

CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR DE HIDROGÊNIO BASEADO NA
VARIÇÃO DO NÍVEL DE FERMI EM METAIS

Edvaldo da Silva Carreira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA ELÉTRICA

Aprovada por:

Prof. Antonio Carneiro de Mesquita Filho, D. d'Etat.

Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda, D. Sc.

Prof. Nilton Itiro Morimoto, D. Sc.

Dr. Gilmar Clemente Silva, D. Sc.

Prof. José Soares Coutinho Filho, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2004

CARREIRA, EDVALDO DA SILVA

Caracterização de um Sensor de Hidrogênio Baseado na Variação do Nível de Fermi em Metais. [Rio de Janeiro] 2004

XIV, 72 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Elétrica, 2004)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Sensor de Hidrogênio
2. Nível de Fermi
3. Corrosão

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Para minha esposa Maria Lúcia e
meus filhos Luís Eduardo e Mariana
pelo amor incondicional

Agradecimentos

Ao término de mais uma etapa de minha vida sinto a satisfação natural do vencedor incansável que reconhece o auxílio imprescindível de todos os companheiros, na maioria anônimos, da longa jornada. Pela presente, agradeço de coração a todos que indiretamente contribuíram para meu êxito e agradeço em especial:

Ao nosso bom Pai Celestial por poder contribuir modestamente com sua obra.

A minha querida esposa Maria Lúcia e meus filhos Luís Eduardo e Mariana.

Aos meus pais Eduardo e Geny pela oportunidade de vida e incentivo.

Aos Professores orientadores Antonio Mesquita, Paulo Emílio e Coutinho pela compreensão e companheirismo ante minhas limitações.

Aos colegas do Laboratório de Hidrogênio pelo apoio e companheirismo.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR DE HIDROGÊNIO BASEADO NA VARIAÇÃO DO NÍVEL DE FERMI EM METAIS

Edvaldo da Silva Carreira

Maio/2004

Orientadores: Antonio Carneiro de Mesquita Filho
Paulo Emílio Valadão de Miranda

Programa: Engenharia Elétrica

É proposto um método para determinação da concentração de hidrogênio dissolvido em materiais metálicos, cristalinos ou não cristalinos, baseado na medida do deslocamento do nível de Fermi de uma amostra carregada de hidrogênio. É possível medir a diferença de potencial entre uma amostra de material metálico hidrogenada e uma amostra não hidrogenada do mesmo material em uma célula eletrolítica. Esta diferença de potencial é diretamente proporcional à concentração de hidrogênio elevada a $2/3$. O presente método é de baixo custo devido à simplicidade, é insensível à variação de temperatura em uma ampla faixa e possui tempo de resposta instantâneo, características ótimas para um dispositivo sensor. Os materiais utilizados no trabalho são o vidro metálico $Ni_{81}P_{19}$, o aço API-110 e Paládio cristalino.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.).

CHARACTERIZATION OF A HYDROGEN SENSOR BASED ON
DISPLACEMENT OF FERMI LEVEL IN METALS

Edvaldo da Silva Carreira

May/2004

Advisors: Antonio Carneiro de Mesquita Filho
Paulo Emílio Valadão de Miranda

Department: Electrical Engineering Program

A method for determining hydrogen concentration in metallic - crystalline or noncrystalline - materials, based on the Fermi level displacement measure of a hydrogen-loaded electrode is presented. The difference between the Fermi level of a hydrogenated and a non-hydrogenated metal electrode made of the same material can be measured through a voltage difference generated in an electrolytic cell, which is shown to be proportional to the hydrogen concentration raised to the power $2/3$. It is also demonstrated that this method is of relatively easy implementation, supplying results consistent with other methods of measurements. The result is a low-cost practical sensor for hydrogen monitoring and corrosion processes.

ÍNDICE

1	Introdução	1
2	Sensor de Variação do Nível de Fermi.....	10
2.1	<i>Conceitos Fundamentais</i>	<i>10</i>
2.1.1	Função Potencial de um Metal	10
2.1.2	Nível de Fermi em Metais	12
2.1.3	Função Trabalho	14
2.1.4	Potencial de Contato.....	14
2.1.5	Interfaces Eletroquímicas	16
2.1.5.1	Modelo do Transporte Iônico em Eletrólitos.....	16
2.1.5.2	Modelo da Interface Metal-Eletrólito	17
2.1.5.3	Modelos de Dupla Camada	18
2.2	<i>Considerações Sobre o Método Proposto</i>	<i>20</i>
2.2.1	Descrição do Sensor	20
2.3	<i>Modelo Elétrico do Sensor Proposto</i>	<i>23</i>
3	Técnicas Experimentais e Resultados.....	27
3.1	<i>Metodologia.....</i>	<i>27</i>
3.1.1	Tratamento das Amostras	27
3.1.2	Hidrogenação das Amostras	28
3.1.3	Medidas de Tensão	29
3.2	<i>Resultados.....</i>	<i>32</i>
3.2.1	Amostras de Ni ₈₁ P ₁₉	32

3.2.2	Amostras de Aço API-S135	35
3.2.3	Amostras de Paládio	36
4	Discussão	40
4.1	<i>Medidas com Ni₈₁P₁₉</i>	40
4.2	<i>Medidas com Paládio</i>	47
4.3	<i>Medidas com o Aço API-S135</i>	48
4.4	<i>Considerações sobre o Modelo Teórico da Interface Eletroquímica.....</i>	49
4.5	<i>Cristalização Parcial das Amostras de Ni₈₁P₁₉.....</i>	55
5	Conclusão	56
6	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	57
7	Bibliografia.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Energia potencial média de um elétron de condução em um metal. Adaptado de [69].	11
Figura 2: Indicação qualitativa de como a superposição dos potenciais de íons positivos próximos na estrutura do metal e que atuam sobre um elétron, produz o alargamento do poço de potencial o que conduz ao chamado modelo de poço de potencial quadrado. Adaptado de [69].	11
Figura 3: Comportamento da função de distribuição de Fermi-Dirac em função da temperatura em um metal.	12
Figura 4: Potencial de contato entre dois metais. η representa a densidade de portadores. Adaptado de [74].	15
Figura 5: Célula eletrolítica polarizada. a) deslocamento dos íons (fluxo de cargas); b) perfil das quedas de potenciais entre dois eletrodos polarizados. Adaptado de [79].	16
Figura 6: Modelo esquemático da dupla camada para um eletrodo carregado negativamente: a) e b) segundo Helmholtz; c) e d) segundo Gouy-Chapman e c) e e) segundo Stern.	19
Figura 7: Representação esquemática do movimento de cargas em uma célula eletrolítica contendo duas amostras do mesmo material metálico, sendo uma das quais hidrogenada.	21
Figura 8: Circuito equivalente da célula de medida da tensão resultante da diferença de nível de Fermi: (a) Célula sem resistência de carga e (b) Célula com resistência de carga.	23
Figura 9: Célula eletroquímica. Vista expandida.	30
Figura 10: Esquema de medição de tensão na célula.	31

Figura 11: Reator de hidrogenação.....	31
Figura 12: Caracterização por difratometria de Raios-X (DRX) da amostra de $Ni_{81}P_{19}$	32
Figura 13: Caracterização por difratometria de Raios-X (DRX) para o $Ni_{81}P_{19}$: a) amostra submetida a ciclos de carregamento de hidrogênio e b) amostra não hidrogenada.	33
Figura 14: Curva de descarga $Ni_{81}P_{19}$: descarga por quatro dias.	34
Figura 15: Curva de descarga $Ni_{81}P_{19}$: descarga por cinco dias.	35
Figura 16: Curva de descarga para o Aço API-S135 em escala logarítmica: Medição efetuada por três dias.	36
Figura 17: Curva de descarga do Pd: descarga por doze dias.	37
Figura 18: Difratoograma de Raios-X para o Pd: a) amostra saturada de hidrogênio e b) a mesma amostra após 24 h de descarga.	37
Figura 19: Difratoograma de Raios-X para o Pd: a) amostra descarregada por dez dias e b) a amostra utilizada como contra-eletrodo.	38
Figura 20: Curva da tensão V_L medição realizada durante 5 dias.	41
Figura 21 : Curva da tensão E_{NF} para medidas efetuadas durante 5 dias.	41
Figura 22: Curva da resistência $R_{DH}(\eta)$ e $C_{GC}(\eta)$ para a amostra de $Ni_{81}P_{19}$; calculada em função das curvas de E_{NF} e V_L medidos durante 5 dias.	43
Figura 23: Valores de resistências protônicas calculadas através de medidas do potencial de Fermi e do Efeito Hall.....	45
Figura 24: Gráfico de difusibilidade aparente para o $Ni_{81}P_{19}$: comparação entre os três métodos de detecção.	46

Figura 25: Modelo da célula com alta concentração de hidrogênio e sem carga externa. (a) formação da dupla camada e distribuição das cargas livres. (b) detalhamento dos potenciais formados.....	50
Figura 26. Modelo da célula com alta concentração de hidrogênio com carga externa. As curvas pontilhadas representam uma seqüência completa de reação possível e as setas indicam o sentido de propagação.....	52
Figura 27: Modelo da célula com baixa concentração de hidrogênio e sem carga externa. (a) formação da dupla camada e distribuição das cargas livres. (b) detalhamento dos potenciais formados.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Coletânea de tipos de sensores e características.....	7
Tabela 2: Dimensões das amostras.....	28
Tabela 3: Comparação entre os dados de difratometria de Raios-X para o $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$	33
Tabela 4: Comparação entre os dados de difratometria de Raios-X para o Pd.	38
Tabela 5: Valores ajustados do potencial de Fermi e valores de concentração de hidrogênio correspondentes para a liga $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$	40
Tabela 6: Parâmetros de ajuste da Equação (17).....	42

LISTA DE SÍMBOLOS

V_o	Função potencial de um metal;
ε	Energia;
ε_F	Energia de Fermi;
w_o	Função trabalho;
w_m	Função trabalho de um metal;
n_F	Probabilidade de ocupação de um estado de energia na distribuição de Fermi-Dirac;
k	Constante de Boltzmann;
T	Temperatura absoluta;
h	Constante de Planck;
m_e	Massa do elétron;
N	Número de portadores;
V	Volume;
η	Concentração volumétrica de portadores;
$V_{m1,m2}$	Diferença de potencial entre material um e material dois;
q	Carga elementar;
N_p	Número de próton em solução sólida;
PZC	Potencial medido para a condição de carga zero em um eletrodo;
ψ	Potencial eletrostático;
E_{NF}	Tensão gerada devido à diferença de nível de Fermi entre dois metais;
V_L	Queda de tensão em uma resistência de carga;
V_A	Queda de tensão na amostra metálica;
R_{DH}	Resistência protônica da amostra;

R_E	Resistência do eletrólito;
R_A	Resistência da amostra;
SW	Chave de abertura ou fechamento de circuito elétrico;
C_{GC}	Capacitância da dupla camada no modelo de Gouy-Chapman;
σ	Condutividade elétrica;
q_{vp}	Concentração de portadores de carga;
μ_p	Mobilidade de portadores de carga;
EH	Eletrodo hidrogenado;
ENH	Eletrodo não hidrogenado;
OHP	Plano externo de Helmholtz;
V_{EH}	Potencial do eletrodo hidrogenado;
V_{ENH}	Potencial do eletrodo não hidrogenado;

1 Introdução

O crescente interesse dos pesquisadores na utilização do hidrogênio como fonte alternativa de energia [1], [2], [3], decorre da abundância deste elemento no universo e ao baixo impacto ambiental decorrente de seu uso, principalmente na geração de energia elétrica através das pilhas a combustível [2].

Apesar destas vantagens o desenvolvimento das tecnologias de aproveitamento do hidrogênio depende essencialmente da disponibilidade de meios seguros de produção e armazenamento [4], [5] deste elemento. Os riscos decorrentes do armazenamento do hidrogênio em forma gasosa têm inviabilizado, até o presente, sua utilização de forma generalizada.

Uma das formas de armazenamento que tem se mostrado promissora é a utilização do hidrogênio em solução sólida em metais ou ligas metálicas, principalmente amorfas, formadoras de hidretos metálicos ou não [2], [6]. Alguns dos materiais que vêm sendo objeto de intensa pesquisa são $\text{Na}(\text{AlH}_4)$ com 5,6 % em peso, $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ com 7,9 % em peso, $\text{Zr}(\text{AlH}_4)_2$ com 3,9 % em peso, $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ com 7,0 % em peso [7], [8].

Outro domínio de pesquisa relevante para a indústria está associado à compreensão e modelagem dos mecanismos responsáveis pelas alterações mecânico-metalúrgicas produzidas em estruturas metálicas de plantas industriais cujos processos envolvem, mesmo que indiretamente, a produção do hidrogênio. Por ser o elemento natural de menor número e massa atômicos ele é capaz de permear os metais produzindo o fenômeno da *fragilização pelo hidrogênio* [9], [10] responsável por danos nas estruturas metálicas.

Como o bloqueio da permeação de hidrogênio nas estruturas metálicas, na maioria das vezes não é viável economicamente, a estratégia mais adotada tem sido a da manutenção preventiva, o que implica em métodos eficientes de monitoração da

concentração de hidrogênio. Portanto, a monitoração de hidrogênio tem grande importância para a segurança e eficiência da operação de equipamentos e instalações industriais.

Devido às propriedades físicas do hidrogênio, a monitoração deste elemento em instalações industriais ainda carece de métodos de implantação simples envolvendo dispositivos sensores eficientes e de baixo custo.

Dependendo da classe de propriedades físicas empregadas os principais métodos de detecção de hidrogênio utilizados atualmente podem se distribuir em quatro grandes categorias:

- Eletroquímicos
- Variação de Propriedades Elétricas e Magnéticas da Matéria Condensada
- Ópticos
- Mecânicos

Os principais sensores de hidrogênio derivados destes métodos e que têm tido aplicação na indústria são descritos a seguir.

A indústria tem empregado atualmente, para medidas diretas, sensores baseados nas normas ASTM, série G, e os principais tipos são:

a) Resistência elétrica (norma ASTM G 96) [11], [12]: o elemento sensor é uma resistência elétrica exposta ao ambiente contendo hidrogênio. A seção do material sensor ao ser corroída provoca alteração da resistência elétrica do sensor. O processo pode ser empregado de forma contínua e várias pontas de prova podem ser inseridas em diversos locais de uma planta industrial, sendo monitoradas por uma central de telemetria única. Baseado neste princípio, de medida da resistência, têm-se ainda,

dispositivos que utilizam-se de materiais porosos [13] com propriedades que não permitem ligações dos átomos de hidrogênio, apenas alterando as propriedades de resistência elétrica.

b) Polarização linear da resistência (Norma ASTM G 59) [11]: os sensores são baseados na natureza eletroquímica da corrosão utilizando medidas do potencial elétrico e da corrente que a caracterizam. Possui a vantagem de fornecer informações dinâmicas sobre o que está ocorrendo na planta industrial. O sensor utiliza a razão entre o potencial elétrico e a corrente em um eletrodo submetido à corrosão.

c) Medidas de impedância eletroquímica e de ruído eletroquímico [14]: utilizam a medição da impedância de Warburg, e sua correlação com o aumento de corrosão. A técnica de impedância eletroquímica é mais preciso que os anteriores. O sensor de ruído eletroquímico é baseado nas flutuações de corrente e de potencial provocadas pela corrosão. Permitem monitoramento constante, porém ambos apresentam a desvantagem da complexidade dos equipamentos de medida.

d) Corrosão em sondas metálicas (Norma ASTM G 84) [15]: baseado na perda de massa provocada pela corrosão do metal. É um método de medição da quantidade de hidrogênio presente avaliando-se a evolução do processo corrosivo. Fornece informações precisas sobre a extensão e a distribuição da corrosão. Algumas restrições de uso são:

- Requer longo tempo e grande quantidade de trabalho para avaliação;
- Controle realizado por média dos tempos e não de maneira contínua.

Alguns sensores já disponíveis comercialmente podem ser verificados via rede internet, os quais se utilizam de princípio eletroquímico [16], de dispositivos de estado sólido [17] ou princípios ópticos [18].

O interesse crescente no emprego do hidrogênio como combustível tem levado, por problemas de segurança, a novas propostas de sensores. Podem-se dividir os novos sensores em:

Sensores semicondutores [19]: são, normalmente, dispositivos em tecnologia MOS usando na camada metálica filmes finos de ligas de Paládio. Atualmente são os sensores mais sensíveis e de maior velocidade (baixo tempo de resposta). Como inconveniente estão sujeitos à saturação mesmo em baixas concentrações de hidrogênio. No momento estão sendo alvo de intensas pesquisas para aumentar a capacidade de absorção sem saturar.

Sensores de dispositivos ópticos [20], [21], [22], [23], [24], normalmente utilizando filmes finos de Paládio, Ítrio, Zircônio, entre outros, aplicados sobre substratos diversos, aproveitando-se de características ópticas que são modificadas pelo hidrogênio solubilizado no material. Utilizam a variação no ângulo de Bragg ou na refração do filme metálico. Estes sensores têm sensibilidades na faixa de unidades de ppm encontrando-se ainda em fase experimental.

Sensores de dispositivos condutores [25], [26]: constituídos de cerâmicas ou polímeros condutivos. A propriedade utilizada é a condução de corrente elétrica por prótons. Permitem medir concentrações de 0.018 até 0.18 moles percentuais de hidrogênio.

Sensores de eletrólito sólido [27], [28]: utilizam materiais como Platina, Ítrio, Zircônio entre outros permitindo medir concentrações desde traços (8 ppm) até 90% em peso.

Sensores de tunelamento quântico [29], [30]: utilizam filmes finos de Paládio tendo por base o efeito de Barr, que consiste na modulação do tunelamento quântico pela adsorção de hidrogênio na superfície do filme.

Sensores de enzima [31]: utilizam enzimas em filmes fenólicos, medindo a concentração de hidrogênio pela variação de corrente elétrica. É um método ainda experimental e de interesse na medicina.

Na referência [32] encontra-se uma patente de sensor cujo princípio de funcionamento é a medida da tensão entre dois pares de materiais dissimilares, onde um deles é posto em contato com o metal a ser monitorado de forma a ser permeado pelo hidrogênio, e o outro é mantido isolado metalurgicamente, provocando uma diferença de potencial entre os pares. O autor não faz nenhuma abordagem físico-matemática do fenômeno.

A Tabela 1 mostra uma coletânea resumida de tipo e características de sensores de hidrogênio cujos dados foram extraídos das referências citadas.

Neste trabalho é investigado um método para a determinação da concentração de hidrogênio em materiais metálicos baseado na medida da diferença de potencial provocada pelo deslocamento do nível de Fermi que o hidrogênio provoca quando em solução sólida nestes materiais. O método é de simples implementação, não envolvendo equipamentos volumosos e sofisticados. A metodologia a ser seguida envolve o desenvolvimento de um modelo elétrico do sensor de forma a determinar os principais parâmetros de projeto. Para validar o modelo proposto os valores de concentração obtidos pela medida direta da diferença de potencial produzida pelo deslocamento do nível de Fermi serão comparados aos valores de concentração de hidrogênio obtidos por outros métodos tais como a medida de efeito Hall e métodos de permeação

eletroquímica. Adicionalmente isto permitirá verificar os limites de detecção do sensor proposto em amostras do vidro metálico Ni₈₁P₁₉, aço API-S135 e Paládio cristalino.

Tabela 1: Coletânea de tipos de sensores e características.

Ano	Princípio Físico	Grandeza Medida	Temperatura Operação (°C)	Tempo de Resposta (s)	Ambiente a ser Monitorado					Faixa de Detecção	Características					Referências
					G	L	SS	SL	VP		EL	PM	OP	MC	Outras	
1989	I	V	20-200	10	X					10-1000 A	X				ES	[33]
1990	II	V ou I	Amb.	10	X					10-10 ⁴ A	X				ES e CPS	[34]
1990	I	V	0-200	--	X					10-10 ⁴ A	X				CPS	[35]
1991	I	V	Amb.	--	X					5-500 A	X				CPS	[36]
1992	I	V	Amb.	--	X					0,01-100 C	X				CPS	[37]
1992	III	V ou tr	--	--	X					16-10 ³ A			X		ES	[38]
1993	IV	I	--	--	X					1 C		X			ES	[39]
1993	I	V	700-800	--				X		10-10 ⁴ A	X				CPS	[40], [41]
1994	I	S	420	--	X					0,12-0,7 F		X			CPS	[42]
1994	I	V	Amb.	--			X			100-3000 A	X				CPS	[43]
1994	I	V	Amb.	--	X					--	X				CPS	[44]
1995	VI	I	Amb.	--	X					--		X			ES	[19]

Legenda:

Princípio Físico: **I** = Lei de Nerst $E=k.\log(P_1/P_2)$; **II** = $E=A+B.\log C_H$; **III** = Interferômetro Mach-Zehnder (refração); **IV** = Transistor FET Chaveado; **V** = Lei de Henry; **VI** = Transistor FET; **VII** = Raios γ ; **VIII** = Alt. Transmitância ou Refratância; **IX** = Interferômetro; **X** = Raio-X; **XI** = ΔR de Filmes; **XII** = ΔR ; **XIII** = Filme Termoelétrico.

Grandeza Física: **V** = Tensão; **I** = Corrente; **S** = Condutância; **e** = Energia; ΔR = Variação de Resistência; **TR** = Transmitância; **RF** = Refletância; θ = Ângulo Defasagem.

Ambiente: **G** = Gás; **L** = Líquido; **SS** = Solução Sólida; **SL** = Solução Líquida.

Detecção: **A** = ppm (Pa); **B** = ppm (vol); **C** = % LEL; **D** = % (vol); **E** = Pressão Parcial; **F** = ml/100g; **G** = ppb; **H** = Peso (g); **I** =

Características: **ES** = Estado Sólido; **CPS** = Condutor Protônico Sólido; **D** = Discreto; **ME** = Micro Espelho; **PC** = Pilha Combustível; **TE** = Termoelétrico.

Continuação da Tabela 1.

Ano	Princípio Físico	Grandeza Medida	Temperatura Operação (°C)	Tempo de Resposta (s)	Ambiente a ser Monitorado					Faixa de Detecção	Características					Referências
					G	L	SS	SL	VP		EL	PM	OP	MC	Outras	
1995	I	V	Amb.	--			X			10-10 ⁴ B	X				CPS	[45]
1996	VI	I	234-300	--		X				0,3-20x10 ⁻² F	X				CPS	[46]
1997	VII	e	--	--	X					10 ⁻⁶ H					Raio-γ	[47]
1998	I	V	Amb.	10	X					10-2000 A	X				CPS	[48]
1998	VI	I	Amb.	--	X					400 A		X			ES	[49]
1998	I	V	1227	--			X			--	X				CPS	[50]
1999	VIII	V	Amb.	--	X					0,2-100 B			X		D, RF	[24]
1999	I	V	Amb.	10	X					0,01-100 B	X				CPS	[51]
1999	IV	V	Amb.	--	X					0-100 B		X			ES	[52]
2000	VIII	V	Amb.	20-30	X					0,2-0,6 B			X		ME	[53]
2000	X	e	Amb.	--			X			--					ERDA	[54]
2000	VIII	TR	Amb.	--	X					0-100 B			X		D	[55]
2001	I	V	700	30					X	4-120 E	X				CPS	[56], [57]
2001	VI	V	Amb.	10	X					10 ⁻⁴ -2 B		X			ES	[58]
2001	--	I	175	--	X					50-100 B	X				CPS	[26]
2001	VIII	TR, RF	Amb.	--	X					9 B			X		D	[21]
2002	VI	I ou V	400	--	X					100-1000 B		X			ES	[59]
2002	XI	ΔR	300	--	X					<300 B	X				CPS	[60]
2002	I	I	Amb.	--	X					<500 B	X				CPS	[61]
2003	XII	ΔR	150-400	--	X					100-500 B		X			ES	[62]
2003	XIII	TR ou RF	-30 a 30	--	X					<1 B			X		PC	[63]
2003	XII	ΔR	<200	--	X					<0,01 B		X			ES	[64]

Continuação da Tabela 1.

Ano	Princípio Físico	Grandeza Medida	Temperatura Operação (°C)	Tempo de Resposta (s)	Ambiente a ser Monitorado					Faixa de Detecção	Características					Referências
					G	L	SS	SL	VP		EL	PM	OP	MC	Outras	
2003	XIII	V	35-125	50	X					500-5000 B		X			TE	[65]
2003	XIV	θ	Amb.	60	X					0,1-3 B				X	SAW	[66]
1989	I	V	--	--		X				--	X				--	[15]
1994	I	I	Amb.	--	X					--	X				--	[12]
1999	I	I	--	--		X				--	X				--	[67]
2000	I	ΔR	--	--	X					--		X			--	[13]

2 Sensor de Variação do Nível de Fermi

2.1 Conceitos Fundamentais

2.1.1 Função Potencial de um Metal

A função potencial de um metal é definida como [68]:

$$V_0 = \varepsilon_F + w_M \quad (1)$$

Onde:

- V_0 é a função potencial do metal em [eV];
- ε_F é o nível de Fermi do metal em [eV];
- w_M é a função trabalho do metal em [eV].

Na Equação (1) V_0 representa a diferença de potencial entre um ponto no interior do metal e um ponto de potencial zero fora do metal chamado de potencial do vácuo. Na Figura 1 é mostrada a distribuição dos níveis de energia correspondentes a um íon do material. O potencial é um poço de profundidade V_0 que cresce rapidamente próximo aos limites externos do metal, onde vale zero (referência). Os níveis de energia crescem e são populados até a energia de Fermi (ε_F).

Segundo o modelo de poços de energia os elétrons encontram-se aprisionados em poços de potencial sucessivos, onde cada poço corresponde a um íon do corpo do material, como indicado esquematicamente na Figura 2. Estendendo os limites do metal neste modelo observa-se que os elétrons formam uma camada uniforme na superfície o que dá origem ao modelo de *Gás de Elétrons Livres*.

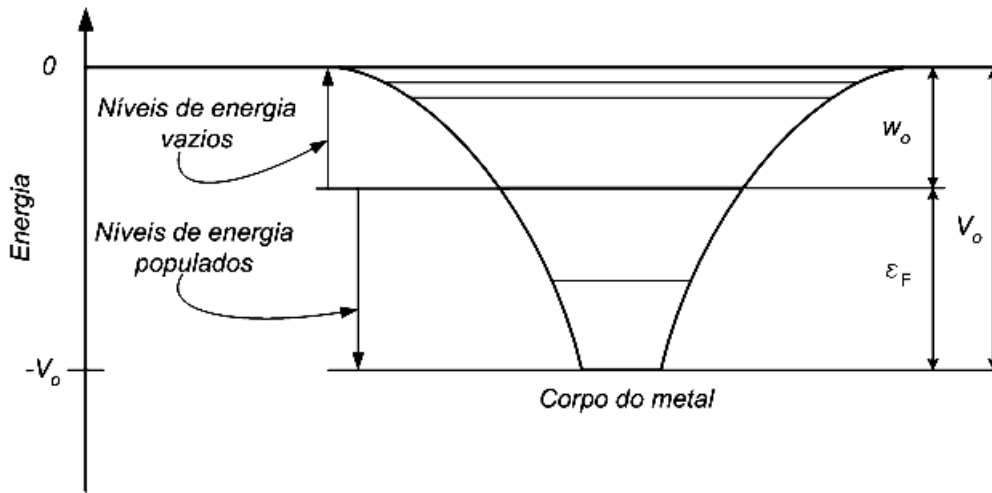


Figura 1: Energia potencial média de um elétron de condução em um metal. Adaptado de [69].

Aplicando-se uma pequena diferença de potencial entre os extremos deste material observa-se que ocorre um deslocamento médio destes elétrons, uma corrente elétrica, justificando a característica de bons condutores para estes materiais.

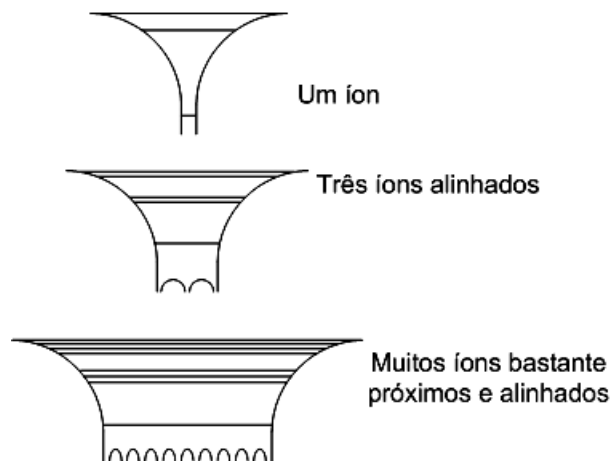


Figura 2: Indicação qualitativa de como a superposição dos potenciais de íons positivos próximos na estrutura do metal e que atuam sobre um elétron, produz o alargamento do poço de potencial o que conduz ao chamado modelo de poço de potencial quadrado.

Adaptado de [69].

2.1.2 Nível de Fermi em Metais

A teoria de Sommerfeld estabelece que os elétrons em um metal ocupam níveis de energia definidos com dois elétrons de spins contrários em cada estado. Na temperatura do zero absoluto os elétrons preenchem todos os estados de menor energia até um nível máximo chamado nível de Fermi. Alternativamente, devido ao fato de que os elétrons obedecem à estatística de Fermi-Dirac, o nível de Fermi pode também ser definido como o estado cuja probabilidade de ocupação na temperatura do zero absoluto é exatamente $\frac{1}{2}$.

A Figura 3 mostra o comportamento da função de distribuição de Fermi-Dirac em função da temperatura.

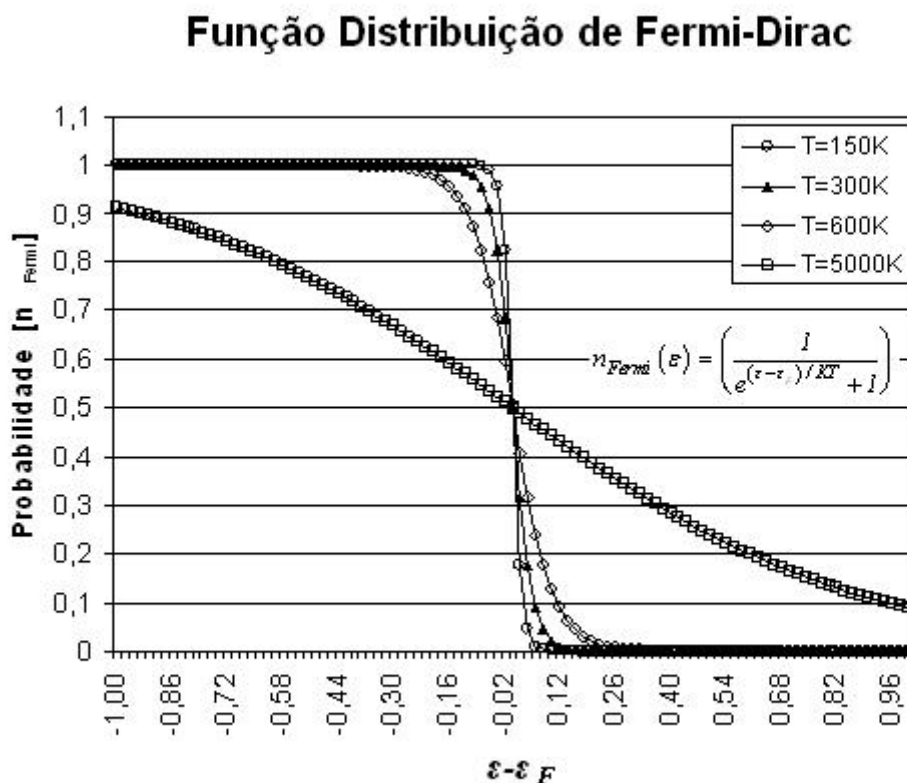


Figura 3: Comportamento da função de distribuição de Fermi-Dirac em função da temperatura em um metal.

Observa-se na Figura 3 que para estados com energia muito menores que a energia de Fermi ($\varepsilon \ll \varepsilon_F$), $n_{Fermi} \rightarrow 1$, ou seja, estes estados contém um férmion. Para estados com energias muito maiores que a energia de Fermi ($\varepsilon \gg \varepsilon_F$) o número provável de estados ocupados se aproxima de zero, ou, $n_{Fermi} \rightarrow 0$. Quando a energia é igual à energia de Fermi ($\varepsilon = \varepsilon_F$), o número médio de partículas é exatamente $\frac{1}{2}$.

O modelo do *Gás de Elétrons Livres* é aplicado aos metais visto que possuem um elevado número de elétrons livres, permitindo que seja possível demonstrar que a energia de Fermi para estes materiais será dada por [69]:

$$\varepsilon_F \Big|_{T=0K} = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (2)$$

Onde:

N é o número de portadores livres no material;

V é o volume do material em $[m^3]$;

m_e é a massa do elétron em $[kg]$;

h é a constante de Planck.

Esta equação é muito conveniente uma vez que possui o número de portadores livres no material (N) como uma variável.

O aumento da temperatura aumenta a amplitude da vibração dos átomos de um sólido. Parte da energia associada com este aumento da amplitude de vibração é trocada entre os elétrons livres e os átomos em vibração sendo que o valor de energia que pode ser transferido a um elétron é aproximadamente kT , onde k é a constante de Boltzmann. Devido ao pequeno valor de kT quando comparado a ε_F [70] apenas elétrons em níveis de energia próximos ao nível de Fermi podem ser afetados pela energia térmica dos átomos, mostrando que o nível de Fermi é pouco afetado por variações de temperatura.

Pode ser observado na Figura 3 que o nível de Fermi só começa a ser afetado significativamente para temperaturas a partir de $5 \times 10^3 K$.

2.1.3 *Função Trabalho*

A função trabalho é definida como a energia necessária a ser fornecida ao elétron do nível de Fermi de forma que o mesmo possa ser removido para fora da superfície do metal, condição na qual ele adquire energia cinética superior à energia necessária para ultrapassar a barreira do poço de potencial que o mantém preso, como demonstrado esquematicamente na Figura 1, sendo designada por w_o . Cada material possui um valor específico para w_o e, segundo Smoluchowski [71], este valor se altera em função da orientação cristalográfica da superfície e possui o mesmo valor para metais de mesma estrutura cristalina. Apesar destas características, pode-se medir com boa precisão estes valores utilizando-se as técnicas atuais de medição [72], [73].

2.1.4 *Potencial de Contato*

O potencial de contato é uma diferença de potencial que surge quando dois materiais ou meios diferentes são postos em contato físico. Esta diferença de potencial não pode ser medida diretamente pelos instrumentos comuns de medir tensão [68], tipo multímetros, voltímetros, etc., considerando-se que estes equipamentos são ideais, ou seja, não drenam nenhuma corrente do circuito sob medição.

Considere-se como exemplo dois materiais metálicos, sendo $\eta_1 > \eta_2$, e conseqüentemente, $e_{F1} > e_{F2}$, inicialmente espaçados e sem contato elétrico entre si.

Uma vez colocados em contato elétrico, elétrons irão fluir do material 1 para o material 2 devido à diferença de energia entre os portadores de carga destes materiais e cada portador, ao cruzar a junção, deixa atrás de si uma carga igual porém de sinal contrário até que os níveis de Fermi dos dois materiais se equalizem e uma diferença de potencial proporcional à diferença de suas respectivas funções trabalho e que tende a inibir movimentos posteriores de carga irá aparecer. Esta diferença de potencial, no entanto, é devido à diferença entre os níveis de Fermi dos dois materiais, como mostrado na parte superior da Figura 4, uma vez que nenhum campo elétrico externo foi aplicado.

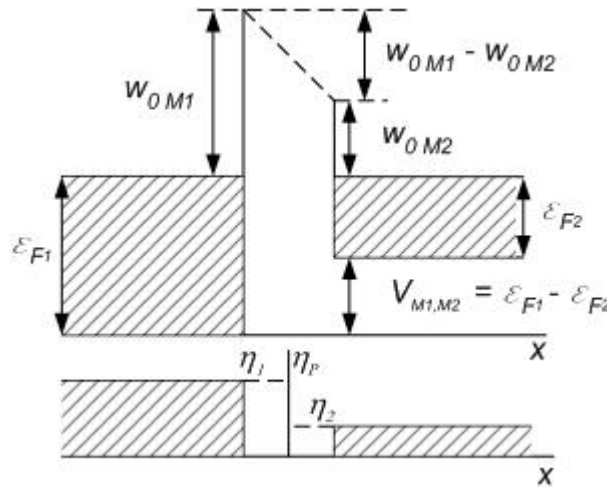


Figura 4: Potencial de contato entre dois metais. η representa a densidade de portadores.

Adaptado de [74].

Logo, a diferença de potencial entre os dois metais $V_{M1,M2}$ pode ser escrita como [74]:

$$V_{M1,M2} = \epsilon_{F1} - \epsilon_{F2} \quad (3)$$

Onde:

$V_{M1,M2}$ é a diferença de potencial entre os dois materiais em [eV];

\mathcal{E}_{F1} é o nível de Fermi do material 1;

\mathcal{E}_{F2} é o nível de Fermi do material 2.

2.1.5 Interfaces Eletroquímicas

2.1.5.1 Modelo do Transporte Iônico em Eletrólitos

Tradicionalmente [75] as características das interfaces eletroquímicas são descritas através dos modelos discutidos a seguir.

O transporte iônico em eletrólitos pode ocorrer de duas formas diferentes, dependendo do tipo de portador de carga no metal: somente elétrons ou elétrons e prótons.

O tipo mais detalhado pela bibliografia atualmente é o processo de condução em que os portadores de cargas são de apenas um tipo, elétrons livres, e as densidades de cargas são definidas como excesso ou falta de cargas negativas na interface [76], [77].

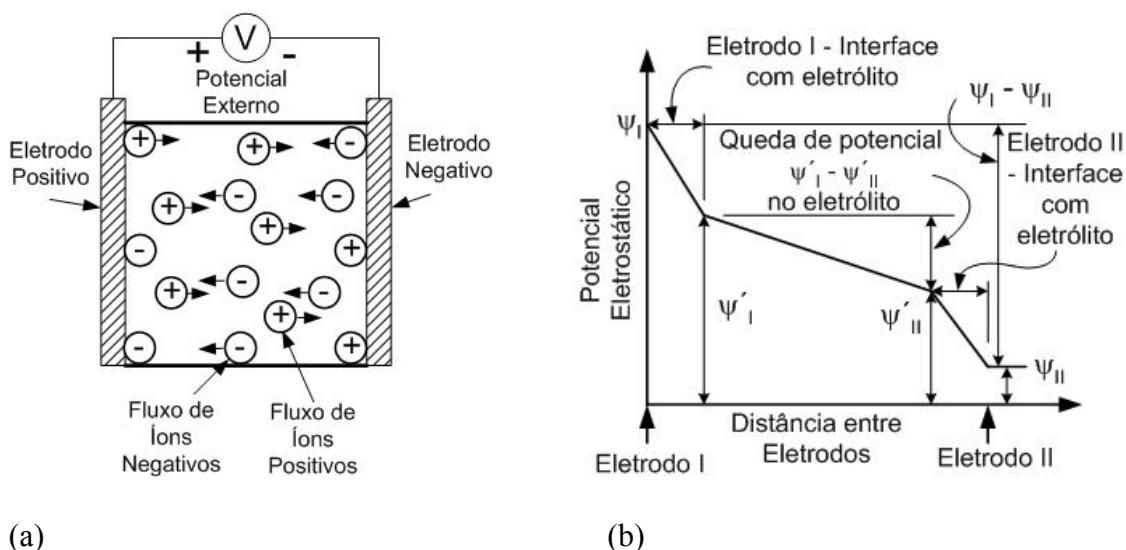


Figura 5: Célula eletrolítica polarizada. a) deslocamento dos íons (fluxo de cargas); b) perfil das quedas de potenciais entre dois eletrodos polarizados. Adaptado de [76].

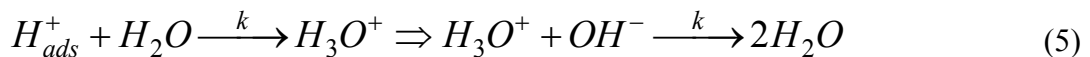
Na Figura 5 é mostrado esquematicamente um modelo macroscópico do fluxo de corrente iônica em uma célula eletrolítica convencional. Este modelo considera que existe apenas um tipo de portador de carga no sistema em contato com o eletrólito, no caso, elétrons livres.

Quando além de elétrons livres que participam da condução o sistema possui cargas positivas que podem se deslocar, uma análise mais detalhada deve ser feita. O transporte dos prótons através da solução eletrolítica deverá ser considerado. Este modelo foi detalhado por Rieger [77] e Conway [78], e mais recentemente por Tukerman [79], que realizou uma análise teórica por simulação matemática. Segundo estes autores os mecanismos de condução dos prótons (H^+) em solução líquida podem ocorrer das seguintes formas:

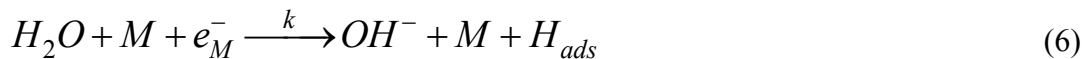
a) Na interface metal-eletrólito, sentido metal-eletrólito:



Ou:



b) Na interface eletrólito-metal, sentido eletrólito-metal:



2.1.5.2 Modelo da Interface Metal-Eletrólito

Sempre que um eletrodo metálico é imerso em um eletrólito, ele produzirá um rearranjo dos portadores de cargas livres desse sistema e uma camada de cargas será

formada nas proximidades da superfície do eletrodo, cuja polaridade depende das condições de carga tanto do eletrodo quanto do eletrólito. Este rearranjo caracterizado pela transferência e ou movimento de cargas acontecerá até que o equilíbrio elétrico seja atingido, condição na qual a barreira de potencial formada impede o movimento de novas cargas no sistema [76], e um fenômeno semelhante ocorre em metais [69] e semicondutores [68]. Este efeito é representado como uma capacitância nos textos de eletroquímica, e existe, como em toda ciência, uma seqüência histórica de refinamento para o modelamento desse tipo de sistema, cujos principais modelos serão demonstrados a seguir.

2.1.5.3 Modelos de Dupla Camada

O conceito de dupla camada foi sugerido no trabalho de von Helmholtz (1881) sobre interfaces de suspensões coloidais¹ e foi estendido posteriormente para superfícies de eletrodos metálicos por Gouy (1910), Chapman (1913), Stern (1924) e Grahame por volta de 1953. Posteriormente, Bockris e Muller introduziram o conceito de dipolos elétricos orientados no solvente do eletrólito.

Helmholtz [80] propôs um esquema de separação dos íons e cátions semelhante a separação de cargas em um capacitor, como é mostrado nas Figuras 7(a) e (b):

¹ Soluções coloidais possuem tamanho de partículas entre 1 nm e 100 nm. Soluções com partículas até 1 nm são designadas por soluções verdadeiras e acima de 100 nm por soluções grosseiras.

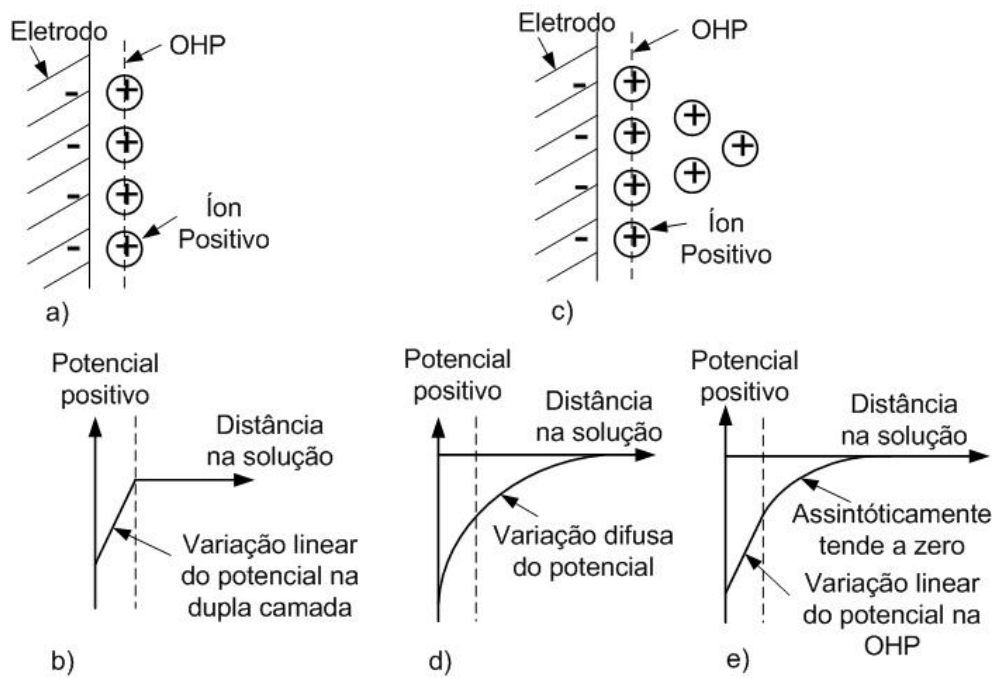


Figura 6: Modelo esquemático da dupla camada para um eletrodo carregado negativamente: a) e b) segundo Helmholtz; c) e d) segundo Gouy-Chapman e c) e e) segundo Stern.

Gouy e Chapman [76] propuseram que a distribuição de cargas nas proximidades do eletrodo obedeceria a uma configuração difusa, como mostrado nas Figura 6(c) e (d). Stern uniu os dois modelos gerando o modelo mostrado nas Figura 6(c) e (e). Posteriormente Gouy-Chapman estenderam novamente o conceito do acúmulo de cargas para uma separação de cargas eletrônicas livres na superfície do metal, manifestando-se como um *excesso* de densidade de cargas negativas, no caso de polarização negativa em relação à solução eletrolítica, ou como uma *deficiência* de densidade de cargas elétricas, no caso de uma polarização positiva, que depende da diferença de potencial entre o eletrodo e a superfície da solução eletrolítica, na vizinhança imediata do eletrodo. Quando ocorre o equilíbrio do potencial do eletrodo

em relação ao potencial do eletrólito tem-se a chamada condição de “potencial de carga zero - PZC”, que é fundamental nas análises eletroquímicas [81].

Em função da polarização do eletrodo haverá uma acumulação de cátions, no caso polarização negativa, ou ânions, no caso de polarização positiva, na interface com o eletrodo do lado da solução. Se, por alguma razão energética, os íons do eletrólito não forem descarregados como prescreve a lei de Faraday, ou seja, nenhuma transferência de elétrons ocorre através da interface, então um equilíbrio elétrico-eletrostático é estabelecido, resultando em uma “dupla camada” de cargas separadas. A densidade de cargas acumulada pode ser modelada como excesso ou deficiência de elétrons no metal e o correspondente acúmulo de cátions ou ânions nos limites da interface da solução eletrolítica, originando potenciais negativos ou positivos através da interface metal-eletrólito, como mostrado na Figura 5(b).

2.2 Considerações Sobre o Método Proposto

2.2.1 Descrição do Sensor

O hidrogênio se difunde em materiais metálicos na forma protônica [82] liberando na estrutura do material um número de elétrons livres igual ao número de prótons difundidos, uma vez que cada átomo de hidrogênio contribui com um elétron livre. Isto faz com que o nível de Fermi do material hidrogenado seja alterado.

Utilizando os conceitos descritos na seção anterior conclui-se que a alteração do nível de Fermi de uma amostra hidrogenada pode ser medida sob a forma de uma diferença de potencial através do arranjo mostrado esquematicamente na Figura 7.

Na Figura 7 um eletrodo metálico hidrogenado é colocado em uma célula eletrolítica tendo um contra-eletrodo do mesmo material metálico não hidrogenado.

Como consequência do deslocamento do nível de Fermi da amostra hidrogenada pelos elétrons livres introduzidos pelo hidrogênio, a função trabalho nesta amostra varia na mesma proporção. Portanto, quando as amostras são colocadas na célula eletrolítica, a redistribuição de portadores nas interfaces eletrólito-eletrólito não hidrogenado e eletrólito-eletrólito hidrogenado provoca a equalização dos níveis de Fermi gerando uma barreira de potencial igual à diferença entre as funções trabalho das duas amostras.

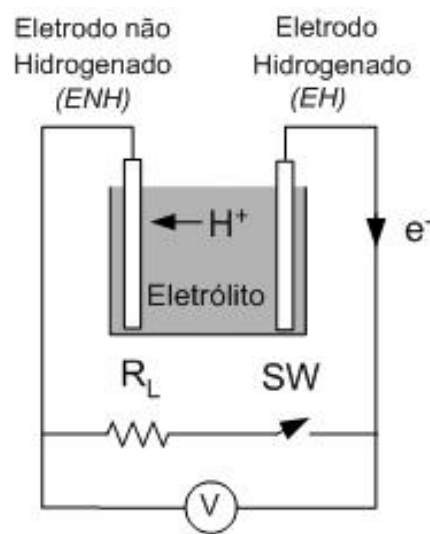


Figura 7: Representação esquemática do movimento de cargas em uma célula eletrolítica contendo duas amostras do mesmo material metálico, sendo uma das quais hidrogenada.

Ou seja:

$$V_{M_1, M_2} = \frac{(w_{M_1} - w_{M_2})}{q} \quad [V] \quad (7)$$

Onde:

q é a carga do elétron.

Uma vez que a variação da função trabalho no material hidrogenado é devido à variação do nível de Fermi, pode-se afirmar que esta diferença também é igual a:

$$V_{M_1, M_2} = -\frac{(\varepsilon_{F_{M_1}} - \varepsilon_{F_{M_2}})}{q} [V] \quad (8)$$

A expressão da diferença de potencial é obtida a partir das Equações (2) e (8), assumindo-se que a concentração de elétrons na amostra hidrogenada é $N_2 = N_p + N_l$, onde N_p é o número de prótons em solução sólida na amostra hidrogenada e N_l é o número de elétrons livres na amostra não hidrogenada.

Nestas condições a diferença de potencial será dada por:

$$V_{F_1, F_2} = \frac{h^2}{8qm_e} \left(\frac{3}{\pi V} \right)^{2/3} \left(N_2^{2/3} - N_l^{2/3} \right) \quad (9)$$

Ou ainda:

$$V_{F_1, F_2} = \frac{h^2}{8qm_e} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \left(\eta_2^{2/3} - \eta_l^{2/3} \right) \quad (10)$$

Onde $\eta = \frac{N_p}{V}$ é a concentração de portadores por m^3 .

Portanto, com a medida da diferença de potencial devido ao deslocamento do nível de Fermi entre as duas amostras, é possível determinar-se a concentração de hidrogênio na amostra hidrogenada, uma vez conhecida a quantidade de portadores livres presentes na amostra do material antes da hidrogenação [83]. Esta medida pode ser realizada, por exemplo, através da medida do efeito Hall [84].

Apesar da simplicidade do método proposto, a utilização de uma célula eletrolítica introduz diversos efeitos secundários que devem ser analisados para permitir uma modelagem eficiente do sensor.

2.3 Modelo Elétrico do Sensor Proposto

O mecanismo de distribuição de cargas elétricas em uma célula eletroquímica na qual um dos eletrodos está carregado com hidrogênio pode ser modelado de maneira semelhante ao modelo de *Gouy–Chapman* [76]. Neste caso, as modificações necessárias no modelo elétrico ocorrem devido à existência de cargas livres positivas no eletrodo carregado com hidrogênio que atraem os íons negativos do eletrólito, provocando uma maior concentração de íons positivos na interface do eletrólito com o eletrodo oposto, não hydrogenado.

É proposto um modelo de circuito elétrico baseado nas características do fenômeno observado [83], com o intuito de realizarem-se simulações e planejar o experimento, como demonstrado esquematicamente na Figura 8:

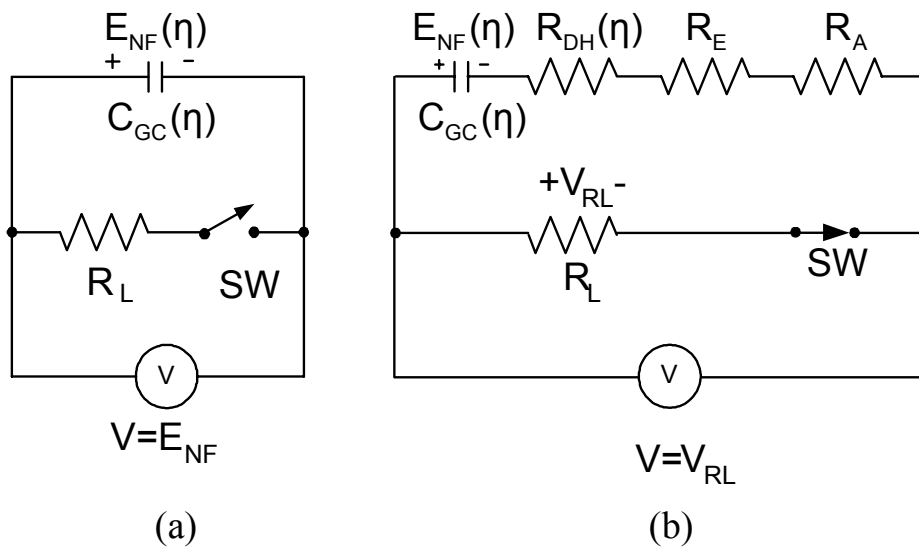


Figura 8: Circuito equivalente da célula de medida da tensão resultante da diferença de nível de Fermi: (a) Célula sem resistência de carga e (b) Célula com resistência de carga.

Onde:

- E_{NF} é a tensão devido à variação do nível de Fermi;

- V_A é a tensão devido à capacitância de *Gouy-Chapman*;
- R_{DH} é a resistência protônica da amostra;
- R_E é a resistência do eletrólito;
- R_A é a resistência da amostra;
- R_L é a resistência de carga.

No modelo proposto considera-se que, para cada íon de hidrogênio (próton) que deixa o eletrodo hidrogenado através do eletrólito, corresponde um elétron livre que participará da corrente no circuito elétrico externo constituído por uma resistência de carga R_L e, segundo este modelo, a célula eletrolítica apresentará dois comportamentos distintos conforme ela esteja carregada ou não pelo resistor R_L .

Assumindo inicialmente a chave SW aberta e sem qualquer campo elétrico externo, o circuito equivalente simplificado é o mostrado na Figura 8(a). Neste circuito o capacitor, C_{GC} , é conhecido como *capacitância da camada de Gouy–Chapman* [76], que modela os efeitos da distribuição de cargas na interface eletrólito-eletrodo. Esta capacitância é conhecida, também, como *capacitância da dupla camada*, termo que será adotado neste texto doravante por ser comum a todos os modelos e indicar a capacitância equivalente na interface.

Com a célula em aberto não haverá circulação de corrente no circuito externo, de tal forma que as resistências associadas ao modelo completo da dupla camada podem ser omitidas.

O modelo correspondente à célula carregada é mostrado na Figura 8(b). Quando a célula é mantida carregada, ou seja, SW fechada, a capacitância da dupla camada descarrega. Assumindo uma concentração de carga fixa a tensão V_L , medida externamente, é dada por:

$$V_L = \frac{R_L}{R_A + R_E + R_{DH} + R_L} E_{NF} \quad (11)$$

Esta tensão é a diferença entre a tensão de Fermi e a queda na resistência interna da célula formada pela soma de resistores $R_A + R_E + R_{DH}$.

Para determinar a tensão E_{NF} é necessário abrir a chave SW durante um tempo suficiente para atingir o equilíbrio em $E_{NF} = V_A$, uma vez que toda diferença de potencial na célula é devido à tensão E_{NF} apenas. O valor de E_{NF} fornece diretamente a concentração de hidrogênio na amostra através da Equação (10), onde o valor de η_I é uma constante do material obtida por medida de efeito Hall [84]. Note-se que na operação normal da célula teremos a condição de chave fechada, permitindo-se realizar a medição da concentração de hidrogênio no material periodicamente.

Com SW aberta, a tensão medida externamente será E_{NF} . A resistência interna da célula poderá então ser calculada a partir da diferença entre esta tensão e V_L , ou seja:

$$E_{NF} - V_L = \left(1 - \frac{R_L}{R_A + R_E + R_{DH} + R_L} \right) E_{NF} \quad (12)$$

O que implica em:

$$R_A + R_E + R_{DH} = R_L \left(\frac{E_{NF}}{V_L} - 1 \right) \quad (13)$$

Como R_A corresponde à resistência à mobilidade dos elétrons na placa metálica não hydrogenada, e que pode ser considerada desprezível em relação a R_E e R_{DH} , dessa forma a equação anterior se simplifica para:

$$R_E + R_{DH} = R_L \left(\frac{E_{NF}}{V_L} - 1 \right) \quad (14)$$

No modelo elétrico da célula eletroquímica o valor de R_E , a resistência do eletrólito, é uma característica conhecida e possui valor muito baixo, podendo ser considerada desprezível. A resistência devido à mobilidade dos prótons no eletrodo hidrogenado, R_{DH} , é relacionada com a condutividade elétrica através de:

$$R_{DH} = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A} \quad (15)$$

Onde:

L é a espessura da amostra;

A é a área da amostra em contato com o eletrólito;

σ é a condutividade protônica dada por:

$$\sigma_p = q_{vp} \mu_p \quad (16)$$

Sendo:

q_{vp} é a densidade de prótons no material

μ_p é a mobilidade dos prótons [85].

Por meio da Equação (14) e de posse dos valores medidos de E_{NF} e de V_A , é possível extrair a curva de variação de R_{DH} e de C_{GC} , e todos os parâmetros do modelo ficam definidos, uma vez que os valores das outras resistências são conhecidos ou podem ser desprezados.

O comportamento da resistência R_{DH} e de C_{GC} em função da concentração será determinado na Seção 4.1.

3 Técnicas Experimentais e Resultados

3.1 Metodologia

3.1.1 Tratamento das Amostras

Durante todo o desenvolvimento do presente trabalho foram utilizadas amostras da liga amorfa Níquel-Fósforo – Ni₈₁P₁₉, amostras de aço médio Carbono, e amostras de Paládio puro.

As amostras de Ni₈₁P₁₉ foram retiradas de uma fita desta liga preparada pelo processo de Melt-Spinning, uma técnica de fusão da liga e resfriamento a elevadas taxas de decaimento de temperatura, de modo a garantir a formação do metal amorfo. Foram cortadas amostras com dimensões de acordo com a Tabela 2 e nenhum tratamento superficial do tipo polimento ou decapagem foi realizado, apenas a limpeza.

As amostras de Aço API-S135 foram recortadas e polidas em empresa especializada com as dimensões conforme a Tabela 2. Após a limpeza estas amostras foram armazenadas de modo a evitar sua oxidação com a atmosfera ambiente até sua utilização. Foi realizada caracterização por efeito Hall para determinação do número de portadores de carga deste metal utilizando-se uma amostra com espessura de $174,0 \times 10^{-6}$ m. Este aço é utilizado comercialmente na confecção de dutos.

As amostras de Paládio foram retiradas de uma lâmina deste metal puro, inicialmente com 1 (hum) milímetro de espessura a qual foi submetida a uma laminação a frio, passando para uma espessura de 300 (trezentos) microns. Foram recortadas as amostras nos tamanhos descritos na Tabela 2, sendo posteriormente submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura de 800 °C (oitocentos graus Celsius) por 1 (uma) hora, no intuito de eliminar as tensões internas devido ao processo de laminação. Estas amostras foram então polidas e devidamente limpas. Foi realizado, posteriormente, um

banho de decapagem utilizando uma solução com composição de 20 ml de KCN (10%) adicionada a 20 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (10%), conforme procedimento padrão de decapagem indicado em [86].

Nas medições realizadas com o Paládio foram feitas caracterizações por difratometria de Raios-X (DRX) nas seguintes situações: quando a amostra foi retirada do reator, saturada de hidrogênio e com formação de hidreto metálico; após vinte e quatro horas de descarga na célula eletrolítica e ao final da medição, quando a amostra já se apresentava com baixa concentração de hidrogênio.

Foram utilizadas amostras com as dimensões descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Dimensões das amostras.

Material	Comprimento L $\times 10^3$ [m]	Largura d $\times 10^3$ [m]	Espessura t $\times 10^6$ [m]
Ni ₈₁ P ₁₉	25,4	25,4	55,0
Aço API-S135	10,0	10,0	500,0
Paládio	11,0	11,0	300,0

3.1.2 Hidrogenação das Amostras

Os processos de hidrogenação de amostras podem ser resumidos basicamente em:

- Hidrogenação eletrolítica, no qual a amostra é submetida a um banho em um eletrólito e sob um potencial catódico;

- Hidrogenação gasosa, onde a amostra é submetida a uma atmosfera sob pressão de hidrogênio e aquecida a uma temperatura adequada.

Por ser um processo rápido e de menores riscos de contaminação, a hidrogenação gasosa foi adotada no presente trabalho.

As amostras de $Ni_{81}P_{19}$ foram devidamente limpas e a amostra a ser hidrogenada foi submetida a uma atmosfera de hidrogênio à pressão de 3 Kgf/cm², mantidas à temperatura de 80 °C por 6 horas.

As amostras de aço API-S135 foram polidas e limpas. A amostra a ser hidrogenada foi submetida a uma atmosfera de hidrogênio à pressão de 3 Kgf/cm², mantida à temperatura de 80 °C por 4 horas.

As amostras de Paládio foram tratadas como descrito na seção anterior e hidrogenadas em atmosfera de hidrogênio à pressão de 2 Kgf/cm², mantida à temperatura de 80 °C por 4 horas.

3.1.3 Medidas de Tensão

Foi desenvolvida uma célula eletroquímica em material dielétrico, a qual mantém as duas amostras isoladas eletronicamente como mostra a Figura 9. As amostras mantêm contato elétrico via eletrólito aquoso e fecha o circuito através do instrumental de medida. A célula possui, ainda, terminais de platina em contato ôhmico com as amostras, destinados à conexão elétrica com o instrumento de medida e com a resistência de carga externa.

O circuito conforme Figura 8 foi montado, utiliza como resistências de carga R_L uma resistência de 10K Ω ou uma de 27K Ω ambas com precisão de 0,01% e coeficiente de temperatura de 5ppm.

As medidas nas amostras de Ni₈₁P₁₉ e Pd foram realizadas utilizando-se equipamento potenciostato microprogramado Galvpot, modelo GP 201 H.

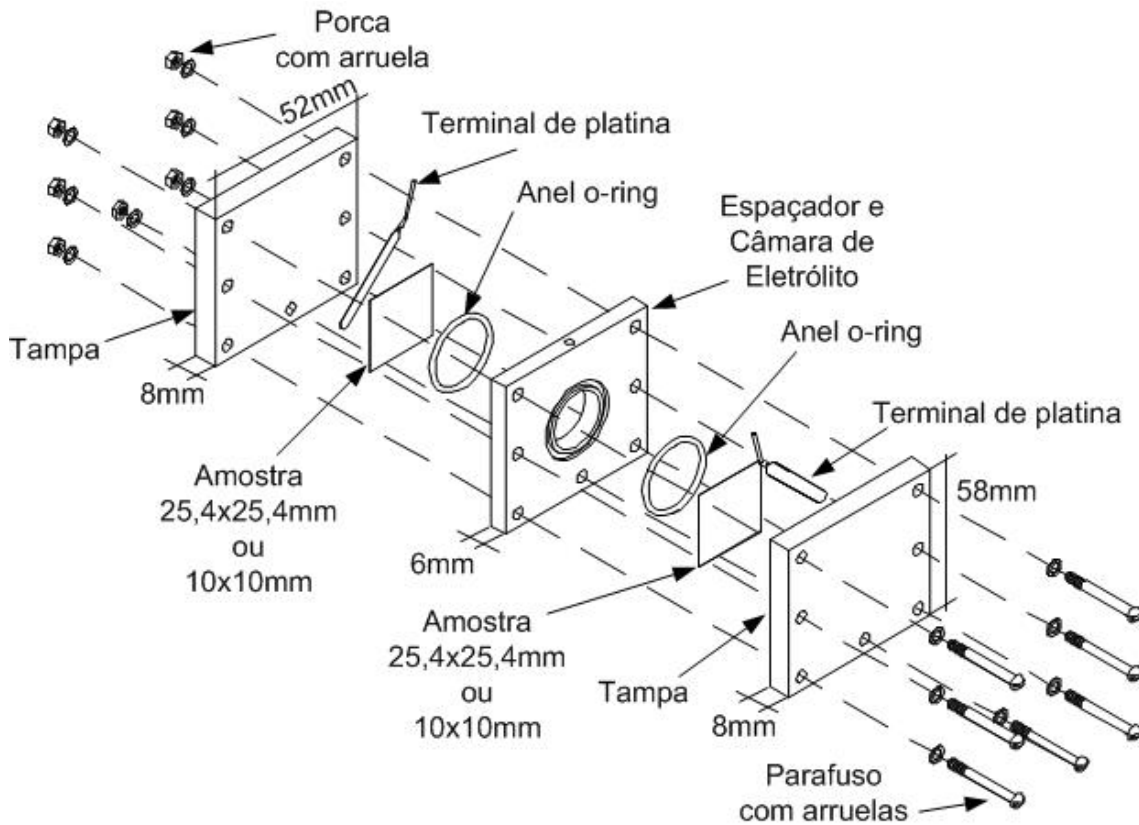


Figura 9: Célula eletroquímica. Vista expandida.

As medidas nas amostras de aço API-S135 foram realizadas em bancada utilizando-se a mesma célula eletrolítica e circuito externo com resistência de carga de 27K Ω . Os seguintes equipamentos foram utilizados nestas medições:

- Osciloscópio Digital Tektronics tipo TDS3000B;
- Nano voltímetro Digital Agilent, modelo 34420A de 7 ½ dígitos;
- Multímetro Digital Agilent, modelo 34401A de 6 ½ dígitos.

As Figuras a seguir mostram fotos dos equipamentos e da bancada usada no trabalho.



Figura 10: Esquema de medição de tensão na célula.



Figura 11: Reator de hidrogenação.

3.2 Resultados

3.2.1 Amostras de $Ni_{81}P_{19}$

Utilizando-se as amostras de $Ni_{81}P_{19}$ foram realizados dois ensaios. Como percebeu-se que os níveis de concentração de hidrogênio estavam abaixo do esperado para o tipo de material, o mesmo foi submetido a uma difratometria de Raios-X (DRX) e o resultado é mostrado na Figura 12, e indica que o material apresenta-se com parcial cristalização. Este fato impediu uma maior absorção de hidrogênio pela presente liga. Os dados obtidos para as maiores concentrações atingidas estão mostrados nas curvas das Figuras 14 e 15.

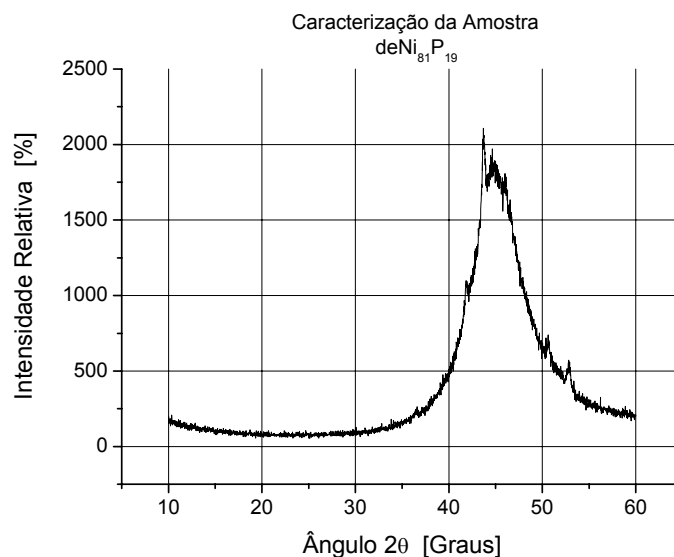


Figura 12: Caracterização por difratometria de Raios-X (DRX) da amostra de $Ni_{81}P_{19}$.

A Figura 12 mostra o resultado do ensaio para uma parte da fita de $Ni_{81}P_{19}$ que não foi utilizada em nenhum teste. Após a confirmação de que o material estava parcialmente cristalizado, foi realizado o ensaio de difratometria nas duas amostras utilizadas no experimento e o resultado é mostrado na Figura 13 e a indexação é feita na Tabela 3.

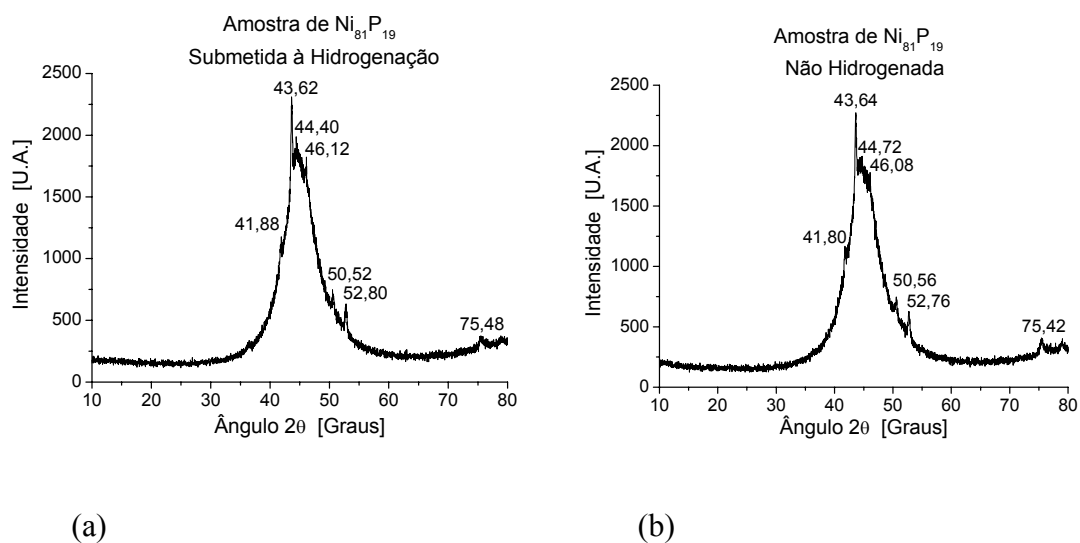


Figura 13: Caracterização por difratometria de Raios-X (DRX) para o $Ni_{81}P_{19}$: a) amostra submetida a ciclos de carregamento de hidrogênio e b) amostra não hidrogenada.

Tabela 3: Comparação entre os dados de difratometria de Raios-X para o $Ni_{81}P_{19}$.

Tabela de Indexação - $Ni_{81}P_{19}$						h k l
Literatura Ni ₃ P		Amostra $Ni_{81}P_{19}$ - H		Amostra $Ni_{81}P_{19}$ - nH		
d(Å)/2θ	I/I ₀	d(Å)/2θ	I/I ₀	d(Å)/2θ	I/I ₀	
2,47 / 36,41	0,22	2,45 / 36,46	0,15			3 0 1
2,16 / 41,80	1,00	2,16 / 41,88	0,51	2,16 / 41,80	0,51	3 2 1
2,11 / 42,85	0,24					3 3 0
2,07 / 43,68	0,53	2,08 / 43,62	1,00	2,08 / 43,64	1,00	1 1 2
		2,04 / 44,40	0,86			
				2,03 / 44,72	0,84	
2,00 / 45,29	0,36					4 2 0
1,97 / 46,09	0,12	1,97 / 46,12	0,79	1,97 / 46,08	0,78	2 0 2
1,95 / 46,67	0,86	1,95 / 46,62	0,68			1 4 1
1,80 / 50,64	0,17	1,81 / 50,52	0,32	1,81 / 50,56	0,33	2 2 2
1,76 / 52,08	0,18	1,73 / 52,80	0,27	1,74 / 52,76	0,28	1 5 0
1,73 / 52,80	0,30					3 1 2
1,66 / 55,42	0,12					3 4 1
1,26 / 75,45	0,09	1,26 / 75,48	0,16	1,26 / 75,42	0,18	3 2 3
1,26 / 75,60	0,08	1,26 / 75,56	0,16			5 3 2
1,10 / 89,35	0,10					0 0 4

Nas Figuras 14 e 15 são mostradas as duas curvas de descarga com os valores de tensão em carga e em aberto em função do tempo, utilizando-se as amostras de $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$.

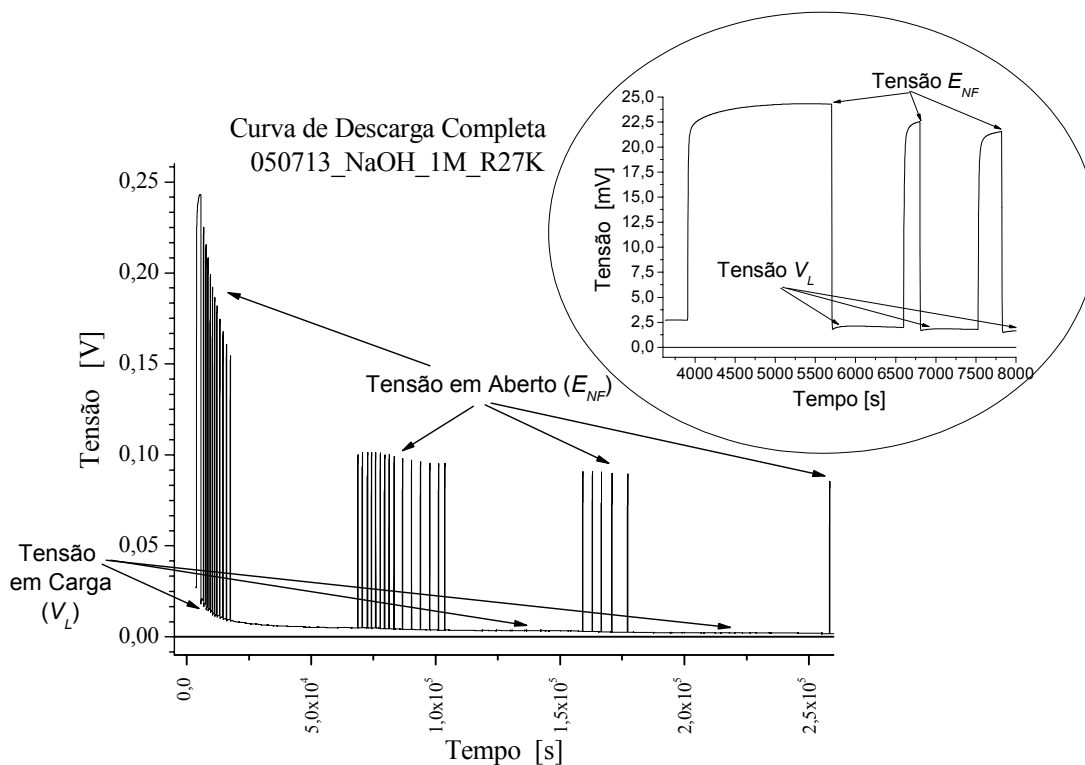


Figura 14: Curva de descarga $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$: descarga por quatro dias.

Os valores indicados pelas setas correspondem aos valores das tensões em aberto e em carga. O chaveamento da célula foi realizado manualmente e, como é mostrado no detalhe da Figura 14, os valores de tensão são constituídos por picos de tensão, semelhante a uma onda quadrada, com largura média de pulso de 500 s. Os espaços entre conjuntos de picos correspondem aos períodos noturnos de medição, nos quais a célula foi mantida em descarga através da resistência R_L .

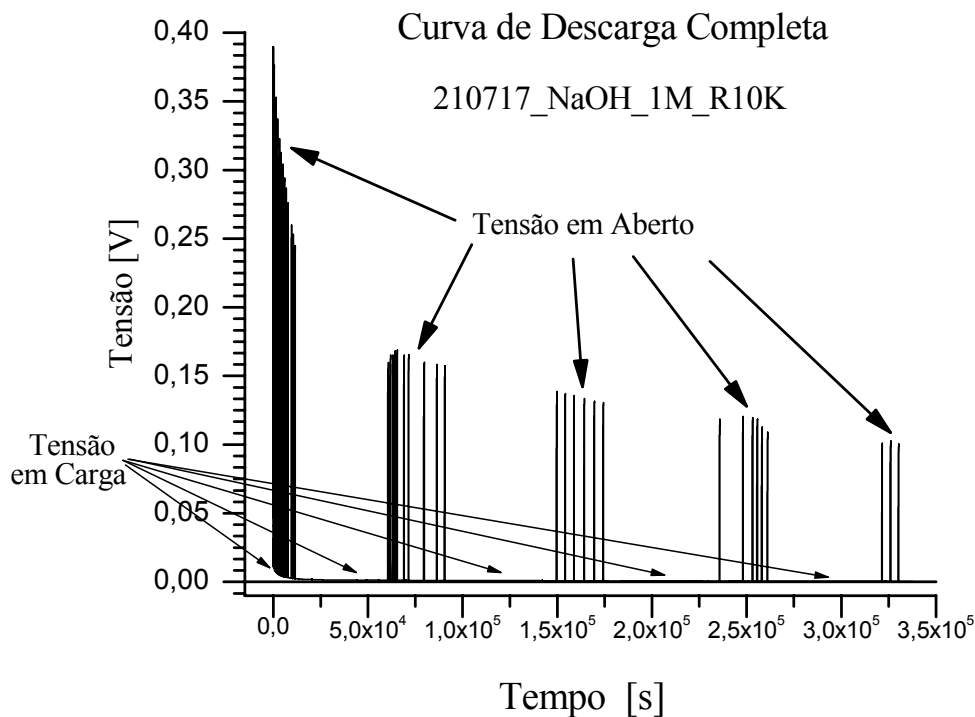


Figura 15: Curva de descarga $Ni_{81}P_{19}$: descarga por cinco dias.

Nas curvas acima observa-se claramente a alteração no valor da tensão a medida que a amostra vai se descarregando. Esta queda na tensão também é observada para a tensão em carga, que pode ser melhor visualizado na Figura 14. Pelo fato das amostras utilizadas já estarem parcialmente cristalizadas, conforme visto na Figura 12, não foi possível, portanto, aumentar a concentração de hidrogênio em solução sólida nas amostras, e não foram realizados mais ensaios com a referida liga.

3.2.2 Amostras de Aço API-S135

As medidas de tensão realizadas neste material foram realizadas manualmente e não foram correlacionadas com o tempo ponto a ponto. Na Figura 16, cada trecho

separado da curva corresponde a um dia de medição, totalizando três dias, após o que o ensaio foi interrompido. As linhas pontilhadas correspondem aos períodos noturnos, e a célula foi mantida sob carga pela resistência R_L .

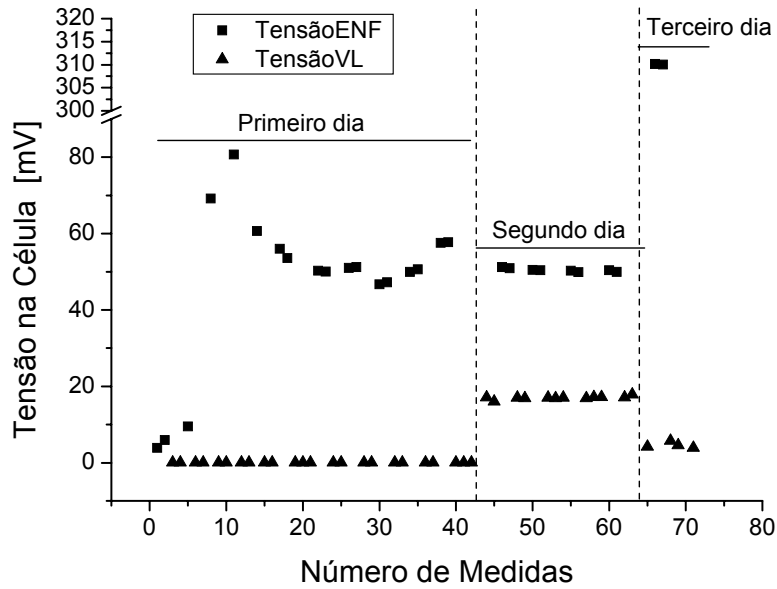


Figura 16: Curva de descarga para o Aço API-S135: Medição efetuada por três dias.

3.2.3 Amostras de Paládio

É apresentada primeiramente a curva de descarga total do Paládio e na seqüência as curvas relativas aos testes de difratometria de Raios-X (DRX) efetuados nas amostras hidrogenadas e não hidrogenadas e respectiva tabela de indexação.

O método de aquisição dos dados foi o mesmo utilizado para o $Ni_{81}P_{19}$, sendo os valores dos picos iguais à tensão E_{NF} e os valores mais próximos ao eixo do zero correspondem à tensão V_L .

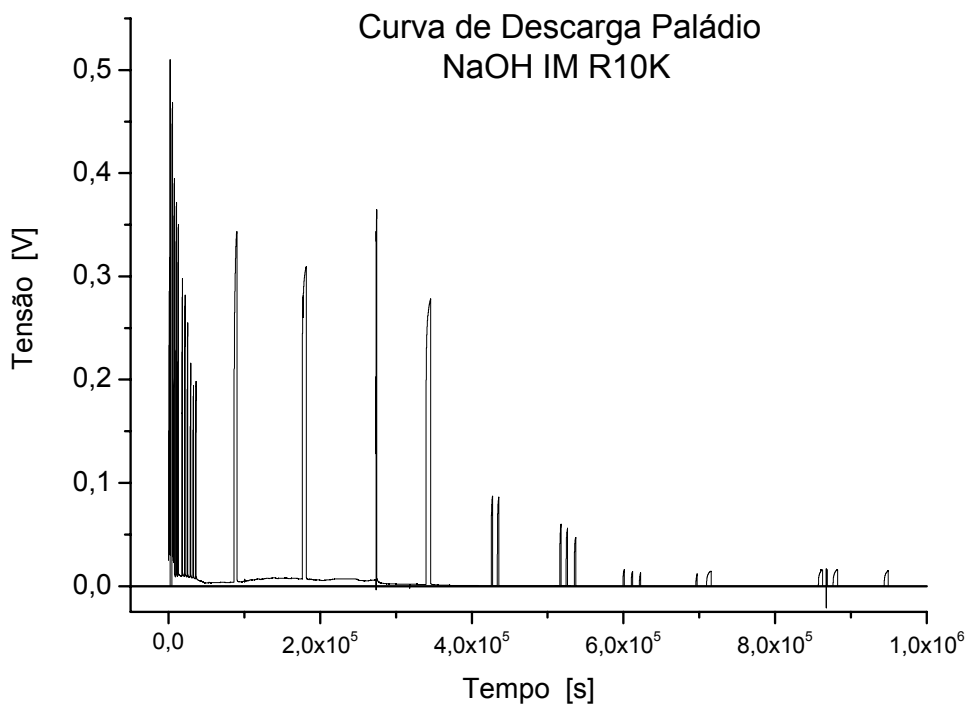


Figura 17: Curva de descarga do Pd: descarga por doze dias.

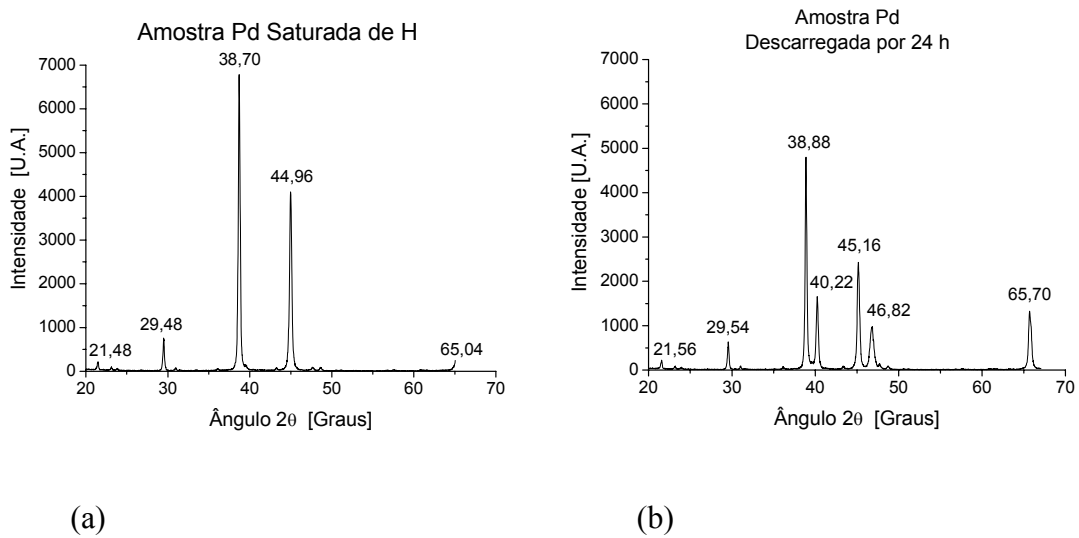


Figura 18: Difratograma de Raios-X para o Pd: a) amostra saturada de hidrogênio e b) a mesma amostra após 24 h de descarga.

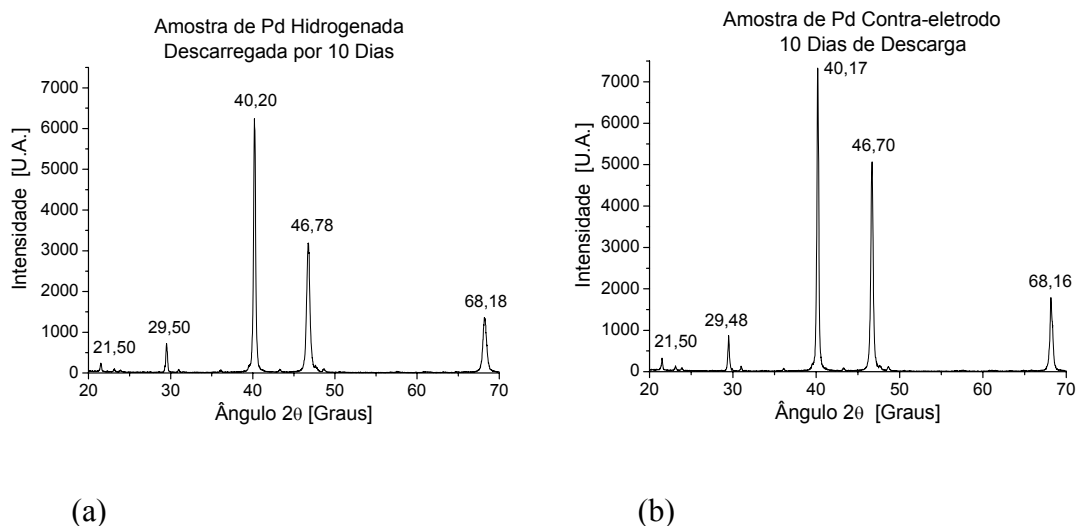


Figura 19: Difratoograma de Raios-X para o Pd: a) amostra descarregada por dez dias e b) a amostra utilizada como contra-eletrodo.

Tabela 4: Comparação entre os dados de difratometria de Raios-X para o Pd.

Tabela de Indexação - Paládio								
Literatura PdH		Amostra Saturada		Descarga 24 h		Descarga 10 dias		
d(Å)/2θ	I/I ₀	d(Å)/2θ	I/I ₀	d(Å)/2θ	I/I ₀	d(Å)/2θ	I/I ₀	h k l
		4,14 / 21,48	0,03	4,12 / 21,56	0,05	4,14 / 21,5	0,04	
		3,85 / 23,14	0,02	3,84 / 23,20	0,02	3,84 / 23,18	0,02	
		3,74 / 23,82	0,01	3,72 / 23,92	0,01	3,72 / 23,92	0,01	
		3,03 / 29,52	0,11	3,03 / 29,54	0,13	3,03 / 29,50	0,12	
		2,89 / 30,92	0,01	2,88 / 31,06	0,02	2,89 / 31,00	0,02	
2,33 / 38,699	1,00	2,33 / 38,7	1,00	2,49 / 36,14	0,02	2,49 / 36,12	0,01	1 1 1
		2,28 / 39,5	0,02	2,32 / 38,88	1,00			
				2,24 / 40,22	0,34	2,24 / 40,20	1,00	
		2,09 / 43,26	0,01	2,09 / 43,34	0,02	2,09 / 43,28	0,02	
2,02 / 44,988	0,46	2,02 / 44,96	0,60	2,01 / 45,16	0,51			2 0 0
				1,94 / 46,82	0,20	1,94 / 46,78	0,51	
		1,91 / 47,6	0,01	1,91 / 47,70	0,03	1,91 / 47,64	0,03	
		1,87 / 48,6	0,01	1,87 / 48,74	0,02	1,87 / 48,70	0,02	
		1,43 / 65,04	0,04					
1,43 / 65,512	0,22			1,42 / 65,70	0,28			2 2 0
						1,38 / 68,18	0,22	
1,22 / 78,759	0,22							3 1 1
1,16 / 83,00	0,06							2 2 2

As medidas por difratometria de Raios-X (DRX) realizadas com o Paládio estão relacionadas com o fato de que este material tem a propriedade de formar hidretos metálicos, e existe a possibilidade de serem estudadas estas características nesse metal utilizando-se as medidas de tensão de Fermi.

Todos os experimentos necessários a obtenção de dados e curvas foram realizados no Laboratório de Hidrogênio da COPPE-UFRJ, que possui todo o instrumental e apoio técnico necessário ao desenvolvimento do presente trabalho.

4 Discussão

4.1 Medidas com Ni₈₁P₁₉

Os valores da tensão em carga, V_L , e da tensão em aberto, E_{NF} , foram extraídos da curva de descarga da Figura 15, sendo os valores da resistência protônica calculados através da Equação (14) e os valores da concentração de hidrogênio calculados pela Equação (10). O valor da concentração de portadores no Ni₈₁P₁₉ não hydrogenado foi obtida pela técnica de efeito Hall como sendo $1,55 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ [84]. Estes dados podem ser visualizados na Tabela 5, que fornece um conjunto de pontos arbitrariamente escolhidos ao longo do tempo.

Tabela 5: Valores ajustados do potencial de Fermi e valores de concentração de hidrogênio correspondentes para a liga Ni₈₁P₁₉.

Tempo [s]	Tensão Fermi E_{NF} [V]	Tensão na Carga V_L [V]	Resistência Protônica R_{DH} [Ohms]	Concentração [molH m ⁻³]
0,00E+00	3,820E-01	1,259E-02	2,931E+05	3,545E+03
2,40E+03	3,070E-01	4,160E-03	7,295E+05	2,779E+03
6,00E+03	2,440E-01	2,360E-03	1,023E+06	2,150E+03
1,38E+04	1,910E-01	1,480E-03	1,280E+06	1,653E+03
2,88E+04	1,680E-01	1,190E-03	1,405E+06	1,439E+03
4,38E+04	1,570E-01	1,010E-03	1,548E+06	1,340E+03
5,88E+04	1,480E-01	8,700E-04	1,693E+06	1,256E+03
8,88E+04	1,320E-01	6,700E-04	1,959E+06	1,110E+03
1,04E+05	1,250E-01	6,000E-04	2,070E+06	1,046E+03
1,19E+05	1,180E-01	5,400E-04	2,162E+06	9,876E+02
1,34E+05	1,120E-01	5,000E-04	2,232E+06	9,342E+02
1,49E+05	1,060E-01	4,600E-04	2,281E+06	8,852E+02
1,79E+05	9,600E-02	4,100E-04	2,316E+06	7,987E+02

As curvas ajustadas para os valores de V_L e E_{NF} da tabela anterior são mostradas nas Figuras 20 e 21.

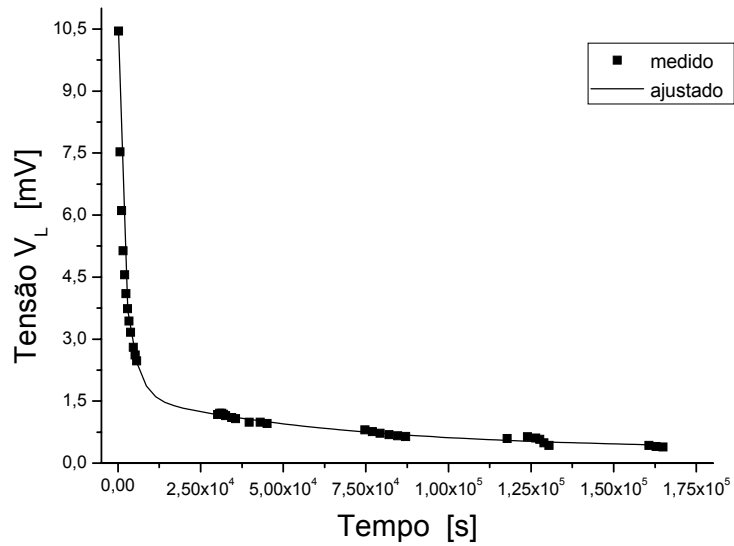


Figura 20: Curva da tensão V_L medição realizada durante 5 dias.

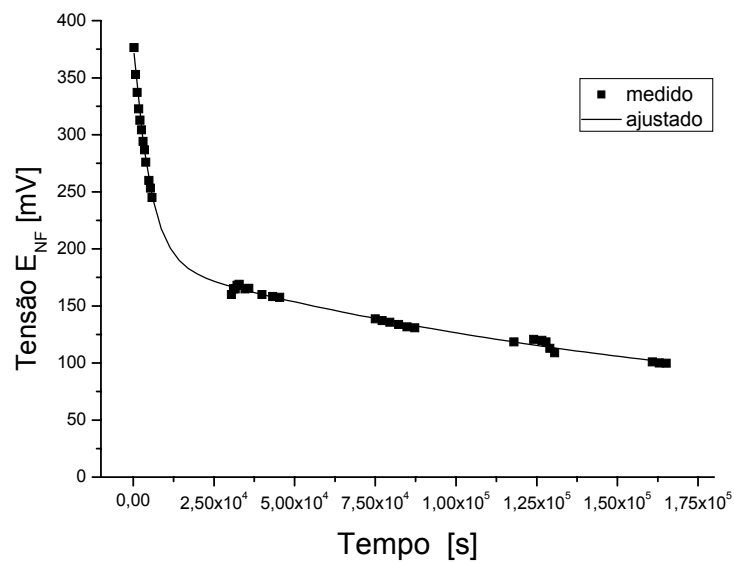


Figura 21 : Curva da tensão E_{NF} para medidas efetuadas durante 5 dias.

As curvas de ajuste mostradas nas Figuras 20 e 21 seguem o comportamento de uma função exponencial da forma geral mostrada na Equação (17), comprovando que o comportamento do fenômeno é análogo à resposta de um circuito RC -série.

$$y(t) = y(0) + a_1 e^{\frac{-t-t_0}{\tau_1}} + a_2 e^{\frac{-t-t_0}{\tau_2}} + a_3 e^{\frac{-t-t_0}{\tau_3}} \quad (17)$$

Na Tabela 6 são fornecidos os valores dos parâmetros de ajuste da Equação (17) para a tensão em aberto, E_{NF} , e a tensão em carga, V_L .

Tabela 6: Parâmetros de ajuste da Equação (17).

PARÂMETROS DO AJUSTE		
	Tensão E_{NF}	Tensão V_L
t_1	3,7458E+05	6,4694E+04
t_2	1,3443E+05	5,2345E+02
t_3	5,0806E+03	3,2114E+03
a_1	8,8280E-02	1,3400E-03
a_2	8,1430E-02	5,6900E-03
a_3	1,9173E-01	5,2300E-03
t_0	0,0E+00	0,0E+00
y_0	2,0120E-02	3,3230E-04
χ^2	8,4537E-06	2,1203E-09
r^2	0,99899	0,99966

A Equação (17) pode ser substituída por uma única função exponencial do tipo:

$$V_L(t) = V_L(0)e^{-\frac{t}{\tau(\eta)}} \quad (18)$$

Nesta equação, o valor da constante de tempo, $\tau(\eta)$, depende da concentração de portadores ao longo do tempo, sendo definida para o modelo da Figura 8(b), como sendo:

$$\tau(\eta) = [R_{DH}(\eta) + R_A + R_E + R_L] C_{GC}(\eta) \quad (19)$$

Nesta equação o termo $R_A + R_E + R_L$ pode ser considerado desprezível em relação a $R_{DH}(\eta)$.

O valor de $C_{GC}(\eta)$ pode ser obtido substituindo a Equação (19) e os valores ajustados de $V_L(t)$ e $R_{DH}(\eta)$ da Tabela 5 na Equação (18). Os comportamentos de $C_{GC}(\eta)$ e $R_{DH}(\eta)$ em função da concentração são mostrados na Figura 22.

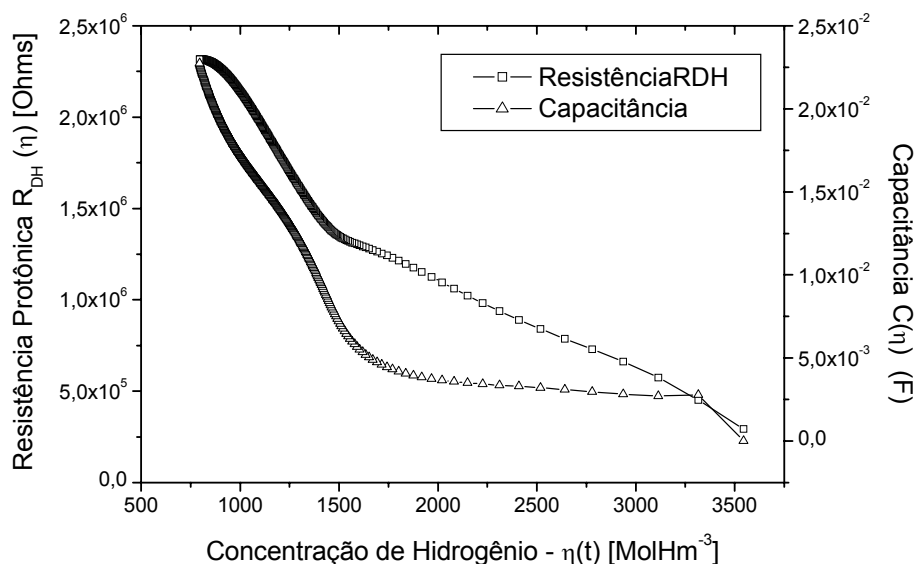


Figura 22: Curva da resistência $R_{DH}(\eta)$ e $C_{GC}(\eta)$ para a amostra de Ni₈₁P₁₉; calculada em função das curvas de E_{NF} e V_L medidos durante 5 dias.

Observa-se na Figura 22 que, para os valores de concentração atingidos neste experimento, à medida que a concentração de hidrogênio inicialmente aumenta, a mobilidade dos prótons também aumenta, o que representa uma progressiva diminuição

da resistência R_{DH} . À partir de valores elevados de concentração a mobilidade diminui mas a quantidade de prótons difundindo-se aumenta muito e a tendência de diminuição de R_{DH} mantêm-se [84], comportamento que está de acordo com as Equações (15) e (16). Na medida em que a célula é descarregada ocorre o processo inverso.

A Figura 23 mostra os valores de resistência protônica de uma amostra de $Ni_{81}P_{19}$ obtidos pelos dois processos. Comparando-se ponto a ponto as duas curvas percebe-se que as mesmas são de mesma ordem de grandeza, apresentando coincidência de valores em uma concentração aproximada entre $3,0 \times 10^3 \text{ MolHm}^{-3}$ e $3,5 \times 10^3 \text{ MolHm}^{-3}$ e uma divergência máxima de aproximadamente 3 para 1 unidades para valores de concentrações próximas a 909 MolHm^{-3} . Um dos prováveis motivos de divergência é a real geometria da ocorrência de descarga de hidrogênio na amostra submetida ao teste de potencial de Fermi. A ocorrência de uma grande concentração de cargas na superfície em contato com o eletrólito, leva a uma descarga muito rápida, originando uma região depleta no metal, o que é compatível com a faixa da curva situada abaixo da concentração de $1,17 \times 10^3 \text{ MolHm}^{-3}$, onde a mobilidade aparente do próton é menor na amostra de potencial de Fermi do que na amostra de mesmo carregamento submetida a teste de efeito Hall. Quando as concentrações são mais baixas do que $1,17 \times 10^3 \text{ MolHm}^{-3}$ nas duas amostras, deve permanecer o mesmo acúmulo de cargas, mas agora a sua quantidade não é suficiente para suplantar o fato que a difusão eletroquímica ocorre em velocidade menor do que a eletromigração, conforme vê-se na Equação (20) [87]:

$$D_{\text{eletromigração}} = f_1 \cdot D_{\text{eletroquímico}} \rightarrow f_1 > 1 \quad (20)$$

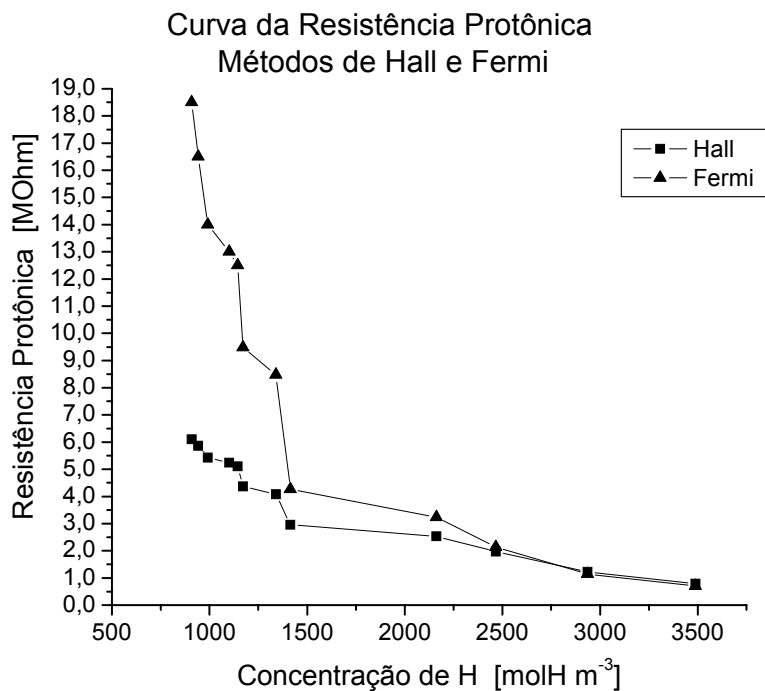


Figura 23: Valores de resistências protônicas calculadas através de medidas do potencial de Fermi e do Efeito Hall.

Na Figura 23 observa-se ainda que as diferenças entre as resistências protônicas medidas com o uso do potencial de Fermi e os valores calculados para as mesmas concentrações de hidrogênio da amostra, utilizando os valores de mobilidade obtidos por efeito Hall, levam a diferenças de valores de difusibilidade comparável às variações observadas entre medidas eletroquímicas de difusibilidade de hidrogênio obtidas por ensaios eletroquímicos de permeação pelo método duplo potenciostático e as obtidas pelo método do degrau potenciostático. Esta diferença pode ser justificada, também, pelo fato da amostra estar parcialmente cristalizada [9].

A Figura 24 mostra os dados de difusibilidade aparente calculada pelo método eletroquímico [88] de detecção de hidrogênio e os desenvolvidos no Laboratório de Hidrogênio: efeito Hall [84] e potencial de Fermi.

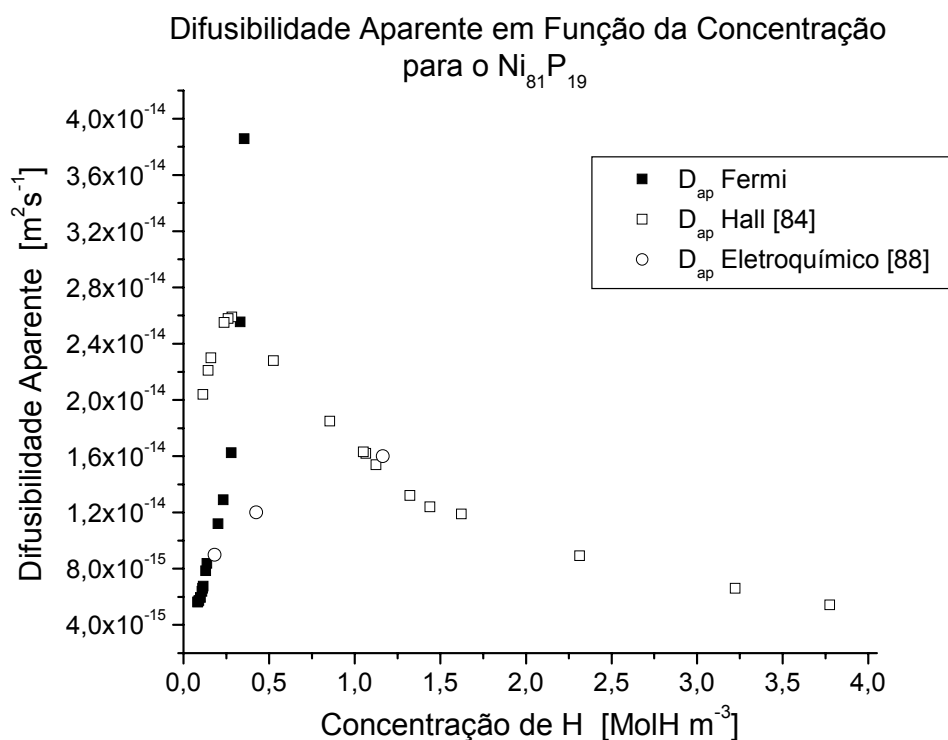


Figura 24: Gráfico de difusibilidade aparente para o Ni₈₁P₁₉: comparação entre os três métodos de detecção.

Como pode ser observado através da Figura 24, existe uma concordância entre os valores medidos através dos três métodos para a faixa de concentração abaixo de $3,5 \times 10^3 \text{ MolH m}^{-3}$, onde foi possível realizar as medidas de tensão de Fermi. Acima desta faixa não foram realizadas medidas pelos motivos descritos em 3.2.1. A curva obtida pela técnica de Fermi apresenta claramente um pico máximo coincidente com a técnica de Hall. Novamente as diferenças observadas podem estar relacionadas com as questões de geometria de descarga na célula utilizada, com a cristalização parcial da amostra e com o fator de correção f_I , este último favorecendo a aproximação das medidas do método de Fermi com as medidas do método eletroquímico.

Os resultados discutidos acima estão de acordo com o previsto pelo modelo proposto, o que representa, então, uma alternativa viável para a determinação da concentração de hidrogênio em materiais metálicos.

4.2 Medidas com Paládio

Na Figura 17 é mostrada a curva de descarga de amostras de Paládio. É observado no primeiro conjunto de picos de tensão uma descarga semelhante àquela observada com a liga de Níquel-Fósforo e, no conjunto seguinte, as tensões em aberto, E_{NF} , e em carga, V_L , voltam a assumir valores mais elevados. Este metal tem a característica de formar hidreto metálico reversível para concentrações acima de 63 % atômico. À medida que os hidretos vão sendo revertidos, elétrons vão sendo liberados na banda de condução e um aumento nas tensões E_{NF} e V_L é esperado. Além disso, foram utilizadas amostras com uma espessura muito grande o que ocasiona o efeito da depleção de portadores de cargas na interface com o eletrólito.

Os elétrons associados aos Hidrogênios que estão na condição de hidretos metálicos não estão livres, mas o Paládio hidretado é um outro material, PdH, e, neste caso, surgirá uma diferença de potencial de contato entre o PdH e o Pd usado como contra-eletródo na célula eletroquímica, e esta diferença de potencial também pode ser correlacionada com a concentração de hidrogênio na amostra, realizando-se a separação das curvas de descarga: amostra com hidreto e sem hidreto. Trabalho a ser realizado posteriormente.

Na Figura 18 é mostrada uma comparação entre os difratogramas realizados com a amostra saturada de Hidrogênio e após 24 h de descarga. Percebe-se a alteração na

estrutura da amostra à medida que se descarrega, surgindo novos picos que caracterizam o Paládio puro.

Na Figura 19 é mostrada uma comparação entre a amostra que foi hidrogenada e a amostra que foi utilizada como contra-eletrodo após os doze dias de descarga: praticamente todo o hidreto foi revertido.

Para o tamanho da amostra de Paládio utilizada, a geometria da célula mostrou-se ineficiente, uma vez que a área não exposta ao eletrólito não pode ser desprezada, permitindo a liberação de hidrogênio na forma gasosa, além de tornar a real geometria da descarga mais complexa.

4.3 Medidas com o Aço API-S135

A curva mostrada na Figura 16 para o aço API-S135 indica que o potencial medido é característico de um potencial de oxidação, e uma camada de óxido efetivamente foi formada na superfície da amostra. Esta diferença de potencial surgiu apenas quando uma das amostras estava hidrogenada, e a tensão gerada foi suficiente para realizar uma reação química na interface.

Na Figura 16 a tensão em aberto inicia com um valor baixo e cresce até um máximo de 80 mV, após o que, apresenta uma tendência de estabilização, que é alcançada após 24 Hs, em 50 mV. Nos períodos noturnos a célula foi mantida em carga. No terceiro dia de medição, o potencial atingiu valores característicos da formação de óxidos e hidróxidos e o teste foi, então, interrompido.

Para realizar medições do potencial de Fermi neste material torna-se necessário a deposição de uma camada de metal nobre, como o Paládio, ou liga metálica conveniente, tal como a liga amorfa $Ni_{81}P_{19}$, na superfície em contato com o eletrólito,

de forma a não permitir a formação de óxidos nesta superfície permitindo, porém, o fluxo de hidrogênio.

4.4 Considerações sobre o Modelo Teórico da Interface Eletroquímica

Com a célula em aberto não haverá circulação de corrente no circuito externo, de forma que as resistências associadas ao modelo completo da dupla camada irão influenciar apenas na formação da dupla camada até o equilíbrio em $E_{NF}=V_L$, o que sugere uma alteração no modelo proposto anteriormente.

A representação do modelo correspondente à célula carregada é mostrado esquematicamente na Figura 8(b). Nota-se que a capacitância da dupla camada não aparece neste modelo devido à uma dinâmica de recombinação, que será detalhado a seguir.

Inicialmente, ambos os eletrodos estão eletricamente neutros, apesar do eletrodo hidrogenado, doravante denominado de EH , estar com um número de portadores de cargas livres maior do que o eletrodo não hidrogenado, doravante denominado ENH . Mesmo após a introdução de eletrólito na célula esta condição permanece válida, uma vez que não ocorrem transferências de cargas entre os meios após a equalização dos níveis de Fermi entre os eletrodos e o eletrólito, ocorre apenas o deslocamento das cargas. Esta situação pode ser vista esquematicamente na Figura 25(a). As forças coulombianas impedem a transferência de cargas entre os meios

A distribuição dos potenciais fica como mostrado na Figura 25(b), e mede-se uma diferença de potencial entre o eletrodo hidrogenado e o eletrodo não hidrogenado ($V_{EH} - V_{ENH}$), a qual é devido ao excesso de elétrons no EH e que é equivalente à quantidade de hidrogênio introduzido no material.

Nas Figuras a seguir foram consideradas lineares as variações de potencial no metal e na camada adjacente ao metal na interface metal-eletrólito apenas por simplicidade. Em algumas Figuras as moléculas dos solventes também foram omitidas.

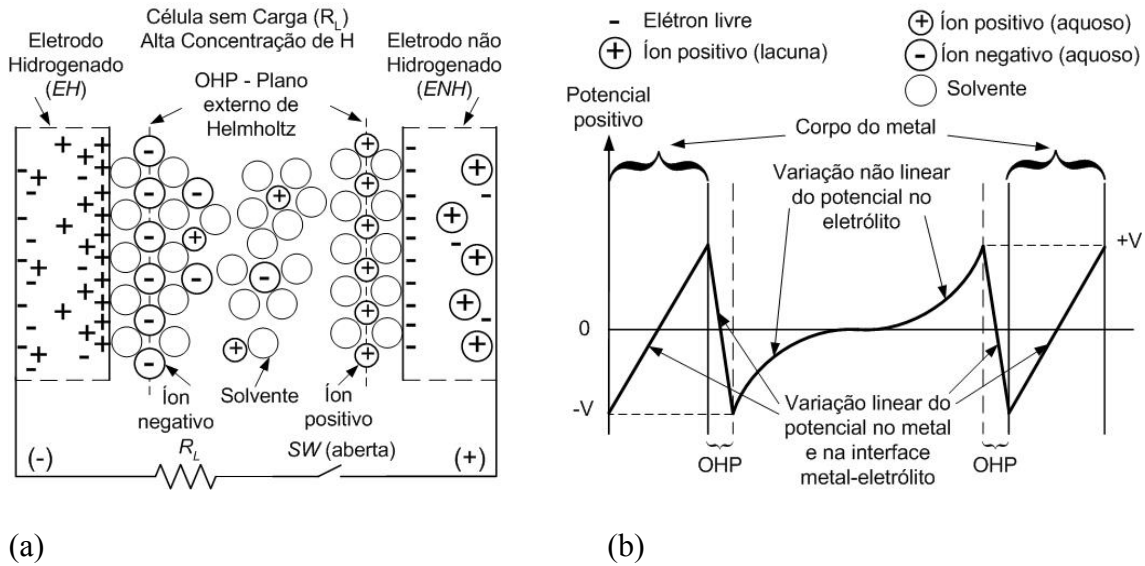


Figura 25: Modelo da célula com alta concentração de hidrogênio e sem carga externa. (a) formação da dupla camada e distribuição das cargas livres. (b) detalhamento dos potenciais formados.

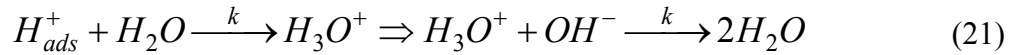
Na operação normal a célula é mantida carregada (chave SW fechada). Partindo-se desta condição (chave SW aberta equilíbrio em $E_{NF} = V_A$), e considerando-se a formação de uma camada cheia de portadores de carga em ambas as interfaces, ao se fechar esta chave, apesar do mecanismo de transporte de prótons não estar ainda bem compreendido [75], didaticamente dois mecanismos podem ocorrer:

1- Em um tempo bastante curto e devido à grande densidade de cargas nas interfaces, os elétrons livres (e^-) se deslocam pelo circuito externo em direção ao eletrodo ENH na proporção média de um elétron (e^-) para cada próton (H^+) que se

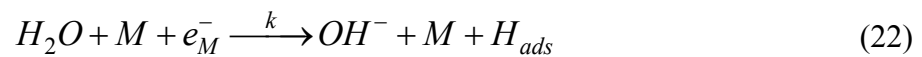
combine com um íon (OH) na solução eletrolítica, como descrito pelas equações a seguir.



Ou:



Este deslocamento de elétrons se dá em função do eletrodo ENH estar em um potencial mais positivo em relação ao eletrodo EH . O movimento de cargas gera a queda de tensão V_L com a polaridade indicada na Figura 26. Conseqüentemente e instantaneamente a este deslocamento de elétrons há um desequilíbrio elétrico no eletrodo ENH , que se apresentará na interface metal-eletrólito, e uma reação de adsorção química de H^+ na superfície do metal irá acontecer, dissociando as moléculas de água nas suas proximidades, gerando íons OH e prótons H_{ads}^+ com conseqüente absorção ou não, em conformidade com a equação:



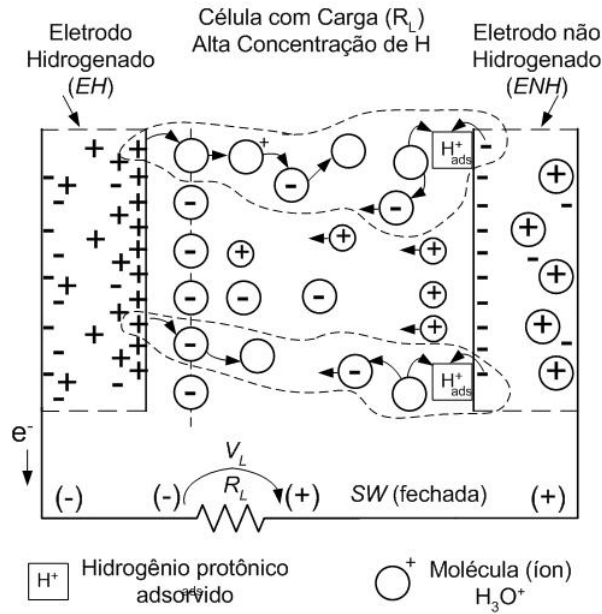
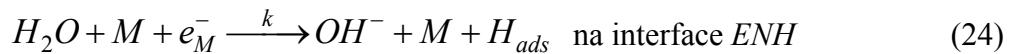
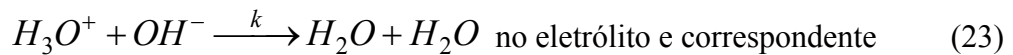


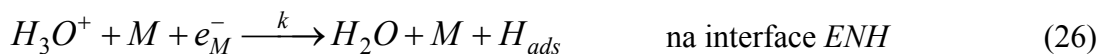
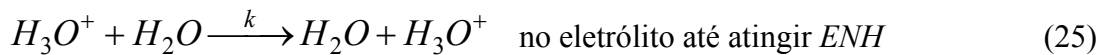
Figura 26. Modelo da célula com alta concentração de hidrogênio com carga externa. As curvas pontilhadas representam uma seqüência completa de reação possível e as setas indicam o sentido de propagação.

2- Após este transitório, quando a concentração de íons OH^- na interface diminuiu, a condução de H^+ passa a ser realizada tanto por íons OH^- (gerando moléculas de água, H_2O , de imediato na interface EH e $OH^- + H_{ads}$ na interface ENH) quanto por íons H_3O^+ que, por sua vez, também origina duas situações possíveis:

a)



b)



Sendo esta última condição de mais difícil ocorrência devido à alta concentração do eletrólito utilizada durante todo o experimento (NaOH, 1 Molar). O fenômeno subsequente mais provável é a associação de dois hidrogênios adsorvidos (H_{ads}) formando hidrogênio gasoso e liberação na forma gasosa.

Em função da grande concentração de cargas nas duas interfaces, acontece uma intensa reação entre os prótons (H^+) e os íons da solução (OH^-), cuja consequência é o desfazimento da dupla camada e posterior surgimento de uma corrente de difusão dos íons no interior do eletrólito. O efeito é equivalente à descarga do capacitor C_{GC} pela resistência R_L . O valor da resistência R_L deve ser adequado nesta condição de alta concentração de hidrogênio pois a baixa mobilidade dos prótons no metal leva a uma descarga muito rápida da superfície em contato com o eletrólito e, como consequência, um tempo muito grande para atingir a condição de equilíbrio que fornece a tensão de Fermi ($E_{NF} = V_A$) posteriormente, sugerindo que o caminho a ser percorrido pelos prótons deverá ser o menor possível em um sensor prático.

O eletrodo ENH permanecerá mais positivo em relação ao eletrodo EH durante o tempo de descarga da célula gerando um fluxo de elétrons e respectiva queda de potencial V_L com a polaridade indicada na Figura 26. A descarga se dá até que o eletrodo EH atinja uma concentração superficial de portadores positivos tal que a barreira de potencial na interface não permita inversão de polaridade.

Na situação de baixa concentração de prótons na superfície como mostrado esquematicamente na Figura 27, e devido à maior mobilidade dos elétrons no metal, a dupla camada na interface do EH poderá ser formada por íons positivos, caso a resistência de carga R_L seja muito baixa, e existe um limiar de concentração de hidrogênio que define esta configuração de cargas cujo valor não foi possível determinar no presente trabalho. Uma vez iniciado este arranjo de cargas, se for mantida

aberta a chave SW , o potencial gerado atingirá um limite, que ainda corresponde à tensão de Fermi (E_{NF}) com polaridade invertida. A partir desta condição, caso seja deixada aberta a chave por um tempo grande, não é possível prever se haverá uma tendência de deslocamento dos prótons em direção à superfície em contato com o eletrólito, e isto constitui uma dificuldade de medição, necessitando um conjunto novo de experimentos com o intuito de se compreender esta questão.

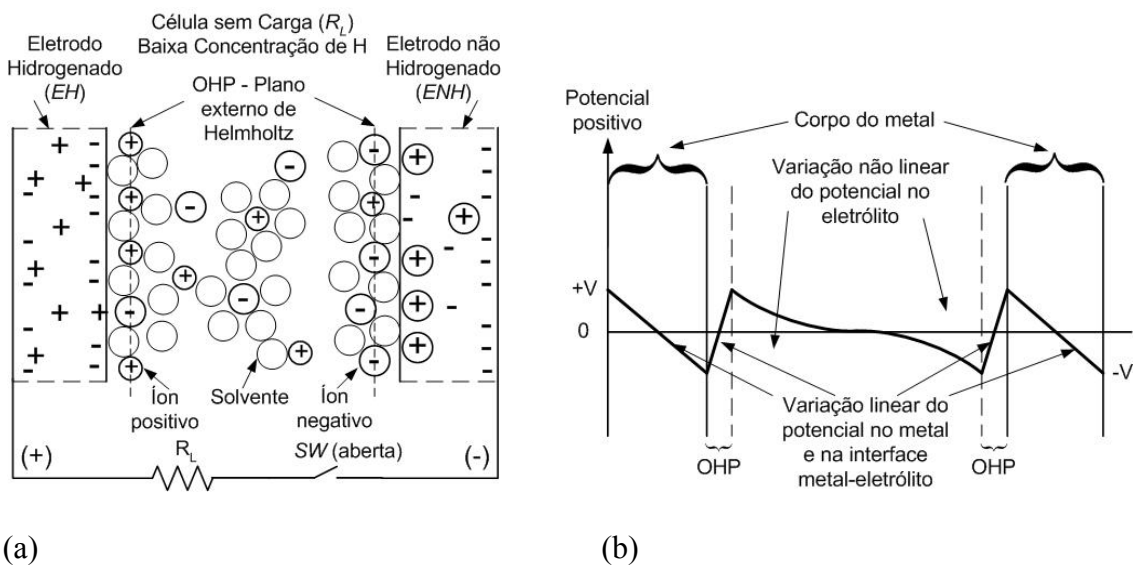


Figura 27: Modelo da célula com baixa concentração de hidrogênio e sem carga externa.

(a) formação da dupla camada e distribuição das cargas livres. (b) detalhamento dos potenciais formados.

Todos estes efeitos são devidos ao desequilíbrio que o hidrogênio difundido no eletrodo hidrogenado EH produz no sistema, visto que quando ambos os eletrodos estão sem hidrogênio nenhuma diferença de potencial é medida na célula eletrolítica.

4.5 Cristalização Parcial das Amostras de Ni₈₁P₁₉

Sabe-se que a liga amorfa Ni₈₁P₁₉ inicia o processo de cristalização a partir da temperatura de 300 °C [89], [90]. O fato das amostras utilizadas neste trabalho estarem parcialmente cristalizadas pode estar relacionado basicamente com duas condições: longo tempo após ter sido fabricada ou devido a freqüentes ciclos de carga e descarga de hidrogênio.

As amostras utilizadas foram retiradas de uma fita que foi fabricada há cerca de dez anos e seu armazenamento foi realizado a temperatura ambiente. O difratograma da Figura 12 indica que o longo tempo decorrido após a fabricação já contribuiu para o processo de cristalização. Adicionalmente, realizaram-se testes de difratometria de Raios-X nas duas amostras utilizadas no presente trabalho, no intuito de investigar se a condição de carga e descarga de Hidrogênio exerce influência no processo de cristalização deste vidro metálico. A análise dos difratogramas da Figura 13 e da Tabela 3 permite afirmar que não existe diferença significativa entre a amostra que foi submetida à hidrogenação e a que não foi. Portanto, não ficou comprovada a segunda condição, da cristalização por ciclos freqüentes de carga e descarga de hidrogênio.

5 Conclusão

Foi estudada a viabilidade da utilização do efeito do hidrogênio no nível de Fermi de materiais metálicos para a implementação de sensores práticos de hidrogênio.

Observou-se que apesar do princípio básico ser extremamente simples o procedimento prático envolve o uso de células eletrolíticas que introduzem um número razoável de efeitos secundários que tornam a modelagem do fenômeno como um todo mais complexa. Assim, o procedimento para medida da tensão em aberto (E_{NF}) que corresponda à condição de equilíbrio na célula requer um estudo mais detalhado, pois a curva é uma assíntota, característica de um circuito RC , e a condição de carga total do capacitor tende ao infinito.

A geometria da célula mostrou-se ineficiente para o experimento, uma vez que permite perdas de hidrogênio nas superfícies que não estão em contato com o eletrólito.

As medidas permitiram constatar que é possível determinar a concentração de hidrogênio em materiais metálicos utilizando-se a metodologia proposta e, um dispositivo sensor baseado neste princípio de funcionamento é viável do ponto de vista técnico.

O uso de eletrólito sólido com longo tempo de vida útil é uma condição desejada e algum esforço será necessário despender no intuito de eliminar o emprego de eletrólito líquido, melhorando o desempenho do sensor.

O emprego da diferença de nível de Fermi para detecção de hidrogênio apresenta grande interesse quando se considera o caso do elemento sensor ser o mesmo da estrutura protegida.

6 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões de trabalhos futuros visando complementar a pesquisa iniciada neste trabalho podem ser mencionadas:

Preparo de novas amostras do vidro metálico $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ para se medir concentrações acima dos valores obtidos neste trabalho;

Implementação de um protótipo do sensor;

Alteração da célula eletrolítica de forma a evitar que haja perda de hidrogênio através das faces que não estão em contato com o eletrólito;

Estudo dos efeitos que ocorrem quando a concentração de hidrogênio é pequena a fim de determinar o limite de detecção inferior do sensor;

Modelamento das reações na interface eletroquímica;

Realizar estudo para adequar a resistência de carga R_L para o sensor durante todo o processo de descarga da célula e quando da operação prática do sensor;

Identificar a formação e a reversão de hidretos metálicos nos materiais e ligas metálicas quando hidrogenados utilizando-se a metodologia proposta.

7 Bibliografia

- [1] WINTER, C.-J., "The Hydrogen Energy Economy: an Address to the World Economic Forum 2004", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. In Press, n. Corrected Proof, january 2004.

- [2] ELAM, C. C., PADRÓ, C. E. G., SANDROCK, G., LUZZIC, A., LINDBLADD, P., e HAGENE, E. F., "Realizing the Hydrogen Future: the International Energy Agency's Efforts to Advance Hydrogen Energy Technologies", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, pp. 601-607, 2003.

- [3] BICELLI, L. P., "Hydrogen: A Clean Energy", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 11, n. 9, pp. 555-562, 1986.

- [4] VOSEN, S. R. e KELLER, J. O., "Hybrid Energy Storage Systems for Stand-Alone Electric Power Systems: Optimization of Performance and Cost through Control Strategies", *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1139-1156, December 1999.

- [5] ELIEZER, D., ELIAZ, N., SENKOV, O. N., e FROES, F. H., "Positive Effects of Hydrogen in Metals", *Material Sciences and Engineering*, v. A280, pp. 220-224, 2000.

- [6] MAELAND, A. J., "Approaches to Increasing Gravimetric Hydrogen Storage Capacities of Solid Hydrogen Storage Materials", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, pp. 821-824, 2003.
- [7] SANDROCK, G., GROSS, K., e THOMAS, G., "Effect of Ti-Catalyst Content on the Reversible Hydrogen Storage Properties of the Sodium Alanates", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 339, pp. 299-308, 2002.
- [8] VAJEESTON, P., RAVINDRAN, P., VIDYA, R., FJELLVAG, H., e KJEKSHUS, A., "Desing of Potential Hydrogen-Storage Materials Using First-Principle Density-Funtional Calculations", In: *Proceedings of International Conference on Materials for Advanced Tecnologies*, Singapore, December 2003.
- [9] PROENÇA, M. B., *Deterioração de Aços em Refinarias de Petróleo e seu Controle por Impedância Química*, Tese D. Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1998.
- [10] OLIVEIRA, S. P., *Concentração Crítica para a Fragilização por Hidrogênio em Aço*, Tese D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.
- [11] *Metal Samples Corrosion Monitoring Systems*. Houston, Texas, USA, 2002.
- [12] AGARWALA, V. S. e PEARLSTEIN, F., *Corrosivity sensor*, Patent # 5,338,432, June 1993.

- [13] KOBAYASHI, M. e KAZUTA, M., *Apparatus for Measuring Quantity of Hydrogen*, Patent # 6,155,099, June 1999.
- [14] InterCorr International, Inc., <http://www.intercorr.com/hflux.htm>. Acessado em Abril 2004.
- [15] JASINSKI, R. J., *Corrosion Probe and Method for Measuring Corrosion Rates*, Patent # 4,863,572, April 1989.
- [16] Unicorn Trading BV – Bionics Instruments, <http://www.unicorn-trading.nl/Mets2000.htm>. Acessado em Abril 2004.
- [17] Makel Engineering, Inc, <http://www.makelengineering.com>. Acessado em Abril 2004.
- [18] Davidson Instruments – Smart Sensor, <http://www.davidson-instruments.com/news/news.html#fuelcell>. Acessado em Abril 2004.
- [19] MIURA, N., HARADA, T., YOSHIDA, N., SHIMIZU, Y., e YAMAZOE, N., "Sensing Characteristics of ISFET-Based Hydrogen Sensor Using Proton-Conductive Thick Film", In: *Proceedings of 5th International Meeting on Chemical Sensors*, pp. 499-503, Rome, Italy, April 1995.
- [20] IMAI, Y., MERCADO, J., OKAMOTO, T., e TANAKA, M., "Study on Optically Readable Hydrogen Sensor Consisting of Pd/Mg Thin Films by Spectro-

- scopic Ellipsometry", In: *Proceedings of 20th Electronics Division Meeting of the Ceramic Society of Japan*, pp. 101-104, Kawasaki, Japan, 2001.
- [21] WANG, C., MANDELIS, A., e AU, I. K. P., "Physical Mechanism of Reflectance Inversion in Hydrogen Gas Sensor with Pd/PVDF Structures", *Sensors and Actuators*, v. 73, n. 2-3, pp. 100-105, 2001.
- [22] VILLATORO, J., DÍEZ, A., CRUZ, J. L., e ANDRÉS, M. V., "Highly Sensitive Optical Hydrogen Sensor Using Circular Pd-Coated Single Mode Tapered Fiber", *Electronics-Letters*, v. 37, n. 16, pp. 1011-1012, August 2001.
- [23] SMITH II, R. D., BENSON, D. K., e MAROEF, I., "The Determination of Hydrogen Distribution in High-Strength Steel Weldments. Part 2 Opto-Electronic Diffusible Hydrogen Sensor", *Welding Journal*, v. 80, n. 5, pp. 122s-125s, May 2001.
- [24] MANDELIS, A. e GARCIA, J. A., "Pd/PVDF Thin Film Hydrogen Sensor Based on Laser-Amplitude-Modulated Optical-Transmittance: dependence on H₂ Concentration and Device Physics", *Sensors and Actuators B*, v. 49, pp. 258-267, 1998.
- [25] TANG, Y., PENG, Y. T., SIRKIS, J. S., e CHILDERS, B. A., "Characterization of a Fiber Bragg Grating (FBG) Based Palladium Tube Hydrogen Sensor", In: *Proceedings of SPIE the International Society for Optical Engineering*, pp. 532-540, 1999.

- [26] DENG, J., ZHU, W., TAN, O. K., e YAO, X., "Amorphous Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Film Hydrogen Gas Sensor", *Sensors and Actuators, B*, v. 77, n. 1-2, pp. 416-420, June 2001.
- [27] ZHUIYKOV, S., "Hydrogen Sensor Based on a New Type of Proton Conductive Ceramic", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 21, n. 9, pp. 749-759, September 1996.
- [28] KATAHAIRA, K., MATSUMO, H., e IWAHARA, H., "Solid Electrolyte Hydrogen Sensor with an Electrochemically-Supplied Hydrogen Standard", *Sensors and Actuators, B Chemical*, v. 73, n. 2-3, pp. 130-134, 2001.
- [29] MORRIS, J. E., KIESOW, A., HONG, M., e WU, F., "Effects of Hydrogen Absorption on the Electrical Conduction of Discontinuous Palladium Thin Films", *International Journal of Electronics*, v. 81, n. 4, pp. 441-447, October 1996.
- [30] MORRIS, J. E., KIESOW, A., HONG, M., e WU, F., "Effects of Hydrogen Absorption on the Electrical Conduction of Discontinuous Palladium Thin Films", In: *Proceedings of SPIE the International Society for Optical Engineering*, pp. 245-248, 1996.
- [31] LONG, D. D., MAX, K. A., e ZHOU, T., "Amperometric Hydrogen Peroxide Sensor Electrodes Coated with Electropolymerized Tyrosine Derivative and

- Phenolic Films", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 501, n. 1-2, pp. 107-113, March 2001.
- [32] CORREA, L. A. D., *Process for Metering Hydrogen Permeated in a Metallurgical Structure, and Apparatus Thereof.*, Patent # 6,537,824, December 1999.
- [33] ALBERTI, G. e PALOMBARI, R., "All Solid State Hydrogen Sensors Based on Pellicular α -Zirconium Phosphate as a Protonic Conductor", *Solid State Ionics*, v. 35, pp. 153-156, 1989.
- [34] MIURA, N., HARADA, T., SHIMIZU, Y., e YAMAZOE, N., "Cordless Solid-State Hydrogen Sensor Using Proton-conductor Thick Film", *Sensors and Actuators B*, v. 1, pp. 125-129, 1990.
- [35] ANGELIS, L. D., MAIMONE, A., MODICA, L., ALBERTI, G., e PALOMBARI, R., "A New Hydrogen Sensor with Pellicular Zr Phosphate as Proton conductor", *Sensors and Actuators B*, v. 1, pp. 121-124, 1990.
- [36] CHEHAB, S. F., CANADAY, J. D., KURIAKOSE, A. K., WHEAT, T. A., e AHMAD, A., "A Hydrogen Sensor Based on Bonded Hydronium NASICON", *Solid State Ionics*, v. 45, pp. 299-310, 1991.
- [37] MINGMEI, W. e YUFANG, R., "A New Hydrogen Sensor with Rare Earth Complex Fluoride", *Sensors and Actuators B*, v. 8, pp. 179-180, 1992.

- [38] BEARZOTTI, A., CALIENDO, C., VERONA, E., e D'AMICO, A., "Integrated Optic Sensor for the Detection of H₂ Concentrations", *Sensors and Actuators B*, v. 7, pp. 685-688, 1992.
- [39] PECORA, A., FORTUNATO, G., CARLUCCIO, R., e SACCO, S., "Hydrogenated Amorphous Silicon Based Light-Addressable Potentiometric Sensor (LAPS) for Hydrogen Detection", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 164-166, pp. 793-796, 1993.
- [40] YAJIMA, T. e KOID, K., "A New Hydrogen Sensor for Molten Aluminum", *Sensors and Actuators B*, v. 13-14, pp. 697-699, 1993.
- [41] YAJIMA, T., KOID, K., TAKAI, H., FUKATSU, N., e IWAHARA, H., "Application of Hydrogen Sensor Using Proton Conductive Ceramics as a Solid Electrolyte to Aluminum Casting Industries", *Solid State Ionics*, v. 79, pp. 333-337, 1995.
- [42] HARA, K. e NISHIDA, N., "H₂ Sensors Using Fe₂O₃-Based Thin Film", *Sensors and Actuators B*, v. 20, pp. 181-186, 1994.
- [43] DEAN, F. W. H. e FRAY, D. J., "A Low Temperature Hydrogen in Steel Potentiometric Sensor", *Solid State Ionics*, v. 70/71, pp. 584-587, 1994.
- [44] OPEKAR, F., LANGMAIER, J., e SAMEC, Z., "Indicator and Reference Platinum Solid Polymer Electrolyte Electrodes for a Simple Solid-State Amperomet-

- ric Hydrogen Sensor", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 379, pp. 301-306, 1994.
- [45] MORRIS, D. R. e WAN, L., "A Solid State Potentiometric Sensor for Monitoring Hydrogen in Comercial Pipeline Steel", *Corrosion*, v. 51, n. 4, pp. 301-311, 1995.
- [46] KRIKSUNOV, L. B. e MACDONALD, D. D., "Amperometric Hydrogen Sensor for High-Temperature Water", *Sensors and Actuators B*, v. 32, pp. 57-60, 1996.
- [47] CRITTIN, M., JOLIE, J., KERN, J., MANNANAL, S. J., e SCHWARZBACH, R., "Hydrogen Detection by Prompt Gamma-Ray Activation Analysis (PGAA)", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 253-254, pp. 156-157, 1997.
- [48] PONOMAREVA, V. G., LAVROVA, G. V., e HAIRETDINOV, E. F., "Hydrogen Sensor Based on Antimonium Pentoxide-Phosphoric Acid Solid Electrolyte", *Sensors and Actuators B*, v. 40, pp. 95-98, 1997.
- [49] FORTUNATO, E., MALIK, A., SÊCO, A., FERREIRA, I., e MARTINS, R., "Amorphous Silicon Sensors: From Photo to Chemical Detection", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 227-230, pp. 1349-1353, 1998.

- [50] FUKATSU, N., KURITA, N., KOID, K., e OHASHI, T., "Hydrogen Sensor for Molten Metals Usable up to 1500 K", *Solid State Ionics*, v. 113-115, pp. 219-227, 1998.
- [51] MAFFEI, N. e KURIAKOSE, A. K., "A Hydrogen Sensor Based on a Hydrogen Ion conducting Solid Electrolyte", *Sensors and Actuators B*, v. 56, pp. 243-246, 1999.
- [52] WANG, C., MANDELIS, A., e GARCIA, J. A., "Pd/PVDF Thin Film Hydrogen Sensor System Based on Photopyroelectric Purely-Thermal-Wave Interference", *Sensors and Actuators B*, v. 60, pp. 228-237, 1999.
- [53] TABIB-AZAR, M., SUTAPUN, B., PETRICK, R., e KAZEMI, A., "Highly Sensitive Hydrogen sensors Using Palladium Coated Fiber Optics with Exposed Cores and Evanescent Field Interactions", *Sensors and Actuators B*, v. 56, pp. 158-163, 1999.
- [54] JAIN, I. P., DEVI, B., SHARMA, P., WILLIAMSON, A., VIJAY, Y. K., AVASTHI, D. K., e TRIPATHI, A., "Hydrogen in FeTi Thin Films by ERDA with Ag¹⁰⁷ Ions", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 25, pp. 517-521, 2000.
- [55] SEKIMOTO, S., NAKAGAWA, H., OKAZAKI, S., FUKUDA, K., ASAKURA, S., SHIGEMORI, T., e TAKAHASHI, S., "A Fiber-Optic Evanes-

- cent-Wave Gas Sensor Using Palladium-Suported Tungsten Oxide", *Sensors and Actuators B*, v. 66, pp. 142-145, 2000.
- [56] KATAHIRA, K., MATSUMOTO, H., IWAHARA, H., KOID, K., e
YWAMOTO, T., "A Solid Electrolyte Steam Sensor with an Electrochemically
Supplied Hydrogen Standard Using Proton-Conducting Oxides", *Sensors and
Actuators B*, v. 67, pp. 189-193, 2001.
- [57] KATAHIRA, K., MATSUMOTO, H., IWAHARA, H., KOID, K., e
YWAMOTO, T., "A Solid Electrolyte Hydrogen Sensor with an Electrochemi-
cally-Supplied Hydrogen Standard", *Sensors and Actuators, B*, v. 73, n. 2-3, pp.
130-134, 2001.
- [58] SCHARNAGL, K., KARTHIGEYAN, A., BURGMAIR, M., ZIMMER, M.,
DOLL, T., e EISELE, I., "Low Temperture Hydrogen Detection at High Con-
centrations: Comparison of Platinum and Iridium", *Sensors and Actuators B*, v.
80, pp. 163-168, 2001.
- [59] SCHALWIG, J., MÜLLER, G., EICKHOFF, M., AMBACHER, O., e
STUTZMANN, M., "Gas Sensitive GaN/AlGaN-Heterostructures", *Sensors and
Actuators B*, v. 87, pp. 425-430, 2002.
- [60] WANG, Y., MA, C., WU, X., SUN, X., e LI, H., "Electrical and Gas-Sensing
Properties of Mesostructured Thin Oxide-Based H₂ Sensor", *Sensors and Actua-
tors B*, v. 85, pp. 270-276, 2002.

- [61] LIU, Y., HWANG, B., e HSU, W., "Improvement in Anti-Aging of Metallized Nafion^(R) Hydrogen Sensors Modified by Chemical Vapor Deposition of Polypyrrole", *Sensors and Actuators B*, v. 87, pp. 304-308, 2002.
- [62] VARGHESE, O. K., GONG, D., PAULOSE, M., ONG, K. G., e GRIMES, C. A., "Hydrogen Sensing Using Titania Nanotubes", *Sensors and Actuators B*, v. 93, pp. 338-344, 2003.
- [63] OKAZAKI, S., NAKAGAWA, H., ASAKURA, S., TOMIUCHI, Y., TSUJI, N., MURAYAMA, H., e WASHIYA, M., "Sensing Characteristics of an Optical Fiber Sensor for Hydrogen Leak", *Sensors and Actuators B*, v. 93, pp. 142-147, 2003.
- [64] GRUBER, D., KRAUS, F., e MÜLLER, J., "A Novel Gas Sensor design Based on CH₄/H₂/H₂O Plasma Etched ZnO Thin Film", *Sensors and Actuators B*, v. 92, pp. 81-89, 2003.
- [65] SHIN, W., MATSUMIYA, M., IZU, N., e MURAYAMA, N., "Hydrogen-selective Thermoelectric Gas Sensor", *Sensors and Actuators B*, v. 93, pp. 304-308, 2003.
- [66] YAMANAKA, K., ISHIKAWA, S., NAKASO, N., e TAKEDA, N., "Ball SAW Device for Hydrogen Gas Sensor", In: *Proceedings of 2003IEEE Ultrasonics Symposium*, Honolulu, Hawaii, October 2003.

- [67] JAMBO, H. C. M. e GOMES, J. A. C. P., *Electrochemical Sensor and Process for Assessing Hydrogen Permeation*, Patent # 5858204, January 1999.
- [68] TSIVIDIS, Y., *Operation and Modeling of the MOS Transistor*. 2nd ed. New York, Oxford University Press, 1999.
- [69] EISBERG, R. M. e RESNICK, R., *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*. 2nd ed. New York, Wiley, 1985.
- [70] REED-HILL, R., E., *Physical Metallurgy Principles*. 2 ed. New York, D. Van Nostrand Co., 1973.
- [71] SMOLUCHOWSKI, R., "Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals", *Physical Review*, v. 60, pp. 661-674, November 1941.
- [72] WANDEL, K., "The Local Work Function: Concept and Implications", *Applied Surface Science*, v. 111, pp. 1-10, October 1996.
- [73] NONNENMACHER, M., O'BOYLE, M. P., e WICKRAMASINGHE, H. K., "Kelvin Probe Force Microscopy", *Applied Physics Letters*, v. 58, pp. 2921-2923, June 1991.

- [74] BENNETT, A. J. e DUKE, C. B., "Self-Consistent-Field Model of Bimetallic Interfaces. I. Dipole Effects", *Physical Review*, v. 160, n. 3, pp. 541-553, August 1967.
- [75] PECINA, O. e SCHMICKLER, W., "A Model for Proton Transfer on Non-catalytic Metals", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 431, pp. 47-50, April 1997.
- [76] BOCKRIS, J. O. M., *Modern Electrochemistry*. 1 ed. New York, Plenum Press, 1970.
- [77] RIEGER, P. H., *Electrochemistry*. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1987.
- [78] "Thermodynamic and Transport Properties of Aqueous and Molten Electrolytes," in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 5, B. E. Conway, J. O. M. Bockris, and E. Yeager, Eds. New York: Plenum Press, 1983.
- [79] TUKERMAN, M. E., MARX, D., e PARRINELLO, M., "The Nature and Transport Mechanism of Hydrated Hydroxide Ions in Aqueous Solution", *Nature*, v. 417, pp. 925-929, June 2002.
- [80] HELMHOLTZ, H. L. V., *Wied. Ann.*, v. 7, pp. 337, 1879.
- [81] TRASATTI, S., "Prediction of Double Layer Parameters the Case of Silver", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 172, pp. 27-48, February 1984.

- [82] RODRIGUES, J. A., "Fundamentos da Reação Metal-Gás" in *Gases em Metais e Ligas, Fundamentos e Aplicações na Engenharia*. Rio de Janeiro: Editora Didática e Científica Ltda, 1994, pp. 3-73.
- [83] CARREIRA, E. S., COUTINHO, J. S., MESQUITA, A., e MIRANDA, P. E. V. D., "Novo Método de Detecção de Hidrogênio em Metais Através de Medidas de Diferença de Potencial de Fermi", In: *Proceedings of Symposium Matéria-Jornadas SAM-CONAMET*, Bariloche, Novembro 2003.
- [84] COUTINHO, J. S., *Caracterização por Efeito Hall de Ligas Metálicas Amorfas para Detecção de Hidrogênio*, Tese D. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.
- [85] MIRANDA, P. E. V. D., COUTINHO, J. S., e MESQUITA, A., "Characterization of Hydrogen in Metallic Glasses by the use of Hall Effect Measurement", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 356-357, pp. 575-578, 2003.
- [86] ASM, "Metallography and Microstructures" in *Metals Handbook*, vol. 9, 9 ed. USA: ASM, 1985.
- [87] "Les Equations de la Diffusion" in *Difusão em Materiais*, J. Philibert, A. C. S. Sabioni, and F. Dyment, Eds. Ouro Preto, MG, Brasil: REM - Revista Escola de Minas, 1996, pp. 9-50.

- [88] SANTOS, D. S. D. e MIRANDA, P. E. V. D., "Hydrogen Solubility in Amorphous and Crystalline Materials", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 23, n. 11, pp. 1011-1017, 1998.
- [89] CALVO-DAHLBORG, M., MACHIZAUD, F., NHIEN, S., VIGNERON, B., e DAHLBORG, U., "Strutural Study of a Phase Transition in a NiP Metallic Glass", *Materials Science and Engeneering A*, v. 226-228, pp. 197-203, 1997.
- [90] ZIEWIEC, K., KEDZIERSKI, K., STOBIECKI, T., e TASAK, E., "Application of Temperature Resistivity Change Method for Kinetics Studies of Cristallization in Amorphous Ni₈₁P₁₉ Alloy", *Journal of Materials Processing Technology*, v. 64, pp. 407-415, 1997.