1}, isto é, ciclos de carga e descarga sem usar o vazio.

8.1.4.3 Cinéticas de carga e descarga (pós-activação)

Para ambas as amostras, o FeTi_{1,1} e o FeTi_{1,1}Al_{0,135}, as figuras 7.20, 7.23 e 7.29 são elucidativas da rapidez da entrada de hidrogénio nas amostras quando sujeitas a uma variação de pressão superior àquela de equilíbrio em que se encontram, durante os primeiros 2 minutos. Após este tempo inicial, a taxa de absorção diminui segundo uma curva tipo hipérbole equilátera, com uma aproximação assintótica para a pressão de equilíbrio. Regra geral, a partir dos 60 minutos a variação da pressão na tubagem, onde

está o medidor de pressão, é muito lenta de modo que se confunde com a pressão de equilíbrio. Em geral podemos dizer que a amostra atingiu o equilíbrio ao fim de 20 minutos, para uma determinada entrada de pressão. A figura 7.23, relativa ao $\text{FeTi}_{1.1}$, mostra alguma dispersão nas curvas de carga a partir do 5º minuto sensivelmente, e principalmente para a *amostra 1b*, que se reflecte numa dispersão dos valores da pressão de equilíbrio, que é o mesmo que dizer a carga associada a essa variação de pressão. Pode-se pensar que a razão para este comportamento reside na história de carga da amostra e que o facto de não se realizar vários ciclos da mesma maneira afecta o seu comportamento. Refira-se por exemplo as cinéticas de carga mostradas na figura 7.20, da *amostra 1a*, onde se iniciaram os ciclos, a partir do 5º, na mesma pressão inicial de 19 bar, a dispersão é pequena em praticamente todas as cinéticas, excepção à de 7º ciclo que tem um comportamento fora do comum.

Na figura 7.24 são mostradas duas curvas de cinéticas de descarga, para a pressão de saída de 1.5 bar, de 5º e 6º ciclo para a *amostra 1b*, qualitativamente equivalentes para qualquer outro nível de pressão, e também equivalentes para o $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$. Estas curvas são similares às cinéticas de carga, invertidas, mas mostram uma particularidade extra: contêm duas velocidades de descarga ou seja, a cinética de descarga tem duas componentes, uma rápida e uma lenta. Podemos dizer que a componente rápida é até aos 20 minutos de descarga e a lenta a partir dos 20 minutos, estas curvas não aparentam ter entrado no comportamento assintótico na altura em que foram interrompidas, o que significa que se deixadas mais umas horas, a quantidade de hidrogénio que pode sair das amostras ainda é apreciável. De facto esse comportamento foi observado, quer para pressões médias quer para baixas pressões, no fim dos ciclos de descarga, quando as amostras ficavam a libertar hidrogénio de um dia para o outro, durante cerca de 12 horas ou mais, e a variação de hidrogénio libertada era superior à que seria de esperar de um comportamento assintótico. Digamos que a curva ‘cai’ assintoticamente para o comportamento assintótico.

A literatura disponível não faz referência a este fenómeno, talvez por não ser relevante para os temas em estudo, mas a relevância para a utilização destes compostos para a armazenagem de hidrogénio é sem dúvida grande.

Na discussão do ponto 8.1.2, pomos a hipótese de estarmos perante uma amostra com 2 fases ligeiramente distintas, mas perfeitamente discerníveis por difracção de raios-X. Esta característica é também uma possível causa de alteração nas cinéticas de carga e descarga, além de poder originar patamares inclinados nas isotérmicas.

8.1.4.4 Declive dos patamares de pressões

Uma das características desejáveis de qualquer hidreto para efeitos de armazenamento de hidrogénio, além da óbvia grande capacidade de carga e de rápidas cinéticas de carga e descarga, o que significa uma boa disponibilidade da amostra, é um patamar pouco ou nada inclinado. Os patamares inclinados, característicos de duas fases sólidas, são frequentemente observados nos sistemas compostos intermetálicos-H, e o

fenómeno parece ser mais pronunciado no caso de sistemas ternários, em sistemas não estequiométricos, além de que podem ainda resultar das não homogeneidades no material (Flanagan e Oates em [8]).

No estudo do aumento da concentração de Al na liga do FeTi_x , Lee e Perng [6], verificaram que o declive do patamar de pressões aumenta grandemente com o incremento de Al, os seus resultados são equivalentes aos obtidos no nosso estudo, a curva de isotérmica obtida em 4º ciclo, na figura 7.30, e concluem que a inclinação do patamar é modelada e explicada pelos vários tamanhos dos sítios octaédricos na rede. Referem que os átomos de hidrogénio apenas se podem acomodar num dos seis sítios octaédricos na célula unitária, os quais ‘estão’ nas faces centradas da rede cúbica com os Ti nos cantos e os átomos de Fe no centro, [8] e [11], e daqui têm como vizinhos mais próximos dois átomos de Fe e segundos vizinhos quatro átomos de Ti. Estes sítios são também descritos por Yukawa *et al.* em [11], num artigo em que modelam computacionalmente a posição dos átomos de hidrogénio na rede FeTi. De referir que Lee *et al.* [6], não fazem referência a este artigo, e segundo este grupo, “*When the fact that the sizes of the octahedral sites in $\text{TiFe}_{1-x}\text{Al}_x$ are not equal is taken into account, it is clear that exists a preferential order of filling with hydrogen to various sites.*” Aliás, também sugerem que este estudo explica, além dos patamares inclinados, a menor carga máxima deste composto assim como a ausência da fase γ , já referida na secção 7.2.2.

8.1.4.5 Capacidade máxima

Para a maior parte das aplicações, senão todas, quanto maior a capacidade de absorção de hidrogénio, melhor. Isto é óbvio tanto para as aplicações móveis como estacionárias. A capacidade máxima de carga é facilmente definida através das isotérmicas P-C (Pressão versus Concentração), $(H/M)_{\text{máx}}$.

Na secção 7.2.1, o $\text{FeTi}_{1,1}$, *amostra 1a*, mostra uma capacidade máxima de carga de 1º ciclo de 2.04, e no 4º ciclo a isotérmica de carga chega ao valor 1.75, após um historial anterior de três ciclos com pressurização a 90 bar, já descritos no tópico anterior, **8.1.4.2 História das amostras**. Nos ciclos posteriores ao 4º, verificamos que melhoramos a carga total de um qualquer ciclo de carga quando aquecemos a amostra na descarga, para vazio dinâmico, conforme mostra a figura 7.20 e as respectivas notas, o que significa que na descarga há tendência para ficar algum hidrogénio retido na rede cristalina, em fase α , como se pode ver também na isotérmica de descarga, na figura 7.18, à temperatura ambiente, o final da isotérmica de descarga não retoma o valor de início da carga.

A *amostra 1b* mostra uma capacidade máxima de 1º ciclo de 2.16 e tal como está descrito nos comentários da figura 7.25, as capacidades máximas dos ciclos seguintes mostram um carácter migratório no sentido das concentrações descendentes, embora os pontos de carga mínima estejam concentrados próximos, mas não no zero, o que significa que são efectivamente os máximos de carga que estão em migração no gráfico. Relembro que nesta amostra, a partir do 2º ciclo, manteve-se sempre o hidrogénio

residual no interior da amostra, pois em condições de utilização real de um sistema de armazenamento de hidrogénio, baseado em hidretos, os sucessivos ciclos de carga e descarga não contemplam a utilização de vazio para ‘descarregar’ a liga metálica entre ciclos, seja para simplificar o dispositivo tecnológico, seja para não encarecer a montagem, ou seja apenas por não ser necessário ou útil.

O $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$, na figura 7.31, mostra um comportamento análogo, embora o seu máximo quer de 1º ciclo quer na isotérmica de 4º ciclo sejam inferiores relativamente ao $\text{FeTi}_{1.1}$, ~1.35 e 1.15 respectivamente, por não se chegar a formar a fase γ do hidreto. De um modo equivalente à *amostra 1a*, do $\text{FeTi}_{1.1}$, onde as cargas máximas de 2º e 3º ciclo foram cerca de metade da de 1º ciclo, põe-se a questão, se submetêssemos a amostra do $\text{FeTi}_{1.1}\text{Al}_{0.135}$ a 90 bar directamente, será que a linha de 3º ciclo também experimentaria a mesma variação de pressão, mostrada na figura 7.26, ou cerca de metade como na *amostra 1a*, figura 7.17? Teríamos que experimentar com outra amostra do mesmo composto, na qual se faria uma activação em tudo igual à da *amostra 1a*.

Este comportamento migratório dos extremos ainda não está completamente esclarecido, uma vez que o número de ciclos em ambos os compostos são insuficientes para se confirmar acerca da tendência. Uma preocupação que estes dados suscitam é a da eventual presença de erros sistemáticos que de alguma forma tenham passado despercebidos. Num futuro próximo tem que se tirar a limpo esta questão, verificando uma esperada estabilização da tendência para um número de ciclos maior.

8.1.5 Aplicabilidade para a armazenagem de hidrogénio

A versatilidade dos hidretos metálicos espalhou-se sobre uma variada gama de potenciais aplicações, que vão desde a armazenagem de hidrogénio, passando pelos compressores de hidrogénio [12], os quais já estão disponíveis comercialmente. As aplicações cobrem as necessidades industriais do sector do hidrogénio dos dias de hoje até a um futuro que denominamos de “Economia do Hidrogénio”, onde o H_2 será tanto como um combustível sintético como um armazenador ou transportador de energia [9].

O armazenamento reversível do hidrogénio na forma de um hidreto intermetálico tem muitas vantagens sobre as formas convencionais de armazenamento gasoso ou líquido. A principal desvantagem do armazenamento na forma de hidreto em comparação com o armazenamento líquido reside na relativamente baixa percentagem de peso (massa) conseguida com a tecnologia actual. Os hidretos intermetálicos do tipo AB , AB_5 e AB_2 conseguem ser competitivos com os contentores de hidrogénio gasoso, as denominadas garrafas de gás comprimido.

Para efeitos ilustrativos, reproduzo um quadro de comparação de parâmetros de armazenagem de hidrogénio, retirado da referência [9]:

Tipo	Densidade ^a de H	Pressão (bar, RT)	Reversibilidade ^b H ₂ [wt%]	SCM H ₂ /m ³ do contentor ^c
H ₂ líquido	4.2	1	5.3	850
H ₂ gasoso	1.0	200	1.3	176
FeTiH _{1.7}	5.5	4.8	1.4	550
LaNi ₅ H _{6.7}	7.6	1.7	1.1	755
MgH ₂	7.6	< 0.0001	5.6	670

^a átomos de H por ml x 10⁻²³

^b assume que o contentor tem 25% do peso do hidreto

^c assume 50% de espaço vazio no contentor

De notar os valores estequiométricos do hidrogénio nas amostras do quadro, nomeadamente para o FeTi e LaNi₅, equivalentes aos conseguidos nas nossas amostras.

Uma característica importante que se retira dos patamares de equilíbrio, nas isotérmicas, é a faixa útil de utilização do hidreto, pois que a utilizabilidade para pressões menores que a pressão atmosférica é nula e diminui rapidamente para pressões altas, já que aumenta na mesma medida a necessidade de mais aparato tecnológico para fazer face aos requisitos da alta pressão. Para a amostra de FeTi_{1.1} estudada neste trabalho temos que os limites de utilização do hidreto estejam para H/M entre 0.1 e cerca de 1.4, sensivelmente, dado que para H/M ~0.1 estamos no limiar de 1 bar, e para H/M > 1.4 a pressão aumenta rapidamente para um crescimento lento de H/M. $\Delta(H/M)$ para esta amostra é então cerca de 1.3, e como referência, da figura 7.19, vemos que o $\Delta(H/M)$ para a liga FeTi é também cerca de 1.3.

Do mesmo modo e pelas mesmas razões, para o FeTi_{1.1}Al_{0.135}, os limites de H/M estão entre ~0.3 e ~1.1, logo $\Delta(H/M)$ para este composto é cerca de 0.8.

A utilização de um compressor à entrada de hidrogénio vindo do electrolisador num sistema integrado permite subir na escala de pressão, ver isotérmicas, logo permite também uma maior concentração H/M disponível no hidreto, excepto na amostra com Al, já que subidas de pressão acima dos 20 bar já não se fazem acompanhar por variações significativas de concentração de hidrogénio. E pressões maiores implicam um esforço maior sobre a estrutura do contentor, para o qual ele terá que estar desenhado. Mas se o factor desejado for a quantidade de hidrogénio guardada, então pode-se compensar com uma maior quantidade de hidreto desde que o peso extra (o mesmo que dizer dimensões maiores) não seja um factor limitativo, como é o caso de aplicações estacionárias.

Por outro lado, caso haja também a necessidade de aquecimento para recuperar hidrogénio que fica no interior da amostra, e que à temperatura ambiente não saia por si, o aquecimento de um tanque para este efeito, aquecer para utilizar mais hidrogénio, tem a desvantagem de aumentar tremendamente a tecnologia de suporte ao tanque e diminuir o tempo de vida dos componentes do tanque.

Outro factor que pode ser limitativo de um determinado hidreto tem a ver com as cinéticas de descarga, pois que o hidrogénio tem de estar prontamente disponível à saída do contentor logo que a pressão desça um pouco pelo consumo a jusante, p. ex. por uma pilha de combustível. Em particular, a observação de duas velocidades de descarga, subsecção 8.1.4.3 e figura 7.24, mostram que uma percentagem do hidrogénio nunca poderá ser usada naquelas condições. Como referido na secção indicada, as cinéticas de descarga da amostra com Al são equivalentes às da amostra sem Al, apesar deste efeito de velocidade lenta na descarga se acentuar nas baixas pressões, tipicamente para pressões abaixo de 1 bar, portanto fora da zona útil, onde este processo lento arrasta-se por muitos passos. Esta característica já foi discutida aquando da sua descrição, no fim da secção 7.2.2, mas podemos lembrar o que foi dito: “... foram necessários muitos passos de descarga da câmara para a tubagem para trazer o valor de pressão até um ponto em que poderíamos dizer que a amostra já não liberta hidrogénio. De facto, repare-se na figura 7.30 que os pontos de descarga abaixo de 1 bar estão cada vez mais juntos, na prática isto era reflexo da amostra a libertar cada vez menos hidrogénio, de forma assintótica.”

8.2 Conclusões

Em termos comerciais, o factor custo é importante aquando do momento de projectar um dispositivo que tenha por base hidretos metálicos. Dependendo do dispositivo, um contentor de armazenamento por exemplo, o custo da matéria prima constituinte dos hidretos usados pode significar uma fracção importante do custo total do dispositivo. Os componentes geralmente usados, os mais comuns do tipo AB, AB₂, AB₅ e A₂B, os elementos do tipo A, por exemplo Ti, Zr, La, Mg, etc, são geralmente caros devido principalmente à energia necessária para os processar a partir dos seus minérios, além da sua menor abundância natural [9]. Além disso, torna-se importante considerar, por exemplo, até que ponto a presença de impurezas na liga pode ou não influenciar o desempenho do hidreto. E que impurezas podem ser consideradas inofensivas ou inibidoras?

A liga metálica que serve de base a este trabalho, FeTi_{1,1}, ou Ti_{1,1}Fe para estar mais de acordo com a classificação AB, se incluirmos algumas impurezas comuns nas ligas comerciais tais como algum Al, Si ou O, tem um custo comercial substancialmente inferior relativamente à liga pura FeTi_{1,1}. Sendo assim, o cerne deste trabalho foi o estudo e caracterização do FeTi_{1,1} e do FeTi_{1,1}Al_{0,135}, considerando apenas a adição de algum alumínio (6%), uma percentagem comum em ligas comerciais deste tipo.

Seguidamente apresenta-se um resumo das conclusões que foram possíveis retirar deste trabalho:

- Confirma-se a estrutura cúbica do FeTi, com o parâmetro de rede esperado, validando o nosso processo de fabrico da liga;

- Os resultados da difracção de raios-X mostram que a estrutura da rede cristalina do $\text{FeTi}_{1,1}$ é tetragonal, aproximadamente cúbica, cuja célula unitária é ligeiramente maior que a equivalente do FeTi;
- Para o $\text{FeTi}_{1,1}\text{Al}_{0,135}$, a amostra aparenta ser bifásica, não detectada por análise de microsonda. Portanto seguimos a hipótese de uma rede tetragonal para uma das fases e ortorrômbica para a outra fase, ambas aproximadamente cúbicas. Um processo de recozimento poderá eliminar este efeito;
- A Espectroscopia de Mössbauer dá-nos a confirmação da não existência de outras fases, (por exemplo, não temos Fe segregado). Observa-se ainda a sensibilidade da técnica à presença de hidrogénio na vizinhança dos núcleos sonda de ^{57}Fe .
- A capacidade máxima de carga da liga $\text{FeTi}_{1,1}$, pelo menos, é sensível à sua história de hidrogenação, e verifica-se ser possível recuperar a capacidade total de absorção através dos aquecimentos, figura 7.20.
- A adição de algum Ti à liga FeTi, de modo a termos a fórmula hiperestequiométrica $\text{FeTi}_{1,1}$, resulta num patamar inclinado, figura 7.18, que não se verificava no FeTi, figura 7.19. Não há variação significativa dos valores máximos de carga, H/M, que são à volta de ~2;
- O intervalo de utilização útil da liga $\text{FeTi}_{1,1}$, é o mesmo que para o FeTi, cerca de 1.3, para o intervalo de pressões desde 1 bar até cerca de 10 bar.
- A adição de Al ao composto $\text{FeTi}_{1,1}$ resulta num aumento acentuado do declive do patamar de pressões, figura 7.30, uma acentuada diminuição do intervalo de utilização útil do hidreto, cerca de 0.8 para o intervalo de pressões desde 1 bar até cerca de 20 bar.

8.3 *Perspectivas futuras*

Um dos aspectos que se salientou na elaboração deste relatório foi o que se poderia ter feito e não foi possível fazer no âmbito restrito da natureza desta dissertação. Alguns exemplos mais imediatos são:

1. Alguns ciclos e consequentes isotérmicas de carga e descarga para a liga metálica do FeTi para efeitos de comparação quer com a literatura quer com os nossos próprios resultados;
2. Uma isotérmica de 4º ciclo para a *amostra Ib*, da liga do $\text{FeTi}_{1,1}$, para se comparar com a da *amostra Ia*, dado que as amostras seguiram metodologias diferentes.
3. Para o $\text{FeTi}_{1,1}\text{Al}_{0,135}$, seria interessante verificar como se comportaria a amostra numa linha de hidrogenações equivalente à da amostra Ia, em que se verificou uma carga final a 50% para pressões de entrada de 90 bar.

4. O calendário apertado não nos permitiu fazer experiências de hidrogenações para outras concentrações de Al, além de que seria importante acrescentar outras impurezas comuns à liga base.
5. Para uma caracterização mais completa das amostras será interessante utilizar ainda outras técnicas disponíveis no Departamento de Física, como a calorimetria diferencial de varrimento (DSC).
6. A análise de isotérmicas para outros valores de temperatura é importante para se retirar alguns parâmetros termodinâmicos tais como as variações de entalpia e de entropia, ΔH e ΔS respectivamente, pela equação de Van't Hoff, de modo a determinar o calor envolvido na formação do hidreto;
7. A demonstração de utilizabilidade destes hidretos, com o fabrico de um protótipo de pequenas dimensões de um tanque de armazenagem.

8.4 Referências Bibliográficas

- [1] G. Alefeld and J. Völkl (ed.), “*Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals II*”, Vol 29, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1978;
- [2] S. Corré, “*Etude et stabilization des hydrures d’alliages substitués $La_{1-x}R_xNi_{5-y}M_y$ ($R = Ce$ ou Nd , et $M = Al$ ou Zr) par empoisonnement des surfaces*”, PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 1999;
- [3] Andreas Züttel, Andreas Borgschulte and Louis Schlapbach, “*Hydrogen as a Future Energy Carrier*”, Wiley-VCH, 2008;
- [4] Louis Schlapbach, Andreas Züttel, “*Hydrogen-storage materials for mobile applications*”, Nature, Vol 414, 2001;
- [5] Hydride Information Center, **Sandia National Laboratories**, “*Information Center for Metal-Hydrogen Systems, Properties, Applications and Activities*”, in <http://hydpark.ca.sandia.gov/>;
- [6] S. M. Lee and T. P. Perng, “*Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of $TiFe_{1-x}M_x$ ($M = Ni, Co, Al$) alloys*”, Journal of Alloys and Compounds 291 (1999) 254–261;
- [7] Bennett L. H., Swartzendruber L. J. e Watson R., *Mossbauer studies of hydride TiFe*, J. Phys. F: Metal Phys., Vol 6, No 12, 1976;
- [8] L. Schlapbach (ed.), “*Hydrogen in Intermetallic Compounds I*”, Topics in Applied Physics, Vol 63, Springer-Verlag, 1988;
- [9] L. Schlapbach (ed.), “*Hydrogen in Intermetallic Compounds II*”, Topics in Applied Physics, Vol 67, Springer-Verlag, 1992;
- [10] Xinhua Wang, Rugan Chen, Changpin Chen, Qidong Wang, “*Hydrogen storage properties of $Ti_xFe + y$ wt.% La and its use in metal hydride hydrogen compressor*”, Journal of Alloys and Compounds 425 (2006) 291–295;

- [11] Hiroshi Yukawa, Yoshihiro Takahashi and Masahiko Morinaga, “*Electronic structures of hydrogen storage compound, TiFe*”, *Computational Materials Science* 14 (1999) 291–294;
- [12] **Metal Hydride Hydrogen Compressors**, Ergenics, Solid State Hydrogen Energy Solutions, in <<http://www.ergenics.com/page19.htm>>

Agradecimentos

Os agradecimentos expostos destinam-se não só às pessoas que directamente me acompanharam nesta aventura, mas também às muitas pessoas que diariamente se cruzaram comigo nos corredores do departamento, na biblioteca, na cantina, inclusive na rua e em casa. Os agradecimentos destinam-se também à Instituição Universidade de Coimbra, ao Departamento de Física, aos professores:

- Dr João Manuel de Sá Campos Gil, o meu orientador, dono de uma sagacidade ímpar na correcção e educação das minhas falhas, sempre preocupado que eu estivesse de facto a evoluir;
- Dr Rui César do Espírito Santo Vilão, um dos vários professores que ao longo do ano me acompanhou e que teve a paciência de me ensinar como amigo.
- Dr António Gonçalves, ITN, Sacavém, pela disponibilidade na preparação das amostras e no uso do forno de arco, sem as quais não se escreveria este trabalho;
- Dr António Adriano Castanhola Batista, do Grupo de Investigação de Tensões residuais, do CEMDRX, Departamento de Física da Universidade de Coimbra, pela ajuda na obtenção dos diversos difractogramas e nos ensinamentos acerca do software de tratamento dos difractogramas do grupo;
- Dra Manuela Ramos Marques da Silva, do Grupo de Investigação de Cristalografia Física, do CEMDRX, pelas excelentes dicas na interpretação dos difractogramas XRD das amostras, e ainda boa vontade em mostrar uma nova ferramenta de análise, *PLATON* [5];
- Pedro Sidónio Silva, estudante de doutoramento no CEMDRX, Departamento de Física da Universidade de Coimbra, pela preciosa ajuda na introdução ao programa DICVOL91;
- José Rui dos Reis Faustino de Sousa, um amigo e membro do grupo de Matéria Condensada, do Centro de Física Computacional do Departamento de Física da Universidade de Coimbra, pela enorme disponibilidade em fazer de raiz o pequeno mas muito útil software usado na análise dos dados.
- Aos meus pais e irmãos, e amigos que se mantinham nos bastidores, sempre aos berros: “Força, tu és capaz!!!”, “Despacha-te...”

FIM.