

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EFEITOS DE BAIXOS TEORES DE ADITIVOS (TiFe, Fe, TiAl, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) NA  
CINÉTICA DE ABSORÇÃO E DESSORÇÃO DE HIDROGÊNIO PELO  
SISTEMA Mg/MgH<sub>2</sub>

Flávio José Antiquiera

São Carlos-SP  
2021



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITOS DE BAIXOS TEORES DE ADITIVOS (TiFe, Fe, TiAl, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) NA  
CINÉTICA DE ABSORÇÃO E DESSORÇÃO DE HIDROGÊNIO PELO  
SISTEMA Mg/MgH<sub>2</sub>**

Flávio José Antiqueira

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Daniel Rodrigo Leiva

Coorientador: Dr. Walter José Botta Filho

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88882.332725/2019-01

São Carlos-SP  
2021



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que direta ou indiretamente me apoiaram e acreditaram que esta conquista seria possível. À minha esposa, aos meus pais, irmãos, familiares, amigos, professores e técnicos das diversas áreas da eminente UFSCar.

## VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2017), Engenheiro Mecânico pela UFU (1986).





---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Flavio José Antiqueira, realizada em 31/08/2021.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva (UFSCar)

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa (UFSCar)

Prof. Dr. Ricardo Floriano (UNICAMP)

Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto (IPEN)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.





## AGRADECIMENTOS

Em primeiro ao nosso Pai criador por tudo o que me proporcionou até aqui nesta jornada.

À minha esposa Rosmari pela paciência, compreensão e suporte neste tempo dedicado ao mestrado e ao doutorado, após tantos anos da minha formação na graduação como engenheiro mecânico.

Aos meus pais, irmãos e familiares que torceram muito por esta conquista.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva e Prof. Dr. Walter José Botta Filho, pela paciência, apoio, incentivo e discussões tão importantes para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Tomaz T. Ishikawa, Prof. Dr. Guilherme Zepon e Prof. Dr. Santiago Figueroa pela confiança, suporte e orientação em várias atividades que culminaram neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ricardo Floriano (FCA-Unicamp) e Prof. Dr. Ricardo Leal pelas contribuições na banca de qualificação ao doutorado.

Aos amigos Prof. Dr. José Benedito Marcomini (USP), Prof. Me. Jarbas César de Mattos (UNIP) e Prof. Dr. Osmar Ogashawara (UFSCar) pela ajuda e incentivo em seguir adiante com este desafio.

Aos amigos técnicos, discentes e responsáveis, pela convivência e suporte nos diversos laboratórios da UFSCar, tais como o Laboratório de Hidrogênio em Metais, Laboratório de Caracterização Estrutural, e diversos laboratórios e oficina de manutenção do DEMa.

Ao Marcelo, Geraldo e Valéria da secretaria do PPGCEM, pela prontidão na ajuda, orientação e suporte em diversas situações.

Agradeço à CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos PROEX, com processo Nº 88882.332725/2019-01.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço ao Brasil e aos seus cidadãos que contribuem com seus impostos para o progresso através da educação.



## RESUMO

A economia do hidrogênio continua sendo uma grande promessa no suprimento das necessidades urgentes de energia limpa em nosso planeta. O armazenamento do hidrogênio de forma eficaz e segura persiste como um grande desafio tecnológico. Assim, o armazenamento de H<sub>2</sub> em hidretos metálicos de materiais leves continua sendo perseguido. O Mg/MgH<sub>2</sub> ainda são bastante pesquisados, porém limitados por sua cinética lenta e temperaturas altas na absorção/dessorção de H<sub>2</sub>. Em trabalhos recentes, notou-se que o Mg/MgH<sub>2</sub> misturado com aditivos pela moagem de alta energia permite reduções nas temperaturas de absorção/dessorção. Assim, na primeira etapa deste trabalho, investigou-se as propriedades de armazenamento de H<sub>2</sub> pelo MgH<sub>2</sub> processado por moagem reativa sob H<sub>2</sub> com aditivos conhecidos em baixas frações (2% mol Fe, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiAl e TiFe), sob baixas temperaturas. O MgH<sub>2</sub>-TiFe apresentou os melhores resultados a 330 °C (dessorção) e a baixas temperaturas (absorção). A primeira absorção de H<sub>2</sub> foi ≈ 2,67% (1 hora) e ≈ 4,44% em massa (16 horas) a temperatura ambiente (40% e 67% da capacidade máxima teórica, respectivamente). O desempenho superior do MgH<sub>2</sub>-TiFe foi atribuído à atração do hidrogênio pelas interfaces de alta energia criadas e a ação catalítica do TiFe. O MgH<sub>2</sub>-Fe, também mostrou bons resultados, principalmente pela temperatura de dessorção inferior ao MgH<sub>2</sub>-TiFe. Assim, nas etapas seguintes, investigou-se melhor a cinética e mecanismos limitantes das reações do H<sub>2</sub> em nanocompósitos de Mg-8% mol Fe preparados por moagem reativa durante 10 e 24 horas. Os resultados mostraram absorção/dessorção de H<sub>2</sub> extremamente rápidas sob 300-350 °C, 10 bar H<sub>2</sub> (absorção) e 0,13 bar H<sub>2</sub> (dessorção). Os nanocompósitos com MgH<sub>2</sub>, baixas frações de Fe e sem Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> são sugeridos como mais adequados ao armazenamento de H<sub>2</sub> sob condições brandas, e nanocompósitos com MgH<sub>2</sub> e maior fração de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> são melhores no armazenamento de energia térmica-química sob condições mais severas.

**Palavras-chave:** Moagem reativa; Hidreto de magnésio; Aditivos; Armazenamento de hidrogênio.



## ABSTRACT

### EFFECTS OF LOW ADDITIVE CONTENT (TiFe, Fe, TiAl, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ON THE HYDROGEN ABSORPTION AND DESORPTION KINETICS BY THE Mg/MgH<sub>2</sub> SYSTEM.

The hydrogen economy holds great promise in supplying our planet's urgent clean energy needs. The effective and safe hydrogen storage remains a major technological challenge. Thus, the H<sub>2</sub> storage in metal hydrides of light materials continues to be pursued. Mg/MgH<sub>2</sub> are still extensively researched, but limited by their slow kinetics and high temperatures in the H<sub>2</sub> absorption/desorption. In recent works, it was noticed that Mg/MgH<sub>2</sub> mixed with additives by the high energy ball milling allows reductions in the absorption/desorption temperatures. Thus, in the first stage of this work, the properties and kinetics of MgH<sub>2</sub> processed by reactive milling under H<sub>2</sub> (RM) with known additives in low fractions (2 mol% Fe, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiAl and TiFe), under low temperatures were investigated. MgH<sub>2</sub>-TiFe showed the best results at 330 °C (desorption) and at low temperatures (absorption). The first H<sub>2</sub> absorption was ≈ 2.67 wt.% (1 hour) and ≈ 4.44 wt.% (16 hours) at room temperature (40% and 67% of the maximum theoretical capacity, respectively). The MgH<sub>2</sub>-TiFe superior performance was attributed to the hydrogen attraction by the created high energy interfaces and to TiFe catalytic action. MgH<sub>2</sub>-Fe also showed good results, mainly due to the lower desorption temperature than MgH<sub>2</sub>-TiFe. Thus, in the following stages, it was decided to further investigate the kinetics and the rate limiting mechanisms of H<sub>2</sub> reactions in nanocomposites of Mg-8 mol% Fe prepared by reactive milling for 10 and 24 hours. The results showed extremely fast H<sub>2</sub> absorption/desorption at 300-350 °C, 10 bar H<sub>2</sub> (absorption) and 0.13 bar H<sub>2</sub> (desorption). Nanocomposites with MgH<sub>2</sub>, low Fe fractions and without Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> are suggested as more suitable for H<sub>2</sub> storage under mild conditions, and nanocomposites with MgH<sub>2</sub> and higher Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> fraction are better for storing thermal-chemical energy under more severe conditions.

**Keywords:** Reactive milling; Magnesium hydride; Additives; Hydrogen storage



## PUBLICAÇÕES

### ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

- ANTIQUEIRA, F. J. et al. Fast hydrogen absorption/desorption kinetics in reactive milled Mg-8 mol% Fe nanocomposites. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 22, p. 12408-12418, mar. 2020.
- CARDOSO, Katia R. et al. Hydrogen storage in MgAlTiFeNi high entropy alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 858, p. 158357, dez. 2020.

### ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICO INTERNACIONAL

- ANTIQUEIRA, F. J. et al. Room temperature conversion of Mg to MgH<sub>2</sub> assisted by low fraction of additives. **International Journal of Hydrogen Energy**, out. 2021.

### RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS CIENTÍFICOS

- ANTIQUEIRA, F. J. et al. Accumulative Roll Bonding of Mg and Mg-Fe Alloys for Hydrogen Storage. *In: LATIN AMERICAN CONFERENCE ON METASTABLE AND NANOSTRUCTURED MATERIALS – NANOMAT, 7., 2017, Brotas – SP. Anais [...].* Escola de Ciências Aplicadas, Universidade de Campinas e Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. Março, 2017.
- ANTIQUEIRA, F. J. et al. Caracterização por Difração de Raios-X in-situ de Nanocompósitos à base de Mg-Fe para Armazenagem de Hidrogênio. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, 23., 2018, Foz do Iguaçu – PR. Anais [...].* Novembro, 2018.
- ANTIQUEIRA, F. J. et al. Reactive milling of Mg with Fe-based additives and their influence on hydrogen storage properties. *In: WORLD HYDROGEN*

ENERGY CONFERENCE – WHEC, 22., 2018, Rio de Janeiro – RJ. **Anais [...]**. Junho, 2018.

- ANTIQUEIRA, F. J. et al. Hydrogen Storage in MgH<sub>2</sub>-Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> Nanocomposites Produced by Reactive Milling. *In*: BRAZILIAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY MEETING –SBMat. 18, 2019, Balneário Camboriú – SC. **Anais [...]**. Setembro, 2019.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS E ORIGINALIDADE.....	9
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	11
3.1 Termodinâmica dos materiais nanocristalinos para armazenagem de hidrogênio.....	11
3.1.1 Energia livre das superfícies nos materiais nanocristalinos para armazenagem de hidrogênio.....	17
3.1.2 Energia livre das interfaces internas nos materiais nanocristalinos para armazenagem de hidrogênio.....	18
3.1.3 Efeitos das ligas nos materiais nanocristalinos para armazenagem de hidrogênio.....	28
3.2 Cinética dos materiais nanocristalinos para armazenagem de hidrogênio .....	30
3.3 Ligas e compostos nanocristalinos para armazenagem de hidrogênio....	33
3.4 Nanocompósitos armazenadores de hidrogênio .....	34
3.4.1 Nanocompósitos à base de Mg/MgH <sub>2</sub> para armazenagem de hidrogênio .....	34
3.4.2 Nanocompósitos à base de Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub> para armazenagem de hidrogênio .....	41
3.4.3 Nanocompósitos à base de hidretos MgH <sub>2</sub> -Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub> para armazenamento de hidrogênio.....	43

3.5	Processamento por HEBM de ligas e nanocompósitos para armazenagem de hidrogênio.....	51
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	55
4.1	Materiais utilizados.....	57
4.2	Técnicas de Processamento .....	58
4.2.1	Elaboração mecânica de Liga TiAl.....	58
4.2.2	Elaboração mecânica de Liga TiFe.....	59
4.2.3	Moagem reativa do MgH <sub>2</sub> e aditivos.....	59
4.2.4	Moagem reativa do Mg e Fe .....	60
4.3	Técnicas de Caracterização.....	61
4.3.1	Difração de raios-X <i>in-situ</i> por radiação síncrotron (DRX <i>in-situ</i> ) .....	61
4.3.2	Difração de raios-X em laboratório (DRX <i>ex-situ</i> ) .....	62
4.3.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TG) e espectrometria de massas (MS).....	62
4.3.4	Medidas de cinética de absorção/dessorção de hidrogênio.....	63
4.3.5	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) .....	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	69
5.1	Nanocompósitos à base de MgH <sub>2</sub> -2% mol X (X = Fe, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiAl, TiFe) processados por MR .....	69
5.2	Nanocompósitos à base de Mg com 8% mol Fe processados por MR ..	107
5.3	Propriedades da cinética em nanocompósitos à base de Mg com 8% mol Fe processados por MR .....	122
6	CONCLUSÕES.....	145
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	149
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	151

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
<b>Tabela 3.1</b> - Categorização dos contornos internos de fases em hidretos metálicos. Adaptado de [108].	22
<b>Tabela 4.1</b> – Modelos cinéticos de funções para transformações em estado sólido. Adaptada de [202].	66
<b>Tabela 5.1.1</b> - DSC, TG e MS para o MgH <sub>2</sub> -Ref e MgH <sub>2</sub> -2% mol X (X = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiAl, Fe e TiFe) após a MR.	75
<b>Tabela 5.1.2</b> - Energias de Ativação Aparentes na decomposição do MgH <sub>2</sub> -Ref e MgH <sub>2</sub> -2% mol X (X = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Fe, TiAl e TiFe) após a MR.	76
<b>Tabela 5.1.3</b> – Cinéticas da 1 <sup>a</sup> absorção a TA/ 20 bar H <sub>2</sub> para MgH <sub>2</sub> -Ref e MgH <sub>2</sub> -2% mol X (X = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiAl, Fe e TiFe) após a 1 <sup>a</sup> dessorção. Notas CMT = Capacidade máxima teórica de armazenamento de H <sub>2</sub> (% em massa) considerando apenas a formação do MgH <sub>2</sub>	81
<b>Tabela 5.1.4</b> – DSC, TG, MS para o MgH <sub>2</sub> -2% mol TiFe após a MR e após 1 <sup>a</sup> absorção por 16 h a TA/ 20 bar H <sub>2</sub> .	90
<b>Tabela 5.1.5</b> - Barreira de energia de ativação na superfície de Mg puro e nas superfícies de Mg dopado com metal para a dissociação de H <sub>2</sub> (Ediss), barreira de energia de ativação para a difusão atômica de H (Ediff) e coeficientes de difusão (D <sub>H</sub> ) a temperatura ambiente para cada material e ligas.	102
<b>Tabela 5.1.6</b> - Energias livres de superfície ( $\gamma$ ) e energias livres médias de superfície ( $\bar{\gamma}$ ) calculadas para os metais, óxidos e ligas referenciadas na literatura disponível.	106
<b>Tabela 5.2.1</b> - Frações de fases do DRX <i>in-situ</i> estimadas pelo refinamento de Rietveld durante a decomposição da amostra Mg <sub>8</sub> Fe-RM10h após a MR. Notas a) GOF (Grau de ajuste)	111
<b>Tabela 5.2.2</b> - Dados do DSC / TG / MS das amostras Mg <sub>8</sub> Fe-RM10h e Mg <sub>8</sub> Fe-RM24h após a MR.	112
<b>Tabela 5.2.3</b> - Frações de fases do DRX <i>in-situ</i> estimadas pelo Refinamento de Rietveld durante a decomposição da amostra Mg <sub>8</sub> Fe-RM24h após a MR. Notas a) GOF (Grau de ajuste)	115

**Tabela 5.2.4** - Análise cinética das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h, para o primeiro e terceiro ciclos de absorção/dessorção a 300 °C e 350 °C, considerando-se 95% da capacidade máxima reversível. Notas

A. = amostra; T. = temperatura (°C); Cic. = ciclo; % H<sub>2</sub> = capacidade máxima de armazenamento em massa de H<sub>2</sub>; t = tempo (min) ..... 117

**Tabela 5.3.1** - Análise cinética das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h, para o primeiro e terceiro ciclos de absorção/dessorção a 330 °C e 350 °C, considerando-se 95% da capacidade máxima reversível. Notas

A. = amostra; T. = temperatura (°C); Cic. = ciclo; % H<sub>2</sub> = capacidade máxima de armazenamento em massa de H<sub>2</sub>; t = tempo (min) ..... 124

**Tabela 5.3.2** – Modelos de melhor ajuste das reações limitantes de cinética e valores de melhor ajuste estimados para n e k (conforme equação de Avrami para o modelo proposto) na absorção (330 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção (330 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM10h por 3 ciclos. .... 129

**Tabela 5.3.3** – Modelos de melhor ajuste das reações limitantes de cinética e valores de melhor ajuste estimados para n e k (conforme equação de Avrami para o modelo proposto) na absorção (350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção (350 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM10h por 3 ciclos. .... 132

**Tabela 5.3.4** – Modelos de melhor ajuste das reações limitantes de cinética e valores de melhor ajuste estimados para n e k (conforme equação de Avrami para o modelo proposto) na absorção (330 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção (330 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM24h por 3 ciclos. .... 134

**Tabela 5.3.5** – Modelos de melhor ajuste das reações limitantes de cinética e valores de melhor ajuste estimados para n e k (conforme equação de Avrami para o modelo proposto) na absorção (350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção (350 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM24h por 3 ciclos. .... 138

**Tabela 5.3.6** – Parâmetros e cálculo das energias de ativação aparentes (E<sub>a</sub>) na decomposição isotérmica (DSC) das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h após a MR, calculadas pelo método de Kissinger [191] a partir das curvas de DSC sob aquecimento a taxas constantes..... 140

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
<p><b>Figura 3.1</b> - Curvas de PCT em diferentes temperaturas a) e gráfico de van't Hoff (b). A rede superior esquerda representa a fase de solução sólida (fase <math>\alpha</math>); a rede inferior esquerda representa a coexistência da solução sólida e a fase de hidreto (no ciclo); a rede ao centro representa a fase hidreto (fase <math>\beta</math>). Adaptado de [99]. .....</p>	13
<p><b>Figura 3.2</b> - Representação da histerese nos processos de absorção (isoterma superior) e dessorção (isoterma inferior) com a inclinação da região do platô. Adaptado de [99]. .....</p>	14
<p><b>Figura 3.3</b> - Características estruturais e geométricas relevantes para a sorção de H em nanomateriais. <math>L_{ext}</math> representa a extensão espacial geral do sistema, delimitada por sua superfície ou um substrato de suporte. <math>L_{mic}</math> é a escala de comprimento característica da microestrutura (por exemplo, seu tamanho de grão). O crescimento da fase de hidreto (representado em verde) requer a dissociação da molécula de <math>H_2</math> possivelmente favorecida por um catalisador, a penetração subsuperficial e a difusão de H atômico, que é acelerada ao longo de interfaces internas ou defeitos em linha (discordâncias). A tensão (<math>\sigma</math>) e campos de deformação (<math>\epsilon</math>) associados a inclusões ou interações com o substrato modificam o potencial químico <math>\mu_H</math> de H e/ou a entalpia de formação do hidreto <math>\Delta H^0</math>. A energia livre específica de interfaces (<math>\Delta y^{int}</math>), de contornos de grão (<math>\Delta y^{GB}</math>) e de superfícies (<math>\Delta y^{sur}</math>) sofrem uma mudança <math>\Delta y</math> com a absorção de H, o que leva a um desequilíbrio termodinâmico. A natureza coerente vs. incoerente das interfaces determinam se os campos de deformação de longo alcance ou o excesso de energia livre localizada trazem alguma contribuição relevante para o balanço energético da formação da fase. Adaptado de [104] .....</p>	16
<p><b>Figura 3.4</b> – a) Variação da entalpia de reação metal/hidreto metálico em relação ao resultado para um material maciço; b) variação na temperatura de transição metal/ hidreto metálico em relação ao resultado para um material maciço. Adaptado de [105]. .....</p>	18

**Figura 3.5** - Comparação da redução da entalpia de formação do  $MgH_2$  prevista pelos quatro mecanismos diferentes descritos na legenda. Adaptado de [110].

..... 20

**Figura 3.6** - Seção tridimensional esquemática de uma nanopartícula bifásica de Mg-Ti-H com uma matriz de Mg (vermelho) e um baixo teor de Ti. As moléculas de  $H_2$  se dissociam na superfície de um pequeno cristalito de  $TiH_2$  (cor verde). A nucleação e o crescimento do  $MgH_2$  (cor laranja), devem ocorrer mais facilmente em torno do  $TiH_2$ , na região da interface entre o  $MgH_2/TiH_2$  (cor amarela) [116].

..... 25

**Figura 3.7** - Apresentação esquemática de defeitos em um filme em nanoescala e acúmulo de átomos de hidrogênio na faixa de baixa concentração. Junto com a solubilidade convencional de hidrogênio na rede da matriz metálica (a), existem locais de aprisionamento para átomos de hidrogênio na superfície (b) e em locais subsuperficiais (c). Em discordâncias em linha (posição indicada por  $\perp$ ) (e), frequentemente presentes para explicar a incompatibilidade entre a matriz metálica e o substrato, espera-se que ocorra uma região de segregação de hidrogênio em formato cilíndrico. Além disso, nos contornos de grão (d) e nas lacunas (f) o hidrogênio se concentra de maneira diferente do que na matriz [120].

..... 27

**Figura 3.8** - Esquema do processo de absorção/dessorção de hidrogênio em Mg em função do tamanho de partícula. Adaptado de [127].

..... 31

**Figura 3.9** - Esquema geral das energias das reações de absorção/dessorção de hidrogênio sem ou com o uso de catalizadores afetando a energia de ativação, e as entalpias de formação metal/hidreto sem e com desestabilização termodinâmica. a) Reação de absorção de  $H_2$  exotérmica; b) Reação de dessorção de  $H_2$  endotérmica. Notas:  $E_{asc}$  = energia de ativação sem catalizador;  $E_{acc}$  = energia de ativação com catalizador;  $-\Delta H_{s/des}$  = calor emanado sem desestabilização termodinâmica (absorção);  $-\Delta H_{c/des}$  = calor emanado sem desestabilização termodinâmica (absorção);  $\Delta H_{s/des}$  = calor absorvido sem desestabilização termodinâmica (dessorção);  $\Delta H_{c/des}$  = calor absorvido com desestabilização termodinâmica (dessorção). Adaptado de [128].

..... 32

- Figura 3.10** - Espectro de massa da dessorção térmica de hidrogênio para compostos de  $MgH_2$  moídos por 15 min a: (a) moído a 400 rpm com 1 %mol de Ni-nano, (b) moído a 200 rpm com 1 %mol de Ni-nano e (c) moído a 200 rpm com 2 %mol Ni-nano, respectivamente. Adaptado de [140]...... 36
- Figura 3.11** - Vários óxidos de metais de transição e seu efeito catalítico na taxa de reação de dessorção de hidrogênio pelo  $MgH_2$  a 300 °C. As taxas de reação foram calculadas entre 20% e 80% da respectiva capacidade máxima. Adaptado de [141]. ..... 37
- Figura 3.12** - Curvas de Termogravimetria (TG) de sistemas de  $MgH_2$  dopados com  $TiH_2$ ,  $TiMn_2$  e  $TiAl$ . Adaptado de [85]. ..... 40
- Figura 3.13** - Diagramas de entalpia. a) Diagrama de entalpia generalizado ilustrando a desestabilização através da formação de ligas durante a desidrogenação. Incluindo o aditivo formador de liga, B, reduz-se a entalpia para a desidrogenação através da formação de  $AB_x$  e efetivamente desestabiliza-se o hidreto  $AH_2$ . b) Diagrama de entalpia para a desestabilização de  $LiBH_4$  pelo  $MgH_2$ . A adição de  $MgH_2$  reduz a entalpia para a desidrogenação do  $LiBH_4$  através da formação de  $MgB_2$ . A desidrogenação de  $MgH_2$  sem a decomposição de  $LiBH_4$  é mostrada como um possível passo intermediário. Adaptado de [170]. ..... 46
- Figura 3.14** - Curva de DSC e Temperatura de pico versus Conteúdo de  $LiAlH_4$  em compósitos de  $MgH_2 + LiAlH_4$ . a) Curva de DSC representativa para o composto  $MgH_2 + 61\%$  vol.  $LiAlH_4$ . b) Temperatura de dessorção do  $MgH_2$  no composto  $MgH_2 + LiAlH_4$  em função do teor de  $LiAlH_4$ . Imagens representativas de MEV nas inserções mostram a morfologia de pós dos compósitos (todas com a mesma ampliação). Adaptado de [173]. ..... 48
- Figura 3.15** - Relação entre o calor de formação e a Temperatura de dessorção versus Eletronegatividade. a) Relação entre o calor de formação,  $\Delta H$ , do borohidreto de metal (M) em kJ/mol  $BH_4$  e a eletronegatividade de Pauling do cátion,  $X_p$  [183]. b) A temperatura de dessorção,  $T_d$ , em função da eletronegatividade de Pauling do cátion,  $X_p$ . O inset mostra a correlação entre  $T_d$  e  $\Delta H_{des}$  estimado para a reação de dessorção [180]. ..... 51

<b>Figura 3.16</b> - Princípios do processo de moagem mecânica. a) Partícula fraturada na colisão esfera-pó-esfera; b) características de deformação de materiais/hidretos dúctil e frágil na moagem mecânica; c) evolução do tamanho da partícula/grão para materiais frágeis com o tempo de moagem. Adaptado de [128]. .....	52
<b>Figura 3.17</b> - Ilustração do ferramental para moagem mecânica. Resumo das condições de moagem para a) moinho centrífugo (atrato); b) moinho oscilatório (SPEX); e c) moinho planetário. Adaptado de [128]. .....	53
<b>Figura 4.1</b> - Fluxograma resumido da metodologia seguida neste trabalho. ...	56
<b>Figura 4.2</b> - Fluxograma resumido do procedimento experimental para as etapas deste trabalho. ....	57
<b>Figura 5.1.1</b> - Padrões de DRX para o MgH <sub>2</sub> -Ref e as misturas MgH <sub>2</sub> -2% mol X (X = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Fe, TiAl e TiFe) após a MR. ....	70
<b>Figura 5.1.2</b> - Curvas de DSC, TG e MS para o MgH <sub>2</sub> -Ref e MgH <sub>2</sub> -2% mol X (X = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Fe, TiAl e TiFe) após a MR. a) DSC; b) TG .....	75
<b>Figura 5.1.3</b> - Gráfico das Energias de Ativação Aparentes calculados pelo método de Kissinger para o MgH <sub>2</sub> -Ref e MgH <sub>2</sub> -2% mol X (X = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Fe, TiAl e TiFe) após a MR. ....	76
<b>Figura 5.1.4</b> - Curvas de cinética da 1ª dessorção e DRX para o MgH <sub>2</sub> -Ref e MgH <sub>2</sub> -2% mol X (X = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Fe, TiAl e TiFe) após 1ª dessorção. a) Cinéticas da 1ª dessorção a 330 °C/ 0,02 bar .....	78
<b>Figura 5.1.5</b> - Curvas de cinéticas da 1ª absorção a TA (23 °C)/ 20 bar H <sub>2</sub> para MgH <sub>2</sub> -Ref e MgH <sub>2</sub> -2% mol X (X = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiAl, Fe e TiFe) após a 1ª dessorção. a) Curvas de cinéticas da 1ª absorção a TA/ 20 bar H <sub>2</sub> .....	80
<b>Figura 5.1.6</b> - Cinéticas da 1ª absorção em etapas a 100 °C e 180 °C/ 20 bar H <sub>2</sub> para MgH <sub>2</sub> -Ref e MgH <sub>2</sub> -2% mol X (X = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiAl, Fe e TiFe) após a 1ª absorção a TA. a) 1ª absorção a 100 °C/ 20 bar H <sub>2</sub> .....	83
<b>Figura 5.1.7</b> - Temperaturas de dessorção (T <sub>des.</sub> ) com aquecimento contínuo a taxa de ≈ 10 °C/min (24-330 °C) para o MgH <sub>2</sub> -Ref e MgH <sub>2</sub> -2% mol X (X = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiAl, Fe e TiFe) após 1ª absorção a TA, 100 °C, 180 °C em linha pré-evacuada. a) MgH <sub>2</sub> -Ref; b) MgH <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; c) MgH <sub>2</sub> -TiAl; d) MgH <sub>2</sub> -TiFe .....	87



- Figura 5.1.8** - DRX e DSC/ TG para o  $MgH_2$ -2% mol TiFe após a MR e após 1ª absorção por 16 h a TA/ 20 bar  $H_2$ . a) DRX após a MR e após 1ª absorção a TA ..... 90
- Figura 5.1.9** - Imagens TEM, padrões SAED e mapeamento por EDS do STEM para o  $MgH_2$ -TiFe após a MR. a) BF, b) DF, c) Padrões SAED, d) Varredura e mapeamento de imagem do espectro STEM para e) Mg, f) Fe, g) Ti. .... 92
- Figura 5.1.10** - Imagens TEM, padrões SAED e mapeamento por EDS do STEM para o  $MgH_2$ -TiFe após a primeira absorção por 16 h a TA/ 20 bar  $H_2$ . a) BF, b) DF, c) Padrões SAED, d) Varredura e mapeamento de imagem do espectro STEM para e) Mg, f) Fe, g) Ti..... 94
- Figura 5.1.11** - Imagens TEM e STEM-HAADF da área amplificada (Fig. 5.1.10.d) para o  $MgH_2$ -TiFe após a primeira absorção por 16 h a TA/ 20 bar  $H_2$ . a) BF e b) HAADF. .... 95
- Figura 5.1.12** - Imagens STEM-HAADF, HAADF restrita e histograma da distribuição de tamanhos de partículas referente a figura 4.1.11 b) para o  $MgH_2$ -TiFe após a primeira absorção por 16 h a TA/ 20 bar  $H_2$ . a) Imagem HAADF sobreposta com traçado da morfologia de grãos/partículas (vermelho), b) Imagem da área selecionada (185 x 308 nm - amarelo) para cálculo da distribuição do tamanho médio de partículas, c) Histograma da distribuição dos tamanhos de grãos/partículas referente à área da figura 5.1.12.b. .... 97
- Figura 5.2.1** – Padrões de DRX *in-situ*, evolução das fases durante a decomposição e DSC, TG, MS da amostra  $Mg_8Fe$ -RM10h após a MR. a) Padrões de DRX *in-situ* durante a decomposição..... 111
- Figura 5.2.2** – Padrões de DRX *in-situ*, evolução das fases durante a decomposição e DSC, MS, TG da amostra  $Mg_8Fe$ -RM24h após a MR. a) Padrões de DRX *in-situ* durante a decomposição..... 114
- Figura 5.2.3** – Curvas de cinéticas, Frações de fases e Comportamento da pressão das amostras  $Mg_8Fe$ -RM10h e  $Mg_8Fe$ -RM24h. a) Absorção da amostra  $Mg_8Fe$ -RM10h a 300 °C/ 10 bar  $H_2$  e dessorção a 300 °C/ 0,13 bar; b) Absorção da amostra  $Mg_8Fe$ -RM24h a 300 °C/ 10 bar  $H_2$  e dessorção a 300 °C/ 0,13 bar; c) Frações de fases do DRX *ex-situ* estimadas pelo refinamento de Rietveld das

amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h após a MR e após a terceira absorção a 300 °C/ 10 bar H<sub>2</sub> ..... 116

**Figura 5.2.4** – Curvas de cinéticas, Frações de fases e Comportamento da pressão das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h. a) Absorção da amostra Mg8Fe-RM10h a 350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub> e dessorção a 350 °C/ 0,13 bar; b) Absorção da amostra Mg8Fe-RM24h a 350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub> e dessorção a 350 °C/ 0,13 bar; c) Frações de fases do DRX ex-situ estimadas pelo refinamento de Rietveld das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h após a MR e após a terceira absorção a 350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub> ..... 120

**Figura 5.3.1** – Curvas de cinéticas das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h a 330 °C por 3 ciclos de absorção/dessorção de H<sub>2</sub>. a) Absorção da amostra Mg8Fe-RM10h a 330 °C/ 10 bar H<sub>2</sub> e dessorção a 330 °C/ 0,13 bar 123

**Figura 5.3.2** – Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas, e as regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  e  $k$ , referentes às cinéticas da absorção 3 (330 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção 3 (330 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM10h. a,b) Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas para as cinéticas da absorção/dessorção 3, respectivamente; c,d) Curvas de melhor ajuste escolhidas para as funções limitantes  $g(\alpha)$  plotadas como  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  vs.  $\ln(t)$  e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  para a absorção/dessorção 3, respectivamente ..... 129

**Figura 5.3.3** – Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas, regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $k$ , referentes às cinéticas da absorção 3 (350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção 3 (350 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM10h. a,b) Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas para as cinéticas da absorção/dessorção 3, respectivamente; c,d) Curvas de melhor ajuste escolhidas para as funções limitantes  $g(\alpha)$  plotadas como  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  vs.  $\ln(t)$  e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  para a absorção/dessorção 3, respectivamente ..... 132

**Figura 5.3.4** – Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas, regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  e regressões lineares para estimativa dos valores de  $k$ , referentes às cinéticas da absorção 3 (330 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção 3 (330 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h. a,b) Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas para as cinéticas da absorção/dessorção 3, respectivamente; c,d) Curvas de melhor ajuste escolhidas para as funções limitantes  $g(\alpha)$  plotadas como  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  vs.  $\ln(t)$  e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  para a absorção/dessorção 3, respectivamente..... 134

**Figura 5.3.5** – Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas, regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  e regressões lineares para estimativa dos valores de  $k$ , referentes às cinéticas da absorção 3 (350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção 3 (350 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h. a,b) Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas para as cinéticas da absorção/dessorção 3, respectivamente; c,d) Curvas de melhor ajuste escolhidas para as funções limitantes  $g(\alpha)$  plotadas como  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  vs.  $\ln(t)$  e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  para a absorção/dessorção 3, respectivamente..... 138

**Figura 5.3.6** – Gráfico das regressões lineares para a estimativa das energias de ativação aparentes ( $E_a$ ) nas decomposições isotérmicas (DSC) das amostras Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h e Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h após a MR, calculadas pelo método de Kissinger [191]..... 140

**Figura 5.3.7** – Fases presentes nos DRX e suas frações calculadas pelo refinamento de Rietveld após a MR e durante a ciclagem do Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h. Absorção a 300, 330, 350, 400 °C/ 10, 15, 20, 30 bar H<sub>2</sub>, respectivamente. Dessorção a 300, 330, 350, 400 °C/ 0,13 bar H<sub>2</sub>, respectivamente. .... 142



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>% at.</b>	Percentual atômico ( <i>atomic percentage</i> ).
<b>% mol</b>	Percentual em mol.
<b>% p.</b>	Percentual em massa.
<b>A</b>	Área superficial ou interfacial.
<b>A.</b>	Amostra.
<b>A<sub>2</sub>B</b>	Composto Intermetálico do tipo A <sub>2</sub> B.
<b>AB</b>	Composto intermetálico do tipo AB.
<b>AB<sub>2</sub></b>	Composto Intermetálico do tipo AB <sub>2</sub> .
<b>AB<sub>5</sub></b>	Composto intermetálico do tipo AB <sub>5</sub> .
<b>Abs</b>	Absorção de hidrogênio.
<b>ccc</b>	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado ( <i>body-centered cubic crystal structure</i> ).
<b>tcc</b>	Estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado ( <i>body-centered tetragonal crystal structure</i> ).
<b>BF</b>	Modo de campo claro em microscopia eletrônica de transmissão ( <i>Bright Field</i> ).
<b>BPR</b>	Relação entre massa das esferas por massa do pó (Ball-to-Powder-Weight-Ratio).
<b>CDMA</b>	Coeficiente de determinação múltipla ajustado ou R <sup>2</sup> -ajustado
<b>CH</b>	Hidreto químico ( <i>Chemical hydride</i> ).
<b>Cic.</b>	Ciclo.
<b>CIF</b>	Arquivo de informação cristalográfica ( <i>Crystallographic Information File</i> ).
<b>CMH</b>	Hidreto Metálico Complexo ( <i>Complex Metal Hydride</i> ).
<b>CMM</b>	Moagem mecânica controlada ( <i>Controlled Mechanical Milling</i> ).
<b>CMT</b>	Capacidade máxima teórica de armazenamento de hidrogênio (% em massa).
<b>CRMM</b>	Moagem mecânica reativa controlada ( <i>Controlled Reactive Mechanical Milling</i> ).

- CSP** Usina de energia térmica solar concentrada (*Concentrating Solar Thermal Power*).
- DEMa** Departamento de Engenharia de Materiais.
- Des** Dessorção de hidrogênio.
- DF** Modo de campo escuro em microscopia eletrônica de transmissão (*Dark Field*).
- DFT** Teoria da densidade funcional (*Density Functional Theory*).
- D<sub>eg</sub>** Densidade teórica de energia gravimétrica.
- D<sub>H</sub>** Coeficiente de difusão.
- DOE** Departamento de Energia dos EUA (*United States Department of Energy*).
- DRX** Difração de Raios-X (*X-Ray Diffraction*).
- DRX** DRX por radiação de equipamento de uso laboratorial.
- ex-situ***
- DRX *in-*** DRX por radiação sincrotron.
- situ***
- DSC** Calorimetria Diferencial de Varredura (*Diferencial Scanning Calorimetry*).
- E<sub>a</sub>** Energia de ativação aparente (*Apparent Activation Energy*).
- E<sub>acc</sub>** Energia de ativação com catalizador.
- E<sub>asc</sub>** Energia de ativação sem catalizador.
- E<sub>diff</sub>** Energia de ativação para difusão do átomo H dissociado.
- E<sub>diss</sub>** Energia de ativação para dissociação da molécula de H<sub>2</sub>.
- EDS** Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*).
- EGO** Equação Geral de Estado.
- fase  $\alpha$**  Fase  $\alpha$  - solução sólida de hidrogênio em um metal.
- fase  $\beta$**  Fase  $\beta$  - hidreto metálico.
- fase  $\gamma$**  Fase  $\gamma$  - hidreto metálico metaestável.
- FC** Célula combustível (*Fuel Cell*).
- cfc** Estrutura cristalina cúbica de face centrada (*face-centered cubic crystal structure*).

- g( $\alpha$ )** Função integral para transformação em estado sólido.
- GOF** Índice de ajuste estatístico (*Goodness-of-Fit*). Razão entre o  $R_{wp}$  e o  $R_{exp}$ .
- HAADF** Imagem de campo escuro anular de alto ângulo (*High-Angle Annular Dark-Field imaging*).
- H/M** Relação entre o número de átomos de hidrogênio (H) e o de átomos de metal (M).
- hcp** Estrutura cristalina hexagonal compacta (*hexagonal close-packed crystal structure*).
- HEBM** Moagem de alta energia em moinho de esferas (*High Energy Ball Milling*).
- HT-PEMFC** PEMFC operante a altas temperaturas (*High Temperature - PEMFC*).
- IC** Composto intermetálico (*Intermetallic Compound*).
- ICSD** Base de dados de estruturas cristalográficas inorgânicas (*Inorganic Crystal Structure Database*).
- IUCr** União Internacional de Cristalografia (*International Union of Crystallography*).
- IUPAC** União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).
- JMAEK** Equações de *Johnson-Mehl-Avrami-Erofeyev-Kholmogorov*.
- k** Constante de taxa de transformação (velocidade de reação).
- L<sub>ext</sub>** Extensão espacial geral do sistema.
- LHM** Laboratório de Hidrogênio em Metais (UFSCar).
- L<sub>mic</sub>** Escala de comprimento característica da microestrutura.
- LNLS** Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, SP, BR).
- LT-PEMFC** PEMFC operante a baixas temperaturas (*Low Temperature - PEMFC*).
- M** Elemento metálico formador de hidreto.
- MA** Elaboração mecânica de ligas em moinho de esferas de alta energia (*Mechanical Alloying*).
- Mat.** Material.

- MCAS** Síntese por ativação mecânica/química em moinho de esferas (*Mechanochemical Activation Synthesis*).
- MH** Hidreto metálico (*Metallic Hydride*).
- MM** Moagem mecânica convencional para cominuição ou amorfização em moinho de esferas (*Mechanical Milling*).
- MN** Liga metálica de metais M e N.
- MN<sub>y</sub>H<sub>xβ</sub>** Hidreto metálico ternário.
- Mod.** Modelo para transformações em estado sólido.
- MR** Moagem de alta energia em moinho de esferas sob atmosfera de H<sub>2</sub> (*Mecanochemistry* ou *Reactive Milling*).
- MS** Espectrometria de massas com analisador do tipo quadrupolo tridimensional (*Quadrupole Mass Spectrometry*).
- MWCN** Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*Multi-Walled Carbon Nanotube*).
- T**
- N** Elemento metálico não formador de hidreto.
- n** Expoente de Avrami.
- N.e.** Não encontrado.
- Ni-MH** Baterias recarregáveis do tipo Níquel-Hidreto Metálico.
- NP** Nanopartícula (*Nanoparticle*).
- P** Pressão.
- P<sub>0</sub>** Pressão sob condição padrão (pressão atmosférica e temperatura ambiente).
- P<sub>A</sub>** Pressão de absorção.
- PCT** Isoterma de pressão-concentração-temperatura na absorção/dessorção de H<sub>2</sub> (*Pressure-Composition-Temperature*).
- P<sub>D</sub>** Pressão de dessorção.
- PDI** Índice de polidispersão (*Polydispersity Index*).
- PEMFC** Célula combustível a base de membrana trocadora de prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*).
- P<sub>eq,bulk</sub>** Pressão do gás hidrogênio em equilíbrio com as fases  $\alpha$  e  $\beta$  no material maciço.



<b>PFSA</b>	polímero de ácido sulfônico fluorado ( <i>Perfluorinated Sulfonic Acid Polymer</i> ).
<b>R</b>	Constante universal dos gases.
<b>R<sup>2</sup> Aj.</b>	R <sup>2</sup> -ajustado (Coeficiente de Determinação Múltiplo Ajustado).
<b>Reaç.</b>	Reação.
<b>Ref.</b>	Referência.
<b>R<sub>esp</sub></b>	Melhor valor calculado possível para R <sub>wp</sub> .
<b>ROM</b>	Regra de composição de misturas ( <i>Rule of Mixtures</i> ).
<b>r-</b>	Coeficiente de correlação linear de Pearson (r) ou coeficiente de
<b>Pearso</b>	correlação produto-momento.
<b>n</b>	
<b>R<sub>WP</sub></b>	Valor calculado da qualidade do ajuste no refinamento de Rietveld pelo R padrão ponderado da diferença percentual entre a contagem calculada e observada ponto a ponto.
<b>SAED</b>	Área selecionada para os padrões de difração de elétrons ( <i>Selected Area for Electron Diffraction</i> ).
<b>S<sub>b</sub></b>	Erro padrão do coeficiente angular ou da inclinação da linha de regressão.
<b>SEM</b>	Microscopia eletrônica de varredura ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> ).
<b>SOFC</b>	Células combustíveis de óxido sólido ( <i>Solid Oxid Fuel Cell</i> ).
<b>STEM</b>	Microscopia eletrônica de transmissão e varredura ( <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> ).
<b>Sup.</b>	Planos cristalográficos das superfícies definidos pelo índice de Miller.
<b>S<sub>xy</sub></b>	Erro padrão da estimativa de g(α) por tempo.
<b>T</b>	Temperatura.
<b>t</b>	Tempo.
<b>TA</b>	Temperatura ambiente ( <i>Room Temperature</i> ).
<b>T.</b>	Temperatura.
<b>T<sub>d</sub></b>	Temperatura de dessorção.
<b>Tdes</b>	Temperatura de dessorção.
<b>TEM</b>	Microscopia eletrônica de transmissão ( <i>Transmission Electron Microscopy</i> ).

<b>TG</b>	Termogravimetria ( <i>Thermogravimetry</i> ).
<b>TKD</b>	Difração de Kikuchi por transmissão de elétrons ( <i>Kikuchi Transmission Electron Diffraction</i> ).
<b>TM</b>	Metais de transição ( <i>Transition Metals</i> ).
<b>T<sub>p</sub></b>	Temperatura de pico.
<b>T<sub>x</sub></b>	Taxa média de absorção/dessorção de H <sub>2</sub> .
<b>UFSCar</b>	Universidade Federal de São Carlos.
<b>V<sub>nano</sub></b>	Volume do nanosistema na fase.
<b>Vol.</b>	Volume.
<b>wt.%</b>	Percentual em massa ( <i>weight percentage</i> ).
<b>xc</b>	Tamanho médio de grãos/partículas.
<b>X<sub>α</sub></b>	Concentração da fase α.
<b>X<sub>β</sub></b>	Concentração da fase β.
<b>Z</b>	Número atômico.
<b>α</b>	Fração transformada normalizada de material.
<b>β</b>	Taxa de aquecimento.
<b>γ</b>	Energia livre superficial/interfacial.
<b>Δg<sup>0</sup><sub>bulk</sub></b>	Energia livre de Gibbs na condição padrão (pressão P <sub>0</sub> ).
<b>ΔG<sup>0</sup><sub>bulk</sub></b>	Variação da energia livre de Gibbs por mol H <sub>2</sub> na condição padrão (pressão P <sub>0</sub> ).
<b>ΔH<sup>0</sup></b>	Entalpia de formação do hidreto por mol H <sub>2</sub> na condição padrão (pressão P <sub>0</sub> ).
<b>ΔH<sup>0</sup><sub>bulk</sub></b>	Variação da entalpia por mol H <sub>2</sub> no material maciço.
<b>ΔH<sub>c/des</sub></b>	Calor liberado sem desestabilização termodinâmica (absorção).
<b>ΔH<sub>c/des</sub></b>	Calor absorvido com desestabilização termodinâmica (dessorção).
<b>ΔH<sub>f</sub></b>	Entalpia de formação.
<b>ΔH<sub>s/des</sub></b>	Calor liberado sem desestabilização termodinâmica (absorção).
<b>ΔH<sub>s/des</sub></b>	Calor absorvido sem desestabilização termodinâmica (dessorção).
<b>ΔS</b>	Variação da entropia.
<b>ΔS<sup>0</sup><sub>bulk</sub></b>	Variação da entropia por mol H <sub>2</sub> .
<b>Δγ</b>	Variação na energia livre específica superficial/interfacial.
<b>Δγ<sup>GB</sup></b>	Variação na energia livre específica de contornos de grãos.

$\Delta\gamma^{\text{int}}$	Varição na energia livre específica de interfaces.
$\Delta\gamma^{\text{sur}}$	Varição na energia livre específica de contornos de superfícies.
$\delta\Delta G^0$	Desequilíbrio termodinâmico na energia livre de Gibbs.
$\delta\Delta H^0)^{\text{al}}$	Entalpia de formação da liga.
$\delta\Delta H^0)^{\text{sur}}$	Desequilíbrio termodinâmico na entalpia dos elementos de superfície.
$\Delta H$	Varição da entalpia.
$\epsilon$	Deformação.
$\mu_{\text{H}}$	Potencial químico do átomo de H.
$\sigma$	Desvio padrão.
$\sigma_{\text{m}}$	Tensão de origem mecânica.
$X_{\text{p}}$	Eletronegatividade de Pauling.
$\bar{\gamma}$	Energia livre superficial/interfacial média.
$\bar{V}_{\text{M}}$	Volume molar do metal (M).



## 1 INTRODUÇÃO

O crescente aumento da população humana e a rápida evolução dos setores industriais resultam em um aumento contínuo nas demandas de energia. O esgotamento, bem como a substituição dos combustíveis fósseis e outras fontes de energia não renováveis é um dos maiores desafios atuais, tornando prioritário o desenvolvimento de sistemas que satisfaçam as demandas, aproveitando a energia de fontes renováveis e sustentáveis [1].

Nos últimos dois séculos, o fornecimento de energia para a humanidade tem sido baseado fortemente em combustíveis fósseis, o que contribuiu com o aquecimento global e a sequência de mudanças climáticas devido à liberação crescente de gases do efeito estufa, tal como o CO<sub>2</sub> [2].

A economia do hidrogênio oferece uma solução potencial para as necessidades globais de energia, reduzindo e eventualmente eliminando o CO<sub>2</sub> e outros gases de efeito estufa, e também melhorando a segurança energética. O hidrogênio pode ser produzido através da luz solar e da água por organismos vivos, e também por processamento térmico de biomassa ou de combustíveis fósseis, em processos combinados com a captura de CO<sub>2</sub>, com um potencial de produção de hidrogênio quase ilimitado e de forma sustentável [2].

Há três grandes desafios tecnológicos para a aplicação integral da economia do hidrogênio num futuro próximo. Um deles é o custo para a produção segura e eficiente do hidrogênio. Outro desafio é o desenvolvimento das células de combustível (*Fuel Cell* - FC) e o terceiro é o armazenamento de hidrogênio para fornecimento às FCs [3].

As três principais tecnologias para o armazenamento de hidrogênio se utilizam de cilindros de gás comprimido, tanques de hidrogênio líquido e tanques com hidretos metálicos. No armazenamento do hidrogênio em estado sólido, destacam-se os hidretos metálicos (*Metallic Hydrides* - MH), compostos intermetálicos (*Intermetallics Compounds* - IC) e hidretos metálicos complexos (*Complex Metallic Hydrides* - CMH) ou químicos (*Chemical Hydrides* - CH), os quais possuem maior capacidade volumétrica e superam as desvantagens de

custos e problemas de segurança comparados ao hidrogênio comprimido e líquido [3].

Em 2003, o Departamento de Energia dos EUA (*United States Department of Energy* - DOE), lançou seu programa *FreedomCAR* a fim de orientar o desenvolvimento da economia do hidrogênio, introduzindo um guia com metas revisadas periodicamente para os sistemas de armazenamento de hidrogênio a bordo de veículos [3,4,5]. Atualmente também existem metas revisadas para as aplicações em energia estacionária [6], energia portátil [7] e transporte/manuseio de materiais [8].

Em geral, os MHs são usados como meio de armazenamento de hidrogênio gasoso em sistemas contendo células de combustível (FC). Uma FC é um dispositivo eletroquímico que gera eletricidade diretamente de um combustível (hidrogênio e outros) e um oxidante (principalmente, O<sub>2</sub>) em uma única etapa. Adicionalmente, a água surge como um produto [9].

Atualmente existem vários tipos de FCs disponíveis e normalmente são categorizadas tanto pela temperatura de operação quanto pelo tipo de eletrólito usado. Os principais tipos de FCs são a de membrana trocadora de prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC) operantes a baixa temperatura (*Low Temperature PEMFC*/ LT-PEMFC) e limitada pela integridade do polímero (60-80 °C). As LT-PEMFCs são promissoras nas aplicações em veículos. Outro tipo também importante é o das PEMFCs operantes a alta temperatura (*High Temperature PEMFC*/ HT-PEMFC), as quais utilizam membranas de troca de íons feitas a partir de um polímero de ácido sulfônico fluorado (*Perfluorinated Sulfonic Acid Polymer* - PFSA) como eletrólito e operam a temperaturas acima de 100 °C, o que melhora a cinética eletroquímica, bem como simplifica o gerenciamento térmico e o fluxo de água. As FCs de óxido sólido (*Solid Oxid fuel Cell* - SOFC) por sua vez utilizam um eletrólito à base de óxido metálico não-poroso, tal como o ZrO<sub>2</sub> estabilizado com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e tem uma temperatura de operação de ≈ 1000 °C. Melhorando-se a condutividade térmica dos eletrólitos sólidos, a temperatura de operação pode ser reduzida para 600-800 °C. As SOFCs tem potencial em aplicações estacionárias [9].

As tecnologias de FCs de hidrogênio oferecem densidade máxima de armazenamento de energia variando de 0,33 a 0,51 kWhL<sup>-1</sup>, dependendo do método de armazenamento de H<sub>2</sub>, enquanto o maior valor alcançado para baterias recarregáveis de íons-Li não excede 0,14 kWhL<sup>-1</sup> e para a energia produzida por hidroelétricas bombeadas, a densidade é baixa,  $\approx 0,27$  WhL<sup>-1</sup>. Existe ainda espaço para melhorias em relação ao desempenho, durabilidade e custo das FCs, bem como para o aumento da eficiência geral dos sistemas de armazenamento de energia baseados em hidrogênio e FCs [9].

Além da aplicação do armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos, conforme descrito anteriormente, uma outra possibilidade vem sendo desenvolvida para fins de armazenamento de energia térmica-termoquímica. Com o atual estágio de desenvolvimento e comercialização de usinas de energia térmica solar concentrada (*Concentrating Solar Thermal Power* - CSP) incorporando o armazenamento de calor por sais de nitrato fundido e, o esforço conjunto com o DOE através do programa “*SunShot*” para reduzir o custo da energia solar, surgiu uma atenção renovada sobre o potencial de baixo custo dos hidretos metálicos para aplicações a altas temperaturas, a ponto de se integrarem na segunda geração de CSPs que operem no armazenamento de calor a temperaturas acima de 600 °C. Isso ocorre porque a capacidade de armazenamento de calor termoquímico dos hidretos metálicos pode exceder a capacidade de armazenamento de calor sensível dos sais fundidos por um fator  $> 10$  [10].

As pesquisas sobre hidretos metálicos para o armazenamento de calor a alta temperatura ( $T > 400$  °C) concentraram-se em: i) hidretos simples binários/ternários e seus análogos parcialmente fluorados, tais como o MgH<sub>2</sub>, NaH/NaH<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>, NaMgH<sub>3</sub>/NaMgH<sub>2</sub>F e TiH<sub>x</sub>; ii) hidretos binários desestabilizados, tais como LiH-Al, xLiH-Si, e CaH<sub>2</sub>-Al e; iii) hidretos metálicos complexos de metais de transição (*Transition Metals* - TM), tais como Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, Mg<sub>2</sub>CoH<sub>5</sub> e Mg<sub>6</sub>CoH<sub>11</sub>. A alta estabilidade termodinâmica junto a sua alta capacidade de armazenamento de H<sub>2</sub> habilita os CMHs como fortes candidatos no armazenamento de calor termoquímico nas CSPs, bem como na recuperação e utilização de calor de resíduos industriais [10].

Importantes sistemas têm sido considerados [1,11] no armazenamento sólido de H<sub>2</sub>. Eles são compostos à base de Mg de hidretos complexos (principalmente à base de Mg, Al ou Li), de soluções sólidas em microestruturas cúbica de corpo centrado (ccc) (ligas Ti-Cr-V), e de compostos intermetálicos das famílias AB, A<sub>2</sub>B, AB<sub>2</sub> e AB<sub>5</sub>, em que os principais representantes são respectivamente o TiFe, Mg<sub>2</sub>Ni, ZrV<sub>2</sub> e LaNi<sub>5</sub>.

Além do armazenamento de energia térmica [12] citado acima, outras aplicações dos hidretos metálicos se dão por exemplo em compressores de H<sub>2</sub> [13], em sensores de gases ou de temperatura [14], em fixadores reversíveis (*getters*) de H<sub>2</sub> e outros gases [15], em eletrodos de baterias recarregáveis do tipo níquel-hidreto metálico (Ni-MH) [16], além de seu uso nos processos de catálise heterogênea [17], na recuperação e purificação de hidrogênio [18], ou ainda na separação de seus isótopos [19].

O Mg é um metal leve, com custo e disponibilidade bastante atrativos. O MgH<sub>2</sub> possui uma capacidade teórica de armazenamento gravimétrico de H<sub>2</sub> relativamente alta (7,6% em massa) [20,21], além de uma boa reversibilidade e estabilidade cíclica nas reações com o H<sub>2</sub> [20,22,23]. Sua densidade volumétrica de hidrogênio é de  $\approx 110 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$ . Como comparação, a densidade do hidrogênio líquido é de  $70 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$ . O MgH<sub>2</sub> por sua vez é estável e tem uma entalpia de formação relativamente grande ( $\approx -75 \text{ kJ/mol H}_2$ ) [24,25], a qual se origina de uma ligação química mista iônica-covalente [26,27] para formar um hidreto estequiométrico [28]. Essas propriedades resultam em altas temperaturas para a absorção e principalmente para as reações de dessorção de H<sub>2</sub>. Considerando o fornecimento de H<sub>2</sub> de um tanque de armazenamento diretamente para uma FC, espera-se que a dessorção de H<sub>2</sub> de um hidreto ocorra em pressões que variam de 1,1 a 10 bar absolutos [9]. Assim, a  $\approx 1 \text{ bar}$  de pressão de H<sub>2</sub> corresponde uma temperatura de equilíbrio estimada em  $\approx 283 \text{ }^\circ\text{C}$  para a decomposição do MgH<sub>2</sub> [29].

O MgH<sub>2</sub> é formado em uma reação altamente exotérmica e sua decomposição é altamente endotérmica [30]. Portanto, o gerenciamento do fluxo de calor torna-se um desafio adicional para a viabilidade do MgH<sub>2</sub> como meio de armazenamento de hidrogênio no estado sólido [31-33].



O sistema Mg/MgH<sub>2</sub> tem sido estudado a bastante tempo em misturas com aditivos à base de metais, com o objetivo de melhorar a cinética dos compostos para o armazenamento reversível de H<sub>2</sub> [34,35].

Em um estudo publicado em 1979, tornou-se clara a dificuldade em usar o Mg puro para produzir um material para o armazenamento de H<sub>2</sub> [36], o qual foi apontado como altamente contaminável pelo oxigênio e pela umidade do ar [37,38], e também possuindo uma cinética lenta durante as reações de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> [39,40].

Com o uso da elaboração mecânica (*Mechanical Alloying* - MA) e/ou do processamento por moagem de alta energia em moinho de esferas (*High Energy Ball Milling* - HEBM), tornou-se viável a produção de compostos nanoestruturados à base de Mg para melhorar a cinética de absorção/dessorção de Mg/MgH<sub>2</sub> [41].

Um pouco mais tarde, a produção de nanomateriais com diversas classes de aditivos melhorou significativamente o desempenho das reações do H<sub>2</sub> com o sistema Mg/MgH<sub>2</sub> [42]. Aditivos com base em metais, tais como metais de transição (TM) [37,38,43-47], compostos intermetálicos (IC) [48-53], óxidos metálicos [54-56], cloretos metálicos [57,58], fluoretos metálicos [59-65] e o próprio MgH<sub>2</sub> [66], foram intensamente estudados.

A rota de processamento por moagem reativa sob atmosfera de H<sub>2</sub> (*Reactive Milling* – MR) também trouxe ótimos avanços na nanoestruturação de hidretos metálicos [67,68]. A MR pode ser usada como uma síntese direta de hidretos sob atmosfera de H<sub>2</sub> [68]. Além disso, esta rota de processamento pode trazer importantes efeitos resultantes do tamanho nanométrico das partículas, implicando em uma maior razão entre superfície/volume e conseqüente maior reatividade, e ainda produzir compostos com uma ótima mistura entre os reagentes [69-72].

Além do Mg/MgH<sub>2</sub>, outro candidato potencial no armazenamento sólido de H<sub>2</sub> é o hidreto complexo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, o qual apresenta uma capacidade gravimétrica relativamente elevada (≈ 5,5% em massa) e possui a maior densidade volumétrica de armazenagem de H<sub>2</sub> conhecida (150 kg de H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>). Foi demonstrado que o sistema <sub>x</sub>Mg-Fe-H, para x = 4 e 20, apresenta elevada

estabilidade cíclica e que o  $Mg_2FeH_6$  é reversível, embora sejam necessárias temperaturas e pressões relativamente altas nas reações com hidrogênio (482-553 °C/ 80-88 bar) [73].

Além das potencialidades mencionadas anteriormente, nanocompósitos à base de  $MgH_2$  ou  $Mg_2FeH_6$  processados por HEBM também têm sido desenvolvidos visando a obtenção de cinética rápida de absorção/dessorção de  $H_2$  a temperaturas mais baixas que os hidretos individualmente. Tais melhorias são resultado da microestrutura refinada do material moído, favorecendo a absorção/dessorção e a difusão do hidrogênio. Os nanocompósitos geralmente são formados por nanopartículas com tamanhos médios de cristalito das fases presentes alcançando algumas dezenas de nanômetros [71,74].

Vários estudos têm demonstrado a possibilidade de absorção/dessorção de  $Mg/MgH_2$  sob temperaturas abaixo de 283 °C [75]. No caso da moagem do  $MgH_2$  com aditivos, parece haver uma tendência, na qual após a primeira dessorção, quase todos os nanocompósitos absorvem  $H_2$  a temperatura ambiente (TA) [75].

De acordo com nosso conhecimento, apoiado pela literatura disponível, não há um estudo sistemático sobre a influência de diferentes aditivos na conversão de  $Mg$  em  $MgH_2$  a baixas temperaturas, principalmente a temperatura ambiente.

Assim, na primeira etapa de trabalho desta tese, pareceu importante estudar com maior profundidade a absorção de  $H_2$  pelo  $Mg$  a baixas temperaturas ( $TA (24\text{ °C}) < T < 180\text{ °C}$ ), principalmente a TA, considerando-se uma baixa fração molar de aditivos à base de metais já reconhecidos na melhoria da cinética das reações de absorção/dessorção de  $H_2$ . Adicionalmente, pareceu importante identificar qual aditivo teria a maior eficiência na conversão de  $Mg$  em  $MgH_2$  a baixas temperaturas e as prováveis razões para tal fato.

Deste modo, visando um comparativo com a literatura, misturas de  $MgH_2$  com 2% mol de aditivos foram preparadas por MR durante 20 horas sob 10 bar de  $H_2$ . Esta rota de processamento foi inspirada na excelente cinética de absorção/dessorção de  $H_2$  em baixas temperaturas alcançadas pela referência [76] na mistura de pós de  $MgH_2$  com 1% mol de  $Nb_2O_5$  em tamanho nanométrico. O  $Nb_2O_5$  foi amplamente estudado e é reconhecido como um dos melhores

aditivos para catalisar as reações de Mg/MgH<sub>2</sub> com o hidrogênio [77-81]. Assim, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi um dos aditivos escolhidos para a primeira etapa de trabalho desta tese, juntamente com o Fe, TiAl e TiFe. O Fe foi outro aditivo escolhido devido a seu custo atrativo e sua atividade catalítica comprovada em misturas com MgH<sub>2</sub> [37,43,82,83]. Outro aditivo escolhido foi o TiAl, o qual nas temperaturas e pressão utilizadas neste estudo não deverá formar um hidreto [84]. Além de seu bom comportamento catalítico [85], o TiAl possui alta difusividade de H<sub>2</sub> e auxilia na cinética de absorção/dessorção de Mg/MgH<sub>2</sub> [84]. Em temperaturas altas, o TiAl mantém uma alta estabilidade cristalina [84]. A última escolha de aditivo foi o intermetálico TiFe, o qual pode formar dois hidretos ternários mesmo sob a TA e pressões moderadas de H<sub>2</sub> [35,86]. O TiFe parece ser muito estável durante os ciclos de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> [86]. Existem alguns estudos sobre a mistura de Mg/MgH<sub>2</sub> com o TiFe em altas frações para formar compósitos [50-52,87-94]. Esses estudos revelam bons resultados na cinética e na redução das temperaturas das reações com o H<sub>2</sub>.

Na segunda etapa de trabalho desta tese, devido ao comprovado desempenho do Fe em misturas com o Mg/MgH<sub>2</sub>, buscou-se aprofundar o entendimento sobre o papel do Fe na cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> por nanocompósitos de Mg-Fe sob temperaturas mais altas. Conforme relatado em investigações anteriores [71,95], quando os compostos de Mg-Fe são produzidos para aplicações de armazenamento de hidrogênio, o Fe pode permanecer livre em mistura com o MgH<sub>2</sub> devido à sua baixa solubilidade no Mg [96], ou o hidreto complexo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> pode ser formado. O papel do Fe na cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> ainda não está completamente claro, principalmente quando o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> também está presente. Além disso, procurou-se esclarecer se a formação do hidreto complexo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> em mistura com o MgH<sub>2</sub> traz algum efeito benéfico nas propriedades de armazenamento de hidrogênio.

Assim, nanocompósitos de Mg com uma fração de 8% mol Fe foram preparados por MR de alta energia sob 30 bar de pressão de H<sub>2</sub> utilizando-se dois tempos de moagem diferentes, ou seja, 10 e 24 horas. Com estes tempos de moagem era esperada a produção de nanocompósitos com diferentes frações

de fases, o que permitiria entender melhor o desempenho de cada uma na cinética das reações com H<sub>2</sub>. Propôs-se investigar a sequência de dessorção de H<sub>2</sub> de tais compósitos por difração de raios-X (DRX) *in-situ* por radiação sincrotron e análise térmica simultânea. Até onde sabemos, esta é a primeira vez que a decomposição de compósitos de Mg-Fe produzidos apenas por MR de alta energia foi analisada pela técnica de DRX *in-situ* por radiação sincrotron. A cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub>, bem como as propriedades de ciclagem dos nanocompósitos de Mg-Fe foram medidas com intuito de identificar os mecanismos limitantes de reação envolvidos e verificar os melhores desempenhos sob condições brandas de aplicação no armazenamento de H<sub>2</sub>.

## 2 OBJETIVOS E ORIGINALIDADE

Os principais objetivos deste trabalho de tese são:

- Na primeira etapa, estudar a ação de diferentes aditivos na absorção de  $H_2$  pelo Mg a baixas temperaturas, principalmente a TA, considerando-se uma baixa fração molar de aditivos à base de metais (Fe,  $Nb_2O_5$ , TiAl, TiFe) reconhecidos na literatura pela melhoria da cinética das reações de absorção/dessorção de  $H_2$  sob temperaturas elevadas. Um outro objetivo desta etapa foi identificar o aditivo com a maior eficiência na conversão de Mg em  $MgH_2$  a baixas temperaturas e as prováveis razões para tal fato.

- Na segunda e terceira etapa, aprofundar o entendimento sobre o papel do Fe como aditivo na cinética de absorção/dessorção de  $H_2$ , bem como nas propriedades da ciclagem dos nanocompósitos de Mg-Fe.

- De modo geral, com base no trabalho de caracterização, objetivou-se um melhor entendimento sobre as correlações entre estrutura, processamento e propriedades dos nanocompósitos, preparados visando aplicações no armazenamento de hidrogênio em estado sólido.

A originalidade deste trabalho de tese se mostra pelos seguintes aspectos:

- Primeiramente ao melhor entendimento da ação de aditivos em nanocompósitos de  $MgH_2$  processados por MR de alta energia e submetidos à absorção de  $H_2$  sob temperaturas baixas, principalmente a temperatura ambiente, o que pode ser bastante interessante em aplicações no armazenamento de hidrogênio.

- Em segundo pelo uso da técnica de caracterização por difração de raios-X *in-situ* por radiação síncrotron no estudo da decomposição dos hidretos presentes nos nanocompósitos à base de Mg-Fe e processados por MR de alta energia, para fins de armazenamento de hidrogênio em estado sólido.



### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção, com base nos objetivos deste trabalho, pretende-se aprofundar a compreensão sobre a interação do hidrogênio com os materiais nanocristalinos, bem como o comportamento termodinâmico e a cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> com relação aos efeitos do tamanho nanométrico (nanoescala) e a presença de aditivos nos nanomateriais e em nanocompósitos processados por HEBM para armazenagem de hidrogênio.

#### 3.1 Termodinâmica dos materiais nanocristalinos para armazenagem de hidrogênio

Partículas em nanoescala (aglomerados ou *clusters*) geralmente exibem propriedades físicas e químicas muito diferentes em comparação à dos materiais maciços correspondentes (*bulk*). A origem desses efeitos pode estar em duas razões principais: (i) um aumento na energia superficial quando as partículas se tornam muito pequenas; e (ii) a baixa coordenação dos átomos junto a existência de ligações químicas não satisfeitas [97].

A termodinâmica pode ser melhor compreendida através do comportamento de equilíbrio dos materiais em um diagrama de fases e depende de parâmetros fundamentais como a entalpia e entropia da solução de hidrogênio no material base, e a entalpia e entropia de formação do hidreto. Conforme a figura 3.1, a solução de hidrogênio na fase metálica (fase  $\alpha$ ) ocorre até uma composição limitante  $MH_{x\alpha}$ , onde o símbolo M representa o(s) elemento(s) metálico(s) e H o hidrogênio. Acima desse limite, a fase  $\beta$  correspondente ao hidreto começa a se desenvolver em coexistência com a fase  $\alpha$ , até que a composição  $MH_{x\beta}$  seja atingida e a fase  $\alpha$  desapareça. A reação correspondente é [98]:



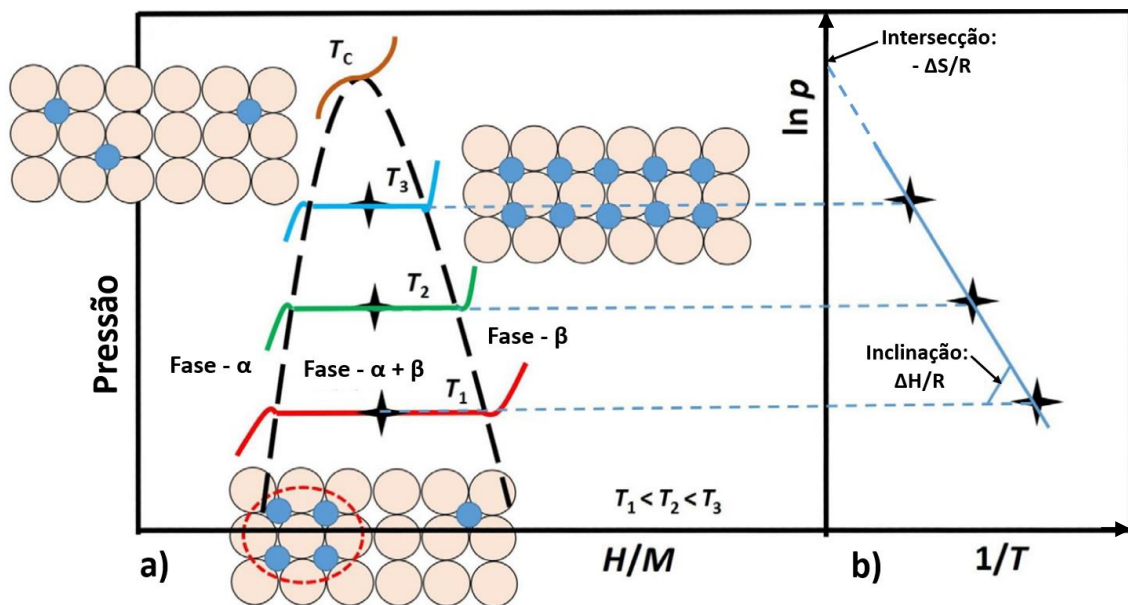
O conhecimento dos parâmetros termodinâmicos das reações de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> pode ser conhecido a partir de gráficos isotérmicos de pressão-concentração-temperatura (PCT). Eles permitem prever a concentração de hidrogênio na fase  $\alpha$  em função da pressão-temperatura e a dependência do platô de pressão a uma dada temperatura, na qual as fases  $\alpha$  e  $\beta$  coexistem em equilíbrio. O platô de pressão para materiais maciços (*bulk*), é dado pela equação de van't Hoff (3.2) [98]:

$$\ln\left(\frac{P_{eq,bulk}}{P_0}\right) = \frac{2\Delta g_{bulk}^0}{RT(X_\beta - X_\alpha)} = \frac{\Delta G_{bulk}^0}{RT} = \frac{\Delta H_{bulk}^0}{RT} - \frac{\Delta S_{bulk}^0}{R} \quad (3.2),$$

onde  $P_{eq,bulk}$  é a pressão do gás hidrogênio em equilíbrio com as fases  $\alpha$  e  $\beta$  na temperatura  $T$  (ponto definido no meio do platô) e  $R$  é a constante universal dos gases. Aqui,  $\Delta g_{bulk}^0$  representa a energia livre de Gibbs da reação (3.1) nas condições padrão (pressão  $P_0$ ), e  $\Delta G_{bulk}^0$  é a mesma quantidade por mol H<sub>2</sub>.  $\Delta H_{bulk}^0$  e  $\Delta S_{bulk}^0$  são a entalpia e entropia por mol H<sub>2</sub>, respectivamente [98].

Um alto valor absoluto da entalpia mostra um alto grau de estabilidade do hidreto, uma baixa pressão de dissociação e a necessidade de decomposição em temperatura bastante elevada para a liberação de H<sub>2</sub>. Ao traçar o diagrama de van't Hoff com  $\ln P$  versus  $1/T$  (figura 3.1), a entalpia pode ser calculada a partir da inclinação da reta ( $\Delta H/R$ ) e a entropia pela interseção com o eixo  $y$  ( $-\Delta S/R$ ). O termo entropia corresponde principalmente à dissociação do hidrogênio molecular para o estado atômico durante a absorção. O comprimento da região do platô determina a quantidade de H<sub>2</sub> que pode ser armazenada reversivelmente com uma pequena variação de pressão [99].





**Figura 3.1** - Curvas de PCT em diferentes temperaturas (isotermas) (a) e gráfico de van't Hoff (b). A rede superior esquerda representa a fase de solução sólida (fase  $\alpha$ ); a rede inferior esquerda representa a coexistência da solução sólida e a fase de hidreto (no ciclo); a rede ao centro representa a fase hidreto (fase  $\beta$ ). Adaptado de [99].

A histerese entre a absorção e dessorção de  $H_2$  é um fenômeno onde o platô correspondente a absorção está a uma pressão mais elevada do que o platô para a dessorção, formando um ciclo de histerese como mostrado na figura 3.2. Uma explicação para a histerese é que a acomodação das energias elástica e plástica não são iguais para a absorção e dessorção [100]. Outro aspecto explica a histerese em termos de deformação coerente [101]. Quantitativamente, a histerese é representada pela diferença de energia livre, conforme (3.3):

$$\Delta G_{H_2} = R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P_A}{P_D} \right) \quad (3.3),$$

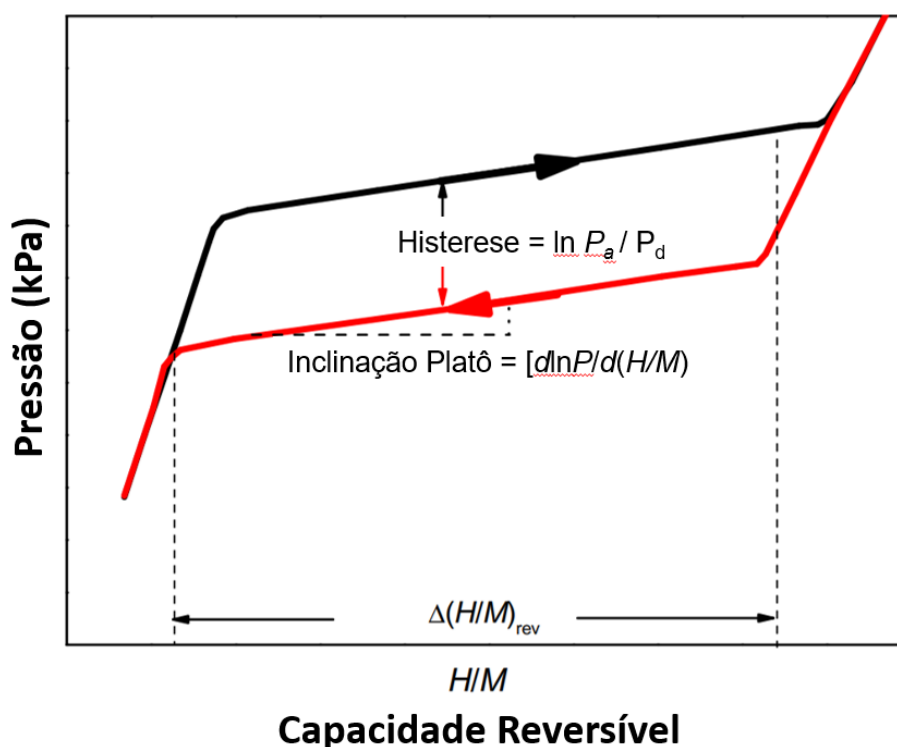
onde  $P_A$  e  $P_D$  são as pressões de absorção e dessorção, respectivamente.

A histerese é um fenômeno importante porque tem um impacto crítico nas pressões de serviço de um tanque à base de hidreto para o armazenamento de  $H_2$ . Na maioria das aplicações, a histerese deve ser a mais baixa possível, e isso pode eventualmente ser obtido por substituição de elementos e tratamentos térmicos dos materiais armazenadores de  $H_2$  [99].

Outra característica importante de uma curva PCT experimental é a inclinação do platô, a qual é representada pela seguinte relação (3.4):

$$\text{Inclinação} = \frac{d(\ln P)}{d(H/M)} \quad (3.4),$$

onde  $P$  é a pressão de  $H_2$  aplicada e  $H/M$  é a relação entre o número de átomos de hidrogênio ( $H$ ) e o de átomos de metal ( $M$ ).



**Figura 3.2** - Representação da histerese nos processos de absorção (isoterma superior) e dessorção (isoterma inferior) com a inclinação da região do platô. Adaptado de [99].

A inclinação do platô não é necessariamente constante ao longo de seu comprimento [102]. A existência da inclinação do platô está relacionada as heterogeneidades na composição do material. A inclinação do platô decorre de flutuações composicionais devido à presença de impurezas ou às flutuações da estequiometria  $AB_{n \pm x}$ . Além disso, a inclinação do platô pode resultar de diferentes pressões de equilíbrio resultantes das expansões da rede cristalina e do relaxamento das forças residuais que aliviam a tensão na matriz metálica

[103]. Para aplicações práticas, a inclinação do platô também é um aspecto muito importante e deve ser eliminada [99].

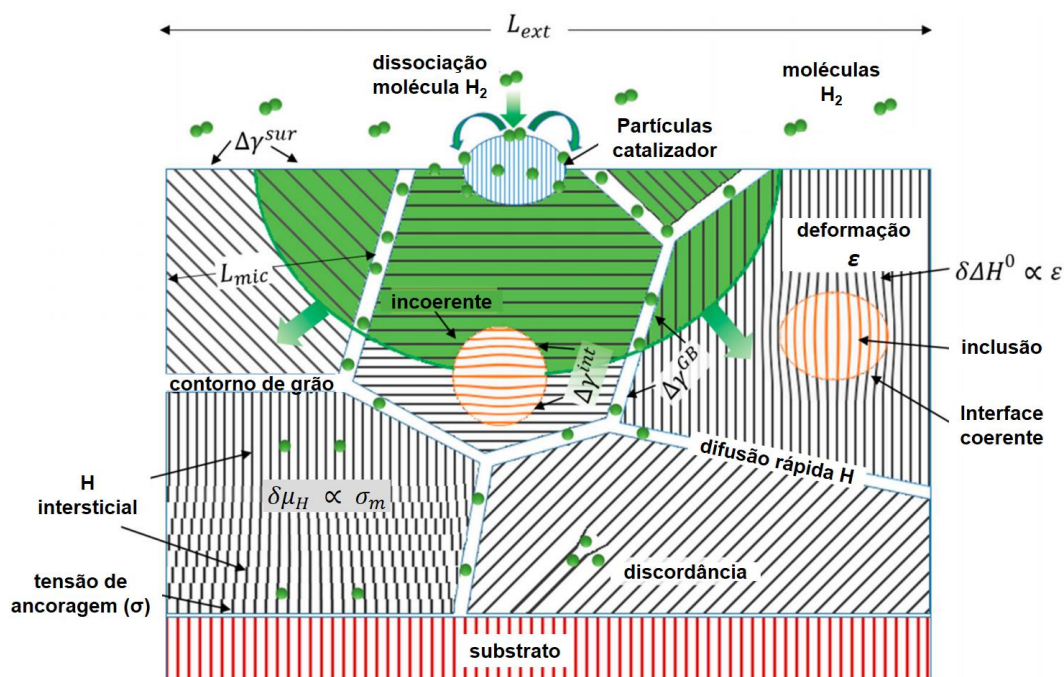
No entanto, os materiais em nanoescala podem provocar um desequilíbrio termodinâmico, isto é, uma variação da energia livre das reações com o H<sub>2</sub> em relação ao material maciço análogo (3.5) [98]:

$$\delta\Delta G^0 \equiv \Delta G_{nano}^0 - \Delta G_{bulk}^0 \quad (3.5).$$

Tal desequilíbrio se reflete em uma mudança na pressão de equilíbrio, a uma dada temperatura, de acordo com (3.6) [98]:

$$\ln\left(\frac{P_{eq,nano}}{P_{eq,bulk}}\right) = \frac{\delta\Delta G^0}{RT} \quad (3.6).$$

A seguir são apresentadas algumas das principais alternativas que podem induzir um desequilíbrio termodinâmico através das características específicas dos materiais nanocristalinos, ou seja, da energia livre das superfícies, da energia livre das interfaces (interior dos materiais), e dos efeitos das ligas nos compostos. São apresentados também os efeitos da nanoescala na cinética dos compostos nanocristalinos. A figura 3.3 apresenta de forma esquemática as características estruturais e geométricas relevantes na absorção/dessorção de H<sub>2</sub> em nanomateriais.



**Figura 3.3** - Características estruturais e geométricas relevantes para a sorção de H em nanomateriais.  $L_{ext}$  representa a extensão espacial geral do sistema, delimitada por sua superfície ou um substrato de suporte.  $L_{mic}$  é a escala de comprimento característica da microestrutura (por exemplo, seu tamanho de grão). O crescimento da fase de hidreto (representado em verde) requer a dissociação da molécula de  $H_2$  possivelmente favorecida por um catalisador, a penetração subsuperficial e a difusão de H atômico, que é acelerada ao longo de interfaces internas ou defeitos em linha (discordâncias). A tensão ( $\sigma_m$ ) e campos de deformação ( $\epsilon$ ) associados a inclusões ou interações com o substrato modificam o potencial químico  $\mu_H$  de H e/ou a entalpia de formação do hidreto  $\Delta H^0$ . A energia livre específica de interfaces internas ( $\Delta\gamma^{int}$ ), de contornos de grãos ( $\Delta\gamma^{GB}$ ) e de superfícies ( $\Delta\gamma^{sur}$ ) sofrem uma mudança  $\Delta\gamma$  com a absorção de H, o que leva a um desequilíbrio termodinâmico. A natureza coerente vs. incoerente das interfaces determinam se os campos de deformação de longo alcance ou o excesso de energia livre localizada trazem alguma contribuição relevante para o balanço energético da formação da fase. Adaptado de [104]

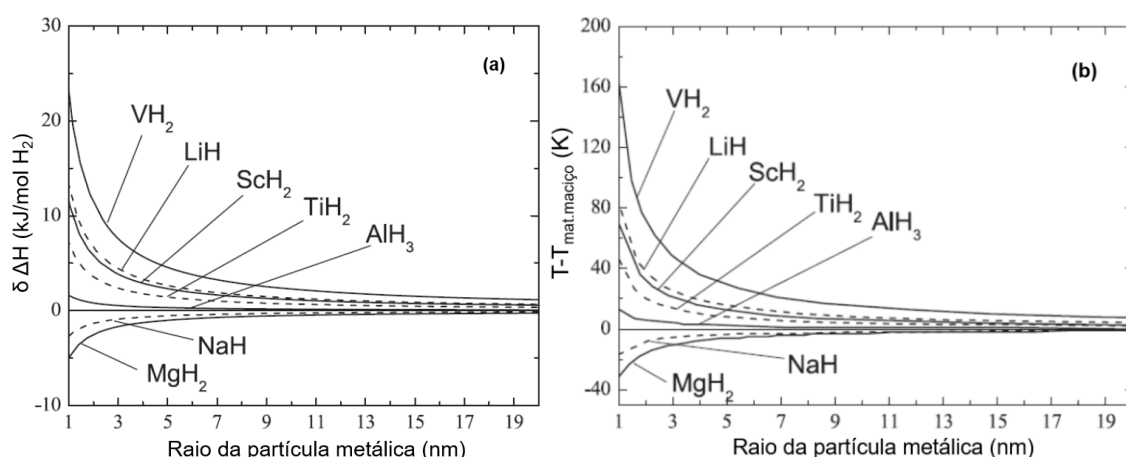
### 3.1.1 Energia livre das superfícies nos materiais nanocristalinos para armazenagem de hidrogênio

A alta área superficial típica das nanopartículas (*Nanoparticles* - NPs), nanofios e filmes finos não encapsulados pode modificar a termodinâmica da formação de hidretos se a energia livre da superfície do metal diferir daquela do hidreto. A energia livre da superfície é dada pela área superficial,  $A$ , multiplicada pela energia específica por unidade de área,  $\gamma$ . Normalmente, a área superficial é maior na fase do hidreto de maior volume, com exceção dos filmes finos. O desequilíbrio termodinâmico é dado pelo somatório de todos os elementos de superfície conforme (3.7) [98]:

$$(\delta\Delta G^0)^{sur} = \frac{2\bar{V}_M}{(X_\beta - X_\alpha)V_{nano}} \left( \sum_{i,sur} \{A \ \gamma\} MH_{X_\beta}|i - \sum_{i,sur} \{A \ \gamma\} MH_{X_\alpha}|i \right) \quad (3.7),$$

onde  $\bar{V}_M$  é o volume molar de M e  $V_{nano}$  é o volume do nano-sistema na fase. Os subscritos " $MH_{X_\beta}|i$ " e " $MH_{X_\alpha}|i$ " denotam o  $i$ -ésimo elemento de superfície nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. A equação (3.7) inclui duas somas separadas porque a forma do cristal em equilíbrio no nano-sistema da fase pode ser diferente daquela da própria fase.

Na referência [105], usando a teoria da densidade funcional (*Density Functional Theory* - DFT) e a construção de Wulff, os autores calcularam a contribuição entálpica  $(\delta\Delta H^0)^{sur}$  sobre a equação (3.7) em função do raio das NPs para vários metais. Eles também descobriram que a mudança normal na área superficial das NPs está correlacionada com o valor da carga no átomo de H para os metais Na, Mg, Al, Sc, Ti e V, enquanto que o Li se desvia desta tendência. Para o Mg e o Na, a  $(\delta\Delta H^0)^{sur}$  é positiva, significando que o hidreto é menos estável devido aos efeitos de superfície, enquanto o oposto ocorre para o Li, Al, Sc, Ti e V.



**Figura 3.4** – a) Variação da entalpia de reação metal/hidreto metálico em relação ao resultado para um material maciço; b) variação na temperatura de transição metal/ hidreto metálico em relação ao resultado para um material maciço. Adaptado de [105].

Assim, os efeitos de superfície dão origem uma variação da entalpia ( $\delta\Delta H^0$ )<sup>sur</sup> que pode ser negativa ou positiva, dependendo do material considerado (figura 3.4 a)). Para o  $MgH_2$ , os cálculos preveem uma desestabilização de  $\approx 5$  kJ/mol  $H_2$  em NPs com um raio de cerca de 1 nm [105]. Observando-se a figura 3.4 b) verificam-se que existem tanto desvios positivos como negativos na temperatura de transição em relação ao material maciço. Para o  $MgH_2/Mg$  e  $NaH/Na$ , a temperatura de transição diminui à medida que o tamanho da partícula é reduzido. Esta tendência é oposta considerando-se os outros cinco pares de metal/hidreto metálico. Ainda conforme a figura 3.4 b) verificam-se que as mudanças na temperatura de transição, relativas aos materiais maciços, em geral são pequenas [105].

### 3.1.2 Energia livre das interfaces internas nos materiais nanocristalinos para armazenagem de hidrogênio

Conforme o item anterior pode-se considerar que a energia livre das superfícies, se referem às interfaces específicas entre o gás e o sólido. A equação (3.7) pode ser generalizada para incluir todas as interfaces, em

particular as que estão no interior das partículas (sólido-sólido), as quais estão presentes em todos os materiais em nanoescala. Logo, a expressão geral para o desequilíbrio termodinâmico se torna (3.8) [98]:

$$(\delta\Delta G^0)^{int} = \frac{2\bar{V}_M}{(X_\beta - X_\alpha)V_{nano}} \left( \sum_{i,int} \{A \ \gamma\} MH_{X_\beta}|i - \sum_{i,int} \{A \ \gamma\} MH_{X_\alpha}|i \right) \quad (3.8),$$

onde os somatórios agora abrangem todas as interfaces, incluindo as superfícies como interfaces gás-sólido.

Sob o aspecto teórico e de modelagem, o problema está na determinação da estrutura interfacial relaxada e no cálculo de seus parâmetros termodinâmicos. Isso foi realizado em modelagem para interfaces de metal-hidreto e hidreto-hidreto, com uma orientação cristalográfica bem definida e uma estrutura coerente [106,107]. Em sistemas reais, particularmente nos materiais processados por moagem, muitos tipos diferentes de interfaces podem estar presentes.

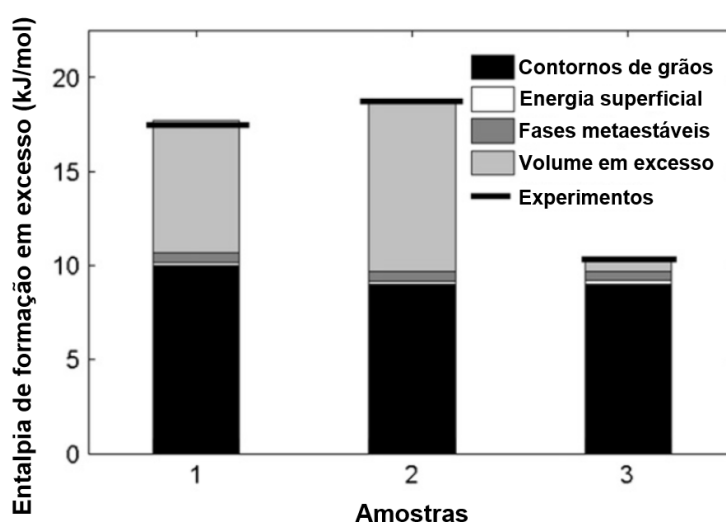
Nos sistemas de hidretos metálicos, existem duas classes principais de interfaces internas: contornos de grãos (dentro de uma fase) e contornos de fases. A primeira classe refere-se a interfaces entre domínios cristalinos idênticos com orientações diferentes. Pode-se supor que, sob condições de operação, a maioria dos hidretos metálicos forma policristais consistindo de múltiplos grãos separados por contornos de grãos. Como exemplos podem-se citar os contornos de maclas e contornos de grãos genéricos de alto ângulo no Pd [108].

Os contornos de fases por sua vez, referem-se a interfaces entre diferentes fases ou composições cristalinas. Tais interfaces poderão formar subprodutos intermediários e produtos que se originam no curso da reação de absorção/dessorção de H<sub>2</sub>. Como exemplos incluem-se os contornos bem definidos das fases  $\alpha/\beta$  no PdH<sub>x</sub>, bem como interfaces mais desordenadas, como aquelas entre reagentes, subprodutos intermediários e produtos, existentes em muitos hidretos complexos [108].

De fato, para hidretos metálicos em nanoescala, com grãos suficientemente pequenos, os átomos nas regiões de contornos podem abranger uma fração relevante dos átomos totais. Uma investigação teórica sobre o

possível papel dos contornos de grãos na termodinâmica de hidretos metálicos em nanoescala foi realizada [109-111]. Os autores utilizaram um modelo simples para aproximar um contorno de grão como duas superfícies de partículas esféricas e descobriram que a presença de grãos em nanoescala, com 7-9 nm poderia reduzir a entalpia de reação do  $\text{MgH}_2$  em até 9-10  $\text{kJ mol}^{-1}$  [110]. No entanto, eles concluíram que o valor real é provavelmente menor, uma vez que o modelo de duas superfícies impõe um limite superior para a energia real no contorno de grão.

A referência [110] também explorou os efeitos do volume de excesso, que é relevante para os contornos de grãos de alto ângulo ou para as regiões estruturadas interpartículas, de forma semelhante as existentes em partículas aglomeradas. Tais regiões podem surgir nos processos de moagem mecânica de alta energia. Foi usada uma equação geral de estado (EGO) como modelo para considerar os efeitos do volume de excesso e a deformação por tensão, tanto na entalpia quanto na entropia. Em NPs de  $\text{MgH}_2$ , esta entalpia foi similar em magnitude à energia de contorno de grão, calculada a partir da aproximação de duas superfícies (figura 3.5). Os mesmos autores postularam ainda que a entropia originária do volume de excesso desordenado poderia ser um fator significativo na estabilização de muitos hidretos metálicos [109].



**Figura 3.5** - Comparação da redução da entalpia de formação do  $\text{MgH}_2$  prevista pelos quatro mecanismos diferentes descritos na legenda. Adaptado de [110].



Comparado com hidretos simples, os efeitos dos contornos de grãos em hidretos complexos se traduzem em uma energia superficial mais baixa na maioria dos hidretos complexos, sugerindo que as implicações termodinâmicas dos contornos de grãos podem ser comparativamente menores. Assim, os efeitos mais significativos podem estar na cinética dos hidretos complexos. Um exemplo pode ser encontrado na referência [112]. Os autores se concentraram no impacto químico dos contornos de grãos sobre os caminhos iniciais da reação de hidrogenação do  $MgB_2$ , combinando caracterização espectroscópica com modelagem multiescalar. Foi sugerido que com uma alta densidade de contornos de grãos quimicamente reativos em nanopartículas pode-se alterar os caminhos da reação de hidrogenação e melhorar a cinética.

Além dos contornos de grãos, existem também os contornos entre diferentes fases, os quais surgem nos estágios intermediários de hidrogenação e desidrogenação dos hidretos metálicos. Este tipo de contorno difere conforme a absorção/dessorção seja predominantemente um processo difusivo ou envolva a quebra e formação de ligações químicas (iônicas ou covalentes). A evolução de fases na maioria dos hidretos complexos (por exemplo, o  $Mg-B-H$ ,  $Li-N-H$  e  $Na-Al-H$ ) envolvem contornos de fases reativos, nos quais ocorre a formação de fases químicas e estruturalmente distintas, via clivagem interfacial e formação de ligações com o hidrogênio. Por outro lado, a evolução de fases dos hidretos simples, as quais englobam os hidretos metálicos intersticiais como o  $PdH_x$ , bem como hidretos iônicos como o  $MgH_2$ , envolve limites de fases não reativos [108].

Os contornos de fases reativos geralmente apresentam fases adjacentes com pouca ou nenhuma semelhança quanto às características estruturais e químicas. Nesse caso, a continuidade da rede cristalina provavelmente não será mantida e os contornos de fases tornam-se incoerentes. Logo, a energia de deformação coerente associada à rede cristalina pode ser desprezada, e a propagação e correspondente evolução dos contornos de fases ocorrem por rearranjos interfaciais envolvendo ligações químicas e a mistura de espécies moleculares. Assim, como regra geral, pode-se supor que a maioria dos hidretos metálicos complexos tenderá a formar interfaces incoerentes [108].

Porém, nas interfaces/contornos não-reativos, as energias interfaciais são provavelmente dominadas por efeitos mecânicos associados à deformação coerente. Além da maior proporção de átomos interfaciais encontrados nos sistemas em nanoescala, o grau de deformação coerente devido à incompatibilidade das redes cristalinas entre fases de hidretos ou dessorvidas pode tornar-se dependente do tamanho das fases [108].

Para contornos de fase não reativos, a hidrogenação pelo mecanismo de intercalação geralmente implica em similaridade nas características da rede cristalina. Nesse caso, algum grau de coerência entre os planos da rede com a interface pode ser assumido. A incompatibilidade da rede entre as fases constituintes, a qual surge da expansão após a incorporação de hidrogênio, torna-se então o contribuinte mais significativo para a energia interfacial. O campo elástico de longo alcance resultante pode se estender para o interior de cada fase, influenciando na termodinâmica e na cinética em geral. O grau exato de coerência é geralmente determinado pela disparidade volumétrica e estrutural entre as fases em transformação [108].

**Tabela 3.1** - Categorização dos contornos internos de fases em hidretos metálicos. Adaptado de [108].

Categoria de contorno de fase	Interface não reativa		Interface reativa
Incompatibilidade estrutural	<b>Não</b>	<b>Sim</b>	<b>Sim</b>
Reatividade química	<b>Não</b>	<b>Não</b>	<b>Sim</b>
Tendência de coerência interfacial	<b>Coerente</b>	<b>Semi-coerente</b>	<b>Incoerente</b>
Exemplos de sistemas de armazenamento H <sub>2</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>0.5</sub> , PdH <sub>0.6</sub>	TiH <sub>2-x</sub> , MgH <sub>2</sub> , NaH, CaH <sub>2</sub>	Mg-B-H, Na-Al-H, Li-N-H, Li-B-H, Na-B-H
<b>Ilustração Esquemática</b>	<p>Composição</p> <p>Baixa Energ. Química</p> <p>Incompatibilidade de rede</p> <p>H (rico) H (pobre)</p> <p>Energ. Deformação Alta</p>	<p>Composição</p> <p>Baixa Energ. Química</p> <p>H (rico) H (pobre)</p> <p>Energ. Deform. Intermediária</p>	<p>Alta Energ. Química</p> <p>H (rico) H (pobre)</p> <p>Energ. Deformação Baixa</p>

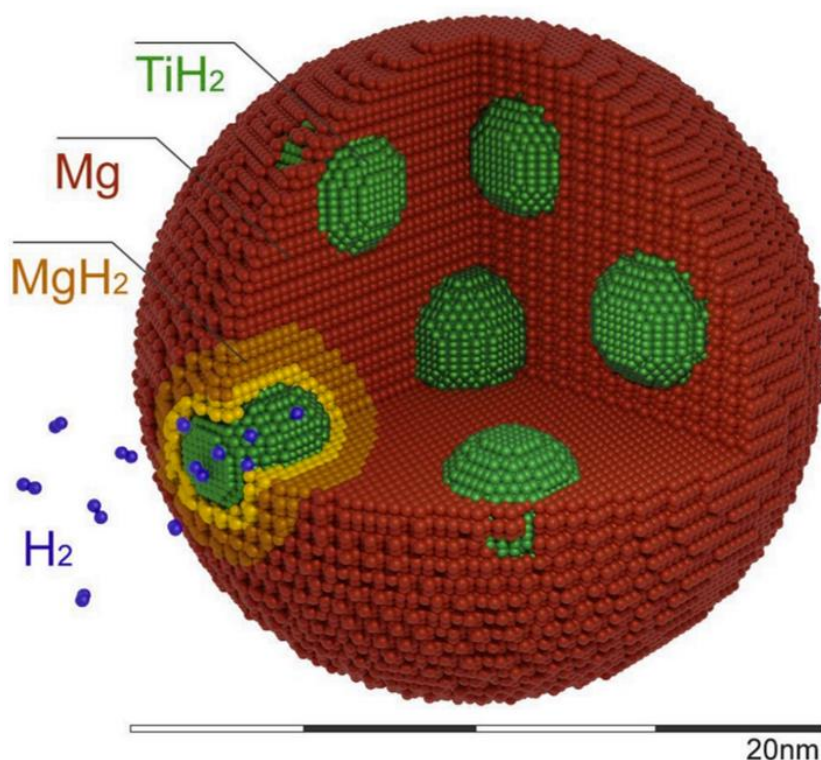
Como exemplo, as fases pobres e ricas em hidrogênio no sistema Pd-H (hidreto metálico não reativo) compartilham a mesma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (cfc) de modo que as interfaces correspondentes podem manter um alto grau de coerência interfacial em nanoescala. Por outro lado, as fases pobres e ricas em hidrogênio no sistema Mg-H (hidreto iônico não reativo) têm estruturas cristalinas diferentes, ou seja, Mg com estrutura hexagonal compacta (hcp) versus  $MgH_2$  com estrutura tetragonal de corpo centrado (tcc) e volumes diferentes (~30% de diferença). Consequentemente, é altamente provável que discordâncias ou defeitos interfaciais sejam introduzidos em tais sistemas, a fim de reduzir a energia de deformação coerente resultante da extrema incompatibilidade entre as redes cristalinas, formando uma interface semicoerente [108].

As bases teóricas para a termodinâmica dos sistemas de duas fases abertas com interfaces coerentes foram estabelecidas pela referência [113], na qual os autores aplicaram sua metodologia para compreender as transformações de fases em hidretos metálicos. Conforme o modelo proposto, identificou-se que a deformação coerente associada ao desajuste das redes produz uma barreira de energia macroscópica entre as fases em transformação, conectando a termodinâmica do sistema à cinética de transformação de fases. Argumentou-se também que essa barreira energética é proporcional ao volume macroscópico, o que significa que ela não pode ser facilmente superada por processos assistidos termicamente. Em vez disso, a transformação de fase ocorre quando a pressão do gás externo ultrapassa um ponto crítico, além do qual a energia livre de todo o sistema pode ser diminuída pela transformação, fazendo então com que a barreira desapareça. Nesse regime, as duas fases em transformação não podem coexistir em equilíbrio. Afirmou-se também que a barreira associada à deformação coerente é a origem termodinâmica da histerese nos platôs de pressões entre as transformações de fases na absorção/dessorção de  $H_2$ .

Em outro estudo observou-se com sucesso as mudanças de fases durante a absorção/dessorção de  $H_2$  em um único nanocristal de Pd (100) isolado [114]. Os autores descobriram que os resultados seguiram a teoria termodinâmica da deformação coerente proposta pela referência [113], sugerindo que a coerência

é mantida durante a transformação de fases. Outros autores [115] apresentaram uma evidência para a manutenção da coerência interfacial em nanopartículas monocristalinas cúbicas de Pd entre 15-80 nm. As morfologias testadas indicaram que a absorção de H<sub>2</sub> prossegue sem a formação de muitas discordâncias para todos os tamanhos de partículas observados, sugerindo que as transições incoerentes, características dos materiais maciços não estão presentes, pelo menos até os tamanhos < 80 nm. Na dessorção, entretanto, observou-se que houve uma formação significativa de defeitos, potencialmente indicando um mecanismo de formação incoerente.

Em um trabalho mais recente [116], os autores propuseram uma modelagem simplificada para estimar a desestabilização termodinâmica em interfaces de nanopartículas bifásicas para armazenamento de hidrogênio. Eles consideraram a área de interface entre fases imiscíveis como o Mg/MgH<sub>2</sub> e o TiH<sub>2</sub>, mostrada esquematicamente em amarelo na figura 3.6 [116]. Esse modelo não leva em consideração interfaces homofásicas, tais como contornos de grão e nem as superfícies externas das NPs. As duas fases são intimamente misturadas dentro de nanopartículas individuais e o TiH<sub>2</sub> fornece a atividade catalítica para dissociação e recombinação de H<sub>2</sub>, bem como caminhos para difusão acelerada de hidrogênio atômico, enquanto o MgH<sub>2</sub> propicia a capacidade reversível de armazenamento de H<sub>2</sub> sob condições amenas de pressão/temperatura. A nanoestrutura peculiar permite uma absorção/dessorção total em dezenas de segundos/minutos, respectivamente, na temperatura de 150 °C. Foram obtidos valores de  $\Delta\gamma = 0,20 \pm 0,02 \text{ J/m}^2$  a 150 °C e  $0,38 \pm 0,04 \text{ J/m}^2$  a 100 °C, apoiando a interpretação de que a variação termodinâmica observada em NPs bifásicas de MgH<sub>2</sub>-TiH<sub>2</sub> se origina com a diferença de energia livre da interface entre o hidreto e a fase metálica.



**Figura 3.6** - Seção tridimensional esquemática de uma nanopartícula bifásica de Mg-Ti-H com uma matriz de Mg (vermelho) e um baixo teor de Ti. As moléculas de H<sub>2</sub> se dissociam na superfície de um pequeno cristalito de TiH<sub>2</sub> (cor verde). A nucleação e o crescimento do MgH<sub>2</sub> (cor laranja), devem ocorrer mais facilmente em torno do TiH<sub>2</sub>, na região da interface entre o MgH<sub>2</sub>/TiH<sub>2</sub> (cor amarela) [116].

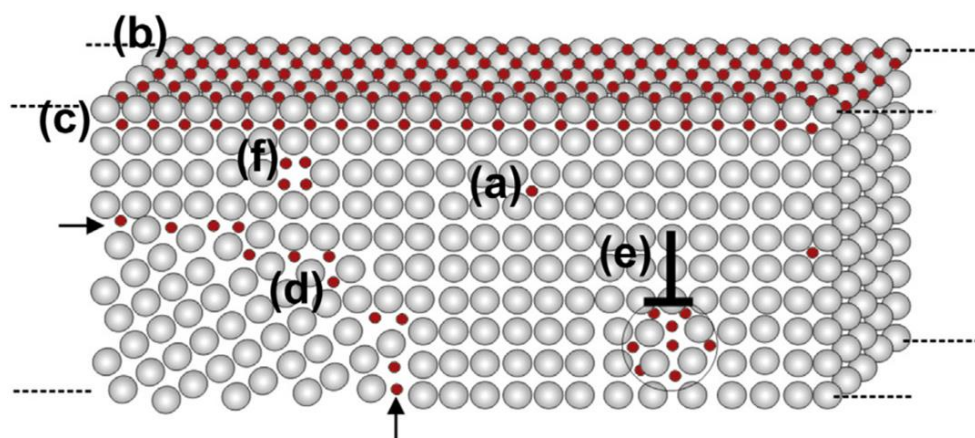
No mesmo trabalho [116], a variação termodinâmica ( $\delta\Delta G^0$ ), uma medida da diferença de energia livre em relação ao Mg maciço, tende a aumentar com o aumento do teor de Ti, indicando uma desestabilização do hidreto. Tal valor foi de  $\delta\Delta G^0 \approx 4,7$  kJ/mol H<sub>2</sub> para T = 100 °C e X<sub>Ti</sub> = 63% at., o que corresponde a um aumento da pressão de equilíbrio para a formação/decomposição do hidreto por um fator de  $\approx 4,5$ . Isso significa que, com o aumento do teor de Ti, as condições para a dessorção de H<sub>2</sub> tornam-se mais favoráveis do que para o Mg maciço. No entanto, essa alteração termodinâmica reduz a capacidade gravimétrica pela alta fração do TiH<sub>2</sub>. Pela análise de van't Hoff e pela dependência da temperatura do  $\delta\Delta G^0$ , sugere-se que  $\Delta\gamma$  contém uma contribuição entálpica e uma entrópica, sendo esta última compensada parcialmente pela desestabilização induzida pela primeira.

Em um outro trabalho [117], os autores relataram sobre o mapeamento sistemático do papel dos contornos dos grãos na transformação de fase na hidrogenação em nanopartículas individuais de Pd. A difração pela técnica de nanoespectroscopia plasmônica, combinada com difração de Kikuchi por transmissão (TKD) e microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM) sugerem uma correlação direta entre o comprimento e o tipo de contornos de grão com a pressão de formação do hidreto. Esta correlação é consistente com a deformação por tensão da rede cristalina induzida pelo hidrogênio localizado próximo aos contornos de grão, considerado como o fator dominante que controla a transição de fase durante a absorção de hidrogênio. Em contraste, tal correlação está ausente para a decomposição do hidreto, sugerindo uma via de transição de fase diferente.

Além dos trabalhos já citados, vários outros mais recentes têm se dedicado ao entendimento aprofundado e a modelagem sobre a influência das interfaces internas, tais como os contornos de grãos e contornos entre fases, sobre as reações de absorção/dessorção em materiais nanocristalinos armazenadores de H<sub>2</sub> [118,119].

Adicionalmente ao papel das interfaces externas e internas em materiais nanométricos para armazenagem de hidrogênio, ressalta-se também a influência dos diversos tipos de defeitos que podem estar presentes nestes mesmos materiais.

A microestrutura de amostras processadas por HEBM em atmosfera inerte ou MR por exemplo, pode ser bastante complexa. Ela pode conter defeitos como contornos de grãos, discordâncias e átomos de impurezas em altas densidades. Uma tensão local entre nanogrãos adjacentes também é esperada. Como a afinidade local do hidrogênio é diferente para cada tipo de defeito, espera-se que as propriedades dos materiais sejam influenciadas por todos esses componentes microestruturais mostrados esquematicamente na figura 3.7 [120].



**Figura 3.7** - Apresentação esquemática de defeitos em um filme em nanoescala e acúmulo de átomos de hidrogênio na faixa de baixa concentração. Junto com a solubilidade convencional de hidrogênio na rede da matriz metálica (a), existem locais de aprisionamento para átomos de hidrogênio na superfície (b) e em locais subsuperficiais (c). Em discordâncias em linha (posição indicada por  $\perp$ ) (e), frequentemente presentes para explicar a incompatibilidade entre a matriz metálica e o substrato, espera-se que ocorra uma região de segregação de hidrogênio em formato cilíndrico. Além disso, nos contornos de grão (d) e nas lacunas (f) o hidrogênio se concentra de maneira diferente do que na matriz [120].

Tais defeitos envolvem um cenário energético diferente para a solução de hidrogênio em metais, afetando assim a solubilidade local e global da amostra [121]. As densidades de energias em diferentes locais competem pela ocupação do hidrogênio. Ao ocupar os locais de menor energia, o sistema pode reduzir sua energia total, ao passo que a entropia configuracional aumenta ao preencher os locais presentes em grande número. Ambos os efeitos reduzem a energia livre de Gibbs [121].

A maioria das propriedades atraentes nos sistemas metal-hidrogênio estão relacionadas ao pequeno tamanho do átomo de H, o que promove sua alta mobilidade nos materiais. Nomeadamente nos metais, a sua difusividade é muito elevada a temperatura ambiente e pode atingir valores iguais aos dos íons em soluções aquosas. As consequências da alta mobilidade de H são múltiplas: i) o equilíbrio térmico pode ser estabelecido em tempos bastante curtos a

temperatura ambiente entre o H dissolvido no metal e o gás H<sub>2</sub> ou entre prótons em soluções aquosas; ii) o armazenamento de H<sub>2</sub> em metais e seu uso como portador de energia tornam-se possíveis a temperatura ambiente; iii) o equilíbrio termodinâmico pode ser obtido entre o hidrogênio e os defeitos em temperaturas nas quais os defeitos não se aniquilam; iv) o hidrogênio pode ser facilmente redistribuído e segregado em defeitos produzidos durante o processamento ou durante a deformação plástica, ou seja, em contornos de grãos, discordâncias e trincas. Essa interação faz com que o hidrogênio possa ser aprisionado por defeitos, reduzindo a energia de formação destes últimos, o que é importante para a compreensão do fenômeno de fragilização por hidrogênio em metais [121].

### 3.1.3 Efeitos das ligas nos materiais nanocristalinos para armazenagem de hidrogênio

A formação de ligas é uma estratégia amplamente explorada para ajustar a termodinâmica de um sistema multicomponente de hidretos. Em princípio, essa abordagem não se restringe aos nanomateriais. No entanto, uma vez que uma liga pode ser quase sempre obtida por meio da moagem de alta energia, uma microestrutura em nanoescala deve surgir [98].

Considere-se um único elemento formador de hidreto M, que sofre a reação (3.9) (com  $x\alpha \approx 0$  por questão de simplicidade), e a introdução de um segundo elemento N que forma uma liga MN<sub>y</sub> no estado metálico. Na absorção de hidrogênio, diferentes cenários são possíveis dependendo da entalpia de formação do hidreto de N e no valor de y. As duas variantes extremas da reação são (3.9) e (3.10) [98]:



em que o hidreto tem a mesma composição do elemento M puro e o N é segregado, e (3.10) [98]:





em que apenas a fase de hidreto é obtida com a preservação da estequiometria  $MN_y$ . O valor atual de  $x_\beta$  não precisa ser o mesmo nos dois casos.

Outros esquemas são possíveis, tais como nas reações de desproporcionamento que envolvem composições de ligas intermediárias [98]. Uma possibilidade adicional é que M e N sejam imiscíveis no metal, mas formem um hidreto ternário (3.11) [98]:



A noção em torno da reação (3.10) levou ao desenvolvimento de hidretos ternários, tais como o  $LaNi_5H_6$ , o  $FeTiH_2$  e o  $Mg_2NiH_4$ , com base na liga de elementos com diferentes entalpias de formação de hidretos [122]. Para valores baixos de  $y$ , o elemento N em (3.10) pode ser visto como um dopante na matriz.

Os efeitos dos dopantes na termodinâmica foram investigados teoricamente com foco particular em metais de transição (TMs) no  $MgH_2$  [98]. Na referência [123] os autores calcularam o excesso de carga na série inteira de dopantes de TMs - 3d no  $MgH_2$  e descobriram uma correlação com a entalpia de dessorção. Quanto maior a transferência de carga eletrônica do íon H ao dopante TM, menos estável será o hidreto. A maior desestabilização de hidretos foi prevista em outro estudo [124] para o Fe, Co, Ni, de acordo com os cálculos qualitativos em clusters de  $(MgH_2)_n$  dopados com Ni.

A diferença entre as entalpias das reações (3.9) e (3.1) é dada pela entalpia de formação da liga  $(\delta\Delta H^0)^{al}$ . Mais recentemente, o ajuste termodinâmico da formação de hidretos em ligas de magnésio foi abordado [125]. Destacam-se dentre outras, duas características relevantes em nanomateriais: i) a dispersão de fases em nanoescala, necessária para manter curtos os comprimentos de difusão em estado sólido, tornando assim possível a reversibilidade cinética das reações (3.9) e (3.11); e ii) em nanoligas, a separação de fases que aparece à direita de (3.9) ou à esquerda de (3.11) pode ser realizada por meio de morfologias específicas e com energia livre deslocada em relação às ligas maciças.

### 3.2 Cinética dos materiais nanocristalinos para armazenagem de hidrogênio

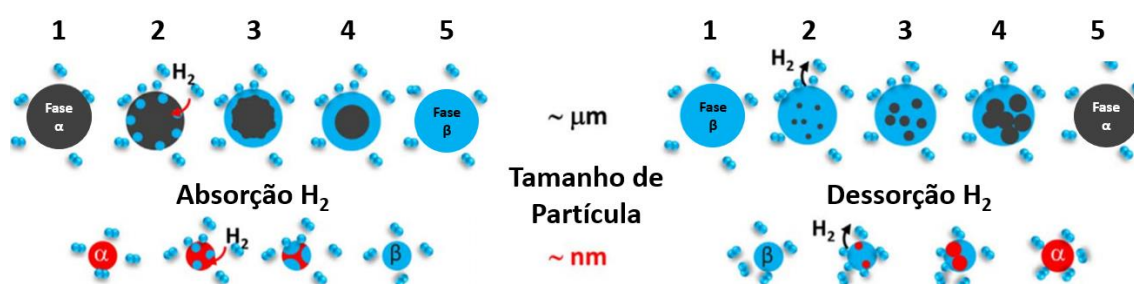
A taxa de absorção/dessorção de hidrogênio por um determinado metal ou liga é definida como a cinética de sorção de hidrogênio, e é igualmente importante e decisiva como a termodinâmica. A cinética é usualmente representada pela energia de ativação ( $E_a$ ) da reação. A energia de ativação das reações de absorção/dessorção pode ser calculada pela Equação de Arrhenius (3.12) e pela Equação de Kissinger (3.13) da seguinte forma [11]:

$$K = A \exp[-E_a/RT] \quad (3.12),$$

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - E_a/(RT_p) \quad (3.13),$$

onde  $E_a$  é energia de ativação,  $k$  é uma constante da taxa de reação,  $A$  é o fator de frequência,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura,  $\beta$  é taxa de aquecimento e  $T_p$  é a temperatura de pico.

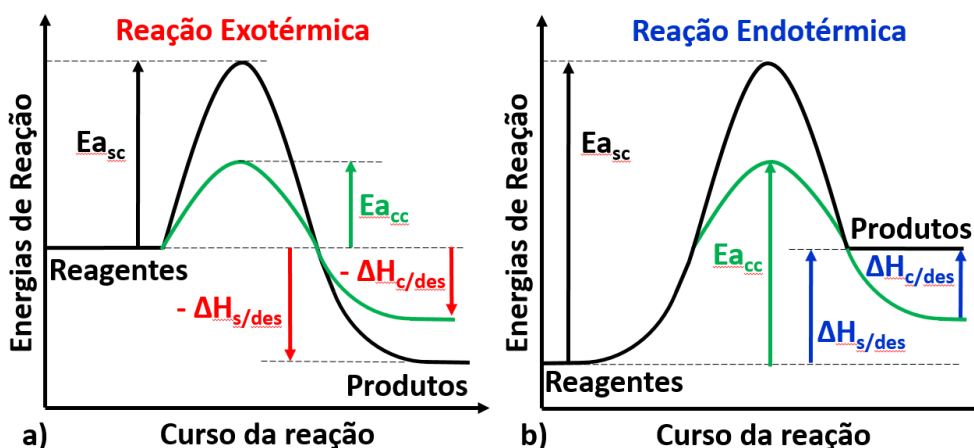
Conforme mencionado, a cinética do hidrogênio é influenciada por vários fatores, como o coeficiente de difusão de  $H_2$ , a ocorrência da transição de fases, o calor da solução e a taxa intrínseca de transferência de  $H_2$  através da interface sólido-gás e outros [11]. Isso pode ser entendido com base em um mecanismo de absorção/dessorção de hidrogênio conforme mencionado na referência [126]. O hidrogênio é armazenado pela absorção em metais/ligas através dos 5 processos seguintes (figura 3.8) [127]: 1) fisiosorção da molécula de  $H_2$ ; 2) quimissorção e penetração superficial de átomos de H; 3) difusão de átomos de H na fase  $\alpha$ ; 4) nucleação/crescimento da fase  $\beta$  coexistindo com a fase  $\alpha$ ; 5) crescimento da fase  $\beta$  de hidreto desaparecendo a fase  $\alpha$ . Na dessorção o processo é praticamente o inverso ao da absorção, havendo necessidade dos átomos de H difundirem pela fase  $\beta$  de hidreto e haver a nucleação e crescimento da fase  $\alpha$ , com a liberação dos átomos de H na superfície recombinado na forma de  $H_2$  molecular.



**Figura 3.8** - Esquema do processo de absorção/dessorção de hidrogênio em Mg em função do tamanho de partícula. Adaptado de [127].

Um dos passos mencionados pode ser considerado como limitante para uma reação em particular e os demais estarão em equilíbrio. Como a fisissorção da molécula de  $H_2$  não precisa de quase nenhuma energia de ativação, não é um passo limitante na taxa de reação. A concentração de moléculas de  $H_2$  que colidem na superfície do metal é diretamente proporcional à pressão aplicada. Todas as outras etapas podem ser limitantes da taxa de reação e afetam a cinética da absorção/dessorção de hidrogênio. A reação de dessorção segue os mesmos passos, mas na direção inversa [11].

Vários métodos têm sido propostos para reduzir a barreira de ativação e melhorar a cinética de absorção/dessorção de hidrogênio. Estes incluem os efeitos do tamanho por nanopartículas e o uso de catalisadores [11], conforme esquema da figura 3.9 [128]. Alguns autores também incluem as ligas como uma ferramenta para alterar a cinética [129]. No entanto, aparentemente, o efeito das ligas afeta principalmente a termodinâmica de um sistema, alterando o caminho da reação de absorção/dessorção de hidrogênio de um metal/liga. Ao formar ligas termodinamicamente mais estáveis, a temperatura de operação pode ser reduzida de forma eficaz, mas não é realmente uma alteração cinética. Logo, a redução do tamanho de partículas em nanoescala e o uso de catalisadores devem ser considerados mais eficazes na melhoria da cinética, onde apenas a barreira de ativação é alterada sem afetar a termodinâmica [11].



**Figura 3.9** - Esquema geral das energias das reações de absorção/dessorção de hidrogênio sem ou com o uso de catalizadores afetando a energia de ativação, e as entalpias de formação metal/hidreto sem e com desestabilização termodinâmica. a) Reação de absorção de  $H_2$  exotérmica; b) Reação de dessorção de  $H_2$  endotérmica. Notas:  $E_{a_{sc}}$  = energia de ativação sem catalizador;  $E_{a_{cc}}$  = energia de ativação com catalizador;  $-\Delta H_{s/des}$  = calor liberado sem desestabilização termodinâmica (absorção);  $-\Delta H_{c/des}$  = calor liberado com desestabilização termodinâmica (absorção);  $\Delta H_{s/des}$  = calor absorvido sem desestabilização termodinâmica (dessorção);  $\Delta H_{c/des}$  = calor absorvido com desestabilização termodinâmica (dessorção). Adaptado de [128].

A redução do tamanho de partículas em nanoescala pode acelerar a cinética através da criação de superfícies frescas para a quimissorção, a diminuição da distância de difusão para átomos de H e o aumento da razão superfície/volume, proporcionando assim mais locais de nucleação para a formação do hidreto [130,131]. Além do tamanho nanométrico, a morfologia dos compostos também pode auxiliar na melhoria da cinética das reações com o  $H_2$ . O  $MgH_2$  na forma de nanofios por exemplo, tem mostrado uma barreira muito mais baixa de energia ( $\approx 33,5\text{-}38,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) do que na forma maciça ( $120\text{-}142 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [132].

Vale ressaltar que nanopartículas  $< 50 \text{ nm}$  podem melhorar a cinética, enquanto que tamanhos  $< 5 \text{ nm}$  também podem alterar a termodinâmica das reações de absorção/dessorção do  $Mg/MgH_2$  [130]. Apesar do excelente desempenho da nanoestruturação, ela traz dificuldades em aplicações práticas,

especialmente por causa de problemas, tais como: i) a preparação de uma estrutura tão pequena não é tão fácil de se obter de forma eficiente ao nível comercial/industrial; ii) a estabilidade cíclica destas nanoestruturas não é tão boa, pois geralmente formam-se aglomerados durante os ciclos de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> e perdem-se os benefícios do tamanho nanométrico [11].

Assim, a abordagem do uso de catalisadores para melhorar a cinética pode trazer um benefício sobre a nanoestruturação, pois é mais fácil de preparar e mostra um desempenho ainda melhor sobre a nanoestruturação. Um catalisador é definido como um material que aumenta a taxa da reação do H<sub>2</sub> em um metal/liga sem participar da reação química, reduzindo apenas a barreira de ativação. Em alguns casos, um catalisador também pode participar da reação química, mas permanece intacto no final da reação [11].

### **3.3 Ligas e compostos nanocristalinos para armazenagem de hidrogênio**

As ligas nanocristalinas são policristais monofásicos ou multifásicos, com tamanho de grão até 100 nm. Estas ligas são constituídas por dois componentes estruturais principais: muitos cristalitos com ordem de longo alcance e diferentes orientações cristalográficas, constituindo o componente cristalino, e uma rede de regiões intercristalinas, os contornos de cristalitos ou componente interfacial. Este componente interfacial possui uma densidade atômica média de 10-30 % menor que a densidade do componente cristalino, dependendo do tipo de ligação química entre os átomos. Além disso, apresenta espaçamentos interatômicos variáveis e em média não são identificados ordenamentos de curto ou longo alcance [133].

A difusão de hidrogênio através dos contornos de cristalitos é geralmente mais rápida devido à menor densidade de empacotamento dos átomos do que através da rede cristalina. Além disso os contornos/interfaces são regiões preferenciais para a formação e decomposição das fases de hidretos [134]. As ligas e os compósitos nanocristalinos, graças à sua elevada densidade de

interfaces, possuem cinética superior na reação com o hidrogênio, comparada à dos seus correspondentes microcristalinos.

Outro parâmetro determinante da cinética de absorção/dessorção de  $H_2$  são as dimensões exteriores do material, tal como o tamanho de partícula de um material em pó. Essas dimensões determinam a área superficial, a qual é proporcional à taxa de reação superficial do metal com o hidrogênio e está relacionada às distâncias percorridas durante sua difusão até o volume interior do material [134].

O processamento através da HEBM tem sido aplicado a ligas e compósitos de diversos sistemas na preparação de pós nanocristalinos com elevada área superficial, apresentando propriedades relevantes para as aplicações na armazenagem de hidrogênio [135].

### **3.4 Nanocompósitos armazenadores de hidrogênio**

A ideia básica para a preparação de compósitos para armazenagem de hidrogênio é obter um material conjugado com as melhores propriedades de absorção/dessorção de  $H_2$  do que os seus componentes individuais. Se o compósito é nanoestruturado, há uma sinergia entre os componentes, a qual, combinada com a existência de elevada fração de contornos/interfaces, pode originar um material com propriedades superiores para a armazenagem de hidrogênio.

#### **3.4.1 Nanocompósitos à base de $Mg/MgH_2$ para armazenagem de hidrogênio**

Existem vários fatores que afetam a cinética da formação do  $MgH_2$ , incluindo a oxidação da superfície, a baixa taxa de dissociação de moléculas de  $H_2$  na superfície do metal e a difusão lenta de átomos de H dissociados no interior do hidreto. Mesmo se a camada de óxido da superfície é quebrada através do processo de ativação, são necessárias várias horas para formar o  $MgH_2$  a temperaturas  $> 350$  °C. Mesmo se a hidrogenação inicial é de alguma forma

rápida devido à alta pressão, a formação de uma camada de hidreto na superfície com 30-50  $\mu\text{m}$  de espessura pode retardar ainda mais a penetração do hidrogênio. Assim, o  $\text{MgH}_2$  em forma maciça dificilmente pode ser utilizado na prática devido às razões mencionadas e sua cinética de absorção/dessorção necessita ser modificada utilizando-se a nanoestruturação e aditivos/catalisadores [11].

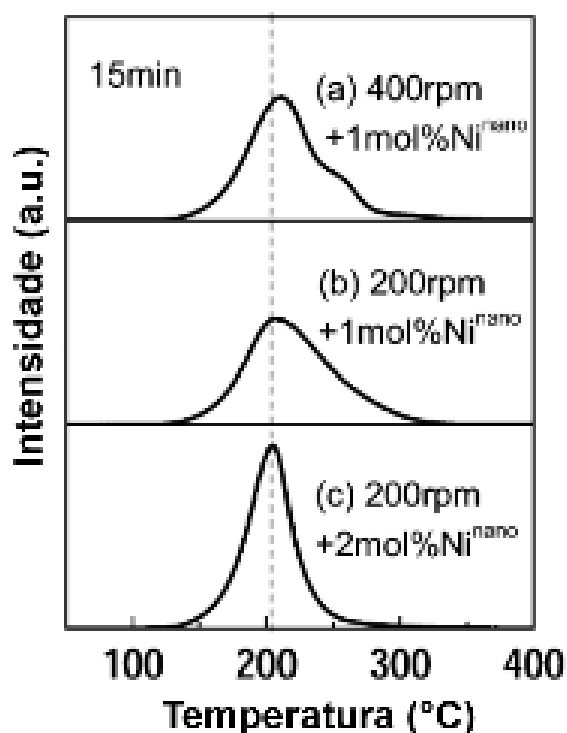
Um estudo sobre a formação do  $\text{MgH}_2$  durante a moagem reativa do Mg [136] foi realizado e os autores concluíram que a fase  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  (tetragonal) foi formada no período inicial de moagem e adicionalmente a fase metaestável  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  (ortorrômbica) também foi detectada. Segundo os autores, esta fase metaestável  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  foi sintetizada devido a defeitos estruturais e deformações mecânicas produzidas durante a moagem sob atmosfera de  $\text{H}_2$ . Através de curvas de calorimetria diferencial de varredura (*Diferencial Scanning Calorimetry* – DSC) para amostras de Mg moídas constatou-se que a fase  $\gamma$  é a primeira que se decompõe gerando deformações elásticas na mistura devido ao decréscimo de volume ocasionado pela saída de hidrogênio. Como as fases  $\gamma$  e  $\beta$  estão intimamente misturadas, estas deformações podem desestabilizar a fração do hidreto  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  que se encontra em contato com a fase  $\gamma$ , diminuindo assim sua temperatura de dessorção [136].

Nanocompósitos à base de  $\text{MgH}_2$  contendo pequenos teores de diferentes aditivos têm sido preparados por HEBM visando melhorar as propriedades de armazenagem de hidrogênio.

Os autores da referência [137] foram os primeiros a preparar o  $\text{MgH}_2$  nanocristalino decorado com nanopartículas de Pd, além do Fe, V e Zr. Eles reduziram a temperatura de absorção para menos de 200 °C e a temperatura de dessorção para menos de 280 °C. Em outro trabalho [43], os autores processaram o  $\text{MgH}_2$  por HEBM com vários metais de transição (Ti, V, Mn, Fe e Ni) e encontraram rápida dessorção de  $\text{H}_2$  para o  $\text{MgH}_2$ -V seguida por Ti, Fe, Ni e Mn a baixas temperaturas, enquanto a absorção mais rápida se deu com a adição de Ti, seguida por V, Fe, Mn e Ni. Em um estudo posterior [138] sobre o  $\text{MgH}_2 + 5\% \text{p. V}$ , sugeriu-se que a dessorção de hidrogênio em alta temperatura é controlada pelo movimento das interfaces. Porém, a baixas temperaturas, onde

a força motriz é pequena, a dessorção é primeiramente controlada por nucleação e crescimento, seguida pela difusão de longo alcance do hidrogênio.

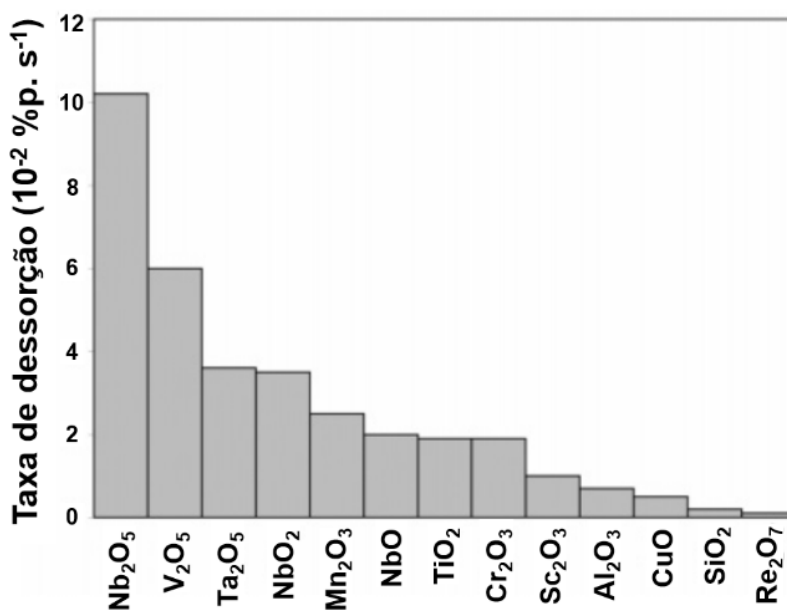
A MR sob atmosfera de  $H_2$  foi considerada um método eficaz para melhorar as propriedades de sorção de  $H_2$  pelo Mg [70]. Os autores demonstraram que a MR, mesmo por um curto período de tempo (2 h) e com adição de Co, Ni ou Fe, melhorou as propriedades de sorção do Mg. Uma melhoria adicional nas propriedades de superfície do  $MgH_2$  foi alcançada pelo uso de catalisadores metálicos nanométricos, tais como o Pd, Pt, Ru [139], Fe, Co, Ni, Cu [140]. Na referência [140], os autores mostraram que a energia de ativação na dessorção foi reduzida para  $94 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$  pela adição de 2% mol de nano-Ni em comparação com  $323 \pm 40 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o  $MgH_2$  puro. O sistema  $MgH_2$ -2% nano-Ni dessorve uma grande quantidade de  $H_2$  (0,5% em massa) entre 150-200 °C sob fluxo de He (Fig 3.10).



**Figura 3.10** - Espectro de massa da dessorção térmica de hidrogênio para compostos de  $MgH_2$  moídos por 15 min a: (a) moído a 400 rpm com 1 %mol de Ni-nano, (b) moído a 200 rpm com 1 %mol de Ni-nano e (c) moído a 200 rpm com 2 %mol Ni-nano, respectivamente. Adaptado de [140].



Além de catalisadores à base de metais, vários óxidos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ , etc., [54,141] mostraram grande ação catalítica acelerando a absorção/dessorção de  $\text{H}_2$  pelo  $\text{MgH}_2$ . Em um estudo comparativo [54], os autores descreveram os efeitos do  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{CuO}$  na melhora da cinética de absorção, enquanto o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  melhoraram na dessorção. Mais tarde, em um estudo sistemático sobre vários catalisadores de alto desempenho [141], os autores sugeriram que quatro diferentes propriedades físicas, químicas e termodinâmicas desses catalisadores influenciam a atividade catalítica, a saber: (1) uma grande quantidade de defeitos estruturais, (2) a baixa estabilidade do composto, (3) o estado de alta valência do íon metálico transicional, e (4) a alta afinidade do íon do metal de transição pelo hidrogênio. Com base nas propriedades citadas, os catalisadores foram ordenados de acordo com a suas taxas de dessorção, conforme a figura 3.11.



**Figura 3.11** - Vários óxidos de metais de transição e seu efeito catalítico na taxa de reação de dessorção de hidrogênio pelo  $\text{MgH}_2$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . As taxas de reação foram calculadas entre 20% e 80% da respectiva capacidade máxima. Adaptado de [141].

Pode-se notar (Fig.3.11) que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem a maior atividade catalítica nas propriedades de absorção/dessorção do  $\text{MgH}_2$ , o que o torna um dos catalisadores mais estudados no armazenamento de hidrogênio [77,143].

Em estudos anteriores [77,143], os autores estudaram o efeito da quantidade de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o tempo de moagem, etc., sobre as propriedades de absorção/dessorção e deduziram que a etapa limitante na taxa de reação é fortemente influenciada pela quantidade do catalisador. Em temperaturas mais baixas ( $\approx 250\text{ }^\circ\text{C}$ ) e um conteúdo de catalisador até 0,1% mol, a reação é controlada pelo crescimento tridimensional devido à difusão mais lenta à baixa temperatura, bem como a drenagem lenta de hidrogênio e caminhos de difusão mais longos (pelo baixo teor de catalisador). Com o mesmo conteúdo de catalisador, porém a  $\approx 300\text{ }^\circ\text{C}$ , a reação torna-se controlada pelas reações de superfície, pois a difusão de hidrogênio se torna mais fácil e a taxa de reação é controlada apenas por uma reação lenta entre gás/sólido pelo baixo teor de catalisador. Quando a quantidade de catalisador sobe para  $> 0,2\%$  mol, a reação passa a ser controlada por interfaces, pois a taxa de recombinação de átomos de hidrogênio não é mais uma etapa limitante. A absorção é controlada por difusão, enquanto que a etapa limitante na dessorção muda de quimissorção para o crescimento de interfaces, conforme o aumento do tempo de moagem ou do conteúdo de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [142].

Em outro estudo importante foi apresentado o comportamento de absorção do Mg catalisado por  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a temperatura ambiente [76]. Mostrou-se que o compósito com 1% mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  absorve 4,5% p. (em massa)  $\text{H}_2$  a 1 MPa de  $\text{H}_2$  em 15s.

Por outro lado, os haletos metálicos contendo cloretos e íons fluoreto têm sido considerados catalisadores efetivos, até melhores que os metais ou óxidos metálicos. Em um estudo comparativo [57], os autores sugeriram que a adição de  $\text{NbCl}_5$  mostra um efeito catalítico muito melhor do que o conhecido  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Outros autores [58] estudaram 19 cloretos e fluoretos de diferentes metais e concluíram que os fluoretos são melhores catalisadores do que os cloretos. Além disso, eles também sugeriram que haletos com maior estado de oxidação são mais eficazes na redução da temperatura de dessorção. Como parte da

conclusão deste trabalho [58], afirmou-se que os haletos do grupo IV e V da tabela periódica ( $ZrF_4$ ,  $TaF_5$ ,  $NbF_5$ ,  $VCl_3$ ) e o  $TiCl_3$  foram mais eficazes do que outros haletos. Em um estudo posterior, foi sugerido que os fluoretos têm maior atividade catalítica devido à formação de  $MgF_2$  em adição ao metal de transição, o qual atua como um catalisador e melhora ainda mais a cinética [143].

Uma melhoria drástica foi alcançada recentemente pela adição de  $TiF_4$ , onde a energia de ativação foi reduzida para 70 kJ/mol  $H_2$ . A temperatura de início de dessorção foi reduzida para 150 °C em comparação com 300 °C e 400 °C para o  $MgH_2$  moído e como recebido, respectivamente [64].

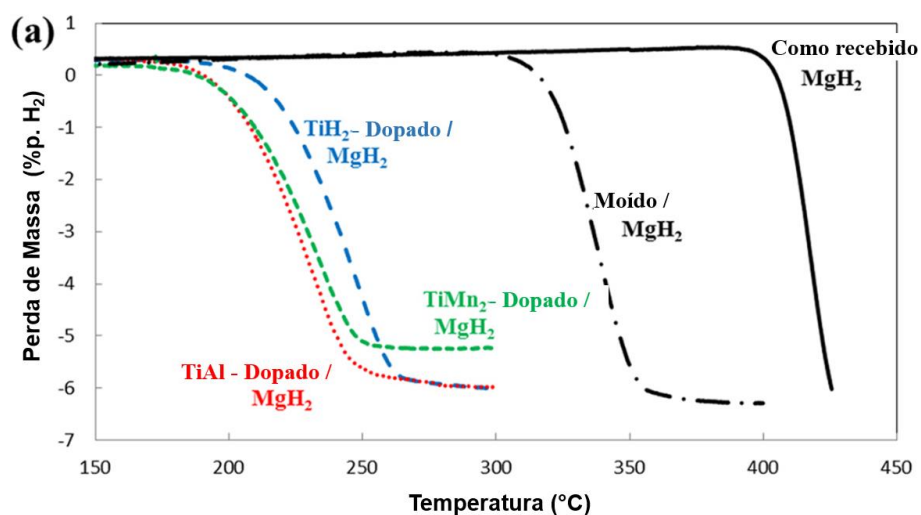
O uso de hidretos como catalisadores de  $MgH_2$  é liderado pelo  $TiH_2$  [144]. A mistura de  $MgH_2$  e  $TiH_2$  na razão molar 7:1, preparada através da HEBM sob alta pressão, mostrou melhora drástica da cinética e redução da temperatura de dessorção. A temperatura inicial de dessorção foi reduzida para 126 °C, muito inferior a 381 °C para o  $MgH_2$  sem aditivos [144]. A energia de ativação foi reduzida para 71 kJ/mol  $H_2$ . Em um trabalho posterior [145], os autores prepararam o sistema  $MgH_2-0,1TiH_2$  com um tamanho de grão nanométrico de 5-10 nm. O estudo por microscopia de transmissão (TEM) sugeriu uma distribuição uniforme do  $TiH_2$  entre as partículas de  $MgH_2$ , o que, além do tamanho nanométrico, foi um fator importante para uma melhora tão grande. Os autores também relataram um valor de  $\Delta H$  de - 68 kJ/mol  $H_2$  para este sistema, que é significativamente menor que o do  $MgH_2$  sem aditivos. Foi também observado que este sistema pode reabsorver o hidrogênio a temperatura ambiente com uma taxa significativa e uma ciclabilidade muito estável [145,146].

Uma investigação teórica e microscópica no sistema  $MgH_2-TiH_2$  [147] sugeriu que o  $TiH_2$ , como um componente estável durante a absorção/dessorção de  $H_2$  atua como um dopante dinâmico, isto é, partículas  $TiH_2$  localizadas sobre a superfície do  $MgH_2$  migram para regiões subsuperficiais durante a dessorção. Outros hidretos como o  $NbH$  e  $AlH_3$  também foram usados para a catálise da absorção/dessorção do  $MgH_2$  [148,149]. No entanto, estes não apresentam nenhuma melhora tão marcante quanto o  $TiH_2$ .

Além dos hidretos metálicos, vários hidretos complexos também foram testados como catalisadores do  $MgH_2$ . No entanto, aparentemente, esses

sistemas funcionam com base na desestabilização química do  $\text{MgH}_2$  e, portanto, alteram a termodinâmica das reações com o  $\text{H}_2$  [11].

A próxima categoria de catalisadores do  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$  tem sua base em ligas metálicas. Diversos estudos se concentraram em ligas, como o  $\text{LaNi}_5$  [150],  $\text{FeTi}$  [88],  $\text{Ti-V-Cr}$  [151] e em ligas à base de  $\text{Zr}$  [11]. Em [88], os autores estudaram o efeito das ligas  $\text{FeTi}$  e  $\text{FeTiMn}$  em diferentes proporções (5-40 % em massa) em mistura com o  $\text{Mg}$ . A menor temperatura de absorção e dessorção encontrada foi de 80 e 240 °C, respectivamente, para o compósito  $\text{Mg-40 \%p. FeTiMn}$ . Uma diminuição significativa na energia de ativação para 71 kJ/mol  $\text{H}_2$  foi obtida usando a liga  $\text{Ti-Cr-Mn-V}$  (ccc) em mistura com o  $\text{MgH}_2$  [151].



**Figura 3.12** - Curvas de Termogravimetria (TG) de sistemas de  $\text{MgH}_2$  dopados com  $\text{TiH}_2$ ,  $\text{TiMn}_2$  e  $\text{TiAl}$ . Adaptado de [85].

Várias ligas à base de  $\text{Ti}$  foram testadas para melhorar a cinética de absorção/dessorção de  $\text{H}_2$  pelo  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$  (figura 3.12) [85]. Os autores sugeriram que um composto com  $\text{TiAl}$  reduziu a energia de ativação de dessorção do  $\text{MgH}_2$  para 65,08 kJ/mol de  $\text{H}_2$ , o que o torna um dos catalisadores mais eficientes em termos de redução da energia de ativação. Por outro lado, a adição de  $\text{TiMn}_2$  melhorou a cinética de absorção a temperatura ambiente com uma energia de ativação de 20,59 kJ/mol  $\text{H}_2$ , o que se mostrou bastante atraente.

### 3.4.2 Nanocompósitos à base de $Mg_2FeH_6$ para armazenagem de hidrogênio

O hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  pertence à família  $Mg_xTH_y$  ( $T = Fe, Co, Ni$ ), e apresenta maior capacidade gravimétrica de armazenagem de  $H_2$  em relação ao  $Mg_2NiH_4$  (3,6% p.  $H_2$ ) e o  $Mg_2CoH_5$  (4,5% p.  $H_2$ ). Entretanto, ao contrário do que ocorre para o  $Mg_2Ni$ , os compostos intermetálicos  $Mg_2Fe$  e  $Mg_2Co$  não existem, a não ser combinados com hidrogênio. Os hidretos  $Mg_2FeH_6$  e  $Mg_2CoH_5$  não podem ser facilmente sintetizados como materiais monofásicos utilizando processos convencionais de hidrogenação a partir dos elementos [152]. No entanto, através do processamento por HEBM combinado ou não a uma etapa posterior de sinterização sob atmosfera de  $H_2$ , misturas ricas nestes hidretos complexos podem ser obtidas, desde que as condições de síntese sejam bem controladas [68,69,71,153-156].

Na referência [155], os autores prepararam nanocompósitos ricos em  $Mg_2FeH_6$  e  $Mg_2CoH_5$  a partir de misturas 2Mg-Fe e 2Mg-Co através da HEBM sob argônio ou hidrogênio seguida por sinterização (24h a 250°C, sob 50 bar de  $H_2$ ). A maior proporção de  $Mg_2FeH_6$  (84% em massa), excluindo o óxido formado, foi alcançada na mistura moída sob  $H_2$ . Em outro trabalho [68], os mesmos autores moeram  $MgH_2$  e Fe sob argônio por 60h, sem sinterização subsequente, e produziram um pó com 54% em massa de  $Mg_2FeH_6$ . Os autores observaram maior reversibilidade do que a encontrada nas amostras sinterizadas produzidas em seu trabalho anterior, e atribuíram este comportamento à microestrutura refinada encontrada nas misturas moídas de  $MgH_2$  e Fe.

Em [156], os autores sintetizaram o hidreto  $Mg_2FeH_6$  a partir da mistura 2Mg-Fe por MR sob atmosfera de  $H_2$ , a temperatura ambiente. A maior proporção alcançada foi de 26% em massa de  $Mg_2FeH_6$ , utilizando o tempo de 60h. Segundo os autores, a formação do  $Mg_2FeH_6$  envolve duas etapas: a formação de  $MgH_2$  em tempos curtos de moagem, e a reação de  $MgH_2$  e Fe para formar o  $Mg_2FeH_6$ . Por outro lado, a decomposição do  $Mg_2FeH_6$  ocorre em uma única etapa, resultando em  $H_2$  e uma mistura de Mg e Fe. Posteriormente, os mesmos autores sintetizaram uma menor proporção de  $Mg_2FeH_6$  (15,6% em

massa), moendo uma mistura  $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$  sob hidrogênio por 100h [69]. Foi necessário quase o dobro do tempo para produzir cerca de metade da proporção alcançada na moagem da mistura  $2\text{Mg-Fe}$  sob condições similares. As diferenças observadas foram explicadas com base nas propriedades mecânicas e nas microestruturas iniciais das misturas.

Conforme mencionado anteriormente [71,154], os autores alcançaram um grande controle da síntese de  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  a partir dos seus elementos utilizando a moagem reativa sob atmosfera de  $\text{H}_2$ . As melhores condições de síntese também foram aplicadas a misturas  $2\text{Mg-Co}$  e resultaram na síntese completa de  $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$ . Conforme os padrões de difração por raios-X (DRX) dessas misturas moídas, o tamanho médio de cristalito pela análise de Scherrer foi de 13 nm para o  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  e 16 nm para o  $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$ .

Em outro estudo do mesmo grupo [157], os autores realizaram uma mistura de  $3\text{Mg-Fe}$  em pó por MR sob atmosfera de  $\text{H}_2$  (3 MPa) por 48 h. O material resultante continha principalmente  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , com um tamanho médio de cristalito de 13 nm. A fase  $\beta\text{-MgH}_2$  também foi identificada e a fase  $\alpha\text{-Fe}$  foi mantida a um mínimo, indicando um alto rendimento na síntese do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . Considerando-se a capacidade teórica de hidrogênio da mistura de  $3\text{Mg-Fe}$  (5,8% p.  $\text{H}_2$ ), a capacidade gravimétrica medida após a moagem reativa representa um rendimento de 90% na formação do hidreto complexo.

Além dos estudos mencionados, os avanços em outras formas de síntese ainda não trouxeram melhores resultados práticos. Em outro trabalho [158], os autores estudaram parâmetros da síntese de hidretos por combustão do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  e  $\text{Mg}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ , com e sem pré-moagem. Em [159], foram realizados estudos termodinâmicos e cinéticos bastante exaustivos com o  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , o qual foi processado por moagem mecânica em argônio, seguido de sinterização sob  $\text{H}_2$ . Em [160], os autores usaram a síntese de hidretos por combustão sob um campo magnético para sintetizar o  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . Infelizmente, nenhum desses estudos resultou em um produto cujas propriedades de armazenamento de  $\text{H}_2$  fossem superiores aos materiais sintetizados por MR sob atmosfera de  $\text{H}_2$  [Ref.3, pg.204].

Em um estudo [161] baseado na boa ação catalítica do vanádio sobre as propriedades de armazenamento do Mg/MgH<sub>2</sub>, os autores decidiram adicioná-lo à mistura de 2Mg–Fe pré-moída por MR, a fim de verificar se haveria melhora na taxa de síntese do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> por moagem mecânica reativa controlada (*Controlled Reactive Mechanical Milling* - CRMM). Após uma pré-moagem de cavacos de vanádio por 13 h a mistura de 2Mg-Fe foi submetida a CRMM por 200 h. Ao final, 4,5 g deste pó foram misturados com 0,1 g de pó de V moído ( $\approx$  2,2% em massa) e sujeitos a CRMM por 70 h. O tamanho de cristalito de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> estimado a partir dos padrões de DRX foi de  $\approx$  10 nm. A entalpia de dessorção calculada a partir do DSC da mistura de 2Mg-Fe-V foi menor que a da mistura de 2Mg–Fe moída reativamente, resultando, porém, em um menor rendimento na síntese do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> [161].

Em outro trabalho mais recente [162], os autores estudaram o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> dopado com e sem Ti, e também com ligas (TiMn<sub>2</sub>, TiAl). As misturas foram moídas por 20 h sob 4 MPa H<sub>2</sub>. A seguir, foi conduzido um tratamento térmico a 500 °C por 40 h sob 9 MPa H<sub>2</sub>. Finalmente, todas as amostras foram moídas por 5 horas sob 2 MPa H<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que todos os aditivos têm influência favorável na melhoria da cinética de dessorção de H<sub>2</sub> pelo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, especialmente o TiMn<sub>2</sub>. Além disso, a energia de ativação do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> dopado com TiMn<sub>2</sub>, calculada pela equação de Kissinger, é de 94,87 kJ/mol, a qual é 28 kJ/mol mais baixa que a do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> não dopado. Em um teste da cinética do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> melhorada pela dopagem com TiMn<sub>2</sub>, observou-se que dessorção pode ser mantida no segundo ciclo.

### **3.4.3 Nanocompósitos à base de hidretos MgH<sub>2</sub>-Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> para armazenamento de hidrogênio**

O compósito de hidretos à base de MgH<sub>2</sub>-Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> aparenta propriedades promissoras no armazenamento de hidrogênio. Porém, este deve ser otimizado em sua síntese de maneira a obter-se a melhor cinética na absorção/dessorção de hidrogênio, a maior capacidade de armazenamento, boa estabilidade cíclica e temperaturas baixas nas reações. Para tanto, o conhecimento de seu

comportamento cinético e termodinâmico, bem como o papel das proporções de mistura dos hidretos com ou sem aditivos/catalizadores, a morfologia e os mecanismos atuantes durante as reações com o hidrogênio merecem ser aprofundados.

Em [163], os autores estudaram o efeito da moagem de alta energia nas propriedades de absorção/dessorção de  $H_2$  pelos hidretos  $MgH_2$  e  $Mg_2NiH_4$ . Eles observaram que houve uma significativa diminuição na temperatura de dessorção de  $H_2$  desses hidretos, e que essa diminuição depende dos parâmetros de moagem utilizados (poder e tempo de moagem). Essas mudanças foram atribuídas à inserção de defeitos e à alta atividade superficial produzida nos hidretos moídos. As isotermas de pressão-composição evidenciaram que não houve modificações nas propriedades termodinâmicas dos hidretos após a moagem.

A dessorção de hidrogênio no compósito com 65% em massa de  $MgH_2$  e 35% de  $Mg_2NiH_4$  ocorreu entre 220-240 °C, ou seja, na faixa de temperatura do  $Mg_2NiH_4$ . A quantidade de  $H_2$  dessorvida foi maior que 5% p., comprovando que o  $MgH_2$  participou dessa reação. Os autores atribuem este comportamento ao efeito sinérgico da mistura íntima entre as fases  $MgH_2$  e  $Mg_2NiH_4$ , e pela dessorção do  $Mg_2NiH_4$  que ocorre a uma temperatura mais baixa. Este fato, segundo os autores [163], causa o surgimento de tensões de contração no  $Mg_2NiH_4$  e afetam a estabilidade do  $MgH_2$ , facilitando a dessorção de  $H_2$  por este último. Essas propriedades foram reproduzíveis, mantendo-se por 20 ciclos de absorção/dessorção de  $H_2$ . Este comportamento sinérgico em compósitos também foi observado em misturas de fases  $\gamma$ - $MgH_2$  e  $\beta$ - $MgH_2$  [136], e em mistura de hidretos como o  $MgH_2$ - $Mg_2FeH_6$  [71,72,164-167], embora eles não tenham sido sistematicamente estudados.

Em uma série de artigos [168-170], os autores introduziram a ideia de criar um compósito em que o principal hidreto termicamente estável é misturado, geralmente por moagem, com o segundo constituinte, seja um hidreto ou um composto intermetálico. Este segundo componente reage durante a dessorção do hidreto principal e forma outro composto intermetálico, diminuindo assim a entalpia da reação. Esse conceito é ilustrado esquematicamente na figura 3.13

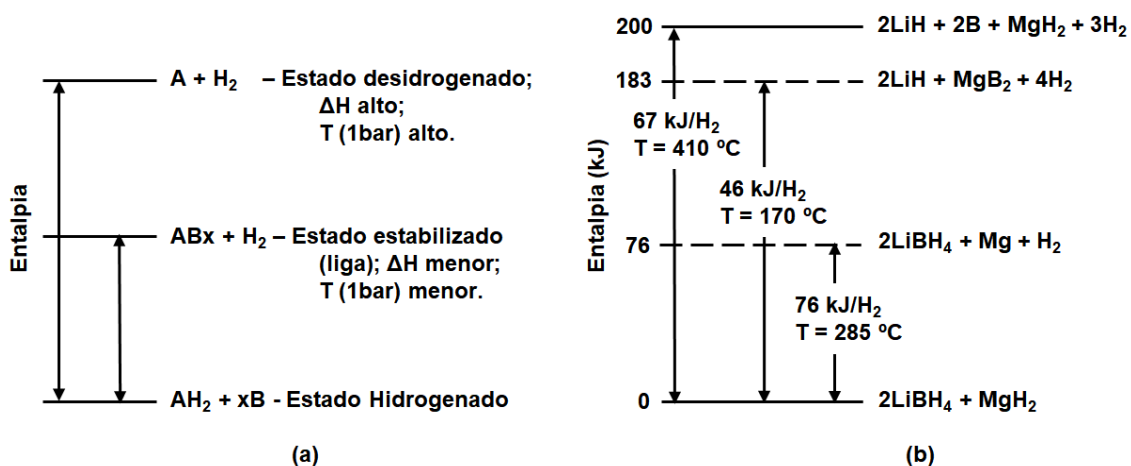


a). Neste caso, isoladamente, o hidreto puro  $AH_2$  sofre desidrogenação para formar  $A + H_2$  com uma entalpia relativamente alta. Consequentemente, a pressão de hidrogênio em equilíbrio a temperatura ambiente será baixa. Alternativamente, a temperatura necessária para uma pressão de equilíbrio de 1 bar será alta. No entanto, se o ambiente químico de  $AH_2$  é alterado pela adição de um segundo componente, B, que forma um composto intermetálico ou outro com A, então a desidrogenação pode prosseguir para  $ABx + H_2$ . Essa reação ocorre com uma entalpia reduzida e, portanto, com um aumento da pressão de  $H_2$  no equilíbrio. Assim, o  $AH_2$  é efetivamente desestabilizado termodinamicamente, mesmo que a ligação do  $AH_2$  não seja alterada. Se o aditivo B não formar um hidreto, a desestabilização ocorre com uma penalidade gravimétrica que depende das massas atômicas relativas de A e B e da estequiometria do composto  $ABx$ . Usar um aditivo que seja ele próprio um hidreto pode minimizar essa penalidade.

Um exemplo de acordo com esse conceito é a desestabilização do  $LiBH_4$  com o  $MgH_2$ , mostrado na figura 3.13 b). Normalmente, a ligação mista iônica/covalente no  $LiBH_4$  é bastante forte, resultando em alta estabilidade termodinâmica do hidreto.

De acordo com o trabalho [170], cálculos de equilíbrio baseados em entalpias, entropias e capacidades térmicas conhecidas predizem um  $\Delta H = 67$  kJ/mol  $H_2$  e  $T = 410$  °C a 1 bar de pressão de  $H_2$  para a desidrogenação, resultando em  $LiH + B + 3/2 H_2$ . No entanto, quando o  $MgH_2$  está presente como agente desestabilizante, a desidrogenação pode prosseguir de acordo com:

$$2LiBH_4 + MgH_2 \leftrightarrow 2LiH + MgB_2 + 4H_2.$$



**Figura 3.13** – Diagramas de entalpia. a) Diagrama de entalpia generalizado ilustrando a desestabilização através da formação de ligas durante a desidrogenação. Incluindo o aditivo formador de liga, B, reduz-se a entalpia para a desidrogenação através da formação de ABx e efetivamente desestabiliza-se o hidreto AH<sub>2</sub>. b) Diagrama de entalpia para a desestabilização de LiBH<sub>4</sub> pelo MgH<sub>2</sub>. A adição de MgH<sub>2</sub> reduz a entalpia para a desidrogenação do LiBH<sub>4</sub> através da formação de MgB<sub>2</sub>. A desidrogenação de MgH<sub>2</sub> sem a decomposição de LiBH<sub>4</sub> é mostrada como um possível passo intermediário. Adaptado de [170].

Vários estudos foram desenvolvidos para sistemas baseados no LiBH<sub>4</sub> e desestabilizados pela composição com o MgH<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, MgS e MgSe [168-170]. Em cada caso, o composto intermetálico desestabilizador formado é o MgB<sub>2</sub>. Foi demonstrada a reversibilidade do sistema LiBH<sub>4</sub> + MgH<sub>2</sub> até 10% p. H<sub>2</sub>, mas ainda em temperaturas de ≈ 350-400 °C. As pressões de equilíbrio coletadas pelos ensaios em PCT (Pressão-Composição-Temperatura) variaram de 4,5 bar a 315 °C até 19 bar a 450 °C. A cinética lenta necessitou de ≈ 100 horas para atingir o equilíbrio. A extrapolação das pressões de equilíbrio desde 315-400 °C até temperaturas mais baixas resultou em uma pressão de 1 bar a 225 °C. Este valor foi significativamente superior a 170 °C, calculado para este sistema. Mesmo com precursores catalíticos de cloreto de metal e nanoestruturação adicional, a cinética também foi lenta para dessorver uma quantidade significativa de H<sub>2</sub> abaixo de 200 °C. Problemas semelhantes foram relatados no

estudo [171] para o sistema baseado em  $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$  e desestabilizados por vários aditivos.

Em trabalhos mais recentes [172,173], formulou-se a hipótese de que, pela elaboração de compósitos de hidretos que possuam altas e baixas temperaturas de dessorção, a temperatura de dessorção do constituinte com alta temperatura pode ser linearmente reduzida com uma fração volumétrica crescente do constituinte de baixa temperatura, de acordo à regra de composição de misturas (*Rule of mixtures* - ROM) [174].

Logo, de acordo com essa hipótese, a mistura do hidreto com alta temperatura de decomposição ( $T_{\text{alta}}$ ) com o hidreto de baixa temperatura de decomposição ( $T_{\text{baixa}}$ ) (metal ou hidreto complexo) reduziria a temperatura de decomposição do hidreto de alta temperatura de acordo com a ROM:

$$T_{\text{dessorção}} = T_{\text{alta}} V_{\text{alta}} + T_{\text{baixa}} V_{\text{baixa}} \quad (3.14),$$

e depois de reorganizar, tem-se:

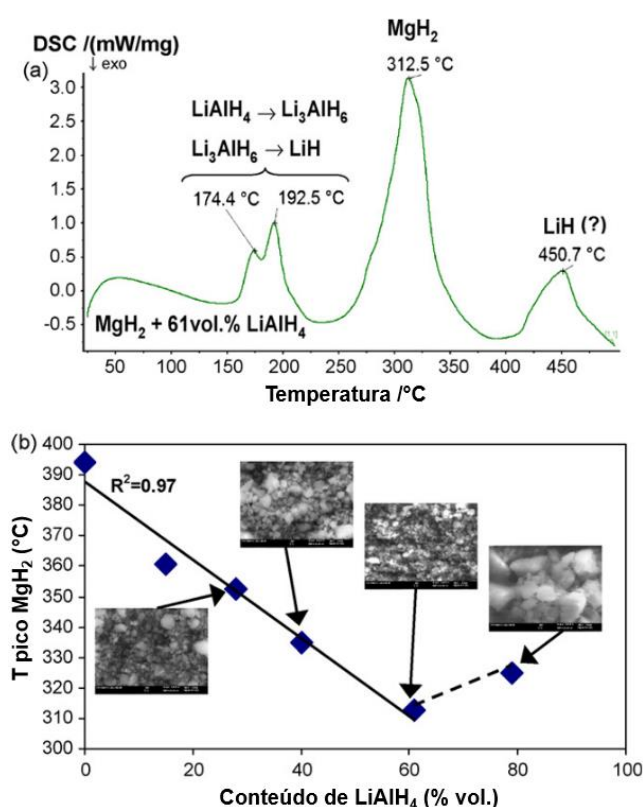
$$T_{\text{dessorção}} = T_{0\text{ alta}} - b V_{\text{baixa}} \quad (3.15),$$

onde  $V_{\text{alta}}$  e  $V_{\text{baixa}}$  são as frações volumétricas de hidretos de alta e baixa temperatura, respectivamente, e  $T_{0\text{ alta}}$  é a temperatura inicial em  $V_{\text{baixa}} = 0$ .

Como a fração volumétrica ( $V$  em %) é diretamente proporcional à fração em massa ( $W$  em %) (equação 3.14), é necessária uma dependência linear da temperatura de decomposição com um declive negativo, i.e.,  $b$  versus o volume ou fração em massa ( $V_{\text{baixa}}$  ou  $W_{\text{baixa}}$ ) de um hidreto constituinte com baixa temperatura de dessorção. Portanto, após a mistura de hidretos de alta e baixa temperatura de dessorção pela moagem de esferas com parâmetros adequados, pode-se esperar nanocompósitos de hidretos intimamente misturados, nos quais a temperatura de dessorção do hidreto com a maior temperatura de dessorção diminua linearmente com o aumento da fração volumétrica de um hidreto constituinte com temperatura de dessorção mais baixa, de acordo com (equação 3.15).

Esta hipótese foi verificada experimentalmente para os seguintes sistemas compostos [173]:  $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 + \text{MgH}_2$ ,  $\text{MgH}_2 + \text{VH}_{0.81}$ ,  $\text{MgH}_2 + \text{LiAlH}_4$  e  $\text{MgH}_2 + \text{NaAlH}_4$ , onde o segundo hidreto em um par tem supostamente uma temperatura

de dessorção muito menor que o primeiro. Os compósitos foram sintetizados por CRMM sob atmosfera de  $H_2$  ou moagem mecânica controlada (*Controlled Mechanical Milling* - CMM) sob atmosfera de argônio, produzindo-se nanocompósitos das fases constituintes e redução substancial do tamanho das partículas. Concluiu-se que os compósitos verificados atendem a hipótese da ROM, exceto o compósito  $MgH_2$ - $NaAlH_4$ , no qual o comportamento conforme a ROM se deteriora devido a uma moagem ineficaz para valores maiores que 20% vol. de V ( $VH_{0.81}$ ) e  $\sim 60\%$  vol. de  $LiAlH_4$  nos sistemas compostos  $MgH_2 + VH_{0.81}$  e  $MgH_2 + LiAlH_4$ , respectivamente.



**Figura 3.14** – Curva de DSC e Temperatura de pico versus. Conteúdo de  $LiAlH_4$  em compósitos de  $MgH_2 + LiAlH_4$ . a) Curva de DSC representativa para o composto  $MgH_2 + 61\%$  vol.  $LiAlH_4$ . b) Temperatura de dessorção do  $MgH_2$  no composto  $MgH_2 + LiAlH_4$  em função do teor de  $LiAlH_4$ . Imagens representativas de microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* – SEM) nas inserções mostram a morfologia de pós dos compósitos (todas com a mesma ampliação). Adaptado de [173].

Como exemplo, a figura 3.14 a) mostra a curva representativa de DSC para a composição  $\text{MgH}_2 + 61\% \text{ vol. LiAlH}_4$ . Neste composto, o  $\text{LiAlH}_4$  decompõe-se em  $\text{LiH}$  e  $\text{Al}$  até  $\approx 220^\circ\text{C}$  em um processo de dois estágios ( $\text{LiAlH}_4 \rightarrow 1/3 \text{Li}_3\text{AlH}_6 + 2/3 \text{Al} + \text{H}_2$  e  $1/3 \text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow \text{LiH} + 1/3 \text{Al} + 1/2 \text{H}_2$  [175,176]), e finalmente o  $\text{LiH}$  decompõe-se em torno de  $450^\circ\text{C}$  para  $\text{Li} + 1/2 \text{H}_2$ . Todas as outras composições no sistema  $\text{MgH}_2 + \text{LiAlH}_4$  exibem curvas DSC quase idênticas. O pico de dessorção de  $\text{H}_2$  para o  $\text{MgH}_2$  está em  $\approx 313^\circ\text{C}$ . Após 20h de moagem, o tamanho médio de grão do  $\text{MgH}_2$  na faixa de composição de  $\approx 30\% \text{ vol. LiAlH}_4$  é  $\approx 13 \text{ nm}$ , mas aumenta para  $\approx 30 \text{ nm}$  para maiores teores de  $\text{LiAlH}_4$ . Aparentemente, com o aumento do conteúdo de  $\text{LiAlH}_4$ , o  $\text{MgH}_2$  está sendo moído de forma menos eficaz. A figura 3.14 b) mostra a ROM para a temperatura de dessorção do  $\text{MgH}_2$  no nanocompósito  $\text{MgH}_2 + \text{LiAlH}_4$ . A ROM é obedecida até cerca de  $60\% \text{ vol. de LiAlH}_4$  com um excelente coeficiente de ajuste,  $R^2 = 0,97$ . No conteúdo mais elevado de  $\text{LiAlH}_4$  no compósito, a ROM se deteriora conforme mencionado, muito provavelmente devido a uma moagem ineficaz e à formação de partículas grandes de compósitos soldadas a frio, conforme pode ser visto nas inserções por microscopia eletrônica de varredura (SEM) na figura 3.14 b).

Aparentemente, em uma análise de fases por DRX [Ref.3, pg.258] há indicação de que uma decomposição quase completa das fases originais de hidretos  $\text{MgH}_2$  e  $\text{LiAlH}_4$  ocorreu durante a análise por DSC. Não se identificaram picos de difração de qualquer composto intermetálico nos padrões de DRX. Portanto, neste caso, a não formação de nenhum composto intermetálico após a decomposição térmica dos compósitos indica que o mecanismo de desestabilização através da formação de uma fase intermetálica proposta nas referências [168-170] parece não se aplicar aqui.

Uma explicação alternativa está baseada na redução da entalpia de formação do  $\text{MgH}_2$  pelas interações elásticas com as fases de hidreto formadas a partir da decomposição de  $\text{LiAlH}_4$ , tal como proposto pelo estudo [177] para o sistema composto de  $\text{Mg-50\% ZrMn}_2$  durante sua absorção/dessorção de  $\text{H}_2$ . Os autores argumentaram que a contração da rede cristalina devido à dessorção do constituinte do compósito que desorve primeiro é transmitida para o segundo,

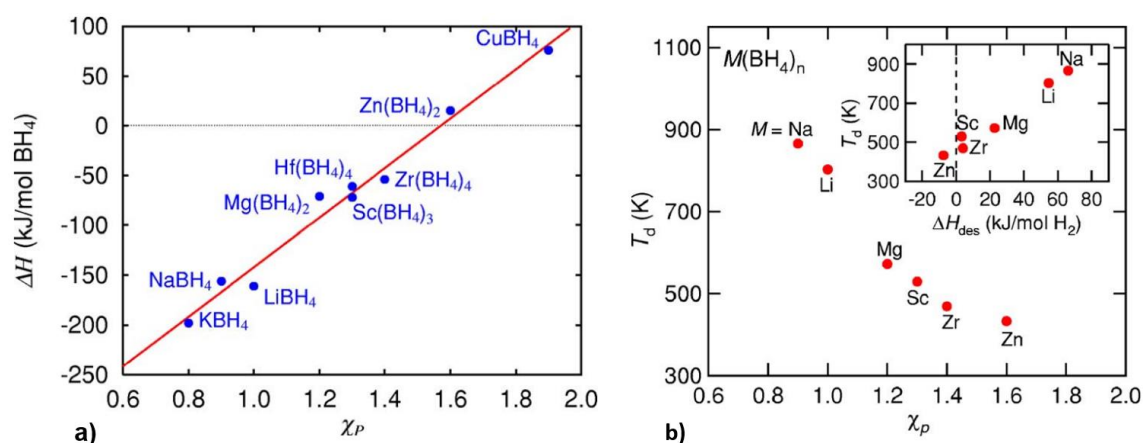
com a maior temperatura de dessorção, através da tensão devido a distorção das áreas de interfaces na estrutura do nanocompósito. Assim, o processamento de nanocompósitos por moagem é tão importante para esse mecanismo devido a mistura íntima que promove. Logo, a contração da rede cristalina também é induzida no segundo constituinte resultando em sua instabilidade. Eventualmente, o H<sub>2</sub> no segundo constituinte é dessorvido cooperativamente, logo que o primeiro esteja sendo dessorvido. No caso relatado em [177], observou-se apenas um único pico de dessorção do compósito, o que foi interpretado como uma dessorção cooperativa. No exemplo dos compósitos de (MgH<sub>2</sub> + LiAlH<sub>4</sub>), citados anteriormente [173], picos separados de decomposição por DSC foram observados para os constituintes LiAlH<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> e MgH<sub>2</sub>. Assim, não está claro se o modelo proposto em [177] também poderia ser aplicado aqui.

Os hidretos com capacidades de hidrogênio com  $\approx 6$  a 7% p. e/ou superiores, geralmente possuem altas temperaturas de dessorção de hidrogênio (decomposição), as quais são proporcionais à sua entalpia de formação [178]. As temperaturas de dessorção compatíveis com o calor residual gerado por uma célula de combustível do tipo PEMFC, deveriam estar na faixa de 60-100 °C [179].

Neste contexto, alguns artigos sobre a estabilidade termodinâmica de borohidretos metálicos M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> (M = Li, Na, K, Cu, Mg, Zn, Sc, Zr, e Hf, n= 1–4) foram publicados [180-184]. Através de cálculos baseados em primeiros princípios, os autores descobriram que existe uma forte correlação linear entre o calor de formação de borohidretos metálicos e as eletronegatividades de Pauling dos cátions,  $X_p$ , como mostrado na figura 3.15 a) [183].

Verificou-se também uma correlação entre as temperaturas de dessorção dos borohidretos metálicos e as eletronegatividades de Pauling de cátions, como mostrado na figura 3.15 b) [180]. Entretanto, deve-se ressaltar que as temperaturas de dessorção mostradas na figura 3.15 b) foram encontradas experimentalmente para os borohidretos metálicos desordenados, sintetizados por ativação mecânica/química (*mechanochemical activation synthesis - MCAS*), e não para os borohidretos metálicos cristalinos.

Assim, a temperatura de dessorção diminui com o aumento da eletronegatividade de Pauling, o que pode ser bom para aplicações no armazenamento de  $H_2$ . Porém, os borohidretos metálicos com eletronegatividade alta (maior do que 1,3) são dessorvidos com a liberação de gás tóxico de borano,  $B_nH_m$  (por exemplo, o  $B_2H_6$ ), o qual pode destruir a membrana da PEMFC, apesar de suas faixas de temperaturas de dessorção serem muito atraentes (aproximadamente  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) [185-187] e compatíveis com as metas do DOE. Assim, tornou-se necessário verificar se a reação de liberação de gases tóxicos de borano pode ser suprimida ou não pelo uso de catalisadores adequados.



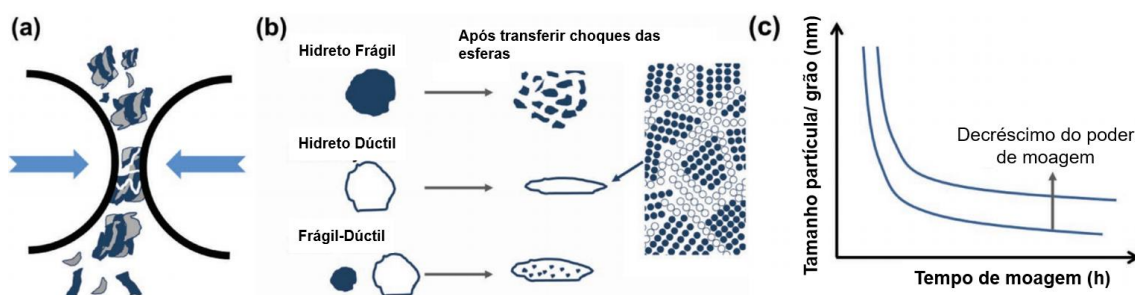
**Figura 3.15** - Relação entre o calor de formação e a Temperatura de dessorção versus Eletronegatividade. a) Relação entre o calor de formação,  $\Delta H$ , do borohidreto de metal (M) em kJ/mol  $BH_4$  e a eletronegatividade de Pauling do cátion,  $\chi_p$  [183]. b) A temperatura de dessorção,  $T_d$ , em função da eletronegatividade de Pauling do cátion,  $\chi_p$ . O inset mostra a correlação entre  $T_d$  e  $\Delta H_{des}$  estimado para a reação de dessorção [180].

### 3.5 Processamento por HEBM de ligas e nanocompósitos para armazenagem de hidrogênio

Diferentes tipos de processamento podem estar associados à utilização de uma moagem de alta energia (HEBM): elaboração mecânica de ligas (MA), moagem mecânica convencional (*Mechanical milling* – MM): cominuição ou

amorfização puramente mecânica, ou moagem reativa (MR): cominuição ou amorfização mecano-química. Esses processos são ativados mecanicamente, ao contrário de muitos processos convencionais que são termicamente ativados. Dependendo das variáveis de processamento, um ou mais dos processos citados podem ocorrer durante uma moagem de alta energia.

O processamento de pós por moagem de alta energia permite uma mistura a nível atômico, acompanhada por intenso trabalho mecânico dos materiais constituintes (figura 3.16). Dessa forma, é possível produzir nanocompósitos ou ligas nanocrystalinas a partir de misturas de pós elementares, compostos ou elementos reativos, ou ainda a partir de pós de ligas [188].



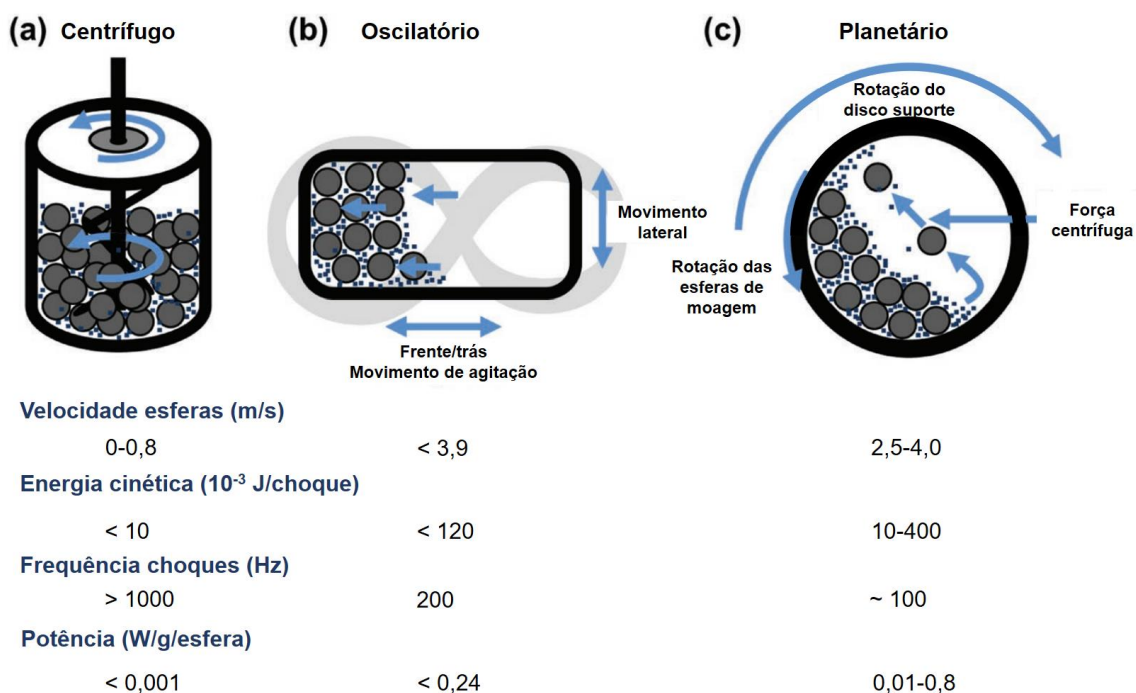
**Figura 3.16** - Princípios do processo de moagem mecânica. a) Partícula fraturada na colisão esfera-pó-esfera; b) características de deformação de materiais/hidretos dúctil e frágil na moagem mecânica; c) evolução do tamanho da partícula/grão para materiais frágeis com o tempo de moagem. Adaptado de [128].

Conforme mencionado anteriormente, uma das rotas de processamento mais investigadas atualmente para a preparação de ligas e nanocompósitos armazenadores de hidrogênio é a MR sob atmosfera de hidrogênio. Este processo consiste numa moagem de alta energia dos elementos ou compostos puros que constituem a liga ou compósito, realizada sob atmosfera de hidrogênio [38,71,72]. Nesta rota ocorre a fragilização das ligas ou compósitos durante a moagem devido à reação com  $H_2$ , facilitando a diminuição do tamanho de partículas durante o processamento e, conseqüentemente, aumentando a área superficial. Além disso, os hidretos metálicos obtidos durante o processamento



por MR geralmente encontram-se em um estado ativado, podendo reagir imediatamente com o  $H_2$ . Há também um aumento da quantidade de material recuperado após a moagem em relação à HEBM realizada sob atmosfera inerte, geralmente sob gás argônio ou hélio.

Os parâmetros controladores dos processos que podem estar associados a uma moagem de alta energia são essencialmente os mesmos. A maioria desses parâmetros está relacionada à eficiência da moagem, isto é, à quantidade de energia transferida pelo impacto e atrito das esferas com o material, por unidade de tempo. Entre estes parâmetros, podem ser destacados (figura 3.17) [188]: o tipo de moinho; velocidade ou frequência de moagem; quantidade, tamanho das esferas e distribuição desses tamanhos; tamanho, forma e dureza das partículas do material; massa de esferas em relação a de material (poder de moagem ou microforjamento); volume preenchido do recipiente; temperatura; tempo de moagem e atmosfera no interior do recipiente.



**Figura 3.17** - Ilustração do ferramental para moagem mecânica. Resumo das condições de moagem para a) moinho centrífugo (atrito); b) moinho oscilatório (SPEX); e c) moinho planetário. Adaptado de [128].

Deste modo, as estratégias potencialmente mais importantes a serem consideradas neste trabalho com o objetivo de melhorar a cinética e reduzir as temperaturas das reações de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> pelos compósitos de hidretos à base de MgH<sub>2</sub> e MgH<sub>2</sub>-Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, serão: i) a nanoestruturação pela HEBM em atmosfera de H<sub>2</sub> (ou MR) [38,71,72] ,ii) o uso de aditivos/catalizadores [37,38,42-66], iii) técnicas de desestabilização de compósitos [168-170], iv) a ROM proposta em [172,173], e v) a avaliação da estabilidade termodinâmica de hidretos metálicos [180-184].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, descrevem-se a metodologia do trabalho, os materiais e o procedimento experimental (processamento e técnicas de caracterização) utilizados neste trabalho de tese.

As figuras 4.1 e 4.2 abaixo mostram um resumo gráfico da metodologia seguida e do procedimento experimental para as etapas deste trabalho de tese, respectivamente, os quais serão detalhados na sequência.

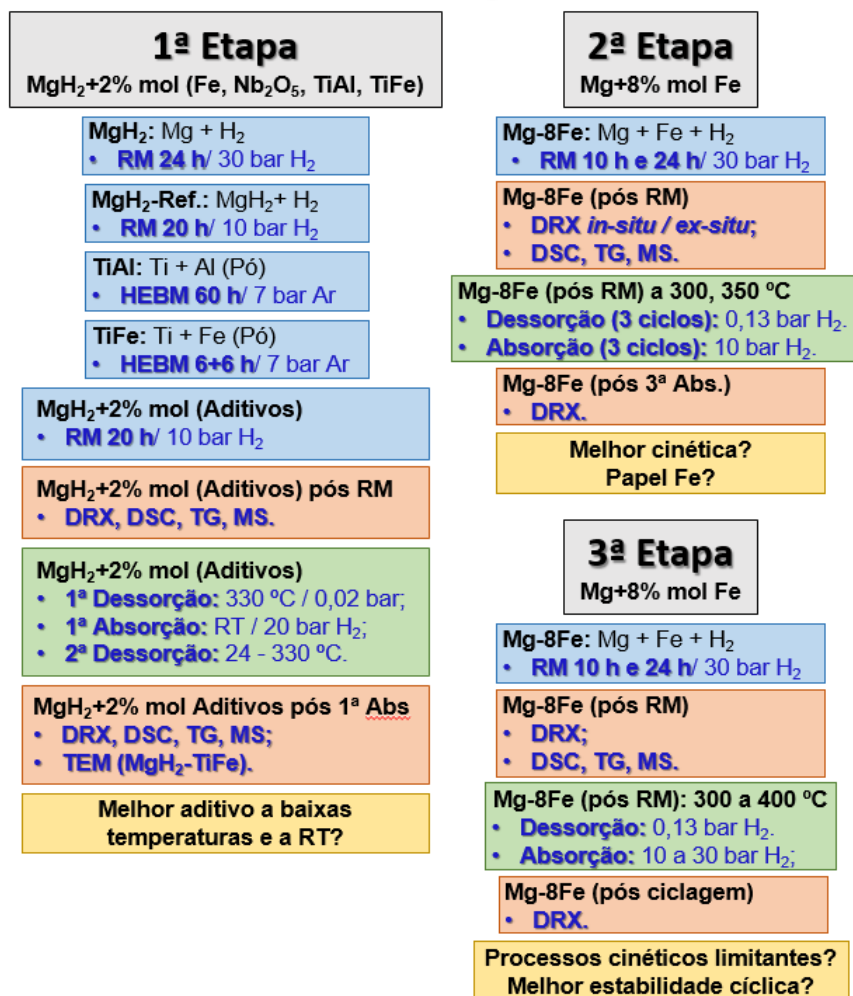
A metodologia do trabalho foi baseada inicialmente na escolha dos materiais metálicos e aditivos mais promissores no armazenamento de hidrogênio em meio sólido. Esta escolha baseou-se no custo, disponibilidade, densidade, potencial catalítico e capacidade máxima de armazenamento de H<sub>2</sub>. Os materiais foram sempre manipulados e armazenados em atmosfera inerte. O processamento dos materiais envolveu a elaboração mecânica de ligas por moagem em moinho de esferas (MA) na preparação das ligas e a moagem reativa em moinho de esferas sob atmosfera de H<sub>2</sub> (*Mecanochemistry* ou *Reactive Milling* - MR) na preparação dos compósitos. A caracterização e as análises dos materiais envolveram o DRX *in-situ* e *ex-situ*, a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a termogravimetria (*Thermogravimetry* - TG), a espectrometria de massas (*Mass Spectrometry* - MS) e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As análises por volumetria foram realizadas em ensaios pelo método de Sieverts. Ao final das análises foram discutidos os resultados e as possíveis conclusões para as perguntas deste trabalho (Fig.4.1).



**Figura 4.1** - Fluxograma resumido da metodologia seguida neste trabalho.

Este trabalho foi desenvolvido em 3 etapas com a finalidade de atingir os objetivos propostos, sendo elas: i) primeira etapa dedicada a investigação dos melhores aditivos/catalizadores eficientes na melhoria da cinética das reações de nanocompósitos de Mg/MgH<sub>2</sub> com o H<sub>2</sub> a baixas temperaturas (item 5.1); ii) segunda etapa focalizando a cinética das reações de H<sub>2</sub> com nanocompósitos a base de Mg/MgH<sub>2</sub>-Fe (item 5.2); iii) terceira etapa visando o estudo dos mecanismos limitantes e o comportamento na ciclagem das reações com o H<sub>2</sub> pelos nanocompósitos a base de Mg/MgH<sub>2</sub>-Fe (item 5.3) (Fig.4.2).

## Procedimento Experimental



**Figura 4.2** - Fluxograma resumido do procedimento experimental para as etapas deste trabalho.

### 4.1 Materiais utilizados

O magnésio em forma de limalha foi usado como material de partida para a MR. As limalhas foram extraídas através do corte por serra de um lingote (99,8% pureza) fornecido pela RIMA Industrial S/A. O pó de Fe (# 22/ pureza 99,998%) foi fornecido pela Höganäs. O pó de Ti (Puratronic # 325/ pureza 99,5%) e de Al (Puratronic # 40-325/ pureza 99,8%) foram fornecidos pela Alfa Aesar. O pó de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (# 325/ pureza 98,5%) foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM).

As seguintes misturas foram preparadas por MR para a primeira etapa (item 5.1) deste trabalho:  $\text{MgH}_2$ -2% mol X (X = Fe,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , TiAl e TiFe). Por uma questão de simplicidade e fácil identificação, o  $\text{MgH}_2$  moído como referência e as misturas serão denominados como:  $\text{MgH}_2$ -Ref,  $\text{MgH}_2$ -Fe,  $\text{MgH}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgH}_2$ -TiAl e  $\text{MgH}_2$ -TiFe, respectivamente.

Na segunda (item 5.2) e terceira etapa (item 5.3) deste trabalho o Mg foi misturado com 8% mol de Fe (16,7% p.) e processado por MR durante 10 horas e 24 horas. Para facilidade na identificação, estas amostras serão denominadas como  $\text{Mg}_8\text{Fe}$ -RM10h e  $\text{Mg}_8\text{Fe}$ -RM24h, respectivamente.

Os gases argônio e hidrogênio de grau de pureza analítico (5.0) foram usados para a manipulação de materiais e durante a MR, respectivamente. O primeiro dígito da classificação de grau de pureza indica o "número de noves". Assim, 3.0 = 99,9% de pureza. O segundo dígito é o número a seguir aos últimos nove. Por exemplo, o hélio com 4.6 tem um nível de pureza mínima garantida de 99,996% [189]. Os materiais em pó foram manuseados antes e após processamento, e mantidos em uma câmara com atmosfera controlada MBraun/ LabMaster 130 em uma atmosfera inerte de argônio com baixo teor de umidade e oxigênio ( $\text{H}_2\text{O} < 0,1$  ppm,  $\text{O}_2 < 0,1$  ppm).

## 4.2 Técnicas de Processamento

As seguintes técnicas de processamento foram utilizadas na preparação das amostras propostas para este trabalho: - elaboração mecânica por moagem em moinho oscilatório de alta energia (tipo SPEX) sob atmosfera de gás inerte (Ar); - elaboração mecânica por moagem em moinho planetário sob atmosfera de gás inerte (Ar); - moagem reativa em moinho planetário sob atmosfera de  $\text{H}_2$ . Os detalhes destas técnicas de processamento são descritos a seguir.

### 4.2.1 Elaboração mecânica de Liga TiAl

A liga TiAl equiatômica foi processada por meio da MA em atmosfera de Ar a 6-7 bar. Um moinho oscilatório de alta energia SPEX/ Mixer Mill 8000M com

resfriamento forçado a ar e localizado no LHM/DEMa/UFSCar, foi usado na MA, juntamente com uma cuba de aço inoxidável ferrítico AISI 450 (1% C, 13% Cr) endurecido a 500 HB (57,2 mm de diâmetro x 76,2 mm de altura) com 25 ml (carga de mistura aproximada) e esferas de aço ao cromo AISI 52100 (46 com 4,8 mm de diâmetro). Os elementos (2g no total) foram moídos durante 60 h no total (30 min de moagem/ 30 min de pausa) utilizando-se uma relação entre massa das esferas por massa do pó (BPR) de 10:1. A aderência do material processado a cuba de moagem e as esferas foi mínima.

#### **4.2.2 Elaboração mecânica de Liga TiFe**

A liga equiatômica TiFe foi processada por meio da MA em atmosfera de Ar a 6-7 bar, no moinho planetário de alta energia Fritsch/ Pulverisette 6 localizado no LHM/DEMa/UFSCar. Uma cuba de aço inoxidável ferrítico AISI 450 (1% C, 13% Cr) endurecido a 500 HB com 160 ml (volume interno) foi usada na MA, juntamente com esferas de aço ao cromo AISI 52100 (15 com 8 mm de diâmetro e 10 com 10 mm de diâmetro).

Os elementos foram moídos em duas etapas de 6 h cada. Ambas as etapas envolveram 1,8 g (massa total) cada, 1 h de moagem/ 1 min de pausa, BPR de 40:1 e 600 rpm. O ácido esteárico em 1,5% p. total foi usado como agente de controle para evitar aderência do material a cuba e as esferas. A MA em duas etapas foi utilizada com base no rendimento de 120% p. viabilizado por outro trabalho do grupo de pesquisas do LHM/UFSCar [190] devido a aderência quase inevitável da mistura do Ti-Fe junto as paredes internas da cuba de moagem e as esferas.

#### **4.2.3 Moagem reativa do MgH<sub>2</sub> e aditivos**

O mesmo moinho planetário de alta energia Fritsch/ Pulverisette 6 mencionado anteriormente foi usado para o processamento por MR das limalhas de Mg e das misturas. Uma cuba de aço inoxidável ferrítico AISI 450 (1% C, 13% Cr) endurecido a 500 HB com 160 ml (volume interno) e esferas de aço ao cromo

AISI 52100 (15 com 8 mm de diâmetro e 10 com 10 mm de diâmetro) foram usados na MR. Após o enchimento da cuba foi feito o preparo do material com atmosfera de Ar (3 ciclos de limpeza antes da MR) ou elaboração mecânica (MA), e H<sub>2</sub> (antes da MR).

A BPR e a velocidade de rotação foram fixadas em 40:1 e 600 rpm, respectivamente. A direção de rotação foi alternada a cada 1 h de moagem com um intervalo de pausa de 1 min. As limalhas de Mg (1,8 g no total) foram moídas a uma pressão de 30 bar H<sub>2</sub> durante 24 horas para produzir o MgH<sub>2</sub>, o qual foi utilizado em seguida para produzir o MgH<sub>2</sub>-Ref (tomado como referência) e as misturas. O MgH<sub>2</sub>-Ref e as misturas de MgH<sub>2</sub>-2% mol X ( $\approx 0,72$  g total de cada amostra) foram processadas por MR durante 20 h (30 min de moagem/ 30 min de pausa), BPR de 100:1, 400 rpm e 10 bar H<sub>2</sub>, consolidando a obtenção das amostras para a primeira etapa deste trabalho (item 5.1).

#### **4.2.4 Moagem reativa do Mg e Fe**

Para a segunda (item 5.2) e terceira etapa (item 5.3) deste trabalho, o mesmo moinho planetário de alta energia Fritsch/ Pulverisette 6 e a cuba de moagem em aço inoxidável ferrítico com 160 ml (volume interno) mencionados anteriormente foram usados para o processamento por MR das limalhas de Mg em mistura com 8% mol de Fe. Esferas de aço ao cromo AISI 52100 (15 com 8 mm de diâmetro e 10 com 10 mm de diâmetro) foram usadas na MR. Após o enchimento da cuba foi feito o mesmo preparo do material com atmosfera de Ar (3 ciclos de limpeza antes da MR) e H<sub>2</sub> (antes da MR).

A BPR e a velocidade de rotação foram fixadas em 40:1 e 600 rpm, respectivamente. A direção de rotação foi alternada a cada 1 h de moagem com um intervalo de pausa de 1 min. As limalhas de Mg e Fe em pó (1,8 g no total) foram moídas a uma pressão de 30 bar H<sub>2</sub> durante 10 horas e 24 horas para produzir os nanocompósitos Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h e Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h, respectivamente.



### 4.3 Técnicas de Caracterização

As técnicas utilizadas para caracterização dos materiais recebidos e processados neste trabalho foram o DRX *in-situ* por radiação síncrotron, o DRX *ex-situ* (laboratorial), o DSC, TG, MS, TEM e volumetria pelo método de Sieverts, as quais são detalhadas a seguir.

#### 4.3.1 Difração de raios-X *in-situ* por radiação síncrotron (DRX *in-situ*)

O DRX *in-situ* de amostras em pó moído utilizando radiação síncrotron foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, SP, Brasil na linha de feixe XRD1, com um fluxo de fótons na faixa espectral de 5,5-14 keV. O comprimento de onda de raios-X selecionado foi de 0,1033041 nm ( $\approx$  12 keV) e a coleta de dados foi realizada por um conjunto de detectores lineares Mythen24K/ Dectris.

As duas amostras moídas (Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h e Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h) foram mantidas e manipuladas em uma câmara com atmosfera controlada sob Ar com baixo teor de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O antes das medições do DRX *in-situ*. As amostras foram encapsuladas em um tubo capilar de quartzo de 2 mm de diâmetro, conforme descrito na referência [191]. As medições foram realizadas sob um fluxo constante de hélio (1-2 bar) para manter uma atmosfera inerte e remover os gases liberados das amostras. Um espectrômetro de massa quadrupolo (MS) foi acoplado ao sistema para detectar o gás H<sub>2</sub>.

As medições foram feitas em uma faixa de temperatura de 50 °C a 550 °C. Os padrões de DRX foram coletados durante 3 minutos em cada nível de temperatura estável. O aquecimento foi realizado acoplando-se um soprador de ar quente devidamente calibrado (GSB1300/ FMB Oxford) posicionado e focado na amostra a cerca de 5 mm do capilar. As análises quantitativas das fases foram realizadas pelo método do refinamento de Rietveld utilizando-se os códigos CIF (*Crystallographic Information File*) do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) da *International Union of Crystallography* (IUCr).

#### 4.3.2 Difração de raios-X em laboratório (DRX *ex-situ*)

A caracterização por difração de raios-X (DRX) em laboratório foi utilizada para verificar as fases formadas durante as etapas de processamento das amostras e permitiu estimar os tamanhos médios dos cristalitos pelo método de Scherrer [192]. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Bruker/D8-Advance ECO localizado no LCE/DEMa/UFSCar, equipado com cátodo de Cu e operando a 40 kV e 25 mA. A identificação das fases presentes foi realizada utilizando o CIF (*Crystallographic Information File*) do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) da *International Union of Crystallography* (IUCr).

#### 4.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TG) e espectrometria de massas (MS)

A determinação das propriedades de armazenamento de H<sub>2</sub> foi realizada por calorimetria, termogravimetria, espectrometria de massas e análise volumétrica. Um calorímetro STA-449/ Júpiter acoplado ao espectrômetro de massas quadrupolo QMS-403C/ Aeolos (Netzsch GmbH) localizado no LHM/DEMa/UFSCar foi usado para análise simultânea por calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TG) e espectrometria de massas (MS). As amostras foram aquecidas a taxas constantes de 5, 10, 20, 40 °C/min sob fluxo de Ar desde a TA até 500 °C. Cerca de 10-15 mg de cada amostra foram colocados em cadinhos com tampa, ambos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As análises por DSC foram utilizadas para caracterizar as transformações de fases e as temperaturas de início e pico de dessorção de H<sub>2</sub>. A análise por DSC medida em diferentes taxas de aquecimento permitiu uma estimativa da energia de ativação aparente (E<sub>a</sub>) na decomposição das amostras conforme o método de Kissinger [193]. Por meio da análise de TG, obtida durante a análise por DSC, foi possível observar a perda de massa de H<sub>2</sub> em cada amostra. Os gases liberados das amostras durante o aquecimento foram monitorados pela análise por MS.

#### 4.3.4 Medidas de cinética de absorção/dessorção de hidrogênio

As medidas de cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> foram realizadas na primeira (item 5.1) e terceira etapa deste trabalho (item 5.3) (somente ciclagem das amostras Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h) em um equipamento volumétrico do tipo Sieverts (Setaram/ PCT-Pro) localizado no LHM/DEMa/UFSCar. Para a segunda (item 5.2) e terceira etapa (item 5.3) deste trabalho foi utilizado um equipamento volumétrico do tipo Sieverts produzido internamente e localizado no LHM/DEMa/UFSCar.

As medições da primeira etapa do trabalho (item 5.1) para as amostras MgH<sub>2</sub>-Ref e misturas de MgH<sub>2</sub> com 2% mol de aditivos foram coletadas em ensaios isotérmicos a 330 °C/ 0,02 bar (primeira dessorção) em linha pré-evacuada e as absorções (1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> etapas) a 24 °C (TA), 100 °C, 180 °C, 330 °C/ 20 bar H<sub>2</sub>, respectivamente.

As medições da segunda etapa deste trabalho (item 5.2) para as amostras Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h e Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h foram realizadas em ensaios isotérmicos a 300 °C e 350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub> (absorção) e 300 °C e 350 °C/ 0,13 bar H<sub>2</sub> (dessorção em linha pré-evacuada).

Na terceira etapa do trabalho (item 5.3) para as amostras Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h e Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h foram realizadas medições em ensaios isotérmicos a 330 °C/ 10 bar H<sub>2</sub> (absorção) e 330 °C/ 0,13 bar H<sub>2</sub> (dessorção em linha pré-evacuada). A ciclagem da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h foi realizada a 350 °C/ 15 bar H<sub>2</sub> (absorção) e 350 °C/ 0,02 bar H<sub>2</sub> (dessorção em linha pré-evacuada) por 23 ciclos; e a 400 °C/ 30 bar H<sub>2</sub> (absorção) e 400 °C/ 0,02 bar H<sub>2</sub> (dessorção em linha pré-evacuada) por 25 ciclos.

As massas das amostras para as análises volumétricas foram de ≈ 200-300 mg no equipamento Setaram e ≈ 150 mg no equipamento produzido internamente no LHM/DEMa/UFSCar.

Os estudos sobre os mecanismos limitantes da cinética de absorção e dessorção de H<sub>2</sub> foram realizados na terceira etapa deste trabalho (item 5.3). Vários métodos são sugeridos [194-198]. O método escolhido para este trabalho foi baseado no melhor ajuste de curvas isotérmicas que representam a cinética

de absorção e dessorção de  $H_2$ , medidas em equipamento de análise volumétrica do tipo Sieverts [194,196].

Esta análise foi executada para as amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h a 330 °C e a 350 °C. Uma análise adicional a 300 °C foi iniciada, porém, a interpretação dos resultados foi bastante duvidosa e, portanto, foi descartada.

A sequência de passos para se proceder a este tipo de análise é descrita resumidamente abaixo:

i) Primeiro deve-se acessar as porcentagens em massa de  $H_2$  versus tempo nos cálculos das reações de cinética de absorção e dessorção e normalizar os valores calculados em frações de  $H_2$  com base no valor máximo alcançado para cada reação.

ii) Em seguida, selecionar a maior quantidade de funções integrais  $g(\alpha)$  para as transformações em estado sólido propostas para este tipo de reação (tabela 4.1) e então, calcular e plotar em gráficos os valores para cada função com base na fração transformada normalizada e no tempo decorrido. O compromisso é abranger o maior intervalo possível de transformação, embora não haja unanimidade sobre este ponto. Neste trabalho, arbitrou-se um intervalo entre 0,10 a 0,90 para as frações normalizadas. Vide referência [195], capítulo 3, item 4.

iii) Após plotar as diversas funções  $g(\alpha)$  versus tempo, recorre-se a plotagem de retas por regressão linear para cada função. As funções que resultarem em um traçado linear, serão preliminarmente escolhidas como possíveis candidatas a função que representa o mecanismo limitante da reação em estudo. Os critérios estatísticos para medir a linearidade no intervalo definido incluem: o coeficiente de correlação (r-Pearson), que mede o grau da correlação linear entre duas variáveis quantitativas (é um índice adimensional com valores situados ente -1,0 e 1,0 inclusive, que reflete a intensidade de uma relação linear entre dois conjuntos de dados), o erro padrão no coeficiente angular ou inclinação da linha de regressão ( $S_b$ ) e o erro padrão da estimativa de  $g(\alpha)$  por tempo ( $S_{xy}$ ), usado para quantificar o desvio de um conjunto de pontos experimentais da linha de regressão calculada. Porém, o uso de  $S_b$  deve ser preferido porque seu valor é dependente do intervalo de tempo usado na análise,

ou seja, quanto mais representativo é o intervalo da reação analisada, menor o erro estatístico [195].

iv) Uma vez que um ajuste satisfatório tenha sido obtido, identificando-se a equação  $g(\alpha)$  por tempo mais aplicável, pode-se traçar o gráfico de  $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$  versus  $\ln(t)$ , o qual é o método mais direto para a determinação do valor de  $n$  (expoente das equações de Johnson-Mehl-Avrami-Erofeyev-Kholmogorov/JMAEK) [195].

A equação JMAEK segue o modelo de reação gás-sólido baseado na nucleação e crescimento das transformações em metais e ligas, e é representada por (4.1) [167,199]:

$$\alpha = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad 4.1,$$

e alternativamente por (4.2) [194]:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = k \cdot t \quad 4.2,$$

onde  $(\alpha)$  é a fração transformada normalizada,  $(n)$  é o expoente de Avrami, dependente do mecanismo de controle dominante na reação (limitante) e da dimensionalidade do crescimento,  $(k)$  é uma constante de taxa e  $(t)$  o tempo de reação.

O modelo JMAEK se baseia em um método semi-empírico, o qual pode descrever bem a hidrogenação e a desidrogenação através do modo de nucleação-crescimento-interferência mútua, considerando certos modos de nucleação (saturação local e linear contínua), de crescimento (controlado por interface e por difusão) e de interferência mútua (núcleos dispersos aleatoriamente com crescimento isotrópico) [198].

Considerando-se  $n = a + b \cdot c$ , onde  $a$  ( $a \geq 0$ ) está relacionado à taxa de nucleação ( $a = 0$  para nucleação instantânea;  $0 < a < 1$  para taxa de nucleação decrescente;  $a = 1$  para taxa de nucleação constante;  $a > 1$  para aumento na taxa de nucleação),  $b$  está relacionado com a dimensionalidade do crescimento ( $b = 1$  para crescimento unidimensional,  $2$  para crescimento bidimensional e  $3$  para crescimento tridimensional) e  $c$  indica o crescimento controlado por difusão ( $c = 0,5$ ) ou controlado por interface ( $c = 1$ ) [200].

Foi demonstrado que o método JMAEK não só se aplica as equações de Avrami-Erofeev onde (n) são inteiros = 1, 2 ou 3, mas também a valores não inteiros (por exemplo, em decomposição controlada por difusão, n está tipicamente entre 0,57 e 0,62) [194,201]. Um valor de n = 0,82 foi encontrado para a decomposição do BaCO<sub>3</sub> [201]. Os autores sugeriram que a decomposição neste caso pode ser controlada, pelo menos em parte, por fenômenos de transferência de calor, conforme proposto por [202].

A equação (4.2) pode ser reescrita da seguinte forma (4.3) [203]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \cdot \ln k + n \cdot \ln t \quad (4.3).$$

Assim, (n) pode ser obtido através do valor da inclinação da reta plotada.

**Tabela 4.1** – Modelos cinéticos de funções para transformações em estado sólido. Adaptada de [204].

Mod.	Descrição do Modelo	Forma diferencial $f(\alpha) = 1/k \, d\alpha/dt$	Forma integral $g(\alpha) = k \cdot t$
Nucleação e crescimento			
P2	Lei potencial	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P3	Lei potencial	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P4	Lei potencial	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
A2	Avrami-Erofeev	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	Avrami-Erofeev	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4	Avrami-Erofeev	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
B1	Prout-Tompkins	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + c^a$
Geométrico por contração			
R2	Contração de área	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
R3	Contração de volume	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
Difusão			
D1	1 Dimensão	$1/(2\alpha)$	$\alpha^2$
D2	2 Dimensões	$- [1/\ln(1-\alpha)]$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
D3	3 Dimensões	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
D4	Ginstling-Brounshtein	$3/[2((1-\alpha)^{-1/3}-1)]$	$1 - (2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$
Ordem da reação			
F0/R1	Ordem-zero	1	$\alpha$
F1	Primeira ordem	$(1-\alpha)$	$- \ln(1-\alpha)$
F2	Segunda ordem	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)] - 1$
F3	Terceira ordem	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2} - 1]$

Nota: <sup>a</sup> Constante de integração; Mod. = Símbolo do modelo.

v) Em seguida, considerando-se  $g(\alpha) = k.t$ , pode-se plotar  $g(\alpha)$  versus  $t$  e traçar a regressão linear para obter-se o valor de  $k$  na temperatura registrada, através da inclinação da reta [195]. Os valores da constante  $k$  trazem uma medida da fração transformada por tempo (velocidade da reação).

vi) É importante plotar  $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$  versus  $t$  para confirmar que o modelo previsto anteriormente produza um gráfico linear com o melhor ajuste estatístico.

#### 4.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi realizada em um microscópio FEI/TECNAI G2 F20 HRTEM localizado no LCE/DEMa/UFSCar, operando a 200 kV. As amostras moídas foram preparadas despejando-se uma dispersão dos pós em etanol sobre grades de cobre recobertas com um filme fino de carbono amorfo.

O objetivo principal desta análise foi identificar as fases, morfologia e homogeneidade das amostras de  $MgH_2$ -TiFe após a MR e após a primeira absorção a TA. Imagens no modo de campo claro (*Bright Field* - BF) e campo escuro (*Dark Field* - DF) foram obtidas para discernir as características básicas das amostras. As áreas selecionadas para os padrões de difração de elétrons (*Selected area for electron diffraction* - SAED) foram tomadas a 990 mm (distância focal da câmera), o que gerou padrões em anéis para as fases presentes. Para a identificação das fases foi utilizado o *Crystallographic Information File* (CIF) do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) da *International Union of Crystallography* (IUCr). Os mapeamentos químicos elementares foram gerados pela análise de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (*Energy dispersive X-ray spectroscopy* - EDS), a partir da varredura de imagens espectrais da microscopia eletrônica de transmissão no modo de microscopia eletrônica de transmissão e varredura (*Scanning Transmission Electron Microscopy* - STEM).

Foram geradas também imagens em TEM no modo STEM pelo campo escuro anular de alto ângulo (*High-angle annular dark-field imaging* – HAADF). Esta técnica é altamente sensível a variações no número atômico ( $Z$ ) de átomos

na amostra (imagens de contraste Z). Elementos com Z mais alto, espalham elétrons em ângulos mais elevados devido a maiores interações eletrostáticas entre o núcleo e o feixe de elétrons. Assim, um sinal maior dos átomos com um Z mais elevado faz com que apareçam mais brilhantes na imagem resultante [205].



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Nanocompósitos à base de $\text{MgH}_2$ -2% mol X (X = Fe, $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , TiAl, TiFe) processados por MR

Nesta seção, são apresentados os resultados alcançados no estudo da ação de aditivos na absorção de  $\text{H}_2$  pelo Mg a baixas temperaturas, principalmente a TA, considerando-se uma baixa fração de aditivos à base de metais já reconhecidos na melhoria da cinética das reações de absorção/dessorção de  $\text{H}_2$  sob temperaturas mais altas. Buscou-se identificar qual aditivo teria a maior eficiência na conversão de Mg em  $\text{MgH}_2$  a baixas temperaturas e as prováveis razões para tal fato. Evidenciou-se que o TiFe em adição ao Mg/ $\text{MgH}_2$  teve o melhor desempenho a baixas temperaturas na absorção/dessorção de  $\text{H}_2$ , explicado pela ação catalítica do TiFe e pela atração do hidrogênio pelas interfaces de alta energia entre fases, contribuindo assim para baixar tais energias.

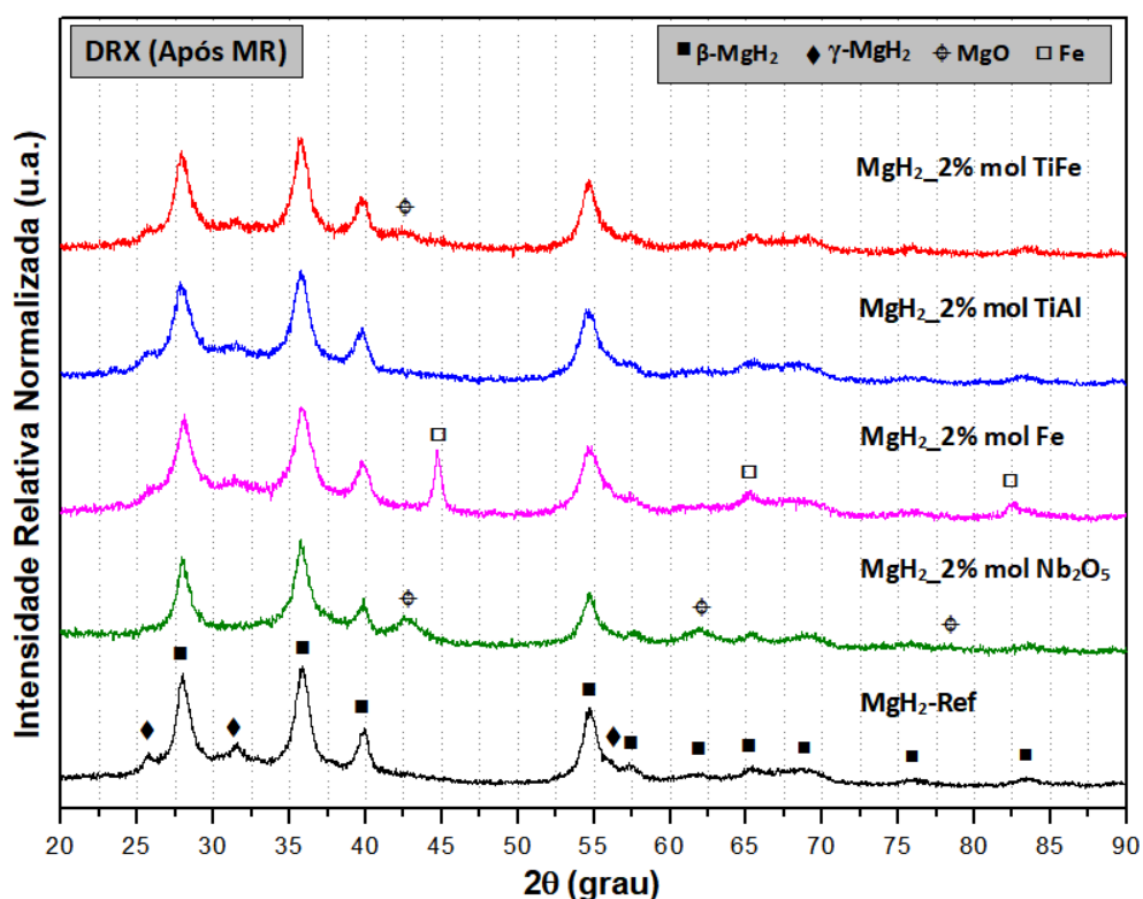
A figura 5.1.1 apresenta os padrões de DRX para o  $\text{MgH}_2$ -Ref e as misturas de  $\text{MgH}_2$ -2% mol X (X =  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Fe, TiAl e TiFe) após a MR.

A identificação das fases em todos os DRX realizados neste item 5.1 foi baseada nos seguintes códigos CIF:  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  (n° 638287),  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  (n° 181727),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (n° 71317), Fe (n° 64999), Ti (n° 191187), TiAl (n° 107981), TiFe (n° 189111), MgO (n° 162607),  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (n° 248960) e Mg (n° 181728).

Foi possível identificar que os picos principais da fase  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  apresentaram formato alargado em  $\text{MgH}_2$ -Ref e nas misturas de  $\text{MgH}_2$ -2% mol X, sugerindo tamanhos nanométricos de cristalitos, os quais foram estimados pelo método de Scherrer [192] entre 6-7 nm para todas as amostras, exceto para a mistura de  $\text{MgH}_2$ -Fe, que foi de  $\approx 11$  nm (Fig. 5.1.1).

A fase  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  (Fig. 5.1.1) apareceu em frações relativamente altas em  $\text{MgH}_2$ -Ref e nas misturas  $\text{MgH}_2$ -2% mol X, exceto para o  $\text{MgH}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , no qual uma fração baixa da fase  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  foi formada. A presença desta fase metaestável foi relatada inicialmente pela referência [136] e foi justificada pelas altas pressões desenvolvidas durante a MR de alta energia.

A fase MgO (Fig. 5.1.1) pode ser identificada em uma fração baixa na mistura MgH<sub>2</sub>-TiFe. Por sua vez, a mistura MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou alta fração desse óxido, o qual parece se formar durante a MR. Foi proposto em outros estudos [80,206] que o MgH<sub>2</sub> reage com o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para formar MgO, NbH<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Após a dessorção, os autores identificaram Mg, Nb e MgO, e em uma nova hidrogenação foi encontrado MgH<sub>2</sub> e NbH. Os autores apontaram ainda que o NbH<sub>2</sub>/Nb foram os catalisadores essenciais para reduzir a temperatura e melhorar a reação de dessorção de H<sub>2</sub>, seguindo o modelo “Nb-gateway” em que o Nb facilita o fluxo de hidrogênio através do MgH<sub>2</sub>.



**Figura 5.1.1** - Padrões de DRX para o MgH<sub>2</sub>-Ref e as misturas MgH<sub>2</sub>-2% mol X (X = Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe, TiAl e TiFe) após a MR.

O Fe (Fig. 5.1.1) pode ser facilmente identificado no padrão de DRX para a mistura de MgH<sub>2</sub>-Fe. No entanto, o TiAl, TiFe e outros possíveis subprodutos resultantes do processo de MR não puderam ser identificados em seus

respectivos padrões de DRX. É provável que seja devido às limitações do DRX na detecção de aditivos misturados em baixas frações e/ou devido a tamanhos nanométricos baixos desenvolvidos durante a MR [188].

A figura 5.1.2 mostra os gráficos de DSC, TG e MS para o  $\text{MgH}_2$ -Ref e as misturas de  $\text{MgH}_2$ -2% mol X (X =  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Fe, TiAl e TiFe) após a MR.

Conforme mostrado nos gráficos de DRX anteriores (Fig. 5.1.1), a fase  $\gamma$  -  $\text{MgH}_2$  estava presente em altas frações no  $\text{MgH}_2$ -Ref e em todas as misturas de  $\text{MgH}_2$ , exceto no  $\text{MgH}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A fase  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  tem importante influência na decomposição da fase  $\beta$ - $\text{MgH}_2$ . De acordo com [136] a fase  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  é a primeira que se decompõe, gerando deformações elásticas na mistura devido ao decréscimo de volume causado pela saída do hidrogênio. Se as fases  $\gamma$  e  $\beta$  estiverem intimamente misturadas, essas deformações podem desestabilizar a fração do hidreto  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  que está em contato com a fase  $\gamma$ , diminuindo assim a temperatura de dessorção. Essa sinergia entre duas fases também foi observada na mistura de  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  e  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  [163]. Também é argumentado que a fase  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  se decompõe rapidamente e, então, a fase  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  pode se tornar muito estável e persistir em pequenas quantidades, mesmo em temperaturas de dessorção mais altas [136]. É importante ressaltar que a fase  $\gamma$ - $\text{MgH}_2$  é metaestável e uma vez decomposta não é reversível.

Quando comparada ao  $\text{MgH}_2$ -Ref, a mistura  $\text{MgH}_2$ -Fe mostrou a menor temperatura inicial de decomposição apresentando uma curva com um único pico, seguida pelo  $\text{MgH}_2$ -TiFe e  $\text{MgH}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Fig. 5.1.2 a) e tabela 5.1.1). O Fe em mistura com  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$  é considerado um catalisador eficiente na redução das temperaturas de absorção/dessorção de  $\text{H}_2$  [43,140].

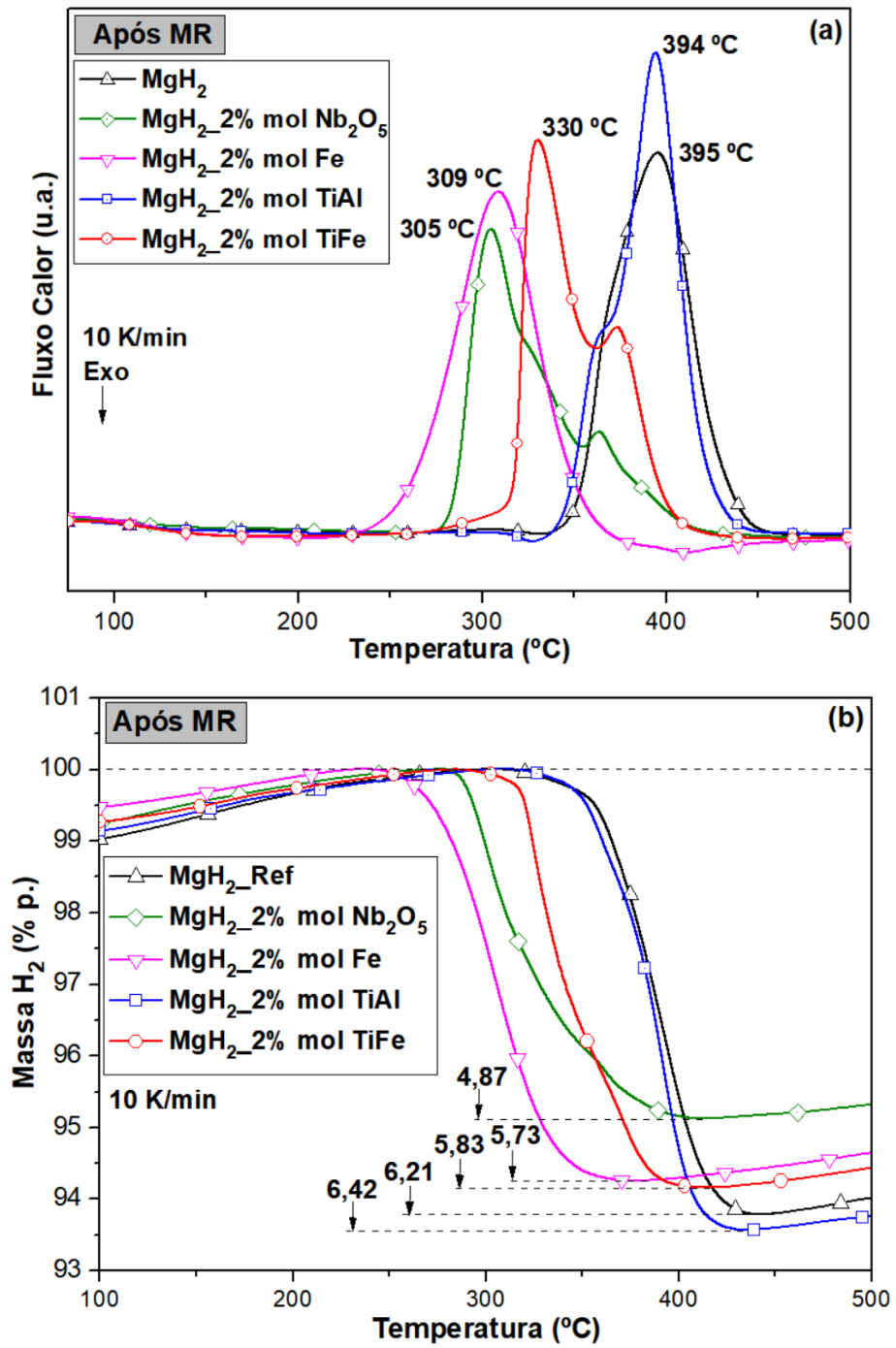
A mistura  $\text{MgH}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  também apresentou baixa temperatura de pico na decomposição, semelhante à mistura  $\text{MgH}_2$ -Fe. No entanto, a mistura  $\text{MgH}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  começa a liberar  $\text{H}_2$  em uma temperatura mais alta em comparação com a mistura  $\text{MgH}_2$ -Fe, que é próxima à da mistura de  $\text{MgH}_2$ -TiFe. Como pode ser visto na figura 5.1.2 c) e na tabela 5.1.1, a mistura de  $\text{MgH}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  exibe a menor capacidade gravimétrica de  $\text{H}_2$ , muito provavelmente devido ao  $\text{MgO}$  formado durante a MR, conforme os resultados de DRX anteriores [80,206].

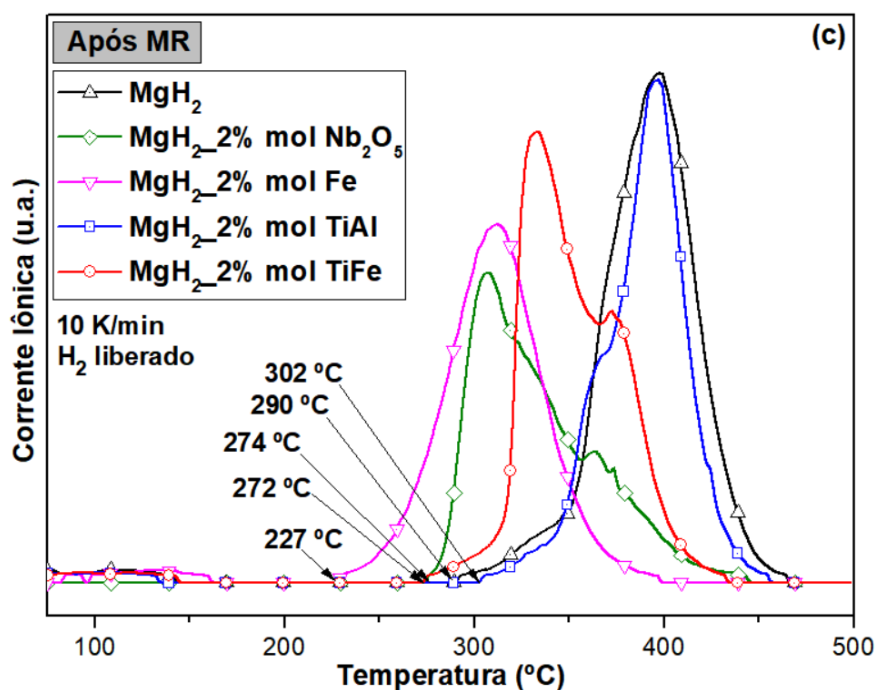
Além disso, é possível notar que a decomposição das misturas de MgH<sub>2</sub>-TiFe e MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ocorreu em mais de uma etapa, com mais picos nas curvas DSC, conforme indicado nas figuras 5.1.2 a), 5.1.2 c) e tabela 5.1.1. Para o MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a pequena fração de  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> se decompõe junto com o  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, resultando no menor pico de temperatura (305 °C). Na sequência, a fase  $\delta$ -NbH<sub>2</sub> se decompõe junto com a fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> restante [38], como mostrado pelo ombro intermediário após o primeiro pico da curva de DSC. Finalmente, considerando o mecanismo proposto de “*gateway*” [80,206], durante a decomposição do MgH<sub>2</sub> o hidrogênio flui através do Nb formando uma solução sólida intermediária de NbH<sub>x</sub>, a qual coexiste com o MgH<sub>2</sub> até sua decomposição completa, conforme mostrado pelo último pico a 363 °C.

Conforme mencionado anteriormente, o TiFe não foi identificado na análise por DRX como aditivo e/ou subproduto da reação com o MgH<sub>2</sub> durante a MR. Assim, para a primeira etapa da curva de DSC (Fig. 5.1.2 a)), na qual pode-se discernir uma pequena rampa sem um pico definido, sugere-se que a fase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> comece a se decompor primeiro em associação as partículas menores da mistura, a qual possua provavelmente uma distribuição de tamanhos bimodal [207]. Em uma segunda etapa, onde há uma ascensão abrupta do primeiro pico, a fase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> provavelmente atua sinergicamente durante a decomposição da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> [136,163]. A terceira etapa requer mais cuidado para ser explicada. Uma vez que um pico endotérmico foi identificado, este provavelmente seja proveniente da decomposição de um hidreto. Esse segundo pico pode ter origem na decomposição da fração restante da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, em partículas onde a fase  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> já não está mais presente por sua decomposição anterior e/ou em partículas com tamanhos maiores dentro da distribuição alcançada após a MR. Tal possibilidade foi apontada pela referência [208] na MR do MgH<sub>2</sub> comercial sem aditivos por diferentes tempos. Outra possibilidade é a decomposição de um hidreto de TiFe ou de qualquer outro hidreto formado durante a MR, os quais não puderam ser detectados pelo DRX. O mesmo pico correspondente foi identificado em outros estudos para as misturas de Mg/MgH<sub>2</sub> com ligas à base de TiFe, mas sem uma explicação específica [51,209,210]. Portanto, uma investigação por TEM foi realizada para identificar e entender melhor o papel do

TiFe em mistura com o  $MgH_2$  após a MR e após a primeira absorção de  $H_2$  sob a TA.

Finalmente, uma perda de massa de  $H_2$  ligeiramente maior foi observada durante a decomposição da mistura  $MgH_2$ -TiAl, seguida pelo  $MgH_2$ -Ref e  $MgH_2$ -TiFe, respectivamente (Fig.5.1.2 b), Tabela 5.1.1). A maior perda de massa de  $H_2$  pelo  $MgH_2$ -TiAl pode ser explicada pela presença do aditivo TiAl na mistura, o qual promove uma maior nucleação de Mg nas interfaces  $MgH_2$ /TiAl do que no  $MgH_2$  puro, facilitando a dessorção de  $H_2$  de forma semelhante à proposta por [211]. O TiAl também favorece a difusão de H, atuando como um canal de transporte que acelera a cinética de absorção/dessorção de Mg/ $MgH_2$  [212,213]. Também foi possível observar que a mistura de  $MgH_2$ -TiAl apresentou desempenho semelhante ao  $MgH_2$ -Ref, não apresentando outros resultados relevantes nas análises de DSC, TG e MS (Fig. 5.1.2 a), 5.1.2. b) e 5.1.2 c), respectivamente).





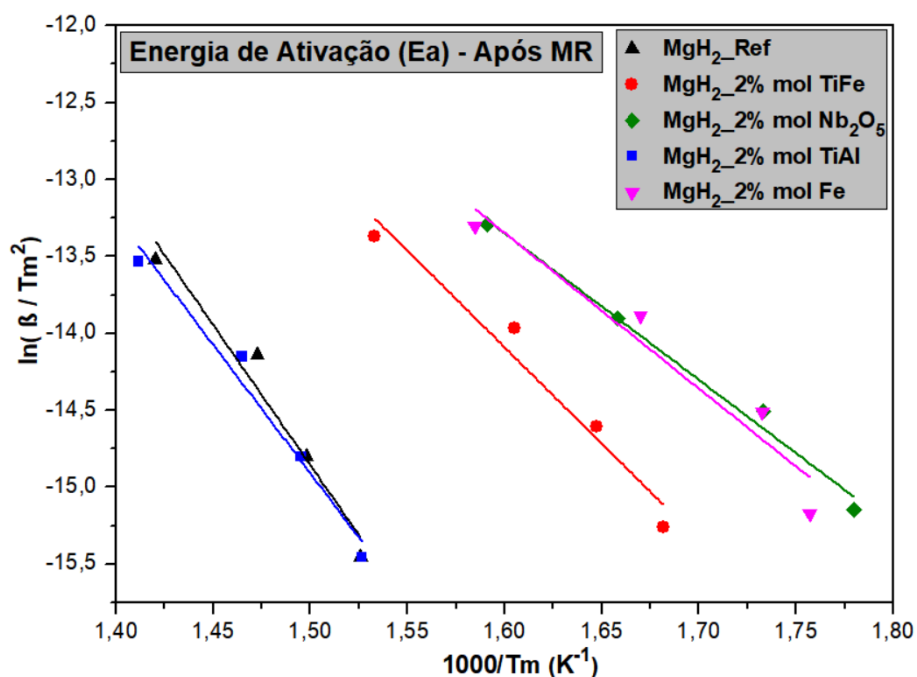
**Figura 5.1.2** - Curvas de DSC, TG e MS para o  $\text{MgH}_2$ -Ref e  $\text{MgH}_2$ -2% mol X (X =  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Fe, TiAl e TiFe) após a MR. a) DSC; b) TG; c) MS ( $\text{H}_2$  liberado).

**Tabela 5.1.1** - DSC, TG e MS para o  $\text{MgH}_2$ -Ref e  $\text{MgH}_2$ -2% mol X (X =  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , TiAl, Fe e TiFe) após a MR.

DSC / TG / MS						
Amostra	Temperatura (°C)				Área (J/g)	Perda de Massa $\text{H}_2$ (% p.)
	Início	Onset	Pico	Fim		
$\text{MgH}_2$ _Ref	290	353	395	431	2026	6,22
$\text{MgH}_2$ _2% mol TiAl	302	365	394	420	2106	6,43
$\text{MgH}_2$ _2% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	274	285	305 / 363	338	1668	4,87
$\text{MgH}_2$ _2% mol TiFe	272	318	330 / 373	401	1991	5,83
$\text{MgH}_2$ _2% mol Fe	227	260	309	354	1951	5,73

Nota: Perda de massa de  $\text{H}_2$  estimada a partir das curvas de TG.

A figura 5.1.3 apresenta os gráficos de Kissinger para as energias de ativação aparentes ( $E_a$ ) do  $MgH_2$ -Ref e das misturas de  $MgH_2$ -2% mol X (X = TiAl, TiFe, Fe e  $Nb_2O_5$ ) após a MR.



**Figura 5.1.3** - Gráfico das Energias de Ativação Aparentes calculados pelo método de Kissinger para o  $MgH_2$ -Ref e  $MgH_2$ -2% mol X (X =  $Nb_2O_5$ , Fe, TiAl e TiFe) após a MR.

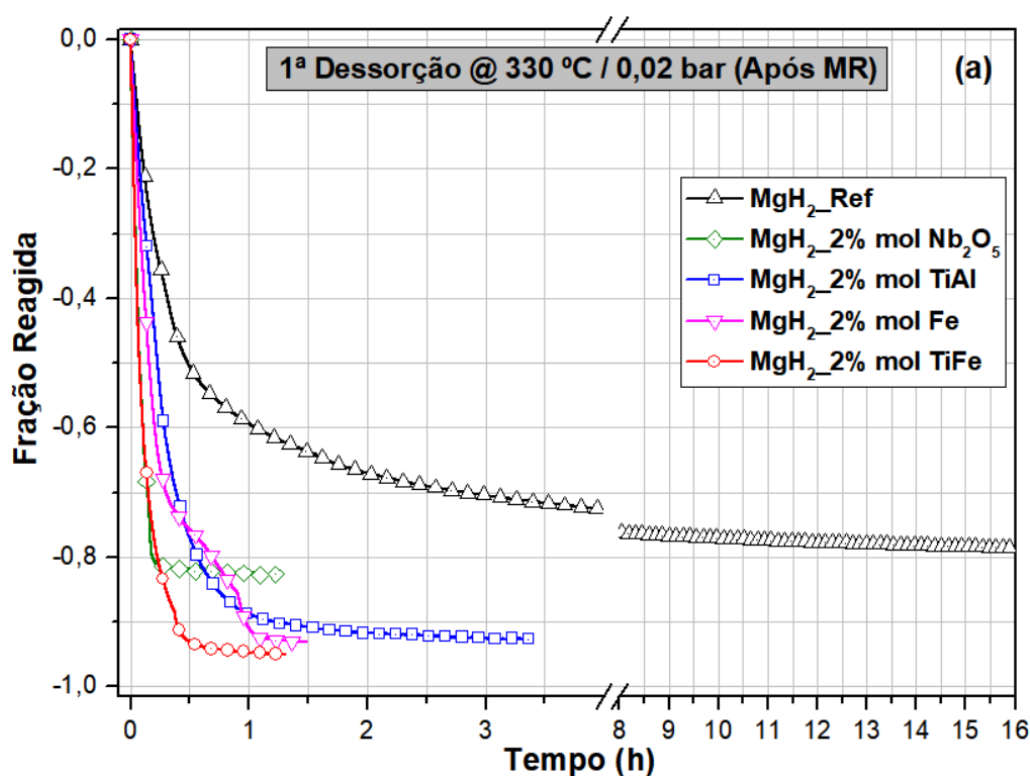
**Tabela 5.1.2** - Energias de Ativação Aparentes na decomposição do  $MgH_2$ -Ref e  $MgH_2$ -2% mol X (X =  $Nb_2O_5$ , Fe, TiAl e TiFe) após a MR.

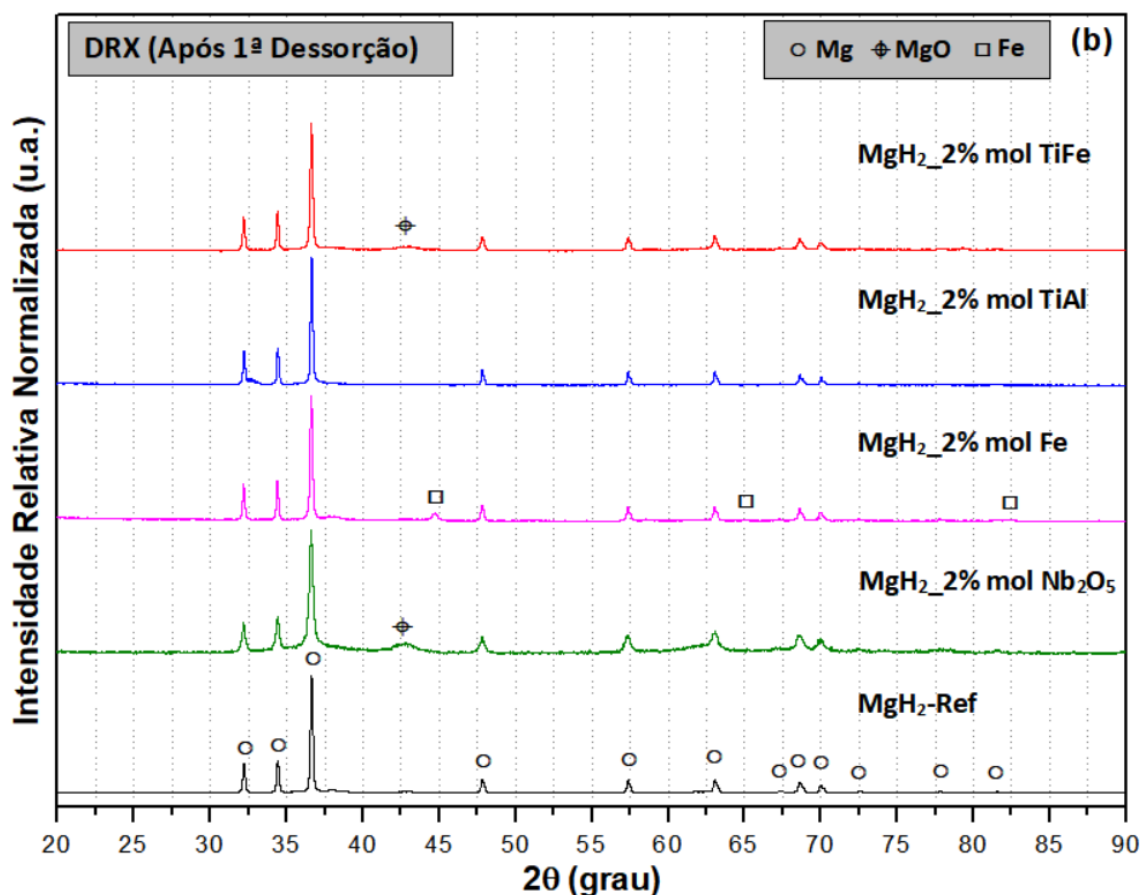
Energia de Ativação			
Amostra	$E_a$ (kJ/mol $H_2$ )	Erro Padrão	Coefficiente de Determinação Múltiplo Ajustado ( $R^2$ Aj.)
$MgH_2$ -Ref	151	± 21	0,944
$MgH_2$ -2% mol TiAl	139	± 15	0,964
$MgH_2$ -2% mol TiFe	104	± 14	0,944
$MgH_2$ -2% mol Fe	84	± 16	0,901
$MgH_2$ -2% mol $Nb_2O_5$	79	± 6	0,984



A energia de ativação aparente para a decomposição da mistura  $\text{MgH}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  foi a menor, seguida pelas misturas  $\text{MgH}_2\text{-Fe}$  e  $\text{MgH}_2\text{-TiFe}$ . No entanto, se forem considerados os erros padrões para essas três misturas, é possível ver que todos os valores estão em uma faixa de energias de ativação semelhantes. De fato, apesar dos possíveis erros inerentes que advêm da estimativa de uma energia de ativação global para reações complexas através do método de Kissinger [214], foi possível notar que todas as misturas apresentaram energias de ativação aparentes mais baixas do que o  $\text{MgH}_2\text{-Ref}$  após a MR (Fig. 5.1.3, tabela 5.1.2). Essas energias de ativação estimadas estão em concordância razoável com os valores relatados na literatura para o  $\text{MgH}_2\text{-Ref}$  [215],  $\text{MgH}_2\text{-TiAl}$  [85],  $\text{MgH}_2\text{-Fe}$  [156],  $\text{MgH}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  [76] e  $\text{MgH}_2\text{-TiFe}$  [90], respectivamente. Assim, fica evidente que todos os aditivos testados neste trabalho trouxeram uma influência catalítica direta ou indireta nas misturas, reduzindo a barreira de energia para a reação de decomposição do  $\text{H}_2$ .

A figura 5.1.4 apresenta os resultados da primeira cinética de dessorção, e os padrões de DRX para o  $\text{MgH}_2\text{-Ref}$  e para as misturas de  $\text{MgH}_2\text{-2\% mol X}$  ( $\text{X} = \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Fe}, \text{TiAl}$  e  $\text{TiFe}$ ) após a MR.





**Figura 5.1.4** - Curvas de cinética da 1ª dessorção e DRX para o MgH<sub>2</sub>-Ref e MgH<sub>2</sub>-2% mol X (X = Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe, TiAl e TiFe) após 1ª dessorção. a) Cinéticas da 1ª dessorção a 330 °C/ 0,02 bar; b) DRX após a 1ª dessorção.

Exceto para o MgH<sub>2</sub>-Ref, todas as misturas dessorveram mais de 80% de sua capacidade máxima teórica de armazenamento de H<sub>2</sub> (Fig. 5.1.4 a)) em menos de 1 h a 330 °C. A dessorção mais rápida ao final foi para a mistura MgH<sub>2</sub>-TiFe, que liberou ≈ 90% de sua capacidade máxima de armazenamento de H<sub>2</sub> em ≈ 23 minutos (Fig. 5.1.4 a)). Assim, é possível destacar a influência superior de todos os aditivos testados nas misturas com o MgH<sub>2</sub> durante a dessorção a 330 °C.

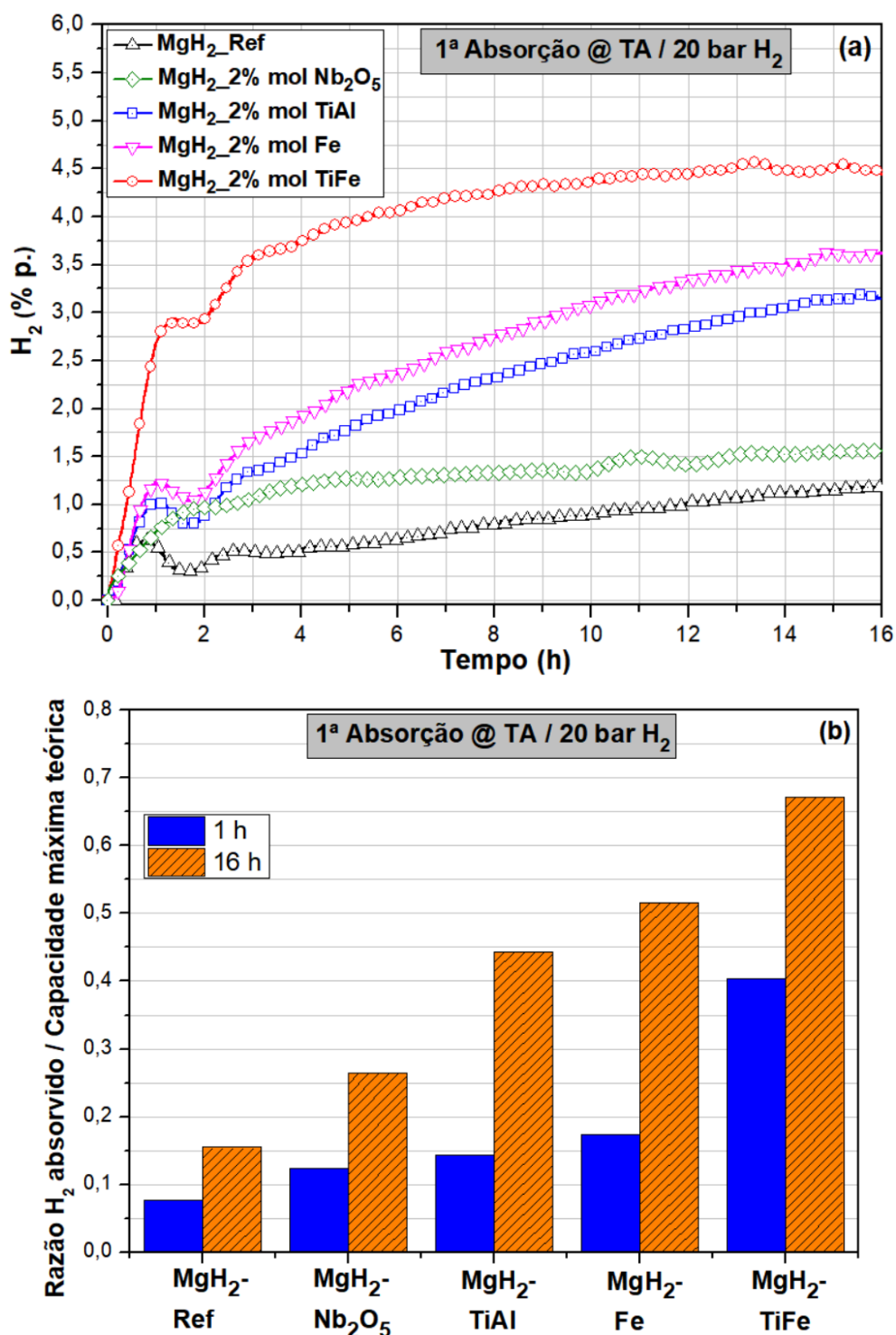
No entanto, a cinética mais rápida apresentada pela mistura MgH<sub>2</sub>-TiFe, quando analisada para uma fração reagida de 0,9, parece contraditória com os valores de DSC/TG/MS (Fig. 5.1.2, Tabela 5.1.1) e a análise de energia de ativação aparente (Fig. 5.1.3, Tabela 5.1.2). Porém, ao verificar as frações reagidas até 0,75 (Fig. 5.1.4 a)), é possível observar que a dessorção da mistura

MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um pouco mais rápida, seguida pelo MgH<sub>2</sub>-TiFe e depois pelo MgH<sub>2</sub>-Fe. Apesar da limitação da capacidade máxima de armazenamento de H<sub>2</sub> pela mistura MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, devido à formação de MgO durante a MR, é possível observar que a influência das maiores frações em massa dos aditivos nas misturas segue uma ordem diretamente correlacionada com a rapidez na dessorção. À medida que as frações em massa dos aditivos diminuem, a dessorção torna-se mais lenta. Esta correlação foi demonstrada para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como aditivo [216], para o TiFe [51] e para o Fe [217]. Uma correlação semelhante entre as maiores frações em massa de aditivos nas misturas e a E<sub>a</sub> (Fig. 5.1.3, Tabela 5.1.2) até 0,75 de suas frações reagidas para a primeira dessorção (Fig.5.1.4 a)) se aplica ao MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgH<sub>2</sub>-TiFe e MgH<sub>2</sub>-Fe. A mistura de MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é a mais rápida e tem a menor energia de ativação, seguida por MgH<sub>2</sub>-TiFe com fração em massa de aditivo maior que o MgH<sub>2</sub>-Fe, sendo este último o mais lento.

De acordo com os padrões de DRX (Fig. 5.1.4 b)) coletados para o MgH<sub>2</sub>-Ref e misturas, o Mg foi identificado como uma fase predominante após a primeira dessorção a 330 °C. A fase MgO foi identificada nas misturas MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e MgH<sub>2</sub>-TiFe. O MgO apresentado pela mistura MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> permanece e foi explicado anteriormente [80,206]. Além disso, o MgO identificado na mistura MgH<sub>2</sub>-TiFe foi provavelmente formado durante a preparação da amostra para o DRX (Fig. 5.1.4 b)).

O Fe livre foi identificado no DRX do MgH<sub>2</sub>-Fe (Fig. 5.1.4 b)). Porém, a identificação dos demais aditivos ou seus subprodutos nas demais amostras após a primeira dessorção parece ser uma tarefa difícil, pelos mesmos motivos apontados para a análise de DRX das misturas após a MR.

A figura 5.1.5 mostra a primeira cinética de absorção a temperatura ambiente (24 °C)/ 20 bar H<sub>2</sub> para o MgH<sub>2</sub>-Ref e para as misturas MgH<sub>2</sub>-2% mol X (X = Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiAl, Fe e TiFe) após a primeira dessorção.



**Figura 5.1.5** - Curvas de cinéticas da 1ª absorção a TA (24 °C)/ 20 bar H<sub>2</sub> para MgH<sub>2</sub>-Ref e MgH<sub>2</sub>-2% mol X (X = Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiAl, Fe e TiFe) após a 1ª dessorção. a) Curvas de cinéticas da 1ª absorção a TA/ 20 bar H<sub>2</sub>; b) Razão entre H<sub>2</sub> absorvido e a capacidade máxima teórica de H<sub>2</sub> para a 1ª absorção a TA/ 20 bar H<sub>2</sub>.

**Tabela 5.1.3 – Cinéticas da 1ª absorção a TA/ 20 bar H<sub>2</sub> para MgH<sub>2</sub>-Ref e MgH<sub>2</sub>-2% mol X (X = Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiAl, Fe e TiFe) após a 1ª dessorção. Notas: CMT = Capacidade máxima teórica de armazenamento de H<sub>2</sub> (% em massa) considerando apenas a formação do MgH<sub>2</sub>; H<sub>2</sub> Abs = H<sub>2</sub> absorvido.**

<b>Cinéticas da 1ª Absorção a TA</b>					
<b>Amostra</b>	<b>CMT (% p. H<sub>2</sub>)</b>	<b>1h</b>		<b>16h</b>	
		<b>H<sub>2</sub> Abs (% p. H<sub>2</sub>)</b>	<b>H<sub>2</sub> Abs / CMT</b>	<b>H<sub>2</sub> Abs (% p. H<sub>2</sub>)</b>	<b>H<sub>2</sub> Abs / CMT</b>
MgH <sub>2</sub> -Ref	7,66	0,58	0,08	1,18	0,15
MgH <sub>2</sub> _2% mol Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,90	0,73	0,12	1,56	0,26
MgH <sub>2</sub> _2% mol TiAl	7,08	1,01	0,14	3,14	0,44
MgH <sub>2</sub> _2% mol Fe	7,02	1,22	0,17	3,63	0,52
MgH <sub>2</sub> _2% mol TiFe	6,61	2,67	0,40	4,44	0,67

Foi possível notar uma forte influência dos aditivos na absorção de H<sub>2</sub> a TA em todas as misturas testadas em relação ao MgH<sub>2</sub>-Ref (Fig. 5.1.5 a) e tabela 5.1.3). A mistura de MgH<sub>2</sub>-TiFe foi capaz de absorver 2,67% p. H<sub>2</sub> (40% da capacidade máxima teórica de armazenamento de H<sub>2</sub> – CMT) na primeira hora e 4,44% p. H<sub>2</sub> (67% da CMT) durante um tempo limitado de 16 horas a temperatura ambiente (Fig. 5.1.5 a) e tabela 5.1.3), mostrando até o momento o melhor desempenho na conversão de Mg em MgH<sub>2</sub>, tanto em 1 h (tempo curto) quanto em 16 h, respectivamente (Fig. 5.1.5 b) e tabela 5.1.3).

Além disso, pode-se notar um pico e um vale subsequente do lado esquerdo das curvas no gráfico de cinética de absorção a TA para o MgH<sub>2</sub>-Ref e todas as misturas testadas (Fig. 5.1.5 a)). Estes picos ocorrem durante as primeiras 2 horas e são provenientes do efeito do autoaquecimento ou “*self-heating*”, devido à alta entalpia de formação do MgH<sub>2</sub> em uma reação exotérmica típica da absorção de H<sub>2</sub> [33,44,218-227]. No entanto, este efeito parece não ser

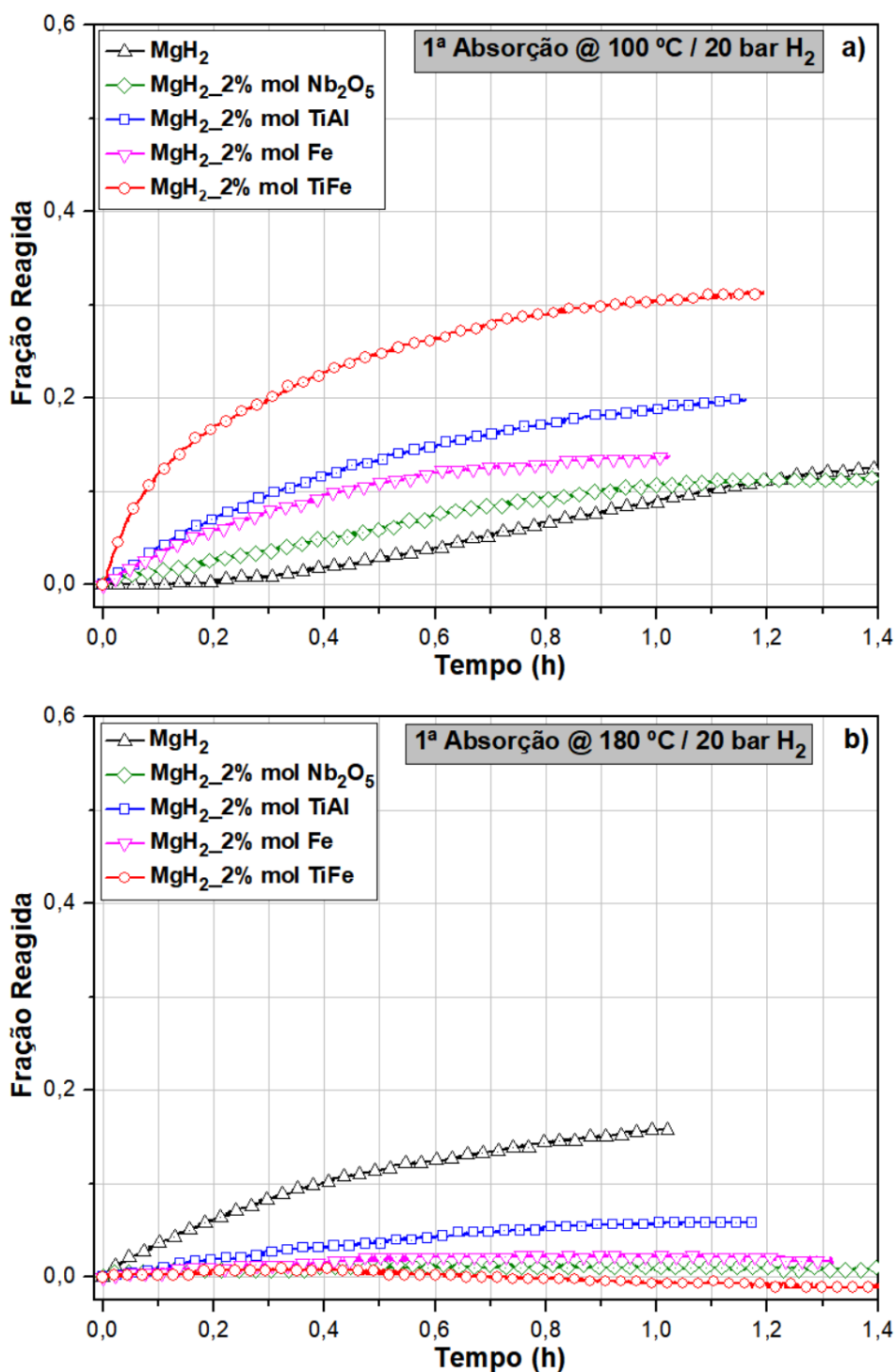
tão relevante neste trabalho, pois não conseguiu ocultar a influência dos aditivos durante a primeira absorção de H<sub>2</sub> a TA.

Após a primeira absorção a TA por um tempo limitado em 16 horas, cada uma das misturas foi mantida no porta amostras, o qual foi fechado e teve sua temperatura elevada para 100 e 180 °C e a pressão da linha restaurada em 20 bar H<sub>2</sub>. Após a estabilização de cada temperatura, o porta amostras foi aberto por cerca de 1,5 horas e a queda de pressão foi registrada.

Conforme a figura 5.1.6 a), é possível verificar que houve uma absorção de H<sub>2</sub> adicional àquela ocorrida na primeira absorção a TA, tanto para o MgH<sub>2</sub>-Ref como para todas as misturas testadas a 100 °C. O MgH<sub>2</sub>-TiFe absorveu um uma fração adicional de H<sub>2</sub> em cerca de 0,31 em um tempo adicional de 1,2 horas, restando uma pequena fração para completar sua capacidade máxima teórica estimada. As misturas MgH<sub>2</sub>-TiAl, MgH<sub>2</sub>-Fe e MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também absorveram frações adicionais de H<sub>2</sub>, porém sem alcançar sua capacidade máxima. O MgH<sub>2</sub>-Ref continua absorvendo H<sub>2</sub>, mostrando uma curva de aparência sigmoide, porém bem mais lentamente que as misturas.

Ao elevar a temperatura para 180 °C (Fig. 5.1.6 b)), nota-se que o MgH<sub>2</sub>-Ref, o MgH<sub>2</sub>-TiAl e o MgH<sub>2</sub>-Fe ainda continuaram absorvendo H<sub>2</sub>, e também o MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, porém em quantidade mínima. No entanto, o MgH<sub>2</sub>-TiFe parece ter iniciado uma absorção, mas tendo logo saturado sua capacidade máxima teórica de absorção de H<sub>2</sub>.

Nestas condições adicionais de absorção de H<sub>2</sub> mencionadas acima, continua clara a influência dos aditivos na melhora da conversão de Mg em MgH<sub>2</sub>, comparando-se ao desempenho do MgH<sub>2</sub>-Ref. Também fica evidente que o MgH<sub>2</sub>-TiFe continua sendo o mais rápido e eficiente nesta conversão de Mg em MgH<sub>2</sub> (Fig. 5.1.6 a) e b)).



**Figura 5.1.6** - Cinéticas da 1ª absorção em etapas a 100 °C e 180 °C/ 20 bar H<sub>2</sub> para MgH<sub>2</sub>-Ref e MgH<sub>2</sub>-2% mol X (X = Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiAl, Fe e TiFe) após a 1ª absorção a TA. a) 1ª absorção a 100 °C/ 20 bar H<sub>2</sub>; b) 1ª absorção a 180 °C/ 20 bar H<sub>2</sub>.

Após esta verificação da influência dos aditivos em temperaturas moderadas, acima da TA, decidiu-se também verificar qual seria a temperatura de início da dessorção de H<sub>2</sub> em sistema fechado e com a linha pré-evacuada, ainda no equipamento tipo Sieverts. Para tanto, cada um dos materiais permaneceu no porta amostras após a última etapa de absorção a 180 °C e foram então resfriados a TA. Em seguida, após evacuar a linha de H<sub>2</sub>, elevou-se a temperatura de forma contínua, a uma taxa de  $\approx 10$  °C por minuto e registrou-se simultaneamente a variação de pressão. Assim, ao início de variação mais abrupta da pressão de forma não linear ao longo do aquecimento (fora da linha média empírica traçada desde o início da curva até o ponto onde inicia a elevação abrupta), a pressão e temperatura foram registradas e o porta amostras foi fechado. Traçando-se então os gráficos de pressão e temperatura versus tempo, foi possível determinar no início da elevação abrupta da pressão, a temperatura correspondente ao início de dessorção para cada amostra.

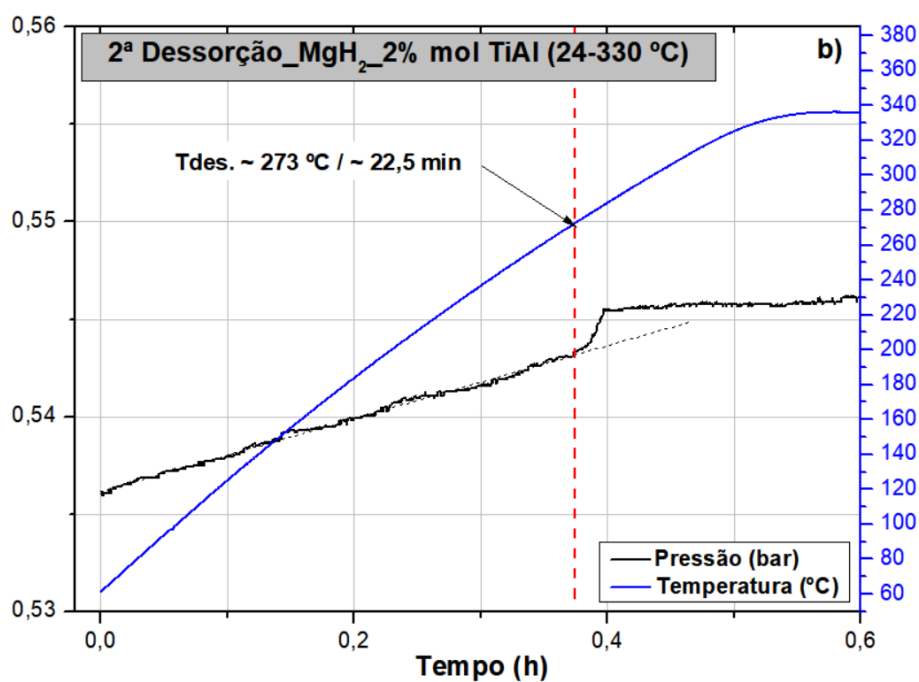
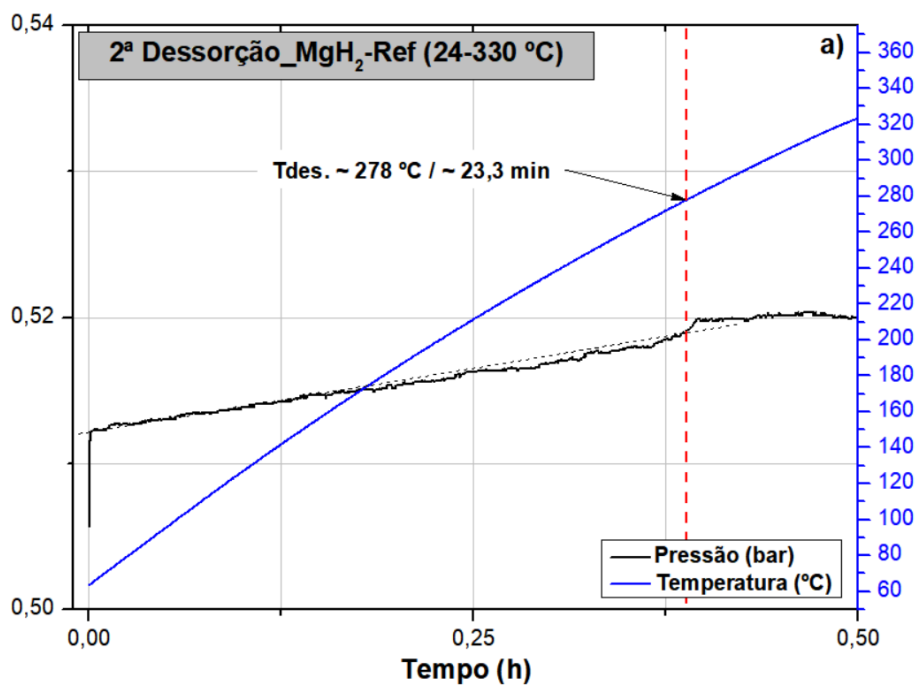
Conforme as figuras 5.1.7 a), b), c), d,) e), foi possível observar que as temperaturas de início de dessorção são menores do que aquelas apresentadas pela análise por DSC. A explicação para este fato é que o calorímetro para análise por DSC/TG utilizado neste trabalho (STA-449/ Júpiter da Netzsch GmbH) possui um fluxo de gás inerte (Ar – neste trabalho) durante as medições para evitar contaminação dos componentes da microbalança e das amostras. A pressão de Ar é ajustada em  $\approx 0,5$  bar e o fluxo em 10 ml/min. Assim, a pressão sobre as amostras durante a análise por DSC é maior que a pressão inicial das amostras em equipamento de análise volumétrica do tipo Sieverts com a linha de H<sub>2</sub> pré-evacuada (pressão inicial em 0,02-0,13 bar).

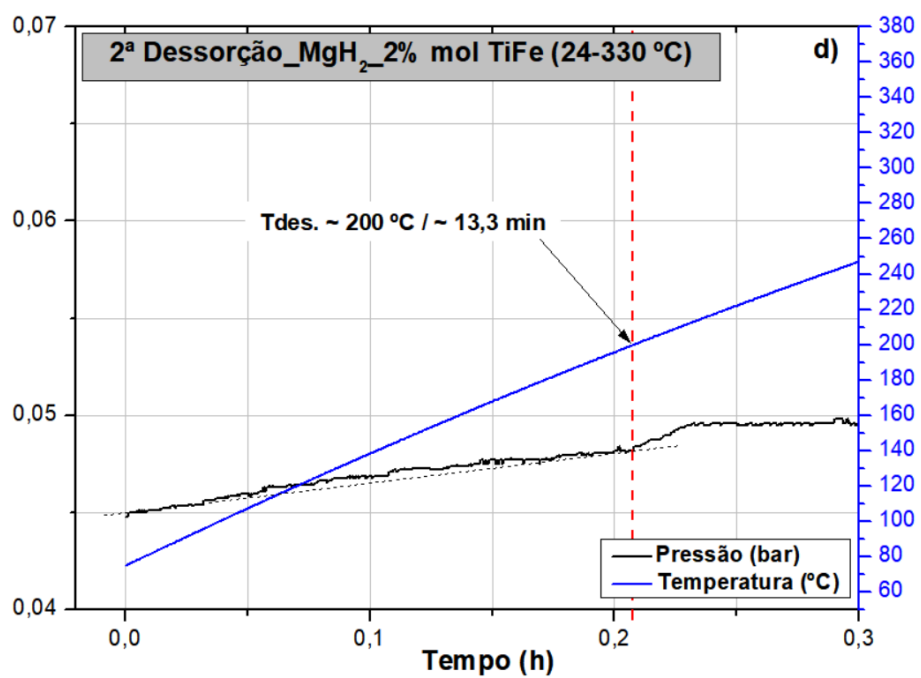
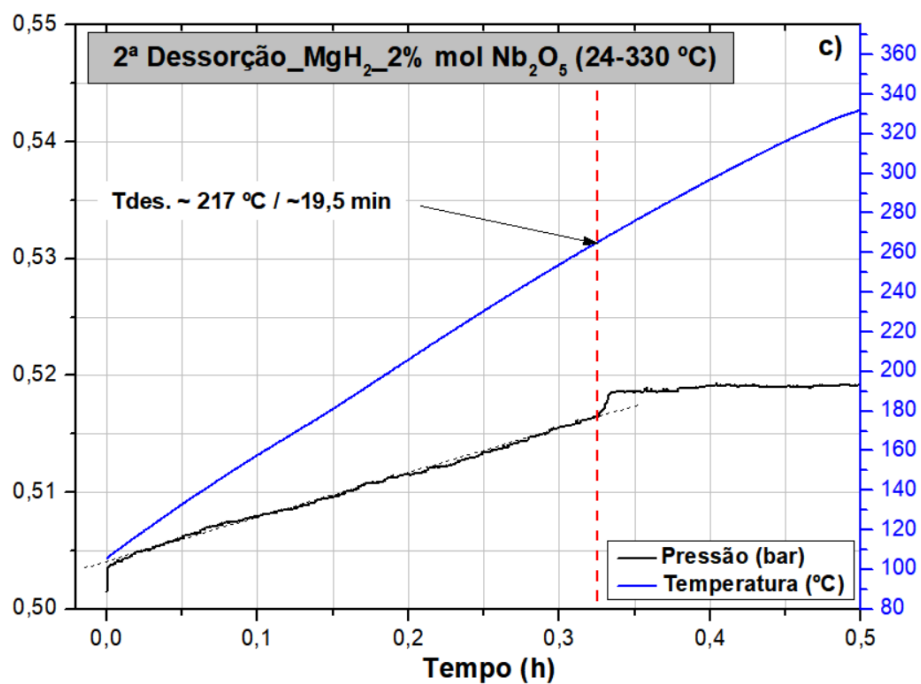
Constatou-se também que o efeito dos aditivos na redução da temperatura de dessorção conforme exposto acima acompanha a mesma ordem de eficiência crescente ao comparar os dois métodos, mostrando que o Fe é o aditivo que promove a maior redução na temperatura de início de dessorção (180 °C), sucedido pelo TiFe (200 °C), nas condições estudadas neste trabalho.

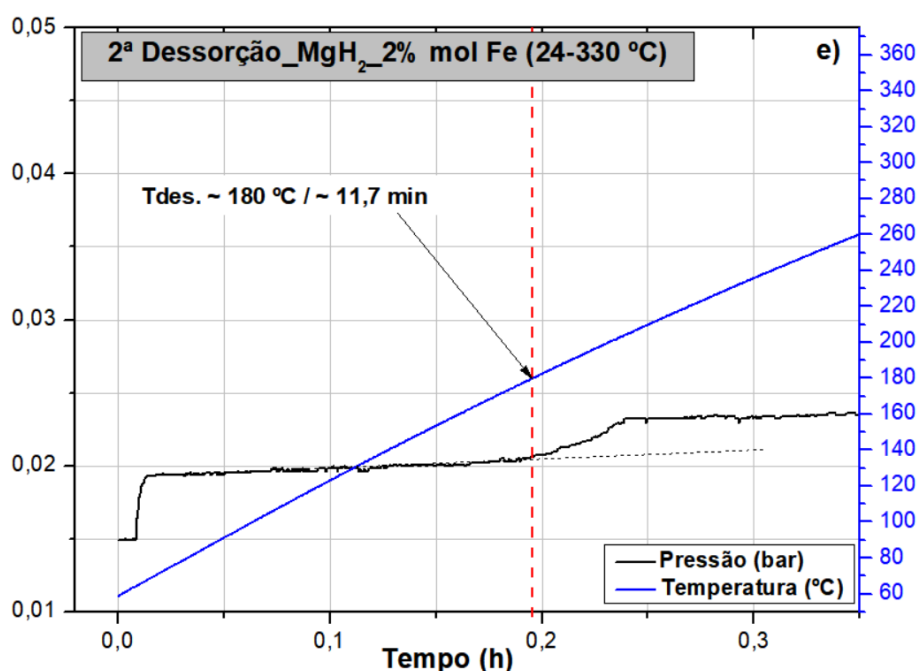
Considerando-se os significativos resultados alcançados pela mistura MgH<sub>2</sub>-TiFe na conversão de Mg em MgH<sub>2</sub>, principalmente sob a temperatura



ambiente, optou-se por investigá-la mais profundamente para melhor compreender tal comportamento.







**Figura 5.1.7** - Temperaturas de dessorção (Tdes.) com aquecimento contínuo a taxa de  $\approx 10$  °C/min (24-330 °C) para o MgH<sub>2</sub>-Ref e MgH<sub>2</sub>-2% mol X (X = Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiAl, Fe e TiFe) após 1ª absorção a TA, 100 °C, 180 °C em linha pré-evacuada. a) MgH<sub>2</sub>-Ref; b) MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; c) MgH<sub>2</sub>-TiAl; d) MgH<sub>2</sub>-TiFe; e) MgH<sub>2</sub>-Fe.

A figura 5.1.8 apresenta os padrões de DRX e as curvas de DSC/ TG para as misturas de MgH<sub>2</sub>-TiFe após a MR e após a primeira absorção por 16 h a TA/ 20 bar H<sub>2</sub>.

A partir dos padrões de DRX (Fig. 5.1.8 a)) é possível observar que a fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> é a fase principal em ambas as condições. Picos de Mg podem ser identificados na mistura MgH<sub>2</sub>-TiFe após a primeira absorção a TA, mostrando que esta amostra absorveu H<sub>2</sub> parcialmente durante o tempo limitado de 16 h, deixando algum Mg remanescente que não reagiu.

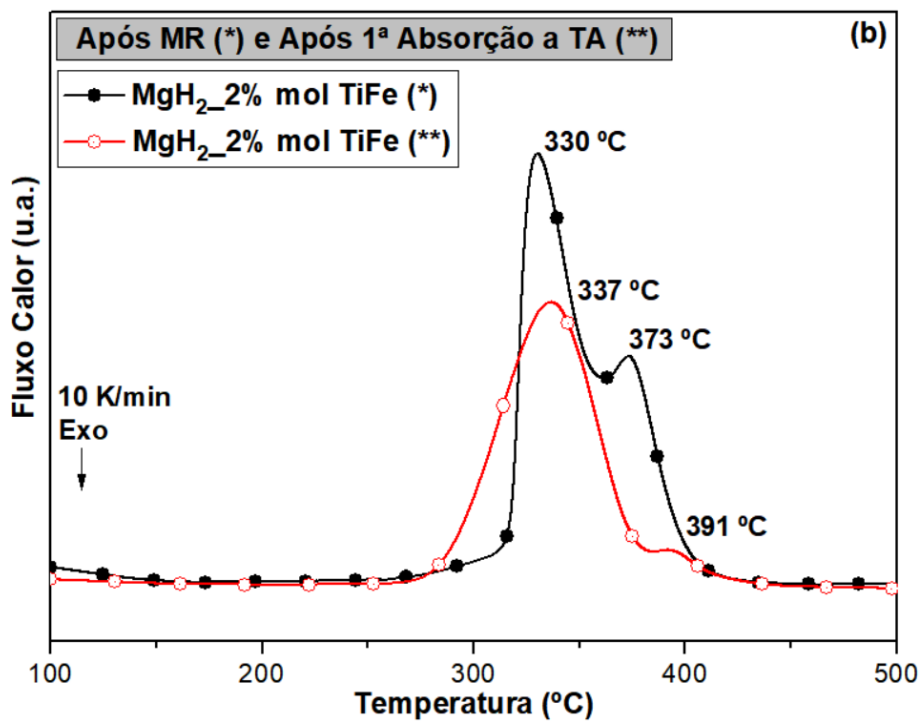
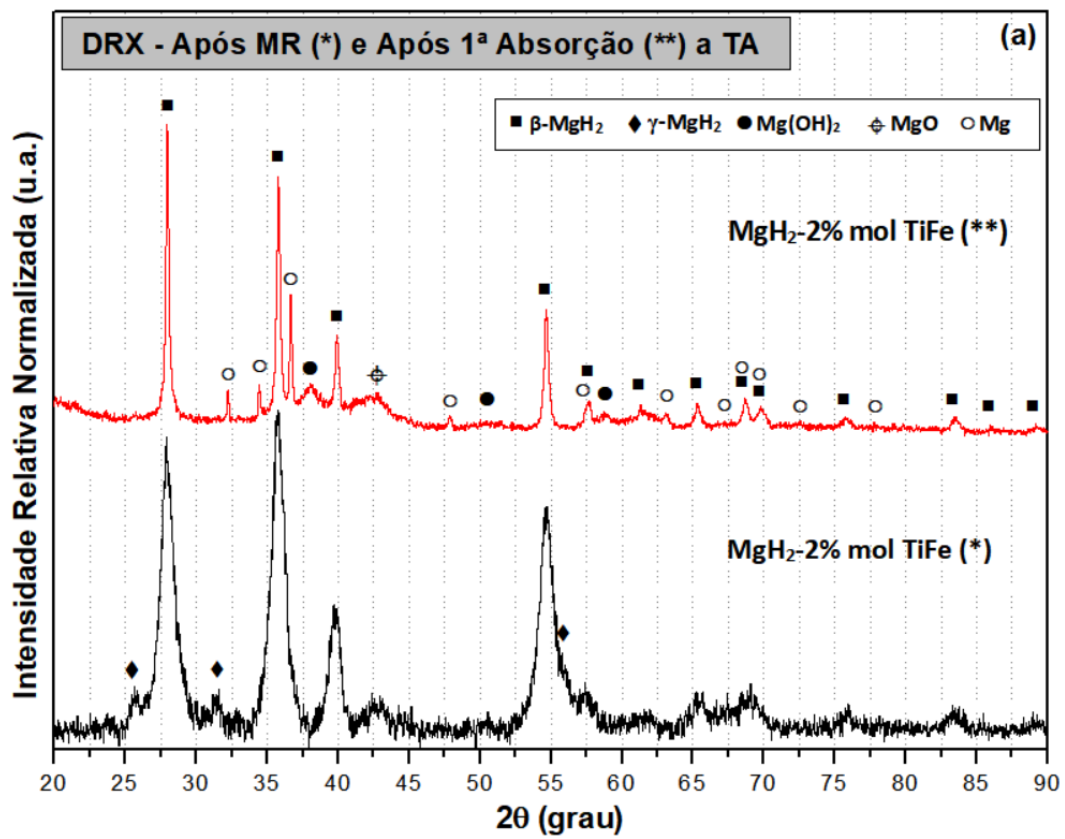
É possível notar que o MgO e o Mg (OH)<sub>2</sub> se formaram nas misturas de MgH<sub>2</sub>-TiFe, provavelmente durante o preparo das amostras para as análises de DRX (Fig. 5.1.8 a)).

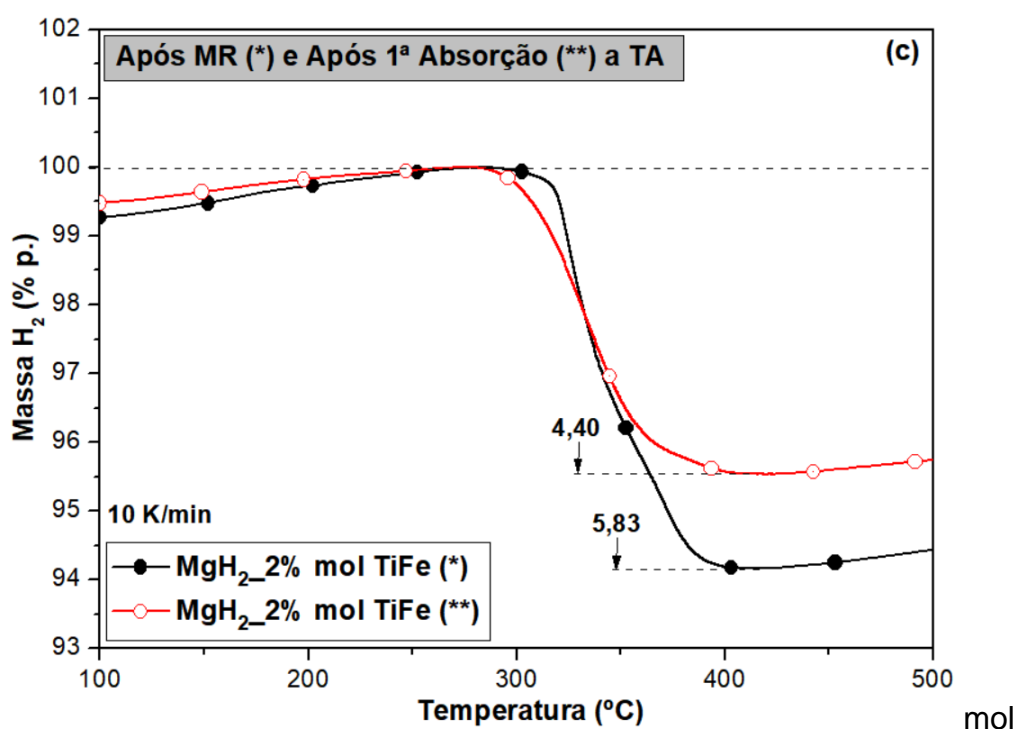
Além disso, os picos de  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> foram estreitados na mistura de MgH<sub>2</sub>-TiFe após a primeira absorção a temperatura ambiente (Fig. 5.1.8 a)), sugerindo que o tamanho do cristalito da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> aumentou em comparação com a mesma mistura após a MR. Este fato pode ser decorrente da primeira dessorção a 330

°C, a qual pode ter originado o Mg com tamanhos de cristalito relativamente grandes nesta temperatura (Fig. 5.1.4b)) e conseqüentemente, dado origem a tamanhos de cristalito maiores para a fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>.

Não foi possível identificar o TiFe ou subprodutos nas misturas de MgH<sub>2</sub>-TiFe, nem após a MR e nem após a primeira absorção a TA. É provável que o pico principal do TiFe ( $2\theta = 42,9^\circ$ ) esteja sobreposto pelo pico principal do MgO ( $2\theta = 43,0^\circ$ ) e/ou por outros picos espalhados no sinal de fundo dos padrões de DRX (Fig. 5.1.8 a)). Conforme comentários anteriores, essa dificuldade também pode estar ligada às limitações do DRX para detectar os aditivos misturados em baixas frações e/ou devido a seus tamanhos nanométricos baixos [188] em ambas as amostras.

É importante notar a partir das curvas de DSC (Fig. 5.1.8 b) e tabela 5.1.4) que a mistura de MgH<sub>2</sub>-TiFe melhorou a temperatura de decomposição inicial após a primeira absorção em comparação com a mesma mistura após a MR. Parece que ambas as misturas mantiveram valores bastante próximos para o início e o primeiro pico de temperatura de decomposição. Mesmo com um aumento sugerido no tamanho do cristalito da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> na mistura MgH<sub>2</sub>-TiFe após a primeira absorção a TA, provavelmente proveniente da primeira dessorção, as temperaturas de decomposição permaneceram relativamente estáveis para ambas as misturas.





**Figura 5.1.8** - DRX e DSC/ TG para o MgH<sub>2</sub>-2% mol TiFe após a MR e após 1<sup>a</sup> absorção por 16 h a TA/ 20 bar H<sub>2</sub>. a) DRX após a MR e após 1<sup>a</sup> absorção a TA; b) DSC após a MR e após 1<sup>a</sup> absorção a TA e c) TG após a MR e após 1<sup>a</sup> absorção a TA.

**Tabela 5.1.4** – DSC, TG, MS para o MgH<sub>2</sub>-2% mol TiFe após a MR e após 1<sup>a</sup> absorção por 16 h a TA/ 20 bar H<sub>2</sub>.

DSC / TG / MS						
Amostra	Temperatura (°C)				Área (J/g)	Perda de Massa H <sub>2</sub> (% p.) (***)
	Início	Onset	Pico	Fim		
MgH <sub>2</sub> -2% mol TiFe (*)	272	318	330 / 373	401	1991	5,83
MgH <sub>2</sub> -2% mol TiFe (**)	275	288	337 / 391	438	1607	4,40

Nota: (\*) Após a MR; (\*\*) Após 1<sup>a</sup> Absorção a TA; (\*\*\*) Perda de massa de H<sub>2</sub> estimada a partir das curvas de TG.

O segundo pico mostrado no gráfico de DSC (lado direito da Fig. 5.1.8 b)), o qual está presente em ambas as misturas, tem uma temperatura um pouco

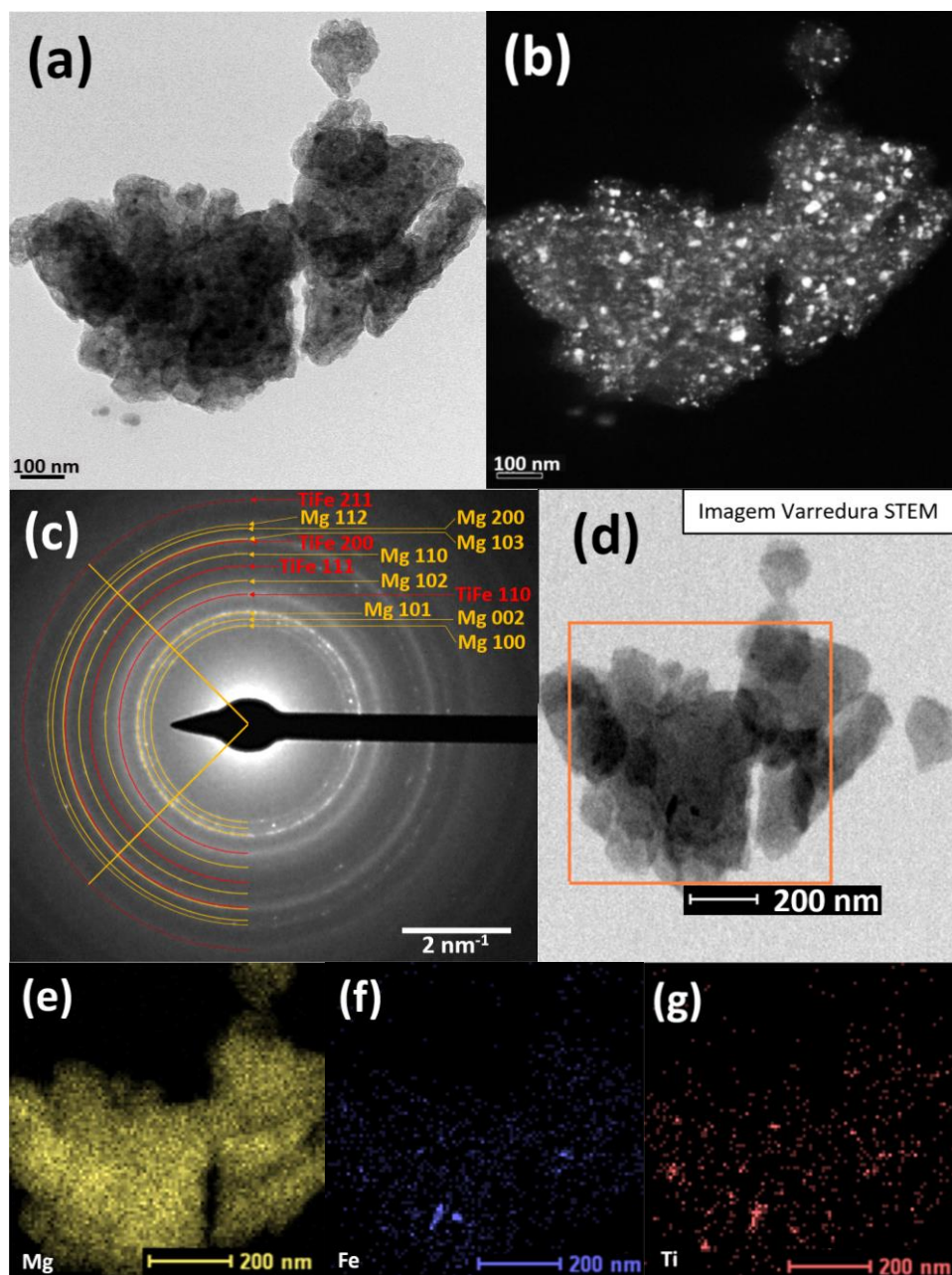
mais alta para o  $\text{MgH}_2\text{-TiFe}$  após a primeira absorção a TA (391 °C) do que após a MR (373 °C). A natureza deste segundo pico foi discutida anteriormente durante a análise do DSC para a mistura de  $\text{MgH}_2\text{-TiFe}$  após a MR. A principal diferença para a mistura  $\text{MgH}_2\text{-TiFe}$  após a primeira absorção a TA é que a fase  $\gamma\text{-MgH}_2$  se decompôs durante a primeira dessorção a 330 °C e não pode atuar sinergicamente na decomposição da fase  $\beta\text{-MgH}_2$ . Assim, além da possibilidade deste segundo pico ter origem na decomposição de um hidreto não identificado, uma hipótese também possível seria devido à bimodalidade no tamanho de partículas do  $\text{MgH}_2$  gerados após a MR, na qual o tamanho de partículas inicial permanece após a ciclagem exibindo dois picos na análise por DSC. As partículas maiores da fase  $\beta\text{-MgH}_2$  se decompõe sob temperatura mais alta do que aquela após a moagem, porém em temperatura mais baixa do que o  $\text{MgH}_2$  comercial não moído [208]. No entanto, não foi possível identificar de maneira cabal a natureza do segundo pico do DSC na decomposição da mistura  $\text{MgH}_2\text{-TiFe}$  após a primeira absorção a TA. Apesar da tentativa de identificação a ser feita com auxílio da análise por TEM a seguir, acredita-se que este pico, provavelmente não influenciará nos resultados deste trabalho.

Adicionalmente, o  $\text{H}_2$  liberado pela mistura  $\text{MgH}_2\text{-TiFe}$  conforme a TG (Fig. 5.1.8 c) e tabela 5.1.4) segue curva similar na mistura após a MR e após a primeira absorção a TA, sugerindo alguma estabilidade nos ciclos de absorção/dessorção.

A figura 5.1.9 mostra as imagens TEM obtidas de uma partícula da mistura de  $\text{MgH}_2\text{-TiFe}$  após a MR. Para o modo BF (Fig. 5.1.9 a)), as áreas mais escuras correspondem a cristais difratando o feixe ou regiões mais espessas na amostra. No modo DF (Fig. 5.1.9 b)) é possível identificar muitas partículas nanométricas brilhantes, as quais devido ao tamanho da área de abertura selecionada, podem vir tanto da fase Mg quanto do TiFe. A imagem SAED da figura 5.1.9 c) mostra padrões em anel do TiFe (código CIF: 189111) indicando cristais com tamanhos nanométricos.

É importante notar que o Mg (código CIF: 181728) foi identificado na imagem SAED da figura 5.1.9 c) e não o  $\beta\text{-MgH}_2$  (código CIF: 181727), pois a exposição ao feixe de elétrons na análise por TEM provavelmente decompôs o

MgH<sub>2</sub> [228-232]. Os padrões em anéis de Mg também revelam uma matriz cristalina nanométrica composta por tamanhos de cristalitos maiores do que os do TiFe. Também é importante mencionar que nem o Fe nem o Ti foram identificados a partir dos padrões em anel SAED após a MR.



**Figura 5.1.9** - Imagens TEM, padrões SAED e mapeamento por EDS do STEM para o MgH<sub>2</sub>-TiFe após a MR. a) BF, b) DF, c) Padrões SAED, d) Varredura e mapeamento de imagem do espectro STEM para e) Mg, f) Fe, g) Ti.



O mapeamento químico elementar por EDS obtido da área delimitada pelo quadrado laranja na figura 5.1.9 d) indica a distribuição de Mg, Fe, Ti (Fig. 5.1.9 e), 5.1.9 f), 5.1.9 g)), respectivamente. A figura 5.1.9 e) mostra a matriz de Mg representada por partículas aglomeradas.

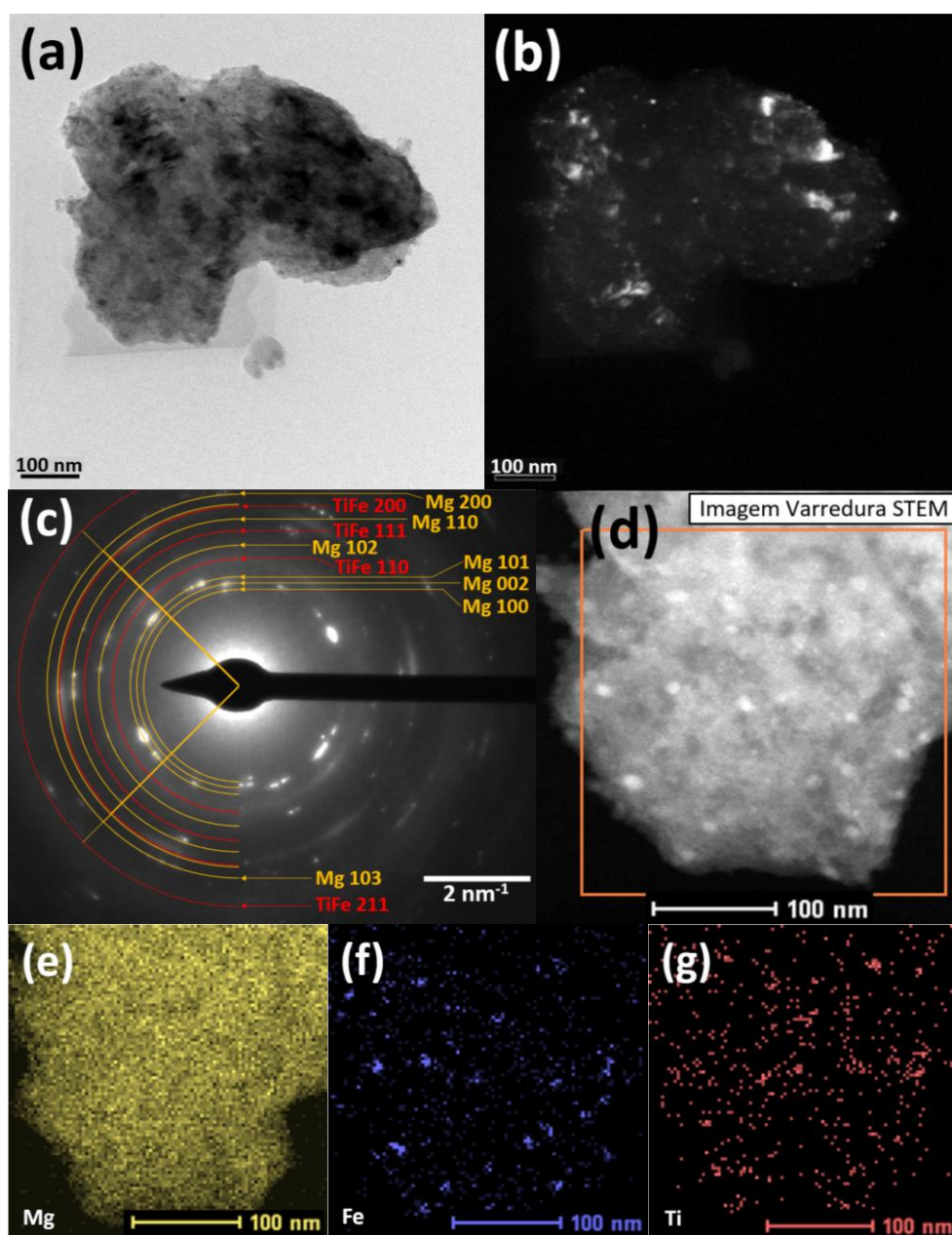
Tanto o Fe (Fig. 5.1.9 f)) quanto o Ti (Fig. 5.1.9 g)) parecem estar com uma dispersão relativamente homogênea mostrando várias regiões coincidentes, o que pode indicar que os elementos estão ligados como TiFe. Muitas dessas posições coincidentes também podem ser identificadas como partículas mais escuras associadas ao TiFe, conforme a figura 5.1.9 d).

A figura 5.1.10 mostra as imagens TEM, a caracterização por SAED e EDS para a mistura de  $MgH_2$ -TiFe após a primeira absorção a temperatura ambiente por 16 horas.

A imagem SAED (Fig. 5.1.10 c)) revela regiões como segmentos fracionados dos padrões em anel do TiFe indicando a presença de textura.

No caso do Mg, os padrões em anéis apresentam regiões mais brilhantes semelhantes a segmentos fracionados, indicando também a presença de defeitos e/ou textura formada na estrutura cristalina da matriz de Mg. Os cristais de Mg parecem ter crescido desde a MR (Fig. 5.1.9 c)) e provavelmente após a primeira dessorção a 330 °C, pois os anéis estavam mais estreitos e contínuos e agora após a primeira absorção a TA (Fig. 5.1.10c)) estão mais largos e com pontos e/ou segmentos mais brilhantes e bem definidos. Além disso, nem o Fe nem o Ti foram identificados individualmente a partir dos padrões em anel SAED após a primeira absorção a TA.

O mapeamento elementar químico pelo EDS destaca a presença de elementos Mg, Fe e Ti (Fig. 5.1.10 e), 5.1.10 f), 5.1.10 g)), respectivamente. O Mg está homogeneamente disperso, sem uma silhueta visível de partículas maiores aglomeradas. Além disso, o Fe e Ti parecem manter uma dispersão relativamente homogênea, com várias posições sobrepostas, indicando uma liga de TiFe.



**Figura 5.1.10** - Imagens TEM, padrões SAED e mapeamento por EDS do STEM para o  $\text{MgH}_2\text{-TiFe}$  após a primeira absorção por 16 h a TA/ 20 bar  $\text{H}_2$ . a) BF, b) DF, c) Padrões SAED, d) Varredura e mapeamento de imagem do espectro STEM para e) Mg, f) Fe, g) Ti.

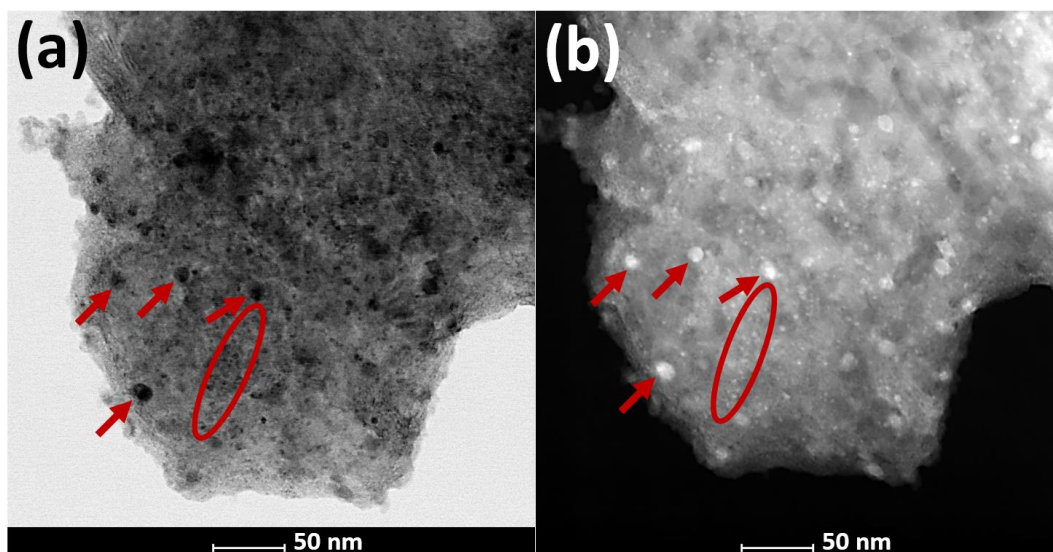
A figura 5.1.11 mostra as imagens TEM e STEM-HAADF da área amplificada da figura 5.1.10, semelhante à figura 5.1.10 d).

Há uma correlação evidente entre as áreas escuras da imagem em BF (Fig. 5.1.11 a)) e as áreas claras da imagem HAADF (Fig. 5.1.11 b)), indicando

partículas maiores (setas vermelhas) e partículas menores (eplipses vermelhas) em ambas as imagens, respectivamente. Muitas das partículas maiores e menores são coincidentes com as regiões de mapeamento EDS da figura 5.1.10 f) e 5.1.10 g), indicando a distribuição do TiFe.

Curiosamente, as partículas maiores mostradas na figura 5.1.11 a) parecem ser uma mistura de partículas escuras circundadas por áreas na cor cinza. A figura 5.1.11 b) mostra apenas partículas correspondentes brilhantes envolvidas em uma forma circular. Pode ser possível que a área cinza nas partículas em forma de círculo (Fig. 5.1.11 a)) seja proveniente do Mg que nucleou e cresceu em torno de partículas de TiFe, similar ao sugerido na referência [210].

Também pode-se notar muitas partículas menores possivelmente pertencentes ao TiFe na figura 5.1.11 b), as quais são estimadas em tamanhos de 3-4 nm e parecem estar decorando a matriz de Mg.



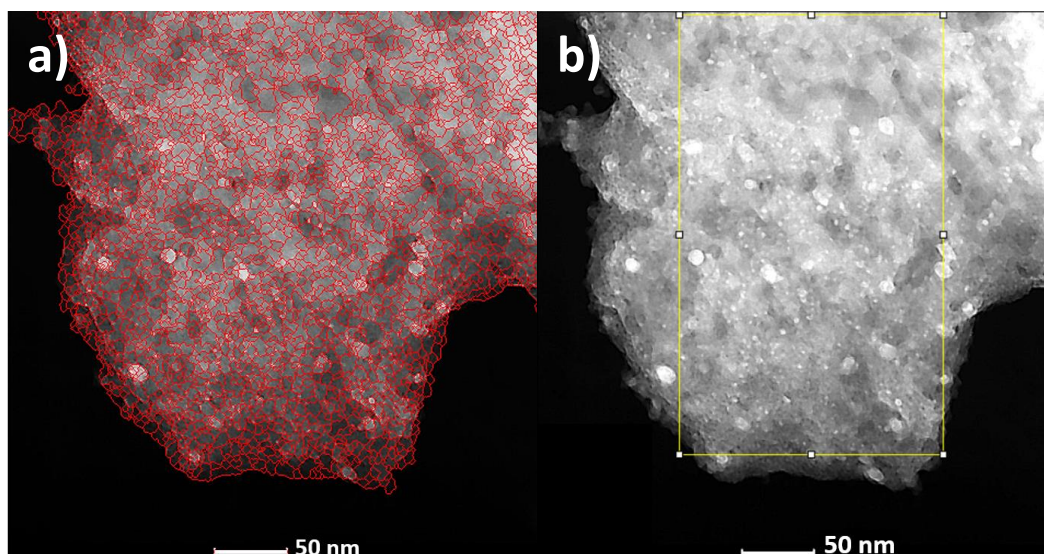
**Figura 5.1.11** - Imagens TEM e STEM-HAADF da área ampliada (Fig. 5.1.10.d) para o  $\text{MgH}_2\text{-TiFe}$  após a primeira absorção por 16 h a TA/ 20 bar  $\text{H}_2$ . a) BF e b) HAADF.

A figura 5.1.12 mostra as imagens STEM-HAADF, HAADF restrita e o histograma da distribuição de tamanhos de partículas referentes a figura 5.1.11 b) para o  $\text{MgH}_2\text{-TiFe}$  após a primeira absorção por 16 h a TA/ 20 bar  $\text{H}_2$ .

Após o processamento da imagem HAADF (Fig. 5.1.12 a)) por segmentação, com auxílio do algoritmo “*watershed*” (software ImageJ), sobrepôs-se o traçado da morfologia dos contornos de grãos/partículas em vermelho. Após a sobreposição, selecionou-se uma área mais ampla possível (185 x 308 nm), dentro dos limites de um retângulo completo (amarelo) (Fig. 5.1.12 b)). A partir daí, calculou-se o histograma da imagem com auxílio do software Origin, considerando-se as áreas mapeadas correspondendo às áreas circulares (Fig. 5.1.12 c)). Obteve-se a distribuição pela frequência do tamanho de grãos/partículas pelo melhor ajuste com a curva de Gauss, incluindo o cálculo do tamanho médio de grãos/partículas com desvio padrão ( $\sigma$ ) e da polidispersidade.

O termo polidispersidade ou dispersão, conforme recomendado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC) é usado para descrever o grau de não uniformidade de uma distribuição de tamanho de partículas. O índice de polidispersão (*Polydispersity Index* - PDI), também conhecido como índice de heterogeneidade é um número calculado dividindo-se o desvio padrão do tamanho médio de grãos/partículas ( $\sigma$ ) pelo tamanho médio de grãos/partículas ( $x_c$ ). Este índice é adimensional entre 0 e 1, e escalado de forma que valores menores que 0,05 sejam vistos principalmente como padrões altamente monodispersos. Valores de PDI maiores que 0,7 indicam que a amostra tem uma distribuição de tamanho de partículas muito ampla [233].

O tamanho médio de grãos/partículas obtido foi de  $3,89 \pm 1,29$  nm, o que está dentro do estimado pela escala da figura 5.1.11 b), considerando as partículas de TiFe que parecem decorar a matriz de Mg. A polidispersidade está em 0,336 (33,6%), ou seja, é um valor relativamente baixo, sugerindo que a distribuição do tamanho de grãos/partículas possui alguma homogeneidade. O valor da frequência para o maior tamanho de grãos/partículas está entre 8-12 nm, conforme o histograma (Fig. 5.1.12 c)). Este valor provavelmente pode pertencer ao Mg/MgH<sub>2</sub> em transformação durante a primeira absorção do MgH<sub>2</sub>-TiFe a temperatura ambiente.



**Figura 5.1.12** - Imagens STEM-HAADF, HAADF restrita e histograma da distribuição de tamanhos de partículas referente a figura 4.1.11 b) para o  $\text{MgH}_2\text{-TiFe}$  após a primeira absorção por 16 h a TA/ 20 bar  $\text{H}_2$ . a) Imagem HAADF sobreposta com traçado da morfologia de grãos/partículas (vermelho), b) Imagem da área selecionada (185 x 308 nm - amarelo) para cálculo da distribuição do tamanho médio de partículas, c) Histograma da distribuição dos tamanhos de grãos/partículas referente à área da figura 5.1.12.b.

Assim, de acordo com os resultados de TEM da mistura  $MgH_2$ -TiFe após a MR (Fig. 5.1.9) e após a primeira absorção a TA (Fig. 5.1.10), o TiFe parece estar mantendo sua estabilidade como liga, ou seja, não está desproporcionando na presença de  $H_2$ . Tal comportamento é indicado pela ausência de anéis ou reflexões correspondentes ao Fe ou Ti separadamente nos padrões em anéis do SAED de ambas as amostras. Resultado semelhante foi alcançado em um estudo onde o  $MgH_2$  foi processado por elaboração mecânica com 10% at. TiFe e adição de 2,5% em massa de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) a fim de melhorar a dispersão de TiFe. Embora a moagem tenha sido sob atmosfera de Ar, o intermetálico TiFe permaneceu estável após 115 ciclos de absorção/dessorção de  $H_2$  [90]. Um comportamento diferente pode ser observado quando o TiFe não atua como aditivo, ou seja, não é circundado por  $MgH_2$ . Durante a moagem de alta energia em atmosfera de hidrogênio do TiFe e  $TiFe_2$  fundidos previamente à arco, o TiFe nanocristalino reagiu com o hidrogênio formando  $TiFeH_x$ , o qual se decompôs em TiFe,  $TiH_2$  e Fe ao final da moagem [234].

Os compostos intermetálicos estáveis TiFe e  $TiFe_2$  apresentam comportamentos distintos em contato com o hidrogênio. O  $TiFe_2$  não é reativo com hidrogênio em condições moderadas. O TiFe reage com o  $H_2$  formando  $\beta$ - $TiFeH$  e  $\gamma$ - $TiFeH_2$  [86], os quais podem se decompor facilmente a temperatura ambiente e à pressão ambiente (1 bar). Normalmente, o TiFe pode precisar de um processo de ativação para reagir progressivamente com o  $H_2$ , pois é muito suscetível ao envenenamento de superfície. Porém, dependendo da rota de síntese do TiFe, como a MA sob Ar por exemplo, ele pode ser hidrogenado mais facilmente [235,236].

Logo, uma questão relevante para os presentes resultados é se o TiFe estaria reagindo ou não com  $H_2$  de forma reversível para formar o  $TiFeH$  e/ou o  $TiFeH_2$  durante a MR, e/ou durante a primeira absorção, e também se decompondo durante a primeira dessorção. Todos os resultados relatados confirmam que o TiFe em mistura com  $Mg/MgH_2$  permanece estável após a ciclagem de absorção/dessorção de  $H_2$ , mesmo no caso de  $MgH_2$  moído com

TiFe [52,90] ou em filmes finos de Mg-Fe-Ti [237], e também no caso de compósitos em nanocamadas de Mg, Fe e Ti [238].

Assim, assumindo a estabilidade do TiFe, devemos agora considerar como uma baixa fração de TiFe, em mistura com Mg/MgH<sub>2</sub>, influencia a absorção de H<sub>2</sub> a TA e também a dessorção em temperatura mais alta.

Foi sugerido que a influência catalítica do TiFe em misturas com Mg/MgH<sub>2</sub> está ligada à cinética e não à termodinâmica [51,237]. Existem relatos de compósitos à base de Mg/MgH<sub>2</sub>-TiFe, que mostram os resultados de testes isotérmicos por PCT. Esses resultados mostram apenas um platô em cada isoterma, indicando que apenas um hidreto está reagindo durante a absorção/dessorção de H<sub>2</sub>, sendo provavelmente o MgH<sub>2</sub> [51,87,88,91,237]. As entalpias de formação ( $\Delta H_f$ ) para o  $\beta$ -TiFeH ( $-24,9 \pm 1,7$  kJ/mol H<sub>2</sub>) e  $\gamma$ -TiFeH<sub>2</sub> ( $-33,9 \pm 0,9$  kJ/mol H<sub>2</sub>) [239], parecem menos favoráveis para a formação de hidretos do TiFe do que para formar a fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> ( $\Delta H_f \approx -74,5$  kJ/mol H<sub>2</sub>) [25]. Portanto, durante as reações de absorção/dessorção de H<sub>2</sub>, é termodinamicamente mais provável que se forme MgH<sub>2</sub>, que é o hidreto mais estável a TA.

Deste modo, a partir de nossos resultados propõe-se que as melhorias no desempenho das reações de absorção/dessorção de H<sub>2</sub>, podem estar ligadas à influência da energia livre nas superfícies/ interfaces entre as fases presentes, promovendo assim o papel do TiFe como porta de entrada, favorecendo o fluxo de hidrogênio através do Mg/MgH<sub>2</sub>. Em outros casos de misturas de Mg/MgH<sub>2</sub> com outros aditivos chegou-se a uma conclusão semelhante [36,39,206,212,240,241].

Logo, para avaliar o mecanismo do TiFe atuando como um portal para o fluxo de H<sub>2</sub> em direção ao Mg/MgH<sub>2</sub> durante as reações de absorção/dessorção, foi realizada uma comparação semi-qualitativa de dados disponíveis da literatura referentes a energia de ativação para a dissociação de moléculas de H<sub>2</sub> e difusão do átomo de H sobre o Mg limpo em superfície (0001) e o Mg dopado com Fe, TiFe, TiAl e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A maioria dos resultados da literatura avaliada são provenientes de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria da densidade funcional (DFT). A fim de padronizar os dados, as seguintes

condições/parâmetros foram consideradas: a superfície de Mg (0001), a energia de ativação para dissociação da molécula de H<sub>2</sub> ( $E_{\text{diss}}$ ), a energia de ativação para difusão do átomo H dissociado ( $E_{\text{diff}}$ ), a superfície em estado totalmente relaxado (o valor do estado não relaxado pode mudar insignificamente [242]) e os coeficientes de difusão ( $D_{\text{H}}$ ) a temperatura ambiente para cada material e ligas. As exceções serão comentadas no texto.

Primeiramente, é necessário avaliar as energias de ativação para a dissociação do H<sub>2</sub>,  $E_{\text{diss}}$ , para o Mg, Fe, Ti, Al, Nb, TiAl e TiFe, as quais são apresentadas na tabela 5.1.5. As  $E_{\text{diss}}$  para o TiAl são apresentadas para superfícies específicas. No caso do TiFe, os valores foram selecionados para três superfícies limpas de baixo índice e terminadas pelos elementos Fe ou Ti (indicado como: (superfície)/ elemento terminado; como exemplo: (110)/Fe) e não calculados como um catalisador na superfície do Mg (0001).

Os valores de  $E_{\text{diss}}$  indicam que a barreira de energia de ativação para a dissociação da molécula de H<sub>2</sub> sobre a superfície limpa do Mg é alta em comparação com as do Fe, Ti e Nb, o que justifica a dificuldade de hidrogenação pela superfície limpa do Mg puro [243]. Para o Al, a energia de ativação para a dissociação do H<sub>2</sub> é tão alta quanto para o Mg, mostrando que o Al não contribui diretamente como um catalisador dissociativo do H<sub>2</sub> [244]. Por sua vez, o  $E_{\text{diss}}$  para o Ti é muito pequeno, até mesmo nulo e, portanto, é o melhor dos elementos listados na tabela 5.1.5 para contribuir com a dissociação da molécula de H<sub>2</sub>. No entanto, essa energia muito pequena também significa que o Ti pode se ligar fortemente ao H atômico, resultando em alta energia de ativação para o processo de difusão [245,246].

O papel do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na dissociação da molécula de H<sub>2</sub> dependerá dos produtos das reações de absorção/dessorção com o Mg/MgH<sub>2</sub>. Os catalisadores ativos são, na verdade, o Nb e o NbH<sub>x</sub> [80,206] e, portanto, o  $E_{\text{diss}}$  do Nb pode ser usado para avaliar sua eficácia como catalisador e, tal como o Ti, o valor de  $E_{\text{diss}}$  para o Nb é nulo [247]. Por outro lado, o Fe com um pequeno valor de  $E_{\text{diss}}$  e uma atividade moderada (0,03-0,101 eV), deve ser um catalisador mais conveniente para a dissociação da molécula de H<sub>2</sub> [245]. Os valores de  $E_{\text{diss}}$  para o TiAl também são pequenos (0,05-0,11 eV) e semelhantes aos do Fe, exceto



para 0,48 eV para a superfície (100). Para o TiFe, os valores de  $E_{\text{diss}}$  também podem ser considerados pequenos (nulo-0,190 eV), exceto o valor de 1,164 eV para o TiFe (111)/Ti. Portanto, a comparação dos valores de  $E_{\text{diss}}$  indica que é mais difícil dissociar  $\text{H}_2$  sobre uma superfície limpa de Mg, e que o Fe, TiAl e TiFe podem desenvolver uma atividade dissociativa de  $\text{H}_2$  moderada, como esperado para um bom catalisador.

Em segundo lugar, as energias de ativação superficiais selecionadas para difusão,  $E_{\text{diff}}$ , também apresentadas na tabela 5.1.5, são avaliadas para o Mg, Fe, Ti, Nb, TiAl e TiFe. Pode-se observar que o Mg tem uma faixa pequena a moderada para os valores de  $E_{\text{diff}}$  e o Fe tem uma faixa de  $E_{\text{diff}}$  um pouco menor que o Mg, exceto para o valor de 0,3 eV da ref. [245]. Isso sugere que o Fe pode atuar mais favoravelmente à difusão de H na superfície. Além disso, o Ti e o Nb apresentam faixas de  $E_{\text{diff}}$  maiores em comparação com o Mg e o Fe, apresentando uma difusão superficial de H mais difícil. Os valores de  $E_{\text{diff}}$  para o TiAl e o TiFe são muito próximos e estão entre os valores para o Mg/Fe e Ti/Nb. Em resumo, após a dissociação molecular de  $\text{H}_2$ , o desempenho para ativar a difusão do átomo de H será relativamente bom para o Mg e o Fe, e moderado para o TiAl e o TiFe.

A avaliação desses dois parâmetros,  $E_{\text{diss}}$  e  $E_{\text{diff}}$ , para os aditivos considerados neste trabalho não sugere uma correlação direta com o desempenho superior observado para o TiFe como aditivo para o  $\text{MgH}_2$ , uma vez que ambos  $E_{\text{diss}}$  e  $E_{\text{diff}}$  são maiores para o TiFe em comparação com o Fe e o TiAl.

Um terceiro parâmetro importante que também pode desempenhar seu papel na difusão rápida de H através da interface aditivo-Mg/ $\text{MgH}_2$ , são os coeficientes de difusão de H ( $D_{\text{H}}$ ) para os aditivos, também listados na tabela 5.1.5. A avaliação dos valores de  $D_{\text{H}}$  indica que a eficiência da difusão aparente de H através os aditivos em comparação com o Mg e o  $\text{MgH}_2$  podem ser classificados na seguinte ordem:  $\text{Fe} > \text{Ti} > \text{TiAl} > \text{Mg} > \text{TiFe} > \text{MgH}_2$ . Assim, a difusão de H através do TiFe não é tão eficiente e provavelmente não será a principal razão para a rápida hidrogenação do Mg. Mesmo assim, esse fato não parece excluir a possibilidade do TiFe estar atuando como porta de entrada para

o hidrogênio na mistura com o Mg/MgH<sub>2</sub>, uma vez que atende a quase todas as condições consideradas inicialmente, exceto para a difusão de H através do TiFe, o qual tem o valor mais baixo entre os aditivos avaliados.

**Tabela 5.1.5** - Barreira de energia de ativação na superfície de Mg puro e nas superfícies de Mg dopado com metal para a dissociação de H<sub>2</sub> ( $E_{diss}$ ), barreira de energia de ativação para a difusão atômica de H ( $E_{diff}$ ) e coeficientes de difusão ( $D_H$ ) a temperatura ambiente para cada material e ligas.

Mat.	Sup.	$E_{diss}$ (eV)	Ref.	$E_{diff}$ (eV)	Ref.	$D_H$ (cm <sup>2</sup> /s)	Ref.
Mg	(0001)	0,870	[245]	0,110	[245]	$7,00 \times 10^{-7}$	[255]
		0,882	[247]	0,182	[249]		
		0,920	[248]	0,190	[248]		
		0,970	[246]				
		1,050	[89]				
		1,051	[249]				
		1,060	[250]				
		1,080	[251]				
		1,150	[243]				
Fe		0,030	[245]	0,095	[254]	$4,20 \times 10^{-4}$	[256]
		0,101	[251]	0,120	[248]		
				0,300	[245]		
Ti		nulo	[245,246]	0,514-0,695	[254]	$7,90 \times 10^{-5}$	[256]
		0,103	[252]	0,750	[245]		
				0,780	[249]		
Al		0,850	[244]	N.e.		-	
Nb		nulo	[247]	0,811	[247]	$7,89 \times 10^{-6}$	[257]
TiAl	(-110)	0,050	[212]	0,510	[212]	$4,60 \times 10^{-6}$	[258]
	(001)	0,110	[212]				
	(100)	0,480	[212]				
TiFe	(110)/Fe	nulo	[253]	0,620	[254]	$3,83 \times 10^{-11}$	[259]
	(111)/Fe	nulo	[253]				
	(001)/Fe	0,178	[253]				
	(001)/Ti	0,190	[253]				
	(111)/Ti	1,164	[253]				
MgH <sub>2</sub>		-	-	-	-	$1,10 \times 10^{-16}$	[255]

Notas: Mat.= Material; Sup.= Plano cristalográfico da superfície; Ref.= Referências; N.e. = Não encontrado.

Uma última possibilidade a ser avaliada é o papel desempenhado pelas energias de superfícies/interfaces, conforme sugerido por [47] para partículas imiscíveis, o que é o caso do Mg com todos os aditivos avaliados neste trabalho. Em [47], foi sugerido que o hidrogênio pode ser atraído para as interfaces entre o Mg/aditivos a fim de reduzir e estabilizar a energia interfacial total, caso em que melhorias nas reações de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> podem estar associadas a uma cinética com difusão mais rápida através das interfaces. A energia interfacial total pode ser descrita por uma contribuição estrutural e outra de origem química, desprezando-se efeitos de curvatura. A contribuição estrutural é devido à desordem topológica e a densidade atômica na interface e é sempre positiva. A contribuição química é devido às interações heteroatômicas nas superfícies de contato e pode ser escalada através da entalpia de mistura. Para componentes de mistura que sejam imiscíveis, as interações são repulsivas e resultam em uma entalpia de mistura altamente positiva e conseqüentemente a contribuição química para a energia interfacial total também é altamente positiva. Logo, as fases Mg/Fe e Mg/Ti têm entalpias de mistura positivas de + 18 kJ/mol e + 16 kJ/mol (contribuição química), respectivamente [47]. O TiFe por sua vez possui um valor negativo de - 17 kJ/mol [260]. Portanto, a soma das entalpias resulta em uma entalpia total de mistura com um valor positivo, o que termodinamicamente pode explicar em parte a atração de hidrogênio pelas interfaces entre as fases presentes.

A tabela 5.1.6 mostra as energias livres de superfície ( $\gamma$ ) e seus valores médios ( $\bar{\gamma}$ ), calculados para os metais e compostos de interesse deste trabalho. Considerando os valores das energias livres das superfícies ou das diferenças das energias livres entre Mg/aditivos, a maior energia está associada às interfaces com o TiFe, seguida do TiAl e Fe com valores muito próximos. Parece haver uma correlação direta entre a sequência de melhor desempenho dos aditivos na conversão do Mg para MgH<sub>2</sub> (Fig. 5.1.5 a)) com a sequência de maiores energias livres de superfície (Tabela 5.1.6). Exceto pela energia livre de superfície do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (muito baixas), o qual dá origem a vários produtos em reações com o H<sub>2</sub> [206], o TiFe e o Fe se mostram como os dois melhores aditivos na melhora da cinética das reações de absorção/dessorção de H<sub>2</sub>.

Na referência [261], os autores investigaram a estabilidade das interfaces entre o Mg/MgH<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub> por cálculos de primeiros princípios baseados em DFT. Eles descobriram que as estabilidades interfaciais eram influenciadas pelas energias livres da superfície entre duas fases. Esperava-se que o par de superfícies interfaciais com altas energias de superfície, tivesse energias interfaciais baixas devido ao grande número de ligações pendentes para cada fase. Eles também apontaram que a ligação entre o Mg-H leva a uma maior estabilidade interfacial quando comparada à ligação Mg-Mg. A estrutura de ligação interfacial mais favorecida energeticamente poderia ser obtida variando-se a posição relativa entre as duas fases. Eles observaram também que o par Mg(1010)/MgH<sub>2</sub>(210) apresentou uma alta energia interfacial de  $\approx 4 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  ( $0,064 \text{ J/m}^2$ ), enquanto o par Mg(0001)/MgH<sub>2</sub>(101), que consistia em duas superfícies de baixas energias mostrou um valor muito mais baixo de  $\approx 2,1 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  ( $0,034 \text{ J/m}^2$ ). No entanto, a energia interfacial do par Mg(1010)/MgH<sub>2</sub>(101), o qual é um par de superfícies de alta e baixa energia, respectivamente, apresentou  $\approx 2,8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$  ( $0,045 \text{ J/m}^2$ ). Esta diferença nas energias interfaciais foi explicada pela saturação parcial das ligações interfaciais pendentes, não sendo capaz de compensar as instabilidades totais das superfícies de alta energia. Portanto, para altas energias de superfície entre duas fases, é possível que a energia total da interface não seja realmente a mais baixa, principalmente no arranjo de superfícies entre Mg/MgH<sub>2</sub>, e provavelmente também para o Mg/MgH<sub>2</sub> com o TiFe. Portanto, é possível que o hidrogênio possa ser atraído para as superfícies/interfaces de altas energias restantes para diminuir tais energias.

A importância da energia das interfaces e seu papel predominante para melhorar as propriedades de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> também foi reconhecida em diferentes sistemas. Em [210], o MgH<sub>2</sub> foi processado por elaboração mecânica com aditivos metálicos, tais como o La (Ni<sub>0,7</sub>Fe<sub>0,3</sub>)<sub>5</sub>, Pd<sub>3</sub>Fe, (Fe<sub>0,8</sub>Mn<sub>0,2</sub>)Ti e com o Si não metálico. Os diferentes aditivos metálicos usados mostraram diferentes melhorias, tanto na temperatura de dessorção quanto na cinética. O Si por sua vez não apresentou melhorias. A explicação para esta

melhora da cinética de dessorção foi atribuída à formação de uma grande interface entre o  $\text{MgH}_2$  e os aditivos, e também aos efeitos catalíticos dos últimos.

Conclusões semelhantes foram encontradas em [262], onde compósitos formados por moagem mecânica de  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  com 40% em massa de  $\text{LaNi}_5$  foram investigados. Após a ciclagem de absorção/dessorção de  $\text{H}_2$ , um composto de La, Mg e  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  foi formado. Os autores propuseram que o Mg desenvolve uma grande área superficial em contato com outras fases e o  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  provavelmente atua como um local de dissociação-recombinação de  $\text{H}_2$ , a partir do qual o hidrogênio pode saltar para os sítios de Mg para formar o  $\text{MgH}_2$ . O H atômico também pode se difundir através do  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , ou ao longo de interfaces entre as fases do compósito para os sítios de Mg mais próximos. Por sua vez, o  $\text{MgH}_2$  sendo um hidreto mais estável, deve ser formado preferencialmente na interface entre as duas fases do compósito.

Portanto, considerando os resultados obtidos e a avaliação acima dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos, sugere-se que o notável desempenho na conversão de Mg em  $\text{MgH}_2$  em compósitos contendo TiFe, especialmente a temperatura ambiente, está associado à atração predominante do hidrogênio para as interfaces entre as fases diminuindo os altos valores das energias destas interfaces.

Os resultados alcançados no estudo proposto neste item (5.1), mostram claramente que os aditivos podem influenciar no desempenho de nanocompósitos de Mg/ $\text{MgH}_2$  sob temperaturas baixas, principalmente na absorção sob temperatura ambiente, o que em termos de aplicação prática no armazenamento de  $\text{H}_2$  é bastante atrativo.

**Tabela 5.1.6** - Energias livres de superfície ( $\gamma$ ) e energias livres médias de superfície ( $\bar{\gamma}$ ) calculadas para os metais, óxidos e ligas referenciadas na literatura disponível.

Material	Estrutura	Superfície	$\gamma$ (J/m <sup>2</sup> )	$\bar{\gamma}$ (J/m <sup>2</sup> )	Referência
Mg dft <sup>a</sup>	hcp	(0001)	0,792	0,868 <sup>b</sup>	[263]
		(10-10) <sub>A</sub>	0,782		
		(10-10) <sub>B</sub>	1,030		
MgH <sub>2</sub> dft <sup>a</sup>	tetragonal	(001)	0,501	0,501 <sup>b</sup>	[261]
		(100)	0,378		
		(101)	0,387		
		(110)	0,341		
		(210)	0,898		
Ti dft <sup>a</sup>	hcp	(0001)	2,632	2,634 <sup>b</sup>	[263]
		(10-10) <sub>A</sub>	2,516		
		(10-10) <sub>B</sub>	2,754		
TiH <sub>2</sub> dft <sup>a</sup>	$\epsilon$ -tetragonal	(111)	1,322	1,877 <sup>b</sup>	[264]
		(110)	1,736		
		(100)	2,573		
Fe dft <sup>a</sup>	ccc	(110)	2,430	2,473 <sup>b</sup>	[263]
		(100)	2,222		
		(211)	2,589		
		(310)	2,393		
		(111)	2,733		
Al dft <sup>a</sup>	cfc	(111)	1,199	1,272 <sup>b</sup>	[263]
		(100)	1,347		
		(110)	1,271		
Nb dft <sup>a</sup>	ccc	(110)	2,685	2,856 <sup>b</sup>	[263]
		(100)	2,858		
		(211)	2,829		
		(310)	2,861		
		(111)	3,045		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		(formado)	0,068	0,069 <sup>c</sup>	[265]
		(tratamento térmico)	0,070		
		(lâmina)	0,041		
TiAl exp/dft <sup>d</sup>	$\gamma$ -TiAl (L1 <sub>0</sub> )	(100)	2,300	2,500 <sup>b</sup>	[266]
		(001)	2,800		
		(110)	2,650		
		(111)	2,250		
TiFe dft <sup>a</sup>	B <sub>2</sub> -TiFe (cúbica) c/ $\Sigma$ 5(310) GB		2,880	2,880	[267]

Notas: a - cálculo de primeiros princípios com base em DFT; b - valores médios de  $(\bar{\gamma})$  considerando  $(\gamma)$  para todas as superfícies indicadas; c - valores médios de  $(\bar{\gamma})$  considerando os valores indicados de  $(\gamma)$ ; d - valor experimental ou calculado por primeiros princípios com base em DFT; hcp – hexagonal compacta; ccc – estrutura cúbica de corpo centrado; cfc – estrutura cúbica de face centrada; GB – contorno de grão.

## 5.2 Nanocompósitos à base de Mg com 8% mol Fe processados por MR

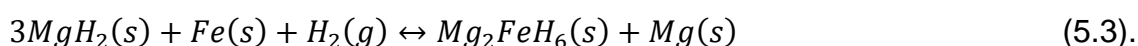
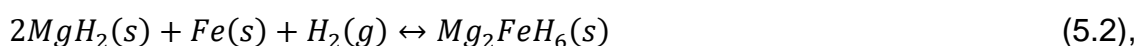
Nesta seção, descrevem-se os resultados alcançados na segunda etapa deste trabalho de tese, nos quais procurou-se aprofundar o entendimento sobre o papel do Fe como aditivo na cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> em nanocompósitos de Mg-Fe sob condições brandas de aplicação (temperatura e pressão de H<sub>2</sub>). Procurou-se esclarecer se a formação do hidreto complexo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> em mistura com o MgH<sub>2</sub> traria algum efeito benéfico nas propriedades de armazenamento de H<sub>2</sub>. Foi mostrado que uma alta fração de MgH<sub>2</sub>, ausência de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> e o Fe livre atuando como catalisador parece ser o principal responsável pela cinética rápida em nanocompósitos de Mg-Fe, sendo sugeridos como a solução mais adequada para o armazenamento de hidrogênio em condições brandas de pressão e temperatura.

Assim, dois nanocompósitos contendo Mg e 8% mol Fe foram produzidos por moagem reativa de alta energia com tempos de moagem de 10 e 24 horas, respectivamente. Ambos os processos resultaram em nanocompósitos com misturas das fases MgH<sub>2</sub> e Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>.

Vários estudos têm mostrado que o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> se forma durante a MR a partir da reação de MgH<sub>2</sub> + Fe + H<sub>2</sub> [71,95,156,157,268,269], mesmo que os materiais de partida sejam MgH<sub>2</sub> + Fe ou Mg + Fe + H<sub>2</sub> [69]. No estudo [82], os autores verificaram que o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> pode ser formado durante a MR através de misturas de pó de Mg com Fe, mesmo com pequenas frações de Fe e curtos tempos de moagem (BPR: 15:1, 2,8 MPa (28 bar) H<sub>2</sub>, 15h de tempo de moagem típico em moinho oscilatório horizontal). As fases MgH<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> e Fe, em proporções variáveis, e traços de MgO foram identificados por DRX, não excluindo a presença de Mg nanométrico e/ou amorfo [82].

Em [71], os autores mostraram que as energias transferidas aos materiais por MR são determinantes para o rendimento máximo na formação de  $Mg_2FeH_6$ . Além disso, o Mg pode ser um produto no final da reação que forma o  $Mg_2FeH_6$ , diminuindo assim o rendimento deste. Existem outros fatores que podem levar a uma diminuição da eficiência da formação de  $Mg_2FeH_6$ , bem como a uma diminuição da fração de Mg disponível para a formação de  $MgH_2$ . Isso inclui o limite na redução do tamanho de partícula para o estado nanométrico durante a MR, o que reduz a eficiência da mistura entre os reagentes; a presença de  $O_2$  como impureza no material de partida e/ou mesmo em impurezas no  $H_2$  gasoso utilizado durante a moagem, entre outros [71].

Na referência [156], os autores propuseram as reações reversíveis (5.1), e (5.2) ou (5.3), como etapas para a formação do  $Mg_2FeH_6$ :



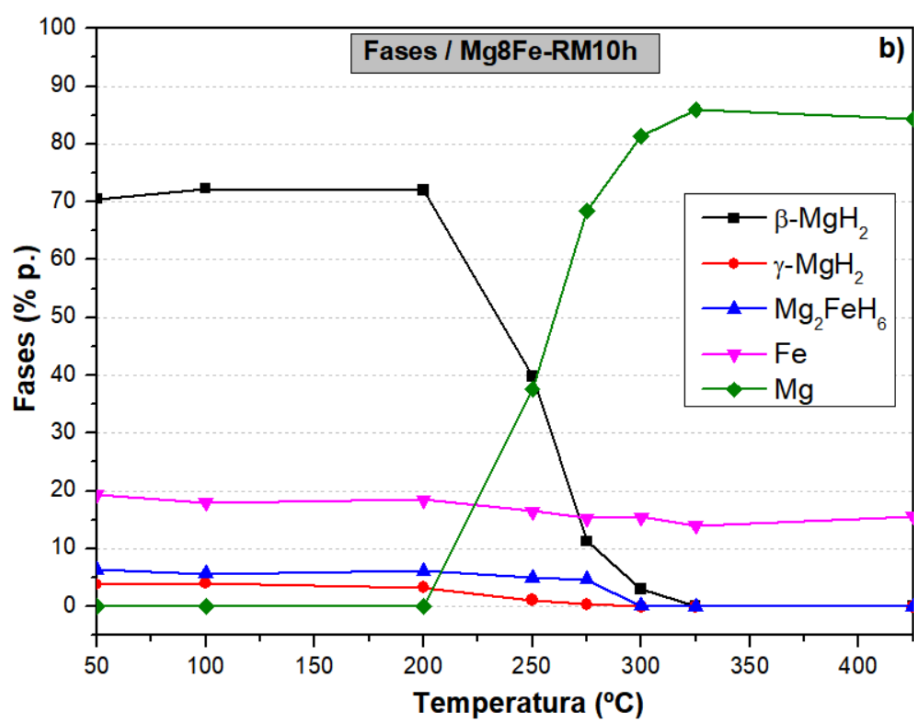
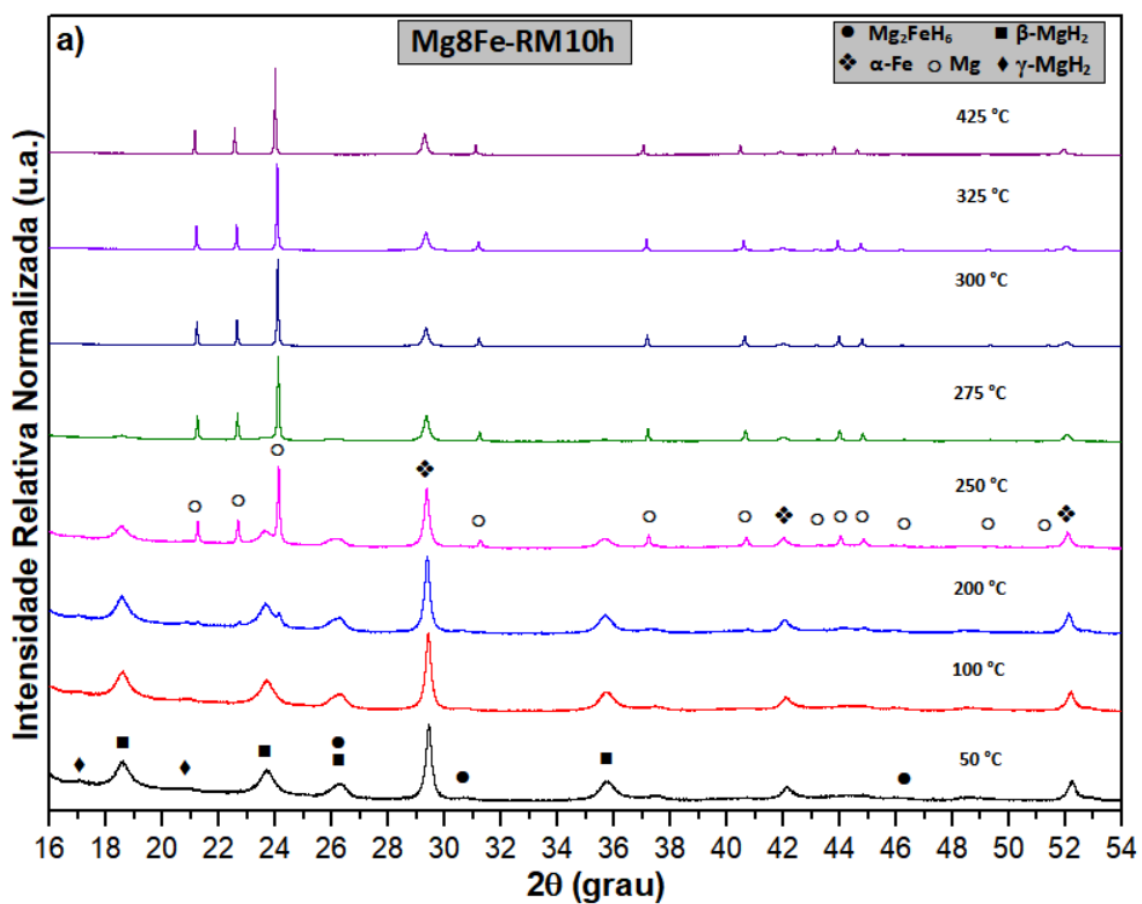
Em vários outros estudos, a equação (5.1) representa um senso comum, mas tem havido controvérsia sobre as reações (5.2) e (5.3), uma vez que o Mg como produto é difícil de ser detectado como partículas nanométricas e/ou amorfas, juntamente com o Fe presente, devido às limitações relacionadas ao DRX [71,154,270,272]. No entanto, a equação (5.3) parece ser a mais aceita e a mais favorável, de acordo com os cálculos termodinâmicos realizados através da teoria da densidade funcional (DFT) [165]. Assim, na prática, o rendimento final na produção de  $Mg_2FeH_6$  por meio da MR a partir de seus elementos pode ser sempre limitado, com rendimento menor que 100%. Portanto, a presença de  $MgH_2$ ,  $Mg_2FeH_6$ , Fe e Mg pode ser esperada como parte dos produtos finais do processo de MR.

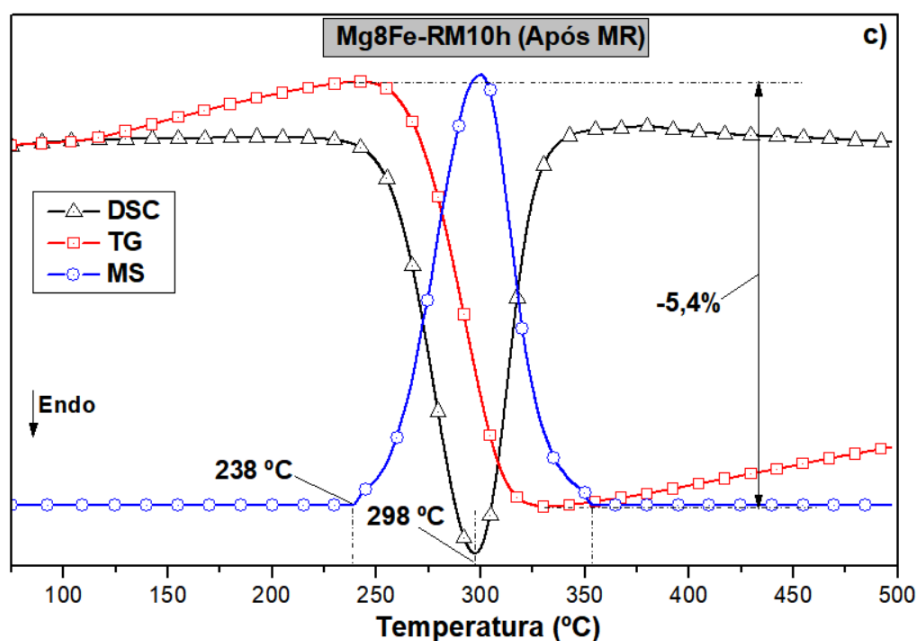
Assim, com base na literatura citada acima (especificamente na referência [154]) e na experiência do nosso grupo de pesquisas, o sistema Mg-Fe foi submetido ao processo de MR para obtenção de dois compósitos, sendo um deles composto por  $MgH_2$ , máximo Fe livre e frações mínimas de  $Mg_2FeH_6$ , moídas por até 10 horas para limitar a energia transferida para a mistura. O outro



compósito proposto foi processado por MR durante 24 horas, com o objetivo de transferir mais energia para a mistura e assim produzir altas frações de  $\text{MgH}_2$  e  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , minimizando o Fe livre.

A figura 5.2.1 mostra os padrões de DRX *in-situ* obtidos sob um feixe de radiação síncrotron (Fig. 5.2.1.a)) durante o aquecimento, bem como a evolução das fases estimada pelo método de refinamento de Rietveld [273,274] para a amostra  $\text{Mg}_8\text{Fe-RM10h}$  (Fig. 5.2.1 b) e tabela 5.2.1). A identificação das fases nos DRX *in-situ* e *ex-situ* realizadas no item 5.2 e 5.3 deste trabalho foi baseada nos seguintes códigos CIF:  $\gamma\text{-MgH}_2$  (n° 638287),  $\beta\text{-MgH}_2$  (n° 181727),  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  (n° 238723), Fe (n° 64999), MgO (n° 162607) e Mg (n° 181728). O refinamento de Rietveld (Fig. 5.2.1 b) e tabela 5.2.1) mostra as frações de fases da amostra  $\text{Mg}_8\text{Fe-RM10h}$  logo após o processamento por MR. Durante a decomposição *in-situ* sob o feixe síncrotron, a fase  $\beta\text{-MgH}_2$  e  $\gamma\text{-MgH}_2$  começam sua decomposição transformando-se em Mg a aproximadamente 200 °C. Por volta de 275 °C, o  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  começa sua decomposição e vai até 325 °C. Esses resultados indicam que, para esta condição experimental, o  $\text{MgH}_2$  é o primeiro a iniciar sua decomposição. Esses resultados de DRX *in-situ* confirmam as observações de trabalhos anteriores que também sugeriram que o  $\text{MgH}_2$  é o primeiro hidreto a se decompor em compósitos de  $\text{MgH}_2\text{-Mg}_2\text{FeH}_6$  [71,155,166]. A figura 5.2.1 c) exhibe as curvas de análises térmicas (DSC, TG e MS) para a amostra  $\text{Mg}_8\text{Fe-RM10h}$ . As temperaturas de decomposição da curva de DSC da amostra  $\text{Mg}_8\text{Fe-RM10h}$  (após a MR) podem ser vistas detalhadas na tabela 5.2.2. Apenas um único pico endotérmico foi observado na curva de DSC. A partir das curvas de TG e MS, foi possível estimar que aproximadamente 5,4% p.  $\text{H}_2$  foi desorvido durante a decomposição da amostra. Os resultados de DRX *in-situ* estão em boa concordância com a temperatura de desorção final da amostra de  $\text{Mg}_8\text{Fe-RM10h}$ , uma vez que apenas Mg e Fe podem ser vistos após 325 °C (Ver Fig. 5.2.1 a) e 5.2.1 b)).





**Figura 5.2.1** – Padrões de DRX *in-situ*, evolução das fases durante a decomposição e DSC, TG, MS da amostra Mg8Fe-RM10h após a MR. a) Padrões de DRX *in-situ* durante a decomposição; b) Gráfico de evolução das fases pelo refinamento de Rietveld e c) DSC, MS, TG da amostra após a MR.

**Tabela 5.2.1** - Frações de fases do DRX *in-situ* estimadas pelo refinamento de Rietveld durante a decomposição da amostra Mg8Fe-RM10h após a MR. Notas: a) GOF (Grau de ajuste); b) RWP (padrão ponderado por R).

Mg8Fe-RM10h	Índices de Ajuste		Frações de Fases (% p.)				
	GOF a)	R <sub>WP</sub> b)	β- MgH <sub>2</sub>	γ- MgH <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub>	Fe	Mg
50	2,7	5,7	70,5	3,8	6,4	19,3	0
100	11,3	8,2	72,3	4,0	5,7	17,9	0
200	12,2	8,7	72,0	3,3	6,1	18,5	0
250	13,2	9,1	39,8	1,1	5,0	16,5	37,6
275	5,4	5,9	11,3	0,4	4,7	15,3	68,4
300	9,2	7,8	3,0	0	0,1	15,5	81,4
425	3,6	4,2	0	0	0	15,6	84,4

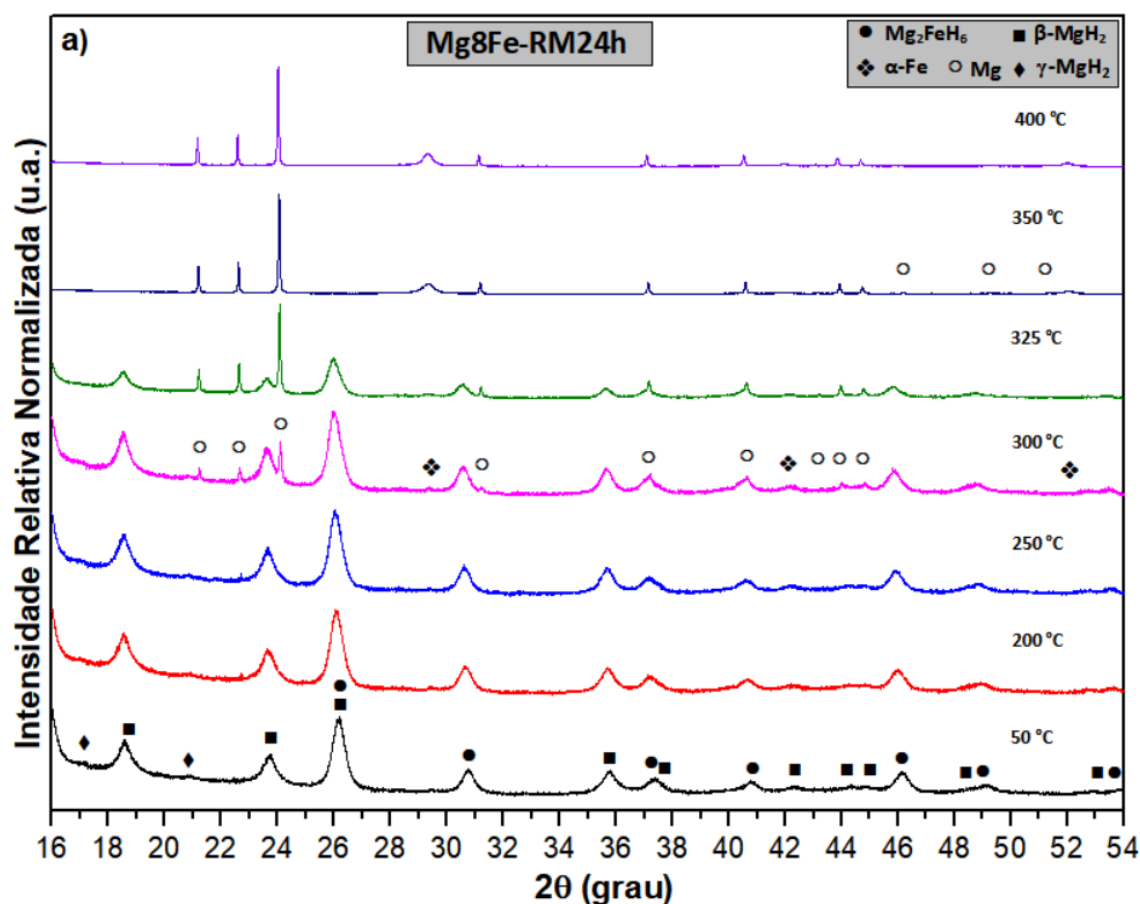
**Tabela 5.2.2** - Dados do DSC / TG / MS das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h após a MR.

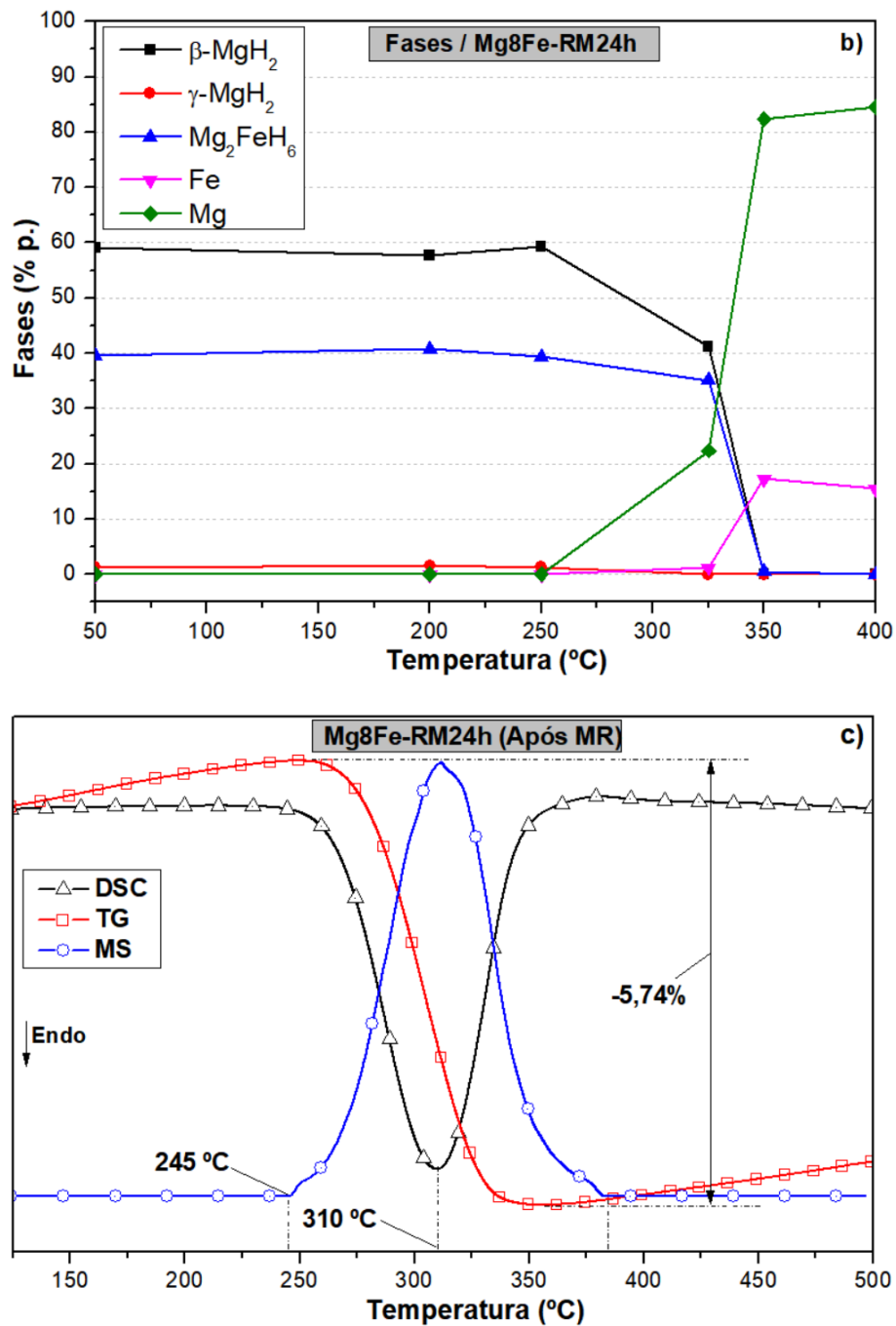
DSC / TG / MS						
Amostra	Temperatura (°C)				Área (J/g)	Capacidade Máxima (% p. H <sub>2</sub> )
	Início	Onset	Pico	Fim		
Mg8Fe-RM10h	238	259	298	326	1689	5,40
Mg8Fe-RM24h	245	268	310	345	1746	5,74

A figura 5.2.2 mostra os padrões de DRX *in-situ* por radiação síncrotron da amostra Mg8Fe-RM24h (Fig. 5.2.2 a)), bem como a evolução das fases estimada pelo método de refinamento de Rietveld (Fig. 5.2.2 b) e tabela 5.2.2) [273,274]. A identificação das fases foi baseada nos mesmos códigos CIF descritos anteriormente para a amostra Mg8Fe-RM10h. As frações de fase estimadas pelo refinamento de Rietveld (Fig. 5.2.2 b) e tabela 5.2.2) para a amostra Mg8Fe-RM24h foram mostradas. Como pode ser visto, nem Fe ou Mg livre foram identificados. Portanto, o aumento do tempo de moagem, como para a amostra Mg8Fe-RM24h, aumenta a quantidade de hidreto complexo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> presente no compósito.

Durante a decomposição *in situ* da amostra Mg8Fe-RM24h (Fig. 5.2.2 a) e tabela 5.2.2), a fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> e a  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> começam sua decomposição transformando-se em Mg a aproximadamente 250 °C. Por sua vez, o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> inicia sua decomposição por volta de 325 °C, estendendo-se até 400 °C. Portanto, pode-se notar que o MgH<sub>2</sub> é novamente o primeiro a iniciar sua decomposição, mas a uma temperatura mais elevada do que a amostra Mg8Fe-RM10h. A figura 5.2.2 c) mostra os resultados das análises térmicas (DSC, TG e MS) para a amostra Mg8Fe-RM24h. As temperaturas de decomposição da curva de DSC da amostra Mg8Fe-RM24h (após a MR) podem ser vistas detalhadas na tabela 5.2.2. A curva de DSC mostra novamente apenas um único pico endotérmico. A partir das curvas de TG e MS (Fig. 5.2.2 c)), foi possível estimar o H<sub>2</sub> dessorvido durante a decomposição da amostra em 5,74% p. A existência de um único pico endotérmico para ambas as amostras Mg8Fe-

RM10h e Mg8Fe-RM24h sugere que  $MgH_2$  e o  $Mg_2FeH_6$  se decompõem simultaneamente, resultando em picos sobrepostos durante a execução do DSC. Esse comportamento foi observado anteriormente em outros trabalhos e pode ser explicado por um efeito sinérgico ligado à deformação produzida por um hidreto sobre outro, em uma mistura de dois hidretos, facilitando sua decomposição simultânea [163,164,167]. Curiosamente, uma maior fração de  $Mg_2FeH_6$  no compósito moído por 24 horas parece aumentar as temperaturas de decomposição [164]. Os resultados de DRX *in-situ* estão novamente em bom acordo com a temperatura de dessorção final da amostra de Mg8Fe-RM24h, uma vez que apenas Mg e Fe podem ser vistos acima de 350 °C (Ver Fig. 5.2.2 a) e 5.2.2.b)).



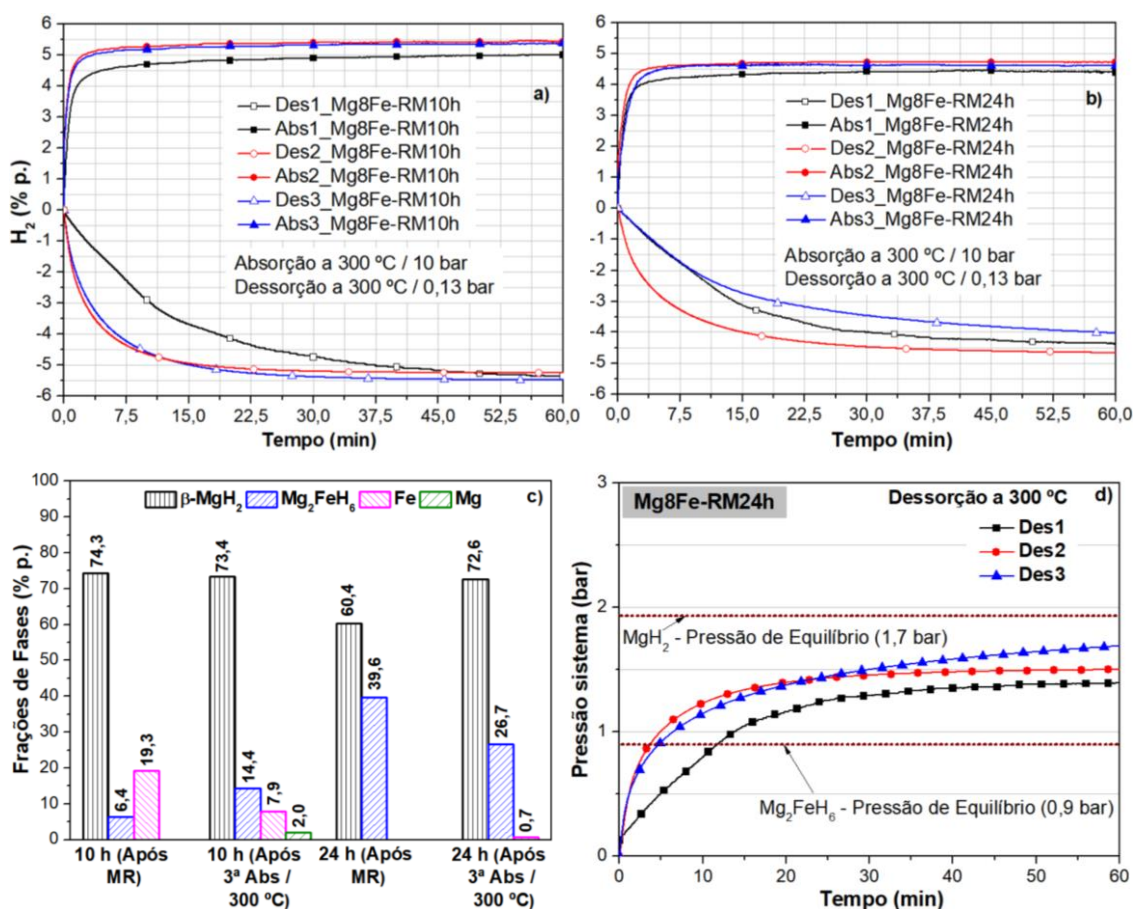


**Figura 5.2.2** – Padrões de DRX *in-situ*, evolução das fases durante a decomposição e DSC, TG, MS da amostra Mg8Fe-RM24h após a MR. a) Padrões de DRX *in-situ* durante a decomposição; b) Gráfico de evolução das fases pelo refinamento de Rietveld e c) DSC, TG, MS da amostra após a MR.

**Tabela 5.2.3** - Frações de fases do DRX *in-situ* estimadas pelo Refinamento de Rietveld durante a decomposição da amostra Mg8Fe-RM24h após a MR. Notas: a) GOF (Grau de ajuste); b) RWP (padrão ponderado por R).

Mg8Fe-RM24h	Índices de Ajuste		Frações de Fases (% p.)					
	Temperatura (°C)	GOF a)	RWP b)	$\beta$ - MgH <sub>2</sub>	$\gamma$ - MgH <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub>	Fe	Mg
	50	2,1	3,8	59,1	1,3	39,6	0	0
	200	6,6	6,9	57,7	1,6	40,8	0	0
	250	5,0	6,0	59,3	1,3	39,4	0	0
	300	4,3	5,7	36,7	1,0	57,3	0	4,9
	325	4,1	5,5	41,2	0	35,1	1,2	22,4
	350	8,7	6,0	0	0	0,5	17,3	82,3
	400	3,8	5,5	0	0	0	15,5	84,5

A figura 5.2.3 mostra as curvas de cinética a 300 °C, a abundância das fases após a MR até o terceiro ciclo e o comportamento da pressão durante o ciclo das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h. A figura 5.2.3 a) mostra as curvas de cinética a 300 °C para a amostra Mg8Fe-RM10h. A cinética de absorção foi medida a 10 bar H<sub>2</sub> e a dessorção a 0,13 bar de H<sub>2</sub>. Os tempos de reação estimados foram determinados como o tempo para atingir 95% da capacidade máxima reversível para todas as amostras e temperaturas. A dessorção do Mg8Fe-RM10h a 300 °C é lenta, mas acelera até o terceiro ciclo. Por sua vez, a absorção é mais rápida que a dessorção e acelera até o terceiro ciclo, sendo cerca de 3,7 vezes mais rápida que a dessorção (Fig. 5.2.3 a) e tabela 5.2.4). Destacam-se as taxas de reação para dessorção e absorção, desde o primeiro até o terceiro ciclo. As taxas de dessorção e absorção de hidrogênio melhoraram, levando aproximadamente 20 minutos para liberar 5,2% p. H<sub>2</sub> e cerca de 5 minutos para absorver 5,1% p. H<sub>2</sub>, respectivamente (Fig. 5.2.3 a) e tabela 5.2.4). Após a absorção até o terceiro ciclo, a abundância das fases estimadas para o Fe livre diminui, o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> aumenta e o MgH<sub>2</sub> se mantém quase o mesmo em comparação com a amostra Mg8Fe-RM10h após a MR (Fig. 5.2.3 c)).



**Figura 5.2.3** – Curvas de cinéticas, Frações de fases e Comportamento da pressão das amostras Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h e Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h. a) Absorção da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h a 300 °C/ 10 bar H<sub>2</sub> e dessorção a 300 °C/ 0,13 bar; b) Absorção da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h a 300 °C/ 10 bar H<sub>2</sub> e dessorção a 300 °C/ 0,13 bar; c) Frações de fases do DRX ex-situ estimadas pelo refinamento de Rietveld das amostras Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h e Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h após a MR e após a terceira absorção a 300 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>; d) Pressão do sistema vs. tempo de dessorção da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h a 300 °C durante 3 ciclos.



**Tabela 5.2.4** - Análise cinética das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h, para o primeiro e terceiro ciclos de absorção/dessorção a 300 °C e 350 °C, considerando-se 95% da capacidade máxima reversível. Notas: A. = amostra; T. = temperatura (°C); Cic. = ciclo; % H<sub>2</sub> = capacidade máxima de armazenamento em massa de H<sub>2</sub>; t = tempo (min); T<sub>x</sub> = taxa média de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> (% em massa H<sub>2</sub> / min).

Cinéticas												
A. / T.	Mg8Fe-RM10h/ 300 °C			Mg8Fe-RM24h/ 300 °C			Mg8Fe-RM10h/ 350 °C			Mg8Fe-RM24h/ 350 °C		
Cic.	t	% H <sub>2</sub>	T <sub>x</sub>	t	% H <sub>2</sub>	T <sub>x</sub>	t	% H <sub>2</sub>	T <sub>x</sub>	t	% H <sub>2</sub>	T <sub>x</sub>
Abs1	13,0	4,80	0,4	6,0	4,20	0,7	19,0	4,87	0,3	27,0	5,38	0,2
Abs3	5,3	5,10	1,0	5,1	4,50	0,9	10,0	4,95	0,5	10,0	5,47	0,5
Des1	43,0	5,10	0,1	36,0	4,20	0,1	4,0	5,01	1,3	7,0	5,36	0,8
Des3	20,0	5,20	0,3	48,0	3,80	0,1	1,7	5,16	3,0	1,8	5,56	3,1

A figura 5.2.3 b) mostra as curvas de cinética a 300 °C para a amostra moída por 24 horas. Os mesmos parâmetros de temperatura e pressão utilizados para a amostra Mg8Fe-RM10h foram empregados para as medições de absorção e dessorção da amostra Mg8Fe-RM24h. A dessorção do Mg8Fe-RM24h a 300 °C também é lenta e desacelera até o terceiro ciclo. Por sua vez, a absorção é mais rápida que a dessorção e acelera até o terceiro ciclo, sendo cerca de 11 vezes mais rápida que a dessorção (Fig. 5.2.3 b) e tabela 5.2.4). A taxa de dessorção de hidrogênio diminuiu e a taxa de absorção melhorou do primeiro até o terceiro ciclo, levando aproximadamente 48 minutos para dessorver 3,8% p. H<sub>2</sub> e cerca de 5 minutos para absorver 4,5% p. H<sub>2</sub>, respectivamente (Fig. 5.2.3 b) e tabela 5.2.4). Após a absorção da amostra Mg8Fe-RM24h até o terceiro ciclo, o Fe livre está presente na estimativa da abundância das fases (Fig. 5.2.3 c)), a fração de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> diminui e a do MgH<sub>2</sub> aumenta em comparação com a amostra Mg8Fe-RM24h após a MR. Portanto, pode-se sugerir que a capacidade de absorção da amostra Mg8Fe-RM24h aumenta ligeiramente até o terceiro ciclo devido ao aumento do teor de MgH<sub>2</sub>, compensando a diminuição do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. Por sua vez, a capacidade de

dessorção da amostra Mg8Fe-RM24h diminui em comparação com o compósito moído 24 horas após a MR, indicando uma queda na estabilidade durante a ciclagem (Fig. 5.2.3 a) e 5.2.3 c)).

As capacidades gravimétricas máximas de armazenamento de hidrogênio calculadas a partir dos dados dos DRX ex-situ pelo refinamento de Rietveld versus os valores medidos pelos experimentos cinéticos a 300 °C foram, respectivamente, 5,1% p. H<sub>2</sub> vs. 5,4% p. H<sub>2</sub> para a amostra Mg8Fe-RM10h. Para a amostra Mg8Fe-RM24h, as capacidades calculadas e medidas foram de 6,1% e 4,0% p. de H<sub>2</sub>, respectivamente. Em ambos os casos, a capacidade gravimétrica máxima de armazenamento de hidrogênio foi medida após o terceiro ciclo de dessorção. A capacidade de dessorção mais baixa do que a estimativa teórica a 300 °C para a amostra moída por 24 horas foi associada à dessorção incompleta do hidreto complexo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. Considerando-se as pressões de equilíbrio a 300 °C relatadas na referência [29], ou seja, 1,7 bar para o MgH<sub>2</sub> e 0,9 bar para o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, pode-se observar que durante os 3 ciclos de dessorção a 300 °C para a amostra moída por 24 horas, as pressões máximas de H<sub>2</sub> do sistema na dessorção 1, 2 e 3 atingiram 1,41, 1,53 e 1,73 bar, respectivamente, as quais excedem as pressões de equilíbrio para o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, mas estão sempre abaixo das pressões de equilíbrio para o MgH<sub>2</sub>, indicando que o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> teve dessorção parcial e apenas o MgH<sub>2</sub> foi totalmente dessorvido (Fig. 5.2.3 d)).

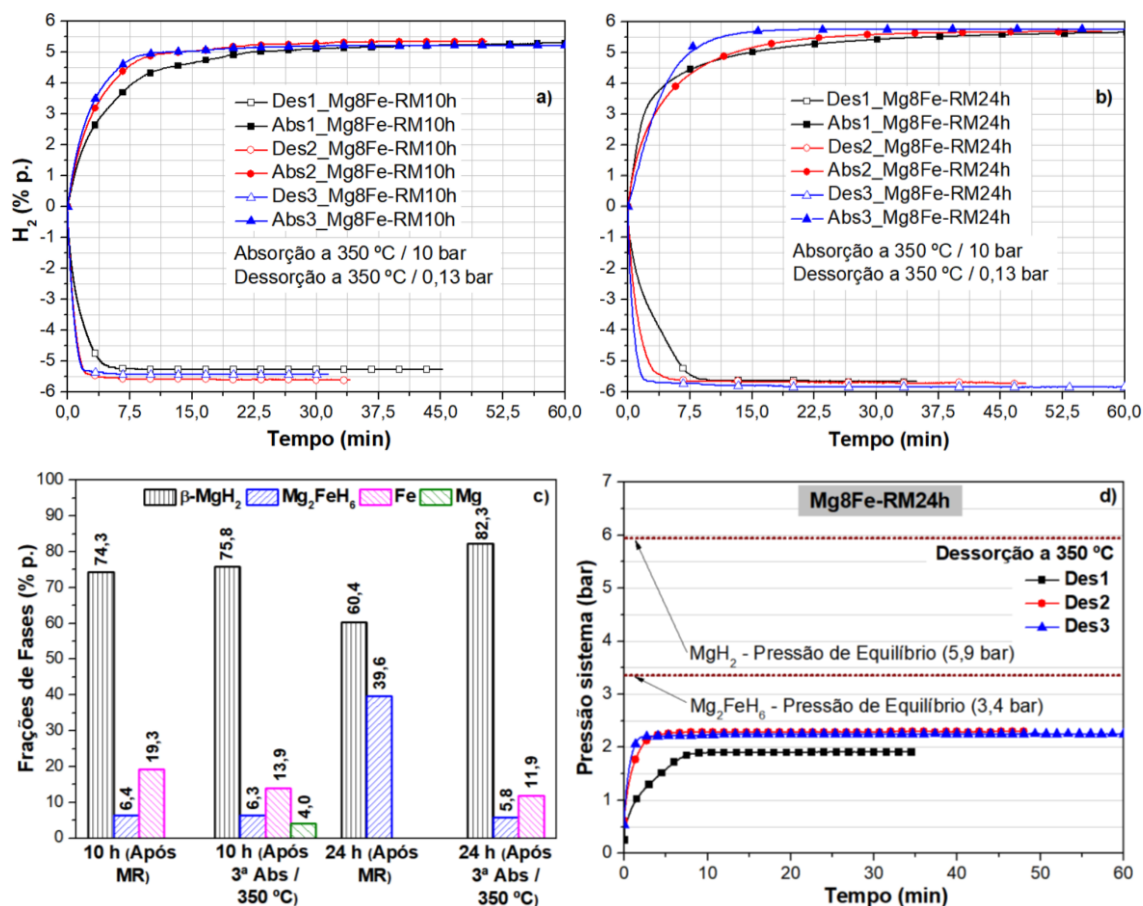
A capacidade de absorção aumenta ligeiramente para a amostra Mg8Fe-RM10h até o terceiro ciclo, provavelmente devido a um aumento na fração de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> (Fig. 5.2.3 c)). A capacidade de dessorção da amostra Mg8Fe-RM10h mantém-se quase a mesma em comparação com o mesmo compósito após a MR, indicando uma reversibilidade quase completa (Fig. 5.2.3 a) e 5.2.3 c)). É possível notar uma capacidade de dessorção menor do que a estimativa teórica a 300 °C para a amostra moída por 24 h, o que também pode ser o resultado da dessorção incompleta do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> (Fig. 5.2.3 b)).

A figura 5.2.4 mostra as curvas de cinética a 350 °C, a abundância das fases após a MR até o terceiro ciclo e o comportamento da pressão durante os ciclos das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h. A absorção também foi

medida a 10 bar  $H_2$  e a dessorção a 0,13 bar de  $H_2$ . A figura 5.2.4 a) mostra as curvas de cinética a 350 °C para a amostra Mg8Fe-RM10h. A dessorção do Mg8Fe-RM10h é rápida e acelera até o terceiro ciclo. Por sua vez, a absorção não é tão rápida quanto a dessorção, mas também acelera até o terceiro ciclo. A dessorção a 350 °C é cerca de 6 vezes mais rápida do que a absorção no terceiro ciclo (figura 5.2.4 a) e tabela 5.2.4). A 350 °C, as taxas de reação de dessorção e absorção melhoraram do primeiro para o terceiro ciclo. As taxas de dessorção e absorção de  $H_2$  levam aproximadamente 2 minutos para dessorver 5,16% p.  $H_2$  e cerca de 10 minutos para absorver 4,95% p.  $H_2$ , respectivamente (Fig. 5.2.4 a) e tabela 5.2.4). Pode-se observar que após a absorção até o terceiro ciclo, a fração das fases estimadas para o Fe livre diminui e tanto o  $Mg_2FeH_6$  quanto o  $MgH_2$  permanecem quase os mesmos em comparação com a amostra Mg8Fe-RM10h após a MR (Fig. 5.2.4 c)). A capacidade de absorção aumenta ligeiramente até o terceiro ciclo para a amostra Mg8Fe-RM10h, provavelmente devido a um aumento na fração de  $Mg_2FeH_6$ . A capacidade de dessorção da amostra Mg8Fe-RM10h também aumenta ligeiramente até o terceiro ciclo, em comparação com a amostra Mg8Fe-RM10h após a MR, indicando reversibilidade quase completa (Fig. 5.2.4 a) e 5.2.4 c)).

A figura 5.2.4 b) mostra as curvas de cinética a 350 °C para a amostra Mg8Fe-RM24h. A dessorção do Mg8Fe-RM24h é rápida e acelera até o terceiro ciclo. Por sua vez, a absorção não é tão rápida quanto a dessorção, mas também acelera até o terceiro ciclo. A dessorção a 350 °C é cerca de 5,6 vezes mais rápida do que a absorção no terceiro ciclo (Fig. 5.2.4 b) e tabela 5.2.4). É possível notar que a 350 °C, as taxas de dessorção e absorção de  $H_2$  para a amostra Mg8Fe-RM24h são semelhantes às da amostra de Mg8Fe-RM10h até o terceiro ciclo. A amostra de Mg8Fe-RM24h leva aproximadamente 2 minutos para dessorver 5,56% p.  $H_2$  e cerca de 10 minutos para absorver 5,47% p.  $H_2$  (Fig. 5.2.4 b) e tabela 5.2.4). Pode-se observar que após a absorção até o terceiro ciclo, o Fe livre está presente na abundância das fases estimadas, a fração do  $Mg_2FeH_6$  diminui e a do  $MgH_2$  aumenta, em comparação com a amostra Mg8Fe-RM24h após a MR (Fig. 5.2.4 c)). Portanto, pode-se observar que a capacidade de absorção da amostra Mg8Fe-RM24h aumenta ligeiramente até o terceiro ciclo

devido ao aumento do teor de  $MgH_2$ , compensando a diminuição do  $Mg_2FeH_6$ . Por sua vez, a capacidade de dessorção também aumenta ligeiramente em comparação com a da amostra  $Mg_8Fe-RM24h$  após a MR, indicando dessorção de  $MgH_2$  quase completa (Fig. 5.2.4 a) e 5.2.4 c)).



**Figura 5.2.4** – Curvas de cinéticas, Frações de fases e Comportamento da pressão das amostras  $Mg_8Fe-RM10h$  e  $Mg_8Fe-RM24h$ . a) Absorção da amostra  $Mg_8Fe-RM10h$  a 350 °C/ 10 bar  $H_2$  e dessorção a 350 °C/ 0,13 bar; b) Absorção da amostra  $Mg_8Fe-RM24h$  a 350 °C/ 10 bar  $H_2$  e dessorção a 350 °C/ 0,13 bar; c) Frações de fases do DRX ex-situ estimadas pelo refinamento de Rietveld das amostras  $Mg_8Fe-RM10h$  e  $Mg_8Fe-RM24h$  após a MR e após a terceira absorção a 350 °C/ 10 bar  $H_2$ ; d) Pressão do sistema vs. tempo de dessorção da amostra  $Mg_8Fe-RM24h$  a 350 °C durante 3 ciclos.

Se as pressões de equilíbrio estimadas a 350 °C e relatadas para o  $MgH_2$  (5,9 bar) e o  $Mg_2FeH_6$  (3,4 bar) forem consideradas [29], pode-se observar que

durante os 3 ciclos de dessorção a 350 °C para a amostra Mg8Fe-RM24h, as pressões do sistema para as dessorções 1, 2 e 3 atingiram 1,91, 2,30 e 2,25 bar, respectivamente, as quais estão sempre abaixo das pressões de equilíbrio para o MgH<sub>2</sub> e para o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, indicando uma possível dessorção completa dos dois hidretos (Fig. 5.2.4 d)).

As capacidades gravimétricas máximas de armazenamento de hidrogênio calculadas através dos dados do DRX ex-situ e refinamento de Rietveld versus os valores medidos resultantes dos experimentos de cinética a 350 °C foram de 5,1% e 5,27% p. H<sub>2</sub>, respectivamente, para a amostra Mg8Fe-RM10h medido após o terceiro ciclo de dessorção (Fig. 5.2.4 a)). As capacidades gravimétricas de armazenamento de hidrogênio estimadas para a amostra de Mg8Fe-RM24h, também calculadas a partir dos dados do DRX ex-situ e refinamento de Rietveld versus valores medidos dos experimentos de cinética após o terceiro ciclo de dessorção (Fig. 5.2.4 b)) foram de 6,1% e 5,85% p. H<sub>2</sub>, respectivamente.

É possível notar uma maior capacidade de dessorção a 350 °C para a amostra moída por 24 horas, em comparação com a amostra moída por 10 horas. Este fato deve estar relacionado à dessorção quase completa do MgH<sub>2</sub>, o qual aumenta sua fração até o terceiro ciclo. Por sua vez, o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> diminui sua fração abruptamente e parece não manter a estabilidade na ciclagem sob essas condições de trabalho, o que indica que a estabilidade da fase Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> durante a ciclagem deve depender do uso de condições mais severas. Além disso, a cinética de absorção/dessorção dos compósitos é consideravelmente rápida, independentemente da presença de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, mostrando que a formação de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> parece não ter efeito sobre a cinética de absorção/dessorção dos compósitos de Mg-Fe [167]. Também foi demonstrado que a formação de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> pode aumentar a capacidade de armazenamento de hidrogênio nos compósitos de Mg-Fe. No entanto, sua capacidade reversível em sistema fechado pode ser prejudicada por causa da pressão de equilíbrio mais baixa do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> quando comparada a do MgH<sub>2</sub>.

Vale ressaltar a rápida cinética de absorção/dessorção observada neste trabalho. A reversibilidade em tempos de 10 minutos ou menos (para 95% da capacidade máxima de armazenamento de H<sub>2</sub>) a 300 °C foi medida para os

compósitos de Mg-Fe produzidos por moagem reativa. Além disso, a dessorção em cerca de 2 minutos e a absorção em 10 minutos também foram medidas a 350 °C para os mesmos compósitos. Tais cinéticas são mais rápidas do que em outros compósitos à base de Mg-Fe relatados na literatura [71,95,156,272,275-277].

Considerando-se a capacidade de armazenamento reversível do hidrogênio, a menor fração relativa de Fe em comparação com o Mg antes da moagem reativa e/ou a maior fração relativa de MgH<sub>2</sub> presentes nos nanocompósitos após a ciclagem sob condição moderada de pressão para absorção de hidrogênio, ou seja, 1 MPa (10 bar) , é possível confirmar que a presença de MgH<sub>2</sub> juntamente com o teor de Fe livre é um fator importante para que o Fe possa catalisar as reações de absorção/dessorção e resultar nessa cinética rápida.

O estudo mais detalhado da rápida cinética de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> em nanocompósitos a base de Mg-Fe desenvolvido neste item (5.2), com auxílio de várias técnicas de caracterização, dentre as quais se destaca o DRX *in-situ* por radiação síncrotron na decomposição dos nanocompósitos, enfatizou o comportamento dos hidretos presentes em diferentes frações e também o papel do Fe como catalizador, o qual permanecendo livre, promove maior estabilidade cíclica nos nanocompósitos sob condições brandas (pressão e temperatura) de aplicação no armazenamento de H<sub>2</sub>.

### **5.3 Propriedades da cinética em nanocompósitos à base de Mg com 8% mol Fe processados por MR**

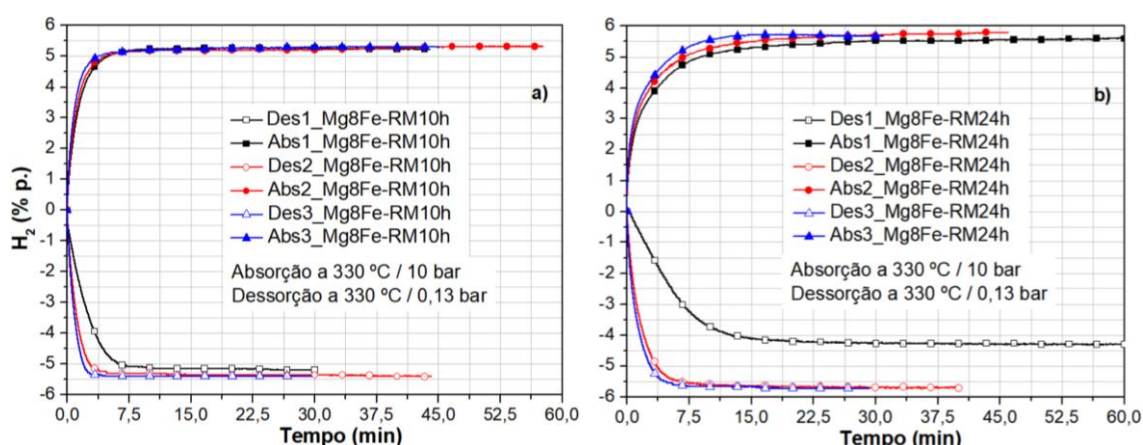
Nesta seção, são descritos os resultados alcançados na terceira etapa deste trabalho de tese. De acordo com os interessantes resultados obtidos no estudo da cinética dos nanocompósitos Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h e Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h por 3 ciclos de absorção/dessorção a 300 °C e 350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub> (item 5.2 deste trabalho), resolveu-se aprofundar o entendimento sobre as propriedades destas cinéticas rápidas. Buscou-se identificar os mecanismos limitantes das reações de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> e também verificar em quais condições as duas

amostras teriam o melhor desempenho sob condições brandas de aplicação no armazenamento de  $H_2$ . De forma geral, entende-se que os mecanismos limitantes das reações de absorção/dessorção de  $H_2$  sugeridos para as duas amostras são definidos pela nucleação e crescimento (modelo A4 - JMAEK) durante a absorção e a difusão tridimensional de  $H_2$  em partículas esféricas na dessorção (modelo D4 - Ginstling-Brounshtein). O nanocompósito Mg8Fe-RM10h mostrou-se mais adequado ao armazenamento de  $H_2$  sob condições mais brandas de pressão e temperatura, e o Mg8Fe-RM24h parece mais adequado ao armazenamento de energia térmica-termoquímica sob condições mais severas.

Assim, o estudo foi ampliado para a ciclagem dos dois nanocompósitos a uma temperatura adicional de 330 °C para entender os mecanismos limitantes das reações com o  $H_2$  e também estimar valores para as barreiras de energia de ativação na dessorção.

Adicionalmente, buscou-se verificar a estabilidade cíclica do nanocompósito Mg8Fe-RM24h, o qual possui uma capacidade teórica de armazenamento de  $H_2$  superior à do Mg8Fe-RM10h.

A figura 5.3.1 mostra as curvas de cinética a 330 °C por 3 ciclos de absorção/dessorção de  $H_2$  para as amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h.



**Figura 5.3.1** – Curvas de cinéticas das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h a 330 °C por 3 ciclos de absorção/dessorção de  $H_2$ . a) Absorção da amostra Mg8Fe-RM10h a 330 °C/ 10 bar  $H_2$  e dessorção a 330 °C/ 0,13 bar; b) Absorção da amostra Mg8Fe-RM24h a 330 °C/ 10 bar  $H_2$  e dessorção a 330 °C/ 0,13 bar.

Nota-se que a absorção e a dessorção são rápidas para a amostra Mg8Fe-RM10h nos 3 ciclos a 330 °C (Fig. 5.3.1 a)). Porém, a taxa de dessorção no terceiro ciclo é 3 vezes maior que a do primeiro ciclo e o dobro da taxa da terceira absorção a 330 °C (tabela 5.3.1). A capacidade de dessorção aumenta ligeiramente até o terceiro ciclo, enquanto para a absorção, a capacidade máxima se mantém praticamente a mesma para os 3 ciclos (Fig. 5.3.1 a) e tabela 5.3.1).

**Tabela 5.3.1** - Análise cinética das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h, para o primeiro e terceiro ciclos de absorção/dessorção a 330 °C e 350 °C, considerando-se 95% da capacidade máxima reversível. Notas: A. = amostra; T. = temperatura (°C); Cic. = ciclo; % H<sub>2</sub> = capacidade máxima de armazenamento em massa de H<sub>2</sub>; t = tempo (min); T<sub>x</sub> = taxa média de absorção/dessorção de H<sub>2</sub> (% em massa H<sub>2</sub> / min).

Cinéticas												
A. / T.	Mg8Fe-RM10h/ 330 °C			Mg8Fe-RM24h/ 330 °C			Mg8Fe-RM10h/ 350 °C			Mg8Fe-RM24h/ 350 °C		
Cic.	t	% H <sub>2</sub>	T <sub>x</sub>	t	% H <sub>2</sub>	T <sub>x</sub>	t	% H <sub>2</sub>	T <sub>x</sub>	t	% H <sub>2</sub>	T <sub>x</sub>
Abs1	5,2	5,01	1,0	16,7	5,35	0,3	19,0	4,87	0,3	27,0	5,38	0,2
Abs3	4,3	5,04	1,2	8,1	5,39	0,7	10,0	4,95	0,5	10,0	5,47	0,5
Des1	5,9	4,93	0,8	14,6	4,09	0,3	4,0	5,01	1,3	7,0	5,36	0,8
Des3	2,1	5,12	2,4	4,0	5,44	1,4	1,7	5,16	3,0	1,8	5,56	3,1

Nota: Os valores acima para as amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h a 350 °C são os mesmos da tabela 5.2.4 e foram citados novamente para facilitar as comparações.

Verificando-se as taxas de absorção e a dessorção da amostra Mg8Fe-RM24h nos 3 ciclos a 330 °C (Fig. 5.3.1 b) e tabela 5.3.1), percebe-se que as cinéticas não são tão rápidas quanto as da amostra Mg8Fe-RM10h, mesmo com ligeiro aumento da capacidade máxima reversível e das taxas de absorção e dessorção até o terceiro ciclo. No entanto, a taxa de dessorção ainda é duas vezes maior que a taxa de absorção no terceiro ciclo.



Comparando-se a absorção da amostra Mg8Fe-RM10h a 330 °C e a 350 °C (tabela 5.3.1), é possível verificar que as taxas e capacidades pioram sob temperatura mais alta no primeiro e no terceiro ciclo. Por sua vez, há um pequeno aumento na capacidade e na taxa de dessorção sob temperatura mais alta.

Ao verificar a absorção da amostra Mg8Fe-RM24h a 330 °C e a 350 °C (tabela 5.3.1), nota-se que as taxas pioram, enquanto as capacidades melhoram um pouco no terceiro ciclo a 350 °C. No entanto, a dessorção tem aumento considerável na taxa e na capacidade até o terceiro ciclo sob temperatura mais alta.

As pressões de equilíbrio para as temperaturas comparadas foram verificadas para a absorção e dessorção do MgH<sub>2</sub> e Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. As pressões de equilíbrio calculadas conforme [29] são de 3,67 bar e 5,92 bar para o MgH<sub>2</sub> a 330 °C e a 350 °C, respectivamente. Para o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, os valores são de 2,02 bar e 3,35 bar a 330 °C e a 350 °C, respectivamente. As absorções foram sempre a 10 bar H<sub>2</sub>, caindo ≈ 1,2-1,3 bar (330 °C) ao final da reação, tanto para o Mg8Fe-RM10h quanto para o Mg8Fe-RM24h. Porém, as dessorções a 330 °C aumentaram suas pressões máximas ligeiramente durante 3 ciclos, alcançando 1,79 bar e 1,69 bar de H<sub>2</sub> para o Mg8Fe-RM10h e para o Mg8Fe-RM24h, respectivamente. Assim, as pressões alcançadas no sistema fechado durante as absorções em 3 ciclos a 330 °C, estão bem acima da pressão de equilíbrio do MgH<sub>2</sub> e do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> para as duas amostras testadas, havendo uma força motriz suficiente para completar as reações. Porém, nas dessorções em 3 ciclos a 330 °C, as pressões alcançadas no sistema fechado estão abaixo da pressão de equilíbrio para o MgH<sub>2</sub>, enquanto para o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, as pressões estão muito próximas do limite.

Portanto, as absorções e dessorções de H<sub>2</sub> estão com suas reversibilidades viáveis para o MgH<sub>2</sub> existente nas duas amostras. No entanto, as pressões alcançadas na dessorção para o Mg8Fe-RM10h e para o Mg8Fe-RM24h estão próximas da pressão de equilíbrio do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, podendo trazer alguma irreversibilidade para esta fase. Tal fato foi constatado nos resultados do

item 5.2 deste trabalho para 3 ciclos na temperatura de 300 °C, principalmente para a amostra Mg8Fe-RM24h, onde a fração do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> é bastante elevada.

O comportamento de aumento da capacidade reversível das duas amostras cicladas de 330 °C para 350 °C, principalmente para a amostra Mg8Fe-RM24h, pode estar ligado a reversibilidade dos hidretos com a temperatura superior, e também a proporção ativa das fases de MgH<sub>2</sub> e Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> durante os 3 ciclos, conforme verificado no item 5.2 deste trabalho. A estabilidade cíclica para a amostra Mg8Fe-RM24h será melhor investigada ao final desta seção.

Na sequência, conforme proposto, apresentam-se os resultados sobre os mecanismos limitantes da cinética nas reações de absorção/dessorção por 3 ciclos a 330 °C e a 350 °C para as amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h. Porém, as figuras apresentadas neste trabalho foram limitadas a terceira absorção/dessorção a 330 °C e a 350 °C. No entanto, os parâmetros das reações de absorção/dessorção para os 3 ciclos de foram calculados para as amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h a 330 °C e a 350 °C e todos os resultados foram mencionados nas tabelas respectivas apresentadas a seguir.

A figura 5.3.2 a), b), c), d), e), f) mostra as curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas, e as regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  e  $k$ , referentes às cinéticas da absorção 3 (330 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção 3 (330 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM10h.

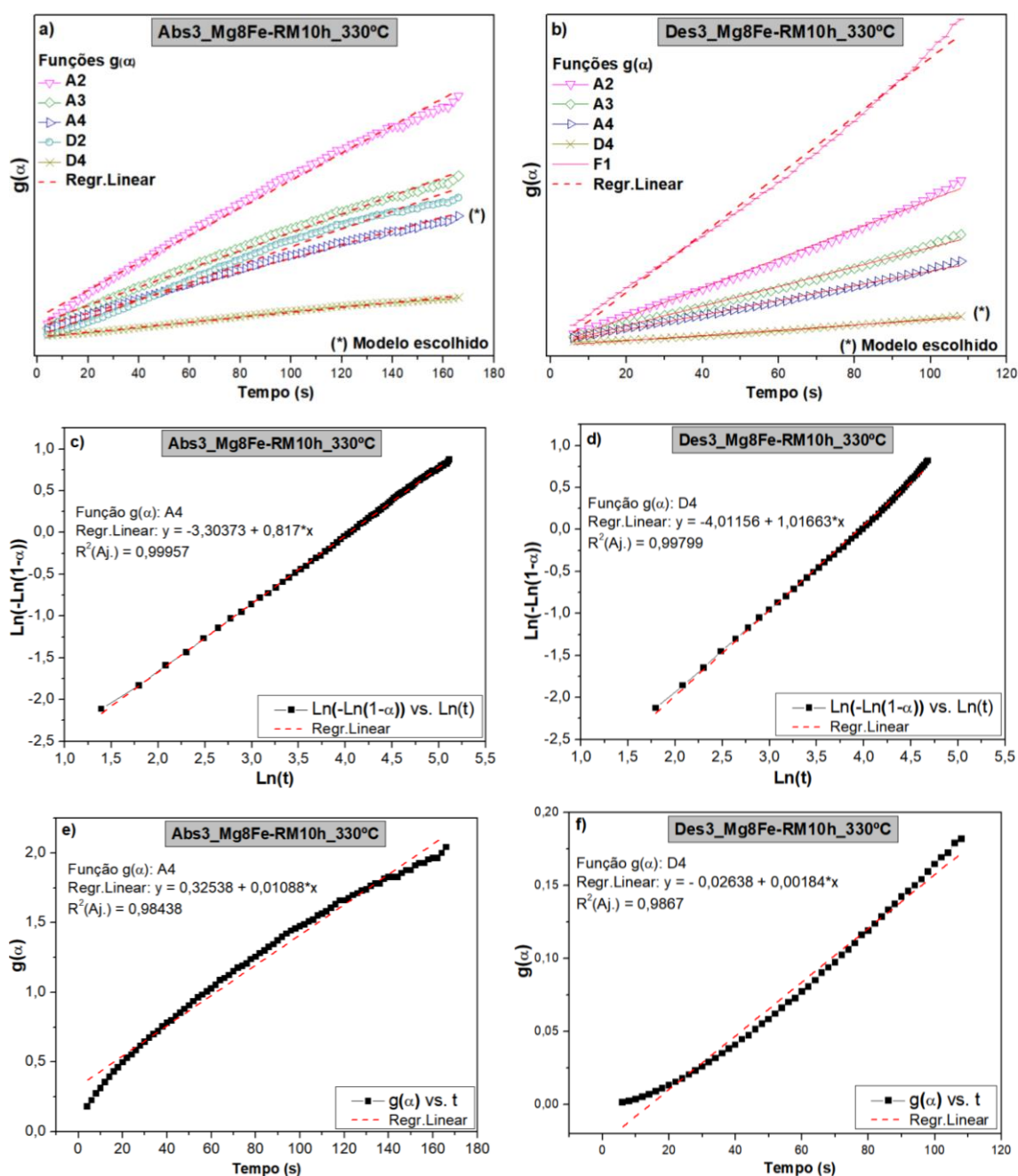
Pode-se notar um comportamento quase linear para as várias curvas plotadas para a absorção (Fig. 5.3.2 a)) e para a dessorção (Fig. 5.3.2 b)). O melhor ajuste obtido para as curvas de absorção foi com o modelo A4, correspondendo ao mecanismo limitante da cinética por nucleação e crescimento (tabela 4.1). Para a dessorção, o modelo com melhor ajuste foi o D4, indicando a difusão como o mecanismo limitante da cinética (tabela 4.1).

Conforme a tabela 5.3.2 para a amostra Mg8Fe-RM10h ciclada por 3 ciclos a 330 °C, pode-se verificar os valores de  $n$  e  $k$  para as absorções/dessorções. Os valores de  $n$  são decrescentes até a absorção 3 e estão entre 0,88-0,82, o que corresponde a uma nucleação com taxa decrescente e crescimento unidimensional controlado por difusão. Por sua vez, os valores de  $n$  são

crescentes até a dessorção 3 e estão entre 0,93-1,02. Os valores de  $R^2$ -ajustado bastante próximos de 1 indicam um ótimo ajuste de  $n$  para as absorções e dessorções (tabela 5.3.2).

O modelo de Ginstling-Brounshtein (D4) melhora o modelo de Jander removendo a suposição de área de interface de difusão constante e introduz a primeira lei de Fick para difusão radial. O modelo D4 aplica-se a cilindros (bidimensionais) e a esferas (tridimensionais) onde a área de interface de difusão se altera. No entanto, o volume dos materiais ainda é considerado constante, o que introduz certa imprecisão neste modelo. Mesmo assim, o modelo D4 tem precisão o suficiente para o uso prático, porque o efeito da mudança de volume não é tão significativo [198].

Ainda conforme a tabela 5.3.2 para a amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h, é possível verificar que os valores de  $k$  tanto para a absorção quanto para a dessorção são crescentes até o terceiro ciclo, indicando que ambas as reações aumentam as frações transformadas durante o tempo. As absorções mostram-se mais rápidas que as dessorções a 330 °C. Os valores de  $R^2$ -ajustado para  $k$  também indicam um ótimo ajuste para as absorções e dessorções (tabela 5.3.2).



**Figura 5.3.2** – Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas, e as regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  e  $k$ , referentes às cinéticas da absorção 3 (330 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção 3 (330 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM10h. a,b) Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas para absorção/dessorção 3, respectivamente; c,d) Curvas de melhor ajuste escolhidas para as funções limitantes  $g(\alpha)$  plotadas como  $\text{Ln}(-\text{Ln}(1-\alpha))$  vs.  $\text{Ln}(t)$  e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  para a

absorção/dessorção 3, respectivamente; e, f) Curvas de melhor ajuste escolhidas para as funções limitantes  $g(\alpha)$  plotadas como  $g(\alpha)$  vs.  $t$  e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $k$  para a absorção/dessorção 3, respectivamente.

**Tabela 5.3.2** – Modelos de melhor ajuste das reações limitantes de cinética e valores de melhor ajuste estimados para  $n$  e  $k$  (conforme equação de Avrami para o modelo proposto) na absorção (330 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção (330 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM10h por 3 ciclos.

Mg8%Fe-RM10h_Ciclado a 330°C								
Reaç.	Mod.	Incl.	S <sub>b</sub>	R <sup>2</sup> Aj.	n	R <sup>2</sup> Aj.	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Aj.
Abs1	A4	0,0025	1,37E-05	0,997	0,88	0,999	0,0089	0,992
Abs2	A4	0,0027	2,36E-05	0,992	0,86	0,999	0,0091	0,984
Abs3	A4	0,0034	2,92E-05	0,994	0,82	0,999	0,0109	0,985
Des1	D4	0,0007	8,39E-06	0,979	0,93	0,986	0,0007	0,979
Des2	D4	0,0013	1,89E-05	0,986	1,00	0,999	0,0013	0,986
Des3	D4	0,0018	2,99E-05	0,987	1,02	0,998	0,0018	0,987

Notas: Reaç. = Reação; Abs = Absorção 1, 2, 3; Des = Dessorção 1, 2, 3; Mod. = Símbolo do modelo; Incl. = Inclinação da reta; S<sub>b</sub> = erro padrão da inclinação da regressão linear; R<sup>2</sup> Aj. = coeficiente de determinação múltipla ajustado ou R<sup>2</sup>-ajustado.

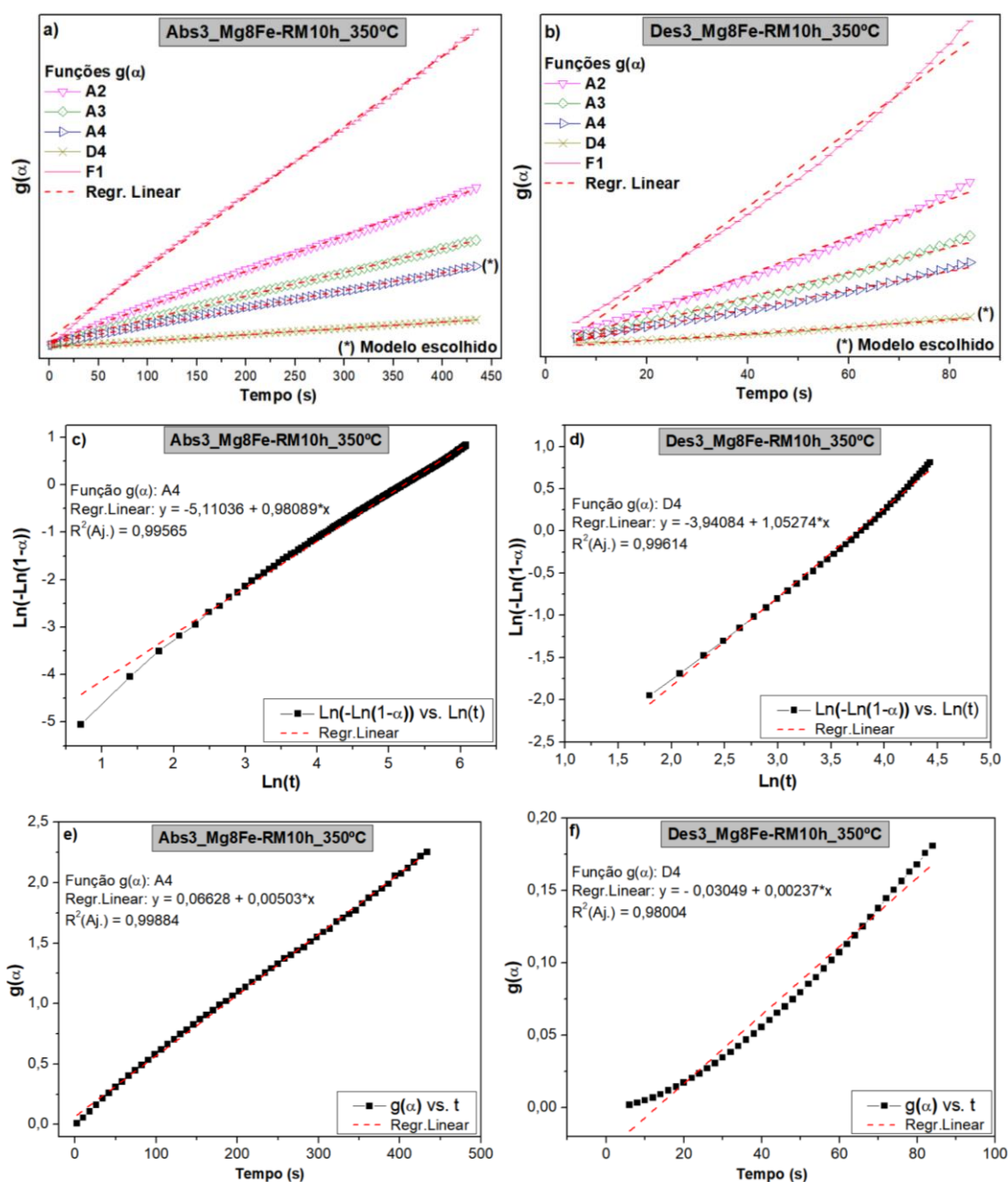
A figura 5.3.3 a), b), c), d), e), f) mostra as curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas, e as regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  e  $k$ , referentes às cinéticas da absorção 3 (350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção 3 (350 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM10h.

Nota-se um comportamento quase linear para as várias curvas plotadas para a absorção (Fig. 5.3.3 a)). Porém, para a dessorção (Fig. 5.3.3 b)) a maioria das curvas plotadas trazem maior dificuldade de ajuste a uma reta. O melhor ajuste obtido para as curvas da primeira absorção foi com o modelo D4 (tabela 4.1), indicando um mecanismo limitante por difusão tridimensional. As curvas da segunda e terceira absorção foram melhor ajustadas com o modelo A4, correspondendo ao mecanismo limitante da cinética por nucleação e

crescimento (tabela 4.1). Para as curvas de dessorção, o modelo com melhor ajuste foi o D4, indicando a difusão como o mecanismo limitante da cinética (tabela 4.1).

A tabela 5.3.3 mostra os valores de  $n$  e  $k$  para as absorções/dessorções da amostra Mg8Fe-RM10h ciclada por 3 ciclos a 350 °C. Pode-se verificar que os valores de  $n$  são crescentes até a absorção 3 e estão entre 0,75-0,98. Considerando-se somente os valores de  $n$  para a segunda e terceira absorções (0,95-0,98), infere-se que as reações ainda correspondem a uma nucleação com taxa decrescente e crescimento unidimensional controlado por difusão, conforme a análise para a amostra Mg8Fe-RM10h ciclada a 330 °C. Por outro lado, os valores de  $n$  até a dessorção 3 são crescentes e estão entre 0,79-1,05. Neste caso, o modelo escolhido para as curvas de dessorção foi o D4, ou seja, o mesmo para a amostra Mg8Fe-RM10h ciclada a 330 °C. Os valores de  $R^2$ -ajustado continuam indicando um ótimo ajuste de  $n$  para as absorções e dessorções (tabela 5.3.3).

Verificando-se a tabela 5.3.3 para a absorção e dessorção da amostra Mg8Fe-RM10h ciclada a 350 °C, nota-se os valores de  $k$  são crescentes até o terceiro ciclo, indicando que as frações transformadas em ambas as reações aumentam durante o tempo. As absorções mostram velocidades de reação inferiores às absorções a 330 °C. Os valores de  $R^2$ -ajustado para  $k$  também indicam um ótimo ajuste para as absorções e dessorções (tabela 5.3.3).



**Figura 5.3.3** – Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas, regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $k$ , referentes às cinéticas da absorção 3 (350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção 3 (350 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM10h. a,b) Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas para as cinéticas da absorção/dessorção 3, respectivamente; c,d) Curvas de melhor ajuste escolhidas para as funções limitantes  $g(\alpha)$  plotadas como  $\text{Ln}(-\text{Ln}(1-\alpha))$  vs.  $\text{Ln}(t)$

e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  para a absorção/dessorção 3, respectivamente; e, f) Curvas de melhor ajuste escolhidas para as funções limitantes  $g(\alpha)$  plotadas como  $g(\alpha)$  vs.  $t$  e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $k$  para a absorção/dessorção 3, respectivamente.

**Tabela 5.3.3** – Modelos de melhor ajuste das reações limitantes de cinética e valores de melhor ajuste estimados para  $n$  e  $k$  (conforme equação de Avrami para o modelo proposto) na absorção (350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção (350 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h por 3 ciclos.

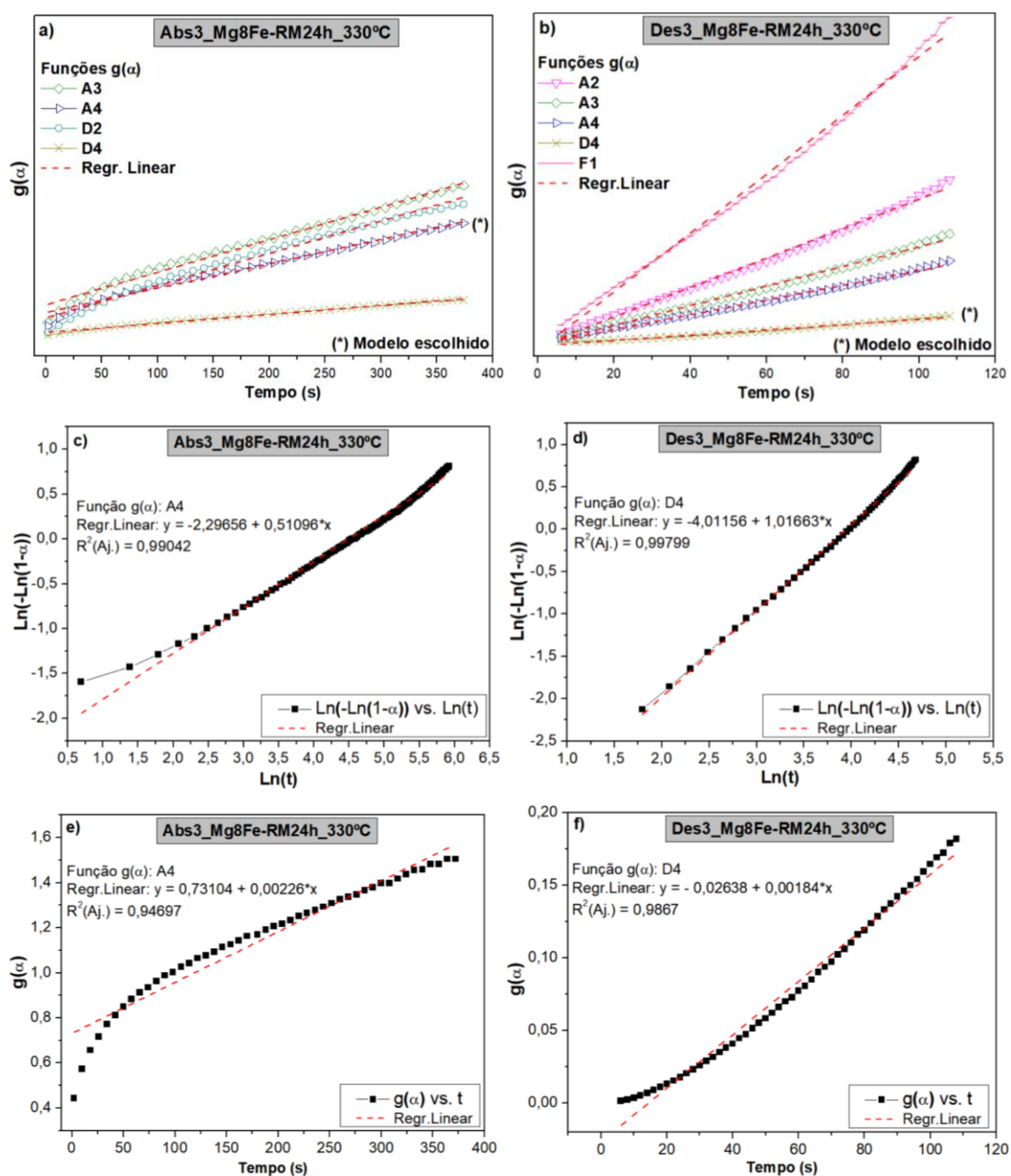
Mg <sub>8</sub> Fe-RM10h_Ciclado a 350°C								
Reaç.	Mod.	Incl.	S <sub>b</sub>	R <sup>2</sup> Aj.	n	R <sup>2</sup> Aj.	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Aj.
Abs1	D4	0,0002	1,29E-06	0,963	0,75	0,990	0,0002	0,963
Abs2	A4	0,0010	1,85E-06	0,999	0,95	0,998	0,0039	0,998
Abs3	A4	0,0013	2,60E-06	0,999	0,98	0,996	0,0050	0,999
Des1	D4	0,0009	7,65E-06	0,994	0,79	0,993	0,0009	0,994
Des2	D4	0,0021	3,70E-05	0,985	1,04	0,997	0,0021	0,985
Des3	D4	0,0024	5,41E-05	0,980	1,05	0,996	0,0024	0,980

Notas: Reaç. = Reação; Abs = Absorção 1, 2, 3; Des = Dessorção 1, 2, 3; Mod. = Símbolo do modelo; Incl. = Inclinação da reta; S<sub>b</sub> = erro padrão da regressão linear; R<sup>2</sup> Aj. = coeficiente de determinação múltipla ajustado ou R<sup>2</sup>-ajustado.

A figura 5.3.4 a), b), c), d), e), f) mostra as curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas, e as regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  e  $k$ , referentes às cinéticas da absorção 3 (330 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção 3 (330 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h.

É possível notar um comportamento não tão linear para as curvas plotadas para a absorção (Fig. 5.3.4 a)). Já as curvas de dessorção (Fig. 5.3.4 b)) possuem uma tendência de maior linearidade. O melhor ajuste obtido para as curvas de absorção foi com o modelo A4, correspondente ao mecanismo limitante da cinética por nucleação e crescimento (tabela 4.1). Para a dessorção, o modelo com melhor ajuste foi o D4, indicando a difusão tridimensional como o mecanismo limitante da cinética (tabela 4.1).





**Figura 5.3.4** – Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas, regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  e regressões lineares para estimativa dos valores de  $k$ , referentes às cinéticas da absorção 3 (330 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção 3 (330 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM24h. a,b) Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas para as cinéticas da absorção/dessorção 3, respectivamente; c,d) Curvas de melhor ajuste escolhidas para as funções limitantes  $g(\alpha)$  plotadas como  $\text{Ln}(-\text{Ln}(1-\alpha))$  vs.  $\text{Ln}(t)$

e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  para a absorção/dessorção 3, respectivamente; e,f) Curvas de melhor ajuste escolhidas para as funções limitantes  $g(\alpha)$  plotadas como  $g(\alpha)$  vs.  $t$  e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $k$  para a absorção/dessorção 3, respectivamente.

**Tabela 5.3.4** – Modelos de melhor ajuste das reações limitantes de cinética e valores de melhor ajuste estimados para  $n$  e  $k$  (conforme equação de Avrami para o modelo proposto) na absorção (330 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção (330 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h por 3 ciclos.

Mg <sub>8</sub> Fe-RM24h_Ciclado a 330°C								
Reaç.	Mod.	Incl.	S <sub>b</sub>	R <sup>2</sup> Aj.	n	R <sup>2</sup> Aj.	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Aj.
Abs1	A4	0,0025	1,35E-05	0,997	0,88	0,999	0,0090	0,993
Abs2	A4	0,0009	8,68E-06	0,978	0,55	0,999	0,0019	0,927
Abs3	A4	0,0012	9,68E-06	0,988	0,51	0,990	0,0023	0,947
Des1	D4	0,0007	8,39E-06	0,979	0,93	0,986	0,0007	0,979
Des2	D4	0,0014	1,46E-05	0,992	1,00	0,999	0,0014	0,992
Des3	D4	0,0018	2,99E-05	0,987	1,02	0,998	0,0018	0,987

Notas: Reaç. = Reação; Abs = Absorção 1, 2, 3; Des = Dessorção 1, 2, 3; Mod. = Símbolo do modelo; Incl. = Inclinação da reta; S<sub>b</sub> = erro padrão da inclinação da regressão linear; R<sup>2</sup> Aj. = coeficiente de determinação múltipla ajustado ou R<sup>2</sup>-ajustado.

A tabela 5.3.4 mostra os valores de  $n$  e  $k$  para as absorções/dessorções de H<sub>2</sub> da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h ciclada por 3 ciclos a 330 °C. Os valores de  $n$  são decrescentes até a absorção 3 e estão entre 0,88-0,51. Considerando-se somente os valores de  $n$  para a segunda e terceira absorções (0,55-0,51), percebe-se que estas reações estão se alterando. A nucleação com taxa decrescente na primeira absorção passa para nucleação instantânea para a segunda e terceira absorções, mantendo o crescimento unidimensional controlado por difusão, indicando um comportamento diferente do encontrado para a amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h ciclada a 330 °C e 350 °C. Este comportamento pode ser resultado da existência de dois hidretos em frações elevadas na amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h, ou seja, o MgH<sub>2</sub> e o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, conforme os resultados

apresentados no item 5.2 deste trabalho. Por outro lado, os valores de  $n$  até a dessorção 3 são crescentes e estão entre 0,93-1,02. O modelo escolhido para as dessorções foi o D4, seguindo exatamente o mesmo comportamento da amostra Mg8Fe-RM10h ciclada a 330 °C. Os valores para  $R^2$ -ajustado indicam um ótimo ajuste de  $n$  para as absorções e dessorções da amostra Mg8Fe-RM24h ciclada a 330 °C. Os valores de ajuste de  $n$  para a terceira absorção e primeira dessorção estão um pouco mais baixos que os demais (tabela 5.3.4).

Conforme a tabela 5.3.4 para a absorção e dessorção de H<sub>2</sub> da amostra Mg8Fe-RM24h ciclada a 330 °C, pode-se notar que os valores de  $k$  são crescentes até o terceiro ciclo de absorção, indicando que as transformações destas reações se aceleram. As dessorções por sua vez possuem valores de  $k$  crescentes similares as dessorções da amostra Mg8Fe-RM10h ciclada a 330 °C. Os valores de  $R^2$ -ajustado para  $k$  também indicam um ótimo ajuste para as absorções e dessorções, exceto para a segunda e terceira absorções, cujos valores estão um pouco mais baixos que os demais (tabela 5.3.4).

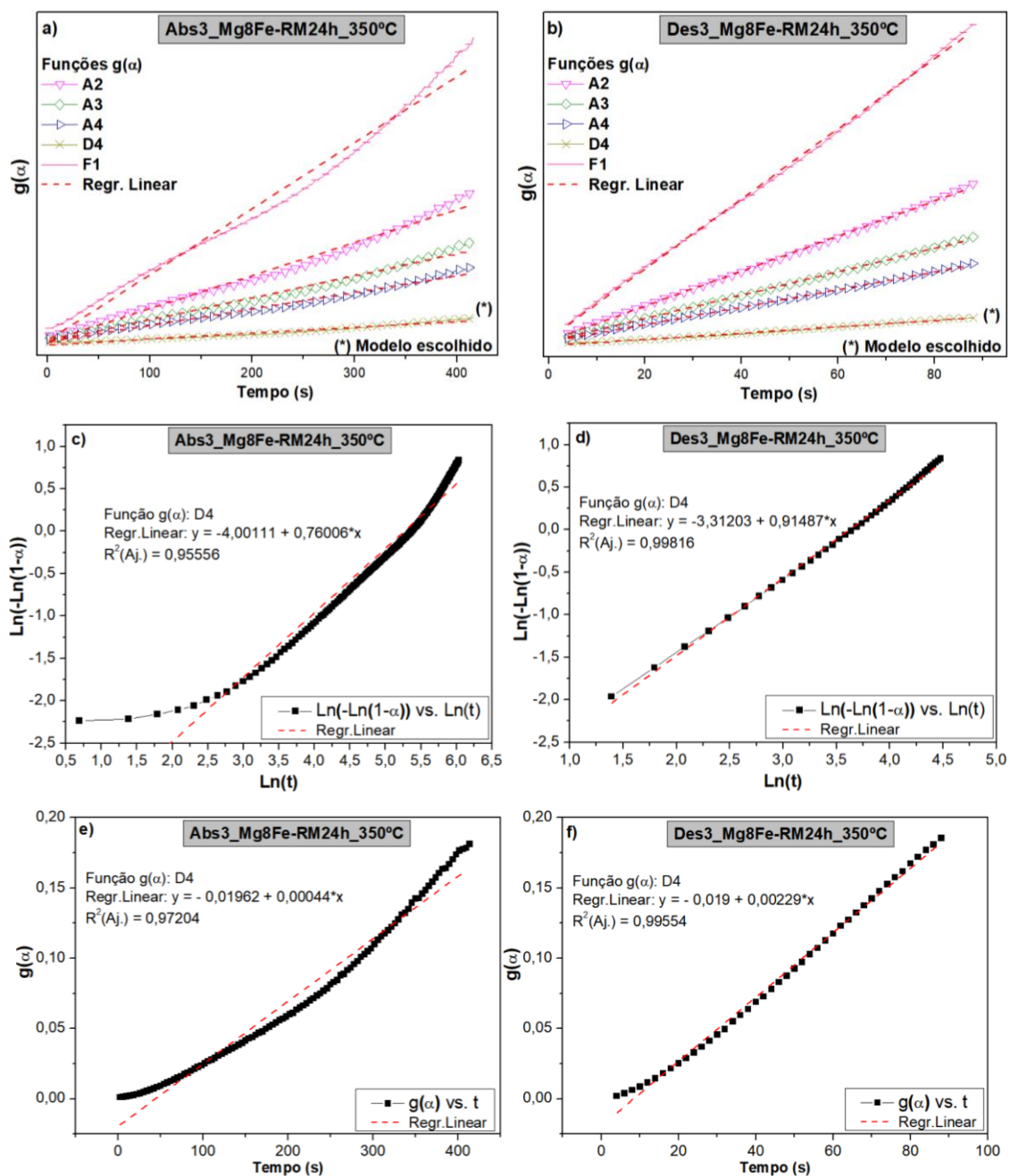
A figura 5.3.5 a), b), c), d), e), f) mostra as curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas, e as regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  e  $k$ , referentes às cinéticas da absorção 3 (350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção 3 (350 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM24h.

Pode-se notar um comportamento não tão linear para as curvas plotadas para a absorção (Fig. 5.3.5 a)). Porém, as curvas de dessorção (Fig. 5.3.5 b)) continuam com uma tendência de maior linearidade. O melhor ajuste obtido para as curvas de absorção mudou para o modelo D4, correspondente ao mecanismo limitante da cinética por difusão tridimensional (tabela 4.1). Por sua vez, o modelo com melhor ajuste para a dessorção também foi o D4, indicando o mesmo mecanismo limitante da cinética por absorção (tabela 4.1).

A tabela 5.3.5 mostra os valores de  $n$  e  $k$  para as absorções/dessorções de H<sub>2</sub> da amostra Mg8Fe-RM24h ciclada por 3 ciclos a 350 °C. Considerando-se o modelo D4 escolhido para as curvas de absorções e dessorções, torna-se desnecessário avaliar os valores de  $n$ , os quais são mais significativos para os modelos JMAEK baseados na nucleação-crescimento-interferência mútua.

Verificando-se os valores de  $k$  para a absorção e dessorção de  $H_2$  da amostra Mg8Fe-RM24h ciclada a 350 °C (tabela 5.3.5), pode-se notar que os valores de  $k$  são baixos, porém crescentes para as absorções, e para as dessorções são maiores que os das absorções e também crescentes até o terceiro ciclo. Assim, as transformações nas absorções são relativamente mais lentas, enquanto as dessorções são mais rápidas e aceleram até o terceiro ciclo. Os valores de  $R^2$ -ajustado para  $k$  também indicam um ótimo ajuste para as curvas de absorções e dessorções, exceto para a curva da primeira absorção, cujo valor está um pouco mais baixo que os demais (tabela 5.3.5).

Considerando-se os resultados obtidos até aqui na terceira etapa deste trabalho (item 5.3), pode-se citar que as amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h possuem comportamentos diferenciados nos ciclos de absorção a 330 °C e 350 °C, e a 10 bar  $H_2$ .



**Figura 5.3.5** – Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas, regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  e regressões lineares para estimativa dos valores de  $k$ , referentes às cinéticas da absorção 3 (350 °C/ 10 bar  $\text{H}_2$ )/ dessorção 3 (350 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg8Fe-RM24h. a,b) Curvas de melhor ajuste e regressões lineares para as melhores funções limitantes  $g(\alpha)$  propostas para as cinéticas da absorção/dessorção 3, respectivamente; c,d) Curvas de melhor ajuste escolhidas para as funções limitantes  $g(\alpha)$  plotadas como  $\text{Ln}(-\text{Ln}(1-\alpha))$  vs.  $\text{Ln}(t)$

e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $n$  para a absorção/dessorção 3, respectivamente; e,f) Curvas de melhor ajuste escolhidas para as funções limitantes  $g(\alpha)$  plotadas como  $g(\alpha)$  vs.  $t$  e regressões lineares para a estimativa dos valores de  $k$  para a absorção/dessorção 3, respectivamente.

**Tabela 5.3.5** – Modelos de melhor ajuste das reações limitantes de cinética e valores de melhor ajuste estimados para  $n$  e  $k$  (conforme equação de Avrami para o modelo proposto) na absorção (350 °C/ 10 bar H<sub>2</sub>)/ dessorção (350 °C/ 0,13 bar) da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h por 3 ciclos.

Mg <sub>8</sub> Fe-RM24h_Ciclado a 350°C								
Reaç.	Mod.	Incl.	S <sub>b</sub>	R <sup>2</sup> Aj.	n	R <sup>2</sup> Aj.	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Aj.
Abs1	D4	0,0001	1,64E-06	0,913	0,49	0,991	0,0001	0,913
Abs2	D4	0,0002	2,68E-06	0,962	0,67	0,963	0,0002	0,962
Abs3	D4	0,0004	5,24E-06	0,972	0,76	0,956	0,0004	0,972
Des1	D4	0,0005	5,28E-06	0,976	0,68	0,964	0,0005	0,976
Des2	D4	0,0012	8,75E-06	0,996	0,91	0,999	0,0012	0,996
Des3	D4	0,0023	2,36E-05	0,996	0,92	0,998	0,0023	0,996

Notas: Reaç. = Reação; Abs = Absorção 1, 2, 3; Des = Dessorção 1, 2, 3; Mod. = Símbolo do modelo; Incl. = Inclinação da reta; S<sub>b</sub> = erro padrão da inclinação da regressão linear; R<sup>2</sup> Aj. = coeficiente de determinação múltipla ajustado ou R<sup>2</sup>-ajustado.

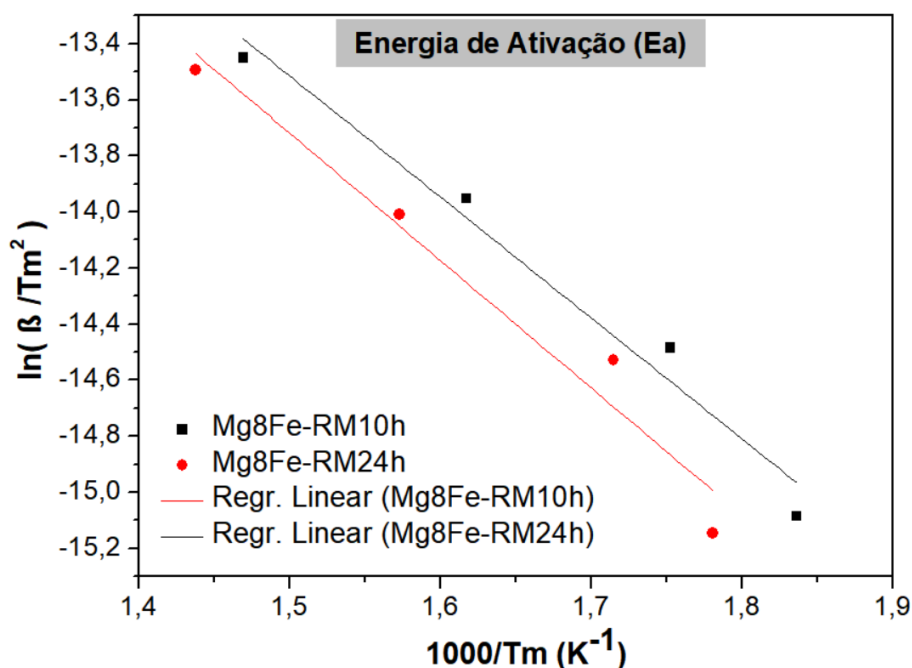
O modelo para o mecanismo limitante das reações de absorção de H<sub>2</sub> das amostras Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h se mantém como nucleação e crescimento (A4) a 330 °C e 350 °C durante 3 ciclos. Os valores de  $n$  sugerem o mecanismo limitante de nucleação com taxa decrescente e crescimento unidimensional controlado por difusão, os quais são similares aos encontrados na referência [278]. Os valores de  $k$  entre 330 °C e 350 °C tendem a decrescer para as absorções, provavelmente devido a uma força motriz menor sob a temperatura mais alta (350 °C). Nesta condição a pressão de equilíbrio deve ter aumentado, ao mesmo tempo que a pressão do sistema permaneceu próxima dos 10 bar H<sub>2</sub>.

No entanto, as amostras Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h possuem alteração no mecanismo limitante das reações de absorção entre 330 °C e 350 °C durante 3

ciclos. Conforme identificado, o mecanismo limitante inicial é o da nucleação e crescimento (A4) e progride para a difusão tridimensional (D4) em partículas esféricas. Por sua vez, os valores de  $k$  são decrescentes durante os ciclos de absorção entre 330 °C e 350 °C e praticamente se mantém para a dessorção. Aparentemente pode estar ocorrendo mais de um tipo de reação dentro do intervalo de fração reagida escolhido para as análises (0,1-0,9) nas absorções, ou ainda, o mesmo problema proposto para a amostra Mg8Fe-RM10h, referente a uma força motriz menor sob a temperatura mais alta (350 °C), conforme já citado. Uma outra possibilidade para esta mudança de mecanismo limitante na absorção pode estar no teor das fases presentes durante 3 ciclos, considerando-se as análises por DRX da amostra Mg8Fe-RM24h (ver Fig.5.3.7). O Fe, junto com seu efeito catalítico, e o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> diminuem seus teores e o MgH<sub>2</sub> cresce consideravelmente, o que pode retardar a absorção do H<sub>2</sub> devido a difusão ser predominante através do MgH<sub>2</sub> que vai se formando mais externamente nas partículas.

Os mecanismos limitantes para as dessorções das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h cicladas a 330 e 350 °C tendem a se manter como difusão tridimensional em partículas esféricas (D4), sendo similares ao encontrado nas referências [278,279]. Os valores de  $k$  são ligeiramente crescentes para as duas amostras durante os 3 ciclos a 330 e 350 °C.

A figura 5.3.6 e a tabela 5.3.6 mostram as energias de ativação aparentes para a decomposição das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h após a MR, calculadas pelo método de Kissinger [193].



**Figura 5.3.6** – Gráfico das regressões lineares para a estimativa das energias de ativação aparentes ( $E_a$ ) nas decomposições isotérmicas (DSC) das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h após a MR, calculadas pelo método de Kissinger [193].

**Tabela 5.3.6** – Parâmetros e cálculo das energias de ativação aparentes ( $E_a$ ) na decomposição isotérmica (DSC) das amostras Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h após a MR, calculadas pelo método de Kissinger [193] a partir das curvas de DSC sob aquecimento a taxas constantes.

Amostra	Taxa $\beta$ (K/min)	$T_p$ Pico (°C)	$T_p$ Pico (K)	$E_a$ -des (kJ/mol H <sub>2</sub> )	CDMA (R <sup>2</sup> Aj.)
Mg8Fe-RM10h	5	271,4	544,6	35,9 ± 4,1	0,962
	10	297,5	570,7		
	20	345,2	618,4		
	40	407,4	680,6		
Mg8Fe-RM24h	5	288,4	561,6	37,8 ± 5,3	0,944
	10	310,0	583,2		
	20	362,5	635,7		
	40	422,4	695,6		



As  $E_a$  estimadas foram de  $35,9 \pm 4,1$  kJ/mol  $H_2$  para a amostra Mg8Fe-RM10h, o que é um pouco menor que  $37,8 \pm 5,3$  kJ/mol  $H_2$  para a amostra Mg8Fe-RM24h. Os valores encontrados são muito interessantes, revelando uma baixa barreira de ativação na dessorção de ambas as amostras, e bastante baixos em comparação com os disponíveis na literatura.

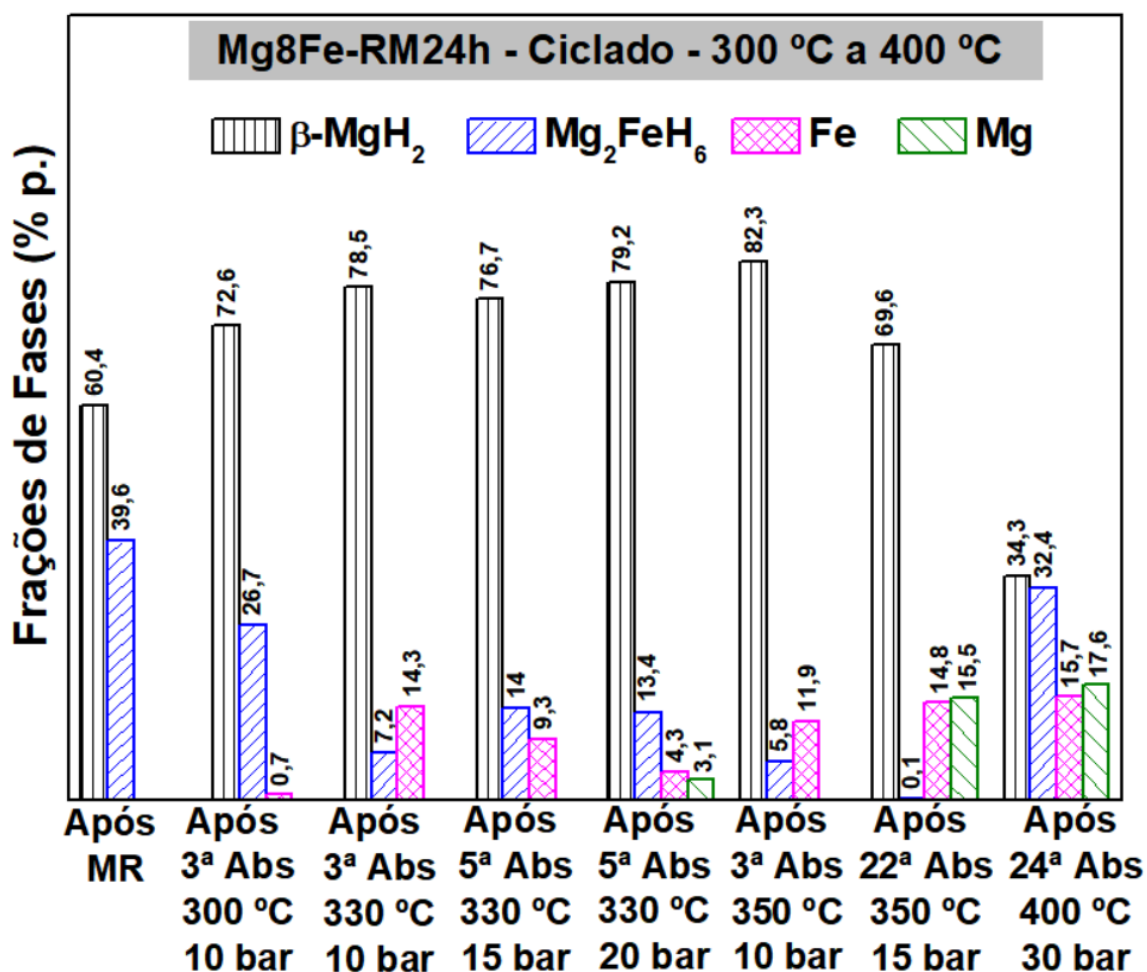
No entanto, em estudo recente [83], o Fe em forma de nanocamadas bidimensionais, foi preparado por meio da moagem por moinho de esferas via mistura química úmida com a adição de heptano, ácido oleico e oleilamina. O  $MgH_2$  foi misturado ao Fe com 5% em massa por 2 horas através da moagem por moinho de esferas, a 400 rpm e atmosfera de Ar. O valor alcançado para a energia de ativação aparente para a decomposição da mistura após moagem foi de  $40,7 \pm 1,0$  kJ/mol  $H_2$ , o que é compatível com os resultados deste trabalho de tese.

A estabilidade cíclica para a amostra Mg8Fe-RM24h foi melhor investigada (Fig. 5.3.7), principalmente devido a sua boa cinética na dessorção e capacidade gravimétrica potencialmente superior sob temperatura mais alta (Fig. 5.3.1 b) e tabela 5.3.1).

A figura 5.3.7 apresenta as fases presentes nos DRX e suas frações calculadas pelo refinamento de Rietveld após a MR e após a ciclagem do Mg8Fe-RM24h sob diferentes temperaturas e pressões de  $H_2$ .

A amostra Mg8Fe-RM24h possui altas frações de hidretos logo após a MR (60,4% p.  $MgH_2$  e 39,6% p.  $Mg_2FeH_6$ ). Porém, após 3 ciclos a 300 °C/ 10 bar  $H_2$ , a fração de  $MgH_2$  aumenta e a de  $Mg_2FeH_6$  diminui. Ao aumentar-se a temperatura para 330 °C e depois para 350 °C, mantendo-se a pressão de  $H_2$  em 10 bar, há um aumento na fração do  $MgH_2$  e uma queda ainda maior na fração de  $Mg_2FeH_6$  após 3 ciclos. Ao aumentar-se a pressão para 15 bar  $H_2$  e o número de ciclos para 5, e mantendo-se a temperatura em 330 °C, pode-se notar uma queda na fração de  $MgH_2$ , possivelmente convertida em uma fração superior de  $Mg_2FeH_6$  em relação aos parâmetros anteriores. Aumentando-se novamente a pressão, agora para 20 bar  $H_2$  e mantendo-se a temperatura em 330 °C, nota-se que o  $MgH_2$  aumenta sua fração e o  $Mg_2FeH_6$  permanece praticamente estável por 5 ciclos. Ao aumentar-se o número de ciclos para 22 a

350 °C e 15 bar H<sub>2</sub>, nota-se que a fração de MgH<sub>2</sub> cai um pouco e a de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> praticamente desaparece, remanescendo Mg e Fe livres. Por fim, ao aumentar-se a temperatura para 400 °C e 30 bar H<sub>2</sub>, pode-se verificar um aumento acentuado da fração de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, junto a uma fração equivalente de MgH<sub>2</sub> e frações remanescentes de Mg e Fe livres (Fig. 5.3.7).



**Figura 5.3.7** – Fases presentes nos DRX e suas frações calculadas pelo refinamento de Rietveld após a MR e durante a ciclagem do Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h. Absorção a 300, 330, 350, 400 °C/ 10, 15, 20, 30 bar H<sub>2</sub>, respectivamente. Dessorção a 300, 330, 350, 400 °C/ 0,13 bar H<sub>2</sub>, respectivamente.

Pode-se inferir pelos resultados que a amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h, sob parâmetros de ciclagem moderados, possui uma tendência na formação de altas frações de MgH<sub>2</sub> e um desaparecimento do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, remanescendo Mg e Fe livres (Fig. 5.3.7). Deste modo, o MgH<sub>2</sub> é a fase mais ativa na

absorção/dessorção de  $H_2$ , catalisada pelo Fe livre, o que conseqüentemente reduz a capacidade máxima reversível de  $H_2$ . Também é possível deduzir-se que sob parâmetros mais severos de ciclagem (pressão e temperatura), tanto o  $MgH_2$  como o  $Mg_2FeH_6$  adquirem maior reversibilidade, com aumento potencial na capacidade gravimétrica máxima de  $H_2$ .

Portanto, conclui-se que em nanocompósitos com o  $MgH_2$ , a presença do  $Mg_2FeH_6$  não parece auxiliar nas absorções/dessorções de  $H_2$  sob condições moderadas de pressão e temperatura na composição estudada, o que está em conformidade com o estudo desenvolvido no item 5.2 deste trabalho de tese e apoiado pelos resultados da referência [167]. Também pode-se concluir que para alcançar-se uma melhor capacidade e reversibilidade na absorção/dessorção de  $H_2$  pelos nanocompósitos  $MgH_2$ - $Mg_2FeH_6$ , são necessários parâmetros mais severos (pressão e temperatura) na ciclagem, ou seja, uma maior força motriz. Esta conclusão está de acordo com os resultados das referências [25,73], as quais mencionam o grande potencial dos nanocompósitos  $MgH_2$ - $Mg_2FeH_6$  no armazenamento de energia térmica-termoquímica considerando-se uma razão entre o  $MgH_2$  e  $Mg_2FeH_6$  menor ou igual a 20:1 [73]. Esta potencialidade no armazenamento de energia térmica-termoquímica está ligada as altas densidades teóricas de energia gravimétrica ( $d_{eg}$ ) armazenáveis e as faixas de temperaturas propostas para uso estável do  $Mg/MgH_2$  ( $d_{eg}$ : 2814 kJ/kg / 350-450 °C / 115-130 bar) e do  $Mg-Fe/Mg_2FeH_6$  ( $d_{eg}$ : 1988 kJ/kg / 450-550 °C / 80-88 bar) [29]. O melhor rendimento nos sistemas de armazenamento de energia térmica-termoquímica deve ocorrer quanto mais altas sejam as temperaturas de trabalho dos hidretos.

Os resultados obtidos nesta etapa (item 5.3) mostram a importância do estudo dos mecanismos limitantes das reações de absorção/dessorção de  $H_2$ , pois auxiliam entre outros, no discernimento de eventual potencial na aplicabilidade prática de nanocompósitos no armazenamento de  $H_2$ .



## 6 CONCLUSÕES

As misturas de pós de  $MgH_2$ -Ref e  $MgH_2$ -2% mol X (X =  $Nb_2O_5$ , TiAl, Fe e TiFe) processadas por MR e submetidas a uma primeira dessorção a 330 °C, e posteriormente a uma primeira absorção a TA (24 °C)/ 20 bar  $H_2$ , mostraram que todos os aditivos adicionados em baixas frações tiveram uma influência catalítica relevante na aceleração da cinética durante a primeira dessorção e principalmente durante a primeira absorção a TA, quando comparados ao  $MgH_2$ -Ref.

A mistura  $MgH_2$ -TiFe apresentou o melhor desempenho na conversão de Mg em  $MgH_2$  durante a dessorção a 330 °C e também durante a absorção a TA. A absorção de hidrogênio foi  $\approx 2,67\%$  p.  $H_2$  (40% da capacidade teórica máxima - CMT) na primeira hora e 4,44% p.  $H_2$  (67% da CMT) durante o tempo limitado em 16 horas.

A energia de ativação aparente do  $MgH_2$ -TiFe foi uma das mais baixas entre as misturas, sugerindo uma baixa barreira de decomposição após a MR.

Uma avaliação detalhada dos possíveis mecanismos para o papel catalítico dos aditivos em relação às reações de absorção/dessorção pelo Mg/ $MgH_2$  sugere que o notável desempenho do TiFe na conversão de Mg em  $MgH_2$ , especialmente a temperatura ambiente, está associado à atração predominante do hidrogênio para as interfaces entre Mg/ $MgH_2$ /TiFe, de forma a diminuir os altos valores das energias dessas interfaces.

A mistura  $MgH_2$ -TiFe processada por MR com uma baixa fração de aditivos pode ser uma alternativa importante para melhorar as propriedades de armazenamento do Mg/ $MgH_2$  em baixas temperaturas, principalmente na absorção, já que a dessorção ocorre somente a temperaturas relativamente altas.

As amostras de nanocompósitos à base de Mg com 8% mol Fe processadas por MR por 10 horas e 24 horas ( $Mg_8Fe$ -RM10h e  $Mg_8Fe$ -RM24h) mostraram pelo DRX *in-situ* que o  $MgH_2$  é o primeiro hidreto a se decompor.

O aumento do tempo de moagem aumenta a quantidade de hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  no compósito  $Mg_8Fe$ -RM24h.

O incremento do teor de  $Mg_2FeH_6$  aumenta ligeiramente a temperatura de dessorção do compósito Mg8Fe-RM24h.

A capacidade reversível dos nanocompósitos é reduzida sob temperaturas mais baixas (300 °C), quando o  $Mg_2FeH_6$  está presente, devido à sua pressão de equilíbrio ser mais baixa em comparação com a do  $MgH_2$ . Isso ocorre quando a medição da cinética de dessorção é realizada em um sistema fechado.

Ambos os nanocompósitos (Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h) apresentaram cinética de absorção/dessorção muito rápida com reversibilidade em tempos de  $\approx 10$  min a 300 °C. A 350 °C, a dessorção foi em  $\approx 2$  min e a absorção em  $\approx 10$  min, independentemente da presença de  $Mg_2FeH_6$ .

A presença de alta fração de  $MgH_2$  nos nanocompósitos (Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h) e o Fe livre atuando como catalisador parece ser o principal responsável pela cinética rápida.

Nanocompósitos com  $MgH_2$ , baixo teor de Fe livre e nenhuma fração de  $Mg_2FeH_6$  são sugeridos como mais adequados ao armazenamento de hidrogênio em condições brandas, conforme as amostras estudadas.

A verificação das propriedades da cinética em nanocompósitos à base de Mg com 8% mol Fe e processados por MR por 10 horas e 24 horas (Mg8Fe-RM10h e Mg8Fe-RM24h) durante 3 ciclos, mostraram que a 330 °C e 10 bar  $H_2$  (absorção)/ 0,13 bar (dessorção), a amostra Mg8Fe-RM10h possui uma cinética mais equilibrada e rápida na absorção e na dessorção, considerando-se 95% da capacidade reversível de armazenamento de  $H_2$ . Sob os mesmos parâmetros de absorção/dessorção, a amostra Mg8Fe-RM24h tem uma capacidade reversível de armazenamento de  $H_2$  melhorada em comparação com a amostra Mg8Fe-RM10h.

Os mecanismos limitantes para as reações de absorção e dessorção de  $H_2$  são respectivamente diferentes entre si nos nanocompósitos Mg8Fe-RM10h (330 °C, 350 °C) e Mg8Fe-RM24h (330 °C). Para estas amostras e nas temperaturas citadas, o modelo limitante de melhor ajuste à absorção foi o da nucleação e crescimento (modelo A4/ JMAEK). Para a dessorção, o melhor ajuste sugere um mecanismo limitante de difusão tridimensional em partículas esféricas (modelo D4/ Ginstling-Brounshtein), no qual os átomos de hidrogênio

se difundem lentamente para fora da matriz dos compósitos de hidretos. Para a amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h ciclada em temperatura mais alta (350 °C), tanto a absorção quanto a dessorção parecem ter os mesmos mecanismos limitantes, sugeridos como o de difusão (modelo D4).

A energia de ativação aparente na decomposição da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h foi  $\approx 35,9 \pm 4,1$  kJ/mol H<sub>2</sub> e a da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h foi de  $\approx 37,8 \pm 5,3$  kJ/mol H<sub>2</sub>, indicando energias de ativação muito próximas para início das reações de dessorção e bastante baixas comparadas com outros trabalhos.

Uma força motriz maior mostra-se necessária para melhorar a estabilidade da amostra Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h na ciclagem, a qual sob a análise de DRX indica uma recuperação significativa da fração de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> após 24 ciclos a 400 °C/ 30 bar H<sub>2</sub>.

O nanocompósito Mg<sub>8</sub>Fe-RM10h revela-se mais apropriado ao armazenamento de H<sub>2</sub> sob condições mais brandas de pressão e temperatura e o Mg<sub>8</sub>Fe-RM24h parece mais adequado ao armazenamento de energia térmica-termoquímica, o qual em condições de temperatura e pressão mais severas possui maior estabilidade no compósito.





## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Avaliar o comportamento das cinéticas e a ciclagem de absorção/dessorção de  $H_2$  da mistura  $MgH_2$ -TiFe com baixa fração de aditivo sob as temperaturas mais baixas possíveis.

Estudar as propriedades cinéticas e o comportamento da ciclagem de absorção/dessorção das misturas  $MgH_2$ -TiFe e  $MgH_2$ -Fe processadas por MR com baixa fração de aditivos e sob as temperaturas mais baixas possíveis, acrescentando-se uma baixa fração de um segundo aditivo, tal como o grafite, carvão ativado ou cobre, visando melhorar as trocas de calor durante as reações com  $H_2$ .



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RUSMAN, N. A. A.; DAHARI, M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 28, p. 12108-12126, 2016.
- [2] JÖRISSSEN, Ludwig. Prospects of hydrogen as a Future Energy Carrier. In: **Fuel Cells in the Waste-to-Energy Chain**. Springer, London, 2012. p. 189-203.
- [3] VARIN, Robert A.; CZUJKO, Tomasz; WRONSKI, Zbigniew S. **Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage**. Springer Science & Business Media, 2009.
- [4] KLEBANOFF, Leonard E. et al. Accelerating the understanding and development of hydrogen storage materials: a review of the five-year efforts of the three DOE hydrogen storage materials centers of excellence. **Metallurgical and Materials Transactions E**, v. 1, n. 2, p. 81-117, 2014.
- [5] DOE: US Department of Energy. USA. **Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office**. DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>. Acesso em: 07 jul. 2021.
- [6] DOE: US Department of Energy. USA. **Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office**. DOE Technical Targets for Fuel Cell Systems for Stationary (Combined Heat and Power) Applications. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-stationary-combined-heat-and-power>. Acesso em: 07 jul. 2021.
- [7] DOE: US Department of Energy. USA. **Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office**. DOE Technical Targets for Hydrogen Storage

Systems for Portable Power Equipment. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-hydrogen-storage-systems-portable-power-equipment>. Acesso em: 07 jul. 2021.

- [8] DOE: US Department of Energy. USA. **Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office**. DOE Technical Targets for Hydrogen Storage Systems for Material Handling Equipment. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-hydrogen-storage-systems-material-handling-equipment>. Acesso em: 07 jul. 2021.
- [9] LOTOTSKYY, Mykhaylo V. et al. The use of metal hydrides in fuel cell applications. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 1, p. 3-20, 2017.
- [10] MØLLER, Kasper T. et al. Complex metal hydrides for hydrogen, thermal and electrochemical energy storage. **Energies**, v. 10, n. 10, p. 1645, 2017.
- [11] JAIN, Ankur; AGARWAL, Shivani; ICHIKAWA, Takayuki. Catalytic tuning of sorption kinetics of lightweight hydrides: A review of the materials and mechanism. **Catalysts**, v. 8, n. 12, p. 651, 2018.
- [12] LOTOTSKYY, Mykhaylo V. et al. Metal hydride hydrogen compressors: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5818-5851, 2014.
- [13] HÜBERT, Thomas et al. Hydrogen sensors—a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, n. 2, p. 329-352, 2011.
- [14] WILLIN, E. et al. Metal getters for tritium storage. **Fusion Technology**, v. 14, n. 2P2A, p. 756-763, 1988.
- [15] TLIHA, M. et al. Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 3, p. 577-593, 2014.

- [16] FELDERHOFF, Michael; BOGDANOVIĆ, Borislav. High temperature metal hydrides as heat storage materials for solar and related applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 1, p. 325-344, 2009.
- [17] LOGES, Björn et al. Catalytic generation of hydrogen from formic acid and its derivatives: useful hydrogen storage materials. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 13, p. 902-914, 2010.
- [18] MIURA, Shinichi; FUJISAWA, Akitoshi; ISHIDA, Masayoshi. A hydrogen purification and storage system using metal hydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 3, p. 2794-2799, 2012.
- [19] HOREN, Anita S.; LEE, Myung W. Metal Hydride Based Isotope Separation--Large-Scale Operations. **Fusion Technology**, v. 21, n. 2P2, p. 282-286, 1992.
- [20] FU, Y.; KULENOVIC, R.; MERTZ, R. The cycle stability of Mg-based nanostructured materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 464, n. 1-2, p. 374-376, 2008.
- [21] DEHOUCHE, Z. et al. Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 305, n. 1-2, p. 264-271, 2000.
- [22] DEHOUCHE, Z. et al. Cycling and thermal stability of nanostructured  $MgH_2-Cr_2O_3$  composite for hydrogen storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 347, n. 1-2, p. 319-323, 2002.
- [23] ZHANG, X. L. et al. Empowering hydrogen storage performance of  $MgH_2$  by nanoengineering and nanocatalysis. **Materials Today Nano**, v. 9, p. 100064, 2020.
- [24] YARTYS, Volodymyr A. et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 15, p. 7809-7859, 2019.

- [25] BOGDANOVIĆ, Borislav et al. Thermodynamic investigation of the magnesium–hydrogen system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 282, n. 1-2, p. 84-92, 1999.
- [26] NORITAKE, T. et al. Chemical bonding of hydrogen in MgH<sub>2</sub>. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 11, p. 2008-2010, 2002.
- [27] NORITAKE, T. et al. Charge density measurement in MgH<sub>2</sub> by synchrotron X-ray diffraction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 356, p. 84-86, 2003.
- [28] STAMPFER JR, J. Frederick; HOLLEY JR, C. E.; SUTTLE, J. F. The magnesium-hydrogen system<sup>1-3</sup>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 14, p. 3504-3508, 1960.
- [29] REISER, A.; BOGDANOVIĆ, B.; SCHLICHTE, K. The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, n. 5, p. 425-430, 2000.
- [30] GARRIER, S. et al. A new MgH<sub>2</sub> tank concept using a phase-change material to store the heat of reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 23, p. 9766-9771, 2013.
- [31] SANDROCK, Gary. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293, p. 877-888, 1999.
- [32] DE RANGO, Patricia; MARTY, Philippe; FRUCHART, Daniel. Hydrogen storage systems based on magnesium hydride: from laboratory tests to fuel cell integration. **Applied Physics A**, v. 122, n. 2, p. 1-20, 2016.
- [33] WEBB, C. J. A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 84, p. 96-106, 2015.

- [34] REILLY JR, James J.; WISWALL JR, Richard H. Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and copper. **Inorganic chemistry**, v. 6, n. 12, p. 2220-2223, 1967.
- [35] REILLY, James J. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF USEFUL METAL HYDRIDES: A Review of Recent Work at Brookhaven National Laboratory. **Hydrides for Energy Storage**, p. 301-322, 1978.
- [36] GENOSSAR, J.; RUDMAN, P. S. The Catalytic Role of Mg<sub>2</sub>Cu in the Hydriding and Dehydriding of Mg. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 116, n. 116, p. 215-224, 1979.
- [37] BAUM, L.; MEYER, M.; MENDOZA-ZÉLIS, L. Hydrogen storage properties of the Mg/Fe system. **Physica B: Condensed Matter**, v. 389, n. 1, p. 189-192, 2007.
- [38] DE CASTRO, J. F. R. et al. Structural characterization and dehydrogenation behavior of Mg–5 at.% Nb nano-composite processed by reactive milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 376, n. 1-2, p. 251-256, 2004.
- [39] KARTY, A.; GRUNZWEIG-GENOSSAR, J.; RUDMAN, P. S. Hydriding and dehydriding kinetics of Mg in a Mg/Mg<sub>2</sub>Cu eutectic alloy: Pressure sweep method. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 11, p. 7200-7209, 1979.
- [40] BOGDANOVIĆ, B. Magnesium hydride: A homogeneous-catalysed synthesis and its use in hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 9, n. 11, p. 937-941, 1984.
- [41] IVANOV, E. et al. Magnesium mechanical alloys for hydrogen storage. **Journal of the Less common Metals**, v. 131, n. 1-2, p. 25-29, 1987.

- [42] ZALUSKI, L. et al. Nanocrystalline hydrogen absorbing alloys. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, 1996. p. 853-858.
- [43] LIANG, G. et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled  $MgH_2$ -Tm (Tm= Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 292, n. 1-2, p. 247-252, 1999.
- [44] DE RANGO, Patricia et al. Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 446, p. 52-57, 2007.
- [45] FLORIANO, R. et al. Iron and niobium based additives in magnesium hydride: microstructure and hydrogen storage properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 10, p. 6810-6819, 2017.
- [46] LEIVA, Daniel Rodrigo et al. Reactive milling of magnesium under hydrogen using transition metals and their fluorides as additives. In: **Solid State Phenomena**. Trans Tech Publications Ltd, 2013. p. 232-236.
- [47] YAVARI, A. R. et al. A synchrotron X-ray diffraction study of hydrogen storage and enhanced sorption kinetics in a mini-tank of Mg with crystalline and amorphous catalytic particle additions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 540, p. 57-61, 2012.
- [48] TERZIEVA, M.; KHRUSSANOVA, M.; PESHEV, P. Hydriding and dehydriding characteristics of Mg-LaNi<sub>5</sub> composite materials prepared by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 267, n. 1-2, p. 235-239, 1998.
- [49] LIANG, G. et al. Hydrogen storage in mechanically milled Mg- LaNi<sub>5</sub> and  $MgH_2$ -LaNi<sub>5</sub> composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 297, n. 1-2, p. 261-265, 2000.



- [50] SILVA, R. A. et al. Room temperature hydrogen absorption by Mg and MgTiFe nanocomposites processed by high-energy ball milling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 27, p. 12251-12259, 2018.
- [51] VARIN, Robert A. et al. The composites of magnesium hydride and iron-titanium intermetallic. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 1177-1183, 2011.
- [52] NETO, Ricardo Mendes Leal et al. Synthesis by high-energy ball milling of MgH<sub>2</sub>-TiFe composites for hydrogen storage. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, 2017. p. 13-18.
- [53] CERMAK, Jiri; DAVID, Bohumil. Catalytic effect of Ni, Mg<sub>2</sub>Ni and Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> upon hydrogen desorption from MgH<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 13614-13620, 2011.
- [54] OELERICH, W.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 315, n. 1-2, p. 237-242, 2001.
- [55] BHAT, V. V. et al. High surface area niobium oxides as catalysts for improved hydrogen sorption properties of ball milled MgH<sub>2</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1-2, p. 507-512, 2008.
- [56] ZHANG, Tengfei et al. A metal-oxide catalyst enhanced the desorption properties in complex metal hydrides. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 12, p. 4361-4365, 2014.
- [57] BHAT, V. V. et al. Catalytic activity of oxides and halides on hydrogen storage of MgH<sub>2</sub>. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 1, p. 107-110, 2006.

- [58] MALKA, I. E.; CZUJKO, T.; BYSTRZYCKI, J. Catalytic effect of halide additives ball milled with magnesium hydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 4, p. 1706-1712, 2010.
- [59] YAVARI, A. R. et al. Improvement in H-sorption kinetics of MgH<sub>2</sub> powders by using Fe nanoparticles generated by reactive FeF<sub>3</sub> addition. **Scripta Materialia**, v. 52, n. 8, p. 719-724, 2005.
- [60] LUO, Ye et al. Hydrogen sorption kinetics of MgH<sub>2</sub> catalyzed with NbF<sub>5</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, n. 1-2, p. 138-142, 2008.
- [61] DELEDDA, Stefano et al. H-sorption in MgH<sub>2</sub> nanocomposites containing Fe or Ni with fluorine. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404, p. 409-412, 2005.
- [62] RECHAM, N. et al. Reduction of hydrogen desorption temperature of ball-milled MgH<sub>2</sub> by NbF<sub>5</sub> addition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 464, n. 1-2, p. 377-382, 2008.
- [63] DANAIE, Mohsen; MITLIN, David. TEM analysis of the microstructure in TiF<sub>3</sub>-catalyzed and pure MgH<sub>2</sub> during the hydrogen storage cycling. **Acta Materialia**, v. 60, n. 19, p. 6441-6456, 2012.
- [64] JANGIR, Mukesh et al. Catalytic effect of TiF<sub>4</sub> in improving hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 32, p. 14178-14183, 2016.
- [65] JAIN, Ankur et al. How does TiF<sub>4</sub> affect the decomposition of MgH<sub>2</sub> and its complex variants?—An XPS investigation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 30, p. 15543-15551, 2017.
- [66] CHANCHETTI, L.F. A influência da adição de MgH<sub>2</sub> em Mg visando a aplicação em tanques de armazenagem de hidrogênio. 2018. 167 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

- [67] CHEN, Yi; WILLIAMS, John R. Hydriding reactions induced by ball milling. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, 1996. p. 881-888.
- [68] HUOT, J. et al. Direct synthesis of  $Mg_2FeH_6$  by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 280, n. 1-2, p. 306-309, 1998.
- [69] CASTRO, F. J.; GENNARI, Fabiana Cristina. Effect of the nature of the starting materials on the formation of  $Mg_2FeH_6$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 375, n. 1-2, p. 292-296, 2004.
- [70] BOBET, J. L. et al. Study of Mg-M (M= Co, Ni and Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying—Hydrogen sorption properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, n. 10, p. 987-996, 2000.
- [71] LEIVA, Daniel R. et al. Mechanochemistry and H-sorption properties of  $Mg_2FeH_6$ -based nanocomposites. **International Journal of Materials Research**, v. 103, n. 9, p. 1147-1154, 2012.
- [72] VAICHERE, Antoine et al. Synthesis of  $MgH_2$  and  $Mg_2FeH_6$  by reactive milling of Mg-based mixtures containing fluorine and iron. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, 2008. p. 39-44.
- [73] BOGDANOVIĆ, Borislav et al. Thermodynamics and dynamics of the Mg–Fe–H system and its potential for thermochemical thermal energy storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 345, n. 1-2, p. 77-89, 2002
- [74] HANADA, Nobuko et al. SEM and TEM characterization of magnesium hydride catalyzed with Ni nano-particle or  $Nb_2O_5$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 450, n. 1-2, p. 395-399, 2008.

- [75] SUN, Ze et al. Enhancing hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> by transition metals and carbon materials: A brief review. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 552, 2020.
- [76] HANADA, Nobuko et al. Remarkable improvement of hydrogen sorption kinetics in magnesium catalyzed with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 420, n. 1-2, p. 46-49, 2006.
- [77] BARKHORDARIAN, Gagik; KLASSEN, Thomas; BORMANN, Rüdiger. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as catalyst. **Scripta Materialia**, v. 49, n. 3, p. 213-217, 2003.
- [78] FRIEDRICHS, O. et al. Hydrogen sorption improvement of nanocrystalline MgH<sub>2</sub> by Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 7, p. 1293-1297, 2006.
- [79] AGUEY-ZINSOU, K.-F. et al. Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on MgH<sub>2</sub> properties during mechanical milling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 13, p. 2400-2407, 2007.
- [80] MA, Tao et al. Catalytic effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ball-milled composites. **Catalysts**, v. 2, n. 3, p. 344-351, 2012.
- [81] DA CONCEIÇÃO, M. O. T. et al. Hydrogen sorption enhancement by Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb catalysts combined with MgH<sub>2</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 550, p. 179-184, 2013.
- [82] BAUM, L. A.; MEYER, M.; ZÉLIS, LA Mendoza. The role of Fe during hydride formation in the Mg-Fe system: a Mössbauer investigation. **Hyperfine Interactions**, v. 179, n. 1, p. 61-65, 2007.
- [83] ZHANG, Liuting et al. Facile synthesized Fe nanosheets as superior active catalyst for hydrogen storage in MgH<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 39, p. 21955-21964, 2019.

- [84] KALISVAART, Peter et al. Thermodynamically destabilized hydride formation in “bulk” Mg–AlTi multilayers for hydrogen storage. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 39, p. 16432-16436, 2013.
- [85] ZHOU, Chengshang et al. Effect of Ti intermetallic catalysts on hydrogen storage properties of magnesium hydride. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 25, p. 12973-12980, 2013.
- [86] REILLY, J. J.; WISWALL, R. H. Formation and properties of iron titanium hydride. **Inorganic Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 218-222, 1974.
- [87] MANDAL, P.; SRIVASTAVA, O. N. Hydrogenation behaviour of the new composite storage material Mg-x% FeTi. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 205, n. 1-2, p. 111-118, 1994.
- [88] VIJAY, R. et al. Characterisation of Mg–x wt.% FeTi (x= 5–30) and Mg–40 wt.% FeTiMn hydrogen absorbing materials prepared by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 384, n. 1-2, p. 283-295, 2004.
- [89] YAO, Xiangdong et al. Mg-based nanocomposites with high capacity and fast kinetics for hydrogen storage. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 24, p. 11697-11703, 2006.
- [90] AMIRKHIZ, Babak Shalchi et al. Synergy of elemental Fe and Ti promoting low temperature hydrogen sorption cycling of magnesium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 11, p. 6711-6722, 2011.
- [91] LAL, Chhagan; JAIN, I. P. Effect of ball milling on structural and hydrogen storage properties of Mg-x wt% FeTi (x= 2 & 5) solid solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 4, p. 3761-3766, 2012.
- [92] LAL, Chhagan et al. Evolution of microstructure of Mg + FeTi nanocomposite prepared by mechanical alloying. In: **AIP Conference Proceedings**. American Institute of Physics, p. 883-884, 2013.

- [93] CHEN, Bin-Hao et al. Highly improved with hydrogen storage capacity and fast kinetics in Mg-based nanocomposites by CNTs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 568, p. 78-83, 2013.
- [94] MEENA, Priyanka et al. Hydrogen kinetics studies of MgH<sub>2</sub>-FeTi composites. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing LLC, 2018. p. 030010.
- [95] PUSZKIEL, J. A.; LAROCLETTE, P. Arneodo; GENNARI, F. C. Hydrogen storage properties of Mg<sub>x</sub>Fe (x: 2, 3 and 15) compounds produced by reactive ball milling. **Journal of Power Sources**, v. 186, n. 1, p. 185-193, 2009.
- [96] MASSALSKI, T. B.; OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R. **Binary alloy phase diagrams**. ASM International. Okamoto, PR Subramanian, L. Kacprzak.–1996.–852 p, 1990.
- [97] JIA, Yi et al. Combination of nanosizing and interfacial effect: Future perspective for designing Mg-based nanomaterials for hydrogen storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 289-303, 2015.
- [98] PASQUINI, Luca. The effects of nanostructure on the hydrogen sorption properties of magnesium-based metallic compounds: a review. **Crystals**, v. 8, n. 2, p. 106, 2018.
- [99] GKANAS, Evangelos I. Metal hydrides: modeling of metal hydrides to be operated in a fuel cell. In: **Portable Hydrogen Energy Systems**. Academic Press, 2018. p. 67-90.
- [100] BALASUBRAMANIAM, R. Hysteresis in metal–hydrogen systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 253, p. 203-206, 1997.
- [101] HIROSE, Katsuhiko. **Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage**. John Wiley & Sons, 2010.

- [102] PARK, Choong-N.; LUO, Suifang; FLANAGAN, Ted B. Analysis of sloping plateaux in alloys and intermetallic hydrides: I. Diagnostic features. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 384, n. 1-2, p. 203-207, 2004.
- [103] WALKER, Gavin (Ed.). **Solid-state hydrogen storage: materials and chemistry**. Elsevier, 2008.
- [104] PASQUINI, Luca. Design of nanomaterials for hydrogen storage. **Energies**, v. 13, n. 13, p. 3503, 2020.
- [105] KIM, Ki Chul et al. Assessing nanoparticle size effects on metal hydride thermodynamics using the Wulff construction. **Nanotechnology**, v. 20, n. 20, p. 204001, 2009.
- [106] TAO, S. X. et al. Fluorite transition metal hydride induced destabilization of the MgH<sub>2</sub> system in MgH<sub>2</sub>/TM H<sub>2</sub> multilayers (TM= Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb, La, Hf). **Physical Review B**, v. 82, n. 12, p. 125448, 2010.
- [107] HAO, Shiqiang; SHOLL, David S. Effect of TiH<sub>2</sub>-induced strain on thermodynamics of hydrogen release from MgH<sub>2</sub>. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 2, p. 2045-2050, 2012.
- [108] SCHNEEMANN, Andreas et al. Nanostructured metal hydrides for hydrogen storage. **Chemical reviews**, v. 118, n. 22, p. 10775-10839, 2018.
- [109] BERUBE, Vincent; DRESSELHAUS, M. S.; CHEN, Gang. Entropy stabilization of deformed regions characterized by an excess volume for hydrogen storage applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 4, p. 1862-1872, 2009.
- [110] BERUBE, Vincent; CHEN, Gang; DRESSELHAUS, M. S. Impact of nanostructuring on the enthalpy of formation of metal hydrides. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 15, p. 4122-4131, 2008.

- [111] BERUBE, Vincent; DRESSELHAUS, M. S.; CHEN, Gang. Temperature dependence of the enthalpy of formation of metal hydrides characterized by an excess volume. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 20, p. 5617-5628, 2008.
- [112] RAY, Keith G. et al. Elucidating the mechanism of MgB<sub>2</sub> initial hydrogenation via a combined experimental–theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 34, p. 22646-22658, 2017.
- [113] SCHWARZ, R. B.; KHACHATURYAN, A. G. Thermodynamics of open two-phase systems with coherent interfaces: Application to metal–hydrogen systems. **Acta Materialia**, v. 54, n. 2, p. 313-323, 2006.
- [114] BALDI, Andrea et al. In situ detection of hydrogen-induced phase transitions in individual palladium nanocrystals. **Nature Materials**, v. 13, n. 12, p. 1143-1148, 2014.
- [115] NARAYAN, Tarun C. et al. Direct visualization of hydrogen absorption dynamics in individual palladium nanoparticles. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 1-8, 2017.
- [116] PATELLI, Nicola et al. Interfaces within biphasic nanoparticles give a boost to magnesium-based hydrogen storage. **Nano Energy**, v. 72, p. 104654, 2020.
- [117] ALEKSEEVA, Svetlana et al. Grain boundary mediated hydriding phase transformations in individual polycrystalline metal nanoparticles. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 1-10, 2017.
- [118] HEO, Tae Wook et al. A phase-field model for hydride formation in polycrystalline metals: Application to  $\delta$ -hydride in zirconium alloys. **Acta Materialia**, v. 181, p. 262-277, 2019.
- [119] DING, Xiaoli et al. Hydrogen-induced magnesium–zirconium interfacial coupling: enabling fast hydrogen sorption at lower temperatures. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 10, p. 5067-5076, 2017.



- [120] PUNDT, A.; KIRCHHEIM, R. Hydrogen in metals: microstructural aspects. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v. 36, p. 555-608, 2006.
- [121] KIRCHHEIM, R.; PUNDT, A. Hydrogen in metals. **Physical Metallurgy**, 2014, p. 2597–2705.
- [122] BUSCHOW, K. H. J.; BOUTEN, P. C. P.; MIEDEMA, A. R. Hydrides formed from intermetallic compounds of two transition metals: a special class of ternary alloys. **Reports on Progress in Physics**, v. 45, n. 9, p. 937, 1982.
- [123] MAMULA, Bojana Paskaš et al. Electronic structure and charge distribution topology of MgH<sub>2</sub> doped with 3d transition metals. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5874-5887, 2014.
- [124] SHEVLIN, S. A.; GUO, Z. X. MgH<sub>2</sub> dehydrogenation thermodynamics: Nanostructuring and transition metal doping. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 21, p. 10883-10891, 2013.
- [125] CRIVELLO, J.-C. et al. Mg-based compounds for hydrogen and energy storage. **Applied Physics A**, v. 122, n. 2, p. 85, 2016.
- [126] MARTIN, M. et al. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 238, n. 1-2, p. 193-201, 1996.
- [127] SUN, Yahui et al. Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: current state of the art. **Energy Storage Materials**, v. 10, p. 168-198, 2018.
- [128] LAI, Qiwen et al. How to design hydrogen storage materials? Fundamentals, synthesis, and storage tanks. **Advanced Sustainable Systems**, v. 3, n. 9, p. 1900043, 2019.

- [129] KHAFIDZ, Nurul Zafirah Abd Khalim et al. The kinetics of lightweight solid-state hydrogen storage materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 30, p. 13131-13151, 2016.
- [130] BERUBE, Vincent et al. Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review. **International Journal of Energy Research**, v. 31, n. 6-7, p. 637-663, 2007.
- [131] AGUEY-ZINSOU, Kondo-François; ARES-FERNÁNDEZ, José-Ramón. Hydrogen in magnesium: new perspectives toward functional stores. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 5, p. 526-543, 2010.
- [132] LI, Weiyang et al. Magnesium nanowires: enhanced kinetics for hydrogen absorption and desorption. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 21, p. 6710-6711, 2007.
- [133] SURYANARAYANA, C. Nanocrystalline materials. **International Materials Reviews**, v. 40, n. 2, p. 41-64, 1995.
- [134] DORNHEIM, M. et al. Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 10, p. 841-846, 2007.
- [135] LIANG, Guoxian; SCHULZ, Robert. Mechanically alloyed nanocrystalline hydrogen storage materials. **Materials Transactions**, v. 42, n. 8, p. 1593-1598, 2001.
- [136] GENNARI, F. C.; CASTRO, F. J.; URRETAVIZCAYA, G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 321, n. 1, p. 46-53, 2001.
- [137] ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 288, n. 1-2, p. 217-225, 1999.

- [138] LIANG, G. et al. Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled  $\text{MgH}_2 + 5\text{at.}\% \text{ V}$  nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 305, n. 1-2, p. 239-245, 2000.
- [139] XU, Xiaochun; SONG, Chunshan. Improving hydrogen storage/release properties of magnesium with nano-sized metal catalysts as measured by tapered element oscillating microbalance. **Applied Catalysis A: General**, v. 300, n. 2, p. 130-138, 2006.
- [140] HANADA, Nobuko; ICHIKAWA, Takayuki; FUJII, Hironobu. Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride  $\text{MgH}_2$  prepared by mechanical milling. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 15, p. 7188-7194, 2005.
- [141] BARKHORDARIAN, Gagik; KLASSEN, Thomas; BORMANN, Rüdiger. Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 22, p. 11020-11024, 2006.
- [142] BARKHORDARIAN, Gagik; KLASSEN, Thomas; BORMANN, Rüdiger. Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  contents. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 407, n. 1-2, p. 249-255, 2006.
- [143] MALKA, I. E. et al. A study of the  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{NbF}_5$ ,  $\text{TaF}_5$ , and  $\text{TiCl}_3$  influences on the  $\text{MgH}_2$  sorption properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 20, p. 12909-12917, 2011.
- [144] CHOI, Young Joon et al. Hydrogen storage properties of the Mg–Ti–H system prepared by high-energy–high-pressure reactive milling. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 1, p. 491-497, 2008.
- [145] LU, Jun et al. Hydrogen storage properties of nanosized  $\text{MgH}_2\text{--}0.1\text{TiH}_2$  prepared by ultrahigh-energy– high-pressure milling. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 43, p. 15843-15852, 2009.

- [146] LU, Jun et al. Hydrogenation of nanocrystalline Mg at room temperature in the presence of TiH<sub>2</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 19, p. 6616-6617, 2010.
- [147] BHATNAGAR, Ashish et al. TiH<sub>2</sub> as a dynamic additive for improving the de/rehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub>: a combined experimental and theoretical mechanistic investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 37, p. 21248-21261, 2018.
- [148] YAVARI, A. R. et al. Structural evolution and metastable phase detection in MgH<sub>2</sub>-5% NbH nanocomposite during in-situ H-desorption in a synchrotron beam. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 353, n. 1-2, p. 246-251, 2003.
- [149] LIU, Haizhen et al. Hydrogen desorption properties of the MgH<sub>2</sub>-AlH<sub>3</sub> composites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 1, p. 37-45, 2014.
- [150] PAN, Yan-Biao; WU, Yu-Feng; LI, Qian. Modeling and analyzing the hydriding kinetics of Mg-LaNi<sub>5</sub> composites by Chou model. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 20, p. 12892-12901, 2011.
- [151] YU, X. B. et al. The effect of a Ti-V-based BCC alloy as a catalyst on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 12, p. 6338-6344, 2010.
- [152] SELVAM, P.; YVON, K. Synthesis of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, Mg<sub>2</sub>CoH<sub>5</sub> and Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> by high-pressure sintering of the elements. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, n. 9, p. 615-617, 1991.
- [153] VARIN, R. A.; LI, S.; CALKA, A. Environmental degradation by hydrolysis of nanostructured β-MgH<sub>2</sub> hydride synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM) of Mg. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 376, n. 1-2, p. 222-231, 2004.

- [154] LEIVA, Daniel Rodrigo et al. High-yield direct synthesis of  $Mg_2FeH_6$  from the elements by reactive milling. In: **Solid State Phenomena**. Trans Tech Publications Ltd, 2011. p. 259-262.
- [155] HUOT, J.; HAYAKAWA, H.; AKIBA, E. Preparation of the hydrides  $Mg_2FeH_6$  and  $Mg_2CoH_5$  by mechanical alloying followed by sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 248, n. 1-2, p. 164-167, 1997.
- [156] GENNARI, F. C.; CASTRO, F. J.; GAMBOA, JJ Andrade. Synthesis of  $Mg_2FeH_6$  by reactive mechanical alloying: formation and decomposition properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 339, n. 1-2, p. 261-267, 2002.
- [157] ASSELLI, Alexandre Augusto Cesario et al.  $Mg_2FeH_6$ -based nanocomposites with high capacity of hydrogen storage processed by reactive milling. **Materials Research**, v. 15, n. 2, p. 229-235, 2012.
- [158] SAITA, Itoko; SAITO, Katsushi; AKIYAMA, Tomohiro. Hydriding combustion synthesis of  $Mg_2Ni_{1-x}Fe_x$  hydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 390, n. 1-2, p. 265-269, 2005.
- [159] PUSZKIEL, J. A.; LAROCLETTE, P. Arneodo; GENNARI, F. C. Thermodynamic and kinetic studies of Mg–Fe–H after mechanical milling followed by sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 463, n. 1-2, p. 134-142, 2008.
- [160] LI, Qian et al. Synthesis and dehydrogenation behavior of Mg–Fe–H system prepared under an external magnetic field. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, n. 1-2, p. 146-152, 2008.
- [161] VARIN, R. A. et al. An overview of the controlled mechano-chemical synthesis of nanostructured complex hydride  $Mg_2FeH_6$ . In: **Proc. Int. Symp. on Processing and Fabrication of Advanced Materials XIII (PFAM XIII)**, Eds. M. Gupta, CYH Lim, RA Varin, TS Srivatsan, Stallion Press, Singapore. 2005. p. 315-331.

- [162] XU, Chen-chen et al. Effects of Ti-based additives on  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  dehydrogenation properties. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 26, n. 3, p. 791-798, 2016.
- [163] ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J. O. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 289, n. 1-2, p. 197-206, 1999.
- [164] VARIN, R. A. et al. The effect of sequential and continuous high-energy impact mode on the mechano-chemical synthesis of nanostructured complex hydride  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 390, n. 1-2, p. 282-296, 2005.
- [165] ZHOU, D. W. et al. Mechanical alloying and electronic simulations of 2Mg–Fe mixture powders for hydrogen storage. **Materials Science and Engineering: A**, v. 427, n. 1-2, p. 306-315, 2006.
- [166] PUSZKIEL, Julian et al. Sorption behavior of the  $\text{MgH}_2$ – $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  hydride storage system synthesized by mechanical milling followed by sintering. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 34, p. 14618-14630, 2013.
- [167] PUSZKIEL, Julián Atilio et al. Hydrogen cycling properties of  $x\text{Mg}$ –Fe materials ( $x$ : 2, 3 and 15) produced by reactive ball milling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 3, p. 1688-1698, 2016.
- [168] VAJO, John J. et al. Altering hydrogen storage properties by hydride destabilization through alloy formation: LiH and  $\text{MgH}_2$  destabilized with Si. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 37, p. 13977-13983, 2004.
- [169] VAJO, John J.; SKEITH, Sky L.; MERTENS, Florian. Reversible storage of hydrogen in destabilized  $\text{LiBH}_4$ . **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 9, p. 3719-3722, 2005.

- [170] VAJO, John J. et al. Thermodynamic destabilization and reaction kinetics in light metal hydride systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 446, p. 409-414, 2007.
- [171] HANADA, Nobuko; LOHSTROH, Wiebke; FICHTNER, Maximilian. Comparison of the calculated and experimental scenarios for solid-state reactions involving  $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ . **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 1, p. 131-138, 2008.
- [172] VARIN, R. A.; CZUJKO, T.; WRONSKI, Z. S. Hydrogen Storage Properties of Mechanically Milled  $\text{MgH}_2 + \text{NaBH}_4$  Hydride Composite. In: **Presented by RA Varin at the 2007 Hydrogen and Fuel Cell Conference, Vancouver, Canada**. 2007.
- [173] VARIN, R. A. et al. Synthesis of nanocomposite hydrides for solid-state hydrogen storage by controlled mechanical milling techniques. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 483, n. 1-2, p. 252-255, 2009.
- [174] CLYNE, Trevor William; HULL, Derek. **An introduction to composite materials**. Cambridge university press, 2019.
- [175] ANDREASEN, A.; VEGGE, T.; PEDERSEN, Allan Schrøder. Dehydrogenation kinetics of as-received and ball-milled  $\text{LiAlH}_4$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 12, p. 3672-3678, 2005.
- [176] ANDREASEN, Anders. Effect of Ti-doping on the dehydrogenation kinetic parameters of lithium aluminum hydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 419, n. 1-2, p. 40-44, 2006.
- [177] MAKIHARA, Y. et al. Cooperative dehydriding mechanism in a mechanically milled  $\text{Mg}-50 \text{ mass}\% \text{ZrMn}_2$  composite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 455, n. 1-2, p. 385-391, 2008.
- [178] GROCHALA, Wojciech; EDWARDS, Peter P. Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 3, p. 1283-1316, 2004.

- [179] GROCHALA, W. Thermal decomposition of chemical hydrides. **Polish Journal of Chemistry**, v. 79, n. 6, p. 1087-1092, 2005.
- [180] NAKAMORI, Yuko et al. Correlation between thermodynamical stabilities of metal borohydrides and cation electronegativities: First-principles calculations and experiments. **Physical Review B**, v. 74, n. 4, p. 045126, 2006.
- [181] NAKAMORI, Y. et al. Thermodynamical stabilities of metal-borohydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 446, p. 296-300, 2007.
- [182] LI, Zhou Peng et al. Preparation of sodium borohydride by the reaction of  $MgH_2$  with dehydrated borax through ball milling at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 349, n. 1-2, p. 232-236, 2003.
- [183] MIWA, Kazutoshi et al. First-principles study on thermodynamical stability of metal borohydrides: Aluminum borohydride  $Al(BH_4)_3$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 446, p. 310-314, 2007.
- [184] LI, H.-W. et al. Materials designing of metal borohydrides: Viewpoints from thermodynamical stabilities. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 446, p. 315-318, 2007.
- [185] JEON, Eun; CHO, YoungWhan. Mechanochemical synthesis and thermal decomposition of zinc borohydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 422, n. 1-2, p. 273-275, 2006.
- [186] SRINIVASAN, Sessa; STEFANAKOS, E.; GOSWAMI, Yogi. New transition metal assisted complex borohydrides for hydrogen storage. In: **Proceedings of the 16th World Hydrogen Energy Conference**. 2006. p. 13-16.



- [187] SRINIVASAN, Sesha et al. Nanocatalyst doping of  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$  for on-board hydrogen storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 462, n. 1-2, p. 294-302, 2008.
- [188] SURYANARAYANA, Cury. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.
- [189] SCHOEN, Helmut. **Handbook of Purified Gases**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2015.
- [190] VEGA, L. E. R. et al. Improved ball milling method for the synthesis of nanocrystalline TiFe compound ready to absorb hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 3, p. 2084-2093, 2020.
- [191] FIGUEROA, Santiago JA et al. Innovative insights in a plug flow microreactor for operando X-ray studies. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 5, p. 1523-1527, 2013.
- [192] KLUG, Harold P.; ALEXANDER, Leroy E. **X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials**. 1974.
- [193] KISSINGER, Homer E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.
- [194] GRAETZ, Jason; REILLY, James J. Decomposition kinetics of the  $\text{AlH}_3$  polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 47, p. 22181-22185, 2005.
- [195] BROWN, Michael E. (Ed.). **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice**. Vol.1. 1. ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science B.V., 1998. 725 p.
- [196] KHAWAM, Ammar; FLANAGAN, Douglas R. Basics and applications of solid-state kinetics: a pharmaceutical perspective. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 95, n. 3, p. 472-498, 2006.

- [197] VYAZOVKIN, Sergey et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1-2, p. 1-19, 2011.
- [198] PANG, Yuepeng; LI, Qian. A review on kinetic models and corresponding analysis methods for hydrogen storage materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 40, p. 18072-18087, 2016.
- [199] CHRISTIAN, John Wyrill. **The theory of transformations in metals and alloys**. Newnes, 2002. p. 1200.
- [200] MONTONE, A. et al. Effect of hydrogen pressure and temperature on the reaction kinetics between Fe-doped Mg and hydrogen gas. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. S580-S583, 2011.
- [201] HANCOCK, J. D.; SHARP, J. H. Method of comparing solid-state kinetic data and its application to the decomposition of kaolinite, brucite, and BaCO<sub>3</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 2, p. 74-77, 1972.
- [202] HILLS, A. W. D. The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate. **Chemical Engineering Science**, v. 23, n. 4, p. 297-320, 1968.
- [203] QI, Yan et al. Hydrogen storage thermodynamics and kinetics of RE–Mg–Ni-based alloys prepared by mechanical milling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 29, p. 18473-18483, 2017.
- [204] KHAWAM, Ammar; FLANAGAN, Douglas R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17315-17328, 2006.
- [205] NELLIST, P. D.; PENNYCOOK, S. J. The principles and interpretation of annular dark-field Z-contrast imaging. **Advances in Imaging and Electron Physics**, v. 113, p. 147-203, 2000.

- [206] MA, Tao et al. Nb-gateway for hydrogen desorption in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyzed MgH<sub>2</sub> nanocomposite. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 20, p. 10302-10307, 2013.
- [207] VARIN, R. A. et al. Particle size effects on the desorption properties of nanostructured magnesium dihydride (MgH<sub>2</sub>) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 424, n. 1-2, p. 356-364, 2006.
- [208] VARIN, R. A.; CZUJKO, T.; WRONSKI, Z. Particle size, grain size and  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling. **Nanotechnology**, v. 17, n. 15, p. 3856, 2006.
- [209] KONDO, Toshihiko et al. Microstructure and hydrogen absorption–desorption properties of Mg–TiFe<sub>0.92</sub>Mn<sub>0.08</sub> composites prepared by wet mechanical milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 375, n. 1-2, p. 283-291, 2004.
- [210] REULE, H. et al. Hydrogen desorption properties of mechanically alloyed MgH<sub>2</sub> composite materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 305, n. 1-2, p. 246-252, 2000.
- [211] ZHOU, Caiqin et al. Crystallite growth characteristics of Mg during hydrogen desorption of MgH<sub>2</sub>. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 30, n. 2, p. 246-250, 2020.
- [212] HAO, Shiqiang. The TiAl channel mechanism for enhanced (de) hydrogenation kinetics in Mg-based films. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 11, p. 111905, 2010.
- [213] ZAHIRI, Ramin et al. Microstructural evolution during low temperature sorption cycling of Mg-AlTi multilayer nanocomposites. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 5, p. 4215-4226, 2012.

- [214] VYAZOVKIN, Sergey. Kissinger method in kinetics of materials: Things to beware and be aware of. **Molecules**, v. 25, n. 12, p. 2813, 2020.
- [215] VARIN, Robert A. et al. Catalytic effects of various forms of nickel on the synthesis rate and hydrogen desorption properties of nanocrystalline magnesium hydride ( $\text{MgH}_2$ ) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 432, n. 1-2, p. 217-231, 2007.
- [216] BARKHORDARIAN, Gagik; KLASSEN, Thomas; BORMANN, Rüdiger. Effect of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  content on hydrogen reaction kinetics of Mg. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 364, n. 1-2, p. 242-246, 2004.
- [217] BASSETTI, A. et al. Hydrogen desorption from ball milled  $\text{MgH}_2$  catalyzed with Fe. **The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems**, v. 43, n. 1, p. 19-27, 2005.
- [218] BOGDANOVIĆ, B.; HARTWIG, T. H.; SPLIETHOFF, B. The development, testing and optimization of energy storage materials based on the  $\text{MgH}_2$ -Mg system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 18, n. 7, p. 575-589, 1993.
- [219] CHAISE, Albin et al. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 12, p. 6311-6322, 2010.
- [220] GROSS, Karl J.; THOMAS, G.; SANDROCK, G. Hydride development for hydrogen storage. In: **Proceedings of the 2000 hydrogen program review**. 2002.
- [221] LUO, Weifang; STAVILA, Vitalie; KLEBANOFF, Leonard E. New insights into the mechanism of activation and hydrogen absorption of ( $2\text{LiNH}_2$ - $\text{MgH}_2$ ). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 6646-6652, 2012.

- [222] ALEFELD, Georg; VÖLKL, Johann. **Hydrogen in metals II: Application-Oriented Properties**, Topics in Applied Physics, Volume 29. Springer-Verlag, 1978. p. 404.
- [223] FLANAGAN, Ted B. Kinetics of hydrogen absorption and desorption. In: **Hydrides for Energy Storage**. Pergamon, 1978. p. 135-150.
- [224] HANADA, Nobuko; ICHIKAWA, Takayuki; FUJII, Hironobu. Hydrogen absorption kinetics of the catalyzed  $MgH_2$  by niobium oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 446, p. 67-71, 2007.
- [225] LI, Jingzhu et al. Kinetics of isothermal hydrogenation of magnesium with  $TiH_2$  additive. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 14, p. 7373-7381, 2014.
- [226] HAN, J. S.; LEE, Jai Young. A study of the hydriding kinetics of  $Mg_2Ni$  at the near isothermal condition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 12, n. 6, p. 417-424, 1987.
- [227] SCHIMMEL, H. Gijs et al. Hydrogen cycling of niobium and vanadium catalyzed nanostructured magnesium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 41, p. 14348-14354, 2005.
- [228] CUI, Jie et al. Remarkable enhancement in dehydrogenation of  $MgH_2$  by a nano-coating of multi-valence Ti-based catalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 18, p. 5603-5611, 2013.
- [229] PATELLI, Nicola et al. Hydrogen desorption below 150 °C in  $MgH_2$ - $TiH_2$  composite nanoparticles: equilibrium and kinetic properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 21, p. 11166-11177, 2017.
- [230] DMYTRENKO, O. E. et al. Synthesis of hydrogen storage materials in a Ti-Zr-Ni system using the hydride cycle technology during dehydrogenation by an electron beam in a vacuum. **Voprosy Atomnoj Nauki i Tekhniki**, p. 198-205, 2020.

- [231] SURREY, Alexander; SCHULTZ, Ludwig; RELLINGHAUS, Bernd. Electron beam induced dehydrogenation of  $MgH_2$  studied by VEELS. **Advanced Structural and Chemical Imaging**, v. 2, n. 1, p. 1-9, 2016.
- [232] PORCU, M.; PETFORD-LONG, A. K.; SYKES, J. M. TEM studies of  $Nb_2O_5$  catalyst in ball-milled  $MgH_2$  for hydrogen storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, n. 1-2, p. 341-346, 2008.
- [233] DANAELI, M. et al. Impact of particle size and polydispersity index on the clinical applications of lipidic nanocarrier systems. **Pharmaceutics**, v. 10, n. 2, p. 57, 2018.
- [234] CHIANG, C.-H.; CHIN, Z.-H.; PERNG, T.-P. Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 307, n. 1-2, p. 259-265, 2000.
- [235] ZALUSKI, L. et al. Hydrogen absorption in amorphous and nanocrystalline FeTi. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 183, n. 1-2, p. 45-49, 1994.
- [236] EMAMI, Hoda et al. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. **Acta Materialia**, v. 88, p. 190-195, 2015.
- [237] KALISVAART, W. P. et al. Microstructural evolution during hydrogen sorption cycling of Mg–FeTi nanolayered composites. **Acta Materialia**, v. 59, n. 5, p. 2083-2095, 2011.
- [238] ZAHIRI, Beniamin et al. Rapid and reversible hydrogen sorption in Mg–Fe–Ti thin films. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 10, p. 103114, 2009.
- [239] BERDONOSOVA, Elena A. et al. Calorimetric study of peculiar hydrogenation behavior of nanocrystalline TiFe. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 1181-1185, 2016.

- [240] HUOT, J. et al. Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH<sub>2</sub>-Nb nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 348, n. 1-2, p. 319-324, 2003.
- [241] CUEVAS, Fermin; KORABLOV, Dmytro; LATROCHE, Michel. Synthesis, structural and hydrogenation properties of Mg-rich MgH<sub>2</sub>-TiH<sub>2</sub> nanocomposites prepared by reactive ball milling under hydrogen gas. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 3, p. 1200-1211, 2012.
- [242] LEE, Geunsik et al. The adsorption of hydrogen on B2 TiFe surfaces. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 4, p. 403-412, 2002.
- [243] VEGGE, Tejs. Locating the rate-limiting step for the interaction of hydrogen with Mg (0001) using density-functional theory calculations and rate theory. **Physical Review B**, v. 70, n. 3, p. 035412, 2004.
- [244] LI, Yanfang et al. Influences of Al doping on the electronic structure of Mg (0001) and dissociation properties of H<sub>2</sub>. **Physics Letters A**, v. 374, n. 7, p. 975-980, 2010.
- [245] POZZO, Monica; ALFE, D. Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (= Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg (0001) surfaces. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 4, p. 1922-1930, 2009.
- [246] BANERJEE, S.; PILLAI, C. G. S.; MAJUMDER, C. First-principles study of the H<sub>2</sub> interaction with transition metal (Ti, V, Ni) doped Mg (0001) surface: Implications for H-storage materials. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 17, p. 174703, 2008.
- [247] CHEN, Ming et al. Theoretical study of hydrogen dissociation and diffusion on Nb and Ni co-doped Mg (0001): A synergistic effect. **Surface Science**, v. 606, n. 13-14, p. L45-L49, 2012.

- [248] WANG, Zhiwen et al. First-principles study of hydrogen dissociation and diffusion on transition metal-doped Mg (0001) surfaces. **Applied Surface Science**, v. 305, p. 40-45, 2014.
- [249] DU, A. J. et al. Hydrogen spillover mechanism on a Pd-doped Mg surface as revealed by ab initio density functional calculation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 33, p. 10201-10204, 2007.
- [250] DAI, J. H. et al. First-principles study on a potential hydrogen storage medium of Mg/TiAl sandwiched films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 48, p. 25374-25380, 2013.
- [251] WU, Guang-Xin et al. Density functional theory study on hydrogenation mechanism in catalyst-activated Mg (0001) surface. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, n. 2, p. 383-388, 2009.
- [252] DU, A. J. et al. The role of Ti as a catalyst for the dissociation of hydrogen on a Mg (0001) surface. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 38, p. 18037-18041, 2005.
- [253] IZANLOU, A.; AYDINOL, M. K. An ab initio study of dissociative adsorption of H<sub>2</sub> on FeTi surfaces. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 4, p. 1681-1692, 2010.
- [254] BAKULIN, A. V. et al. Influence of substitutional impurities on hydrogen diffusion in B2-TiFe alloy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 23, p. 12213-12220, 2014.
- [255] KONDO, Ryota; HIROYUKI, Takeshita T. Magnesium-Based Materials for Hydrogen Storage: Microstructural Properties. In: **Magnesium-The Wonder Element for Engineering/Biomedical Applications**. IntechOpen, 2019.
- [256] MAJID, Noor Aliah Abdul; MAEDA, Naoki; NOTOMI, Mitsuo. Improved hydrogen desorption properties of magnesium hydride with TiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>,



- graphite and iron addition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 55, p. 29189-29195, 2019.
- [257] QI, Zh et al. Tritium diffusion in V, Nb and Ta. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 13, n. 10, p. 2053, 1983.
- [258] HAMZAH, E.; SUARDI, K.; OURDJINI, A. Effect of microstructures on the hydrogen attack to gamma titanium aluminide at low temperature. **Materials Science and Engineering: A**, v. 397, n. 1-2, p. 41-49, 2005.
- [259] HOSNI, B. et al. Structural and electrochemical properties of TiFe alloys synthesized by ball milling for hydrogen storage. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, n. 1, p. 17-29, 2018.
- [260] BOOM, R. et al. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals: III. Alloys of iron. **Physica B+ C**, v. 115, n. 3, p. 285-309, 1983.
- [261] TANG, Jia-Jun et al. Modeling and stabilities of Mg/MgH<sub>2</sub> interfaces: A first-principles investigation. **AIP Advances**, v. 4, n. 7, p. 077101, 2014.
- [262] GROSS, Karl J. et al. Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage: the relationship between morphology and kinetics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 269, n. 1-2, p. 259-270, 1998.
- [263] VITOS, Levente et al. The surface energy of metals. **Surface Science**, v. 411, n. 1-2, p. 186-202, 1998.
- [264] KIM, K.C. **Thermodynamics of Metal Hydrides for Hydrogen Storage applications using first principles calculations**. 2010. 170 p. Thesis (PhD in Chemical and Biomolecular Engineering) - Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA, 2010.
- [265] MINAGAR, Sepideh; BERNDT, Christopher C.; WEN, Cuie. Fabrication and characterization of nanoporous niobia, and nanotubular tantala, titania

- and zirconia via anodization. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 6, n. 2, p. 153-170, 2015.
- [266] SUN, Shoutian; RAMACHANDRAN, Bala Ramu; WICK, Collin D. Solid, liquid, and interfacial properties of TiAl alloys: parameterization of a new modified embedded atom method model. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 30, n. 7, p. 075002, 2018.
- [267] KULKOVA, S. E. et al. The Influence of Interstitial Impurities (H, B, C) on Grain Boundary Cohesion in B2 Ti-based Alloys. In: **Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties**. Sumy State University Publishing, 2013. p. 04NEA15-04NEA15.
- [268] LI, Songlin et al. Controlled mechano-chemical synthesis of nanostructured ternary complex hydride  $Mg_2FeH_6$  under low-energy impact mode with and without pre-milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 384, n. 1-2, p. 231-248, 2004.
- [269] DANAIE, Mohsen et al. Formation of the ternary complex hydride  $Mg_2FeH_6$  from magnesium hydride ( $\beta$ - $MgH_2$ ) and iron: an electron microscopy and energy-loss spectroscopy study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 49, p. 25701-25714, 2012.
- [270] VARIN, R. A. et al. Formation of Nanocrystalline and Amorphous Hydrides during Controlled Reactive Mechanical Alloying (CRMA) of 2Mg-Fe Mixture. In: **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**. Trans Tech Publications Ltd, 2004. p. 529-534.
- [271] WANG, Yan et al. Preparation and characterization of nanocrystalline  $Mg_2FeH_6$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 508, n. 2, p. 554-558, 2010.
- [272] ASSELLI, Alexandre Augusto Cesario; BOTTA, Walter José; HUOT, Jacques. Formation reaction of  $Mg_2FeH_6$ : effect of hydrogen

absorption/desorption kinetics. **Materials Research**, v. 16, p. 1373-1378, 2013.

- [273] RIETVELD, Hugo M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- [274] TOBY, Brian H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?. **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67-70, 2006.
- [275] GATTIA, D. Mirabile; JANGIR, M.; JAIN, I. P. Study on nanostructured  $MgH_2$  with Fe and its oxides for hydrogen storage applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 801, p. 188-191, 2019.
- [276] LI, Song-Lin et al. Synthesis of nanostructured  $Mg_2FeH_6$  hydride and hydrogen sorption properties of complex. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, n. 12, p. 2281-2288, 2010.
- [277] FARINA, L. et al. An extensive study of the  $MgFeH$  material obtained by reactive ball milling of  $MgH_2$  and Fe in a molar ratio 3:1. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 35, p. 22333-22341, 2017.
- [278] MONTONE, Amelia et al. Microstructural and kinetic evolution of Fe doped  $MgH_2$  during  $H_2$  cycling. **Catalysts**, v. 2, n. 3, p. 400-411, 2012.
- [279] KUMAR, Sanjay et al. Thermodynamics and kinetics of nano-engineered  $Mg-MgH_2$  system for reversible hydrogen storage application. **Thermochimica Acta**, v. 652, p. 103-108, 2017.