



## MATERIAIS PARA ARMAZENAMENTO DE H<sub>2</sub>

FELIPE Passos, FELIPPE Marega, GABRIEL Martinelli, HENRIQUE Oliveira, PEDRO Cordeiro  
[Felipe.passos@usp.br](mailto:Felipe.passos@usp.br), [Felippe.marega@usp.br](mailto:Felippe.marega@usp.br), [Gabriel.martinelli@usp.br](mailto:Gabriel.martinelli@usp.br),  
[Henrique.morais.oliveira@usp.br](mailto:Henrique.morais.oliveira@usp.br), [Pedro.castro.cordeiro@usp.br](mailto:Pedro.castro.cordeiro@usp.br)

### INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento tecnológico tem proporcionado que novas técnicas e tecnologias sejam desenvolvidas diariamente, desse modo, concomitantemente ocorre um aumento da notoriedade e da demanda por energias renováveis, de baixo custo e que não causem grandes impactos ambientais [6]. O hidrogênio tem-se apresentado uma alternativa promissora como vetor energético [6]. No entanto, para tal aplicação em escala produtiva, desafios como desenvolver um modo seguro, eficiente e econômico de armazenagem do hidrogênio para utilização como “combustível” ainda são grandes obstáculos tecnológicos [2].

O hidrogênio tem a mais alta energia por unidade de peso comparativamente com outros combustíveis, como observado na tabela da Figura 1, além de ser o elemento mais leve e não possuir os pesados átomos do carbono. Desse modo, o hidrogênio tem sido usado intensamente nos programas espaciais onde o peso é crucial [1].

Figura 1: Tabela comparativa entre os valores caloríficos de diferentes combustíveis

| Combustível: | Valor do Poder Calorífico Superior (a 25°C e 1 atm) | Valor do Poder Calorífico Inferior (a 25°C e 1 atm) |
|--------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Hidrogênio   | 141,86 KJ/g                                         | 119,93 KJ/g                                         |
| Metano       | 55,53 KJ/g                                          | 50,02 KJ/g                                          |
| Propano      | 50,36 KJ/g                                          | 45,6 KJ/g                                           |
| Gasolina     | 47,5 KJ/g                                           | 44,5 KJ/g                                           |
| Gasóleo      | 44,8 KJ/g                                           | 42,5 KJ/g                                           |
| Metanol      | 19,96 KJ/g                                          | 18,05 KJ/g                                          |

Fonte: Adaptado HOUT (2010)

O armazenamento desse elemento químico pode ocorrer em três estados distintos: gasoso, líquido ou no estado sólido [6]. De modo que, existem quatro principais métodos de confinamento do hidrogênio que serão abordados e discutidos nesse artigo.

Figura 2: Comparação do volume necessário para diferentes métodos de armazenamento de Hidrogênio relativos ao tamanho de um carro



Fonte: SCHLAPBACH (2003)

## MÉTODOS DE ARMAZENAMENTO CONVENCIONAIS

### I. Cilindro de gás de alta pressão

O Método de armazenamento por cilindro de alta pressão é mais comum e utilizado e tem como máxima pressão de operação de 20 MPa. Para tal aplicação os recipientes que confinam o gás necessitam ser extremamente tenaz, baixa densidade (leve), com alta tensão de ruptura e inerte ao hidrogênio (não pode reagir) <sup>[11]</sup>.

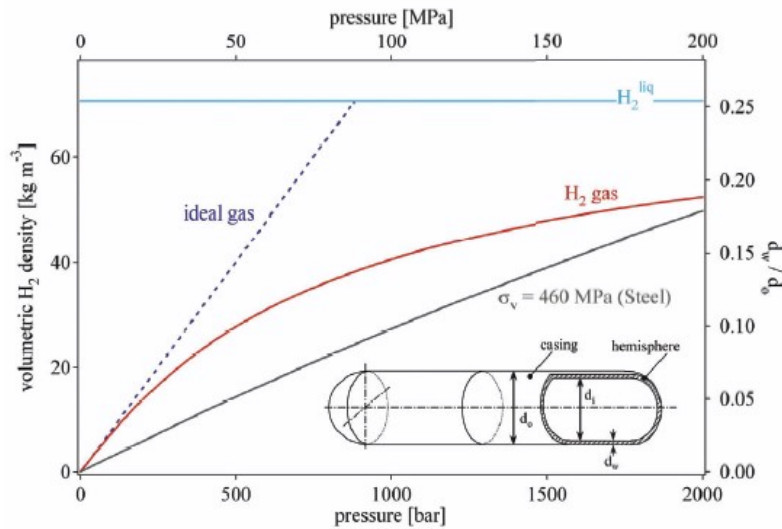
O material mais utilizado nesses tanques é o aço inoxidável austenítico (AISI 316, 304, 316L e 304L), uma vez que se evita que ocorra a segregação nos contornos de grãos dos carbonos. Além disso, é comum a utilização de cobre (Cu) e ligas de Alumínio (Al), devido imunidade ao hidrogênio em temperatura ambiente <sup>[7]</sup>.

Atualmente, estão sendo desenvolvidos vasos de pressão compostos por três camadas: internamente a base de polímero (inerte ao hidrogênio) com uma camada de revestimento de fibras de carbono (componente que suportará a tensão) e externamente recoberto por uma manta de aramida capaz de resistir aos compactos mecânicos e a corrosão do meio externo. A principal vantagem em relação aos de aço inox é a menor massa desses cilindros compostos <sup>[11]</sup>.

Embora o método de armazenamento por vasos de pressão seja o mais utilizado e o mais consolidado, esse possui um fator limitante que o torna pouco eficiente: a baixa densidade volumétrica do hidrogênio, de modo que, com o aumento do armazenamento volumétrico, a

densidade é sacrificada ocorrendo uma redução do peso gravimétrico, como observado na Figura 3. Ou seja, tanques com altos volumes são necessários para a aplicabilidade<sup>[11]</sup>.

Figura 3: Densidade volumétrica do gás hidrogênio em função da pressão



Fonte: ZUTTEL (2003)

## II. Hidrogênio líquido em tanques criogênicos

Antagonicamente ao método anterior, o armazenamento no estado líquido, por sua vez, aumenta a densidade volumétrica. No entanto, esse exige que o hidrogênio seja resfriado e mantido a uma temperatura de 21,2 K (-251,95°C) para que esse se torne e seja mantido líquido. Ou seja, esse sistema de confinamento gera em logo prazo custos razoáveis<sup>[7]</sup>.

Outro fator que torna essa prática insustentável para aplicações no cotidiano é a perda de hidrogênio líquido por evaporação, uma vez que para evitar forte sobrepressão, o confinamento deve ser em sistemas abertos. Assim, por meio da transferência de calor através dos contêineres à perda de hidrogênio<sup>[7]</sup>.

O armazenamento criogênico de hidrogênio como combustível, devido a esses empecilhos técnicos, é pouco utilizado em aplicações. Desse modo, sendo mais comuns no campo aeroespacial em que é utilizado como combustível no lançamento de veículos espaciais<sup>[7]</sup>.

## MÉTODOS DE ARMAZENAMENTO NÃO CONVENSIONAIS

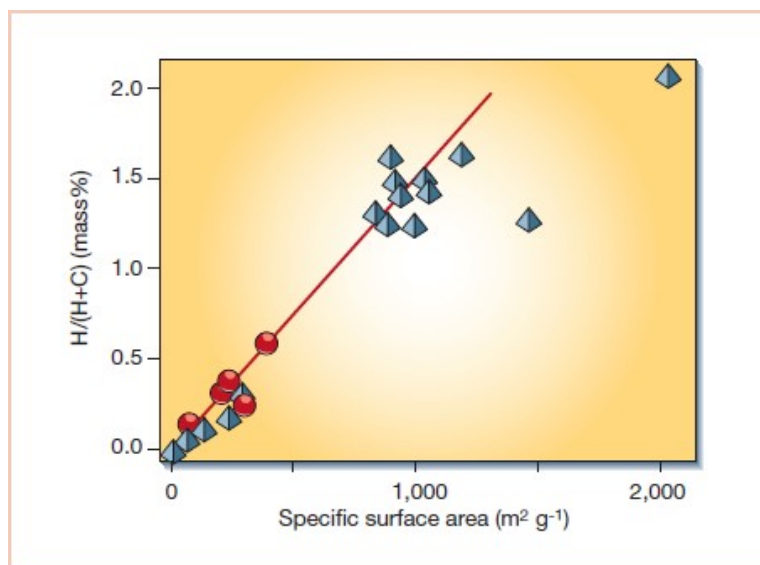
### III. Adsorvidos em metais hospedeiros

Uma das características do hidrogênio é de ser adsorvido em superfícies sólidas em determinadas condições de pressão e temperatura. [7][11].

Devido às forças atrativas, a posição mais estável para uma molécula adsorvida está com o seu centro a cerca de 1 raio molecular de a superfície, de modo que e o campo atrativo diminui rapidamente com o aumento da distância, ou seja, após a formação de uma monocamada, a espécie gasosa interage com o líquido ou sólido. Portanto, a energia necessária para a adsorção de uma segunda camada de átomos é semelhante ao calor latente de sublimação, assim, esse fenômeno só proporciona camadas singulares de hidrogênio adsorvidos [11].

Os materiais estudados como substratos para esse método de armazenamento são oriundos do carbono, haja vista que esses são baratos e apresentam uma grande área superficial, que aumenta a quantidade de hidrogênio passível de ser adsorvido, como observado na Figura 4 [7].

Figura 4: Quantidade de hidrogênio adsorvido reversivo em função da área específica da amostra



Fonte: SCHLAPBACH (2003)

- Carbono grafítico nanoestruturado

Em carbono grafítico nanoestruturado, em uma temperatura criogênica (77 K) a quantidade reversível adsorvida de o hidrogênio se correlaciona com a área superficial específica da amostra, como demonstra a curva da Figura 4. Assim, equivalendo a 1,5% em massa por 1.000 m<sup>2</sup>[7].



#### IV. Armazenamento por Hidretos Metálicos

Em altas temperaturas o hidrogênio reage com diversos metais de transição formando hidretos, desse modo, os elementos eletropositivos, como Sc, Yt, lantanídeos, actinídeos e membros dos grupos Ti e Va, apresentam maior reatividade <sup>[9]</sup>.

Hidretos metálicos representam a forma mais eficiente e segura de armazenamento de hidrogênio, uma vez que podem operar em temperaturas relativamente próximas à ambiente e em pressões típicas as usadas em aplicações móveis <sup>[9]</sup>. Para tais aplicações os materiais devem apresentar os seguintes requisitos:

- Baixa temperatura de absorção/dessorção;
- Cinética rápida de absorção/dessorção de hidrogênio;
- Boa reversibilidade;
- Alta densidade volumétrica e gravimétrica de armazenamento de hidrogênio;
- Baixo Custo <sup>[10]</sup>.

Portanto, as propriedades de absorção desses materiais permitem um confinamento em condições de temperatura e pressão moderadas comparadas às utilizadas nos métodos de armazenamento convencionais (estado gasoso ou líquido) <sup>[3]</sup>.

#### Principais Materiais Pesquisados

Os hidretos metálicos podem ser compostos intermetálicos com formulação química do tipo  $AB_n$  ( $n=1,2,3..$ ), soluções sólidas como as ligas baseadas em Vanádio (V) ou Titânio (Ti) com estrutura cúbica de corpo centrado, ligas nanoestruturadas à base de Magnésio e as recém descobertas ligas de alta entropia <sup>[4]</sup>.

- $AB_5$ ,  $LaNi_5$ : capacidade de  $\sim 1,3$  % peso de  $H_2$ ;
- $AB_2$ , capacidade de aproximadamente 2 % peso de  $H_2$ ;
- $AB$ ,  $TiFe$ : capacidade de  $\sim 1.9$  % peso de  $H_2$ ;
- Estrutura CCC à base de Ti (ligas  $Ti-V-Cr-Mn$ ) capacidade de  $\sim 3\%$  peso de  $H_2$ ;

#### Hidretos Complexos

Os hidretos complexos são a base de elementos leves como: alanatos (Sódio, Boro, Lítio, Cálcio) e borohidretos (Lítio, Zinco, Sódio). Esses tipos de hidretos têm sido amplamente estudados para aplicações automotivas, uma vez que combinam alta leveza com elevada capacidade de densidade de armazenamento de hidrogênio, ou seja, exigem menores pressões de dessorção <sup>[7][11]</sup>.

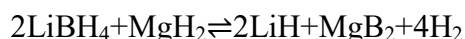
No entanto, alta instabilidade desses materiais, assim, apresentando uma alta tendência termodinâmica em se decomporem em produtos altamente estáveis torna a reprodutividade e



recarga desses materiais obstáculos para aplicabilidade nos sistemas de veículos. Além disso, esses materiais apresentam uma lenta cinética nos ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio, assim, não estando de acordo com um dos requisitos ideais para materiais para células combustíveis [5].

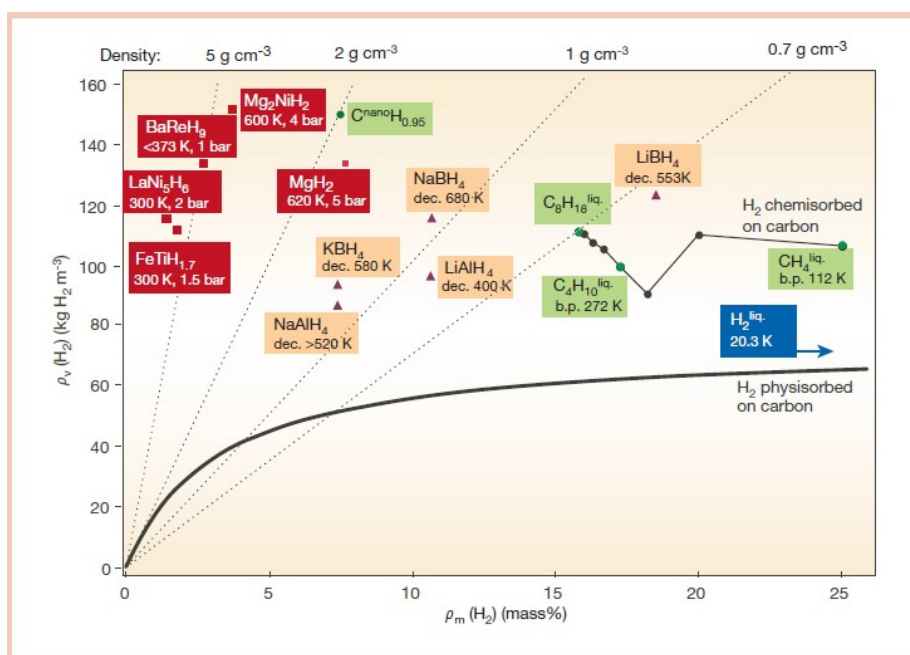
◦ **LiBH<sub>4</sub>**

O boridreto de lítio é o composto com maior densidade gravimétrica de hidrogênio conhecido, com uma capacidade de aproximada de 18% em massa de acordo com reação química descrita abaixo [7][10]. Desse modo, esse composto pode ser o hidrogênio ideal para material de armazenamento para veículos.



A característica especial exibida por hidroboretos metálicos covalentes é que o grupo hidroboreto está ligado ao átomo de metal por meio de uma ponte de hidrogênio, assim tonando-se uma molécula denominada "deficientes em elétrons". Essas possuem menos elétrons do que aparentemente necessários para preencher todos orbitais de ligação [3].

Figura 5: Comparação entre o tipo de material/ método de armazenamento e a capacidade em massa de hidrogênio estocado



Fonte: SCHLAPBACH (2003)

**PERSPECTIVAS FUTURAS**

Com o aumento do tráfego de automóveis ao redor do mundo, assim como, o desenvolvimento de novas tecnologias que requerem materiais combustíveis para seu



funcionamento, o armazenamento de hidrogênio para a utilização de em celular de energia tem se mostrado uma alternativa sustentável e um vetor energético eficaz em relação aos usado atualmente.<sup>[7]</sup>

A união (“*joint venture*”) da Shell, GfE e Hydro-Québec<sup>3</sup> em busca de um armazenamento de hidrogênio usando hidretos metálicos e as vantagens econômicas desses em relação aos métodos baseados nanoestruturas de carbono mostram-se evidências concretas a favor de sistemas metal-hidrogênio<sup>[7]</sup>. Ou seja, futuramente novos e melhores materiais de armazenamento de hidrogênio serão desenvolvidos, de modo que a sociedade possa conciliar seu desenvolvimento técnico-industrial com o meio ambiente de forma sustentável e economicamente viável<sup>[7]</sup>.

Palavras-chave: Hidretos Metálicos, Célula combustível, armazenamento seguro de Hidrogênio, Hydrogen future

## REFERÊNCIAS

- [1] J. Huot. *Metal hydrides*. In: M. Hirscher, editor. **Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage**, (2010), 81- 216
- [2]L. Barreto et al. *The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario*. **Int. J. Hydrogen Energy**, 28 (2003), 267–284..
- [3]M. Okada et al. *Role of intermetallics in hydrogen storage materials*. **Mat. Sci. Eng. A**, (2002), 305-312
- [4]M. B. Ley et al. *Complex hydrides for hydrogen storage: new perspectives*. **Mater. Today**, 17-3 (2014), 122-128.
- [5]Nützenadel, Ch., et al., *Electrochemical Storage of Hydrogen in Carbon Single Wall Nanotubes*, **Sciences and Application of Nanotubes**, (2000)
- [6]S. Dunn. *Hydrogen futures: toward a sustainable energy system*. **Int. J. Hydrogen Energy**, 27 (2002), 235–264.
- [7] Schlapbach, L., Zuttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature** 414 (6861), 353–358, <http://dx.doi.org/10.1038/318-325>.
- [8]W-C. Lu et al. *Hydrogen absorption/desorption performance of Mg-Al alloys synthesized by reactive mechanical milling and hydrogen pulverization*. **J. Alloys Compd.**, 682 (2016),
- [9]W. Tiandong et al. *Role of Ni addition on hydrogen storage characteristics of ZrV<sub>2</sub> Laves phase compounds*. **Int. J. Hydrogen Energy**, 41-24 (2016), 10391-10404.
- [10] X. B. Yu et al. *The effect of a Ti-V-based BCC alloy as a catalyst on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>*, **Int. J. Hydrogen Energy**, 35-12 (2010), 6338–6344.



---

[11] Züttel. *Materials for hydrogen storage*. **Materials Today**, v. 6, n. 9, p. 24 - 33, 2003.

## BIOMATERIALS FOR HYDROGEN STORAGE

Key-words: hydrogen, fuel, safe storage, metal hydrides,