

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

A INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MgH_2 EM Mg VISANDO A APLICAÇÃO EM
TANQUES DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

Lucas Faccioni Chanchetti

São Carlos
2018

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

**A INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MgH_2 EM Mg VISANDO A APLICAÇÃO EM
TANQUES DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO**

Lucas Faccioni Chanchetti

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: Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais, Anesio e Márcia, cujo suporte foi fundamental para o seu desenvolvimento.

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2014), Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2009).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Lucas Faccioni Chanchetti, realizada em 28/09/2018:

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
UFSCar

Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Junior
UFSCar

Prof. Dr. Guilherme Zepon
UFSCar

Prof. Dr. Ricardo Floriano
UNICAMP

Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto
IPEN

AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar

A meus pais e familiares pelo suporte ao longo desta jornada

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço à CAPES, além da bolsa de doutorado PROEX, pela bolsa sanduíche PDSE (Processo 88881.132027/2016-01), e pelo auxílio congresso para o WHEC 2018.

À FAPESP pelos recursos para o Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM), através do Projeto Temático “Processamento e Caracterização de ligas metálicas amorfas, metaestáveis e nano-estruturadas”, processo 2013/05987-8

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Tomaz Ishikawa e Prof. Dr. Daniel Leiva pela oportunidade de trabalho e pela supervisão.

Ao Prof. Dr. Jacques Huot, da Université du Québec à Trois-Rivières, por ter me recebido em seu laboratório para o período sanduíche e pelo direcionamento dos trabalhos realizados.

Ao PPGCEM, por me acolher como aluno, e em especial aos secretários Geraldo e Marcelo, por serem sempre muito solícitos.

Aos Professores Walter Botta Filho, Alberto Moreira Jorge Jr. e Alexandre Malavolta pelas contribuições dadas no exame de qualificação.

Aos colegas de trabalho do LHM pelas trocas de ideias enriquecedoras e pelo excelente ambiente de trabalho

Aos colegas do NIT-Materiais, onde realizei meu trabalho de mestrado mais ainda mantenho “um pezinho”, especialmente pela acolhida durante a fase final da escrita

Aos amigos Ricardo Brandes e Débora Packer pela amizade e companheirismo durante a minha estadia em Trois-Rivières.

Ao povo brasileiro, cujos impostos financiam as universidades públicas.

Finalmente, a todos que contribuíram de alguma forma para a construção e o andamento deste trabalho.

RESUMO

O Hidreto de Magnésio é um material promissor para armazenamento de hidrogênio, devido à elevada capacidade, excelente reversibilidade e ao baixo custo do magnésio metálico. A principal técnica para obtenção de Mg com cinética adequada ao armazenamento de H₂ é a moagem de alta energia. Porém, esta técnica possui elevado consumo energético e baixa produtividade, além do material resultante sofrer oxidação com a exposição ao ar, elevando os custos de processamento. Estudos anteriores demonstraram que a incorporação de 5% de MgH₂ em Mg melhora sua cinética de ativação com tempos reduzidos de moagem. Neste trabalho, avaliou-se o efeito da aditivção de Mg com teores crescentes de MgH₂, a fim de entender seu efeito na cinética de ativação e em características de interesse em para tanques, como: resistência ao ar, ciclabilidade e condutividade térmica. Placas de Mg comercial foram laminadas extensivamente a frio, seguidas de uma curta etapa de moagem de alta energia com adição de hidreto. Parte do material resultante foi compactado e exposto ao ar durante 1 mês. As propriedades de sorção de hidrogênio foram avaliadas em aparatos de Sieverts, e a microestrutura caracterizada por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. A adição de 10%, 15% e 20% de MgH₂ conferiu ativação rápida ao Mg. Para compostos de Mg+MgH₂ compactados foi obtida uma resistência ao ar superior à de compactados de 100% MgH₂, mantendo sua capacidade, ativação rápida e ciclabilidade, além de resultarem em uma menor porosidade. A cinética rápida de ativação, aliada à resistência ao ar, possibilita do uso do Mg+MgH₂ como material de partida em tanques de H₂ baseados em Mg, dispensando atmosfera controlada e reduzindo a necessidade de moagem de alta energia.

Palavras-chaves: Hidreto de Magnésio; Cinética de ativação; Dispositivos para Armazenamento de Hidrogênio

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF MgH₂ ADDITION IN Mg FOR APPLICATION IN HYDROGEN STORAGE TANKS.

Magnesium Hydride is a promising material for Hydrogen storage, due to its high capacity, excellent reversibility and low cost of metallic magnesium. High energy ball milling is the main technique for obtaining Mg with reaction kinetics adequate to H₂ storage applications. It however possesses high energetic cost and low productivity, besides inflicting air sensitivity, raising processing costs. Previous studies demonstrated that the incorporation of 5% MgH₂ to Mg improves its activation kinetics with reduced milling times. In this work, we evaluated the effect of the addition of increasing MgH₂ contents to Mg on its activation kinetics and in characteristics of interest for storage tanks, such as air resistance, cyclability and thermal conductivity. Commercial Mg plates were extensively cold rolled, followed by a short ball milling step with addition of hydride. Part of the resulting material was compacted, and air exposed for 1 month. The hydrogen sorption properties were evaluated with a Sieverts-type apparatus and microstructural characterization was done via scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The addition of 10% or more MgH₂ endowed Mg with fast activation. Mg+MgH₂ compacts have air resistance far superior to 100% MgH₂ compacts, while keeping full capacity, fast kinetics and cyclability. The porosity after compaction was also lower for Mg+MgH₂. The fast activation kinetics, together with the air resistance, allows Mg+MgH₂ to be used as the starting material in Mg-based H₂ storage tanks, eliminating the need for controlled atmosphere and reducing the necessity of ball milling.

Keywords: Magnesium Hydride; Activation Kinetics; Hydrogen Storage Devices

PUBLICAÇÕES

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

- CHANCHETTI, L. F. et al. Technological forecasting of hydrogen storage materials using patent indicators. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 41, p. 18301–18310, nov. 2016.

ARTIGOS SUBMETIDOS A PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

- CHANCHETTI, L. F. et al. Improved Air Resistance and Fast Activation Kinetics in Compacts of Magnesium with Magnesium Hydride as an Additive for Hydrogen Storage. **Materials Research**, set. 2018.

RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS CIENTÍFICOS

- CHANCHETTI, L. F. et al. **Severe Plastic Deformation as a Route for Bulk Nanostructured Hydrogen Storage Materials – a Patent Analysis**. HySEA 2014 International Conference on Hydrogen Storage, Embrittlement and Applications. **Anais...** In: HYSEA 2014 INTERNATIONAL CONFERENCE ON HYDROGEN STORAGE, EMBRITTLEMENT AND APPLICATIONS. Rio de Janeiro: 29 out. 2014c
- LEIVA, D. R. et al. **Bibliometric Studies in Hydrogen Storage Materials**. 7th The Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials - NANOMAT 2017. **Anais...** In: 7TH THE LATIN AMERICAN CONFERENCE ON METASTABLE AND NANOSTRUCTURED MATERIALS - NANOMAT 2017. Brotas: 21 mar. 2017 Disponível em: <http://nanomat.dema.ufscar.br/abstracts/Abstracts/Inviteds/ITS9_DANIEL%20RODRIGO%20LEIVA_1.pdf>
- NIYOMSOAN, S. et al. **Ball-Milled Mg-Al Alloys for Hydrogen Storage – Effects of Graphite Addition and Air Exposure**. 7th The Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials -

NANOMAT 2017. **Anais...** In: 7TH THE LATIN AMERICAN CONFERENCE ON METASTABLE AND NANOSTRUCTURED MATERIALS - NANOMAT 2017. Brotas: 21 mar. 2017 Disponível em: http://nanomat.dema.ufscar.br/abstracts/Abstracts/poster2/P2_94_DANIEL%20RODRIGO%20LEIVA_2.pdf

- CHANCHETTI, L. F. et al. **A Scientometric Review of Research on Hydrogen Storage Materials 2000-2013**. 22nd World Hydrogen Energy Conference - WHEC 2018. **Anais...** In: 22ND WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERENCE - WHEC 2018. Rio de Janeiro: 19 jun. 2018

SUMÁRIO

	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 ABREVIACÕES.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	9
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	11
3.1. TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES HIDROGÊNIO-METAIS.....	11
3.1.1. APERFEIÇOAMENTO DA TERMODINÂMICA EM SISTEMAS METAL-HIDROGÊNIO.....	16
3.2. CINÉTICA DAS REAÇÕES EM SISTEMAS METAL- HIDROGÊNIO.....	20
3.2.1. APERFEIÇOAMENTO DA CINÉTICA EM SISTEMAS METAL-HIDROGÊNIO.....	29
3.3. TRANSFERÊNCIA TÉRMICA EM TANQUES BASEADOS EM HIDRETOS METÁLICOS.....	31
3.4. FENÔMENOS DE CICLAGEM.....	35
3.5. PRIMEIRA HIDROGENAÇÃO (ATIVAÇÃO).....	37
3.6. HIDRETO DE MAGNÉSIO PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO.....	38
3.6.1. HIDRETOS DE MAGNÉSIO OBTIDOS ATRAVÉS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	40
3.6.2. ANÁLISE CRÍTICA DOS RESULTADOS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA EM MAGNÉSIO E HIDRETO DE MAGNÉSIO.....	46

3.6.3. PROCESSOS DE DEFORMAÇÃO EXTENSIVA EM HIDRETOS DE MAGNÉSIO	50
3.6.4. SENSIBILIDADE AO AR DO HIDRETO DE MAGNÉSIO	60
3.7. MÉTODO VOLUMÉTRICO EM APARATOS DE SIEVERTS	62
4. MATERIAIS E MÉTODOS	67
4.1. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE Mg, MgH ₂ E MgO	67
4.2. CONFORMAÇÃO E TRATAMENTO DAS PASTILHAS	68
4.3. MEDIDAS DE CINÉTICA	69
4.4. ANÁLISE TÉRMICA POR VOLUMETRIA	71
4.5. MEDIDAS DE CICLAGEM	72
4.6. MEDIDAS E APRIMORAMENTO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA	72
4.7. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	74
4.8. TABELA-RESUMO DE AMOSTRAS	76
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1. EFEITO DA ADITIVAÇÃO DO MAGNÉSIO COM TEORES CRESCENTES DE HIDRETO DE MAGNÉSIO	77
5.2. RESISTÊNCIA AO AR DE PASTILHAS DE MAGNÉSIO ADICIONADAS DE MGH ₂	86
5.3. INCREMENTO DA ABSORÇÃO APÓS COMPACTAÇÃO	92
5.4. CICLAGEM	94
5.5. CONDUTIVIDADE TÉRMICA	98
6. CONCLUSÕES	103
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	105
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
APÊNDICE A – EXPRESSÕES DE BUSCA UTILIZADAS PARA BUSCA DE ARTIGOS	127
ANEXO A – ADITIVOS PESQUISADOS EM MAGNÉSIO PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO	129

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1.1 Metas do DOE para armazenagem veicular de H ₂	3
Tabela 3.1 Modelos de cinética para reações Hidrogênio-Metal.....	25
Tabela 3.2 Valores da constante K ₀ e energia de ativação para o sistema Mg-MgH ₂	28
Tabela 3.3 Características das partículas decorantes depositadas em Mg por SFCD.....	49
Tabela 4.1 Dimensões iniciais das pastilhas de MgH ₂ e Mg + 15% MgH ₂	69
Tabela 4.2 Teor máximo de hidrogênio no caso de absorção apenas pelo Mg proveniente do MgH ₂ aditivo.	71
Tabela 4.3 Dimensões dos filamentos de cobre incorporados às pastilhas.	74
Tabela 4.4 Calculo dos teores necessários de filamentos de cobre para atingir a percolação	74
Tabela 4.5 Sumário de amostras, composições e rotas de processamento	76
Tabela 5.1 Temperaturas de início de dessorção e H dessorvido por VTA e conteúdo teórico de H para compostos de Mg+MgH ₂	79
Tabela 5.2 Hidrogênio absorvido após 24h de ativação para compostos de Mg+MgH ₂	80
Tabela 5.3 Porosidade estimada para as pastilhas de MgH ₂ moído e Mg + 15% MgH ₂	87
Tabela 5.4 Massas antes e após a dessorção para os fragmentos ensaiados das pastilhas de MgH ₂	90
Tabela A.1 Expressão de busca para artigos de Magnésio para Armazenamento de Hidrogênio	127
Tabela A.2 Expressão de busca para artigos de Deformação Plástica Severa em Magnésio para Armazenamento de Hidrogênio	127
Tabela A.3 Aditivos elementais pesquisados para MgH ₂	129
Tabela A.4 Aditivos intermetálicos e ligas pesquisados para MgH ₂	131

Tabela A.5 Aditivos óxidos pesquisados para MgH_2	132
Tabela A.6 Aditivos haletos pesquisados para MgH_2	135
Tabela A.7 Aditivos hidretos pesquisados para MgH_2	136
Tabela A.8 Outros aditivos pesquisados para MgH_2	136

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Densidades gravimétrica e volumétrica de H de materiais candidatos ao seu armazenamento.....	5
Figura 3.1 Isotermas pressão-composição-temperatura para a formação ou decomposição do hidreto e Gráfico de Van't Hoff da pressão de equilíbrio em função da temperatura, cuja inclinação é determinada pela entalpia de reação.....	12
Figura 3.2 Domínios de estabilidade do MgH ₂ e do Mg metálico em função da temperatura e pressão parcial de H ₂	14
Figura 3.3 Histerese e platô para curvas PCT reais.....	15
Figura 3.4 Curvas de equilíbrio para hidretos metálicos simples.	16
Figura 3.5 Entalpia de dessorção reduzida através de reação intermediária.	19
Figura 3.6 Força motriz e energia de ativação em cinéticas de reações.	20
Figura 3.7 Energias de fisissorção e quimissorção do hidrogênio na superfície.	22
Figura 3.8 Modelos de nucleação e crescimento: JMA com crescimento tridimensional e CV com crescimento bidimensional e velocidade de interface constante.	23
Figura 3.9 Obtenção dos valores de K.	26
Figura 3.10 Gráficos de f(p) de melhor ajuste para a absorção e para a dessorção.	27
Figura 3.11 Gráfico para obtenção da constante de reação K ₀ e da Energia de Ativação na absorção em Mg.	28
Figura 3.12 Tempo característico das reações de absorção e dessorção em MgH ₂ em função da pressão e temperatura.....	29
Figura 3.13 Modelo da camada fechada para altas taxas de nucleação.	30
Figura 3.14 Cinética intrínseca do MgH ₂ + TiVCr, como moído e após 600 ciclos. Sem efeito nos tempos de carga e descarga.....	32

Figura 3.15 Simulação do impacto sobre o tempo de operação de um tanque baseado em MgH_2 de Cinética intrínseca 10x mais rápida ou Condutividade térmica 2x maior.....	32
Figura 3.16 Variação da condutividade de pós de MgH_2 com aumento da pressão de H_2	34
Figura 3.17 Protótipo de tanque de hidrogênio baseado em MgH_2	35
Figura 3.18 Variação da capacidade conforme a ciclagem para MgH_2	36
Figura 3.19 Mudança estrutural $\alpha - \beta$ na formação do MgH_2	39
Figura 3.20 Isoterma pressão-composição obtida a 300 °C para o sistema Mg- MgH_2	40
Figura 3.21 Cinética de absorção em ligas de Mg: policristalinas, nanocristalinas e nanocristalinas com catalisadores.	42
Figura 3.22 (a) Absorção e (b) Dessorção de hidrogênio a 300 °C para MgH_2 moído com diferentes metais de transição.	42
Figura 3.23 Absorção e dessorção de hidrogênio a 300 °C para MgH_2 catalisado com V_2O_5 , VN, VC e V.	43
Figura 3.24 Taxas de dessorção para MgH_2 moído com diferentes óxidos.	43
Figura 3.25 Curvas de aquecimento por DSC para MgH_2 moído com FeF_3 e outros aditivos.	44
Figura 3.26 Variação das medidas de cinética para um mesmo material entre diversos laboratórios (<i>round robin</i>).	45
Figura 3.27 Distribuições de tamanhos de partículas para: MgH_2 moído 200h, $MgH_2 + 17\% Nb_2O_5$, moído 200h e MgH_2 , moído 700h	46
Figura 3.28 (a) Temperatura de dessorção do MgH_2 em função do tempo de moagem. (b) Cinéticas para MgH_2 moído por 700h e 700h + 200h com incorporação de Nb_2O_5	47
Figura 3.29 Correlação entre a efetividade de catalisadores para dessorção do MgH_2 e a sua eletronegatividade.	48
Figura 3.30 Absorção e dessorção de hidrogênio de partículas de Mg decoradas com nanopartículas de metais.	49

Figura 3.31 (a) Simulação por DFT das energias de ativação para dissociação e difusão de H em inclusões metálicas em planos (0001) Mg (b). Energias de ativação observadas experimentalmente.	50
Figura 3.32 Desenho esquemático do processamento por ECAP.	51
Figura 3.33 Desenho esquemático do processamento por HPT.	52
Figura 3.34 Desenho esquemático do processamento por CR.	53
Figura 3.35 (a) Ativação do Mg + Pd processado por CR. (b) Cinética do Mg + Pd: CR x BM.	54
Figura 3.36 Absorção inicial de hidrogênio em ligas ZK60, antes e após processamento por ECAP.	54
Figura 3.37 Ativação da liga ZK60+Mischmetal processada por diferentes rotas de SPD.	55
Figura 3.38 Ativação do composto Mg-Fe incorporado por diferentes rotas de SPD.	56
Figura 3.39 Efeito na cinética da incorporação de LaNi ₅ a MgH ₂ por CR em atmosfera inerte.	57
Figura 3.40 Ativação de cavacos de Mg comercial obtidos por limagem.	57
Figura 3.41 Geometria microserrilhada obtida nos cavacos de limagem de Mg.	58
Figura 3.42. Ativação do Mg processado por laminação a frio em atmosfera inerte seguida de HEBM.	59
Figura 3.43 Ativação do Mg laminado e moído, com e sem uso de MgH ₂ como aditivo.	60
Figura 3.44 Perda de capacidade do MgH ₂ moído para tempos crescentes de exposição ao ar.	61
Figura 3.45 Cinética de absorção de H do Mg moído, pré-ativado e após 1 mês de exposição ao ar.	61
Figura 3.46 Cinéticas de ativação para o magnésio limado, antes e após exposição ao ar.	62
Figura 3.47 Diagrama esquemático de um aparato de Sieverts.	63

Figura 3.48 Esquema de um aparato de Sieverts com manômetro diferencial.....	66
Figura 4.1 Amostras compactadas usadas nos ensaios de cinética a) MgH ₂ -BM-Cp-Air, após dessorção. b) MgH ₂ -BM-Cp, como prensada. c) MgH ₂ -BM-Cp, após dessorção.	70
Figura 4.2 Aplicação do pulso de potência no método MTPS.	73
Figura 4.3 Elevação da temperatura com a raiz quadrada do tempo no método MTPS.	73
Figura 5.1 Curvas de dessorção por VTA para o MgH ₂ , como recebido e após moagem.	77
Figura 5.2 Curvas de dessorção por VTA para os compostos de Mg+MgH ₂	78
Figura 5.3 Cinéticas de ativação para compostos de Mg+MgH ₂	80
Figura 5.4 Primeira hora da ativação para compostos de Mg+MgH ₂	81
Figura 5.5 Fração do hidreto adicionado reagida (A) durante a primeira hora de ativação.....	82
Figura 5.6 Cinéticas de ativação para o Mg-ARB-BM, Mg+15MgH ₂ -Po e Mg+15MgO.	84
Figura 5.7 Imagens de MEV dos pós de Mg-ARB-BM, Mg+MgH ₂ e Mg+MgO.	85
Figura 5.8 Difractogramas das amostras Mg-CR-ARB, Mg+20MgH ₂ e Mg+15MgO, como moídas.....	86
Figura 5.9 Pastilhas como prensadas e após 1 mês de exposição ao ar. a) MgH ₂ -Com-Cp b) MgH ₂ -BM-Cp c) Mg+15MgH ₂ -Cp.....	87
Figura 5.10 Ativação das pastilhas de Mg + 15% MgH ₂ . a) mantida sob argônio. b) 1 mês exposta ao ar.....	88
Figura 5.11 Primeiras 2 horas da ativação das pastilhas de Mg + 15% MgH ₂ . a) mantida sob argônio. b) 1 mês exposta ao ar.	89
Figura 5.12 Dessorção das pastilhas de MgH ₂ moído. a) exposta ao ar por 1 mês. b) mantida sob argônio.....	90
Figura 5.13 Difractogramas de raios X para a amostra MgH ₂ -BM-Cp, antes e após dessorção.	91

Figura 5.14 Difractogramas de raios X para a amostra MgH ₂ -Bm-Cp-Air, antes e após dessorção.....	92
Figura 5.15 Cinética de ativação do Mg+15% MgH ₂ , antes e após prensagem uniaxial.....	93
Figura 5.16 Primeira hora da ativação do Mg + 15% MgH ₂ , antes e após prensagem uniaxial.....	94
Figura 5.17 Cinética do MgH ₂ obtido por HEBM, antes e após compactação na forma de disco a 100 MPa.....	94
Figura 5.18 Evolução da cinética de absorção ao longo da ciclagem. Amostra: Mg+15MgH ₂ -Po.	95
Figura 5.19 Primeira hora da absorção ao longo da ciclagem. Amostra: Mg+15MgH ₂ -Po.	96
Figura 5.20 Evolução da cinética de dessorção ao longo da ciclagem. Amostra: Mg+15MgH ₂ -Po	97
Figura 5.21 Evolução das capacidades de armazenamento ao longo da ciclagem. Amostra: Mg+15MgH ₂ -Po	98
Figura 5.22 Condutividade térmica dos pós de MgH ₂ e Mg + 15% MgH ₂	99
Figura 5.23 Condutividades térmicas: pastilha x pó de MgH ₂ comercial.....	99
Figura 5.24 Condutividades térmicas: Pastilhas MgH ₂ x Mg+15% MgH ₂	100
Figura 5.25 Condutividade térmica das pastilhas após adição de filamentos de cobre.	101
Figura 5.26 Área transversal exposta dos filamentos de cobre, na base da pastilha e a meia altura.....	101

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- %p Percentual em massa
- A Fração do hidreto adicionado reagida
- A₂B Liga armazenadora da família A₂B (ex.: Mg₂Ni)
- AB Liga armazenadora da família AB (ex.: TiFe)
- AB₂ Liga armazenadora da família AB₂ (ex.: ZrMn₂)
- AB₅ Liga armazenadora da família AB₅ (ex.: LaNi₅)
- ARB Laminação acumulativa (*Accumulative roll bonding*)
- BCC Liga armazenadora de estrutura cúbica de corpo centrado
- C Número de componentes
- cat. Catalisador
- CNTP Condições normais de temperatura e pressão (1 atm e 0 °C)
- CR Laminação à frio (*Cold rolling*)
- Cte Constante
- CV Modelo cinético do núcleo não-reagido (*Contracting volume*)
- DFT Teoria do funcional de densidade (*Density functional theory*)
- DOE Departamento de energia dos Estados Unidos
- DRX Difração de raios X
- DSC Calorimetria diferencial de varredura
- E_a Energia de ativação
- ECAP Extrusão em canal angulado (*Equal channel angular pressing*)
- f Número de graus de liberdade
- GNE Grafite natural expandida
- H/M Razão átomos de hidrogênio / átomos de metal
- hcp Estrutura hexagonal compacta
- HEBM Moagem de alta energia (*High energy ball milling*)
- HPT Torsão sob alta pressão (*High pressure torsion*)
- JMA Modelo cinético Johnson-Mehl-Avrami
- K Fator de velocidade de reação
- K₀ Pré-constante de velocidade de reação
- K_B Constante de Boltzmann (1,380 * 10⁻²³ J/K)
- K_n Número de Knudsen

- KERS *Kinetic energy recovering system*
- L Comprimento característico
 - L/D Razão de aspecto (comprimento / diâmetro)
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- MOF Rede metalorgânica (Metal-organic framework)
- MTPS Método transiente com fonte planar modificado
- n Dimensionalidade das transformações (em modelos cinéticos)
- Ni-MH Baterias níquel-hidreto metálico
- p Pressão
 - p_{eq} Pressão de equilíbrio
- PCA Agente de controle de processo (*Process control agent*)
- PCI Isoterma pressão-composição
- PCI Poder calorífico Inferior
- q Calor de reação
 - R Constante dos gases ideais (8,314 J / K.mol)
- SBA15 Sílica mesoporosa
- SE Elétrons secundários
- SCFD Deposição por fluido supercrítico
- T Temperatura
 - t_{car} Tempo característico de reação (1/K)
- TG Termogravimetria
- UQTR *Université du Québec à Trois-Rivières*
- V Volume
- VTA Análise térmica por volumetria (*Volumetric thermal analysis*)
- x_H Concentração de hidrogênio
 - Z Compressibilidade
 - α Fração hydrogenada
- fase α Fase metálica
- fase β Fase hidreto
- ΔG Variação de energia livre
 - ΔH Variação de entalpia
 - ΔS Variação de entropia

- θ Coeficiente de ajuste no modelo Johnson-Mehl-Avrami
- 2θ Ângulo de difração
- μ_H Potencial químico do hidrogênio
- μ_{JT} Coeficiente Joule-Thomson
- σ Diâmetro da molécula
- Φ Número de fases

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial, aliado aos avanços tecnológicos e ao desenvolvimento das nações emergentes, implicará em um aumento significativo da demanda energética mundial nas próximas décadas, estimado em 45% de 2010 a 2050 pela Agência Internacional de Energia (IEA) [1]. Neste contexto, o uso crescente de combustíveis fósseis agrava os problemas da poluição localizada nos grandes centros urbanos, e promove mudanças climáticas globais pelo acúmulo de CO₂ na atmosfera. Ainda, as reservas de petróleo são finitas, havendo diversas estimativas quanto às reservas disponíveis [2,3]. A sua produção tende a se concentrar em um pequeno número de países, favorecendo a transferência desproporcional de renda, o militarismo e a vulnerabilidade do fornecimento por concentração de instalações e rotas. É necessária, portanto, a migração para o uso de fontes de energia limpas, sustentáveis e globalmente distribuídas, como as energias eólica e solar [4].

Estas fontes de energia, no entanto, possuem natureza intermitente, o que dificulta sua integração ao sistema elétrico convencional, onde a geração de eletricidade em um dado instante é exatamente igual ao consumo. Com efeito, nos momentos em que a capacidade de geração é maior que a demanda, a energia extra é desperdiçada, e nos momentos em que a demanda é maior que a capacidade de geração, é necessário recorrer a outras fontes [5].

A implementação de sistemas de armazenamento da energia permite o desacoplamento entre a geração e a demanda, permitindo o aproveitamento total das fontes intermitentes e possibilitando a reserva para momentos de baixa capacidade de geração. Para tanto, são utilizados dispositivos e materiais nos quais a energia disponível pode ser convertida em energia potencial química, elétrica, mecânica, ou mesmo gravitacional, possibilitando seu armazenamento e sua portabilidade. Estes materiais e dispositivos constituem os vetores energéticos, sendo exemplos: as baterias recarregáveis, os volantes de fibra de carbono do sistema KERS dos carros de Fórmula 1, a água nas hidroelétricas de armazenamento bombeado, o etanol e o hidrogênio [6].

Além de possibilitar o armazenamento de energia, os vetores energéticos são essenciais para aplicações móveis, como veículos e eletrônicos portáteis. A gasolina, a rigor, é um vetor energético, pois sua combustão libera a energia potencial química acumulada pelos os seres vivos que constituíram sua matéria prima, com origem na energia solar [7].

O hidrogênio é um candidato promissor como vetor energético limpo e sustentável, especialmente para aplicações móveis. Possui alto conteúdo energético (PCI 33.322 Wh/Kg), e sua combustão gera apenas vapor de água como subproduto [8]. Sua conversão em energia elétrica, quando realizada em células a combustível, pode ter eficiência energética de até 60%, frente a 20% dos motores de ciclo Otto atuais [9]. As aplicações comerciais em veículos e em armazenamento estacionário de energia começaram a ganhar força a partir de 2015 [10–12].

O hidrogênio gasoso (H_2) não está disponível em quantidades significativas na natureza, sendo necessário produzi-lo a partir de compostos como o metano (CH_4) ou a água (H_2O). A produção de hidrogênio a partir da água fecha um ciclo sustentável. Porém consome-se pelo menos a mesma quantidade de energia (na prática sempre mais) do que é recuperada em sua utilização, caracterizando o hidrogênio como vetor energético, e não como fonte de energia. As pesquisas científicas sobre produção de hidrogênio visam principalmente reduzir esta diferença entre a energia consumida em sua produção e recuperada posteriormente em sua utilização [13].

O armazenamento do hidrogênio de forma eficiente, de forma compacta e com baixo peso, é atualmente o principal desafio tecnológico da área [14]. Nos veículos a hidrogênio atuais, bastam 5 Kg de H_2 para uma autonomia de 500 Km [11]. Porém nas CNTP isto representa um volume de gás de 55.500 L. Para armazenamento no estado gasoso, a solução mais avançada são cilindros de compósito de fibra de carbono onde o gás é comprimido à pressão de 700 bar, atingindo capacidade volumétrica de 30 Kg H_2/m^3 e gravimétrica de 5,5 %p H_2 . Ainda assim, estes cilindros não satisfazem plenamente as metas do DOE de capacidades de armazenamento para tanques veiculares de hidrogênio (Tabela 1.1) [15].

Tabela 1.1 Metas do DOE para armazenagem veicular de H₂ [15]

Parâmetro	Unidade	2020	2025	Última
Densidade Gravimétrica	%p	4,5%	5,5%	6,5%
Densidade Volumétrica	Kg H ₂ /m ³	30	40	50
Temperatura de entrega	°C	-40 a +85	-40 a +85	40 a +85
Ciclo de vida (1/4 tanque a cheio)	ciclos	1500	1500	1500
Tempo de recarga	min	3 a 5	3 a 5	3 a 5

A segunda solução convencional consiste no armazenamento criogênico do hidrogênio liquefeito a 21 K (-252 °C), condição em que sua densidade é de 71 Kg/m³. Esta solução, no entanto, apresenta alto gasto energético para liquefação e perda constante de gás por evaporação (*boil-off*), uma vez que, por melhor que seja o isolamento térmico do reservatório, algum calor é admitido, causando a evaporação do hidrogênio líquido, sendo necessário liberar o gás formado para evitar um acúmulo excessivo de pressão, que poderia romper o tanque [16].

Existem diversos materiais nos quais o hidrogênio pode ser armazenado por meio de ligação química ou por adsorção, possibilitando altas capacidades a temperaturas e pressões moderadas [8]. Exemplos destes materiais incluem: Hidretos Metálicos, Redes Metalorgânicas (MOFs), Hidretos Complexos e Borano de Amônia (NH₃BH₃) [17].

As propriedades chave que determinam as condições de aplicação e operação destes materiais são:

- As capacidades gravimétrica e volumétrica de hidrogênio, que determinam a massa e o volume do sistema de armazenamento.
- A cinética das reações de absorção e dessorção, que deve ser rápida o suficiente para se adequar aos tempos de carregamento e descarregamento desejados.

- A entalpia da ligação entre o hidrogênio e o material, que determina a temperatura de operação e o calor gerado ou consumido durante a carga e a descarga.
- A reversibilidade e a estabilidade cíclica, que determinam a durabilidade do sistema.
- A condutividade térmica do bloco de material armazenador, que deve ser suficientemente elevada para possibilitar o fluxo do calor gerado ou consumido durante a operação.

Além destas, também devem ser considerados: Os custos das matérias primas e de processamento, a sensibilidade ao ar, e a estabilidade química (p. ex. piroforicidade).

A Figura 1.1 traz um mapa de alguns materiais candidatos ao armazenamento de hidrogênio no estado sólido. Também estão incluídos para comparação o armazenamento em cilindros de alta pressão e no estado líquido. Neste gráfico, o eixo da ordenadas (y) traz a densidade volumétrica de hidrogênio. Por exemplo, o hidreto de magnésio (MgH_2) armazena 110 Kg de hidrogênio por m^3 de material. O eixo das abscissas (x) traz a densidade gravimétrica de hidrogênio. Por exemplo, a massa de hidrogênio no MgH_2 representa de 7,6% de sua massa total.

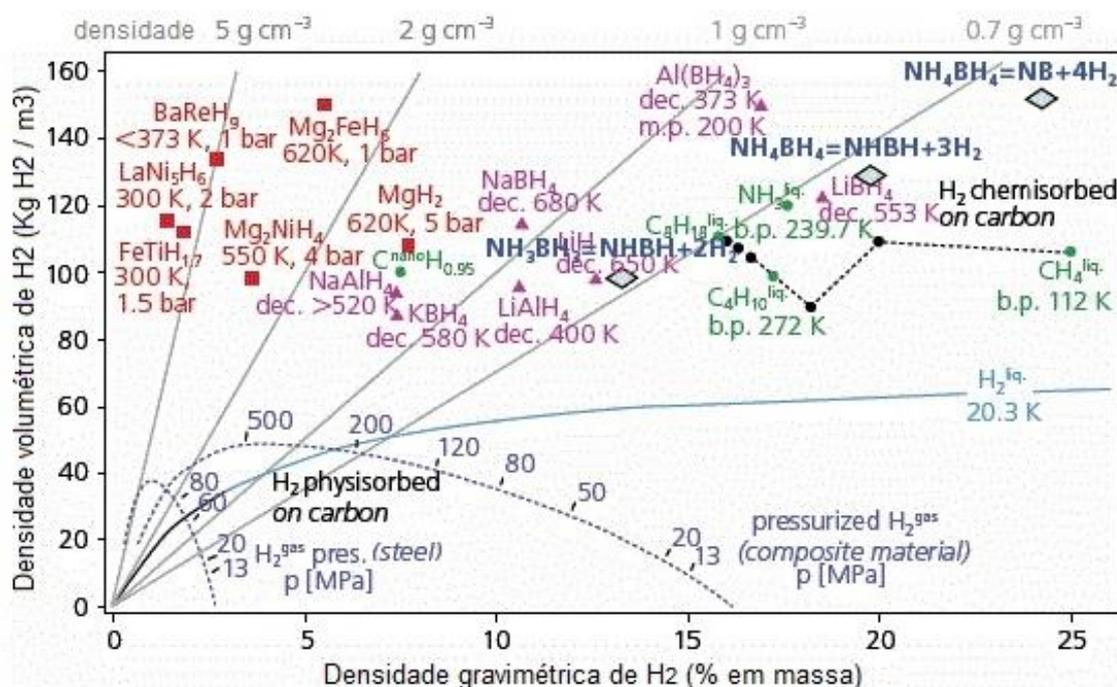


Figura 1.1 Densidades gravimétrica e volumétrica de H de materiais candidatos ao seu armazenamento [18]

Nenhum dos materiais da atualidade satisfaz plenamente todos os requisitos de propriedades para todas aplicações. Por isto surgem nichos de aplicação, aproveitando as melhores características de cada um. Para aplicações móveis, por exemplo, é essencial uma alta capacidade gravimétrica, uma vez que o peso extra implica no aumento do consumo de combustível do veículo, e o uso de cartuchos substituíveis, regenerados *off-board* em indústrias químicas, é viável. Já para aplicações estacionárias o peso do sistema tem pouca importância. Porém o material deve ter excelente reversibilidade, e o custo por unidade de energia armazenada deve ser muito baixo, já que é necessário armazenar grandes quantidades de energia [19].

Dentre os materiais armazenadores, os hidretos metálicos apresentam como principais vantagens, de forma geral: altas capacidades gravimétrica e volumétrica, operação a condições moderadas de pressão e temperatura, e estabilidade química, com baixa tendência a liberação catastrófica de gás [20]. Além do armazenamento de hidrogênio, os hidretos metálicos encontram aplicações em: armazenamento de energia térmica, refrigeração de estado sólido, na indústria química (catálise e *getters*) e na purificação de hidrogênio

gasoso, entre outras [20,21]. Como exemplos destes materiais podemos destacar: Os hidretos da família AB_5 (ex.: $LaNi_5$), os hidretos de TiFe, os hidretos complexos (borohidretos e alanatos), os hidretos da família BCC (ex.: TiVCr) e o hidreto de magnésio (MgH_2) [22].

O hidreto de magnésio destaca-se por suas altas capacidades gravimétrica e volumétrica (7,6 wt% H_2 e 110 Kg H_2/m^3), sua excelente reversibilidade, e ao baixo custo de sua matéria prima, o magnésio metálico (US\$ 2,30 / Kg, 2018), um dos metais de menor preço de mercado [23,24].

No entanto, o magnésio como disponível comercialmente absorve hidrogênio muito lentamente. Em outras palavras, a cinética da primeira reação de absorção de hidrogênio, também chamada de ativação, é proibitivamente lenta para aplicações práticas [25]. Além disto, a entalpia da ligação Mg-H é bastante elevada (+75 KJ/mol H_2), o que implica em temperaturas elevadas de operação, grande liberação de calor durante a hidrogenação e grande consumo de energia térmica na dessorção. Assim, a condutividade térmica do material e o desenho dos trocadores internos de calor são características chaves de projeto de tanques baseados em Mg [26].

A obtenção de MgH_2 nanoestruturado e a incorporação de elementos catalisadores se mostrou altamente benéfica para a obtenção de cinéticas rápidas de reação, especialmente na ativação [27]. A principal rota de processamento empregada para tal é a moagem de alta energia (HEBM – *High Energy Ball Milling*), que consiste em inserir uma quantidade de material junto com esferas de metal duro em uma cuba de moagem e submeter a agitação vigorosa por longos períodos [28]. Entretanto, o processamento por HEBM é lento, possui alto consumo energético e baixa produtividade, além do material resultante ser frequentemente sensível ao ar, exigindo o uso de atmosfera controlada em seu processamento e armazenamento [29].

A principal solução comercial de armazenamento de H_2 baseado em Mg, da empresa francesa *McPhy Energy*, utiliza discos de MgH_2 aditivados com TiVCr, obtidos por HEBM, como material de partida para a montagem de seus tanques, evitando a ativação lenta do Mg comercial, porém sofrendo com o alto

custo e complexidade de processamento associados a HEBM e uso de atmosfera controlada [30].

Seria desejável utilizar o Mg metal como material de partida, evitando ou reduzindo a necessidade do uso de HEBM e de atmosfera controlada. Também é desejável evitar ou reduzir o uso de elementos exóticos como dopantes, de forma a não impactar o custo das matérias primas. Neste caso, porém, é necessário contornar a cinética de ativação lenta do material, uma vez que a ativação lenta implica em tempos elevados de processamento e/ou uso de condições de temperatura e pressão acima das condições normais de operação do tanque [22].

Estudos anteriores demonstraram que a incorporação de MgH_2 como aditivo em Mg laminado a frio, através de uma rápida etapa de moagem, acelera significativamente a cinética de ativação, quando comparado ao mesmo material processado pelas mesmas rotas, porém sem esta incorporação [31]. Assim, o uso do MgH_2 como aditivo tem potencial para conferir ativação rápida ao Mg metálico, o que possibilitaria seu uso como material de partida em tanques de H_2 baseados em Mg ao invés do MgH_2 puro, com potencial de dispensar o uso de atmosfera controlada no processamento, e quiçá reduzindo ou eliminando a necessidade de processamento via HEBM.

Neste trabalho foi avaliado o potencial do uso de compostos de Mg + MgH_2 como material para tanques armazenadores de hidrogênio. Investigou-se o efeito da variação do teor de MgH_2 adicionado na cinética de ativação, e compararam-se compostos de Mg + MgH_2 com compostos de 100% MgH_2 quanto à aplicabilidade em tanques, tendo em vista as seguintes propriedades: conformabilidade em pastilhas, resistência destas à exposição ao ar, comportamento em ciclagem e condutividade térmica.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta tese foi avaliar o efeito da incorporação de MgH_2 como aditivo em Mg metálico em suas propriedades de armazenamento de hidrogênio, tendo em vista a aplicabilidade em tanques. Para tanto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar quantitativamente o impacto da adição de teores crescentes de MgH_2 ao Mg metálico, com foco na cinética de ativação (primeira hidrogenação)
- Avaliar o efeito da exposição ao ar em pastilhas compactadas de Mg + MgH_2 , comparando sua susceptibilidade com a de pastilhas de 100% MgH_2 .
- Avaliar se há diferença entre compostos de 100% Mg, Mg + MgH_2 e 100% MgH_2 nas seguintes propriedades de interesse para materiais armazenadores: capacidade em hidrogênio, cinética de reação, comportamento em ciclagem, condutividade térmica e porosidade.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES HIDROGÊNIO-METAIS

A reação geral de hidrogenação de um metal pode ser descrita pela fórmula:



Onde q representa o calor latente de formação do hidreto. Para hidretos metálicos, a absorção de hidrogênio é exotérmica e a dessorção endotérmica.

Em baixas concentrações, o hidrogênio inicialmente se dissolve na estrutura cristalina do metal (fase α), formando uma solução sólida. O equilíbrio entre o gás e a solução sólida é dado pela igualdade de potencial químico do hidrogênio em ambas as fases [22]:

$$\mu_H(p, T, x_H, M) = \frac{1}{2}\mu_{H_2}(p, T) = \frac{1}{2}H_{H_2}^0 - \frac{1}{2}T \cdot S_{H_2}^0 + R \cdot T \cdot \ln(p_{H_2})^{1/2} \quad (3.2)$$

Onde p é a pressão parcial de hidrogênio, T é a temperatura (K), x_H é a concentração de átomos de hidrogênio na estrutura do metal [$H/(H+M)$], H^0 é a entalpia padrão do hidrogênio (0 por definição) e S^0 é a sua entropia padrão (130,6 J/K.mol) [32].

Nesta fase (Etapa I), a concentração de hidrogênio dissolvido no metal em equilíbrio com a fase gasosa pode ser expressa pela Lei de Sieverts:

$$x_H = K * p_{H_2}^{1/2} \quad (3.3)$$

Com o aumento da concentração de H, seu potencial químico em solução atinge o valor do potencial químico do hidrogênio na fase hidreto, MH_x . A partir deste ponto, inicia-se a precipitação de uma nova fase β , correspondente ao hidreto metálico. Pela regra das fases de Gibbs:

$$f = C - \Phi + 2 \quad (3.4)$$

onde f é o número de graus de liberdade, C é o número de componentes e Φ é o número de fases.

Durante a formação ou decomposição do hidreto (Etapa II), $\varphi = 3$ (α , β , gás) e $C = 2$ (M, H). Portanto o sistema possui apenas um grau de liberdade, ou seja, a cada temperatura T corresponde uma única pressão p até que a transformação se complete.

Após a conversão total da fase α , algum hidrogênio pode ser admitido em solução sólida na fase β (Etapa III). Nesta fase, grandes incrementos de pressão levam a pequenos aumentos na concentração de hidrogênio [22].

A Figura 3.1 (a) ilustra a relação entre a pressão e a concentração de hidrogênio no sólido para temperaturas crescentes, ao longo das três etapas.

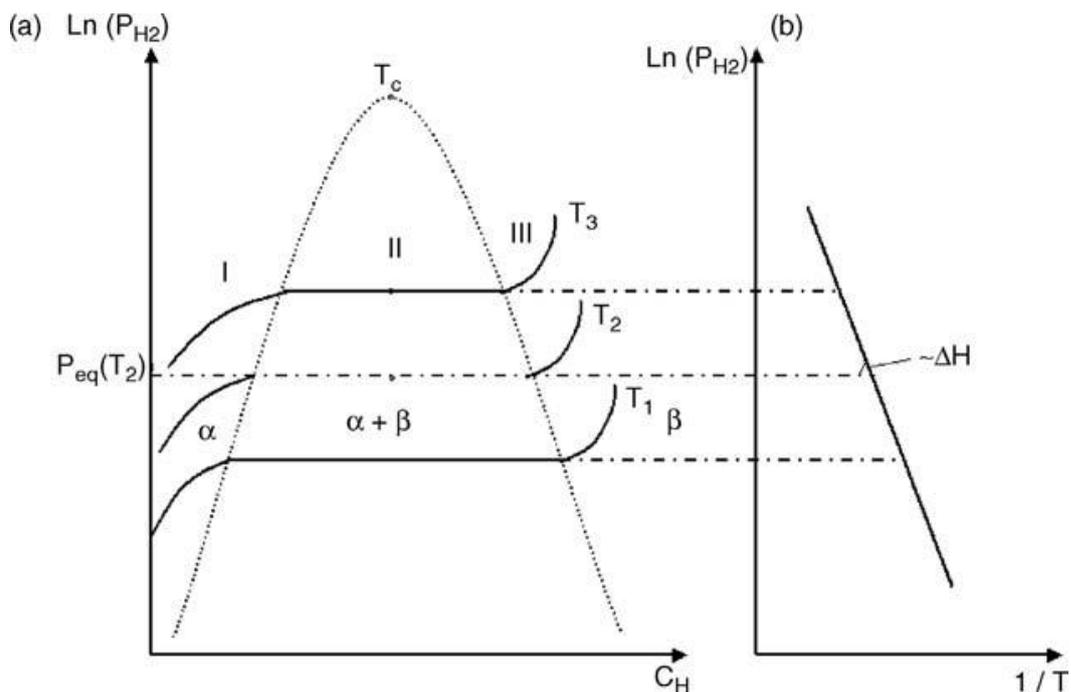


Figura 3.1 (a) Isotermas pressão-composição-temperatura para a formação ou decomposição do hidreto. **(b)** Gráfico de Van't Hoff da pressão de equilíbrio em função da temperatura, cuja inclinação é determinada pela entalpia de reação [22].

A relação de Van't Hoff fornece a variação de energia livre de reação em função da temperatura e pressão parcial do gás, em relação ao estado padrão [33]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R.T.\ln\left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right) \quad (3.5)$$

Durante a transformação α - β , $\Delta G = 0$ (equilíbrio), o que, juntamente com $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$ conduz a:

$$p_{eq} = p^0 \cdot e^{\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right)} \rightarrow \ln(p_{eq}) [atm] = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (3.6)$$

Deste modo, o gráfico de $\ln(p_{H_2}) \times 1/T$ (Gráfico de Van't Hoff) (Figura 3.1 (b)) tem como coeficiente angular $\Delta H/R$ e como ordenada na origem $-\Delta S/R$.

A variação de entropia ΔS durante a formação do hidreto é devida em sua maior parte à diferença entre os graus de liberdade do hidrogênio nas fases gasosa e hidreto, sendo próxima para os diversos sistemas hidrogênio-metal. Desta forma, a entalpia de formação do hidreto ΔH é a principal determinante das condições de temperatura e pressão em que a reação está em equilíbrio [22]. A representação não-linearizada desta curva (Figura 3.2) ilustra os domínios de estabilidade das fases hidreto e H_2 +metal em função da pressão e temperatura, bem como a curva de equilíbrio. Neste exemplo, para o hidreto de magnésio [34].

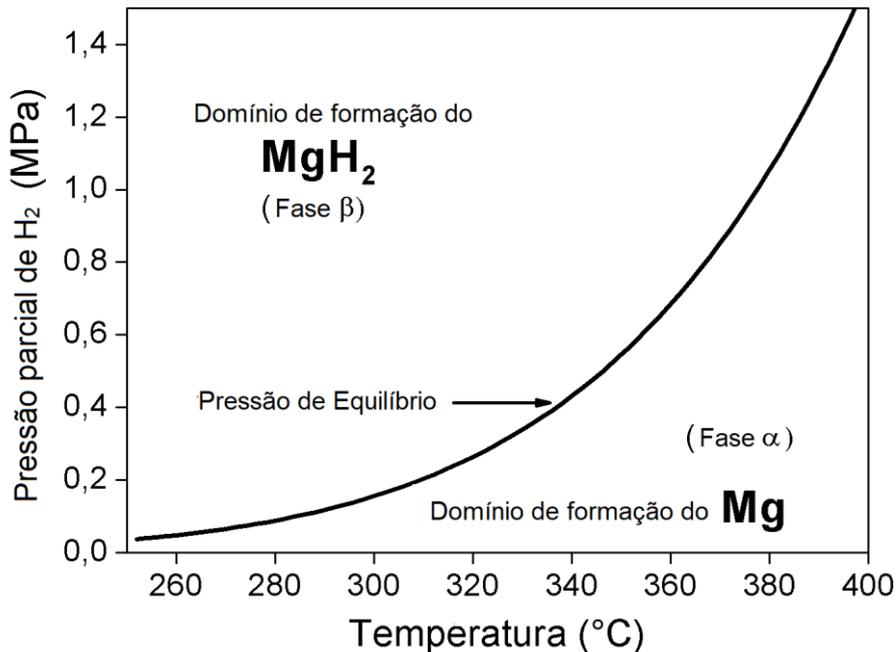


Figura 3.2 Domínios de estabilidade do MgH₂ e do Mg metálico em função da temperatura e pressão parcial de H₂. [34].

As medidas experimentais da pressão de equilíbrio em função da temperatura são realizadas tradicionalmente a partir de uma série de isotermas pressão-composição (Curvas PCI). Nestes ensaios, pequenas quantidades de gás são injetadas em um volume calibrado em contato com a amostra. Após cada injeção, aguarda-se até que a pressão se estabilize, ou seja, o gás entre em equilíbrio com o sólido. Para a dessorção, o procedimento é análogo, utilizando reduções sucessivas de pressão [20].

Nas curvas PCI reais, observamos dois fenômenos que desviam da idealidade, ilustrados na Figura 3.3 [22]:

- **Histerese:** Ocorre quando a pressão de equilíbrio medida em absorção é maior que a medida em dessorção. Considera-se que a histerese ocorra devido à formação de tensões elásticas e plásticas nas regiões de transformação, por conta da grande expansão do volume da célula unitária do hidreto em relação ao metal base, podendo ser superior a 30%. Considera-se que a pressão de equilíbrio “real” seja intermediária entre as medidas em absorção e dessorção.

- Inclinação do platô:** Consiste na variação da pressão de equilíbrio ao longo do o experimento, aumentando conforme o material absorve hidrogênio e diminuindo na dessorção. Considera-se que o principal fator que a ocasiona é a variação de composição ao longo do material. Uma evidência disto é que inclinações maiores são observadas em ligas com maiores rejeições de soluto durante a solidificação. Ligas da família BCC são particularmente afetadas por este fenômeno [35]. Nestes sistemas, tratamentos térmicos de homogeneização levam a redução das inclinações. Por padrão, toma-se o valor da pressão a 50% da capacidade medida como o valor de referência.

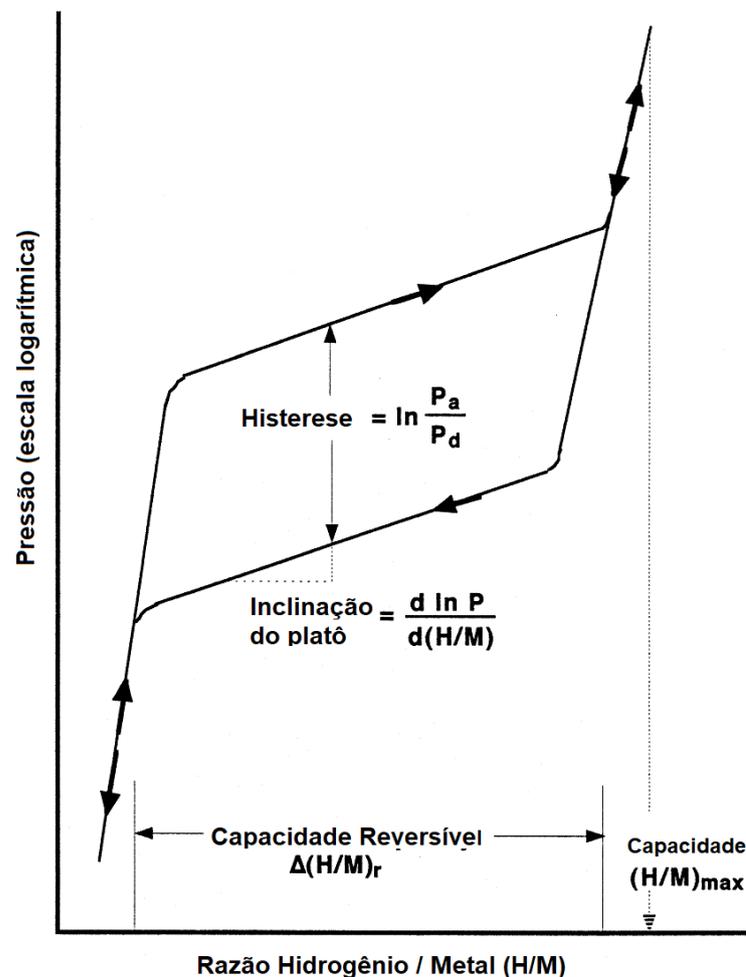


Figura 3.3 Histerese e platô para curvas PCT reais [36].

A Figura 3.4 traz as curvas de Van't Hoff para hidretos metálicos simples (formados por um único metal + hidrogênio). A região das pressões e temperaturas próximas às do ambiente está destacada à direita.

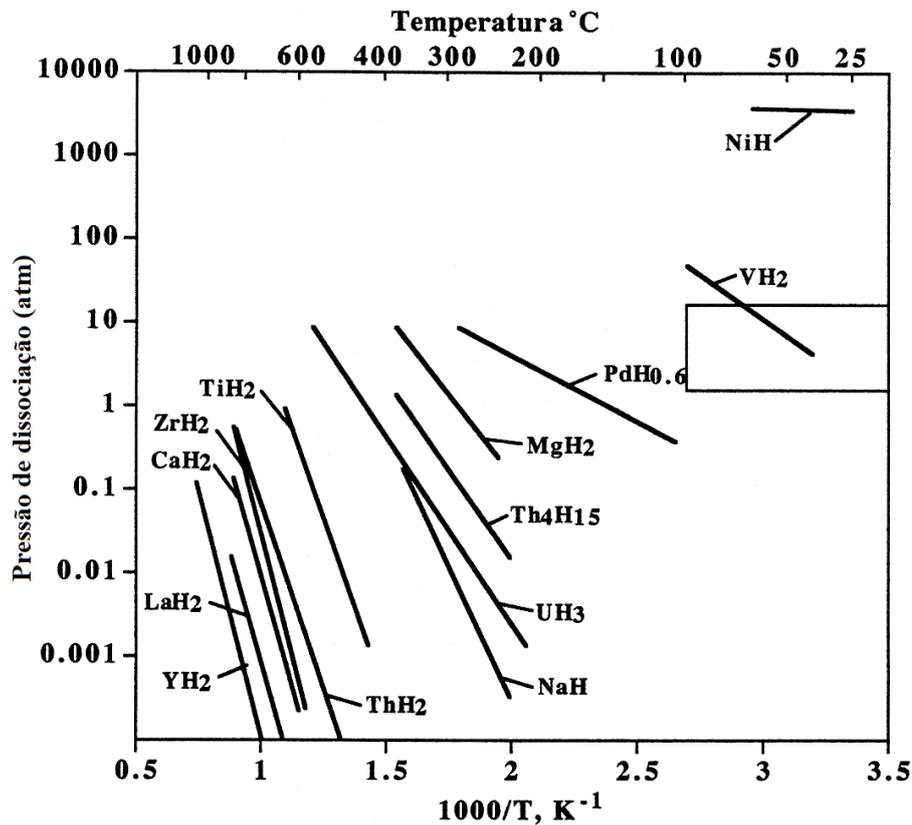


Figura 3.4 Curvas de equilíbrio para hidretos metálicos simples [36].

É possível verificar que a maioria dos hidretos simples é muito estável à temperatura ambiente, com as regiões de equilíbrio entre 500 K e 1000 K. Diversas estratégias podem ser aplicadas para obter hidretos com menores temperaturas de operação. Destacamos as principais a seguir.

3.1.1. APERFEIÇOAMENTO DA TERMODINÂMICA EM SISTEMAS METAL-HIDROGÊNIO

A principal estratégia para ajuste da termodinâmica das reações hidrogênio-metal é a formação de hidretos a partir de compostos intermetálicos ou ligas de dois ou mais metais. Os intermetálicos para armazenamento de hidrogênio são classificados de acordo com sua estequiometria: AB_5 (ex.: $LaNi_5$), AB_2 (ex.: $ZrMn_2$), AB (ex.: $TiFe$), e A_2B (ex.: Mg_2Ni). Combinando

elementos formadores de hidretos estáveis (elemento A) com elementos formadores de hidretos instáveis (elemento B) podemos obter hidretos com estabilidade intermediária [37]. O Modelo de Miedema (Equação 3.7) prevê com razoável precisão a entalpia de formação de hidretos de intermetálicos [22].

Para um intermetálico AB_n , cujos constituintes formam os hidretos AH_x e B_nH_x :

$$\Delta H(AB_nH_{2x}) = \Delta H(AH_x) + \Delta H(B_nH_x) - \Delta H(AB_n) \quad (3.7)$$

Pelo modelo de Miedema, quanto mais estável o intermetálico, mais negativo o termo da direita, logo, mais instável seu hidreto. Dentro de uma mesma família, existe uma correlação inversa entre a entalpia de formação dos intermetálicos e o tamanho de seus interstícios.

Esta estratégia foi aplicada com sucesso nas ligas da família TiFe, BCC e especialmente na família AB_5 para aplicação em baterias Ni-MH, resultando em hidretos que operam a temperatura ambiente e pressão atmosférica. No entanto, as maiores capacidades gravimétricas reversíveis atingidas para estes sistemas são da ordem de 2 %p, devido ao uso de elementos com elevada massa atômica, e/ou baixos valores reversíveis de H/M [38].

A redução dos tamanhos de partículas à escala nanométrica resulta num grande aumento da fração do material nas superfícies em relação ao *bulk*, podendo ter grande impacto sobre a termodinâmica do material. A diferença de energia livre devida a esta redução pode ser calculada pelas equações 3.8 e 3.9 [37]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R.T.\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{3V_M\Delta_{M\rightarrow MH_2}(\gamma, r)}{r} \quad (3.8)$$

$$3V_M\Delta_{M\rightarrow MH_2}(\gamma, r) = \left[\gamma_{MH_2}(r) \cdot \left(\frac{V_{MH_2}}{V_M}\right)^{\frac{3}{2}} - \gamma_M(r) \right] + E_{ads} \quad (3.9)$$

onde γ são as energias superficiais do metal e hidreto e V são os volumes relativos entre estes. O termo E_{ads} comporta eventuais mudanças nas energias de superfície por adsorção.

Como exemplo deste efeito, Lu et al [39] reportaram uma entalpia de formação de 68 KJ/mol para $\text{MgH}_2\text{-}0,1\text{TiFe}$ com partículas entre 5 e 10 nm, contra 75 KJ/mol para o material convencional.

Cálculos de DFT estimam que o MgH_2 com partículas de tamanho 0,85 nm devem absorver e desorver hidrogênio à temperatura ambiente. No entanto, é difícil obter partículas deste tamanho e manter sua estabilidade durante a ciclagem, havendo grande tendência ao crescimento por coalescimento.[37]. Ainda, em experimentos com partículas de tamanho muito reduzido a redução da temperatura de operação observada foi significativamente menor que esta previsão, fato atribuído a uma compensação pelo aumento da entropia associado a um maior grau de liberdade do hidrogênio nas regiões superficiais [40].

Uma forma de estabilizar partículas extremamente pequenas é sua impregnação em uma matriz nanoporosa, processo denominado nanoconfinamento. Exemplos de materiais que podem ser usados para este fim são zeólitas, aerogéis, carvão ativado e redes metalorgânicas (MOFs). Além dos efeitos da redução do tamanho de partículas, interações interfaciais e o acoplamento de tensões elásticas entre o hidreto e o hospedeiro também podem alterar as propriedades de armazenamento [37].

Como exemplo, Konarova et al. [41] dispersaram MgH_2 com partículas da ordem de 4 nm em SBA15, obtendo uma temperatura de desorção de 253 °C, correspondente a uma entalpia de 52 KJ/mol.

Uma terceira possibilidade para a redução da entalpia é a utilização de reações químicas intermediárias. A entalpia de desorção passa a ser a entalpia de formação do hidreto, menos a entalpia de formação do intermediário, conforme ilustrado na Figura 3.5 [37]:

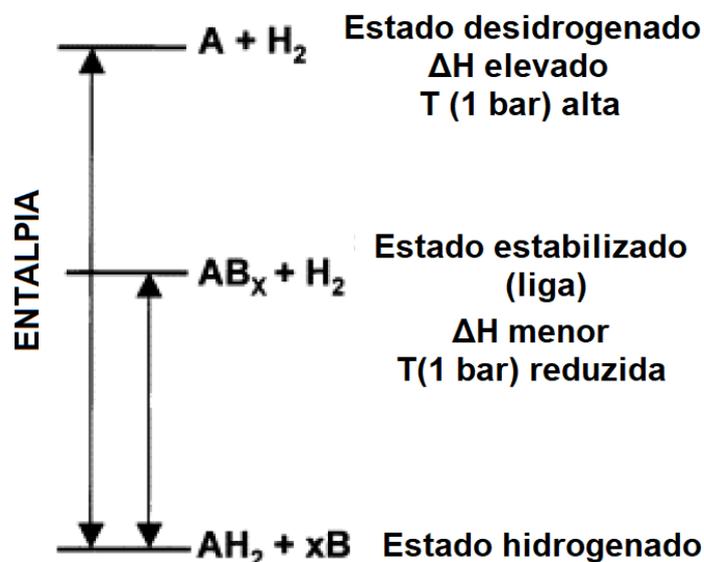
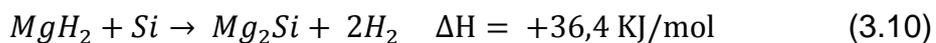


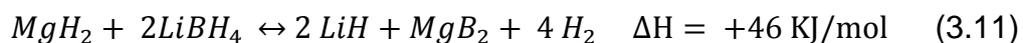
Figura 3.5 Entalpia de dessorção reduzida através de reação intermediária [37]

Um exemplo é a utilização de Si como intermediário em MgH_2 :



Este sistema, no entanto, é irreversível na prática, e possui alta perda de capacidade (de 7,6 para 4,0 %p H) [37].

Como o material adicional implica em perda de capacidade, uma possibilidade é a combinação entre diferentes materiais armazenadores. Um exemplo é a combinação entre MgH_2 e $LiBH_4$: [42].



A reação acima possui capacidade gravimétrica de 11 %p em hidrogênio e sua entalpia corresponde a 61% da entalpia de formação do MgH_2 puro. Porém o composto intermediário MgB_2 é muito estável para que a reação seja reversível [42].

Durojaiye et al. (2013) [43] reportaram início de dessorção a 130°C e entalpia de dessorção de 42 KJ/mol para o sistema $MgH_2/LiNH_2$ catalisado com RbH. Este estudo, contudo, não menciona reversibilidade ou ciclabilidade deste composto.

De modo geral, a busca de intermediários com impacto significativo na termodinâmica, reversíveis e com baixo impacto na capacidade tem se mostrado um grande desafio.

3.2. CINÉTICA DAS REAÇÕES EM SISTEMAS METAL-HIDROGÊNIO

A termodinâmica dita a força motriz para que reações químicas ocorram. Porém, não pode prever por si só a velocidade com que as transformações ocorrem. Este é o campo de estudos da cinética de reações.

Considera-se que existe uma barreira energética, denominada energia de ativação, que deve ser superada para que o sistema seja capaz de transitar do estado inicial para o final, de menor energia livre [20]. A Figura 3.6 mostra esquematicamente a força motriz e a energia de ativação para uma transformação genérica.

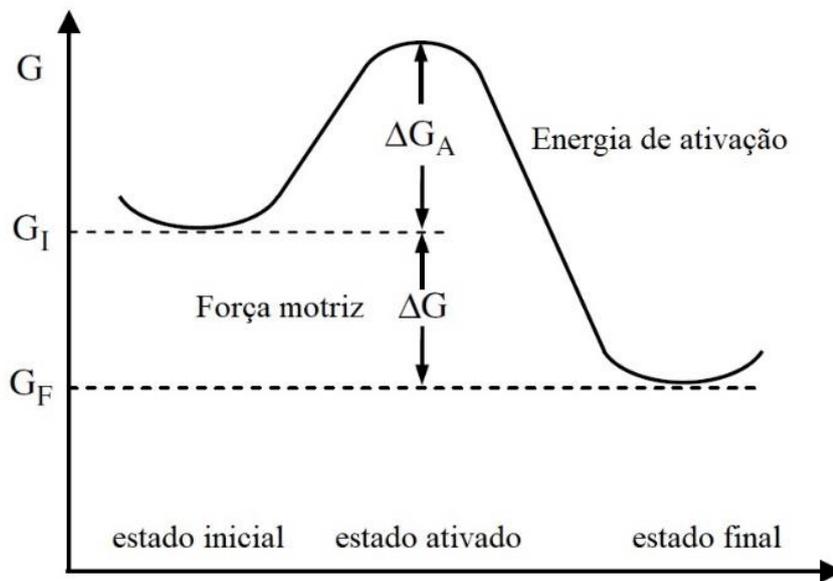


Figura 3.6 Força motriz e energia de ativação em cinéticas de reações [20].

Para temperaturas crescentes, um número cada vez maior de átomos / espécies adquire aleatoriamente energia suficiente para superar a barreira de ativação, de forma que, com o aumento da temperatura, a velocidade de reação aumenta. Este processo é denominado ativação térmica.

A Equação de Arrhenius dá a dependência, de forma geral, entre a velocidade de reação, a energia de ativação e a temperatura em processos termicamente ativados [20]:

$$K = Cte * \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (3.12)$$

em que K é a velocidade de reação [s^{-1}], Cte é uma constante pré-exponencial, E_a é a Energia de Ativação, R é a constante universal dos gases (8,314 J/K.mol) e T é a temperatura absoluta [K].

A absorção do hidrogênio ocorre através de uma reação heterogênea gás-metal, constituída de múltiplos passos, na seguinte sequência: [44]

1. **Adsorção:** Também denominada fisissorção. As moléculas de hidrogênio gasoso são adsorvidas na superfície do material, através de forças de Van der Waals.
2. **Dissociação:** Também denominada quimissorção. A ligação H-H é rompida, resultando em átomos de hidrogênio livres na superfície do material. Estes por sua vez ficam disponíveis para se difundir ao interior do material
3. **Nucleação e crescimento:** Atingida a concentração mínima necessária de H em solução, surgem aleatoriamente núcleos da fase hidreto (β). A partir destes núcleos, os grãos crescem conforme mais átomos de H atingem a frente de reação.
4. **Difusão:** Conforme a reação prossegue, uma camada de hidreto é formada da superfície para o interior do material. Os átomos de hidrogênio devem se difundir através desta camada para que atinjam a frente de reação.

Para a dessorção, os passos são análogos, em ordem reversa, porém com a difusão do hidrogênio através do metal, e não da camada de hidreto, e com o processo de recombinação na superfície ao invés da dissociação.

A cinética global da reação é controlada pelo passo mais lento, denominado etapa limitante. Diversos modelos buscam explicar os resultados experimentais de cinética através do ajuste dos dados obtidos a modelos matemáticos para as etapas limitantes [45]. Os principais são destacados a seguir.

No modelo de quimissorção, a etapa limitante é a dissociação das moléculas de H_2 em $2H$ nas superfícies do material. A energia da ligação H-H (432 KJ/mol) constitui a energia de ativação do processo, devendo ser superada pela energia de ligação H-M [46]. A Figura 3.7 mostra esquematicamente as energias de fisissorção e quimissorção na superfície do material.

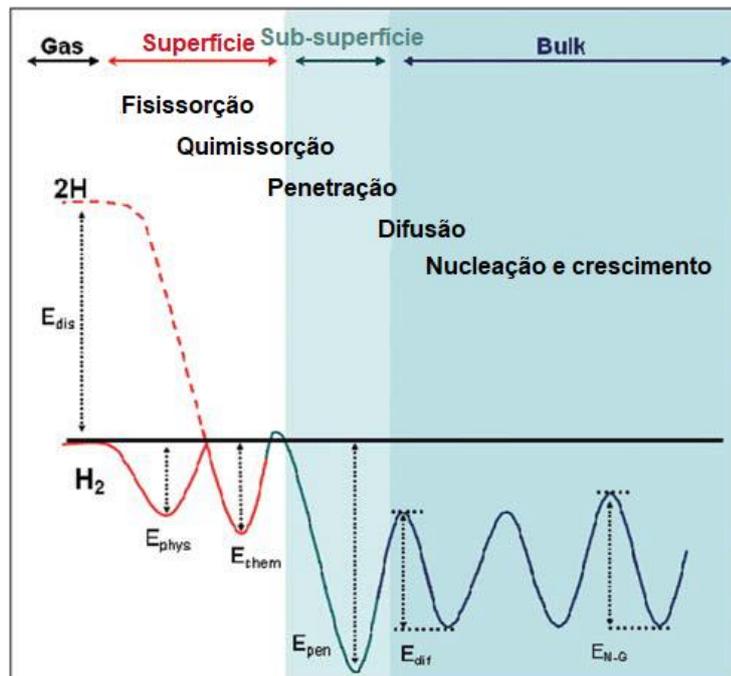


Figura 3.7 Energias de fisissorção e quimissorção do hidrogênio na superfície [46].

O modelo de quimissorção assume uma velocidade de reação constante [45]:

$$\alpha = K \cdot t \quad (3.13)$$

Em que α é a fração transformada ($0 \leq \alpha \leq 1$), t é o tempo e K é a constante de taxa de reação.

O modelo de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [45] descreve processos controlados por nucleação e crescimento. Neste modelo, assume-se que a nucleação ocorre de forma aleatória ao longo do volume e da superfície. Estes núcleos crescem, dando origem aos novos grãos.

Na realidade, espera-se que a nucleação ocorra preferencialmente em defeitos e interfaces, devido a sua maior energia livre. Porém, se estes estiverem aleatoriamente distribuídos, o modelo mantém sua validade.

A seguinte equação corresponde ao modelo JMA:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = K \cdot t \quad (3.14)$$

O parâmetro n está relacionado à dimensionalidade do crescimento. Para um crescimento tridimensional, $n=3$. Para um crescimento bidimensional, como o crescimento paralelo aos contornos de grão ou restringido em uma direção, $n=2$. Em ambos os casos, considera-se que difusão é rápida o suficiente, de forma que não é limitante ao processo. O processo é limitado pela velocidade (constante) de avanço da interface.

A Figura 3.8 (a) ilustra o modelo JMA de crescimento tridimensional com velocidade de interface constante.

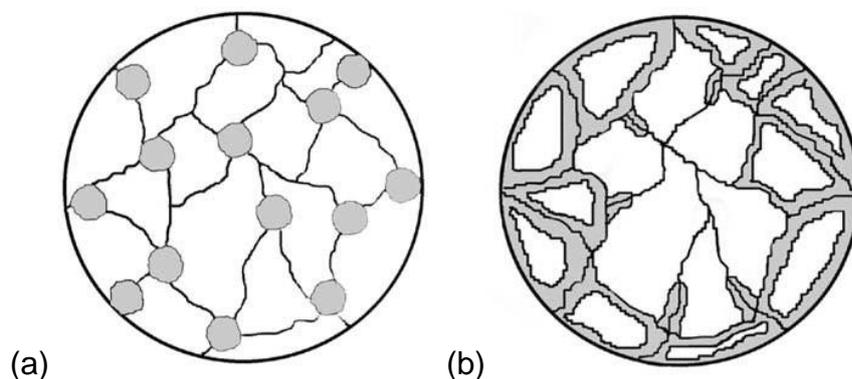


Figura 3.8 Modelos de nucleação e crescimento. **(a)** JMA com crescimento tridimensional. **(b)** CV com crescimento bidimensional e velocidade de interface constante [45].

No modelo do núcleo não reagido (CV – *contracting volume*) [45], a nucleação se inicia nas superfícies e/ou interfaces, e o crescimento se dá a partir destas, conforme ilustrado na Figura 3.8 (b). A principal premissa é que a nucleação é rápida frente ao crescimento, formando uma camada fina e contínua de material reagido na superfície, que vai se tornando mais espessa conforme a reação progride.

Quando a transformação não é limitada por difusão, assume-se velocidade constante de avanço da interface. Neste caso, temos a seguinte equação constitutiva:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/n} = K \cdot t \quad (3.15)$$

O parâmetro n representa a dimensionalidade do crescimento, assim como no modelo JMA.

Nos casos em que a taxa de difusão é o fator limitante ao crescimento, considera-se que a velocidade de avanço da interface diminui com o tempo, conforme a espessura da camada de difusão a ser vencida aumenta [45]. Sua equação constitutiva é:

$$1 - \left(\frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = K \cdot t \quad (3.16)$$

Considera-se o crescimento sempre tridimensional.

A Tabela 3.1 resume os modelos descritos e suas respectivas equações constitutivas.

Tabela 3.1 Modelos de cinética para reações hidrogênio-metal [45].

Equação	Descrição
$\alpha = K \cdot t$	Quimissorção: Controlado pela superfície.
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = K \cdot t$	JMA: Crescimento tridimensional de núcleos preexistentes com velocidade da interface constante.
$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = K \cdot t$	JMA: Crescimento bidimensional de núcleos preexistentes com velocidade da interface constante.
$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K \cdot t$	Volume não-reagido: Crescimento tridimensional com velocidade da interface constante
$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = K \cdot t$	Volume não-reagido: Crescimento bidimensional com velocidade da interface constante
$1 - \left(\frac{2}{3}\alpha\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = K \cdot t$	Volume não-reagido: Crescimento tridimensional controlado pela difusão com velocidade de interface decrescente

A cinética depende não somente da composição, mas também fortemente da microestrutura e do histórico de processamento do material. Como consequência, alguma divergência é observada na literatura para os ajustes de dados experimentais a modelos cinéticos [47].

A cinética de absorção quase sempre é melhor explicada por modelos que consideram a difusão do hidrogênio através da camada hidretada como a etapa limitante. Já para a dessorção, conforme o aumento da temperatura e a redução do tamanho de partícula, os modelos de melhor ajuste passam de nucleação-crescimento para crescimento controlado pela velocidade de avanço da interface [48].

O equilíbrio entre fatores termodinâmicos e cinéticos na velocidade de reação é bem exemplificado pelo modelo desenvolvido por Chaise et al. [49] para cinética de absorção e dessorção de MgH_2 preparado por HEBM. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo JMA:

$$F(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^\theta = K \cdot t \quad (3.17)$$

onde α representa a fração hidrogenada ($0 \leq \alpha \leq 1$). O coeficiente de velocidade K depende da pressão e temperatura.

Para os ajustes, foram utilizados apenas os 20 minutos iniciais das curvas de cinética.

Inicialmente, tomaram-se curvas de cinética de absorção a temperaturas crescentes para $p=10$ Mpa e $p=0,2$ Mpa. O melhor ajuste à equação 3.17 foi obtido para $\theta=2$ (Figura 3.9 (a)).

O segundo passo foi a medida dos valores de K mantendo a temperatura constante (300 °C) para pressões de H_2 crescentes, próximas da pressão de equilíbrio. Neste ensaio, a melhor linearização foi obtida para $\theta=1$ (Figura 3.9 (b))

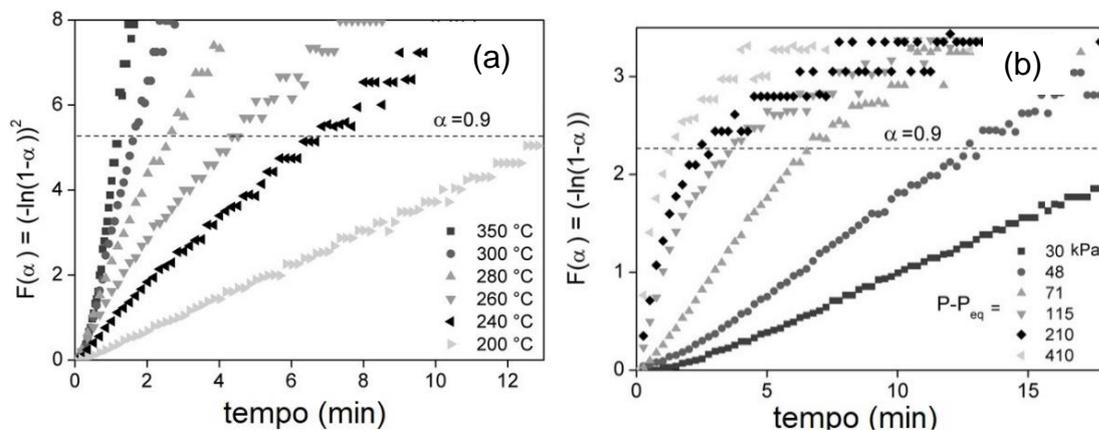


Figura 3.9 Obtenção dos valores de K . (a) $p=1$ Mpa, variando T (b) $T=300$ °C, variando p [49].

Para dessorção, o procedimento foi análogo. O melhor ajuste foi obtido para $\theta=1/2$. O termo $(1-\alpha)$ foi substituído por α , uma vez que na dessorção a fração hidrogenada vai de 1 a 0.

Em seguida, determinou-se a forma da dependência de K com a pressão. Assumindo-se uma dependência da forma geral:

$$K = f(p) * g(T) \quad (3.18)$$

Mantendo-se a temperatura constante, temos:

$$f(p) = Cte * K \quad (3.19)$$

A Figura 3.10 mostra os gráficos $f(p) \times K$ de melhor ajuste aos dados experimentais, obtidos com:

$$f(p)_{abs} = \frac{p-p_{eq}}{p_{eq}}; f(p)_{des} = \ln\left(\frac{p_{eq}}{p}\right) \quad (3.20)$$

Sendo p_{eq} a pressão de equilíbrio à temperatura de ensaio, obtida a partir do Gráfico de Van't Hoff.

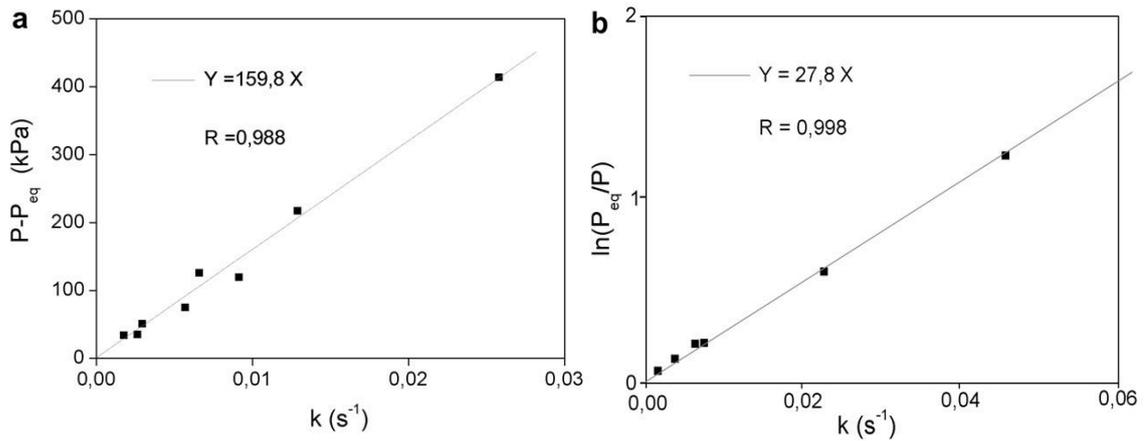


Figura 3.10 Gráficos de $f(p)$ de melhor ajuste. **(a)** para a absorção. **(b)** para a dessorção [49].

Para a dependência de K com a temperatura, assumiu-se uma lei de dependência da forma:

$$K = K_0 * f(p) * \exp\left(\frac{-Ea}{R.T}\right) \quad (3.21)$$

Cuja linearização resulta em:

$$\ln(K) - \ln[f(p)] = \ln(K_0) - \frac{Ea}{R.T} \quad (3.22)$$

Plotando-se o gráfico de $[\ln(K) - \ln(f)] \times 1/T$, pôde-se extrair o valor da energia de ativação e da constante K_0 , conforme ilustrado na Figura 3.11, e os valores obtidos estão listados na Tabela 3.2

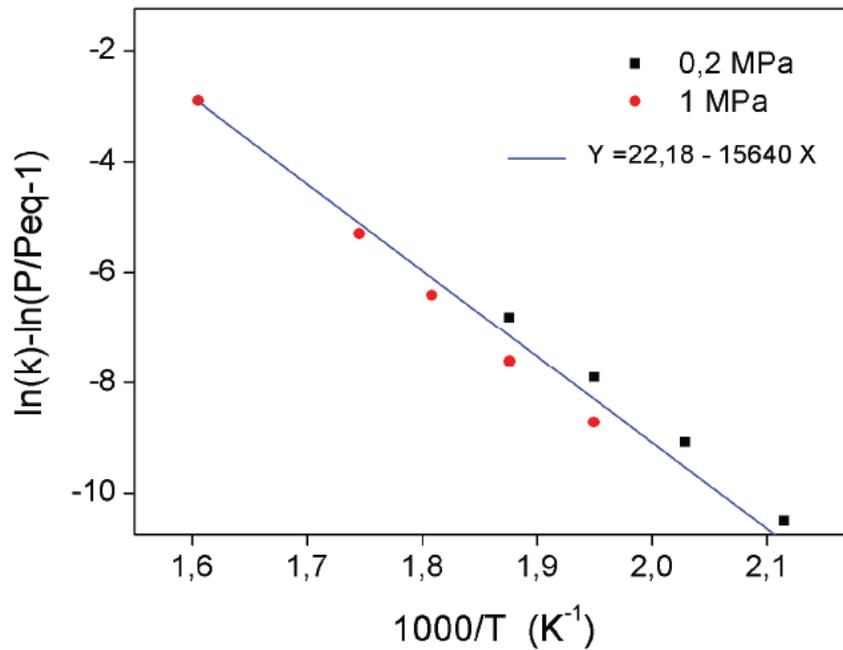


Figura 3.11 Gráfico para obtenção da constante de reação K_0 e da energia de ativação na absorção em Mg [49].

Tabela 3.2 Valores da constante K_0 e energia de ativação para o sistema Mg-MgH₂ [49].

	Pressão (Mpa)	E_a (KJ/K.molH ₂)	K_0 (s. ⁻¹)
Absorção 1	1	132	$1 * 10^{10}$
Absorção 2	0,2	128	$1,14 * 10^{10}$
Dessorção	0,015	52	$4,3 * 10^9$

Finalmente, foi possível construir o gráfico do tempo característico de reação, $t_{car} = 1/K$, em função da temperatura e pressão de hidrogênio. (Figura 3.12).

Para a dessorção, quanto maior a temperatura e menor a pressão parcial de hidrogênio, maior a força motriz termodinâmica para a reação, e maior a cinética.

Já para a absorção, ao nos afastarmos da curva de equilíbrio, reduzindo a temperatura e/ou aumentando a pressão de H₂, inicialmente a cinética de reação acelera. Porém com uma redução mais forte da temperatura, outros

fatores cinéticos, como a mobilidade das espécies envolvidas, passam a controlar a velocidade de reação, e a cinética diminui.

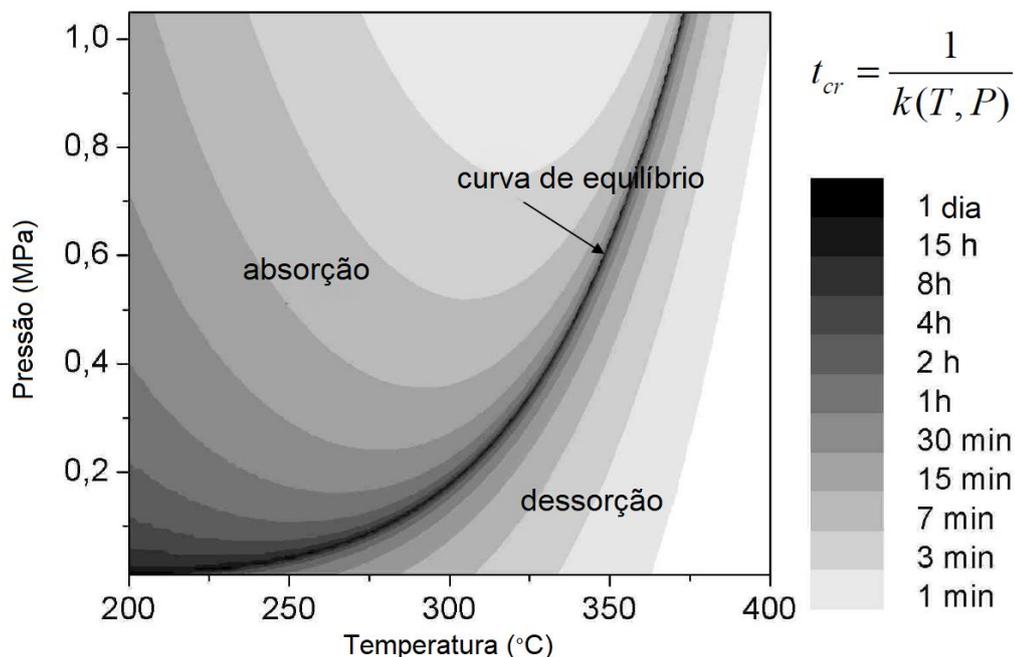


Figura 3.12 Tempo característico das reações de absorção e dessorção em MgH_2 em função da pressão e temperatura [26].

3.2.1. APERFEIÇOAMENTO DA CINÉTICA EM SISTEMAS METAL-HIDROGÊNIO

Uma vez identificados os passos limitantes, conforme descritos, as principais estratégias para melhoria da cinética em hidretos estão relacionadas à sua superação. São exemplos [44]:

- **Nanoestruturação:** A redução dos tamanhos de partículas e constituintes microestruturais à escala nanométrica diminui as distâncias de difusão, mitigando o efeito da camada reagida, e promove um aumento substantivo da área superficial, facilitando a quimissorção e a recombinação. Há também um aumento na densidade de defeitos e interfaces, como contornos de grão, que podem ser caminhos de difusão facilitados e facilitar a nucleação de novas fases.

- **Dopagem com catalisadores:** A presença de partículas ativas nas superfícies pode ter efeito catalítico para a dissociação e recombinação dos átomos de hidrogênio, especialmente quando em escala nanométrica, podendo também facilitar o ingresso dos átomos de H no material pelo efeito *spillover*. Quando dispersos no volume, podem funcionar como nucleantes, acelerando o início das transformações.
- **Ligas e intermetálicos:** A presença de vários elementos na composição, quando leva à existência de múltiplas fases e de compostos intermetálicos, promove uma maior densidade de interfaces e defeitos e uma redução dos tamanhos de grão. Maiores graus de desordem microestrutural são considerados benéficos à cinética [50].

Contra intuitivamente, uma cinética inicial mais rápida pode levar a uma redução na velocidade de reação nos estágios finais. Pelo modelo proposto por Asakuma et al. [51], uma alta taxa de nucleação na superfície pode levar à rápida formação de uma camada fechada de hidreto. O crescimento subsequente depende da difusão do hidrogênio através desta camada, que é geralmente bastante lenta. Uma menor densidade de núcleos permite que cada um individualmente cresça mais antes de encontrar núcleos vizinhos, adiando a formação da camada fechada e reduzindo a quantidade de material não-hidretado presente após sua formação (Figura 3.13) [46].

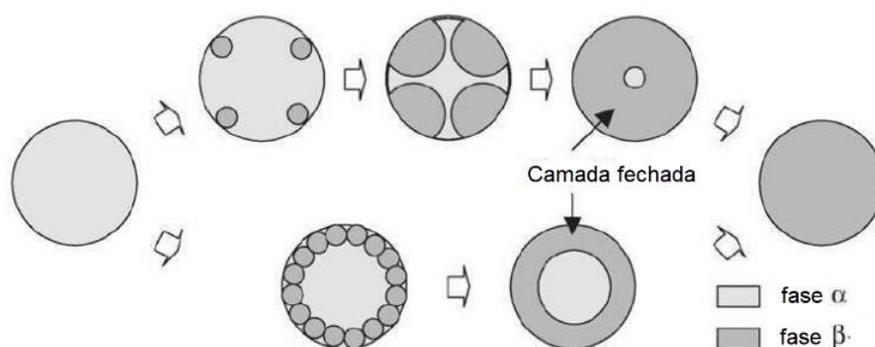


Figura 3.13 Modelo da camada fechada para altas taxas de nucleação [51].

De forma geral, a aplicação destas estratégias, especialmente empregando moagem de alta energia (HEBM) levou a melhorias dramáticas nas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio em metais [22].

3.3. TRANSFERÊNCIA TÉRMICA EM TANQUES BASEADOS EM HIDRETOS METÁLICOS

Durante as reações de absorção e dessorção de hidrogênio, as elevadas entalpias de reação implicam uma grande quantidade de calor, que deve ser removida na absorção e fornecida na dessorção. Para volumes superiores a alguns gramas, o fluxo deste calor, controlado pela condutividade térmica do material, passa a ser o fator limitante do tempo de carga e descarga, ao invés da cinética intrínseca do material [26].

Como exemplo, de Rango et al. (2016) [26] simularam o efeito da alteração da cinética intrínseca e da condutividade térmica em um tanque baseado em MgH_2 (Figura 3.15). Uma cinética 10x mais rápida não alterou de maneira significativa o tempo de operação. Já um aumento de 2x na condutividade o reduziu pela metade.

Delhomme [52] mediu a cinética de $MgH_2+TiVCr$ obtido por HEBM após 600 ciclos de carga e descarga em um tanque experimental (Figura 3.14). Esta foi em torno de 10x mais lenta após a ciclagem. Porém, nenhum impacto foi observado sobre os tempos de carga e descarga.

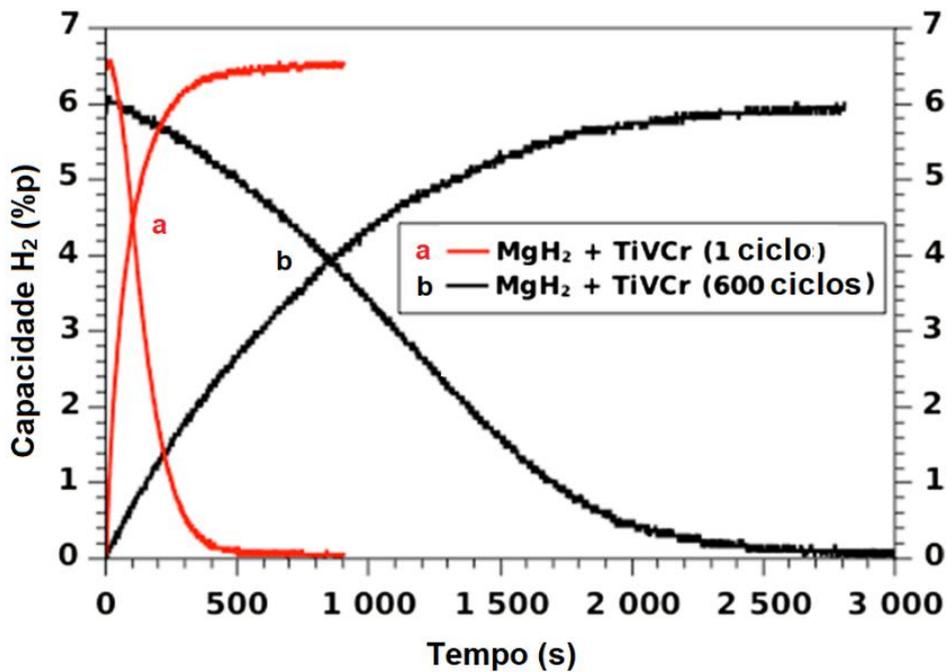


Figura 3.14 Cinética intrínseca do $\text{MgH}_2 + \text{TiVCr}$. **(a)** como moído. **(b)** após 600 ciclos. Sem efeito nos tempos de carga e descarga [52].

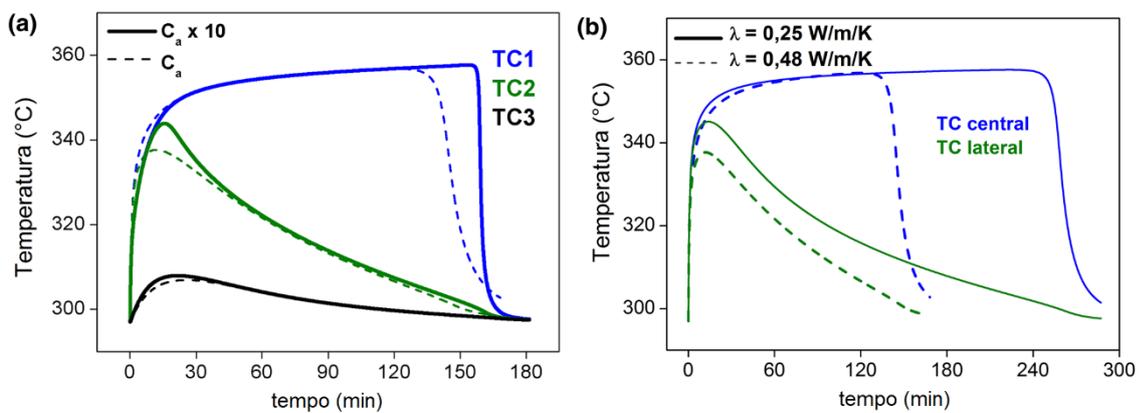


Figura 3.15 Simulação do impacto sobre o tempo de operação de um tanque baseado em MgH_2 . **(a)** Cinética intrínseca 10x mais rápida **(b)** Condutividade térmica 2x maior. [26].

Apesar de as cinéticas intrínsecas serem via de regra mais rápidas na dessorção, normalmente o tempo de descarga em tanques experimentais é maior que o tempo de carga. Na absorção, o calor inicialmente gerado, ao se propagar para o resto do material, favorece a cinética. Para a dessorção, além de não ocorrer este efeito, as pressões e temperaturas de operação são mais próximas à curva de equilíbrio. Enquanto as medidas de cinética intrínseca de

dessorção são feitas normalmente em vácuo, no tanque, temos uma pressão “nativa” gerada pelo gás que está sendo dessorvido [47].

Na absorção em tanques, a extração do calor de absorção deve ser feita de forma controlada. Uma redução excessiva da temperatura pode interromper a reação por bloqueio da cinética (Figura 3.12).

Em aplicações veiculares, as metas do DOE estipulam um tempo de carga de 5 minutos para 5 Kg de hidrogênio [15], quantidade que propicia uma autonomia da ordem de 500 Km [11]. Porém, para o MgH_2 , cuja entalpia de hidrogenação é de 75 KJ/mol, isto representaria uma dissipação térmica de 600 KW de potência [22]. Mesmo os hidretos de temperatura ambiente, cujas entalpias de hidrogenação se situam entre 20 e 30 KJ/mol, as potências térmicas seriam da mesma ordem de grandeza.

Enquanto a condutividade térmica de metais é elevada, este valor reduz significativamente conforme o material é convertido em hidreto. Ainda, nos compactados de hidretos usados em tanques, a condutividade efetiva depende fortemente de fatores extrínsecos, como a porosidade, fração hidrogenada, coesão entre as partículas e pressão e temperatura do gás que preenche os poros [34].

Uma menor porosidade é desejável do ponto de vista da condutividade térmica e da capacidade volumétrica. No entanto, ela é necessária para que o gás acesse a maior superfície de reação possível, sendo também inevitável devido à decrepitação e à expansão-contração que ocorre durante a ciclagem (*hydrogen breathing*) [52].

Para pressões elevadas de hidrogênio, a condutividade efetiva aumenta através do Efeito Knudsen: o percurso livre médio das moléculas de gás diminui e se aproxima do diâmetro médio dos poros, aumentando a transferência térmica por convecção [34]. A influência do efeito Knudsen pode ser estimada através do adimensional Número de Knudsen:

$$K_n = \frac{K_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot p \cdot L} \quad (3.23)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, σ é o diâmetro da molécula (0,28 nm p/ H_2), p é a pressão do gás e L é o comprimento

característico (no caso, o diâmetro médio dos poros). Quando $K_n > 1$ a influência do efeito Knudsen passa a ser significativa.

Chaise [34] mediu a variação da condutividade de pós de MgH_2 com aumento da pressão de hidrogênio, evidenciando a ocorrência do efeito Knudsen (Figura 3.16).

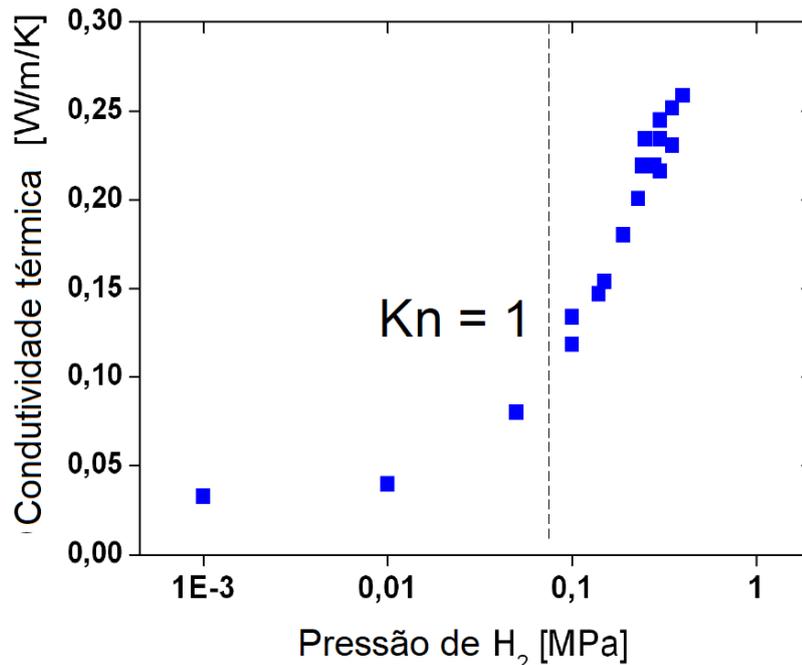


Figura 3.16 Variação da condutividade de pós de MgH_2 com aumento da pressão de H_2 [34].

Diversas estratégias vêm sendo aplicadas para a melhoria da condutividade térmica em materiais armazenadores. Entre as principais, citamos: A incorporação de Grafite Natural Expandida (GNE) [53,54] e de filamentos de cobre [55] ao material.

Na adição de partículas, é importante levar em conta a ocorrência ou não de percolação, isto é, a formação de uma rede com interconexões de longo alcance [56].

Outra possibilidade é a inclusão do material em espumas metálicas [57]. Porém, de forma geral, a boa engenharia térmica do reservatório, incluindo a disposição dos trocadores internos de calor, são tão determinantes quanto as propriedades térmicas do material em si [58].

A Figura 3.17 ilustra a disposição do material armazenador e dos trocadores de calor em um protótipo de tanque de armazenamento de H_2 baseado em Mg.

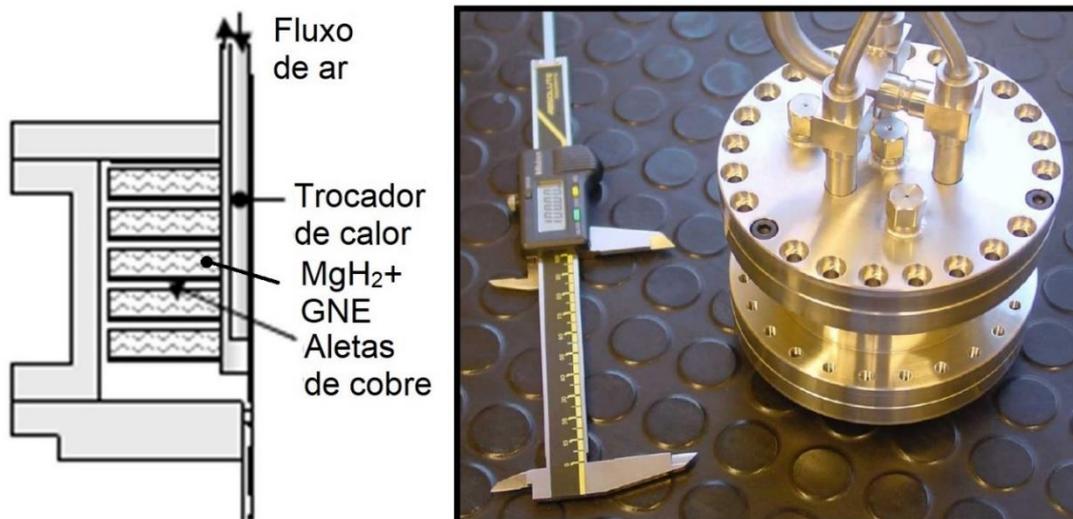


Figura 3.17 Protótipo de tanque de hidrogênio baseado em MgH_2 [26].

3.4. FENÔMENOS DE CICLAGEM

Para proporcionar vida útil adequada aos dispositivos de armazenamento, os materiais armazenadores devem suportar muitos ciclos de absorção e dessorção (entre centenas e milhares), sem alterações importantes de suas propriedades.

Durante a hidrogenação, ocorre uma grande expansão do volume da célula unitária do material, da ordem de 20 a 30%. Esta expansão, associada à fragilidade normalmente presente nas ligas e intermetálicos armazenadores, leva à decrepitação, que consiste na autopulverização do material conforme este se trinca e rompe conforme a ciclagem [20].

Outro efeito desta grande variação de volume é a expansão e contração macroscópica do material, no chamado *hydrogen breathing*. Durante a fase de expansão, tensões bastante elevadas podem ser impostas às paredes do tanque [52]. Quando associado à decrepitação, estes ciclos de contração-expansão podem levar ao acúmulo de pó fino na base do tanque, ampliando ainda mais o esforço mecânico imposto nesta região [22].

Outros fenômenos passíveis de ocorrer durante a ciclagem são: crescimento de grão e partícula, sinterização e anulação de defeitos, com possíveis impactos na cinética. Para ligas e intermetálicos, outra possibilidade é o desproporcionamento e a formação de fases estáveis, que levam à perda de capacidade [22].

Para o Magnésio, em um estudo prévio da literatura, realizaram-se mais de 600 ciclos de carga e descarga (Figura 3.18) [52]. Foi observada uma diminuição de capacidade nos 15 primeiros ciclos, seguida de uma recuperação. Acima de 80 ciclos, houve uma perda de capacidade muito sutil e linear conforme o avanço da ciclagem, fato que os autores atribuem à presença de impurezas no gás utilizado.

Uma vantagem do magnésio em ciclagem é que sua ductilidade, ainda que limitada, ajuda a reduzir a ocorrência da decrepitação. A utilização de GNE, além de propiciar aumento da condutividade térmica, também conferiu maior estabilidade dimensional de ciclagem ao composto [52].

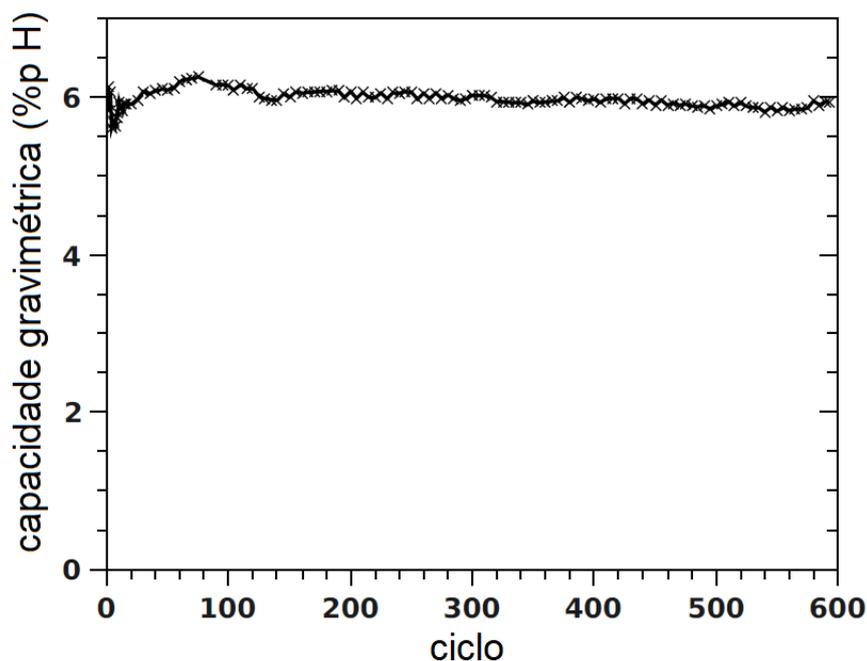


Figura 3.18 Variação da capacidade conforme a ciclagem para MgH_2 [52].

3.5. PRIMEIRA HIDROGENAÇÃO (ATIVAÇÃO)

As superfícies dos metais e ligas, quando expostas ao ar, formam uma camada de óxido, cuja espessura e uniformidade depende da composição, processamento e tempo de exposição. Esta camada de óxido funciona como uma barreira à penetração do hidrogênio no material e, portanto, deve ser rompida para que o material armazenador funcione a contento. Este processo é denominado de ativação, e normalmente consiste em expor o material por longos períodos a temperaturas e pressões superiores às condições normais de operação, “forçando” o hidrogênio a penetrar o material [22].

Durante a hidrogenação, o volume do metal expande significativamente, retornando às dimensões originais com a liberação do hidrogênio. Este processo de contração-expansão causa o rompimento da camada de óxido e do metal subjacente, expondo novas superfícies metálicas e diminuindo o tamanho médio das partículas. Tensões anisotrópicas significativas e formação de discordâncias também podem ocorrer durante o processo [22]

Deste modo, as hidrogenações subsequentes ocorrem de maneira muito mais rápida, pois as partículas passam a ter superfícies expostas de metal não oxidado, e estas por sua vez aumentam em área e possuem uma densidade maior de defeitos para favorecer os processos cinéticos (Seção 3.2) [22].

Para ligas com microestrutura convencional, métodos como a fluoretação podem ser usados para remover óxidos e criar sítios catalíticos nas superfícies, facilitando a ativação [22].

A ativação é um parâmetro importante a ser levado em conta no projeto de dispositivos armazenadores: Se o material for ativado *in-situ*, o tanque deve ser projetado para suportar pressões e temperaturas maiores que as condições normais de operação, durante a primeira hidrogenação. Por outro lado, preencher os reservatórios com materiais já ativados é complexo, pois estes são muito mais sensíveis à contaminação e a fenômenos como a piroforicidade [22].

Deve-se ter o cuidado de não confundir a *ativação* no sentido de primeira absorção de hidrogênio com *energia de ativação*, que é a barreira energética limitante em processos cinéticos

3.6. HIDRETO DE MAGNÉSIO PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

O hidreto de magnésio se apresenta como alternativa atraente para armazenamento de hidrogênio devido a suas altas capacidades, tanto gravimétrica (7,6 %p) quanto volumétrica (110 Kg H₂/m³), e sua excelente reversibilidade. Além disto, o Mg metálico, sua matéria prima, é um dos metais mais baratos (US\$ 2,30/Kg, 2018) [24,26].

Apesar de já existirem no mercado soluções comerciais de armazenamento de H₂ baseadas em Mg [10,59], algumas de suas propriedades ainda dificultam sua aplicação para este fim. As principais são [25,26]:

- A elevada entalpia de formação, 75 KJ/mol, que resulta em elevada temperatura de operação e grande quantidade de calor liberado ou consumido durante a absorção ou dessorção.
- A cinética lenta de reação para o magnésio comercial, especialmente na primeira absorção (ativação).

Os primeiros estudos sobre a utilização do magnésio para armazenamento de hidrogênio remontam à década de 60 [60,61]. Em 1982, a Daimler-Benz testou protótipos de tanques de TiFe e Mg-Ni em aplicações veiculares [62]. Porém, foi a partir do final da década de 90 que as pesquisas no tema ganharam maior importância [23,25]. Desde então, importantes avanços foram obtidos na melhoria da cinética de reação do material, principalmente devido à obtenção de materiais nanoestruturados através de técnicas como a moagem de alta energia (HEBM), também empregadas para incorporação ao material de nanocatalisadores de estado sólido, em especial, metais de transição e seus óxidos. A Figura 3.21 ilustra as melhorias das propriedades obtidas através destas técnicas [25].

Já a melhoria da termodinâmica teve avanços bem mais modestos. Diversos esforços foram empregados com o intuito de formar intermetálicos e encontrar intermediários químicos [37]. Entretanto, até o momento não foi

encontrado um material que reduza de maneira significativa a temperatura de operação, com baixo impacto na capacidade e que preserve a reversibilidade [22].

A busca por hidretos ternários de Mg é ainda um campo aberto. Pelo modelo de Miedema, intermetálicos instáveis devem formar hidretos estáveis [22]. Porém, segundo Dornheim et al., as chances de se encontrarem novos hidretos ternários de magnésio são reduzidas [63].

Hidreto quaternários são também uma possibilidade [22]. Neste caso, no entanto, o leque de possibilidades aumenta exponencialmente, inviabilizando o uso de tentativa e erro por força bruta. É necessária a utilização de modelos preditivos teóricos para reduzir o número de composições a serem testadas.

A hidrogenação do magnésio se dá através dos passos citados na seção 3.2. Inicialmente, até 0,4 %p H entram em solução sólida nos interstícios tetraedrais da estrutura hexagonal compacta (*hcp*) do Mg (fase α). Atingido este valor, inicia-se a nucleação e crescimento da nova fase hidreto (fase β). A Figura 3.19 ilustra a mudança de estrutura $\alpha - \beta$.

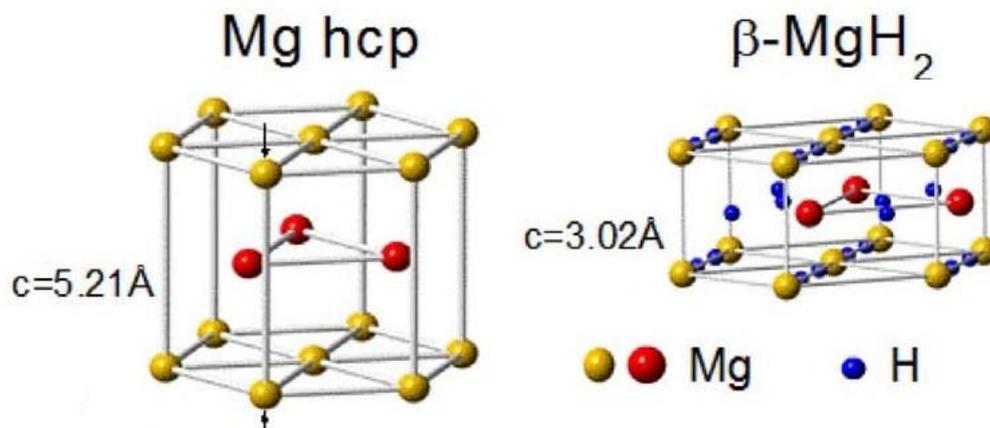


Figura 3.19 Mudança estrutural $\alpha - \beta$ na formação do MgH₂ [47].

A Figura 3.20 mostra uma isoterma de equilíbrio pressão-composição para esta transformação, obtida a 300 °C. Notam-se duas propriedades vantajosas deste sistema: A baixa histerese absorção-dessorção e a quase ausência de inclinação nos platôs.

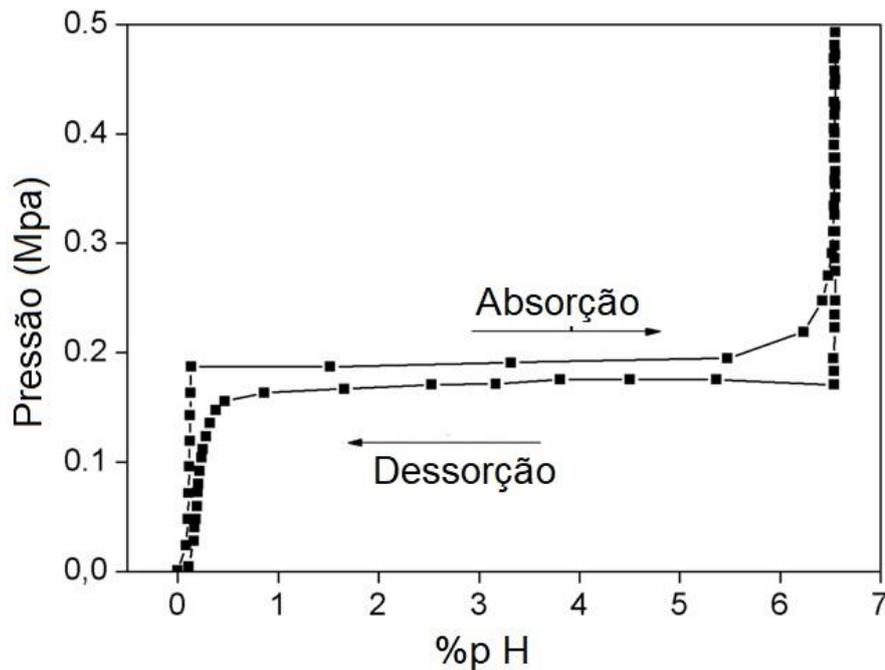


Figura 3.20 Isoterma pressão-composição obtida a 300 °C para o sistema Mg-MgH₂ [49].

Apesar de ser predominantemente iônica, a ligação Mg-H possui também caráter covalente, com distribuição de cargas Mg^{+1,91}H^{-0,26} [64].

3.6.1. HIDRETOS DE MAGNÉSIO OBTIDOS ATRAVÉS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A moagem de alta energia (HEBM) consiste em inserir o material a ser processado em uma cuba, em conjunto com esferas de metal duro, e submeter a agitação vigorosa, normalmente por várias horas. Pontualmente, os esforços mecânicos aplicados são extremamente elevados, o que leva ao refino dos grãos à escala nanométrica, com aumento concomitante da densidade de contornos, e à formação de defeitos como discordâncias e lacunas. Podem ainda ser formadas fases metaestáveis, solubilidades acima daquelas previstas por diagramas de fases, e para alguns sistemas pode ocorrer mesmo a amorfização da estrutura. O material resultante pode se apresentar na forma de pós ou de plaquetas (*flakes*), dependendo da ductilidade dos materiais moídos e do equilíbrio entre faturamento e soldagem a frio durante os impactos [28].

Muitos dos materiais e estruturas obtidos por HEBM não são passíveis de obtenção através de outras técnicas, tornando-a muito valiosa para pesquisa e fabricação de materiais especiais avançados. Porém, HEBM possui as desvantagens de ser altamente intensivo em energia, possuir baixa produtividade e o material resultante ser frequentemente sensível ao ar, muitas vezes pirofórico, exigindo o uso de atmosfera controlada. Moinhos de potência 15 KW produzem tipicamente entre 1 e 10 Kg de material por dia [65]. Desta forma, HEBM é uma técnica de difícil escalabilidade industrial.

A redução do tamanho médio de partículas promove ao mesmo tempo o aumento da área superficial e a diminuição das distâncias de difusão. Para um dado volume de partículas esféricas, a área superficial total é inversamente proporcional ao raio dessas. O coeficiente de difusão do H através do MgH_2 é considerado bastante baixo ($1,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Porém, para uma partícula de raio 10 nm, um átomo de H leva 1s para migrar de sua superfície até o centro [46]. Para o Mg metálico, o coeficiente de difusão do H é de $4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Os principais avanços recentes nas propriedades de armazenamento de hidrogênio do MgH_2 foram conseguidos através do uso de HEBM, associado ou não à incorporação de nanocatalisadores.

Zaluski et al. [66] foram pioneiros ao demonstrar, em um artigo de 1997, a melhoria da cinética em MgH_2 através de HEBM, e uma melhoria ainda maior utilizando HEBM + nanocatalisador (Figura 3.21)

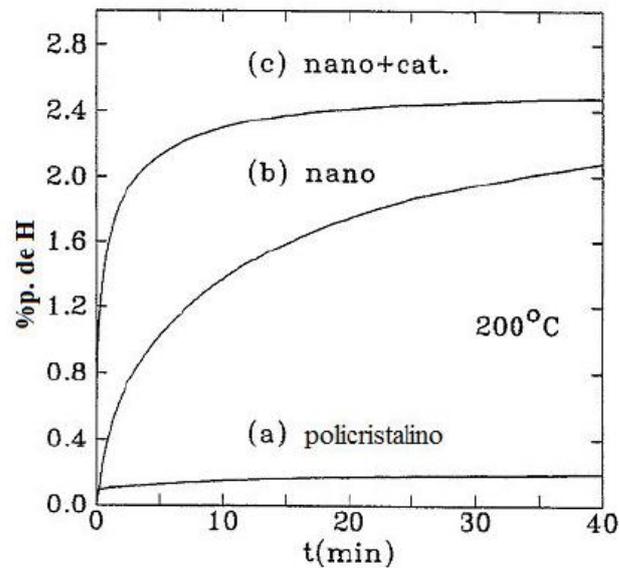


Figura 3.21 Cinética de absorção em ligas de Mg (a) policristalinas. (b) nanocristalinas. (c) nanocristalinas com catalisadores [66].

Em 1999, Liang et al. [23] estudaram a moagem de MgH_2 com metais de transição como aditivo (Ti, V, Mn, Fe e Ni), aferindo que o V foi o mais efetivo dentre eles (Figura 3.22)

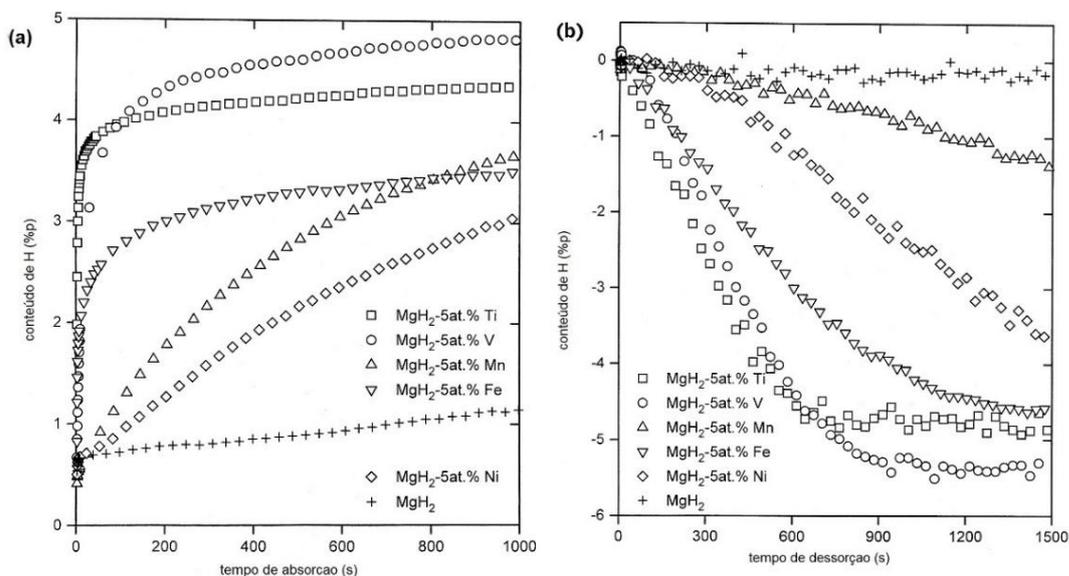


Figura 3.22 (a) Absorção e (b) Dessorção de hidrogênio a 300 °C para MgH_2 moído com diferentes metais de transição [23].

Em 2001, Oelerich et al. [67] estudaram V, VN, VC e V_2O_5 como aditivos para moagem do MgH_2 , obtendo bons resultados para todos os

compostos, exceto para o V elementar. A discrepância com os resultados de Liang et al. [23] foi atribuída a uma possível oxidação do V usado no trabalho desses (Figura 3.23).

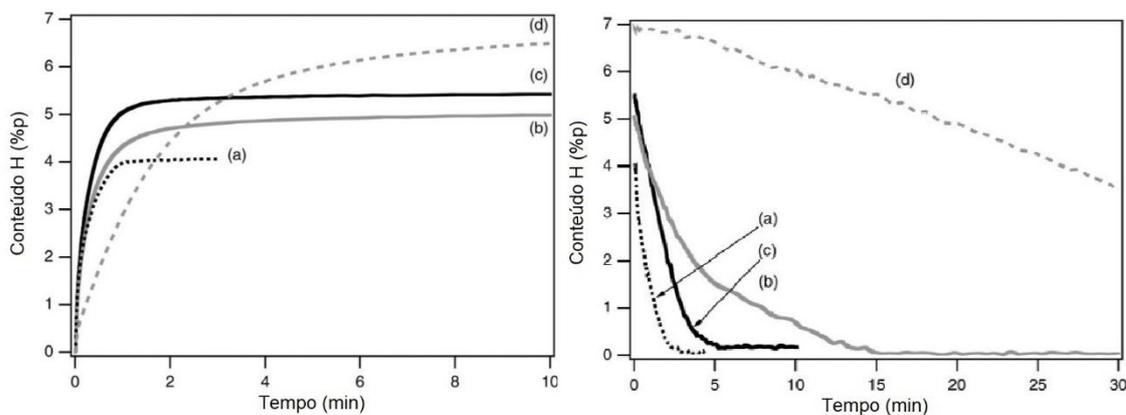


Figura 3.23 Absorção e dessorção de hidrogênio a 300 °C para MgH₂ catalisado com (a) V₂O₅ (b) VN (c) VC (d) V [67].

Em 2006, Barkhodarian et al. [68] compararam a efetividade de vários óxidos como catalisadores em HEBM de MgH₂, obtendo cinética de dessorção mais rápida para o Nb₂O₅, seguida do V₂O₅ (Figura 3.24).

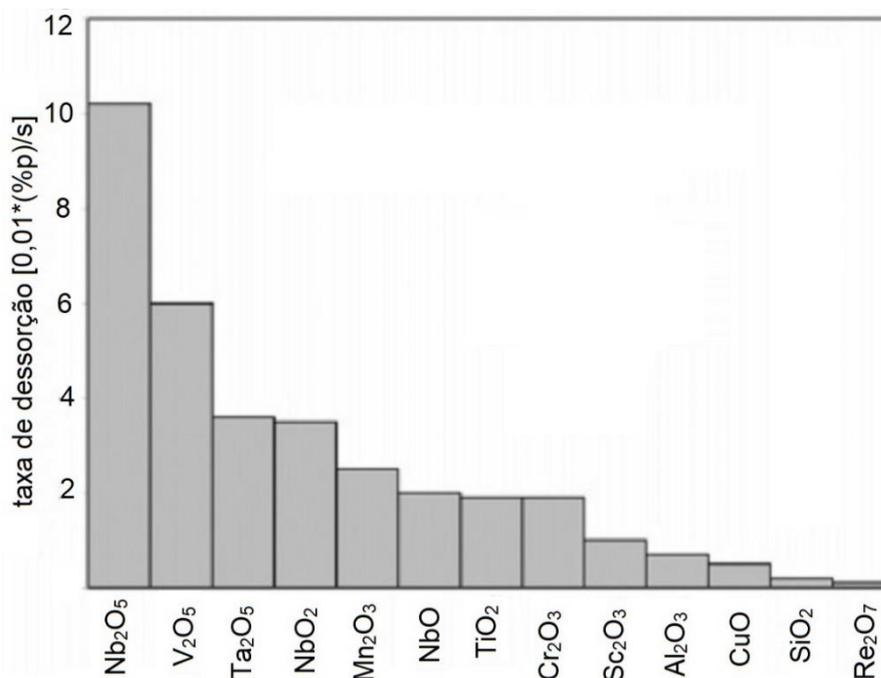


Figura 3.24 Taxas de dessorção para MgH₂ moído com diferentes óxidos [68].

Em 2005, Yavari et al. [69] publicaram resultados superiores de cinética para MgH_2 moído com FeF_3 , comparados com Nb_2O_5 . Entretanto, neste estudo, o nanocompósito $MgH_2+Nb_2O_5$ somente iniciou sua dessorção acima de $300\text{ }^\circ C$, enquanto em estudos anteriores [68,70] a dessorção total foi observada em 10 min. a $250\text{ }^\circ C$

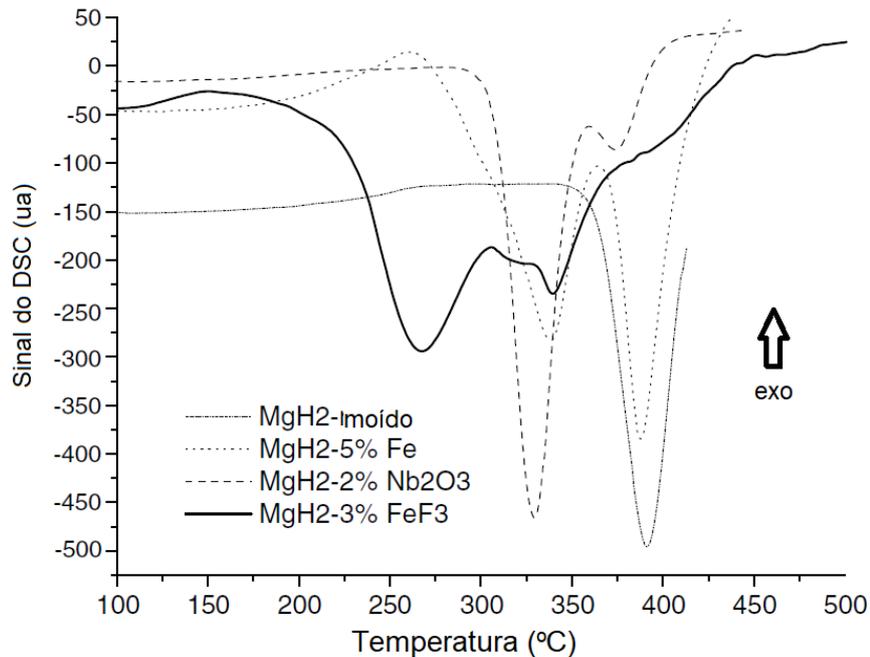


Figura 3.25 Curvas de aquecimento por DSC para MgH_2 moído com FeF_3 e outros aditivos [69].

Laversenne et al (2013) [71] estudaram a co-moagem de MgH_2 com o aditivo TiVCr, uma liga capaz de absorver hidrogênio a temperatura ambiente, observando uma rápida mudança de volume da fase aditivo conforme a matriz absorvia ou dessorvia, evidenciando um efeito cooperativo entre ambos os materiais.

Grande variabilidade nos resultados é observada para os mesmos materiais em condições distintas de processamento e ensaio. Varin et al. (2007) [72], testaram a moagem reativa de Mg com partículas de níquel micrométricas, sub-micrométricas e nanométricas, obtendo melhores propriedades quanto mais fino o Ni utilizado.

Mais recentemente, Moretto et al (2013) [73] enviaram o mesmo material para diferentes laboratórios para medição do equilíbrio e da cinética, em um

exercício do tipo *round-robin*. Uma variação bastante significativa foi encontrada entre os vários participantes (Figura 3.26).

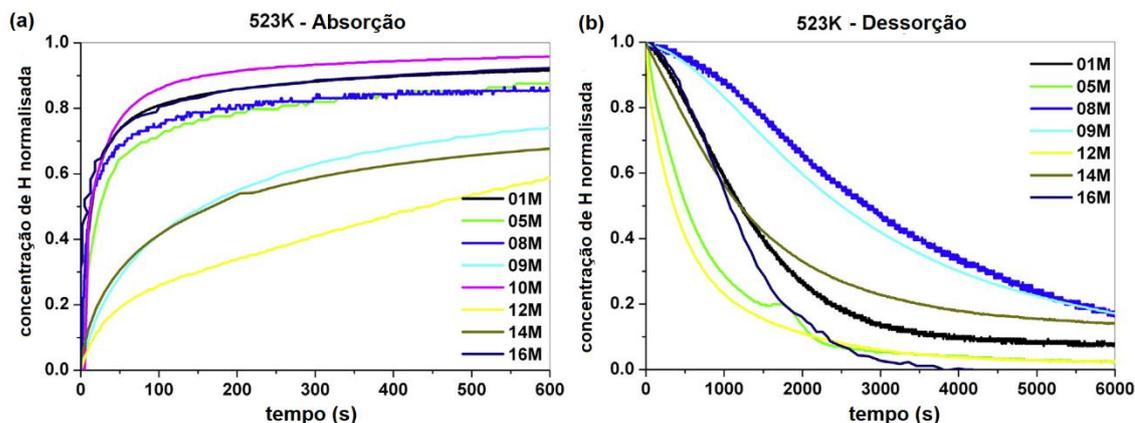


Figura 3.26 Variação das medidas de cinética para um mesmo material entre diversos laboratórios (*round robin*) [73].

Os estudos acima são apenas alguns exemplos da literatura sobre o tema, que é vastíssima. Mais de 6.000 artigos sobre o tema publicados entre 1995 e 2018 estão indexados na *ISI Science Citation Index*. A expressão de busca utilizada encontra-se no Apêndice A.

Webb (2015) [74] em seu artigo de revisão construiu tabelas com os principais aditivos pesquisados em magnésio para armazenamento de hidrogênio, classificadas pela natureza química desses, incluindo os principais *highlights* dos trabalhos mapeados. Reproduzimos estas tabelas no Anexo A do presente trabalho. Sun et al. (2018) [47] também realizaram levantamento semelhante.

A vastidão da literatura ilustra a dificuldade de se manter a par dos desenvolvimentos mais recentes. Neste contexto, técnicas avançadas de coleta e análise da informação são ferramentas essenciais para a avaliação do estado da arte em um dado campo, permitindo uma visão mais ampla e evitando a repetição de trabalhos (“reinventar a roda”).

3.6.2. ANÁLISE CRÍTICA DOS RESULTADOS DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA EM MAGNÉSIO E HIDRETO DE MAGNÉSIO

A grande quantidade de materiais que apresentaram efeito catalítico na moagem levou a investigações mais detalhadas dos mecanismos responsáveis pelos efeitos observados, com várias possíveis hipóteses tendo sido levantadas.

Aguey-Zinsou et al. (2007) [75] compararam a moagem de MgH_2 puro e $MgH_2 + 17\% \text{p Nb}_2O_5$. Constataram que, para um mesmo tempo de moagem (200 h), a mistura apresentou uma distribuição significativamente mais fina de tamanhos de partículas. Aumentando o tempo de moagem do MgH_2 puro para 700h, obtiveram uma distribuição de tamanhos de partículas semelhante à observada para $MgH_2 + Nb_2O_5$ 200h (Figura 3.27). A cinética também se tornou semelhante para ambos os materiais. A adição de 17% Nb_2O_5 ao MgH_2 moído por 700h, seguido de mais 200h de moagem, não alterou as propriedades de sorção do material (Figura 3.28).

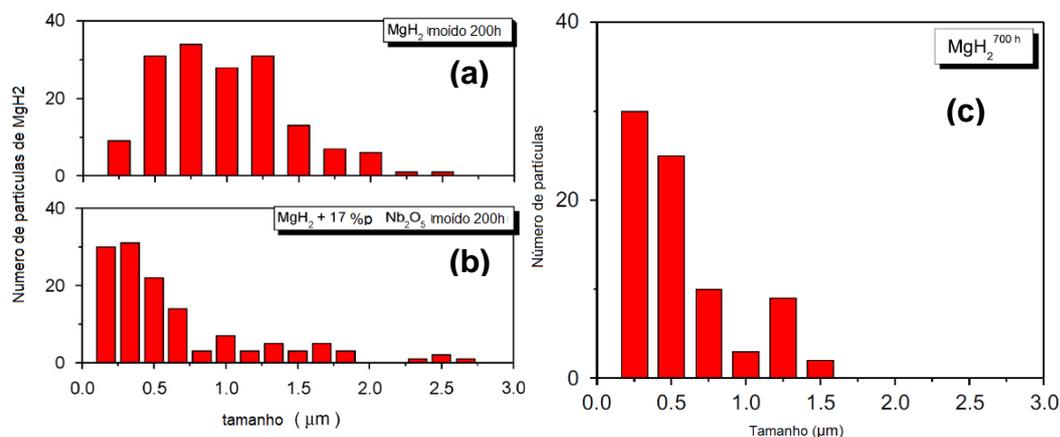


Figura 3.27 Distribuições de tamanhos de partículas. **(a)** MgH_2 moído 200h. **(b)** $MgH_2 + 17\% \text{ Nb}_2O_5$, moído 200h. **(c)** MgH_2 , moído 700h [75].

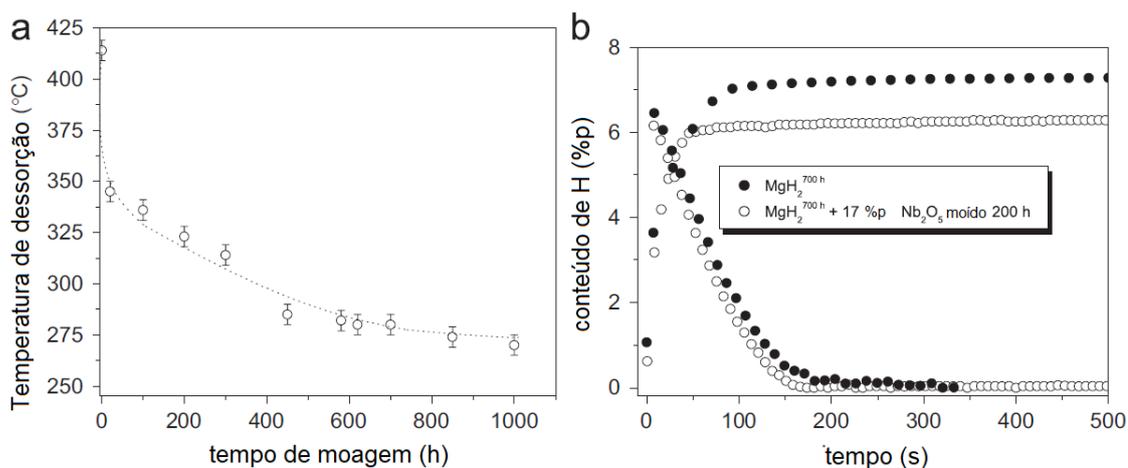


Figura 3.28 (a) Temperatura de dessorção do MgH_2 em função do tempo de moagem. **(b)** Cinéticas para MgH_2 moído por 700h e 700h + 200h com incorporação de Nb_2O_5 [75].

Em uma patente de 2006 do instituto GKSS (atual HZG), é descrita a co-moagem de MgH_2 com pó de diamante, obtendo excelentes resultados de cinética [76]. Um estudo anterior [77] havia evidenciado a inércia química do diamante em relação ao MgH_2 .

Já a moagem do MgH_2 usando como aditivo MgO teve resultados de cinética ainda melhores que a moagem com Nb_2O_5 , melhor catalisador conhecido até então [48]. Isto colocou em cheque os mecanismos de catálise propostos até então, de transferência de elétrons facilitada pelos orbitais *d* de metais de transição. Neste estudo, os autores observaram uma excelente correlação entre a efetividade dos óxidos utilizados como catalisadores na moagem e a eletronegatividade (Figura 3.29). Esta correlação também é observada com os coeficientes de atrito destes óxidos a altas temperaturas. Desta forma, os autores atribuem os efeitos de óxidos como MgO e Nb_2O_5 na moagem unicamente à redução do atrito levando a uma cominuição mais eficiente. Os aditivos funcionariam apenas como Agentes de Controle de Processo (PCAs) [28], e não como catalisadores verdadeiros. As melhores propriedades de sorção seriam devidas à redução dos tamanhos de partícula e ao aumento da área superficial.

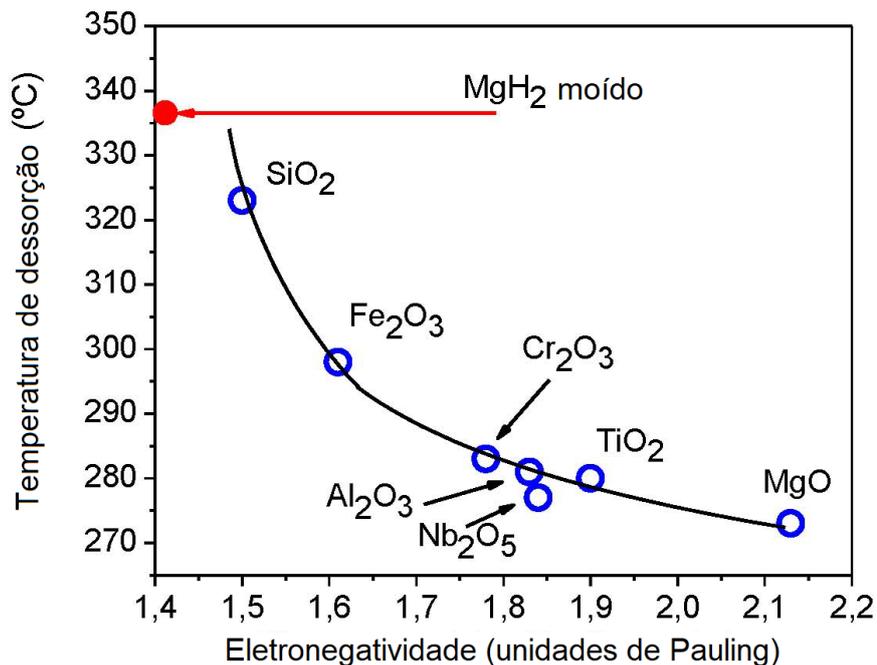


Figura 3.29 Correlação entre a efetividade de catalisadores para dessorção do MgH₂ e a sua eletronegatividade [48].

Ainda assim, um efeito catalítico real em algum grau não pode ser descartado. Denis et al. (2009) [78] estudaram as propriedades de sorção de partículas de Mg decoradas em suas superfícies com nanopartículas metálicas através de deposição por fluido supercrítico (SFCD). Foram testados Cu, Ni e Pd. Para o Ni, foram testados 2 teores, cada um resultando em tamanhos diferentes de partículas decorantes (Tabela 3.3). Também foi incluído o Mg processado pela mesma técnica, porém sem deposição, como referência.

O Ni teve efeito marcante nos instantes iniciais, tanto na absorção quanto na dessorção, mas especialmente na dessorção. Comparado aos outros aditivos, a vantagem foi tanto maior quanto menor a temperatura. Porém, apenas a deposição com maior teor e menor tamanho médio de partícula apresentou maior efeito. Para o teor mais baixo, o efeito foi modesto, assim como para os outros aditivos (Figura 3.30).

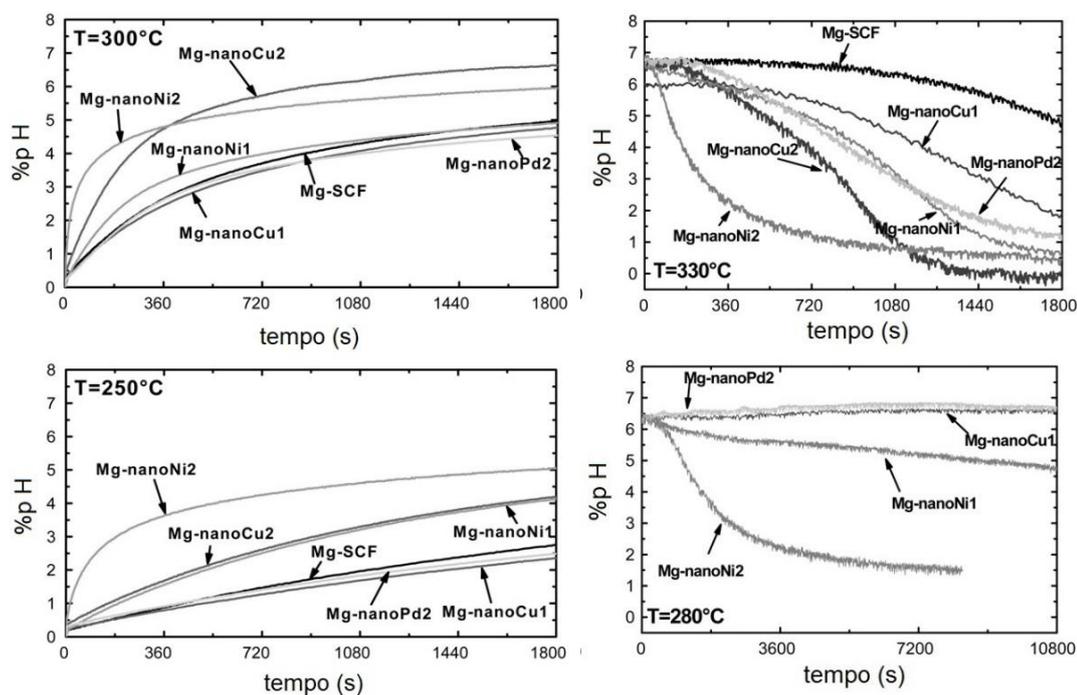


Figura 3.30 Absorção e dessorção de hidrogênio de partículas de Mg decoradas com nanopartículas de metais [78].

Tabela 3.3 Características das partículas decorantes depositadas em Mg por SFCD [78].

Material	M	%p (M/Mg)	Tamanho Nanopartículas
Mg-NanoCu1	Cu	0,4	15 - 60 nm
Mg-NanoCu2	Cu	1	agregados
Mg-NanoNi1	Ni	0,15	20 - 60 nm
Mg-NanoNi2	Ni	0,75	10 - 35 nm
Mg-NanoPd2	Pd	0,5	5 - 35 nm

Para a catálise de superfície, uma premissa simples, dada pelo Princípio de Sabatier diz que a energia de ligação M-H deve ter um valor intermediário. Se for muito baixa, não haverá força motriz suficiente para dissociar a molécula de hidrogênio. Se for muito alta, o hidrogênio dissociado ficará preso muito fortemente à superfície, dificultando sua difusão para o interior do material. [79]. Pozzo e Alfe [80] calcularam por DFT as energias de barreira de dissociação e difusão para vários metais depositados em superfícies (0001) do Mg (Figura

3.31 (a)). No entanto, os dados experimentais mostram pouca correlação com os valores da simulação, além de uma divergência significativa para mesmos elementos (Figura 3.31 (b)).

A catálise de superfície é um fenômeno bastante complexo, e ainda necessita de modelos mais acurados para sua previsão [47].

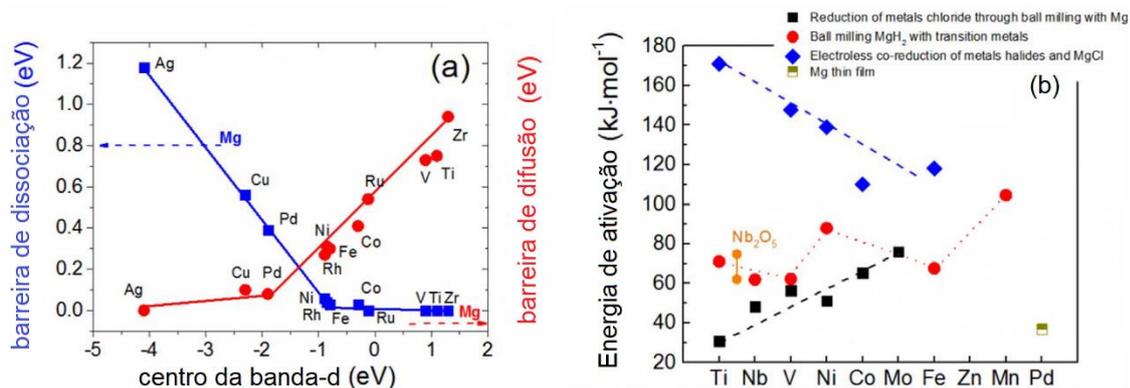


Figura 3.31 (a) Simulação por DFT das energias de ativação para dissociação e difusão de H em inclusões metálicas em planos (0001) Mg **(b)**. Energias de ativação observadas experimentalmente [47].

3.6.3. PROCESSOS DE DEFORMAÇÃO EXTENSIVA EM HIDRETOS DE MAGNÉSIO

Dada a correlação entre as melhores propriedades de armazenamento obtidas através de HEBM e as características microestruturais resultantes desta técnica, como a grande quantidade de defeitos e interfaces e redução dos tamanhos de cristalito, têm se buscado novas rotas de processamento capazes de produzir este tipo de estrutura, sem as desvantagens de HEBM.

Técnicas de Deformação Extensiva de metais têm demonstrado resultados promissores neste sentido. Quando a deformação é aplicada sem alteração da área de seção transversal, o processo pode ser denominado de Deformação Plástica Severa (SPD – *Severe Plastic Deformation*) [81]. Entre as principais técnicas de Deformação Extensiva encontram-se [82]:

- **Extrusão em Canal Angulado** (ECAP – *Equal Channel Angular Pressing*): Em ECAP, o material é forçado através de um canal de área

transversal constante, porém com um cotovelo de ângulo entre 90° e 120° . Na região do cotovelo, deformações cisalhantes altíssimas são impostas ao material. A Figura 3.32 mostra esquematicamente o processamento por ECAP.

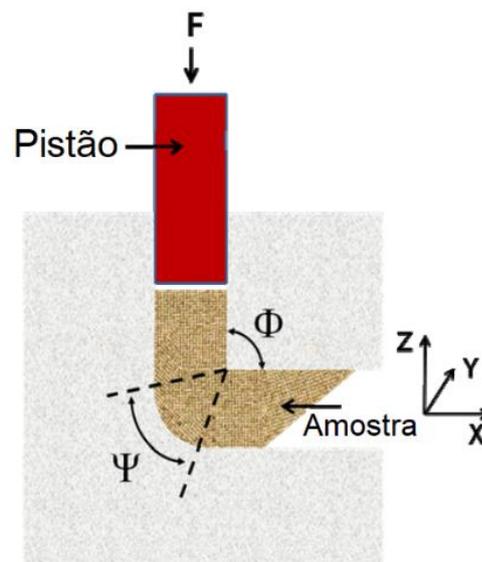


Figura 3.32 Desenho esquemático do processamento por ECAP [82].

- **Torsão sob Alta Pressão (HPT – High Pressure Torsion):** Em HPT, o material é prensado uniaxialmente na forma de um disco em uma matriz fechada. Em seguida, uma das metades da matriz é rotacionada, impondo deformação cisalhante sob alta pressão isostática, o que possibilita aplicar altíssimas deformações mantendo a integridade do material. A Figura 3.33 mostra esquematicamente o processamento por HPT.

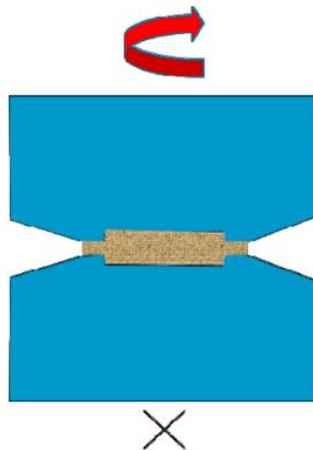


Figura 3.33 Desenho esquemático do processamento por HPT [82].

- **Laminação Extensiva a Frio** (CR – *Cold Rolling*): Na laminação, o material é forçado a passar entre 2 rolos, aplicando tensão compressiva no sentido vertical. O material deforma plasticamente, reduzindo de espessura e alongando em comprimento. Denomina-se laminação a frio quando ocorre abaixo da temperatura de recristalização do material. Quando grandes reduções de espessura, da ordem de 90%, são impostas ao material, temos a laminação extensiva. Nesta situação, elevadas deformações de cisalhamento são impostas. A Figura 3.34 mostra esquematicamente o processamento por CR. Uma variação de CR consiste na laminação acumulativa (ARB – *Accumulative Roll Bonding*). Em ARB, o material laminado é dobrado sobre si mesmo entre passes selecionados, dobrando a espessura do material. No passe seguinte à dobra, as lâminas são unidas por caldeamento (soldagem à frio).

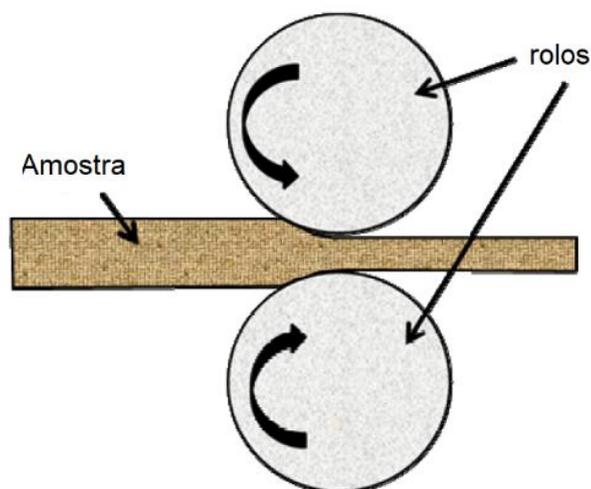


Figura 3.34 Desenho esquemático do processamento por CR [82].

No caso do magnésio, durante a laminação, devido ao reduzido número de sistemas de escorregamento disponíveis na estrutura *hcp*, o material rapidamente encrua e começa a se fragmentar. No entanto, para o armazenamento de H_2 , a integridade estrutural tem pouca importância, uma vez que durante a ciclagem o material se auto fragmenta por decrepitação de qualquer forma. Ainda, alguma porosidade aberta é necessária para que as moléculas de gás acessem a maior área possível de superfície [82].

A incorporação simultânea de aditivos também é possível através de Deformação Extensiva. Ainda que a distribuição não resulte tão fina quanto por HEBM, bons resultados têm sido reportados na literatura.

Dufour e Huot (2007) [83] realizaram a laminação a frio de Mg, incorporando 2,5 %p de Pd. O material resultante não apresentou tempo de incubação para ativação, ao contrário do Mg puro. O material resultante também mostrou cinética próxima à da mesma composição processada por HEBM (Figura 3.35).

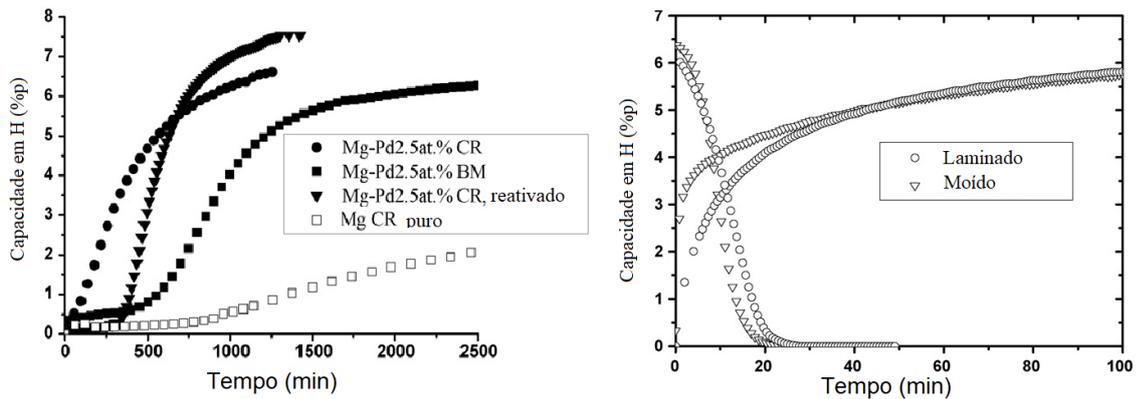


Figura 3.35 (a) Ativação do Mg + Pd processado por CR. **(b)** Cinética do Mg + Pd: CR x BM [83].

Skripnyuk et al. (2009) [84] demonstraram cinética mais rápida e maior absorção a baixas temperaturas para liga ZK60 após ECAP (Figura 3.36).

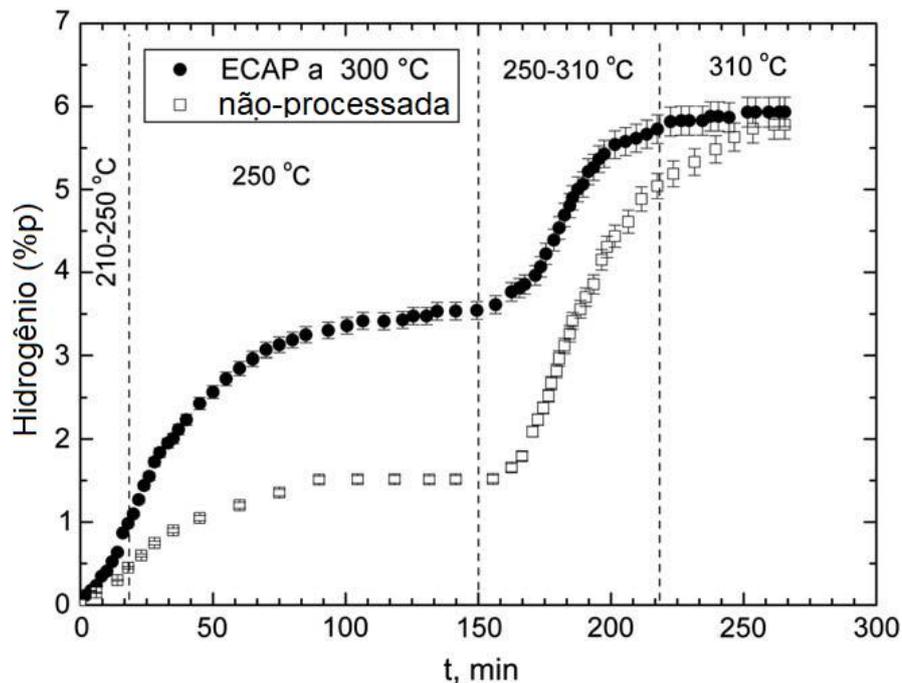


Figura 3.36 Absorção inicial de hidrogênio em ligas ZK60, antes e após processamento por ECAP [84].

Soyama et al. (2016) [85] estudaram o processamento da liga ZK60 modificada com adição de *Mischmetall* processada por ECAP + CR. O processamento por ECAP seguido de CR eliminou o tempo de incubação na ativação, com o material atingindo 80% da capacidade em 14h. Nas mesmas condições, o material como fundido absorveu 2 %p H, e o processado somente

por CR menos que 1,5 %p H com 6h de incubação (Figura 3.37). Curiosamente, o processamento na ordem inversa (CR seguido de ECAP) também não resultou em boas propriedades.

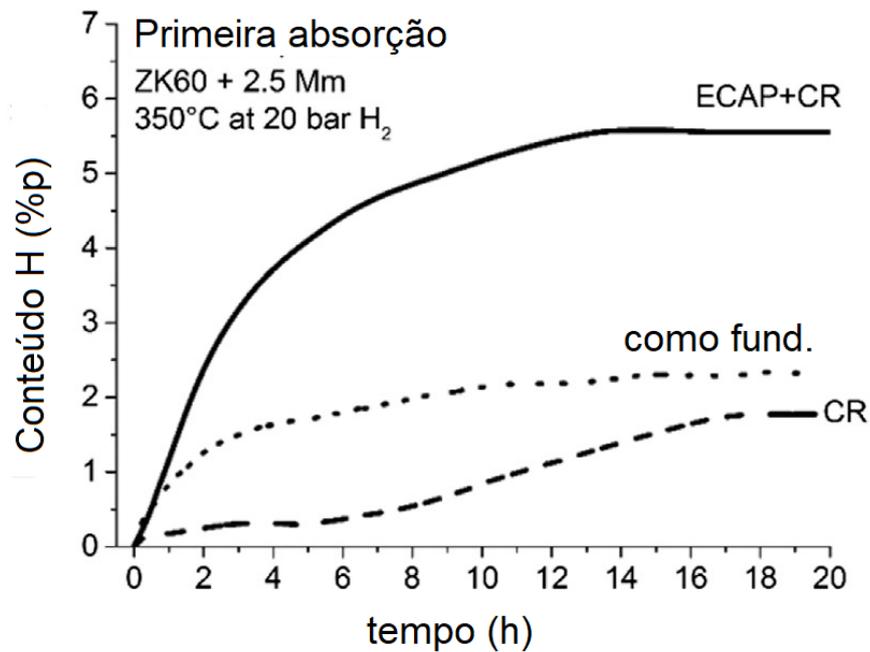


Figura 3.37 Ativação da liga ZK60+Mischmetal processada por diferentes rotas de SPD [85].

Antiqueira et al. (2017) [86] estudaram a incorporação de filamentos de Fe ao Mg por CR + ARB. O uso de filamentos contínuos resultou em ausência de incubação e absorção de 80% da capacidade em 12h (Figura 3.38).

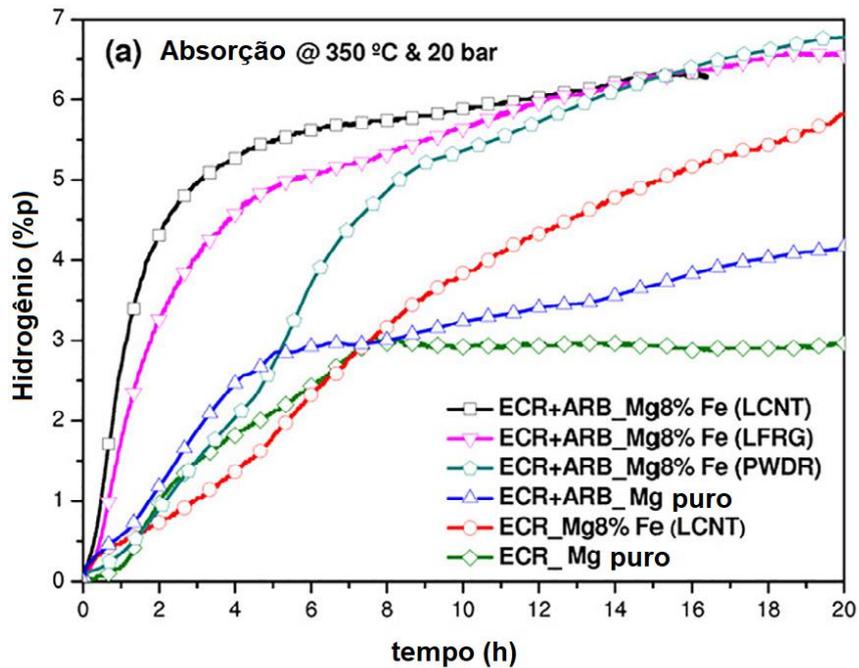


Figura 3.38 Ativação do composto Mg-Fe incorporado por diferentes rotas de SPD [86].

Técnicas de Deformação Extensiva também podem ser aplicadas aos hidretos diretamente, não apenas aos metais base, ainda que, devido à fragilidade, tendam a se fraturar e pulverizar e não se deformar.

Márquez et al (2018) [87] estudaram a incorporação de LaNi_5 a MgH_2 através de CR sob atmosfera inerte, obtendo um material com cinética mais rápida, capaz de absorver hidrogênio a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e sem tempo de incubação na dessorção (Figura 3.39).

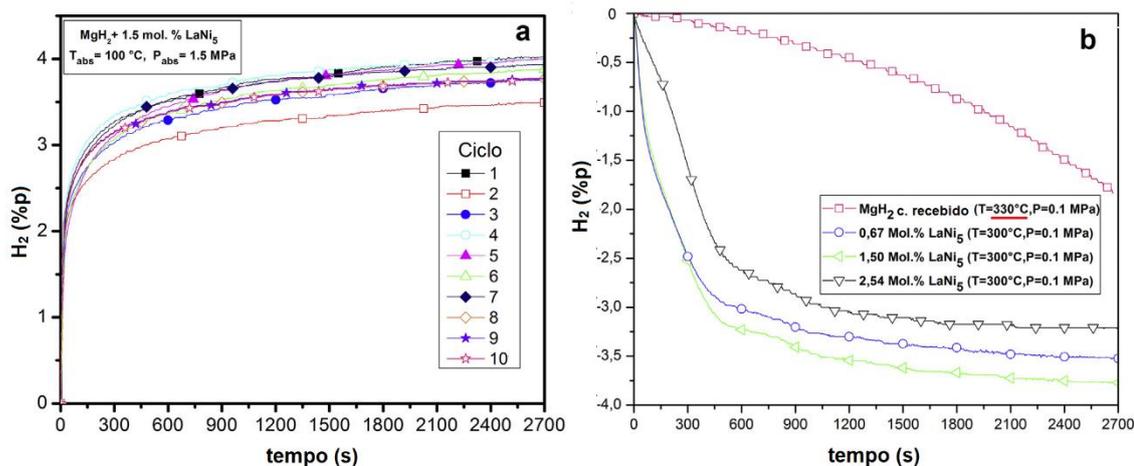


Figura 3.39 Efeito na cinética da incorporação de $LaNi_5$ a MgH_2 por CR em atmosfera inerte [87].

Também é possível obter material com grandes deformações através da produção de cavacos por limagem. Asselli et al (2016) [88] estudaram as propriedades de sorção de limalhas de um lingote de Mg comercial. O tempo de incubação foi menor que 1h, e o valor de 80% da capacidade foi atingido após 7h (a 350 °C) (Figura 3.40). Quanto mais fina a lima utilizada, melhores as propriedades obtidas, o que os autores atribuíram a espessuras de lamelas mais finas na geometria microserrilhada gerada no processo (Figura 3.41).

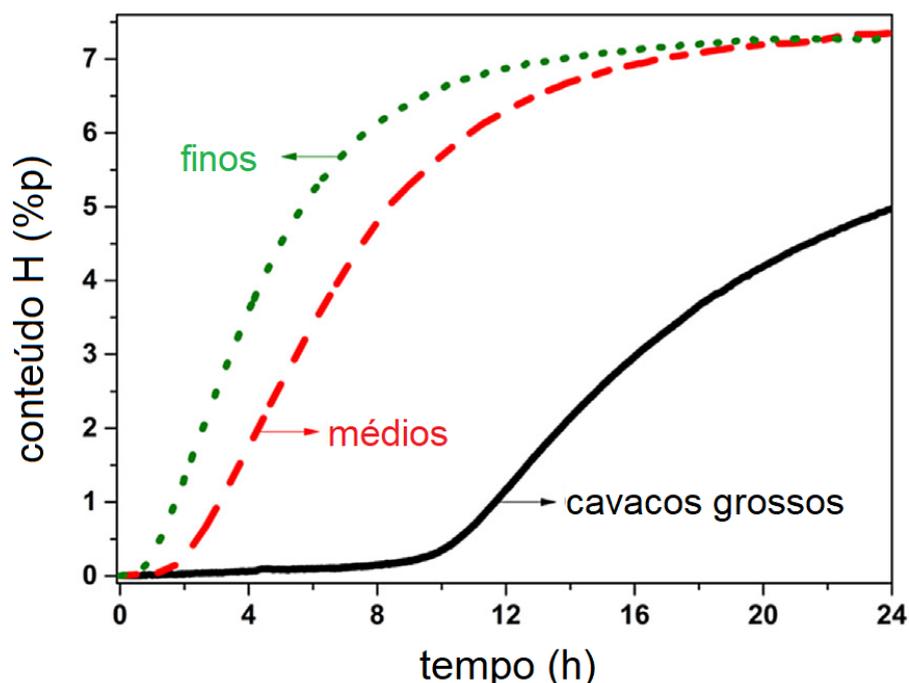


Figura 3.40 Ativação de cavacos de Mg comercial obtidos por limagem [88].

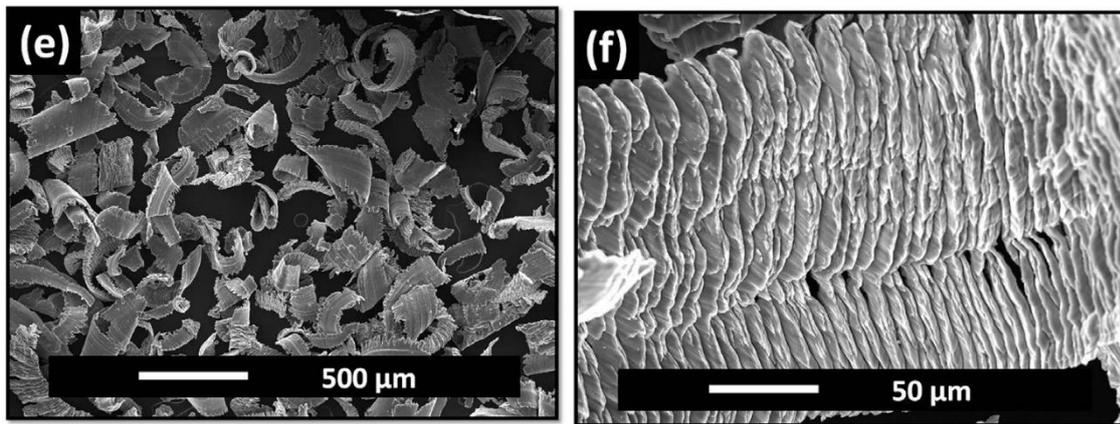


Figura 3.41 Geometria microserrilhada obtida nos cavacos de limagem de Mg [88].

Os resultados da literatura apontam que, facilitando a nucleação na superfície, podemos acelerar a cinética e eliminar o tempo de incubação do material.

Floriano et al (2014) [89] estudaram o efeito da laminação sob atmosfera inerte, seguida de moagem de alta energia, na cinética de ativação do Mg metálico. O material atingiu taxa máxima de absorção após 1h, e alcançou 6 %p H após 3h (Figura 3.42).

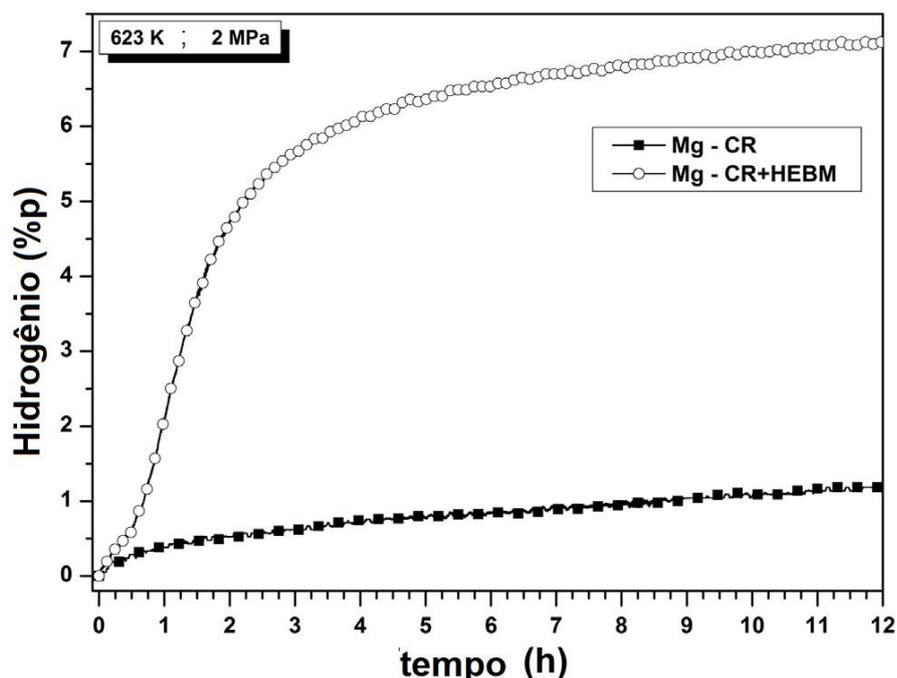


Figura 3.42. Ativação do Mg processado por laminação a frio em atmosfera inerte seguida de HEBM [89].

Jain et al. (2013) [31] estudaram o efeito da incorporação de MgH_2 como aditivo ao Magnésio laminado por CR. A incorporação foi feita através de uma etapa rápida de 30 min. de HEBM. A aditivação com hidreto acelerou de forma pronunciada a cinética de ativação, eliminando a incubação e absorvendo com taxa máxima logo no início do ensaio. Atingiu-se a 70% da capacidade em 5h (Figura 3.43).

Uma etapa de pré-dessorção do MgH_2 aditivado se mostrou necessária. Desta forma, partículas de Mg já ativado estavam distribuídas através do material quando este entrou em contato com o hidrogênio.

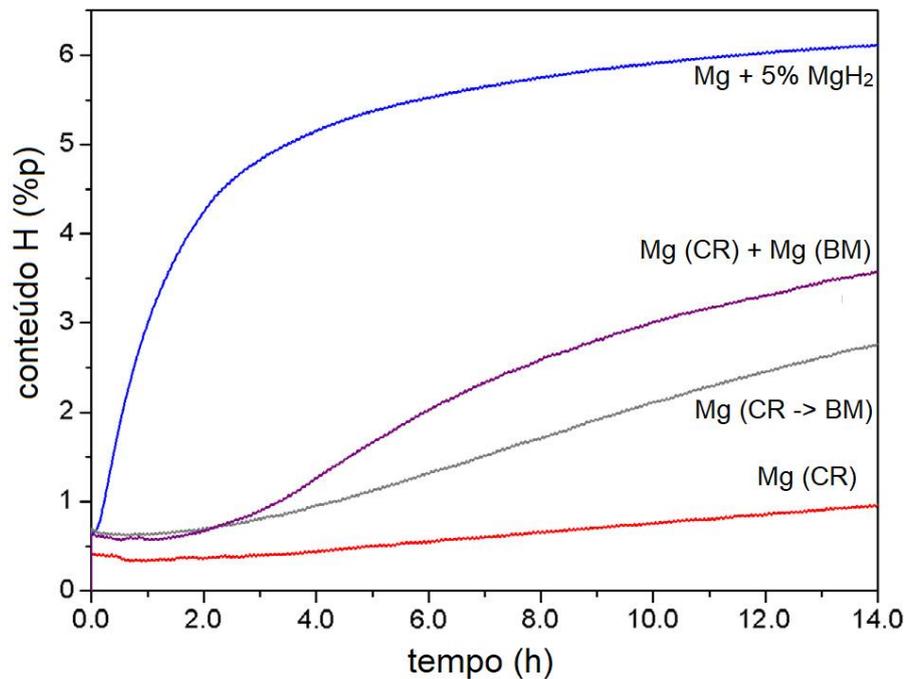


Figura 3.43 Ativação do Mg laminado e moído, com e sem uso de MgH₂ como aditivo [31].

Um total de 105 publicações envolvendo processos de SPD em Mg e ligas para armazenamento de hidrogênio foram identificadas no período 2005-2017 no SCI. A expressão de busca utilizada encontra-se no Apêndice A.

3.6.4. SENSIBILIDADE AO AR DO HIDRETO DE MAGNÉSIO

A redução do tamanho de partículas dos materiais, acompanhada do aumento da área superficial, aumenta consideravelmente sua reatividade. Não é incomum que os produtos de HEBM apresentem piroforicidade.

O hidreto de magnésio é altamente sensível à exposição ao ar. A Figura 3.44 mostra o impacto de algumas horas de exposição na capacidade do material [34].

O Mg metálico ao ser exposto não sofre perda grande de capacidade. Porém a cinética de ativação é reduzida significativamente, devido à formação de óxidos superficiais. Chaise [34] mediu a reativação do Mg após 1 mês de exposição ao ar ambiente. A cinética foi bastante mais lenta, com a introdução de tempo de incubação (Figura 3.45).

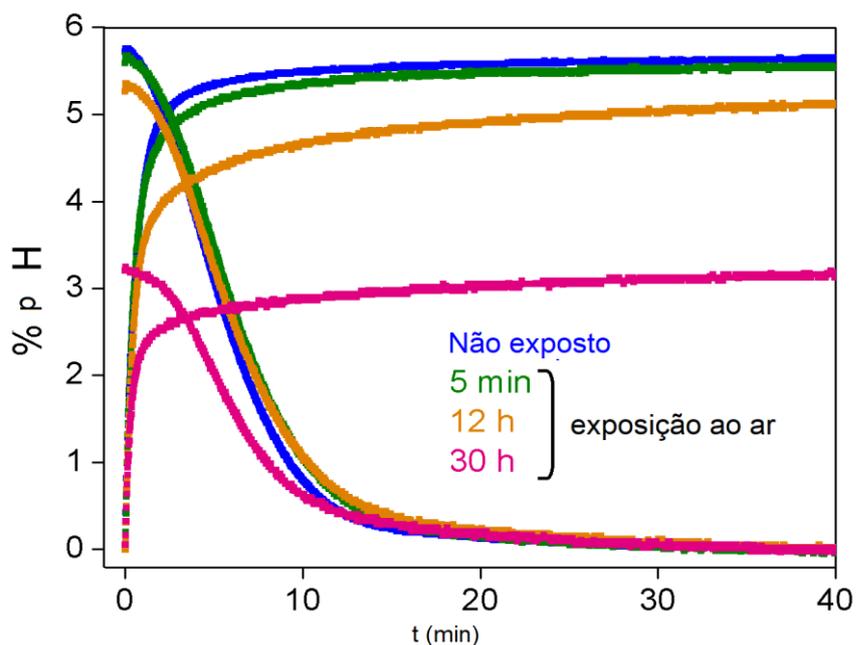


Figura 3.44 Perda de capacidade do MgH_2 moído para tempos crescentes de exposição ao ar [34].

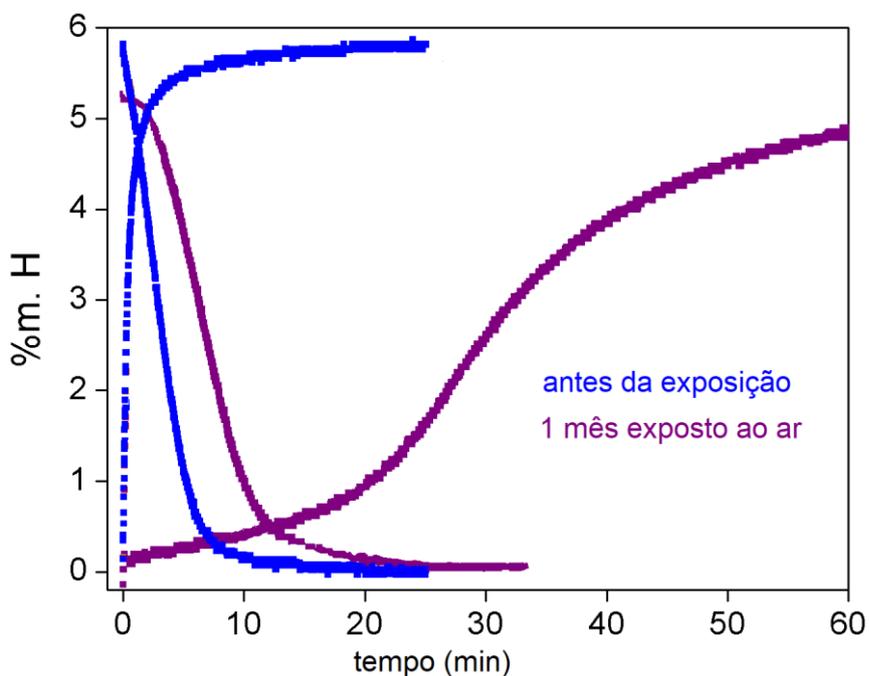


Figura 3.45 Cinética de absorção de hidrogênio do Mg moído, pré-ativado e após 1 mês de exposição ao ar [34].

Para o magnésio processado por deformação extensiva, o impacto é menor, porém mensurável. Asselli et al. [88] mediram o impacto da exposição

ao ar na cinética de ativação de cavacos de Mg obtidos por limagem (Figura 3.46).

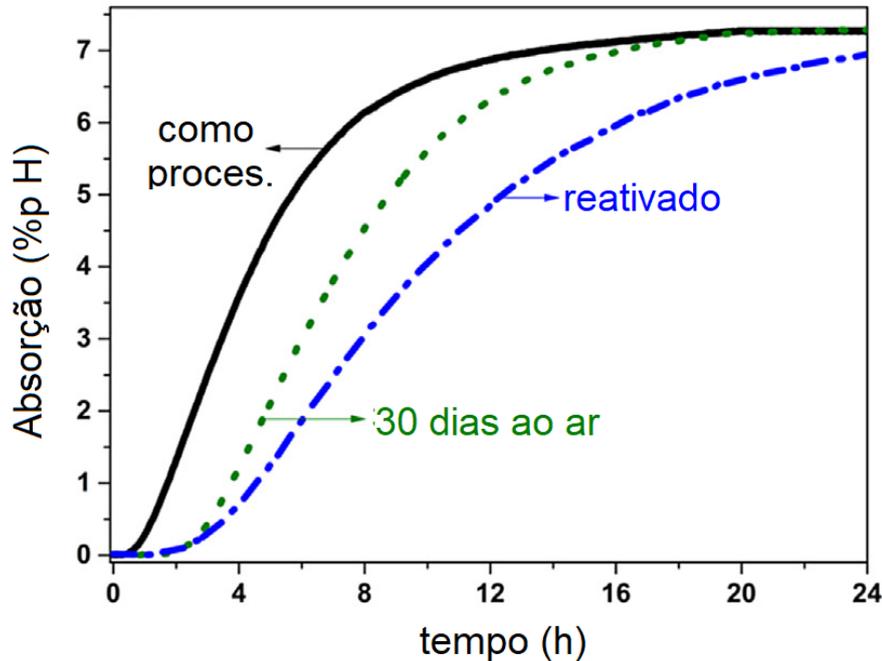


Figura 3.46 Cinéticas de ativação para o magnésio limado, antes e após exposição ao ar [88].

Do ponto de vista industrial, a sensibilidade ao ar é altamente indesejável, uma vez que implica na necessidade do uso de atmosfera controlada para a síntese e estocagem do material e para a montagem do tanque, aumentando a complexidade e o custo do processo.

3.7. MÉTODO VOLUMÉTRICO EM APARATOS DE SIEVERTS

A Figura 3.47 traz o desenho esquemático de um Aparato de Sieverts [20], que consiste em um volume calibrado, preenchido por gás, cuja pressão é continuamente monitorada, em contato com a amostra. Um forno pode ser acoplado em torno do porta-amostras para ensaios a alta temperatura.

Considerando o gás de teste como um gás ideal, o número de mols de gás presentes no volume de teste se relaciona com a pressão através da Lei dos Gases Ideais:

$$p.V = n.R.T \quad (3.24)$$

onde p é a pressão absoluta, n é o número de mols de gás, R é a constante universal dos gases (8,314 J/K.mol) e T é a temperatura absoluta do gás.

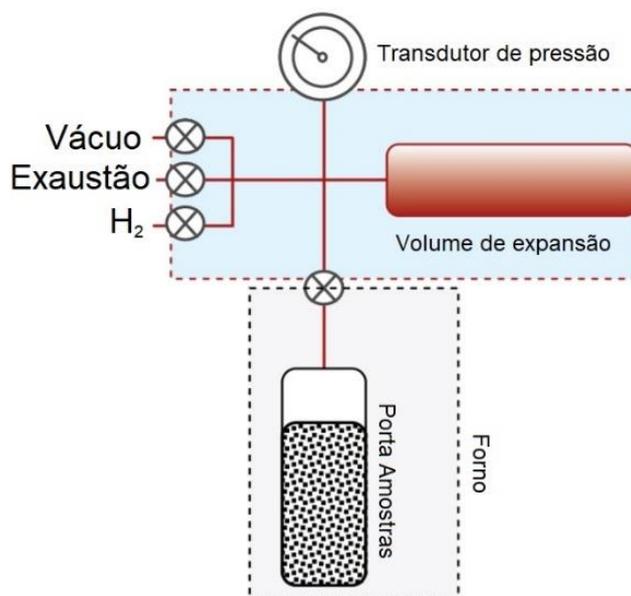


Figura 3.47 Diagrama esquemático de um aparato de Sieverts [90].

Conforme o material absorve ou libera hidrogênio, varia o número de mols no volume calibrado. Entre o início e o final do experimento, temos:

$$n_0 = \frac{p_0 \cdot V}{R \cdot T} ; n_1 = \frac{p_1 \cdot V}{R \cdot T} \quad (3.25)$$

Desta forma, conhecendo o volume V e sabendo a temperatura T , o número de mols absorvido ou liberado pela amostra é dado por:

$$\Delta n = n_1 - n_0 = \frac{(p_1 - p_0) \cdot V}{R \cdot T} = \Delta p \cdot \frac{V}{R \cdot T} \quad (3.26)$$

É importante ressaltar que, na equação acima, T corresponde à temperatura média do todo o gás ao longo de todo o volume V , podendo ou não ser igual à temperatura da amostra.

A massa de hidrogênio absorvida ou liberada é calculada multiplicando-se o valor de Δn por sua massa molar (2,016 g/mol).

À pressões acima de 50 bar, o hidrogênio, pode apresentar desvio significativo da idealidade [20]. Desta forma, devemos levar em conta a compressibilidade do gás:

$$p_{real} = p_{ideal} \cdot Z \quad ; \quad Z = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} \quad (3.27)$$

onde Z é o fator de compressibilidade (igual a 1 para os gases ideais), p_{ideal} é a pressão exercida por um gás ideal nas mesmas condições de n , V e T , e V_m é o volume molar do gás real na pressão e temperatura consideradas. Os valores de Z podem ser extraídos de cartas de compressibilidade.

Alternativamente, podem ser usadas equações de estado de gases reais, como a Equação de Van der Waals.

As principais fontes de erro experimental em Aparatos de Sieverts são:

1. **Variação da temperatura gás durante o ensaio.**

Uma variação de $x\%$ na temperatura absoluta do gás leva a uma variação de $x\%$ na pressão. A princípio, medindo a temperatura do instrumento, poderíamos corrigir esta variação usando a equação 3.24. Porém, devido à inércia térmica dos componentes internos e à natureza aproximadamente cíclica destas variações, podemos ter amortecimento e defasagem entre a temperatura do gás e a temperatura medida. Além disto, a variação de pressão responde à temperatura média de todo o gás, enquanto a leitura de um termopar é pontual. Assim, tal correção não é trivial.

Durante a absorção, este efeito é mais pronunciado, dado que a variação térmica incide tanto sobre o gás que será de fato absorvido quanto ao que apenas propicia a pressão base.

Desta forma, devemos garantir que a temperatura interna do instrumento seja a mais constante possível.

2. **Efeito Joule-Thomson**

O efeito Joule-Thomson consiste na variação de temperatura do gás ao passar por uma expansão isoentálpica, por exemplo, ao passar através de uma válvula de expansão. Sua magnitude é dada pelo coeficiente Joule-Thomson:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (3.28)$$

Para o hidrogênio, à pressão atmosférica e temperatura ambiente, μ é negativo. Portanto, o gás se aquece ao expandir, ao contrário da maioria dos gases. Apenas o H_2 , He e Ne apresentam esta inversão nas CNTP.

O aquecimento Joule-Thomson ocorre principalmente quando o gás da linha é admitido no interior do equipamento, uma vez que ele expande da pressão do cilindro (em geral acima de 50 bar) até a pressão interna do equipamento, que pode inicialmente estar mesmo em vácuo. Entrando aquecido no equipamento, o gás passa a trocar calor com a tubulação, se resfriando e diminuindo de pressão até que seja atingido o equilíbrio térmico.

Para minimizar a influência do efeito J-T, devemos admitir o gás no equipamento de forma lenta, dando tempo para que o calor de expansão seja dissipado, ou aguardar a estabilização da pressão antes de abrir a válvula de ensaio.

3. Aquecimento do gás próximo ao porta-amostras

Para ensaios com a amostra a alta temperatura, o aquecimento do gás no porta-amostras e regiões próximas é inevitável, o que leva a um aumento da pressão.

Para minimizar este feito, deve-se buscar minimizar o volume de gás no porta-amostras e regiões afetadas, preenchendo o volume vazio com blocos de metal e utilizando tubulação de menor espessura possível na região afetada, de modo que a razão volume afetado / volume total seja a menor possível.

4. Calibração incorreta dos volumes e transdutores de pressão e temperatura.

Para ensaios de dessorção em hidretos com baixa pressão de equilíbrio, é comum a utilização de um grande volume auxiliar. Quanto maior o volume, menor o aumento de pressão para uma mesma quantidade de gás dessorvida. Porém, quanto menor a variação de pressão, menor a relação sinal/ruído.

Nestes casos, é utilizado um segundo transdutor de pressão, de maior sensibilidade e limitado ao regime de baixas pressões.

Uma versão avançada do equipamento utiliza dois porta-amostras, um efetivo e um vazio, de referência [34]. Inicialmente a válvula que os separa está aberta. Ao iniciar o ensaio, os dois volumes são isolados e é medida a diferença de pressão entre os dois ramos. Desta forma, as variações ambientais de temperatura, golpes de aríete por expansão rápida, entre outros fatores externos, afetam de maneira igual os dois ramos, de forma que a diferença de pressão entre estes é causada unicamente pela absorção ou liberação de gás.

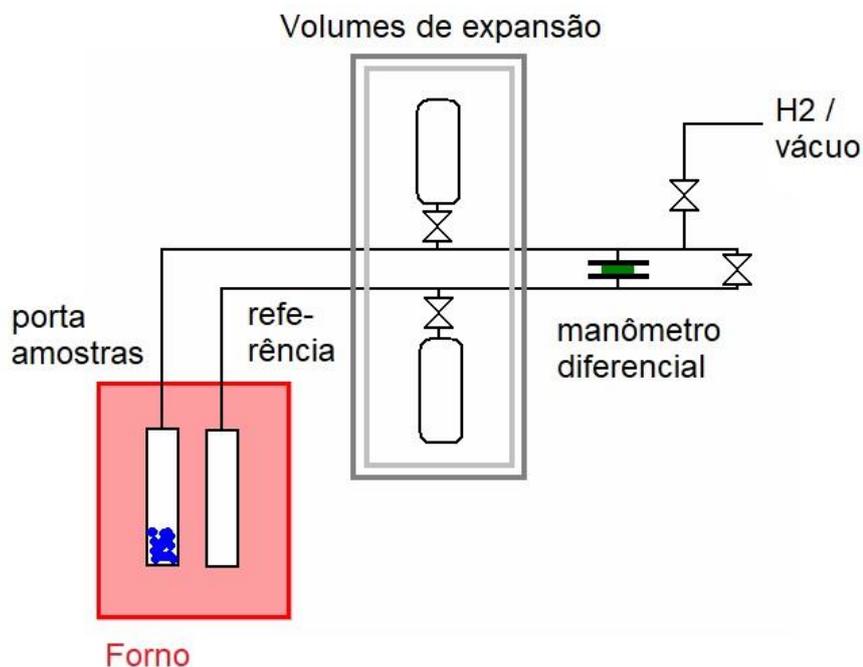


Figura 3.48 Esquema de um aparato de Sieverts com manômetro diferencial [34].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS DE Mg, MgH₂ E MgO

Placas de Magnésio fornecidas pela empresa Norsk Hydro (pureza > 99,8 %) foram laminadas a frio (CR) entre duas placas de aço inoxidável em um laminador Durston DRM 100, com diâmetro dos rolos de 75 mm, potência de 1,1 KW e rotação de 60 rpm, impondo uma redução de espessura da ordem de 10% por passe. Após alguns dos passes, quando as lâminas resultavam excessivamente longas, eram dobradas ao meio antes do passe seguinte (processo ARB). Cada lote passou por 20 a 25 passes, resultando em uma deformação da ordem de 92%. Antes da laminação, as placas de Mg foram lixadas manualmente com lixas de carbeto de silício granulometria 240, para remoção da camada de óxido superficial.

Este Mg processado por ARB foi cortado em pedaços de aproximadamente 1 mm², utilizando uma tesoura para chapas. Os pedaços resultantes foram misturados a hidreto de magnésio, de pureza 98%, fornecido pela Alfa Aesar, nos teores de 5, 10 15 e 20% em massa, e processadas através de moagem de alta energia (HEBM) em um moinho SPEX 8000, utilizando cuba e esferas de aço de alta dureza, durante 1h, sob atmosfera de argônio e com poder de moagem 10:1. As amostras resultantes foram identificadas como: Mg+xxMgH₂, onde xx representa o percentual de MgH₂ adicionado.

Utilizando o mesmo processamento, foram fabricadas duas amostras de testemunha: uma composta por 100% Mg (identificação: Mg-ARB-BM) e uma amostra de Mg + 15 %p MgO (identificação: Mg+15MgO). O MgO foi selecionado por se tratar de uma fase quimicamente inerte, porém frágil, funcionando como um agente de controle de processo (PCA) durante a moagem [28,48]. Sendo o MgH₂ também uma fase frágil, com ação de PCA durante a moagem, buscou-se desta forma separar os efeitos catalíticos e de PCA nas composições contendo MgH₂. O MgO utilizado, de pureza 99%, foi fornecido pela Sigma Aldrich.

Uma última amostra de testemunha de 100% MgH₂ foi preparada por moagem, utilizando-se os mesmos parâmetros de moagem. Esta foi identificada como: MgH₂-BM-Po.

A identificação, composição e processamento das amostras estão resumidos na Tabela 4.5.

4.2. CONFORMAÇÃO E TRATAMENTO DAS PASTILHAS

Foram elaboradas pastilhas de material compactado, usando como matérias primas as seguintes amostras: MgH₂ como recebido (MgH₂-Com-Po), MgH₂ moído (MgH₂-BM-Po) e composto de Mg CR+ARB com de 15% de hidreto incorporado via moagem (Mg+15MgH₂-Po).

A compactação foi realizada por prensagem uniaxial em uma matriz cilíndrica de aço ferramenta, com diâmetro interno de 22,8 mm, à pressão de 2 tf / cm² (98 MPa). Uma pré-carga foi aplicada antes da compactação final, de forma a permitir a expulsão do ar retido. Uma dispersão de nitreto de boro (BN) em acetona foi utilizada como lubrificante sólido, pincelada nas paredes da matriz e da punção. O carregamento do material e pré-posicionamento da punção foram efetuados em *glove-box*, sob atmosfera de argônio. A prensagem foi realizada ao ar.

As pastilhas baseadas nas amostras Mg+15MgH₂-Po e MgH₂-BM-Po foram divididas em 2, com uma metade sendo preservada em *glove-box* e a outra exposta ao ar durante 1 mês. As amostras compactadas resultantes foram denominadas, respectivamente: Mg+15MgH₂-Cp, Mg+15MgH₂-Cp-Air, MgH₂-BM-Cp e MgH₂-Bm-Air (Tabela 4.5).

A Tabela 4.1 lista as dimensões e a massa iniciais destas pastilhas.

A porosidade estimada, foi calculada através da seguinte equação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{intr}} = 1 - \left[\frac{m}{V} \cdot \left(\frac{x_1}{\rho_1} + \frac{x_2}{\rho_2} \right) \right] \quad (4.1)$$

Em que ρ_{ap} é a densidade aparente do sólido, dada pela razão entre sua massa m e seu volume macroscópico V ; ρ_{intr} é sua densidade intrínseca, em que é descontado o volume das porosidades; x_1 e x_2 são as frações em massa

dos componentes 1 e 2 ($0 \leq x \leq 1$) e ρ_1 e ρ_2 são as densidades intrínsecas dos componentes 1 e 2.

Foram consideradas como densidades intrínsecas as densidades cristalográficas do MgH_2 (1,45 g / cm^3) e do Mg (1,738 g / cm^3) [91].

Tabela 4.1 Dimensões iniciais das pastilhas de MgH_2 e Mg + 15% MgH_2 .

Identificação	Massa (g)	Diâmetro (mm)	Altura (mm)
Mg+15MgH ₂ -Cp	4,018	22,81	7,50
MgH ₂ -BM-Cp	3,064	22,81	7,68

4.3. MEDIDAS DE CINÉTICA

As curvas de cinética de ativação (primeira hidrogenação) foram obtidas em aparatos de Sieverts de fabricação própria, na *Université du Québec à Trois-Rivières* (UQTR), utilizando pressão inicial de 20 bar de H_2 e temperatura de 350 °C.

Para as amostras $\text{Mg}+x\text{MgH}_2$, antes da absorção, foi realizada uma etapa de pré-dessorção a 400 °C e 0,1 bar H_2 , durante 1h, de forma a converter o MgH_2 aditivo em Mg metálico ativado.

Para as amostras em pó, por volta de 180 mg de material foram utilizados em cada ensaio. Para as pastilhas, foi extraído um fragmento de material tão grande quanto possível de forma a caber no porta-amostras, tentando manter a razão de aspecto em 1:1. A extração do fragmento foi realizada imediatamente antes do ensaio (e não no momento da prensagem das pastilhas), utilizando alicates de pressão e corte. A Figura 4.1 ilustra duas das amostras ensaiadas.

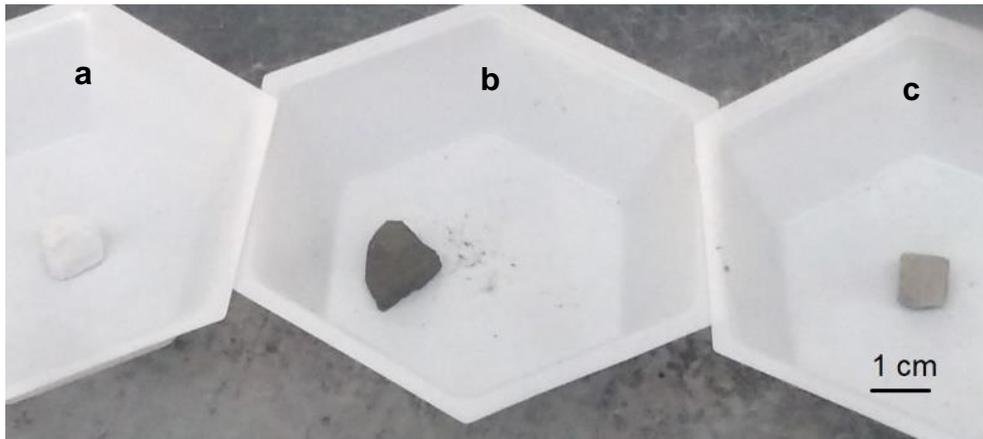


Figura 4.1 Amostras compactadas usadas nos ensaios de cinética **a)** MgH₂-BM-Cp-Air, após dessorção. **b)** MgH₂-BM-Cp, como prensada. **c)** MgH₂-BM-Cp, após dessorção.

As curvas de dessorção para as pastilhas de MgH₂ foram obtidas a 350 °C à pressão inicial de 0,1 bar H₂.

De forma a evidenciar a participação do hidreto adicionado nos estágios iniciais da ativação, foi definido o índice A, denominado Fração do Hidreto Adicionado Reagida. O cálculo de A é dado pela Equação abaixo:

$$A = \frac{\%p(H)}{\%p(H)_{max_{add}}} \quad (4.2)$$

Nesta equação, o numerador é o percentual em peso de hidrogênio absorvido pelo material, e o denominador representa o teor máximo de hidrogênio que poderia ser absorvido se apenas o magnésio proveniente do hidreto adicionado absorvesse hidrogênio. Por exemplo, para o Mg + 15% MgH₂, este valor seria: 7,6% * 0,15 = 1,14%. Os valores para todas as composições em que cabe o cálculo de A estão listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Teor máximo de hidrogênio no caso de absorção apenas pelo Mg proveniente do MgH₂ aditivo.

Identificação	%$p(H)_{max_{add}}$
Mg+5MgH ₂	0,38 %
Mg+10MgH ₂	0,76 %
Mg+15MgH ₂ -Po	1,1 %
Mg+20MgH ₂	1,5 %

4.4. ANÁLISE TÉRMICA POR VOLUMETRIA

A análise térmica por volumetria (VTA – *Volumetric thermal analysis*) consiste em inserir a amostra em um Aparato de Sieverts inicialmente em vácuo e impor uma rampa de aquecimento a taxa constante, monitorando a pressão do gás. Desta forma, obtemos informação sobre a temperatura de início de dessorção e a capacidade dessorvida.

O ensaio é análogo a um ensaio de Termogravimetria (TG).

Deve-se tomar o cuidado de contabilizar o efeito do aquecimento do gás próxima à região do porta-amostras.

Uma descrição detalhada do método pode ser encontrada em Park e Han (2012) [92].

As curvas de VTA deste trabalho foram tomadas para todas as amostras em pó contendo MgH₂ (MgH₂-Com-Po, MgH₂-BM-Po, Mg+xxMgH₂). A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/min na faixa de temperaturas 150 – 500 °C. As curvas foram obtidas em aparatos de Sieverts de fabricação própria, na Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR).

As temperaturas de início de dessorção foram determinadas pela intersecção entre a reta tangente à linha base, antes do início da dessorção, e a reta tangente à curva de dessorção no ponto de máxima taxa, conforme descrito na norma ASTM E1640 - 18 [93].

4.5. MEDIDAS DE CICLAGEM

As medidas de ciclagem foram realizadas utilizando a amostra Mg+15MgH₂-Po, em um aparato SETARAM PCTPro modelo E&E, no Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM) da UFSCar. Foi utilizada massa de 338 mg. Assim como nas curvas de ativação, antes do ensaio, foi realizada uma etapa de pré-dessorção a 400 °C e 0,1 bar H₂, durante 1h, de forma a converter o MgH₂ aditivo em Mg ativado.

As etapas de absorção foram realizadas com pressão inicial de H₂ de 20 bar e duração de 22h. As dessorções foram realizadas à pressão inicial de 0,1 bar H₂, com duração de 1h. Em ambos os casos, à temperatura de 350 °C.

Foi possível executar um total de 13 ciclos absorção-dessorção, com breve interrupção entre o 8º e o 9º ciclos por falha do software de controle do equipamento.

4.6. MEDIDAS E APRIMORAMENTO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Neste trabalho, as medidas de condutividade foram realizadas através do método transiente com fonte planar modificado (MTPS – *Modified Transient Plane Source*). Neste método, a amostra com superfície plana é posicionada sobre uma placa de circuito circular, que é ao mesmo tempo fonte de calor e sensor de temperatura. Um agente de contato térmico é aplicado entre o sensor e a amostra. Um pulso de potência é aplicado, ocasionando a elevação da temperatura do sensor.

Plotando-se o gráfico da tensão no sensor, V (proporcional à sua temperatura) com a raiz quadrado do tempo ($t^{1/2}$), resulta numa elevação linear, cujo coeficiente angular é inversamente proporcional à soma das efusividades térmicas da amostra e do sensor. A Figura 4.2 e a Figura 4.3 ilustram o processo.

A partir de curvas de calibração para o sensor vazio, para materiais similares e para o agente de contato utilizado, é possível deduzir a efusividade e a condutividade térmica da amostra. Um software realiza este procedimento fornecendo diretamente os resultados de condutividade.

Para medidas realizadas entre 5 e 70 °C, o fabricante estipula um erro de exatidão de $\pm 5\%$ [94]

Maiores detalhes sobre o método estão disponíveis na referência [94].

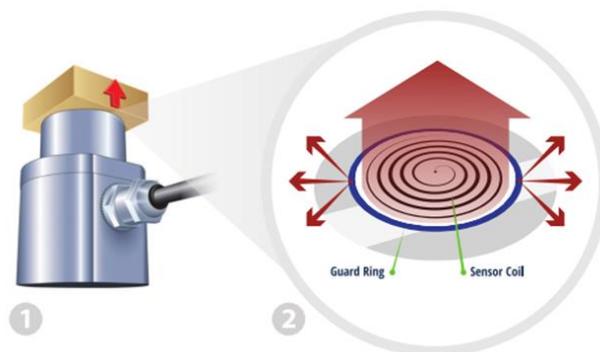


Figura 4.2 Aplicação do pulso de potência no método MTPS [95].

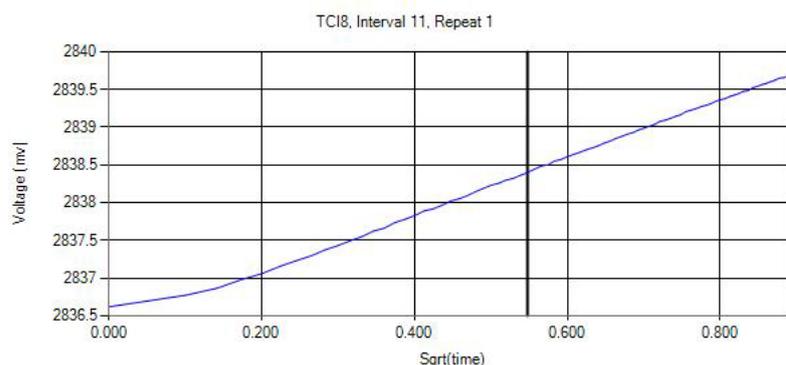


Figura 4.3 Elevação da temperatura com a raiz quadrada do tempo no método MTPS [94].

Os principais cuidados necessários são: garantir a planicidade da superfície da amostra, a seleção correta das curvas de calibração de acordo com a família de materiais a que a amostra pertence e o agente de contato utilizado (normalmente água destilada, a menos que esta seja incompatível com o material ou a temperatura do ensaio), além da espessura mínima da amostra, que deve ser maior quanto maior for sua condutividade.

Sendo a condutividade térmica um parâmetro fundamental de projeto e operação de tanques, foi testada a incorporação de filamentos de cobre antes da prensagem, de forma a elevar a condutividade do compactado como um

todo, especialmente quando o material estiver na forma de hidreto (tanque cheio).

As dimensões dos filamentos estão listadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Dimensões dos filamentos de cobre incorporados às pastilhas.

Comprimento	Diâmetro	L/D
13 mm	0,25 mm	52

De acordo com Schilling et al. [56], para uma razão de aspecto (L/D) \approx 50, o teor mínimo em volume para que se atinja o ponto de percolação¹ é de 5 % em volume. A Tabela 4.4 mostra o cálculo do teor mássico de cobre correspondente a 5% em volume.

Tabela 4.4 Cálculo dos teores necessários de filamentos de cobre para atingir a percolação

Matriz	%vol. Cu	ρ intrínseca	Porosidade	%p Cu
MgH ₂ -Com-Po	5%	1,45 g/cm ³	32,7 %	32,6 %
Mg+15MgH ₂ -Po	5%	1,69 g/cm ³	22,3%	26,5 %

Foram utilizadas como matérias primas as amostras MgH₂-Com-Po e Mg+15MgH₂-Po. A dispersão dos filamentos nos pós das matérias primas foi realizada por agitação manual em frasco de vidro, sob atmosfera de argônio. Após esta, foi realizado o procedimento de compactação, conforme descrito na seção 4.2.

As pastilhas com filamentos incorporados foram denominadas MgH₂-Com-Cu e Mg+15MgH₂-Cu.

4.7. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural, realizada através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X teve como

¹ Ponto de percolação: Teor mínimo para que um componente forme uma rede de conectividade de longo alcance, em um sistema com distribuição aleatória [56]

objetivos avaliar: Tamanhos de partículas, fases presentes, formação de óxidos ou hidróxidos e formação de estrutura nanocristalinas.

Os difratogramas de Raios X foram obtidos em um difratômetro Bruker D8 Advance, com cátodo de cobre, tempo de aquisição de 15 minutos e faixa de ângulos (2θ) de 5 a 90 graus.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos pós de Mg+MgH₂ foram obtidas em um microscópio Phillips XL30 FEG, em modo de elétrons secundários (SE), com tensão do feixe de 20 KV. Os pós foram dispersos sobre fita de carbono e suavemente comprimidos, de forma a permanecerem aderidos.

4.8. TABELA-RESUMO DE AMOSTRAS

Tabela 4.5 Sumário de amostras, composições e rotas de processamento

#	Identificação	Composição inicial	Processamento
1	MgH ₂ -Com-Po	100% MgH ₂	Como recebido
2	MgH ₂ -Com-Cp	100% MgH ₂	Prensagem uniaxial 98 MPa
3	MgH ₂ -Com-Cu	80% MgH ₂ 20% Cu (fios)	1) Dispersão 2) Prensagem uniaxial 98 MPa
4	MgH ₂ -BM-Po	100% MgH ₂	HEBM 1h 10:1
5	MgH ₂ -BM-Cp	100% MgH ₂	1) HEBM 1h 10:1 2) Prensagem uniaxial 98 MPa
6	MgH ₂ -BM-Cp-Air	100% MgH ₂	1) Idem MgH ₂ -BM-Cp (1,2) 3) Exposição ao ar: 1 mês
7	Mg-ARB-BM	100% Mg	1) ARB a 92% deformação 2) HEBM 1h 10:1
8	Mg+5MgH ₂	95% Mg 5% MgH ₂	1) Mg: ARB a 92% deformação 2) Mistura: Mg + MgH ₂ -Com-Po 3) HEBM 1h 10:1
9	Mg+10MgH ₂	90% Mg 10% MgH ₂	
10	Mg+15MgH ₂ -Po	85% Mg 15% MgH ₂	
11	Mg+20MgH ₂	80% Mg 20% MgH ₂	
12	Mg+15MgO	85% Mg 15% MgO	1) Mg: ARB a 92% deformação 2) Mistura: Mg + MgO 3) HEBM 1h 10:1
13	Mg+15MgH ₂ -Cp	85% Mg 15% MgH ₂	1) Idem Mg+15MgH ₂ -Po (1-3) 4) Prensagem uniaxial 98 MPa
14	Mg+15MgH ₂ -Cp-Air	85% Mg 15% MgH ₂	1) Idem Mg+15MgH ₂ -Cp (1-4) 5) Exposição ao ar: 1 mês
15	Mg+15MgH ₂ -Cu	68% Mg 12% MgH ₂ 20% Cu (fios)	1) Idem Mg+15MgH ₂ -Po (1-3) 4) Dispersão 5) Prensagem uniaxial 98 MPa

Obs.: Todos os percentuais em massa (%p).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. EFEITO DA ADITIVAÇÃO DO MAGNÉSIO COM TEORES CRESCENTES DE HIDRETO DE MAGNÉSIO

A Figura 5.1 mostra a curva de dessorção (VTA) para o hidreto de magnésio, como recebido e após a etapa de moagem. A temperatura de início de dessorção foi reduzida em 100°C após moagem de alta energia (Tabela 5.1) e o teor de H₂ dessorvido passou de 7,2 para 7,4 %p. Estas curvas foram tomadas como referência para as curvas do Magnésio aditivado com MgH₂, uma vez que os efeitos da moagem de alta energia sobre o MgH₂, devidos à nanoestruturação, geração de defeitos e quebra de camadas de óxidos superficiais já foram descritos na literatura [20].

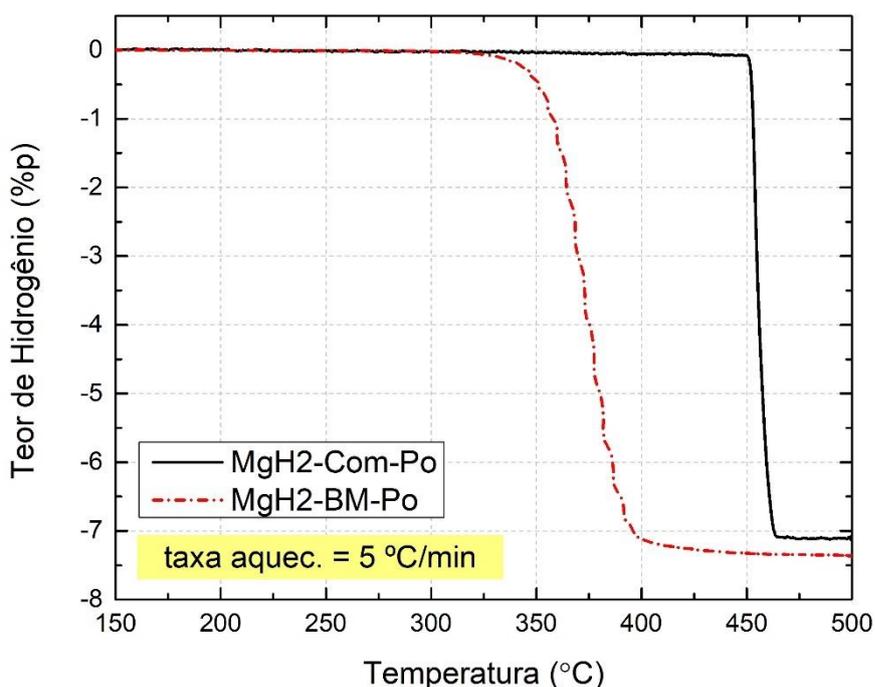


Figura 5.1 Curvas de dessorção por VTA para o MgH₂, como recebido e após moagem.

A Figura 5.2 mostra as curvas de dessorção (VTA) para os compostos de Mg processado por CR+ARB seguido de adição de MgH₂ por HEBM. As temperaturas de início de dessorção e os teores dessorvidos estão listadas na Tabela 5.1. Nesta tabela, o teor teórico de hidrogênio é dado pela multiplicação

do teor de MgH_2 adicionado pelo conteúdo estequiométrico de hidrogênio do MgH_2 (7,6 %p).

Na Tabela 5.1, observa-se que, conforme aumentamos do teor de MgH_2 adicionado, a temperatura de início da reação se reduz, sendo que para 20 %p MgH_2 ela já é igual à temperatura do início do MgH_2 puro moído.

Sendo o Mg uma fase dúctil, a energia dos impactos durante a moagem é dissipada majoritariamente através de deformação plástica. Assim, se tivermos tanto MgH_2 quanto Mg na região do impacto, é favorecida a incorporação das partículas duras à fase dúctil frente à sua cominuição por fratura frágil. Com efeito, quanto menor é o teor de partículas duras em relação à fase dúctil, menos eficiente será sua cominuição [28].

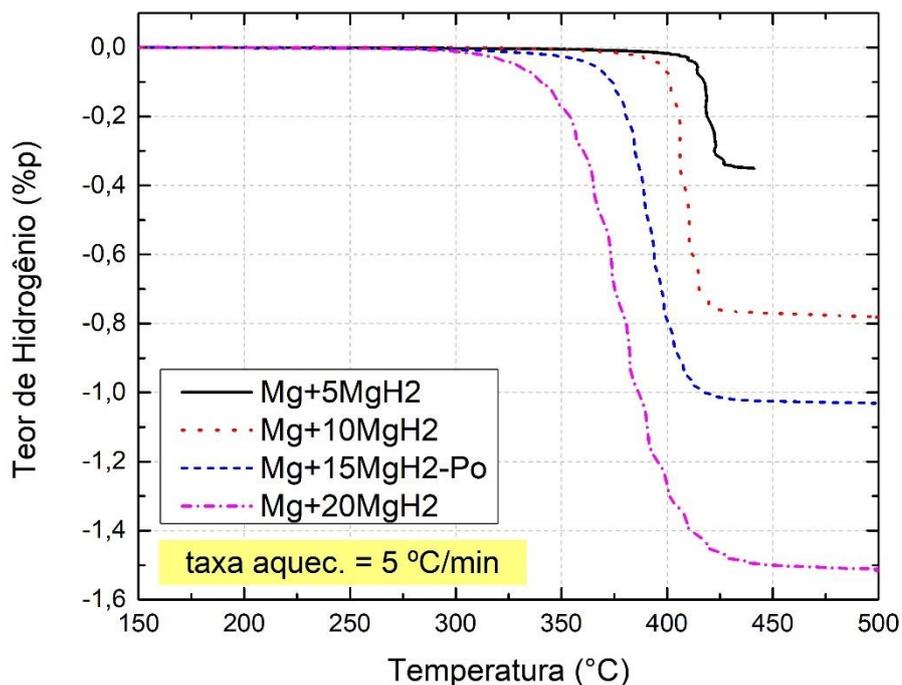


Figura 5.2 Curvas de desorção por VTA para os compostos de Mg+ MgH_2 .

Tabela 5.1 Temperaturas de início de dessorção e H dessorvido por VTA e conteúdo teórico de H para compostos de Mg+MgH₂.

Identificação	Temperatura de Início (°C)	Dessorção (%p H)	Teórico (%p H)
MgH ₂ -Com-Po	451°C	7,1 %	7,6 %
MgH ₂ -BM-Po	354 °C	7,4 %	7,6 %
Mg+5MgH ₂	412 °C	0,35 %	0,38 %
Mg+10MgH ₂	399 °C	0,8 %	0,76 %
Mg+15MgH ₂ -Po	376 °C	1,0 %	1,1 %
Mg+20MgH ₂	351 °C	1,5 %	1,5 %

A Figura 5.3 mostra as 24h iniciais de ativação para os compostos de Mg+MgH₂. A Tabela 5.2 mostra os teores correspondentes de hidrogênio absorvido após as 24h. Enquanto o Mg sem aditivos absorveu menos que 1%p em hidrogênio neste período, as composições contendo MgH₂ como aditivo absorveram 4% ou mais. Para 10% MgH₂ e acima, as cinéticas de ativação foram bastante mais rápidas, alcançando 3%p H após as primeiras 3 horas.

Além disto, as composições com adição de MgH₂ iniciam a absorção imediatamente com suas respectivas taxas máximas, evidenciando o efeito nucleante deste aditivo.

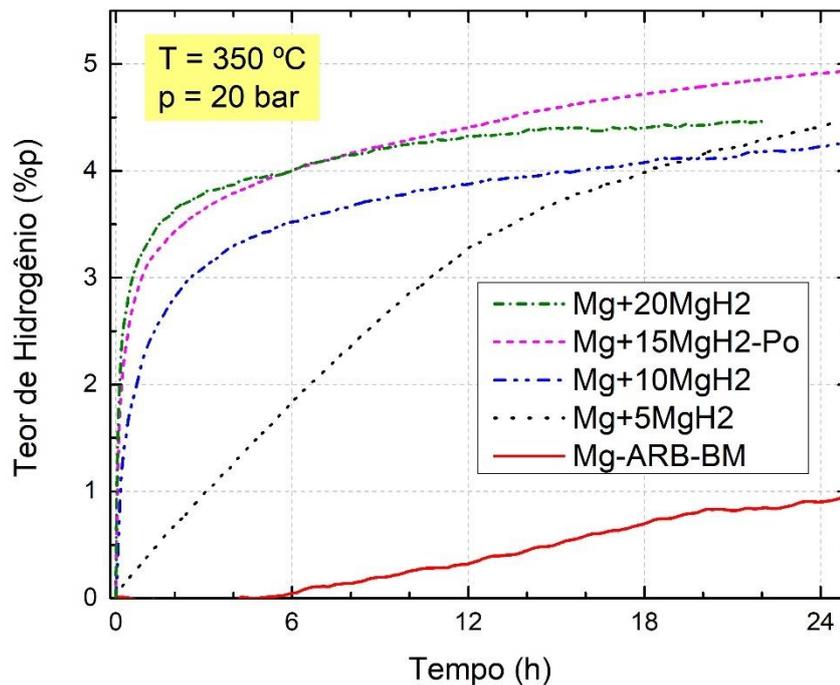


Figura 5.3 Cinéticas de ativação para compostos de Mg+MgH₂

Tabela 5.2 Hidrogênio absorvido após 24h de ativação para compostos de Mg+MgH₂.

Identificação	Absorção após 24h (%p H)
Mg-CR-BM	0,9 %
Mg+5MgH ₂	4,4 %
Mg+10MgH ₂	4,2 %
Mg+15MgH ₂ -Po	4,9 %
Mg+20MgH ₂	4,5%

A Figura 5.4 detalha a primeira hora das curvas de ativação da Figura 5.3. A Figura 5.5 mostra a fração do hidreto adicionado reagida correspondente (Índice A) (seção 4.3).

No primeiro gráfico, observamos que, para 10% MgH₂ e acima, o conteúdo de hidrogênio absorvido em um dado momento é proporcional à quantidade inicial de MgH₂ adicionado. Tem-se também uma aparente mudança de inflexão em $t=0,2$ h. No segundo gráfico, vemos que $A(t)$ é praticamente idêntico para as 0,2h iniciais.

Isto evidencia que, nos minutos iniciais, a absorção de hidrogênio ocorre a partir dos núcleos de Mg formados pela decomposição do MgH_2 durante a pré-dessorção. Porém, mesmo nestes estágios iniciais, a reação se propaga para o Mg base, uma vez que se apenas o Mg formado a partir do MgH_2 absorvesse hidrogênio, o valor máximo de A seria 1. As composições de 10, 15 e 20% MgH_2 ultrapassam $A=1$ após $t=6$ minutos.

Para 5% MgH_2 , a quantidade de hidreto adicionado não foi suficiente para ativar de forma efetiva este mecanismo. Esta composição só atinge $A=1$ após 1h de ativação.

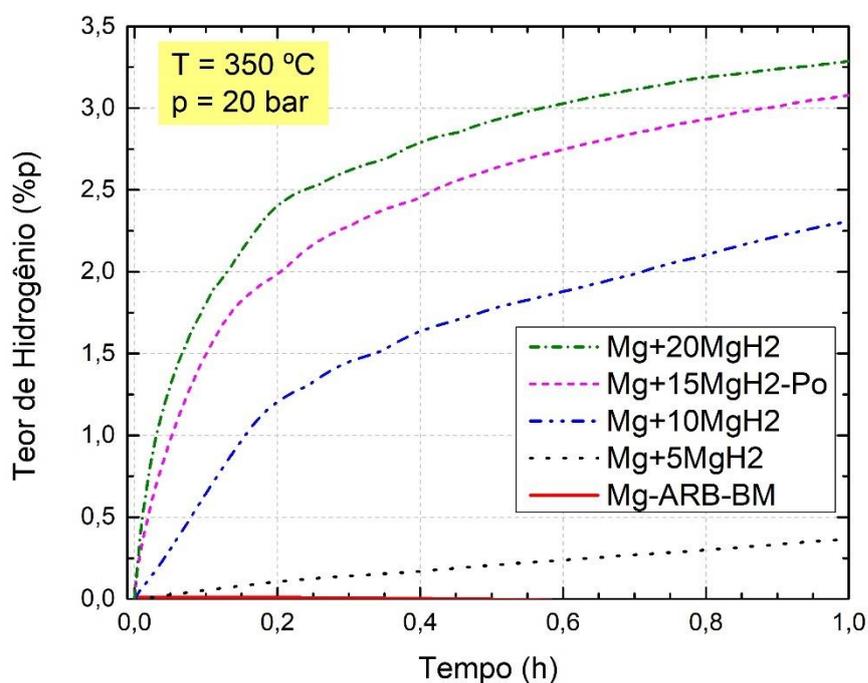


Figura 5.4 Primeira hora da ativação para compostos de Mg+MgH₂.

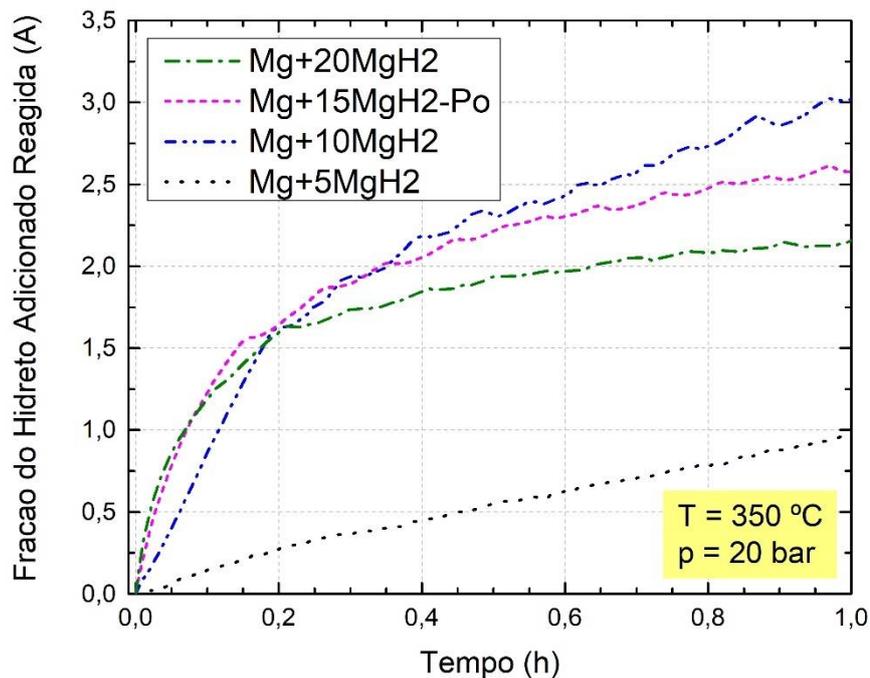


Figura 5.5 Fração do hidreto adicionado reagida (A) durante a primeira hora de ativação.

Comparando com resultados da literatura, Jain et al. [31] obtiveram cinética de ativação rápida mesmo com 5 %p MgH₂, utilizando as mesmas matérias primas e os mesmo processamento, porém com tempo de moagem de apenas 30 minutos (Figura 3.43). Já Floriano et al. [89] obtiveram cinética de ativação rápida sem o uso de aditivos. Porém a laminação foi realizada em atmosfera inerte, e o poder de moagem utilizado foi de 40:1 (Figura 3.42). Assim, cabe uma investigação futura do efeito do uso de diferentes parâmetros de moagem na cinética de ativação.

A Figura 5.6 mostra as curvas de ativação para as amostras Mg-ARB-BM, Mg+15MgH₂-Po e Mg+15MgO.

A presença de fases frágeis durante a moagem por HEBM de fases dúcteis leva a uma cominuição mais efetiva destas, por funcionarem como Agentes de Controle de Processo (PCAs). Sendo o MgH₂ uma fase frágil, parte da melhoria da cinética após HEBM com MgH₂ é devida a este efeito.

O óxido de magnésio é uma fase frágil, porém quimicamente inerte. Desta forma, a moagem do Mg com adição de 15% de MgO pode ser usada

para estimar quanto da melhoria de cinética observada na moagem de Mg + MgH₂ pode ser atribuída a este aditivo atuando como um PCA.

A cinética de ativação do Mg + 15% MgO foi consideravelmente mais rápida que para o Mg puro. As imagens de MEV (Figura 5.7) evidenciam que a moagem com MgO foi mais efetiva que a do Mg puro, resultando em partículas menores e mais arredondadas, similares às obtidas na moagem do Mg + MgH₂.

Porém, a cinética do Mg + MgH₂ foi bastante superior à do Mg + MgO, evidenciando o efeito catalítico ativo do aditivo MgH₂ durante a ativação. Assim, a cinética de ativação mais rápida do Mg + MgH₂ não é devida somente a uma moagem mais refinada devida ao efeito PCA. Além disto, a amostra Mg+15MgH₂-Po inicia a absorção imediatamente à taxa máxima, enquanto Mg+15MgO leva por volta de 1h para atingir a taxa máxima de reação. Isto ocorre devido ao MgH₂ adicionado prover sítios de nucleação. Já na amostra Mg+15MgO, a taxa de reação aumenta conforme novos núcleos surgem.

A diferença na capacidade final pode ser atribuída ao fato do MgO, sendo um componente inerte incorporado ao material armazenador, reduzir a fração ativa deste. Já no caso do MgH₂ o aditivo se converte em Mg, contribuindo com a capacidade de armazenamento.

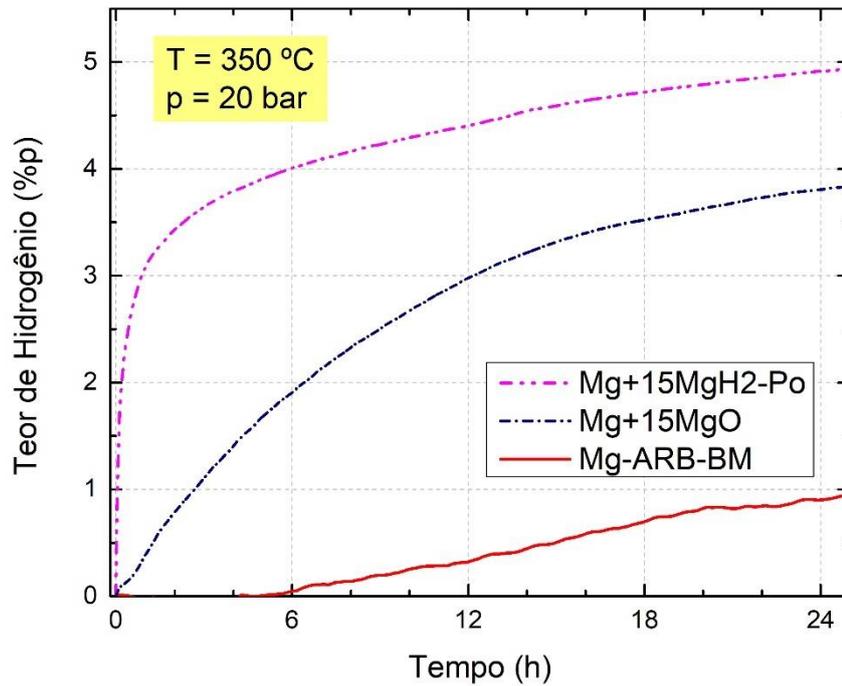


Figura 5.6 Cinéticas de ativação para o Mg-ARB-BM, Mg+15MgH₂-Po e Mg+15MgO.

A Figura 5.7 traz imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras em pó de Mg, Mg+MgH₂ e Mg+MgO. Observa-se que, conforme se aumenta o teor de aditivo, a morfologia passa de plaquetas planas para um formato arredondado, e o tamanho médio de partícula diminui. Isto é esperado conforme a fase frágil adicionada atua como Agente de Controle de Processo [28]. Tanto o MgH₂ quanto o MgO promovem este efeito.

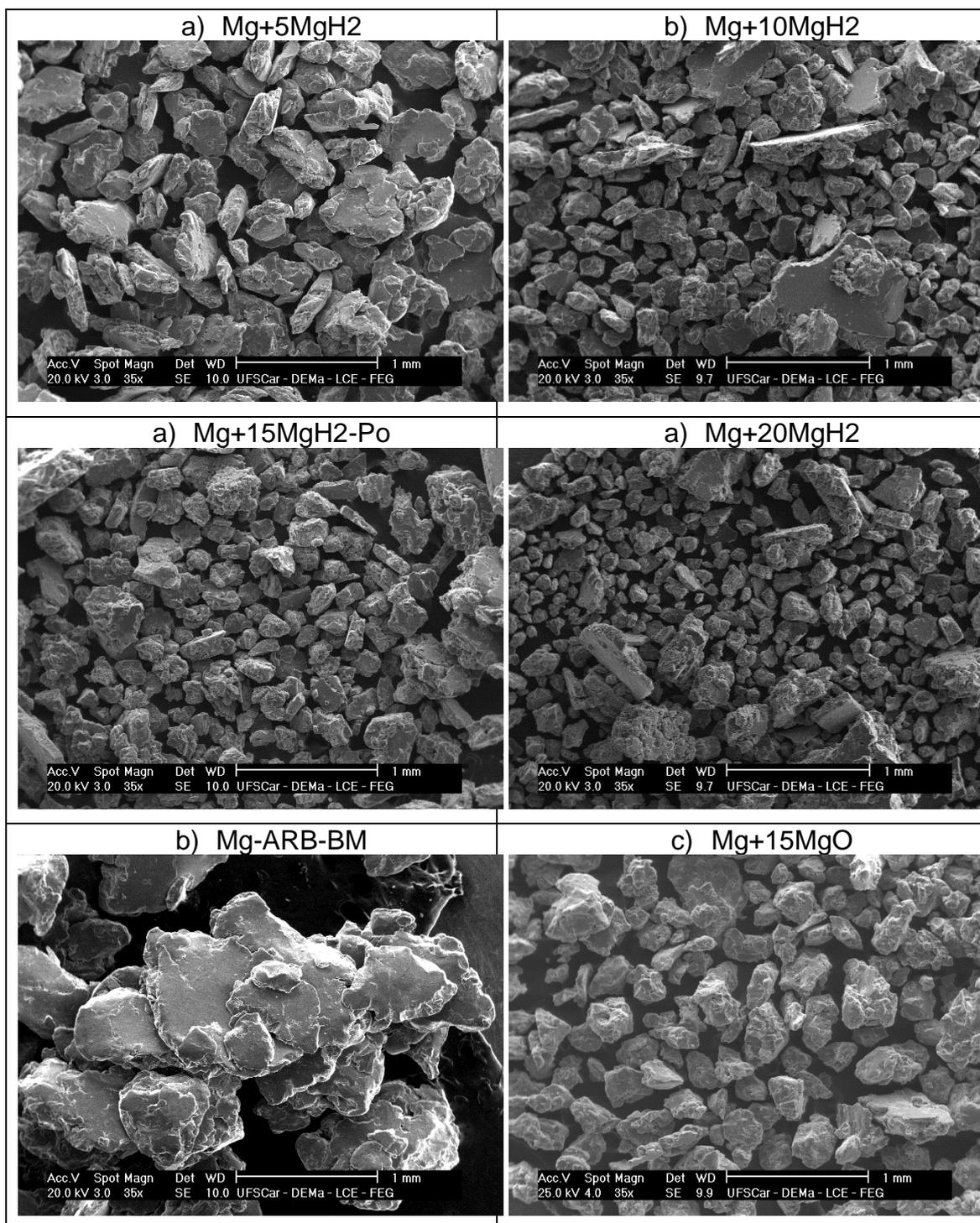


Figura 5.7 Imagens de MEV dos pós de Mg-ARB-BM, Mg+MgH₂ e Mg+MgO.

A Figura 5.8 mostra os padrões de difração de Raios X para o Mg-ARB-BM, Mg+20MgH₂ e Mg+15MgO.

Para o Mg puro, observamos textura do tipo (002), que não foi observada nas composições contendo aditivos. Isto se deve à menor

efetividade da moagem em quebrar a morfologia de placas resultante da HEBM, além da orientação destas preferencialmente de forma paralela ao porta-amostras durante a preparação para a DRX.

Dentro da sensibilidade da técnica, não foram observadas fases de impurezas, nem a formação da fase γ -MgH₂, que é uma fase de alta pressão frequentemente formada durante a moagem de alta energia do hidreto puro [23], evidenciando a menor energia de impacto sofrida pelas partículas de MgH₂, devido ao amortecimento provido pelas partículas de Mg.

Também não foram observados sinais de alargamento dos picos, que seriam um indicativo da redução dos tamanhos de cristalito à escala nanométrica [96].

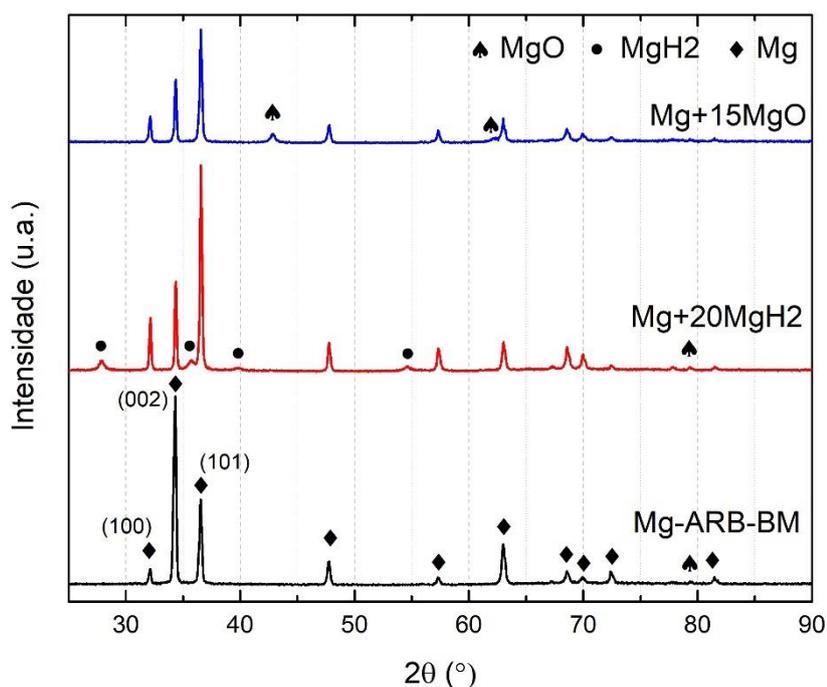


Figura 5.8 Difratomogramas das amostras Mg-CR-ARB, Mg+20MgH₂ e Mg+15MgO, como moídas.

5.2. RESISTÊNCIA AO AR DE PASTILHAS DE MAGNÉSIO ADICIONADAS DE MgH₂

A Tabela 5.3 traz as porosidades estimadas para as pastilhas de MgH₂ moído e de Mg + 15% MgH₂, conforme a Seção 4.3.

A porosidade da pastilha de Mg + MgH₂ foi menor, devido à capacidade das partículas de Mg metálico de se deformarem plasticamente, conformando-se mais efetivamente sob a tensão aplicada. Qualitativamente, as pastilhas de Mg+MgH₂ apresentaram também maior coesão mecânica, com menor friabilidade

Tabela 5.3 Porosidade estimada para as pastilhas de MgH₂ moído e Mg + 15% MgH₂.

Identificação	Massa (g)	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Densidade aparente	Porosidade
Mg+15MgH ₂ -Cp	4,018	22,81	7,50	1,31 g/cm ³	22,3%
MgH ₂ -BM-Cp	3,064	22,81	7,68	0,98 g/cm ³	32,7%

A Figura 5.9 apresenta as fotos das pastilhas, como prensadas e após 1 mês de exposição ao ar. A pastilha de MgH₂ comercial não mudou de aspecto. A pastilha de MgH₂ moído mudou de coloração, de cinza escuro para um tom mais claro de cinza, apresentando também um inchaço considerável, com sua altura aumentando de 7,68 para 8,82 mm (+ 15%). A pastilha de Mg + MgH₂ apresentou mudança de coloração, de cinza metálico para um tom mais escuro e opaco. Porém suas dimensões não se alteraram.



Figura 5.9 Pastilhas como prensadas e após 1 mês de exposição ao ar. **a)** MgH₂-Com-Cp **b)** MgH₂-BM-Cp **c)** Mg+15MgH₂-Cp

A Figura 5.10 apresenta as curvas de ativação para as duas pastilhas de Mg + 15% MgH₂, uma após 1 mês de exposição ao ar e outra mantida sob argônio pelo mesmo período. A Figura 5.11 detalha as primeiras 2 horas destas curvas.

Inicialmente, o material exposto ao ar apresentou cinética de ativação um pouco mais lenta. Porém, após a primeira meia hora de absorção, ela começa a se recuperar, e após 2 horas ambos os materiais apresentam a mesma absorção de hidrogênio e cinéticas similares daí em diante. As capacidades finais também foram as mesmas, dentro do erro experimental ($\pm 0,1$ %p).

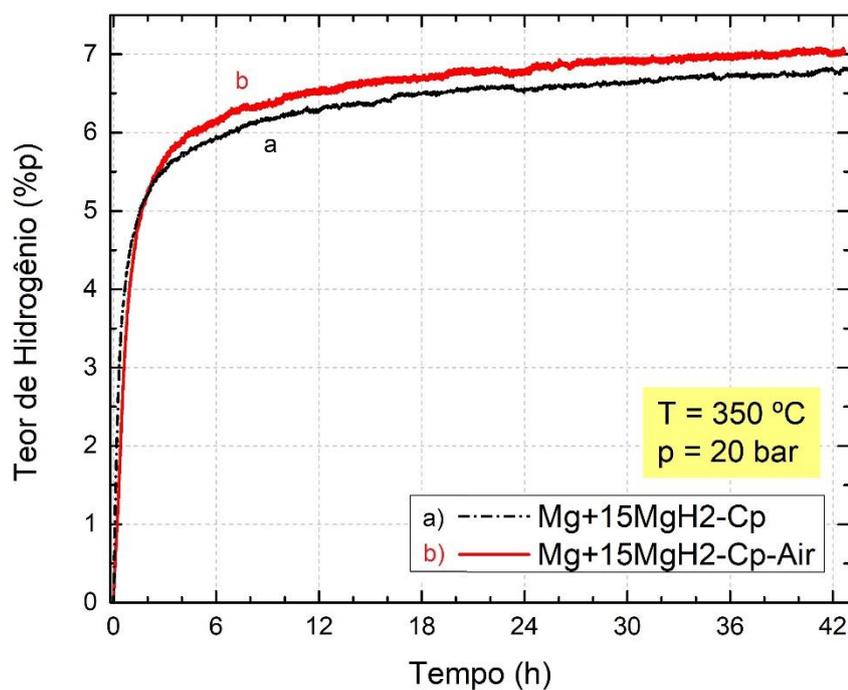


Figura 5.10 Ativação das pastilhas de Mg + 15% MgH₂. **a)** mantida sob argônio. **b)** 1 mês exposta ao ar.

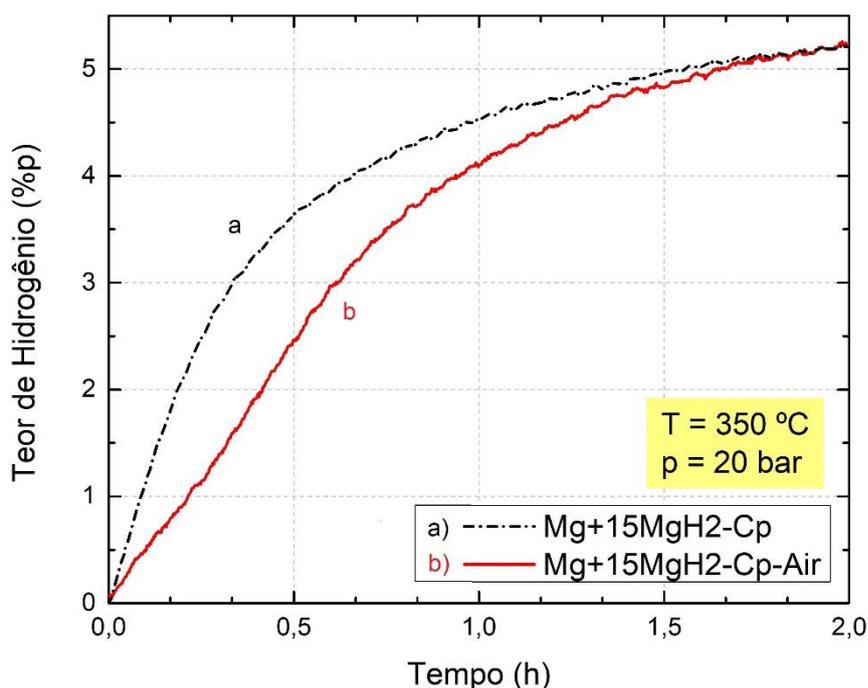


Figura 5.11 Primeiras 2 horas da ativação das pastilhas de Mg + 15% MgH₂. **a)** mantida sob argônio. **b)** 1 mês exposta ao ar.

A Figura 5.12 traz a dessorção para as pastilhas de 100% MgH₂, uma exposta ao ar por 1 mês e outra mantida sob argônio pelo mesmo período. A Tabela 5.4 traz as respectivas variações de massa antes e após a dessorção.

Enquanto a pastilha mantida sob argônio desorve 7 %p H dentro de 1 hora, a exposta ao ar leva 5 horas para desorver 1 %p H. A variação de massa da pastilha mantida sob argônio é coerente com a medida volumétrica. Já a pastilha exposta sofreu uma perda de massa da ordem de 30%, indicando a liberação de outros produtos de decomposição. Outro indicativo é a diferença significativa entre as massas iniciais, tendo volumes semelhantes.

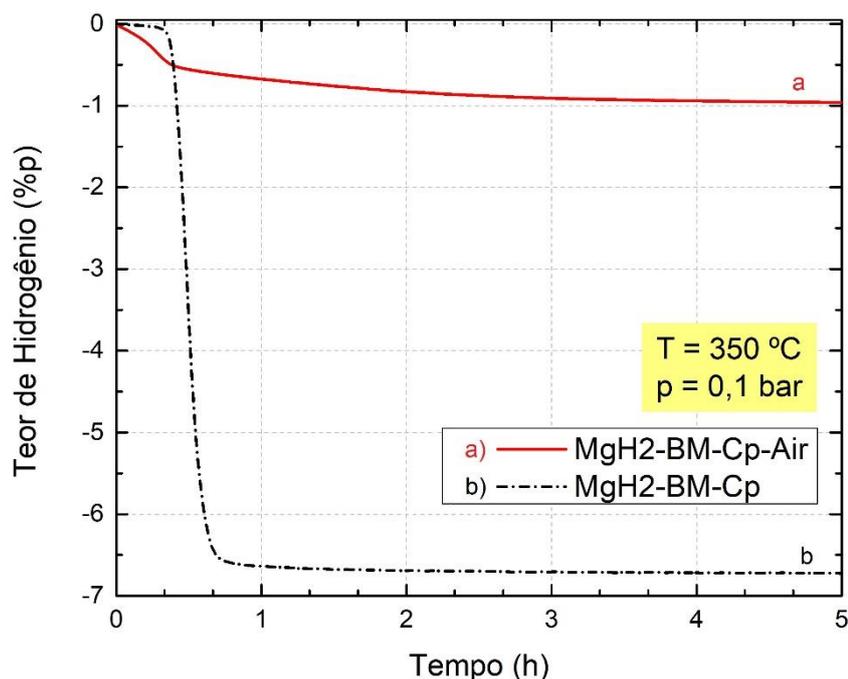


Figura 5.12 Dessorção das pastilhas de MgH_2 moído. **a)** exposta ao ar por 1 mês. **b)** mantida sob argônio.

Tabela 5.4 Massas antes e após a dessorção para os fragmentos ensaiados das pastilhas de MgH_2

Identificação	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Varição
MgH ₂ -BM-Cp-Air	654,5	434,7	- 33%
MgH ₂ -BM-Cp	353,4	328,9	- 6,9 %

Os difratogramas de raios X para a pastilha de MgH_2 -BM-Cp (mantidas sob argônio), antes e após a dessorção, são mostrados na Figura 5.13. A pastilha inicialmente era composta de MgH_2 e algum Mg metálico residual. Após a dessorção, todo o MgH_2 foi convertido em Mg metálico.

Os traços de $Mg(OH)_2$ detectados provavelmente formaram-se durante a preparação e análise de DRX, que é conduzida ao ar, uma vez que qualquer hidróxido presente antes da dessorção teria se convertido em MgO na temperatura de ensaio [97].

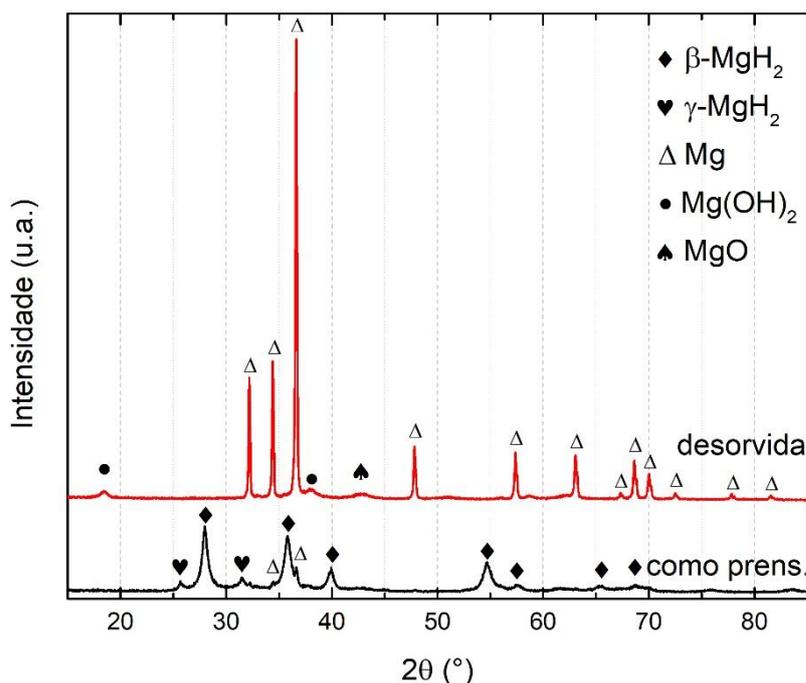


Figura 5.13 Difratogramas de raios X para a amostra MgH₂-BM-Cp, antes e após dessorção.

Os difratogramas de raios X da amostra MgH₂-BM-CP-Air, antes e após dessorção são mostrados na Figura 5.14. A maior parte do MgH₂ degradou a Mg(OH)₂ com a exposição ao ar, decompondo-se em MgO quando submetido a aquecimento. Traços de MgH₂ não reagido foram detectados, mesmo após a exposição a temperaturas favoráveis à dessorção. Enquanto o MgH₂ moído inicia sua dessorção a 350 °C, o MgH₂ comercial não dessorve abaixo de 450 °C (Figura 5.1). Situação semelhante deve ter ocorrido no MgH₂ residual, com um filme passivante se formando na superfície das partículas de hidreto, evitando sua decomposição [20].

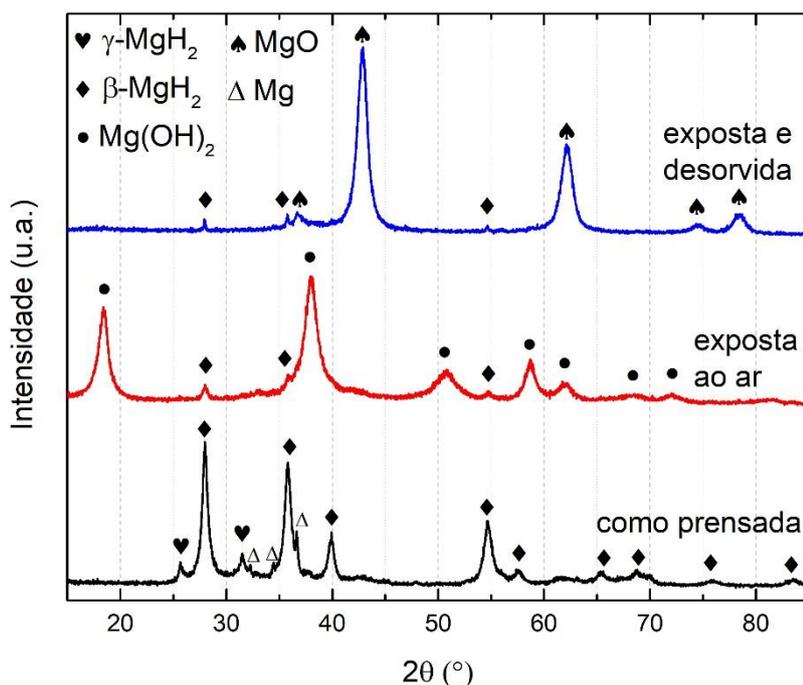


Figura 5.14 Difratomogramas de raios X para a amostra MgH₂-Bm-Cp-Air, antes e após dessorção.

Como complemento, na Figura 4.1 é possível ver a mudança de coloração das pastilhas como prensada, dessorvida após exposição ao ar e dessorvida após ser mantida sob argônio. A pastilha original tem coloração cinza escuro. A pastilha exposta ao ar tornou-se totalmente branca após a dessorção. A pastilha mantida sob argônio apresentou coloração cinza claro após a dessorção.

A partir das curvas apresentadas, é possível afirmar que compactados de Mg adicionados de MgH₂ possuem resistência ao ar bastante superior a compactados de MgH₂ puro, conservando cinética de ativação rápida. Isto abre a possibilidade de dispensar o uso de atmosfera controlada para o armazenamento deste material e a montagem de tanques que usem estes como material de partida.

5.3. INCREMENTO DA ABSORÇÃO APÓS COMPACTAÇÃO

A Figura 5.15 mostra as curvas de ativação para as amostras Mg+15MgH₂-Po e Mg+15MgH₂-Cp, sendo esta última o mesmo material da

primeira, seguida de prensagem uniaxial. A Figura 5.16 detalha a primeira hora da ativação.

A cinética é inicialmente um pouco mais rápida para o material em pó. Porém, após 10 minutos, o material compactado absorve mais hidrogênio que o pó solto. Após 42h, as capacidades atingidas são de 5,3 e 6,8 %p H, respectivamente.

Como a matéria prima da pastilha é o próprio pó, não está claro o motivo da compactação levar a um aumento da capacidade gravimétrica do material.

Chaise et al. (2009) mediram a cinética de MgH_2 obtido por HEBM, como moído e após compactação a 100 MPa, não encontrando diferenças significativas entre ambos (Figura 5.17) [53].

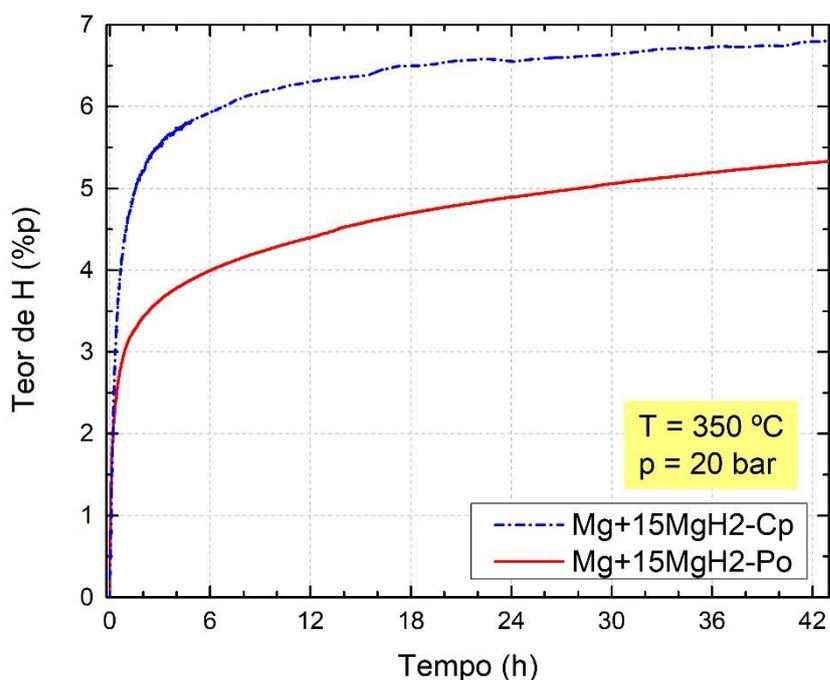


Figura 5.15 Cinética de ativação do $Mg+15\% MgH_2$, antes e após prensagem uniaxial.

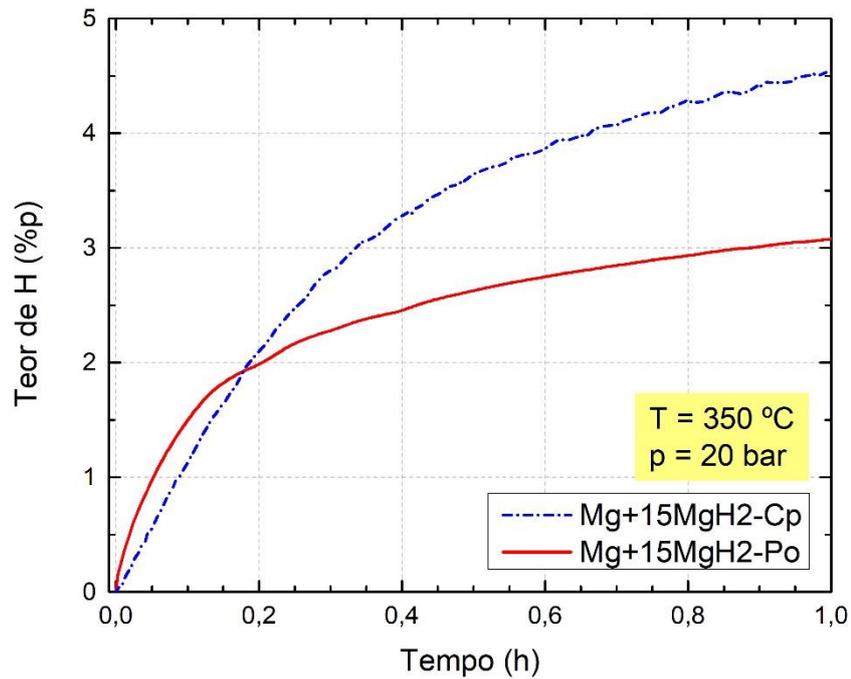


Figura 5.16 Primeira hora da ativação do Mg + 15% MgH₂, antes e após prensagem uniaxial.

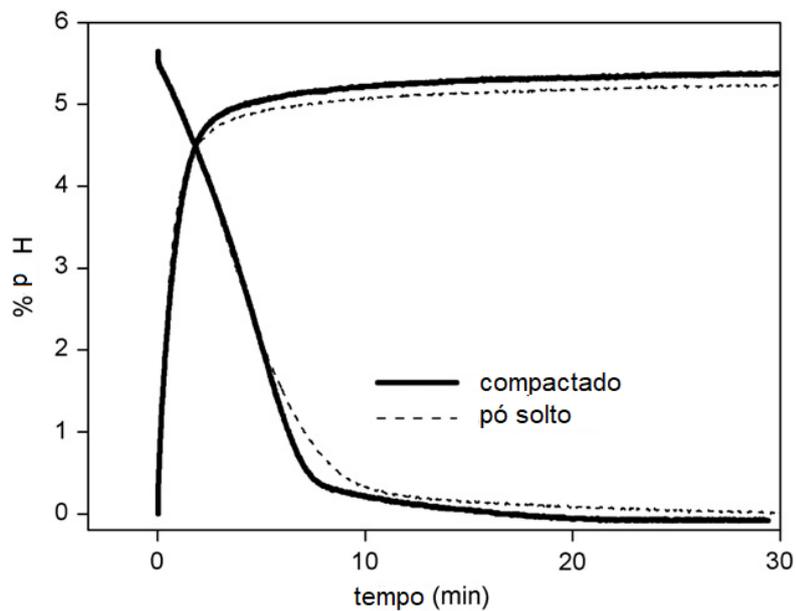


Figura 5.17 Cinética do MgH₂ obtido por HEBM, antes e após compactação na forma de disco a 100 MPa [53].

5.4. CICLAGEM

Os ensaios de ciclagem foram obtidos para a amostra Mg+15MgH₂-Po, conforme descrito na seção 4.5.

A Figura 5.18 mostra as curvas de cinética de absorção para o 1º (ativação), 2º, 7º e 13º ciclos. A Figura 5.19 detalha a primeira hora destas curvas.

Para a primeira absorção (ativação), a cinética foi um pouco mais lenta no início que para os ciclos subsequentes, que apresentaram cinéticas similares. A quantidade de hidrogênio absorvido, no entanto, diminuiu entre o primeiro e o segundo ciclos, tendendo a estabilizar-se nos ciclos seguintes (Figura 5.18).

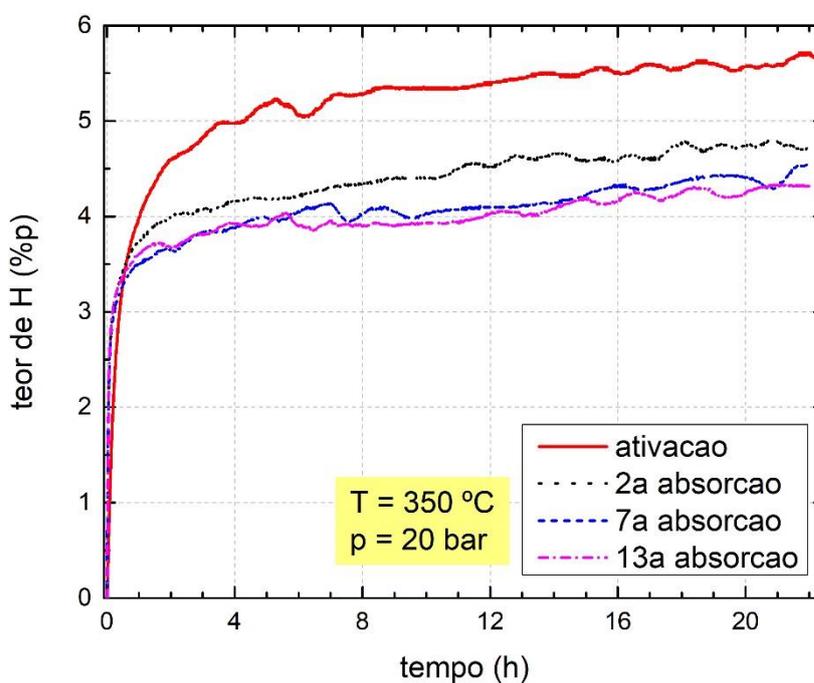


Figura 5.18 Evolução da cinética de absorção ao longo da ciclagem. Amostra: Mg+15MgH₂-Po.

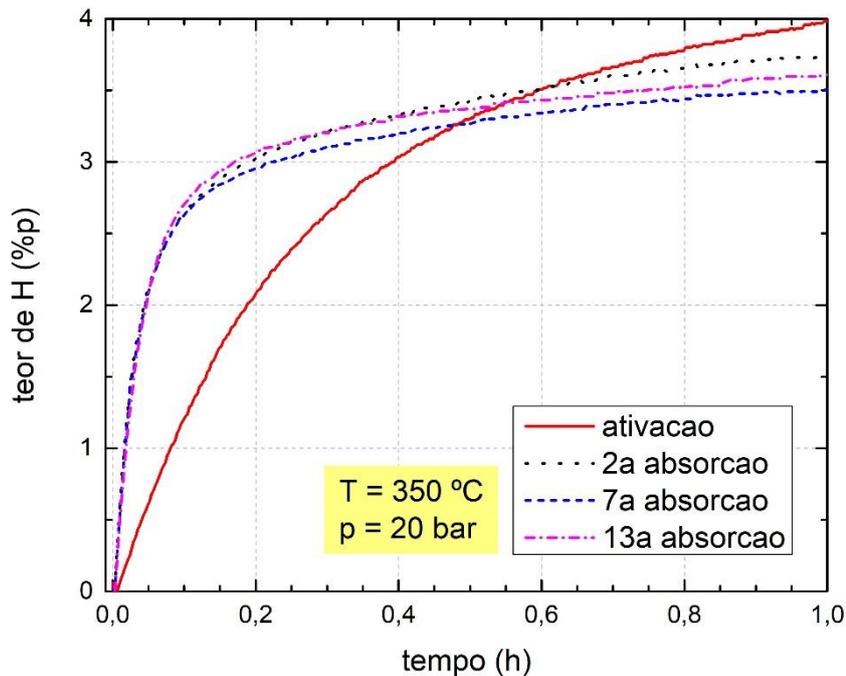


Figura 5.19 Primeira hora da absorção ao longo da ciclagem. Amostra: Mg+15MgH₂-Po.

A diferença na quantidade de H absorvida entre o 1º e 2º ciclos pode ser explicada pelo modelo *Shell model*, descrito na seção 3.2.1. A rápida absorção inicial de hidrogênio leva à formação de uma camada hidretada na superfície das partículas de Mg, funcionando como barreira de difusão e reduzindo a velocidade de absorção de hidrogênio pelo material. Para os ciclos subsequentes, a explicação mais provável são processos de recuperação, reduzindo a densidade de defeitos, e de crescimento e coalescimento, aumentando o tamanho médio de grão e reduzindo a densidade de contornos.

A Figura 5.20 mostra as cinéticas de dessorção para o 1º, 2º, 7º e 13º ciclos. As cinéticas foram similares, com período de incubação de 5 a 9 minutos e fim de reação entre 30 e 40 minutos. As quantidades dessorvidas foram coerentes com aquelas medidas em absorção (Figura 5.18).

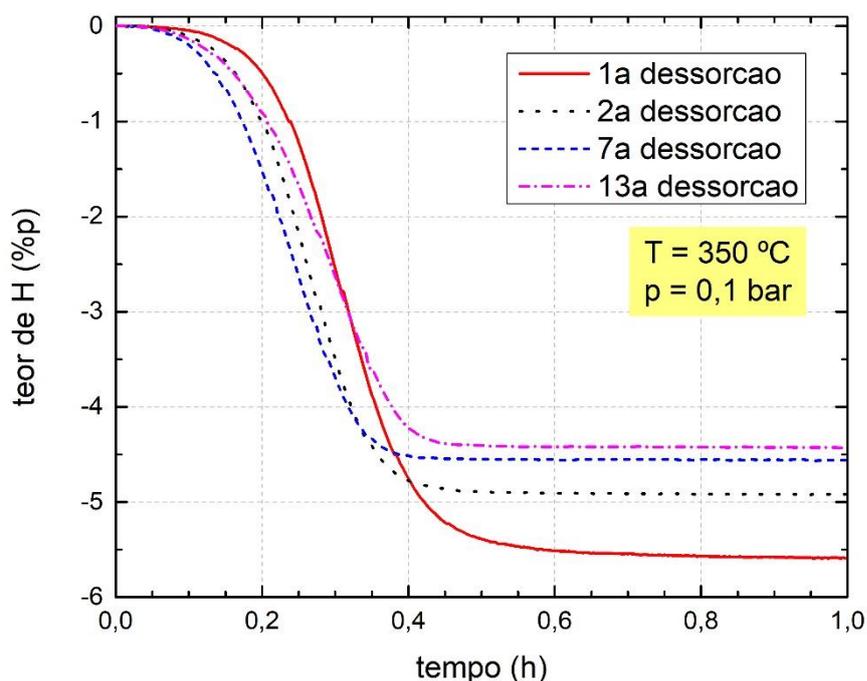


Figura 5.20 Evolução da cinética de dessorção ao longo da ciclagem. Amostra: Mg+15MgH₂-Po

A Figura 5.21 traz a quantidade de hidrogênio absorvida ao final do tempo estipulado em função do número de ciclos, medidos tanto na absorção quanto na dessorção.

Foi observada uma redução de 0,8 %p H, entre o 1º e o 2º ciclos. Para os ciclos subsequentes, a capacidade seguiu reduzindo, porém em ritmo mais lento, com tendência à estabilização. A reta de ajuste aos 5 últimos pontos da dessorção possui coeficiente angular 0,005.

A menor absorção pode não ser devida a uma redução de capacidade do material, mas à cinética mais lenta aliada ao tempo limitado de ensaio. Todas as amostras ainda possuíam taxa de absorção maior que 0 em $t=22h$. Ainda, a quantidade de H dessorvida sempre coincidiu com a absorção, dentro do erro experimental de $\pm 0,1$ %p.

De Rango et al. (2016) [26] realizaram mais de 600 ciclos em MgH₂, observando redução de capacidade entre o 2º e o 15º ciclos, seguido de uma recuperação gradual até o ciclo de número 80 (Figura 3.18).

Não foi possível prosseguir com a ciclagem, devido à disponibilidade limitada do equipamento.

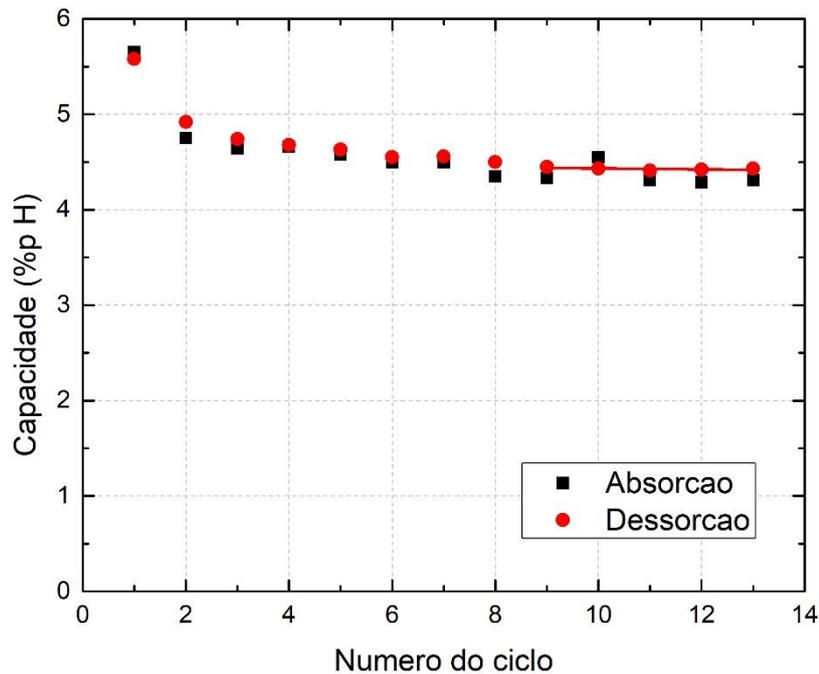


Figura 5.21 Evolução das capacidades de armazenamento ao longo da ciclagem. Amostra: Mg+15MgH₂-Po

5.5. CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A Figura 5.22 apresenta as condutividades térmicas para as amostras MgH₂-Com-Po, MgH₂-BM-Po e Mg+15MgH₂-Po. Durante as medidas, tomou-se o cuidado de não imprimir qualquer compactação.

A condutividade do pó de Mg + MgH₂ foi 40% superior à do de MgH₂. Esta diferença é devida, além da maior condutividade intrínseca do Mg frente ao MgH₂, à diferença do tamanho de partícula, uma vez que, para um mesmo material particulado, a condutividade cresce linearmente com o tamanho de partícula [98].

No entanto, os valores absolutos ainda são 3 ordens de grandeza inferiores à condutividade do Mg metálico puro monolítico (160 W/m.K) [99].

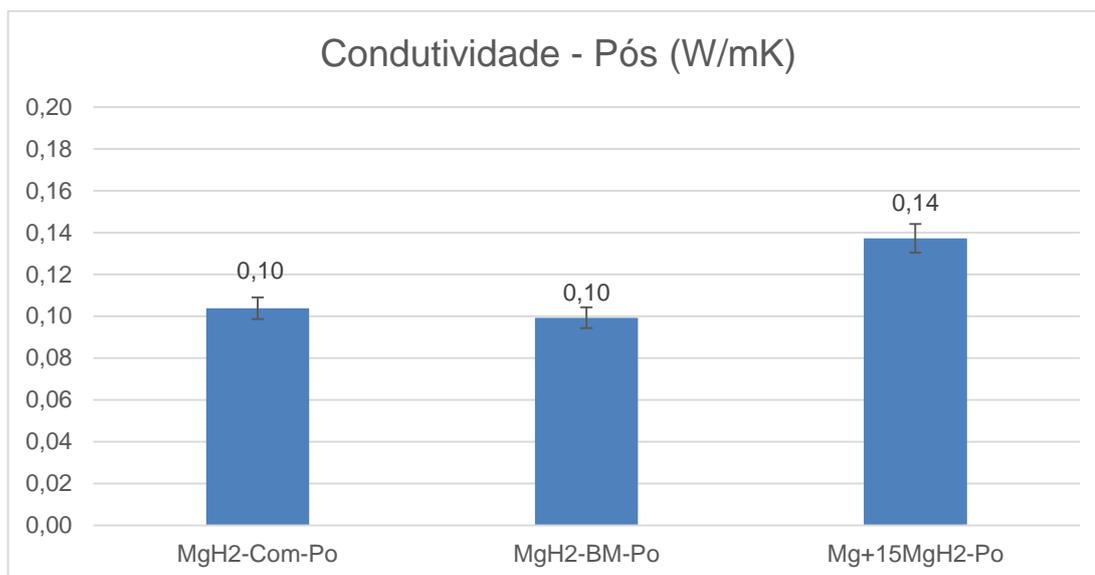


Figura 5.22 Condutividade térmica dos pós de MgH_2 e $\text{Mg} + 15\% \text{MgH}_2$.

A Figura 5.23 mostra a condutividade do MgH_2 comercial após compactação na forma de pastilha a uma pressão de 2 t/cm^2 . A condutividade aumenta 15 vezes, passando de 0,1 a 1,5 W/m.K . Este valor é coerente com outras medidas da literatura [34]. Ainda assim, está 2 ordens de grandeza abaixo do Mg metálico monolítico [99].

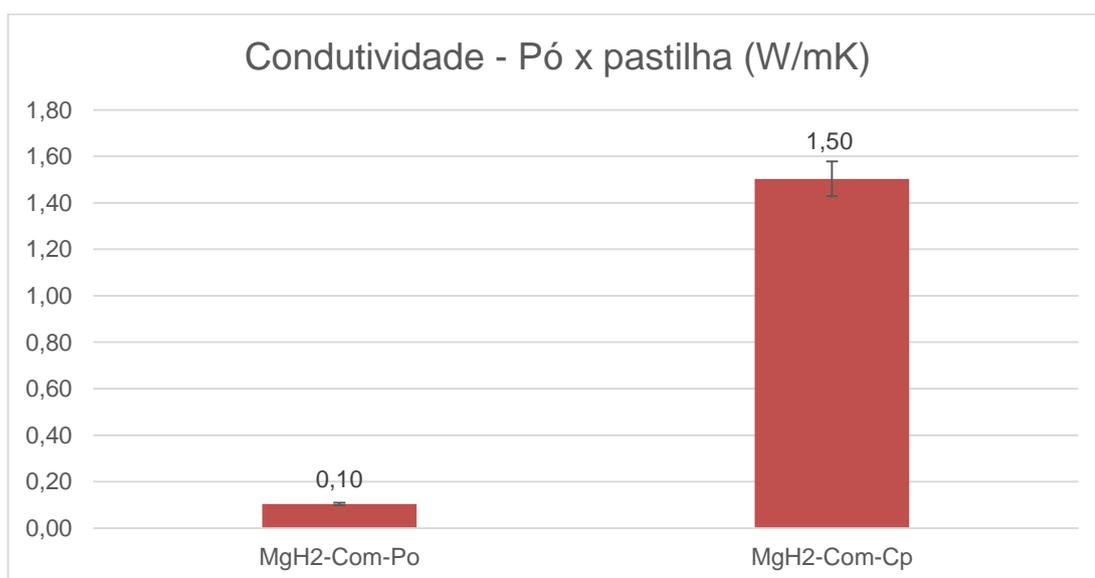


Figura 5.23 Condutividades térmicas: pastilha x pó de MgH_2 comercial.

A Figura 5.24 compara as condutividades de uma pastilha de MgH_2 e de uma pastilha de $Mg + 15\% MgH_2$. Apesar de prensadas sob as mesmas condições, suas porosidades foram estimadas em 33% e 23%, respectivamente (Tabela 5.3).

A condutividade da pastilha de $Mg + MgH_2$ é 15 vezes maior que a da pastilha de MgH_2 . Porém, ainda é 6 vezes menor que a do Mg metálico monolítico. No entanto, durante a operação em um dispositivo de armazenamento, esta condutividade deve se reduzir ao longo da absorção, à medida que o Mg metálico é transformado em MgH_2 .

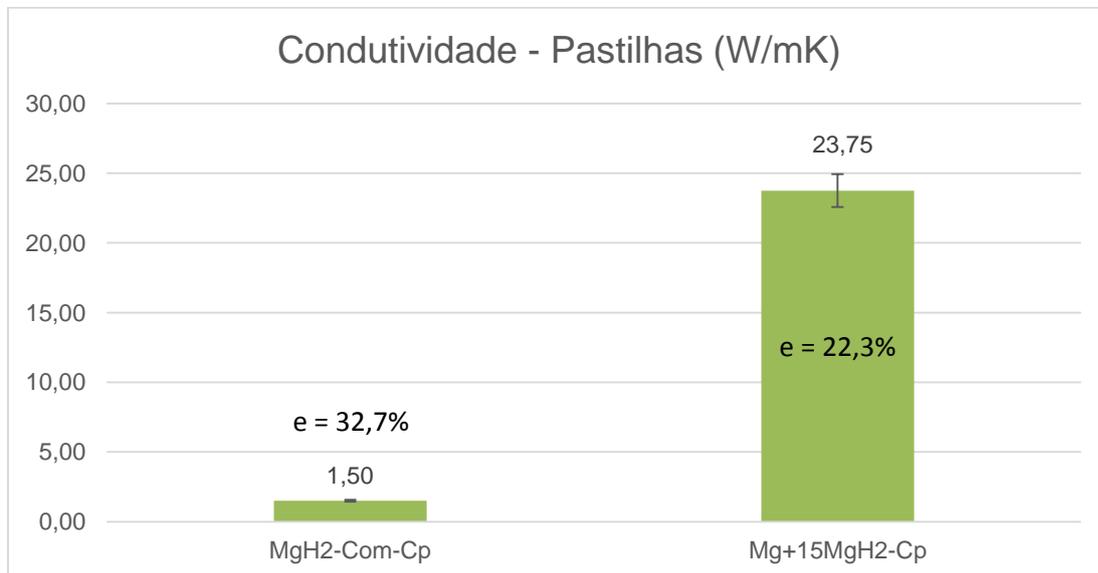


Figura 5.24 Condutividades térmicas: pastilhas MgH_2 x $Mg + 15\% MgH_2$.

Com o intuito de obter um compactado com condutividade térmica melhorada, elaboraram-se pastilhas com incorporação de filamentos de cobre, conforme a seção 4.6. A Figura 5.25 compara as condutividades térmicas das pastilhas de MgH_2 e $Mg + 15\% MgH_2$, sem cobre e com 20 %p de filamentos de cobre.

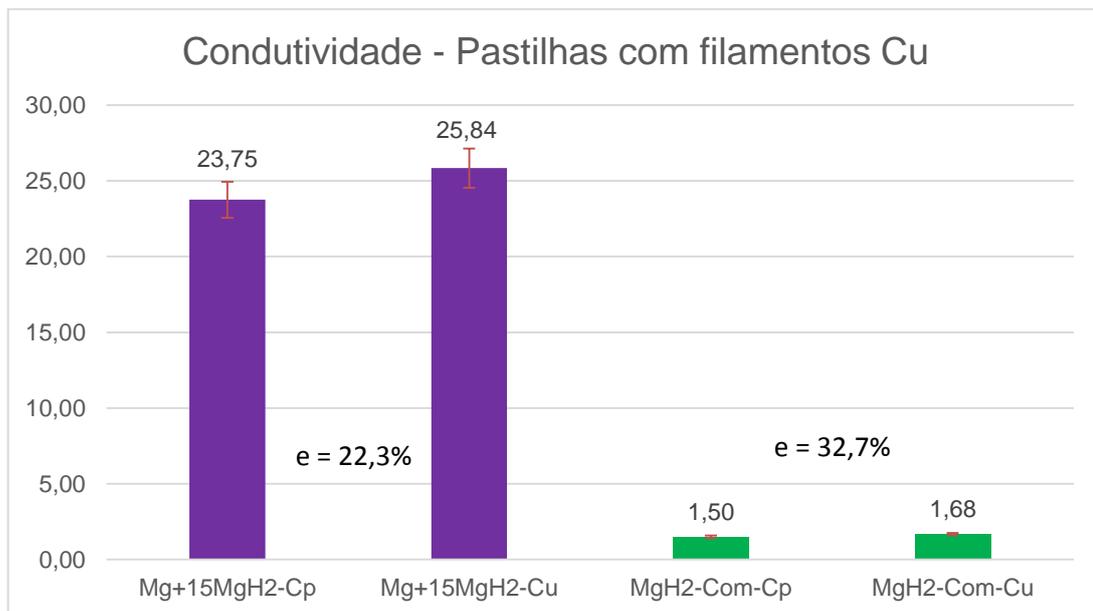


Figura 5.25 Condutividade térmica das pastilhas após adição de filamentos de cobre.

O aumento da condutividade térmica em ambas as amostras, Mg+15MgH2-Cp e MgH2-Com-Cp, foi relativamente pequeno após a adição de cobre. No entanto, devemos considerar a limitação metodológica, conforme discutido.

Durante o processo de inserção do material armazenador junto aos filamentos de cobre na matriz de compactação, os filamentos provavelmente ficara distribuídos em direções aleatórias. No entanto, a base da matriz é uma barreira física, o que fez com que a área de filamentos de cobre em contato com a base fosse bastante menor que a área de filamentos de cobre exposta em uma seção transversal a meia altura. Este efeito é mostrado esquematicamente na Figura 5.26.

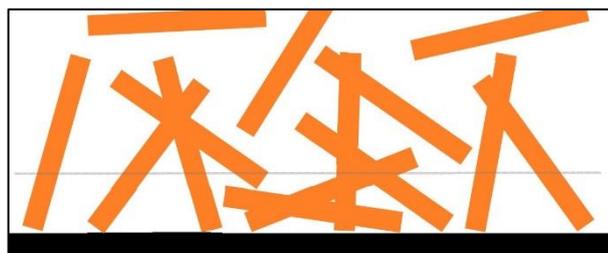


Figura 5.26 Área transversal exposta dos filamentos de cobre, na base da pastilha e a meia altura.

Como a condutividade térmica é medida a partir de um pulso transiente de calor, a condutividade medida para a base da pastilha será significativamente menor que aquela medida a uma seção transversal a meia-altura.

A avaliação correta da condutividade com a incorporação dos filamentos de cobre, bem como da sua evolução com a hidrogenação, é fundamental para o projeto de tanques baseados em compactados de $Mg+MgH_2$. Desta forma, deixamos esta tarefa como sugestão para trabalhos futuros

A resistência à exposição ao ar, aliada à manutenção da ativação rápida e à preservação da capacidade de armazenamento, abre a possibilidade da utilização de compactados de $Mg + MgH_2$ como material de partida na montagem de tanques armazenadores de H_2 baseados em Mg , sem a necessidade de atmosfera controlada. Desta forma, uma redução significativa da complexidade de processamento é esperada, com reflexo em seus custos. A redução ou eliminação do uso do processamento por HEBM contribuiriam ainda mais para este fim.

A redução da porosidade obtida nos compactados de $Mg+MgH_2$ tem potencial de aumentar tanto a capacidade volumétrica do tanque, quanto a condutividade térmica do material armazenador. No entanto, deve-se avaliar se esta se mantém após um grande número de ciclos, devido aos fenômenos de decrepitação e *hydrogen breathing*.

6. CONCLUSÕES

A incorporação de MgH_2 ao Mg metálico laminado a frio através de HEBM acelerou significativamente a sua cinética de ativação, mantendo a capacidade plena do material e dispensando ou minimizando a necessidade do uso de outros elementos catalisadores. Uma adição acima de 10 %p MgH_2 é necessária para o efeito se mostrar eficiente, com um teor de 15 %p de MgH_2 resultando no melhor equilíbrio entre o teor adicionado e a melhoria de propriedades.

O MgH_2 também atuou como agente de controle de processo durante a moagem de alta energia do Mg processado por CR, propiciando uma cominuição mais eficiente deste, o que também contribuiu para a melhoria da sua cinética de ativação.

Ao contrário do MgH_2 puro, o composto Mg + 15% MgH_2 , após ser compactado e conformado na forma de pastilhas, adquiriu uma elevada resistência à exposição ao ar, mantendo a cinética rápida de ativação e a sua capacidade após 1 mês de exposição.

Durante a prensagem, o composto foi capaz de se deformar plasticamente, acomodando-se à tensão aplicada, resultando em um compactado com menor porosidade e maior coesão mecânica, quando comparado a compactados de 100% MgH_2 . A menor porosidade implicou um aumento da condutividade térmica e da densidade volumétrica de hidrogênio.

Foi observado um aumento de 1,5 %p na capacidade dos compostos de Mg + 15% MgH_2 após a compactação na forma de pastilhas. O mecanismo desta melhoria não está claro. Em estudos anteriores, pastilhas de 100% MgH_2 não apresentaram variações significativas de cinética ou capacidade em relação aos respectivos materiais em pó.

Para o número de ciclos realizado, o composto Mg + 15% MgH_2 manteve a reversibilidade esperada para o hidreto de magnésio. Uma pequena redução da absorção em $t=22h$ foi observada conforme a ciclagem, de forma mais pronunciada entre o primeiro e o segundo ciclos, porém, com tendência à estabilização.

A redução da porosidade, aliada à presença de Mg metálico, possibilitou uma condutividade térmica significativamente maior para as pastilhas de Mg + 15% MgH₂, comparada a pastilhas de 100% MgH₂.

Após a etapa de pré-dessorção, O aditivo MgH₂ criou núcleos de Mg ativados no volume do material, a partir dos quais, colocando-se o material em contato com hidrogênio gasoso, a absorção iniciou-se imediatamente, com taxa máxima. Em seguida, a frente de reação se propagou para o restante do material (Magnésio CR base).

A resistência à exposição ao ar, aliada à manutenção da ativação rápida e à preservação da capacidade de armazenamento, abriu a possibilidade da utilização de compactados de Mg + MgH₂ como material de partida na montagem de tanques armazenadores de H₂ baseados em Mg, em lugar do MgH₂, sem a necessidade de atmosfera controlada. Desta forma, uma redução significativa da complexidade de processamento é esperada, com reflexo em seus custos. A redução ou eliminação do uso do processamento por HEBM contribuiriam ainda mais para este fim.

Adicionalmente, a hidrogenação facilitada do Mg pode ser utilizada em processos de obtenção industrial do MgH₂, com diversas aplicações possíveis, como por exemplo, na indústria química, para síntese, catálise e *getters*, e em geradores de hidrogênio a partir da hidrólise do MgH₂.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar, para uma mesma composição de Mg+MgH₂, o efeito da variação do tempo de moagem na cinética de ativação.
- Estudar a incorporação do Hidreto de Magnésio como aditivo ao Magnésio metálico laminado a frio (CR) por outras rotas, que não a moagem de alta energia (HEBM).
- Estudar a evolução da condutividade térmica dos compactados de Mg + MgH₂ após a absorção de hidrogênio e ao longo de vários ciclos de absorção e dessorção, fornecendo dados para a simulação numérica da transferência térmica em dispositivos armazenadores baseados nestes compostos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WORLD Energy Outlook 2015. Paris: Ocde, 2015. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2015.pdf>>. Acesso em: 14 set. 2018.
- [2] HOPKINS, ROB. Transição para um mundo sem óleo. In: TEDxGlobal 2009, 2009. Oxford. Disponível em: <http://www.ted.com/talks/lang/ptbr/rob_hopkins_transition_to_a_world_without_oil.html>. Acesso em: 5/8/2013.
- [3] OPEC. **World Oil Outlook 2040**. 2015. Disponível em: <<https://woo.opec.org>>. Acesso em: 14 set. 2018
- [4] LOVINS, A.; ODUM, M.; ROWE, J. W. **Reinventing Fire: Bold Business Solutions for the New Energy Era**. White River Junction, Vt.: Chelsea Green Publishing, 2013.
- [5] DUNN, B.; KAMATH, H.; TARASCON, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. **Science**, v. 334, n. 6058, p. 928–935, 18 nov. 2011.
- [6] ORECCHINI, F. The era of energy vectors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 14, p. 1951–1954, 1 nov. 2006.
- [7] LOVINS, A. B. et al. **Winning the Oil Endgame: Innovation for Profits, Jobs, and Security**. Snowmass, CO: Rocky Mountain Institute, 2007.
- [8] SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 353–358, nov. 2001.
- [9] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. 2nd ed ed. Chichester, West Sussex: J. Wiley, 2003.

- [10] MCPHY. McPhy - The sustainable solution for the storage and distribution of solid hydrogen. Disponível em: <<http://mcphy.com/en/>>. Acesso em: 10 maio. 2018.
- [11] TOYOTA. **2018 Toyota Mirai Hydrogen Fuel Cell Vehicle | The Future of Everyday**. Disponível em: <<https://ssl.toyota.com/mirai/fcv.html>>. Acesso em: 1 jun. 2018.
- [12] HYDROGENICS. **Power-to-Gas | Converting Surplus Energy to Gas - Hydrogenics**. Disponível em: <<https://www.hydrogenics.com/hydrogen-products-solutions/energy-storage-fueling-solutions/power-to-gas/>>. Acesso em: 12 set. 2018.
- [13] HOLLADAY, J. D. et al. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, Hydrogen Production - Selected papers from the Hydrogen Production Symposium at the American Chemical Society 234th National Meeting & Exposition, August 19-23, 2007, Boston, MA, USA. v. 139, n. 4, p. 244–260, 30 jan. 2009.
- [14] BARTHÉLÉMY, H. Hydrogen storage – Industrial perspectives. **International Journal of Hydrogen Energy**, HySafe 1. v. 37, n. 22, p. 17364–17372, nov. 2012.
- [15] DOE. **DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles | Department of Energy**. Disponível em: <<http://energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>>. Acesso em: 4 out. 2016.
- [16] ZÜTTEL, A. Hydrogen storage methods. **Naturwissenschaften**, v. 91, n. 4, p. 157–172, 1 abr. 2004.
- [17] CHANCHETTI, Lucas Faccioni. **Cientometria Aplicada a Materiais para Armazenamento de Hidrogênio**. 2014. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014

- [18] KARKAMKAR, A.; AARDAHL, C.; AUTREY, T. Recent developments on hydrogen release from ammonia borane. **Mater Matters**, v. 2, p. 6–9, 2007.
- [19] CHANCHETTI, L. F. et al. Technological forecasting of hydrogen storage materials using patent indicators. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 41, p. 18301–18310, nov. 2016.
- [20] VARIN, R. A.; CZUJKO, T.; WRONSKI, Z. S. **Nanomaterials for solid state hydrogen storage**. New York: Springer, 2009.
- [21] HIRSCHER, M. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co., 2010.
- [22] HUOT, J. Metal Hydrides. In: HIRSCHER, M. (Ed.). . **Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Hydrogen Storage**. Weinheim: WILEY-VCH, 2010. p. 368.
- [23] LIANG, G. et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 292, n. 1–2, p. 247–252, 15 nov. 1999.
- [24] **Mineralprices.com - The Global Source for Metals Pricing**. Disponível em: <<http://mineralprices.com/default.aspx#min>>. Acesso em: 14 set. 2018.
- [25] 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, 29 jun. 1999.
- [26] DE RANGO, P.; MARTY, P.; FRUCHART, D. Hydrogen storage systems based on magnesium hydride: from laboratory tests to fuel cell integration. **Applied Physics A**, v. 122, n. 2, fev. 2016.

- [27] CRIVELLO, J.-C. et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation. **Applied Physics A**, v. 122, n. 2, fev. 2016.
- [28] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1, p. 1–184, 1 jan. 2001.
- [29] LEIVA, D. R. et al. Exploring several different routes to produce Mg-based nanomaterials for Hydrogen storage. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 63, p. 012115, 8 ago. 2014.
- [30] JEHAN, M.; FRUCHART, D. McPhy-Energy's proposal for solid state hydrogen storage materials and systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 580, p. S343–S348, dez. 2013.
- [31] JAIN, P. et al. MgH₂ as dopant for improved activation of commercial Mg ingot. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 575, p. 364–369, out. 2013.
- [32] BARIN, I.; KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, O. **Thermochemical properties of inorganic substances: Supplement**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1977.
- [33] SWALIN, R. A. **Thermodynamics of Solids, 2nd Ed.** 2 edition ed. New York: Wiley-VCH, 1972.
- [34] CHAISE, Albin. **Etude expérimentale et numérique de réservoirs d'hydrure de magnésium**. 2008. 203f. Tese (Doutorado) - Curso Ecole doctorale de physique, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008
- [35] AKIBA, E.; IBA, H. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution. **Intermetallics**, v. 6, n. 6, p. 461–470, jan. 1998.
- [36] SANDROCK, G. 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.

- [37] ZHU, M. et al. Thermodynamic Tuning of Mg-Based Hydrogen Storage Alloys: A Review. **Materials**, v. 6, n. 10, p. 4654–4674, 18 out. 2013.
- [38] WANG, H. et al. Tuning kinetics and thermodynamics of hydrogen storage in light metal element based systems – A review of recent progress. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 280–300, fev. 2016.
- [39] LU, J. et al. Hydrogen storage properties of nanosized MgH₂-0.1TiH₂ prepared by ultrahigh-energy-high-pressure milling. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 43, p. 15843–15852, 2009.
- [40] LIU, W.; AGUEY-ZINSOU, K.-F. Size effects and hydrogen storage properties of Mg nanoparticles synthesised by an electroless reduction method. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 25, p. 9718–9726, 3 jun. 2014.
- [41] KONAROVA, M. et al. Effects of nano-confinement on the hydrogen desorption properties of MgH₂. **Nano Energy**, v. 2, n. 1, p. 98–104, 1 jan. 2013.
- [42] PINKERTON, F. E. et al. Phase Boundaries and Reversibility of LiBH₄/MgH₂ Hydrogen Storage Material. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 35, p. 12881–12885, 1 set. 2007.
- [43] DUROJAIYE, T.; HAYES, J.; GOUDY, A. Rubidium Hydride: An Exceptional Dehydrogenation Catalyst for the Lithium Amide/Magnesium Hydride System. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 13, p. 6554–6560, 4 abr. 2013.
- [44] ABD.KHALIM KHAFIDZ, N. Z. 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, ago. 2016.
- [45] BARKHORDARIAN, G.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption

- reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 407, n. 1–2, p. 249–255, jan. 2006.
- [46] AGUEY-ZINSOU, K.-F.; ARES-FERNÁNDEZ, J.-R. Hydrogen in magnesium: new perspectives toward functional stores. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 5, p. 526, 2010.
- [47] SUN, Y. et al. Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art. **Energy Storage Materials**, v. 10, p. 168–198, jan. 2018.
- [48] ARES-FERNÁNDEZ, J.-R.; AGUEY-ZINSOU, K.-F. Superior MgH₂ Kinetics with MgO Addition: A Tribological Effect. **Catalysts**, v. 2, n. 3, p. 330–343, 13 ago. 2012.
- [49] CHAISE, A. et al. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 12, p. 6311–6322, jun. 2010.
- [50] ENERGY CONVERSION DEVICES INC. Stanford R. Ovshinsky; Krishna Sapru; Krystyna Dec; Kuochih Hong. **Hydrogen storage materials and method of making same**. US nº 4431561A, 28 abr. 1982, 14 fev. 1984.
- [51] ASAKUMA, Y. et al. Numerical analysis of absorbing and desorbing mechanism for the metal hydride by homogenization method. **International journal of hydrogen energy**, v. 28, n. 5, p. 529–536, 2003.
- [52] DELHOMME, Baptiste. **Couplage d'un réservoir d'hydrure de magnésium avec une source externe de chaleur**. 2012. 173f. Tese (Doutorado) - Curso Ecole doctorale de physique, Université de Grenoble, Grenoble, 2012
- [53] CHAISE, A. et al. Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 20, p. 8589–8596, 1 out. 2009.

- [54] POHLMANN, C. et al. Magnesium alloy-graphite composites with tailored heat conduction properties for hydrogen storage applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 23, p. 12829–12836, dez. 2010.
- [55] BORZONE, E. M.; BARUJ, A.; MEYER, G. O. Design and operation of a hydrogen purification prototype based on metallic hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 2190–2198, fev. 2017.
- [56] SCHILLING, T.; MILLER, M. A.; VAN DER SCHOOT, P. Percolation in suspensions of hard nanoparticles: From spheres to needles. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 111, n. 5, p. 56004, 2015.
- [57] LAURENCELLE, F.; GOYETTE, J. Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam. **International Journal of Hydrogen Energy**, International Conference on Materials for Hydrogen Energy: Solar Hydrogen (ICMHE 2004). v. 32, n. 14, p. 2957–2964, 1 set. 2007.
- [58] MELNICHUK, M.; SILIN, N. Guidelines for thermal management design of hydride containers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 23, p. 18080–18094, dez. 2012.
- [59] **Hydrexia Australia**. Disponível em: <<http://hydrexia.com/>>. Acesso em: 27 jul. 2018.
- [60] STAMPFER JR, J. F.; HOLLEY JR, C. E.; SUTTLE, J. F. The magnesium-hydrogen system¹⁻³. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 14, p. 3504–3508, 1960.
- [61] DOUGLASS, D. L. The formation and dissociation of magnesium alloy hydrides and their use for fuel storage in the hydrogen car. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 6, n. 12, p. 2179, dez. 1975.

- [62] BUCHNER, H.; POVEL, R. The daimler-benz hydride vehicle project. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 7, n. 3, p. 259–266, 1 jan. 1982.
- [63] DORNHEIM, M. et al. Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. **Scripta Materialia**, Viewpoint set no. 42 “Nanoscale materials for hydrogen storage”. v. 56, n. 10, p. 841–846, 1 maio 2007.
- [64] NORITAKE, T. et al. Charge density measurement in MgH₂ by synchrotron X-ray diffraction. **Journal of Alloys and Compounds**, Proceedings of the Eighth International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2002). v. 356–357, p. 84–86, 11 ago. 2003.
- [65] ZOZ. **Ballmills – Zoz GmbH**. Disponível em: <http://gmbh.zoz.de/?page_id=1108>. Acesso em: 14 set. 2018.
- [66] ZALUSKI, L.; ZALUSKA, A.; STRÖM-OLSEN, J. O. Nanocrystalline metal hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 253–254, p. 70–79, 20 maio 1997.
- [67] OELERICH, W.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. Comparison of the catalytic effects of V, V₂O₅, VN, and VC on the hydrogen sorption of nanocrystalline Mg. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 322, n. 1–2, p. L5–L9, 28 jun. 2001.
- [68] BARKHORDARIAN, G.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. Catalytic Mechanism of Transition-Metal Compounds on Mg Hydrogen Sorption Reaction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 22, p. 11020–11024, jun. 2006.
- [69] YAVARI, A. R. et al. Improvement in H-sorption kinetics of MgH₂ powders by using Fe nanoparticles generated by reactive FeF₃ addition. **Scripta Materialia**, v. 52, n. 8, p. 719–724, abr. 2005.

- [70] BARKHORDARIAN, G.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb₂O₅ as catalyst. **Scripta Materialia**, v. 49, n. 3, p. 213–217, ago. 2003.
- [71] LAVERSENNE, L. et al. In operando study of TiVCr additive in MgH₂ composites. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 27, p. 11937–11945, 10 set. 2013.
- [72] VARIN, R. A. et al. Catalytic effects of various forms of nickel on the synthesis rate and hydrogen desorption properties of nanocrystalline magnesium hydride (MgH₂) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 432, n. 1–2, p. 217–231, abr. 2007.
- [73] MORETTO, P. et al. A Round Robin Test exercise on hydrogen absorption/desorption properties of a magnesium hydride based material. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 16, p. 6704–6717, maio 2013.
- [74] 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, set. 2015.
- [75] AGUEY-ZINSOU, K.-F. et al. Effect of Nb₂O₅ on MgH₂ properties during mechanical milling. **International Journal of Hydrogen Energy**, ICHS-2005. v. 32, n. 13, p. 2400–2407, set. 2007.
- [76] GKSS-FORSCHUNGSZENTRUM GEESTHACHT GMBH. Kondo-Francois Aguey-Zinsou; Jose R. Ares-Fernandez; Rüdiger Bormann; Thomas Klassen. **Verwendung von Diamantpulver zur Herstellung von Metallhydriden**. DE 102005019108A1, 25 abr. 2005, 26 out. 2006.
- [77] DEHOUCHE, Z. et al. Sensitivity of Nanocrystalline MgH₂-V Hydride Composite to the Carbon Monoxide during a Long-Term Cycling. **Nano Letters**, v. 1, n. 4, p. 175–178, 1 abr. 2001.

- [78] DENIS, A. et al. Hydrogen sorption properties of magnesium particles decorated with metallic nanoparticles as catalyst. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, n. 1–2, p. 152–159, 12 maio 2009.
- [79] QUAINO, P. et al. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, p. 846–854, 13 jun. 2014.
- [80] POZZO, M.; ALFÈ, 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, fev. 2009.
- [81] VALIEV, R. Z.; LANGDON, T. G. The Art and Science of Tailoring Materials by Nanostructuring for Advanced Properties Using SPD Techniques. **Advanced Engineering Materials**, v. 12, n. 8, p. 677–691, ago. 2010
- [82] HUOT, J. Nanocrystalline Metal Hydrides Obtained by Severe Plastic Deformations. **Metals**, v. 2, n. 4, p. 22–40, 10 jan. 2012.
- [83] DUFOUR, J.; HUOT, J. Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg–Pd 2.5at.%. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, n. 1–2, p. L5–L7, jul. 2007.
- [84] SKRIPNYUK, V. M. et al. Improving hydrogen storage properties of magnesium based alloys by equal channel angular pressing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 15, p. 6320–6324, ago. 2009.
- [85] SOYAMA, J. et al. Hydrogen storage in heavily deformed ZK60 alloy modified with 2.5 wt.% Mn addition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 7, p. 4177–4184, fev. 2016.

- [86] ANTIQUEIRA, F. J. et al. Severe Plastic Deformation and Additive Distribution in Mg-Fe to Improve Hydrogen Storage Properties. **Materials Research**, v. 20, n. suppl 1, p. 61–70, 30 out. 2017.
- [87] MÁRQUEZ, J. J. et al. Hydrogen storage in MgH₂/LaNi₅ composites prepared by cold rolling under inert atmosphere. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 29, p. 13348–13355, jul. 2018.
- [88] ASSELLI, A. A. C.; SANTOS, S. F.; HUOT, J. Hydrogen storage in filed magnesium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 687, p. 586–594, dez. 2016.
- [89] FLORIANO, R. et al. Cold rolling under inert atmosphere: A powerful tool for Mg activation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 4959–4965, mar. 2014.
- [90] SETARAM. **Gas sorption station: PCTPro, gas analyzer - Setaram Instrumentation**. Disponível em: <<https://www.setaram.com/setaram-products/gas-sorption/pctpro-8/>>. Acesso em: 14 set. 2018.
- [91] RUMBLE, J. (ED.). Physical constants of inorganic compounds. In: **CRC Handbook of Chemistry and Physics, 99th Edition**. 99 edition ed. BOCA RATON: CRC Press, 2018.
- [92] PARK, K.; HAN, J. A study on thermal analysis of MgH₂ powder made by hydriding chemical vapor deposition method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 10, p. 1336–1340, out. 2012
- [93] ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM E1640 – 18 - Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2018. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E1640-18>>. Acesso em: 19 dez. 2018.

- [94] **C-Therm MTPS Theory of Operation.** Disponível em: <http://www.axelproducts.com/downloads/C-Therm_MTPS_Theory_of_Operation.pdf>. Acesso em: 10 set. 2018.
- [95] C-THERM. **MTPS - C-Therm - Thermal Conductivity Instruments.** Disponível em: <https://ctherm.com/products/tci_thermal_conductivity/how_the_tci_works/mtps/>. Acesso em: 14 set. 2018.
- [96] WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram. **Acta metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.
- [97] L'VOV, B. V.; NOVICHIKHIN, A. V.; DYAKOV, A. O. Mechanism of thermal decomposition of magnesium hydroxide. **Thermochimica acta**, v. 315, n. 2, p. 135–143, 1998.
- [98] PRESLEY, M. A.; CHRISTENSEN, P. R. Thermal conductivity measurements of particulate materials 2. Results. **Journal of Geophysical Research: Planets**, v. 102, n. E3, p. 6551–6566, 25 mar. 1997
- [99] **Thermal Conductivity for all the elements in the Periodic Table.** Disponível em: <<http://periodictable.com/Properties/A/ThermalConductivity.v.log.html>>. Acesso em: 14 set. 2018.
- [100] VARIN, R. A. et al. Nanocrystalline and non-crystalline hydrides synthesized by controlled reactive mechanical alloying/milling of Mg and Mg–X (X = Fe, Co, Mn, B) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, Proceedings of the 9th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2004)The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications, MH2004. v. 404–406, p. 494–498, 8 dez. 2005.

- [101] 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, 1 out. 2000.
- [102] BOBET, J.-L. et al. Reactive mechanical grinding of magnesium in hydrogen and the effects of additives. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 17, n. 3, p. 351–361, 2002.
- [103] AYMONIER, C. et al. Supported metal NPs on magnesium using SCFs for hydrogen storage: Interface and interphase characterization. **The Journal of Supercritical Fluids**, Selected papers from the 9th International Symposium on Supercritical Fluids (ISSF 2009) - New Trends in Supercritical Fluids: Energy, Materials, Processing, Arcachon, France, May 18-20, 2009. v. 53, n. 1–3, p. 102–107, jun. 2010.
- [104] ZOU, J. et al. Study on the hydrogen storage properties of core–shell structured Mg–RE (RE = Nd, Gd, Er) nano-composites synthesized through arc plasma method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 5, p. 2337–2346, 19 fev. 2013.
- [105] AMIRKHIZ, B. S. 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, jun. 2011.
- [106] GENNARI, F. C. et al. Catalytic effect of Ge on hydrogen desorption from MgH₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 334, n. 1–2, p. 277–284, 28 fev. 2002.
- [107] PELLETIER, J. F. et al. Hydrogen desorption mechanism in MgH₂-Nb nanocomposites. **Physical Review B**, v. 63, p. 052103, 1 fev. 2001.
- [108] HUOT, J. et al. Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH₂-Nb nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 348, n. 1–2, p. 319–324, 13 jan. 2003.

- [109] SHANG, C. X.; BOUOUDINA, M.; GUO, Z. X. Structural stability of mechanically alloyed (Mg+10Nb) and (MgH₂+10Nb) powder mixtures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 349, n. 1–2, p. 217–223, 3 fev. 2003.
- [110] 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, 11 ago. 2004.
- [111] GASAN, H. et al. Effect of V, Nb, Ti and graphite additions on the hydrogen desorption temperature of magnesium hydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, 10th International Conference on Clean Energy 2010. v. 37, n. 2, p. 1912–1918, jan. 2012.
- [112] HANADA, N.; ICHIKAWA, T.; FUJII, H. Catalytic effect of Ni nano-particle and Nb oxide on H-desorption properties in MgH₂ prepared by ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, Proceedings of the 9th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2004)The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications, MH2004. v. 404–406, p. 716–719, 8 dez. 2005.
- [113] KOJIMA, Y.; KAWAI, Y.; HAGA, T. Magnesium-based nano-composite materials for hydrogen storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 424, n. 1–2, p. 294–298, 9 nov. 2006.
- [114] JEON, K.-J. et al. Hydrogen absorption/desorption kinetics of magnesium nano-nickel composites synthesized by dry particle coating technique. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 12, p. 1860–1868, ago. 2007.
- [115] VARIN, R. A. et al. Catalytic effects of various forms of nickel on the synthesis rate and hydrogen desorption properties of nanocrystalline magnesium hydride (MgH₂) synthesized by controlled reactive

- mechanical milling (CRMM). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 432, n. 1–2, p. 217–231, abr. 2007.
- [116] BHAT, V. et al. Enhanced hydrogen storage property of magnesium hydride by high surface area Raney nickel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 18, p. 4900–4906, dez. 2007.
- [117] XU, X.; SONG, C. 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, 26 jan. 2006.
- [118] PITT, M. P. et al. The synthesis of nanoscopic Ti based alloys and their effects on the MgH₂ system compared with the MgH₂ + 0.01Nb₂O₅ benchmark. **International Journal of Hydrogen Energy**, Portable Fuel Cells – Fundamental and Applications (ISPFC2010). v. 37, n. 5, p. 4227–4237, mar. 2012.
- [119] HE, Y.; FAN, J.; ZHAO, Y. The role of differently distributed vanadium nanocatalyst in the hydrogen storage of magnesium nanostructures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 9, p. 4162–4170, maio 2010.
- [120] SABITU, S. T.; GALLO, G.; GOUDY, A. J. Effect of TiH₂ and Mg₂Ni additives on the hydrogen storage properties of magnesium hydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 499, n. 1, p. 35–38, 4 jun. 2010.
- [121] YU, X. B. et al. The effect of a Ti-V-based BCC alloy as a catalyst on the hydrogen storage properties of MgH₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 12, p. 6338–6344, jun. 2010.
- [122] WANG, P. et al. Direct hydrogenation of Mg and decomposition behavior of the hydride formed. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 313, n. 1–2, p. 209–213, 15 dez. 2000a.

- [123] PIGHIN, S. A. et al. Hydrogen sorption kinetics of magnesium hydride enhanced by the addition of Zr₈Ni₂₁ alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 530, p. 111–115, 25 jul. 2012.
- [124] TRAN, N. E.; ASHRAF IMAM, M.; FENG, C. R. Evaluation of hydrogen storage characteristics of magnesium–misch metal alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 359, n. 1–2, p. 225–229, 22 set. 2003.
- [125] 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, 14 dez. 2004.
- [126] KIM, J.-H. et al. Hydrogen storage in magnesium based-composite hydride through hydriding combustion synthesis. **International Journal of Hydrogen Energy**, HE (Hydrogen Systems and Materials For Sustainability). v. 35, n. 18, p. 9641–9645, set. 2010.
- [127] 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, 9 fev. 2001.
- [128] SONG, M.; BOBET, J.-L.; DARRIET, B. Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with Cr₂O₃, Al₂O₃ and CeO₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 340, n. 1–2, p. 256–262, 26 jun. 2002.
- [129] SINGH, R. K. et al. Effect of different sized CeO₂ nano particles on decomposition and hydrogen absorption kinetics of magnesium hydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 6221–6225, 10 maio 2013.
- [130] POLANSKI, M.; BYSTRZYCKI, J. Comparative studies of the influence of different nano-sized metal oxides on the hydrogen sorption properties of

- magnesium hydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1–2, p. 697–701, 3 nov. 2009.
- [131] POLANSKI, M. et al. The effect of chromium (III) oxide (Cr_2O_3) nanopowder on the microstructure and cyclic hydrogen storage behavior of magnesium hydride (MgH_2). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2386–2391, 3 fev. 2011.
- [132] BORGSCHULTE, A. et al. Enhanced hydrogen sorption kinetics of magnesium by destabilized $\text{MgH}_2\text{-}\delta$. **Catalysis Today**, Proceedings of the Korea Conference on Innovative Science and Technology (KCIST-2005):Frontiers in Hydrogen Storage Materials and Technology. v. 120, n. 3–4, p. 262–269, 28 fev. 2007.
- [133] FRIEDRICHS, O. et al. MgH_2 with Nb_2O_5 as additive, for hydrogen storage: Chemical, structural and kinetic behavior with heating. **Acta Materialia**, v. 54, n. 1, p. 105–110, jan. 2006.
- [134] HANADA, N. et al. Remarkable improvement of hydrogen sorption kinetics in magnesium catalyzed with Nb_2O_5 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 420, n. 1–2, p. 46–49, 31 ago. 2006.
- [135] 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, 3 abr. 2008.
- [136] KIMURA, T. et al. Hydrogen absorption of catalyzed magnesium below room temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 31, p. 13728–13733, 17 out. 2013.
- [137] WANG, P. et al. Hydrogenation characteristics of Mg-TiO_2 (rutile) composite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 313, n. 1–2, p. 218–223, 15 dez. 2000.
- [138] JUNG, K. S. et al. Hydrogen sorption of magnesium hydride doped with nano-sized TiO_2 . **Catalysis Today**, Proceedings of the Korea

- Conference on Innovative Science and Technology (KCIIST-2005):Frontiers in Hydrogen Storage Materials and Technology. v. 120, n. 3–4, p. 270–275, 28 fev. 2007.
- [139] MIRABILE GATTIA, D.; DI GIROLAMO, G.; MONTONE, A. Microstructure and kinetics evolution in MgH₂–TiO₂ pellets after hydrogen cycling. **Journal of Alloys and Compounds**, SI :ISMANAM 2013. v. 615, Supplement 1, p. S689–S692, 5 dez. 2014.
- [140] MILOŠEVIĆ, S. et al. Influence of VO₂ nanostructured ceramics on hydrogen desorption properties from magnesium hydride. **Ceramics International**, v. 39, n. 1, p. 51–56, jan. 2013.
- [141] ZHENXING, Y.; ZUYAN, L.; ERDE, W. Hydrogen storage properties of the Mg–Ni–CrCl₃ nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 333, n. 1–2, p. 207–214, 14 fev. 2002.
- [142] IVANOV, E. et al. Hydrogen interaction with mechanically alloyed magnesium–salt composite materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 359, n. 1–2, p. 320–325, 22 set. 2003.
- [143] JIN, S.-A. et al. Dehydrogenation and hydrogenation characteristics of MgH₂ with transition metal fluorides. **Journal of Power Sources**, v. 172, n. 2, p. 859–862, 25 out. 2007.
- [144] XIE, L. et al. Superior hydrogen storage kinetics of MgH₂ nanoparticles doped with TiF₃. **Acta Materialia**, v. 55, n. 13, p. 4585–4591, ago. 2007.
- [145] PENG, S. et al. Hydrogen storage behaviors and microstructure of MF₃ (M=Ti, Fe)-doped magnesium hydride. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, n. 10, p. 1879–1884, 1 out. 2010.
- [146] DELEDDA, S. et al. H-sorption in MgH₂ nanocomposites containing Fe or Ni with fluorine. **Journal of Alloys and Compounds**, Proceedings of the 9th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2004)The International Symposium

- on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications, MH2004. v. 404–406, p. 409–412, 8 dez. 2005.
- [147] JIN, S.-A. et al. Improvement in hydrogen sorption kinetics of MgH₂ with Nb hydride catalyst. **Acta Materialia**, v. 55, n. 15, p. 5073–5079, set. 2007.
- [148] LUO, Y. et al. Hydrogen sorption kinetics of MgH₂ catalyzed with NbF₅. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, n. 1–2, p. 138–142, 3 abr. 2008.
- [149] MALKA, I. E. et al. Microstructure and hydrogen storage capacity of magnesium hydride with zirconium and niobium fluoride additives after cyclic loading. **Journal of Alloys and Compounds**, Proceedings of the 12th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2010). v. 509, Supplement 2, p. S616–S620, set. 2011.
- [150] YAVARI, A. R. et al. Structural evolution and metastable phase detection in MgH₂–5%NbH nanocomposite during in-situ H-desorption in a synchrotron beam. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 353, n. 1–2, p. 246–251, 7 abr. 2003.
- [151] JOHNSON, S. R. et al. Chemical activation of MgH₂; a new route to superior hydrogen storage materials. **Chemical Communications**, n. 22, p. 2823–2825, 2005.
- [152] PAN, Y. et al. Effect of LiBH₄ on hydrogen storage property of MgH₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 25, p. 10461–10469, 21 ago. 2013.
- [153] CZUJKO, T. et al. Synthesis and hydrogen desorption properties of nanocomposite magnesium hydride with sodium borohydride (MgH₂ + NaBH₄). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 427, n. 1–2, p. 291–299, 16 jan. 2007.

- [154] RANJBAR, A. et al. Hydrogen storage properties of MgH₂-SiC composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 1, p. 168–172, 15 mar. 2009.
- [155] RANJBAR, A. et al. Effects of SiC nanoparticles with and without Ni on the hydrogen storage properties of MgH₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, IWBT 2008IWBT 2008. v. 34, n. 17, p. 7263–7268, set. 2009.

APÊNDICE A – EXPRESSÕES DE BUSCA UTILIZADAS PARA BUSCA DE ARTIGOS

Tabela A.1 Expressão de busca para artigos de Magnésio para Armazenamento de Hidrogênio

#1	Topic=((magnesium or "Mg") AND (hydrogen-stor* OR stor*-of-hydrogen OR h2-stor* or h-2-stor*))
#2	Topic = (magnesium-hydride* OR mgh2 OR mgh-2)
#3	#1 OR #2

Tabela A.2 Expressão de busca para artigos de Deformação Plástica Severa em Magnésio para Armazenamento de Hidrogênio

#1	Topic=(severe-plastic-deform* OR "SPD" OR "ECAP" or angular-press* OR "HPT" OR high-pressure-torsion OR cold-roll* OR acumulat*-roll-bond* OR cold-forg*)
#2	Topic=((magnesium or "Mg") AND (hydrogen-stor* OR stor*-of-hydrogen OR h2-stor* or h-2-stor*)) OR (magnesium-hydride* OR mgh2 OR mgh-2))
#3	#1 AND #2

ANEXO A – ADITIVOS PESQUISADOS EM MAGNÉSIO PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

As tabelas A.3 a A.7 trazem os principais aditivos, segundo Webb [74], agrupados de acordo com sua natureza química: aditivos elementais, intermetálicos, óxidos, haletos, hidretos e outros compostos

Tabela A.3 Aditivos elementais pesquisados para MgH₂. Fonte: Webb [74]

Elemento	Teor	Processo	Observações	Referência
B	Mg-2B	BM 59h	Oxidação significativa observada	Varin et al. [100]
Co	10, 20wt%	RBM 0.5–10h	Tamanho de partícula e cristalito	Bobet et al. [101]
	10, 25wt%	RBM 2, 10h	10h moagem suficientes	Bobet et al. [102]
	2Mg–Co, 3MgCo	RBM 59h	Nanocristalino	Varin et al. [100]
Cu	0.4, 1wt%	SFCD	Cinética rápida a altas T	Denis et al. [78]
	0.4wt%	SFCD	Interfase Mg-Cu observada	Aymonier et al. [103]
Er	5wt%	Ar arco	Er ₂ O ₃ observado	Zou et al. [104]
Fe	5at%	BM 20h	Termodinâmica inalterada	Liang et al. [23]
	10wt%	RBM 0.5–10h	Tamanho de partícula e cristalito	Bobet et al. [101]
	10wt%	RBM 0–20h	10h moagem suficientes	Bobet et al. [102]
	2Mg–Fe	RBM 59h	Formação de hidretos amorfos	Varin et al. [100]
	10at%	BM 10h	Melhoria na cinética de dessorção	Amirkhiz et al. [105]
Ge	5at%	RBM 5h	Mg ₂ Ge formado	Gennari et al. [106]
Gd	5wt%	Ar arco	Gd ₂ O ₃ observado	Zou et al. [104]
Mn	5at%	BM 20h	Termodinâmica inalterada	Liang et al. [23]
	3Mg–Mn	RBM 59h		Varin et al. [100]

Nb	5at%	BM 20h	Encontrada Fase Metaestável Nióbio-Hidreto	Pelletier et al. [107]
	5at%	BM 20h	Difusão de H no Mg limita dessorção	Huot et al. [108]
	10wt%	BM 2, 10, 20h	Nb reduzido	Shang et al. [109]
	5at%	RBM 25, 48h	Encontrado NbH ₂	de Castro et al. [110]
	5wt%	BM 2h	Tamanho de cristalito importante, de partícula não	Gasan et al. [111]
Nd	5wt%	Ar arco	Nd ₂ O ₃ observado	Zou et al. [104]
Ni	5at%	BM 20h	Termodinâmica inalterada	Liang et al. [23]
	10wt%	RBM 0.5– 10h	Tamanho de partícula e cristalito	Bobet et al. [101]
	10wt%	RBM 20h	10h moagem suficientes	Bobet et al. [102]
	2at%	BM 0–20h	Degradação c/ ciclagem a 200°C	Hanada et al.[112]
	5wt%	BM 24h	Termodinâmica inalterada	Kojima et al. [113]
	2, 4wt%	Dry coating	Uniformidade do recobrimento importante	Jeon et al. [114]
	0.5–2wt%	RBM 100h, 75h	Melhor incremento por Nano-Ni	Varin et al. [72]
	5, 10, 20mol%	BM 25h	Hidreto metaestável NiH	Bhat et al. [115]
	<1wt%	SFCD	Melhoria significativa	Denis et al. [78]
	0.75wt%	SFCD	Interfase Mg–Ni observada	Aymonier et al. [103]
Pd	1wt%	RBM 0–20h	Melhoria devido ao tamanho de cristalito	Zaluska et al. [25]
	0.5mol%	Wet chemistry	Sem melhoria significativa na absorção	Xu, Song [116]
	0.5wt%	SFCD	Inconclusivo	Denis et al. [78]

	0.5wt%	SFCD	Nenhuma interfase observada	Aymonier et al. [103]
Pt	0.5mol%	Wet chemistry	Mecanismo Spillover	Xu e Song [116]
Ru	0.5mol%	Wet chemistry	Mecanismo Spillover	Xu e Song [116]
Ti	5at%	BM 20h	Termodinâmica inalterada	Liang et al. [23]
	10at%	BM 10h	TiH atua como agente de controle	Amirkhiz et al. [105]
	2at%	BM 30min	Cinética melhorada com nano-catálise	Pitt et al. [117]
	5wt%	BM 2h	Tamanho de partícula não é significativo	Gasan et al. [111]
V	5at%	BM 20h	Termodinâmica inalterada	Liang et al. [23]
	1mol%	BM 100h	Efeito negligível	Oelerich et al. [67]
	4.6 at. %	GA co-deposição	Dependente da dispersão e agregação	He et al. [118]
	5wt%	BM 2h	Tamanho de cristalito importante, de partícula não	Gasan et al. [111]

Tabela A.4 Aditivos intermetálicos e ligas pesquisados para MgH₂. Fonte: Webb [74]

Intermetálico / liga	Teor	Processo	Observações	Referência
Mg ₂ Ni	10mol %	BM 10h	Melhoria ao misturar com TiH ₂	Sabitu et al. [119]
YNi	25wt%	RBM 0–20h	10h moagem suficientes	Bobet et al. [102]
LaNi ₅	25wt%	RBM 0–20h	10h moagem suficientes	Bobet et al. [102]
MnMi ₅	30wt%	RBM 0–20h	10h moagem suficientes	Bobet et al. [102]
Ti _{0.4} Cr _{0.15} Mn _{0.15}	20wt%	BM 1h	Maior difusividade do H	Yu et al.

V0.3				[120]
ZrFe _{1.4} Cr _{0.6}	40wt%	RBM 1–4h	Catalisador na superfície e no interior	Wang et al. [121]
Zr ₈ Ni ₂₁	3–12.5wt %	BM 20h	Termodinâmica inalterada	Pighin et al. [122]
Misch-metal	10, 20, 30wt%	BM 48h	Pellets comprimidos efetivos	Tran et al. [123]
Ti-Cr-V	10wt%	BM 1h	Efeito cooperativo entre catalisador e MgH ₂	Laversenne et al. [71]
Fe-Ti	5–30wt%	RBM 12h	Absorção sofrível	Vijay et al. [124]
	10mol %	BM 10h	TiH atua como agente de controle	Amirkhiz et al. [105]
FeTiMn	40wt%	RBM 12h	Cinética rápida, capacidade 4 wt%	Vijay et al. [124]
Zr _{0.55} Ti _{0.45} V _{0.54} Mn _{0.24} Ni _{0.88} Co _{0.16} Cr _{0.16}	20, 40wt%	Homogeneizador Ultrassônico 1h	5.7wt% reversíveis com 20wt% catalisador	Kim et al. [125]

Tabela A.5 Aditivos óxidos pesquisados para MgH₂. Fonte: Webb [74]

Óxido	Teor	Processo	Observações	Referência
Al ₂ O ₃	1mol%	BM 100h	0.2mol% catalisador suficiente	Oelerich et al. [126]
	10wt%	RBM 2h		Bobet et al. [102]
	10wt%	RBM 2h	Apenas 20% de conversão	Song et al. [127]
CeO ₂	10wt%	RBM 2h	Apenas 20% de conversão	Song et al. [127]
	10wt%	RBM 2h		Bobet et al. [102]
	0.5–5wt%	Misturador	2wt% suficientes	Singh et al.

		customizado		[128]
Cr ₂ O ₃	0.2–5mol%	BM 100h	0.2mol% catalisador suficiente	Oelerich et al. [126]
	10wt%	RBM 2h	Cr ₂ O ₃ reduzido durante ciclagem	Song et al. [127]
	10wt%	RBM 2h		Bobet et al. [102]
	0.2mol%	BM 120h	Inferior ao Nb ₂ O ₅	Barkhordarian et al. [70]
	5–6wt%	BM 20h	Entalpias inalteradas	Polanski et al. [129]
	10wt%	BM 1h	Perda de capacidade com ciclagem	Polanski et al. [130]
CuO	5mol%	BM 100h	0.2mol% catalisador suficiente	Oelerich et al. [126]
Fe ₂ O ₃	1.5–2.5wt%	BM 20h	Entalpias inalteradas	Polanski et al. [129]
Fe ₃ O ₄	5mol%	BM 100h	0.2mol% catalisador suficiente	Oelerich et al. [126]
	0.5mol%	BM 20h	Fase desestabilizada encontrada	Borgschulte et al. [131]
	2–4wt%	BM 20h	Entalpias inalteradas	Polanski et al. [129]
In ₂ O ₃	3–4wt%	BM 20h	Entalpias inalteradas	Polanski et al. [129]
Mn ₂ O ₃	5mol%	BM 100h	0.2mol% catalisador suficiente	Oelerich et al. [126]
Nb ₂ O ₅	0.2mol%	BM 120h	Absorção e dessorção melhoradas	Barkhordarian et al. [70]
	1mol%	BM 20h	Nb ₂ O ₅ reduzido	Hanada et al. [112]
	2mol%	BM 200h	Nb ₂ O ₅ reduzido	Friedrichs et al. [132]
	1mol%	BM 20h	Absorção a p <1bar	Hanada et al.

				[133]
	0.5mol%	BM 20h	Fase desestabilizada encontrada	Borgschulte et al. [131]
	17wt%	BM 30–300h	Fase Nb–Mg–O	Porcu et al. [134]
	1mol%	BM 30min	Formação da fase Mg–Nb–O	Pitt et al. [117]
	1mol%	BM 20h	Absorção à -50°C	Kimura et al. [135]
SiO ₂	5mol%	BM 100h	0.2mol% catalisador suficiente	Oelerich et al. [126]
Sc ₂ O ₃	5mol%	BM 100h	0.2mol% catalisador suficiente	Oelerich et al. [126]
TiO ₂	20wt%	RBM 0.5–5h	Formação de γ -MgH ₂ após 4h	Wang et al. [136]
	5mol%	BM 100h	0.2mol% catalisador suficiente	Oelerich et al. [126]
				Jung et al. [137]
	4–6wt%	BM 20h	Entalpias inalteradas	Polanski et al. 2009 [129]
	2mol%	BM 30min	Cinética melhorada com nanocatalisadores	Pitt et al. [117]
	5wt%	BM 10h	Comprimido a pellets	Gattia et al. [138]
ZrO ₂	0.5mol%	BM 20h	Fase desestabilizada encontrada	Borgschulte et al. [131]
ZnO	6.5–10 wt%	BM 20h	Entalpias inalteradas	Polanski et al. [129]
V ₂ O ₅	5mol%	BM 100h	0.2mol% catalisador suficiente	Oelerich et al. [126]
	5mol%	BM 100h	Possível hidreto metaestável formado	Oelerich et al. [67]
VO ₂	10wt%	BM 10h	Redução no tamanho de cristalito	Milosevic et al. [139]

Tabela A.6 Aditivos haletos pesquisados para MgH₂. Fonte: Webb [74]

Haletos	Teor	Processo	Observações	Referência
CrCl ₃	1wt%	RBM 12h	Com 3wt% Ni	Zhenxing et al. [140]
	5wt%	BM	Modificação superf. Mg	Ivanov et al. [141]
	1–10mol%	BM 15min	Catalisador reduzido a Cr	Jin et al. [142]
NaCl	5wt%	BM	Modificação superf. Mg	Ivanov et al. [141]
CeF ₂	1–10mol%	BM 15min	Efeito muito pequeno	Jin et al. [142]
CuF ₂	1–10mol%	BM 15min	Efeito muito peq, formação Cu ₂ Mg	Jin et al. [142]
NaF	5wt%	BM	Modificação superf. Mg	Ivanov et al. [141]
TiF ₃	1–10mol%	BM 15min	Formação TiH ₂	Jin et al. [142]
	5wt%	BM 2h	Suspeita formação TiH ₂	Xie et al. [143]
	10wt%	BM 15h	TiF ₃ superior a FeF ₃	Peng et al. [144]
FeF ₃	5mol%	BM 48h	MgF ₂ formado	Deledda et al. [145]
	3mol%	BM 72h	Cinética mais rápida que Nb ₂ O ₅	Yavari et al. [69]
	1–10mol%	BM 15min	Mg ₂ FeH ₆ observado	Jin et al. [142]
	10wt%	BM 15h	TiF ₃ superior a FeF ₃	Peng et al. [144]
MgF ₂	5wt%	BM	Modificação superf. Mg	Ivanov et al. [141]
NiF ₂	5mol%	BM 48h	MgF ₂ formado	Deledda et al. [145]
	1–10mol%	BM 15min	Melhor fluoreto testado	Jin et al. [142]
NbF ₅	1–10mol%	BM 15min	Formação NbH	Jin et al. [146]

	2mol%	BM 1.5–10h	5h tempo ótimo moagem	Luo et al. [147]
	0.2–3mol%	BM 5h	2mol% ótimo	Luo et al. [147]
	7wt%	BM 1h	Formação MgF ₂	Malka et al. [148]
ZrF ₄	7wt%	BM 1h	Melhor estabilidade a ciclagem	Malka et al. [148]
VF ₄	1–10mol%	BM 15min	V ₃ H ₂ formado	Jin et al. [142]
YF ₃	1–10mol%	BM 15min	Pior que sem catalisador	Jin et al. [142]

Tabela A.7 Aditivos hidretos pesquisados para MgH₂. Fonte: Webb [74]

Hidreto	Teor	Processo	Observações	Referência
TiH ₂	4, 10, 20mol%	BM 10h	Observada entalpia reduzida	Lu et al. [39]
	0, 4, 10, 50mol%	BM 10h	Entalpia reduzida com incremento TiH ₂	Sabitu et al. [119]
NbH ₂	5at%	BM	Difusão de H ao longo dos contornos MgH ₂ –NbH/Nb	Yavari et al. [149]
LiBH ₄	10mol%	Recozido	BH ₄ decompôs	Johnson et al. [150]
	5, 10, 20, 30mol%	BM 2h	Efeito de troca H–H	Pan et al. [151]
NaBH ₄	2, 10, 20wt%	RBM 100h	MgB ₂ formado	Czujko et al. [152]

Tabela A.8 Outros aditivos pesquisados para MgH₂. Fonte: Webb [74]

Composto	Teor	Processo	Observações	Referência
SiC	5wt%	BM 24h	5wt% ótimo	Ranjbar et al [153]
SiC	5wt%	BM 24h	Aumenta área superficial e defeitos	Ranjbar et al. [154]
SiC+Ni	5+10wt%	BM 24h	Ni adiciona efeitos catalíticos	Ranjbar et al. [154]

TiB ₂	2at%	BM 30min	Cinética melhorada com nanocatalisadores	Pitt et al. [117]
TiC	2at%	BM 30min	Cinética melhorada com nanocatalisadores	Pitt et al. [117]
TiN	2at%	BM 30min	Cinética melhorada com nanocatalisadores	Pitt et al. [117]
VC	5mol%	BM 100h	Compostos de V melhores que V metálico	Oelerich et al. [67]
VN	5mol%	BM 100h	Compostos de V melhores que V metálico	Oelerich et al. [67]