



## CÁLCULO DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO E DAS CURVAS PCT DOS HIDRETOS (TiVCr) $H_2$ E (TiNbCr) $H_2$ ATRAVÉS DA OBTENÇÃO DAS ENERGIAS TOTAIS POR DFT

Gabriela C. M. Dias<sup>1\*</sup> e Guilherme Zepon<sup>1,2</sup>.

1 – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP.

2-Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP.  
gabrielamayerdias@gmail.com

### RESUMO

A utilização do hidrogênio como vetor energético é muito promissora e permite o aproveitamento de energia de forma limpa e sustentável, uma vez que apresenta densidade gravimétrica de energia três vezes maior que a da gasolina e sua combustão resulta apenas na liberação de água. Entretanto, sua armazenagem de forma eficiente e segura ainda é um desafio. Dessa forma, a armazenagem por meio de hidretos metálicos é amplamente estudada, buscando o desenvolvimento de materiais que armazenam quantidade suficiente de hidrogênio em termos de densidade gravimétrica e volumétrica, possuindo ao mesmo tempo boas propriedades termodinâmicas e cinéticas. O potencial para aplicação de um hidreto metálico pode ser analisado por meio de curvas PCT (Pressão-composição-temperatura), baseadas nas propriedades termodinâmicas do material. Zepon et al.<sup>(1)</sup> desenvolveram um modelo termodinâmico para o cálculo dos diagramas pressão-composição-temperatura (PCT) de ligas multicomponente com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) tendo como base apenas a composição das ligas. Nesse cenário, o presente trabalho teve como objetivo o cálculo das entalpias de formação dos hidretos (TiVCr) $H_2$  e (TiNbCr) $H_2$  e a verificação da validade das aproximações adotadas por Zepon et al.<sup>(1)</sup> para o cálculo dos diagramas PCT de ambos os hidretos, analisando os valores de entalpia parcial molar de hidrogênio e de entalpia de transição de fase da estrutura CCC para o hidreto cúbico de face centrada (CFC). Para isso, as energias totais dos hidretos, das ligas TiVCr e TiNbCr e dos elementos puros que compõem as ligas em diferentes estruturas foram calculadas através do método da Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, DFT) utilizando o software Wien2k. A obtenção das energias totais das ligas e dos hidretos se baseou em supercélulas com 12 átomos de metal cada uma. As entalpias de formação resultantes para os hidretos (TiVCr) $H_2$  e (TiNbCr) $H_2$  foram, respectivamente, -50,7 e -53,3 kJ/mol de H. Além disso, foi constatado que a liga TiVCr apresentou diferenças mais significativas entre os parâmetros de entalpia obtidos pelo método empregado neste trabalho e dos calculados pelo modelo termodinâmico<sup>(1)</sup>, o que resultou em maiores diferenças nos diagramas PCT calculados em comparação com o visto para a liga TiNbCr.

**Palavras-chave:** armazenagem de hidrogênio; TiVCr; TiNbCr; hidretos metálicos; DFT.

## INTRODUÇÃO

Em meio ao esforço global para suprir as demandas energéticas em ascensão sem prejudicar cada vez mais o meio ambiente com a utilização de combustíveis fósseis, a aplicação do hidrogênio como vetor energético é muito promissora para o aproveitamento de energia de forma limpa e sustentável, visto que apresenta densidade gravimétrica de energia três vezes maior que a da gasolina e gera apenas  $H_2O$  como subproduto. Entretanto, a armazenagem de hidrogênio é um dos desafios a serem superados para permitir sua utilização de forma segura e eficiente. Nesse contexto, a armazenagem de hidrogênio no estado sólido por meio de hidretos metálicos é muito promissora e tem sido amplamente estudada.

O potencial para aplicação de um hidreto metálico pode ser analisado por meio de curvas PCT (Pressão-composição-temperatura), baseadas nas propriedades termodinâmicas do material. Tendo isso em vista, Zepon et al.<sup>(1)</sup> desenvolveram um modelo termodinâmico para o cálculo dos diagramas PCT de ligas multicomponente com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) tendo como base apenas a composição das ligas. O modelo propõe o cálculo da energia livre de Gibbs assumindo que a entalpia parcial molar de hidrogênio ( $h_M$ ) é constante para cada fase. Consequentemente, a entalpia de mistura do hidrogênio ( $\Delta H_m$ ) varia linearmente com o teor de hidrogênio, como demonstrado na equação (A).

$$\Delta H_m(c_H) = H_M + h_M \cdot c_H \quad (A)$$

Considerando uma liga multicomponente, a entalpia parcial molar de uma fase ( $h_M$ ) foi aproximada por uma lei de mistura simples dos elementos que compõem a liga na mesma estrutura, segundo a equação (B), sendo  $h_i$  e  $c_i$  a entalpia parcial molar do hidrogênio e a fração atômica para o elemento  $i$ , respectivamente.

$$h_M = \sum_i h_i c_i \quad (B)$$

Já a entalpia de transição de fase da liga no estado de referência CCC para a estrutura CFC ( $H_M$ ) foi aproximada pelas energias de ligação dos átomos primeiros vizinhos de cada fase, considerando que a energia total da solução sólida é dividida entre as ligações metal-metal.

Nesse cenário, o presente trabalho teve como objetivo o cálculo das entalpias de formação dos hidretos  $(TiVCr)H_2$  e  $(TiNbCr)H_2$  e a verificação da validade das aproximações adotadas por Zepon et al.<sup>(1)</sup> para o cálculo dos diagramas PCT de ambos os hidretos, analisando os valores de entalpia parcial molar de hidrogênio e entalpia de transição de fase da estrutura CCC para o hidreto CFC. Para isso, as energias totais dos hidretos, das ligas TiVCr e TiNbCr e dos elementos puros que compõem as ligas em diferentes estruturas serão calculadas através do método de DFT.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Cálculo das energias totais por DFT

As energias totais utilizadas para os cálculos deste trabalho foram obtidas a partir do software Wien2k, que resolve as equações de Kohn-Sham da Teoria do Funcional da Densidade. Este é um software de potencial completo, que considera todos os elétrons, tanto os de caroço quanto os de valência. Além disso, utiliza o método de ondas planas aumentadas mais orbitais locais (APW+lo) e aplica o gradiente de aproximação generalizada (GGA) como

tratamento para a energia de correlação e troca.<sup>(2)</sup> Foi necessário definir dois parâmetros para os cálculos: o número de k-points da parte irreduzível da Zona de Brillouin, e a energia de corte, definida por  $RMT \times K_{max}$  (RKMax), onde RMT é o menor raio atômico da célula unitária e  $K_{max}$  é o maior vetor k na expansão de ondas planas. Quanto maior a energia de corte e quanto maior o número de k-points, maior a precisão atingida, mas o tempo computacional aumenta consideravelmente, podendo tornar a simulação impraticável. Por isso, foram realizados testes de convergência para a escolha de parâmetros, sendo selecionados RKMax igual a 7,5 para as fases contendo apenas metais e 4,0 para os hidretos, juntamente com k-points igual a 10000 em ambas as condições. Ademais, durante o procedimento, foi estimado um valor para a energia total de  $H_2$  igual a -3073,6 kJ/mol de  $H_2$ , obtido com base em cálculos de energia total por DFT e valores de entalpia de formação compilados na literatura por Griessen e Riesterer.<sup>(3)</sup>

### Construção de supercélulas para a obtenção das energias totais por DFT

Foram construídas supercélulas para o cálculo das energias totais das ligas TiVCr e TiNbCr, com estruturas CCC e CFC e dos hidretos (TiVCr) $H_2$  e (TiNbCr) $H_2$  com estrutura CFC por meio do software VESTA, que permite criar e visualizar estruturas cristalinas tridimensionalmente. As supercélulas de TiVCr e TiNbCr apresentam 12 átomos e as dos hidretos incluem 24 átomos de hidrogênio em cada uma. Para cada estrutura, foram construídas três células unitárias com diferentes configurações em termos das posições atômicas, tendo em vista que ambas as ligas são soluções sólidas multicomponentes e equiatômicas, nas quais os átomos se distribuem de maneira aleatória. Dessa forma, a energia total considerada para cada estrutura foi a média aritmética das energias totais obtidas para cada configuração.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, para fins comparativos, foram calculadas  $h_M^\delta$  e  $H_M^\delta$  a partir das aproximações do modelo termodinâmico descrito em [1]. Para isso, foram obtidas as energias totais de diferentes estruturas dos elementos Ti, Cr, V e Nb e seus hidretos. De posse desses dados, juntamente com as energias totais do gás  $H_2$  obtidas durante os testes de convergência, foi possível obter os valores de  $h_M^\delta$  e  $H_M^\delta$ .

Tabela 1: Valores de  $h_M^\delta$  (kJ/mol de H) e  $H_M^\delta$  (kJ/mol) de TiVCr e TiNbCr calculados a partir das aproximações do modelo termodinâmico descrito por Zepon et al.<sup>(1)</sup>

	$h_M^\delta$	$H_M^\delta$
TiVCr	-31,4	18,7
TiNbCr	-34,3	16,8

A fim de verificar a validade das aproximações realizadas no cálculo da entalpia de transição de fase da estrutura CCC para CFC ( $H_M^\delta$ ) das ligas TiVCr e TiNbCr,  $H_M^\delta$  foi calculada para cada liga a partir das energias totais médias das supercélulas CCC (fase  $\alpha$ ) e CFC (fase  $\delta$ ) usando a equação (C):

$$H_M^\delta = E_{total}^\delta - E_{total}^\alpha \quad (C)$$

Em seguida, foi calculada a entalpia parcial molar de hidrogênio da fase  $\delta$  ( $h_M^\delta$ ) para ambas as ligas, a partir das energias totais médias das supercélulas dos hidretos CFC, das

supercélulas das fases  $\delta$  com estrutura CFC e da energia total de  $H_2$ , considerada, neste trabalho, igual a  $-3073,6$  kJ/mol de  $H_2$ . Dessa forma, obteve-se  $h_M^\delta$  para as ligas TiVCr e TiNbCr utilizando as equações (D) e (E), respectivamente:

$$h_M^\delta(\text{TiVCr}) = \frac{E_{\text{total}}^{\text{TiVCrH}_2} - E_{\text{total}}^{\text{TiVCr CFC}} - E_{\text{total}}^{\text{H}_2}}{2} \quad (\text{D})$$

$$h_M^\delta(\text{TiNbCr}) = \frac{E_{\text{total}}^{\text{TiNbCrH}_2} - E_{\text{total}}^{\text{TiNbCr CFC}} - E_{\text{total}}^{\text{H}_2}}{2} \quad (\text{E})$$

Os resultados obtidos e as energias totais médias utilizadas para os cálculos estão sumarizados na tabela 2.

Tabela 2: Valores de  $E_{\text{total}}^\delta$ ,  $E_{\text{total}}^\alpha$ ,  $E_{\text{total}}^{\text{MH}_2}$  (kJ/mol de  $H_2$ ),  $h_M^\delta$  (kJ/mol de H) e  $H_M^\delta$  (kJ/mol) de TiVCr e TiNbCr calculados a partir dos cálculos por DFT.

	TiVCr	TiNbCr
$E_{\text{total}}^\delta$	-2497717,9	-5010446,5
$E_{\text{total}}^\alpha$	-2497736,0	-5010464,9
$E_{\text{total}}^{\text{MH}_2}$	-2500860,3	-5013591,8
$h_M^\delta$	-34,4	-35,8
$H_M^\delta$	18,1	18,3

Com base nas energias totais obtidas para as ligas TiVCr e TiNbCr e seus respectivos hidretos foi possível calcular as entalpias de formação dos hidretos  $(\text{TiVCr})H_2$  e  $(\text{TiNbCr})H_2$  pela equação (F), considerando o valor de  $E_{\text{total}}^{\text{H}_2}$  igual a  $-3073,6$  kJ/mol de  $H_2$ .

$$\Delta H_f(\text{MH}_2) = E_{\text{total}}^{\delta-\text{MH}_2} - E_{\text{total}}^{\text{M}} - E_{\text{total}}^{\text{H}_2} \quad (\text{F})$$

Dessa forma, as entalpias de formação para os hidretos  $(\text{TiVCr})H_2$  e  $(\text{TiNbCr})H_2$  são, respectivamente,  $-50,7$  e  $-53,3$  kJ/mol de  $H_2$ .

### Análises comparativas

De posse dos valores de  $h_M^\delta$  e  $H_M^\delta$  obtidos tanto pelas aproximações presentes no modelo termodinâmico descrito por Zepon et al.<sup>(1)</sup> quanto pelos cálculos de energias totais de supercélulas por DFT, é possível realizar uma análise comparativa entre as duas formas de cálculo. Foram calculados os diagramas PCT para as duas ligas estudadas a 25, 50, 100, 150 e 200 °C, apresentados na figura 1. A pressão do platô ( $P_{\text{plat}}$ )  $\beta$ - $\delta$  em cada temperatura é uma informação essencial fornecida pelos diagramas PCT, tendo em vista que, em  $P_{\text{plat}}$ , as fases  $\alpha$ ,  $\delta$  e o gás  $H_2$  em  $P_{\text{plat}}$  estão em equilíbrio. É possível observar que a razão entre os valores de  $P_{\text{plat}}$  (modelo) e  $P_{\text{plat}}$  (DFT) é mais significativa para a liga TiVCr do que para a liga TiNbCr, ou seja, são mais distantes da igualdade. Assim, conclui-se que o cálculo de  $h_M^\delta$  e  $H_M^\delta$  por DFT tem menor impacto na pressão do platô para a liga TiNbCr do que para a liga TiVCr. No caso da liga TiVCr, observamos que os valores diferentes de  $h_M^\delta$  e  $H_M^\delta$  levaram a diferenças na pressão de platô da ordem de 10 vezes. Vale ressaltar que os valores  $h_M^\delta$  e  $H_M^\delta$  calculados pelo método de supercélulas e pelo método proposto por Zepon et al.<sup>(1)</sup> diferiram apenas de 3,0 kJ/mol e 0,6

kJ/mol, respectivamente, indicando que pequenos erros na determinação destes valores podem levar a cálculos de pressões de equilíbrio bastante diferentes e, portanto, a determinação destes parâmetros precisa ser confrontada com dados experimentais para validação do melhor método a ser empregado.

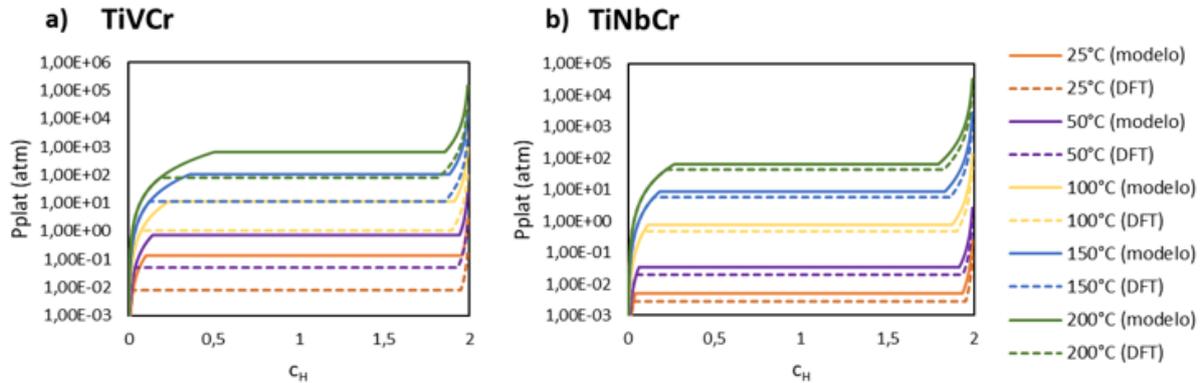


Figura 1: Curvas PCT das ligas a) TiVCr e b) TiNbCr obtidas pelas aproximações do modelo termodinâmico proposto por Zepon et al. <sup>(1)</sup> (identificado como “modelo”) e pelo cálculo das supercélulas realizado neste trabalho (identificado como “DFT”).

## CONCLUSÕES

Foi possível concluir que o cálculo de  $h_M^\delta$  e  $H_M^\delta$  pelas energias totais das supercélulas obtidas por DFT gera um impacto relevante nos resultados do modelo termodinâmico descrito por Zepon et al. <sup>(1)</sup> Por meio da análise comparativa dos diagramas PCT, foi vista uma disparidade significativa entre as pressões do platô calculadas com os parâmetros obtidos por DFT e os calculados pelas aproximações do modelo, sobretudo para a liga TiVCr, com a razão  $P_{\text{Plat(modelo)}}/P_{\text{Plat(DFT)}}$  chegando a 16 a 25°C, devido à uma diferença de 3,0 kJ/mol e 0,6 kJ/mol dos valores de  $h_M^\delta$  e  $H_M^\delta$  usados, respectivamente.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (processo n° 2019/18198-8 e n° 2022/06719-6). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

## REFERÊNCIAS

1. G. ZEPON; B.H. SILVA; C. ZLOTEA; W.J. BOTTA; Y. CHAMPION. Thermodynamic modelling of hydrogen-multicomponent alloy systems: Calculating pressure-composition-temperature diagrams. *Acta Mater.* v. 215, 117070, 2021.
2. P. GIANNOZZI, S. BARONI, N. BONINI, M. CALANDRA, R. CAR, C. CAVAZZONI, D. CERESOLI, G.L. CHIAROTTI, M. COCOCIONI, I. DABO, A. DAL CORSO, S. DE GIRONCOLI, S. FABRIS, G. FRATESI, R. GEBAUER, U. GERSTMANN, C. GOUGOUSSIS, A. KOKALJ, M. LAZZERI, L. MARTIN-SAMOS, N. MARZARI, F. MAURI, R. MAZZARELLO, S. PAOLINI, A. PASQUARELLO, L. PAULATTO, C. SBRACCIA, S. SCANDOLO, G. SCLAUZERO, A.P. SEITSONEN, A. SMOGUNOV, P. UMARI, R.M. WENTZCOVITCH. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source

software project for quantum simulations of materials, J. Phys. Condens. Matter. v. 21, n. 39, 2009.

3. R. GRIESSEN, T. RIESTERER. The heat of formation models. In: Schlapbach, L. (eds) Hydrogen in Intermetallic Compounds I. Topics in Applied Physics, v. 63. Springer, 1988, p. 219-284.

## CALCULATION OF ENTHALPIES OF FORMATION AND PCT DIAGRAMS OF (TiVCr)H<sub>2</sub> AND (TiNbCr)H<sub>2</sub> HYDRIDES THROUGH TOTAL ENERGIES OBTENTION BY DFT

### ABSTRACT

*The use of hydrogen as an energy carrier is very promising and allows energy use in a clean and sustainable way since it has a gravimetric energy density three times greater than that of gasoline and its combustion results only in the release of water. However, its storage efficiently and safely is still a challenge. Thus, solid-state storage through metal hydrides is widely studied, seeking the development of materials that store enough hydrogen in terms of gravimetric and volumetric density, having good thermodynamic and kinetic properties. The potential for application of a metal hydride can be analyzed using PCT (Pressure-Composition-Temperature) curves, based on the thermodynamic properties of the material. Zepon et al. <sup>(1)</sup> developed a thermodynamic model for the calculation of PCT diagrams of multicomponent alloys with body-centered cubic (BCC) structure, based only on the composition of the alloys. In this scenario, the present work aimed to calculate the enthalpies of formation of the hydrides (TiVCr)H<sub>2</sub> and (TiNbCr)H<sub>2</sub> and to verify the validity of the approximations adopted by Zepon et al. <sup>(1)</sup> for the calculation of the PCT diagrams of both hydrides, analyzing the values of hydrogen partial enthalpy and enthalpy of phase transition from the BCC structure to the face-centered cubic (FCC) structure. For this, the total energies of the hydrides, of the TiVCr and TiNbCr alloys, and of the pure element that compose the alloys in different structures were calculated by applying the Density Functional Theory (DFT) method using the Wien2k software. The obtention of the total energies of the alloys and hydrides was based on supercells with 12 metal atoms each. The resulting enthalpies of formation for the hydrides (TiVCr)H<sub>2</sub> and (TiNbCr)H<sub>2</sub> were, respectively, -50.7 and -53.3 kJ/mol of H. In addition, it was found that the TiVCr alloy showed more significant differences between the enthalpy parameters obtained by the method used in this work and those calculated by the thermodynamic model <sup>(1)</sup>, which resulted in greater differences in the calculated PCT diagrams compared to the one seen for the TiNbCr alloy.*

**Keywords:** hydrogen storage; TiVCr; TiNbCr; metal hydrides; DFT.