

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

SÍNTESE DE  $Mg_2NiH_4$  PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO EM  
COMPÓSITO POLIMÉRICO

Felipe Henrique Matheus

São Carlos

2021



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

SÍNTESE DE  $Mg_2NiH_4$  PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO EM  
COMPÓSITO POLIMÉRICO

Felipe Henrique Matheus

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

Orientador: Dr. Daniel Rodrigo Leiva

Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Verona Biancardi Oliveira

Agência Financiadora: Capes - Processo: 88887.334664/2019-00

São Carlos

2021



## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2017).





## 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

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Felipe Henrique Matheus, realizada em 01/03/2021.

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva (UFSCar)

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan (UFSCar)

Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto (IPEN)

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

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



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Alexandre e Vanilda, pela educação e incentivo.

Aos professores Daniel e Verona pela orientação, confiança e apoio.

Aos caros colegas companheiros no LH<sub>2</sub>M, que não mediram esforços coletivos para que as pesquisas pudessem ocorrer, com muito zelo pela segurança e vida de nós e dos nossos, em meio às dificuldades impostas pela pandemia de COVID-19.

Ao PPGCEM, ao DEMa e a UFSCar pela formação profissional.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.334664/2019-00.

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



## RESUMO

Neste trabalho são investigadas rotas de produção de pós baseados em  $Mg_2NiH_4$ , utilizando moagem reativa de alta energia; procedimentos de tratamento térmico e ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio – que promovem uma decrepitação controlada –, capazes de armazenar e liberar hidrogênio a 250 °C e manter elevada capacidade de absorção. Este material foi utilizado para obtenção de compósito metal-polímero  $Mg_2NiH_4$ -PMMA com restrição de 250 °C para temperatura máxima de trabalho devido a possível degradação do PMMA em temperaturas superiores a esta. A obtenção deste compósito objetiva a atuação do polímero como barreira protetiva a contaminantes, como  $O_2$  e  $H_2O$  presentes no ar atmosférico. Foram investigadas rotas de produção destes compósitos, utilizando-se de moagem mecânica de alta energia com e sem adição de solvente THF. Verificou-se que a moagem reativa de alta energia, seguida por procedimento de tratamento térmico e decrepitação controlada, podem ser utilizados para a fabricação do hidreto  $Mg_2NiH_4$  com as propriedades desejadas. Com estas técnicas, foi obtido um material a base de  $Mg_2NiH_4$  com capacidade de absorção de hidrogênio de 3,5 % em peso a 300 °C e 3 % em peso a 250 °C, com boas cinéticas de absorção de hidrogênio, atingindo patamares de absorção em menos de um minuto em alguns casos, e esta rota foi considerada ideal para obtenção do material metálico armazenador a ser utilizado nos compósitos metal-polímero. Contudo, os resultados da obtenção de compósitos metal-polímero armazenadores pelas técnicas de moagem realizadas ainda são inconclusivos, indicando a necessidade de mais estudo para avaliar estas técnicas de obtenção.

**Palavras-chave:** Compósitos; Armazenagem de hidrogênio; Magnésio; Polímero; PMMA.



**ABSTRACT**  
**SYNTHESIS OF  $Mg_2NiH_4$  FOR HYDROGEN STORAGE IN A POLYMERIC COMPOSITE**

In this work, powder production routes based on  $Mg_2NiH_4$  are investigated, utilizing high-energy reactive milling; thermal treatment procedures, and hydrogen absorption/desorption cycles, which promote controlled decrepitation, capable of storing and releasing hydrogen at 250 °C, maintaining a high absorption capacity. This material was utilized to obtain a  $Mg_2NiH_4$ -PMMA metal-polymer composite with a maximum work temperature of 250 °C due to possible degradation of PMMA at higher temperatures. The production of this composite aims to create a protective barrier with the polymer, blocking contaminants such as  $O_2$  e  $H_2O$  presents in the atmosphere. The composite production routes were investigated, using high-energy reactive milling with and without the addition of THF solvent. It was verified that the high-energy reactive milling, followed by thermal treatment procedures and controlled decrepitation, can be utilized to produce  $Mg_2NiH_4$  with the desired properties. Using these techniques, a material based on  $Mg_2NiH_4$  was obtained with an absorption capacity of 3.5 wt. % at 300 °C and 3 wt. % at 250 °C and with good hydrogen absorption kinetics, reaching absorption plateaus in less than a minute in some cases, so this route was considered ideal to the production of the storage metallic material to be utilized in the metal-polymer composite. However, the results from the production of storage metal-polymer composites by the milling techniques are inconclusive, indicating that more studies are necessary to evaluate these production techniques.

**Keywords:** Compounds; Hydrogen Storage; Magnesium; Polymer; PMMA.



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO . . . . .	i
AGRADECIMENTOS . . . . .	iii
RESUMO . . . . .	v
ABSTRACT . . . . .	vii
SUMÁRIO . . . . .	ix
LISTA DE TABELAS . . . . .	xi
LISTA DE FIGURAS . . . . .	xiii
1 INTRODUÇÃO . . . . .	1
2 REVISÃO DA LITERATURA . . . . .	5
2.1 Armazenamento de Hidrogênio em Metais . . . . .	5
2.1.1 Problemas da Armazenagem de Hidrogênio em Materiais Metálicos . . . . .	7
2.2 Armazenamento em Hidretos Baseados em Magnésio . . . . .	8
2.2.1 Hidreto de $Mg_2Ni$ . . . . .	9
2.2.2 Resistência a oxidação e proteção . . . . .	14
2.3 Compósitos Metal-Polímero para Armazenagem de Hidrogênio . . . . .	14
2.4 Considerações sobre a Seleção dos Materiais e Métodos . . . . .	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS . . . . .	25
3.1 Materiais . . . . .	25
3.1.1 Materiais metálicos . . . . .	25
3.1.2 O Polímero . . . . .	25
3.1.3 O Solvente . . . . .	25

3.2	Métodos . . . . .	25
3.2.1	Tratamento térmico e volumetria . . . . .	25
3.2.2	Moagens de alta energia . . . . .	26
3.2.3	Análises de difração de raios X (DRX) . . . . .	28
3.2.4	Análises térmicas . . . . .	28
3.2.5	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) . . . . .	29
3.2.6	Envelhecimento (Aging) . . . . .	29
3.2.7	Fluxograma do trabalho . . . . .	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	31
4.1	Hidretos de Mg <sub>2</sub> Ni . . . . .	31
4.1.1	Moagem reativa . . . . .	31
4.1.2	Procedimentos TT-1, TT-2 e TT-3 . . . . .	35
4.2	Compósitos com PMMA . . . . .	51
4.2.1	Material metálico armazenador utilizado na fabricação dos compósitos . . . . .	51
4.2.2	PMMA utilizado . . . . .	53
4.2.3	Rota de processamento C-1 . . . . .	53
4.2.4	Rota de processamento C-2 . . . . .	56
4.2.5	Rota de processamento C-3 . . . . .	58
5	CONCLUSÕES . . . . .	61
6	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .	63
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	64

## LISTA DE TABELAS

1.1	Metas finais estabelecidas pelo "United States Department of Energy" para armazenadores de hidrogênio. Adaptado de DOE (2020) [4].	2
2.1	Características de alguns dos hidretos mais estudados. Adaptado de Principi, 2018 [14].	6
2.2	Temperaturas de utilização e capacidade de absorção de hidretos baseados em magnésio.	9
2.3	Propriedades de uma amostra de $Mg_2NiH_4$ obtidas através de "Isotermas de pressão-composição" em aparato Sievert. Adaptado de SHAO, 2003 [35].	12
2.4	Efeito do encapsulamento de $LaNi_5$ por PS. Adaptado de UEMURA, 1991 [17].	15
2.5	Compósitos Metal-Polímero para armazenagem de hidrogênio produzidos e suas rotas de processamento	21
3.1	Tempo de tratamento térmico e número de ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio em cada procedimento.	26
3.2	Condições de preparação das diferentes rotas de processamento para obtenção de compósito a base de $Mg_2NiH_4$ com PMMA.	27
4.1	Condições de preparação e principais resultados das diferentes rotas de processamento para obtenção de compósito a base de $Mg_2NiH_4$ com PMMA.	60



## LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação do mecanismo de proteção contra os contaminantes $O_2$ e $H_2O$ de um compósito de hidreto metálico em matriz polimérica que permite a passagem de $H_2$ para o metal armazenador. Adaptado de CAO, 2018 [15] . . . . .	3
2.1	Curva de pressão-composição de dessorção, obtida a $280\text{ }^\circ\text{C}$ de amostras de $Mg_2NiH_4$ obtidas por moagem de alta energia com diferentes parâmetros de processo. Adaptado de ABDELLAOUI, 1998 [33] . . . . .	10
2.2	Variação de pressão ao longo dos ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio para uma amostra de $Mg_2Ni$ . Adaptado de AYDINILI, 2015 [36]. . . . .	12
2.3	Análise por DSC da mistura dos hidretos (65 % de $MgH_2$ e 35 % de $Mg_2NiH_4$ ) (a) sem tratamento, (b) depois de processado por moagem de alta energia por 10min, depois de processado por 30min. Adaptado de Zaluska, 1999 [7] . . . . .	14
2.4	MEV de uma amostra do compósito $LaNi_5$ com PS em corte (superior) e na superfície inferior. Adaptado de CHECCHETTO , 2009 [39] . . . . .	16
2.5	Imagem de MEV obtido de amostra de compósito TiFe/PTFE. Adaptado de Zadorozhnyy, 2016 [44]. . . . .	17
2.6	a) Representação esquemática do compósito de Mg nanométrico encapsulado por uma matriz de PMMA. b) Reação de formação do nanocompósito simplificada. Adaptado de JEON, 2011 [46] . . . . .	18
2.7	Absorção e dessorção de $H_2$ (a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e $30\text{bar}$ de $H_2$ ) do nanocompósito de $Mg$ com os polímeros PMMA, PE, PS e PLA. Adaptado de Ruminski, 2013 [20] . . . . .	19

3.1	Fluxograma dos trabalhos para obtenção e caracterização dos compósitos $Mg_2NiH_4$ /PMMA. . . . .	30
4.1	Análise de DRX feita para uma amostra de pó baseado em $Mg_2NiH_4$ produzido por moagem reativa. . . . .	31
4.2	Análise de DRX de um material baseado em $Mg_2Ni$ que possui $MgNi_2$ obtido de maneira indesejada em seu estado dessorvido (a) e absorvido (b). Adaptado de Aydinli (20015) [36]. . . . .	32
4.3	Curva de primeira absorção do pó baseado em $Mg_2NiH_4$ produzido por moagem reativa a 300 °C. . . . .	33
4.4	Curvas de absorção do pó baseado em $Mg_2Ni$ produzido por moagem de alta energia (elaboração mecânica de ligas), a cinética mais lenta é a curva de ativação e a mais rápida é a representação das demais absorções. Adaptado de Zaluski (1995) [67]. . . . .	33
4.5	a) Análise de QMS do pó baseado em $Mg_2NiH_4$ produzido por moagem reativa, b) Análise de DSC da mesma amostra. . . . .	34
4.6	Análises de DSC de amostras a base de $Mg_2NiH_4$ obtidas pela técnica de moagem alta energia: a) elaboração mecânica de ligas e hidrogenação; b) (a) após moagem mecânica de 5 minutos; c) (a) após moagem mecânica de 30 minutos. Adaptado de Zaluska (1999) [7]. . . . .	35
4.7	Curvas de DSC e TGA dos pós baseado em $Mg_2NiH_4$ : a) após tratamento térmico e primeira absorção; b) produzido pelo procedimento TT-1; c) TT-2; d) TT-3. . . . .	36
4.8	Imagem de MEV pó baseado em $Mg_2NiH_4$ produzido pela rota MM-0 em aumento nominal de (a) 1000x de (b) 10000x. . . . .	38
4.9	Imagem de MEV do pó baseado em hidreto $Mg_2NiH_4$ fabricado pela rota MM-3 em aumento nominal de (a) 1000x de (b) 10000x. . . . .	38

4.10 Comparação entre análises por MEV dos pós a base de $Mg_2NiH_4$ de: a) Aydinili antes dos ciclos de absorção; b) este trabalho (obtido por moagem reativa); c) Aydily após 5 ciclos de absorção e d) este trabalho após TT-3. . . . .	39
4.11 Curva de primeira absorção pó baseado em $Mg_2NiH_4$ após procedimento TT-1 a 300 °C. . . . .	40
4.12 Curvas de absorção em diversas temperaturas de um material a base de $Mg_2NiH_4$ nanoparticulado. Adaptado de Shao (2003) [35]	41
4.13 Curvas segunda absorção (a) e dessorção (b) a 350 °C da amostra de pó baseado em $Mg_2NiH_4$ após o tratamento térmico de 150 min.	42
4.14 Curvas de absorção de $Mg_2NiH_4$ a 350 °C após um tratamento térmico de 150 min, onde (a) representa a absorção do primeiro ciclo e (b) a do quarto ciclo. . . . .	42
4.15 Curvas de dessorção em etapas a 250 °C do pó baseado em $Mg_2NiH_4$ após procedimento TT-2. . . . .	43
4.16 Curvas da primeira (a), terceira (b) e quarta (d) absorção a 250 °C do pó baseado em $Mg_2NiH_4$ após procedimento TT-2. . . . .	43
4.17 Curvas de absorção a 300 °C do pó baseado em $Mg_2NiH_4$ produzido pela rota MM-3. Estão representados as absorções dos ciclos 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d). . . . .	44
4.18 Curvas de absorção a 250 °C do pó baseado em $Mg_2NiH_4$ produzido pela rota MM-3. Estão representados as absorções dos ciclos 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d). . . . .	45
4.19 Análise de DRX do pó baseado em $Mg_2NiH_4$ após o tratamento térmico de 150 min. . . . .	47
4.20 Análise de DRX do pó a base de $Mg_2NiH_4$ após procedimento TT-3 completo. . . . .	48
4.21 Análise de DRX feita para uma amostra de pó baseado em $Mg_2NiH_4$ , obtido pelo procedimento TT-3 e após 4 ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio a 300 °C, em seu estado dessorvido. . . . .	48

4.22	Análise de DRX feita para uma amostra do pó baseado em $Mg_2NiH_4$ obtido pelo procedimento TT-3, após 4 ciclos de absorção e des-sorção de hidrogênio a 250 °C e em estado de hidreto. . . . .	49
4.23	Comparação entre espectros de raio-X de amostras dos pós baseados em hidreto $Mg_2NiH_4$ produzidos por moagem reativa sem tratamento térmico e após procedimento TT-3. . . . .	50
4.24	Comparação entre as análise de DRX feita para o pó baseado em $Mg_2NiH_4$ obtido por moagem reativa de alta energia e após o seu envelhecimento. . . . .	52
4.25	Análise DSC do PMMA utilizado. . . . .	53
4.26	Comparação entre as análise de DRX feita para amostras de compósito baseado em $Mg_2NiH_4$ com PMMA produzidos pela rota C-1 após sua fabricação (a) e após o envelhecimento (b). . . . .	54
4.27	Imagens obtidas por MEV de amostra de compósito baseado em $Mg_2NiH_4$ com PMMA produzidos pela rota C-1 em aumento nominal de 2.000x (a) e 10.000x (b). . . . .	55
4.28	Análise por DSC de amostra de compósito baseado em $Mg_2NiH_4$ com PMMA produzidos pela rota C-1. . . . .	55
4.29	Comparação entre as análise de DRX feita para amostras de compósito baseado em $Mg_2NiH_4$ com PMMA produzidos pela rota C-2 após sua fabricação (a) e após o envelhecimento (b). . . . .	57
4.30	Imagens obtidas por MEV de amostra de compósito baseado em $Mg_2NiH_4$ com PMMA produzidos pela rota C-2 em aumento nominal de 1.000x (a) e 5.000x (b). . . . .	57
4.31	Comparação entre as análise de DRX feita para amostras de compósito baseado em $Mg_2NiH_4$ com PMMA produzidos pela rota C-3 após sua fabricação (a) e após o envelhecimento (b). . . . .	59
4.32	Imagens obtidas por MEV de amostra de compósito baseado em $Mg_2NiH_4$ com PMMA produzidos pela rota C-3 em aumento nominal de 2.000x (a) e 5.000x (b). . . . .	59

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de fontes de energia mais limpas, renováveis e ambientalmente amigáveis é uma demanda crescente da nossa sociedade [1, 2]. Neste contexto, o hidrogênio é um vetor energético muito importante e com grande potencial de aplicação [3], pois é um combustível extremamente abundante, com grande potencial calorífico (energia por massa) e o subproduto de suas reações para obtenção de energia na queima ou oxidação (em células eletroquímicas, por exemplo) é a água, substância atóxica e não poluente.

Entretanto, as atuais formas de utilização do hidrogênio, isto é, na condição de estado gasoso comprimido ou líquido, possui limitações que dificultam o seu uso em aplicações móveis, estacionárias ou para seu transporte seguro porque os reservatórios são muito grandes, pesados e com certa periculosidade associada. Neste caso, muitas são as motivações para o desenvolvimento de pesquisa aplicada sobre métodos alternativos para o armazenamento de hidrogênio [4]. Uma maneira de viabilizar a utilização de hidrogênio como vetor energético é o seu armazenamento em estado sólido em materiais metálicos (metais comercialmente puros, ligas ou compostos intermetálicos), que são capazes de formar hidretos aptos a liberarem o hidrogênio e armazenarem novamente (dessorções e absorções químicas) sob determinadas condições [5]. Estes materiais metálicos especiais possuem a capacidade de absorver e dessorver hidrogênio, seja na forma de hidretos comuns, como Mg–MgH<sub>2</sub> e Na–NaH, na forma de intermetálicos como Mg<sub>2</sub>Ni–Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>, TiFe–TiFeH, LaNi<sub>5</sub>–LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, complexos de hidretos comuns, como LiAl–LiAlH<sub>4</sub>, compósitos, como o Mg/Mg<sub>2</sub>Ni–MgH<sub>2</sub>+MgH<sub>2</sub>/Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>, entre muitos outros que surgem nesta vasta e importante área de pesquisa [6–8]. Existem outros tipos de materiais capazes de armazenar e liberar hidrogênio como polímeros armazenadores [9, 10], MOFs<sup>1</sup> [11] ou nanotubos de carbono [12] e eles competem com os hidretos de materiais metálicos em relação a aplicações futuras.

O desenvolvimento de hidretos de materiais metálicos apresenta desafios tec-

---

<sup>1</sup>do inglês Estruturas Organometálicas (Metal-Organic Frameworks)

nológicos de diversas naturezas para a sua viabilização, como reduzir o fenômeno de decrepitação, melhorar a resistência a oxidação, obtenção de propriedades de capacidade de absorção e cinéticas de absorção e dessorção adequadas.

A decrepitação é um problema para alguns materiais armazenadores, como para o  $LaNi_5$ , e consiste na fragmentação das partículas de armazenador em pós ultra finos ao sofrer sucessivos ciclos de absorção e dessorção e pode ocasionar diminuição da capacidade de armazenamento [13].

A oxidação é um fator que afeta as propriedades de armazenamento da maioria dos materiais metálicos armazenadores de hidrogênio, em que o contato com o ar ou mesmo pequenos teores de oxigênio como impureza da atmosfera de gás  $H_2$ , podem comprometer drasticamente as propriedades cinéticas e de capacidade de absorção destes materiais. Em alguns casos, como para o armazenador  $TiFe$ , este fenômeno é tão agudo que é chamado de *envenenamento* [14].

Algumas propriedades, como capacidades de absorção (em peso e/ou volume) e propriedades cinéticas de dessorção e absorção (como  $T_{1\text{ bar}}$ ), possuem *targets*, isto é, valores mínimos aceitáveis para o material ser considerado viável economicamente para aplicações. Existem diversas entidades que estabelecem seus próprios targets, sendo as metas do DOE [4] uma das mais utilizadas como referência, algumas delas mostradas na Tabela 1.1. Um material armazenador pode possuir determinada propriedade ótima em relação aos targets mas ter outras aquém do desejado, como os principais materiais baseados em  $Mg$  que possuem ótimas capacidades de absorção mas suas temperaturas de trabalho (geralmente acima de 250 °C) estão acima dos valores desejados.

Tabela 1.1: Metas finais estabelecidas pelo "United States Department of Energy" para armazenadores de hidrogênio. Adaptado de DOE (2020) [4].

	Capacidade gravimétrica	Capacidade volumétrica	Temperatura de aplicação
Meta	2,2 % ( $kgH_2/kg_{\text{sistema}}$ )	1,7 % ( $kgH_2/l_{\text{sistema}}$ )	100 °C

Visando a diminuição ou eliminação de alguns dos efeitos negativos ou melhorar propriedades de interesse na armazenagem de hidrogênio é possível a

utilização de polímeros para fabricar compósitos com os materiais metálicos armazenadores. Nestes compósitos, o polímero pode atuar protegendo contra oxidação/envenenamento (como mostra o esquema da Figura 1.1) [15, 16], diminuir a decrepitação [17] e/ou atuar como aditivo de controle de processo (PCA), e.g. utilização do polímero carboximetilcelulose (CMC) como PCA em moagem de alta energia de *Mg* [18]. Estes são alguns dos fatores motivam o estudo de compósitos metal-polímero para armazenagem de hidrogênio.

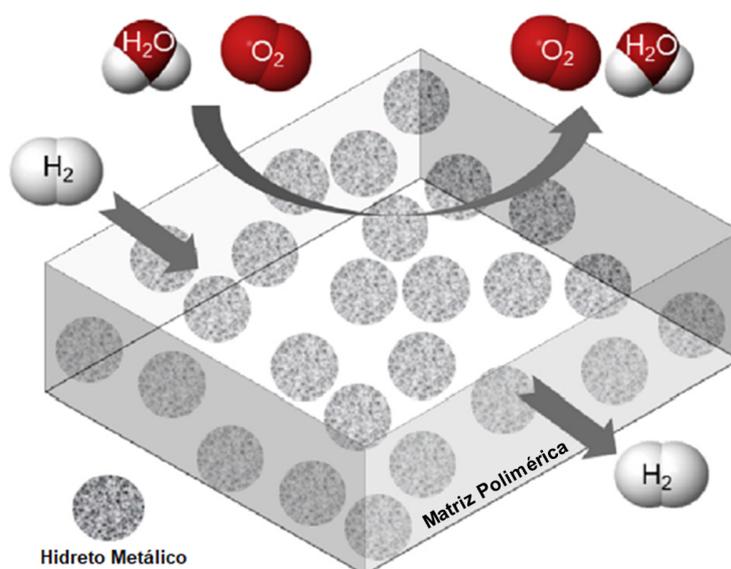


Figura 1.1: Representação do mecanismo de proteção contra os contaminantes  $O_2$  e  $H_2O$  de um compósito de hidreto metálico em matriz polimérica que permite a passagem de  $H_2$  para o metal armazenador. Adaptado de CAO, 2018 [15]

Neste contexto, esta dissertação propõe um material, uma rota de processamento e métodos de caracterização de um compósito metal-polímero específico para armazenagem de hidrogênio, levando em consideração alguns fatores importantes para o metal, como capacidade de armazenamento (em porcentagem de massa) e comportamento cinético (levando em consideração temperaturas e pressões envolvidas), para o polímero, como propriedade de barreira a gases contaminantes (como  $O_2$ ,  $H_2O$ ) e permeabilidade a  $H_2$ , e para o compósito, como interação interfacial entre metal e polímero e técnicas de processamento.

Utilizando estes critérios, este trabalho tem como principais objetivos a produção e caracterização de pós a base de  $Mg_2Ni$ , com alta capacidade de armaze-

namento e cinética de dessorção de hidrogênio viável em temperatura próxima a 250 °C, para ser utilizado em compósito com o polímero poli(metacrilato de metila) (PMMA), que possui características desejáveis de proteção a contaminantes para materiais armazenadores baseados em  $Mg$  e temperatura máxima de utilização de 250 °C e a produção inicial de um compósito  $Mg_2NiH_4$  com PMMA, sendo este o primeiro compósito armazenador metal-polímero produzido a partir deste hidreto [19–21].

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Armazenamento de Hidrogênio em Metais

Alguns metais em seu estado puro tem a propriedade de formar hidretos metálicos numa reação reversível, como *Mg*, *Pd*, *Al* e *Li* [6]. Cada um destes elementos puros tem suas vantagens e desvantagens de aplicação, seja em capacidade de absorção, ciclabilidade do hidreto ou cinética absorção e dessorção. Dentre eles vale destacar o magnésio, que possui boa ciclabilidade (suporta um número alto de ciclos de absorção e dessorção), alta capacidade de absorção  $C_{max} = 7,673\%$  em peso e é amplamente estudado nesta área. Em contrapartida, o *Mg* na sua forma convencional nanocristalina possui pressão de dessorção de 1 atm a 280 °C, temperatura elevada em relação a maior parte dos outros materiais metálicos armazenadores de hidrogênio comuns. Também são estudados materiais intermetálicos armazenadores de hidrogênio que possuem propriedades melhoradas em relação aos metais (puros) em que são baseados e podem facilitar a sua aplicação, devido a melhor comportamento cinético, estabilidade ou ciclabilidade [8].

Normalmente estes intermetálicos armazenadores são classificados em um dos grupos tipo *AB* existentes ( $AB_5$ , *AB*,  $AB_2$  ou  $A_2B$ ), em que *A* é um (ou grupo de) metal(is) absorvedor(es) e *B* é um elemento auxiliar ou um grupo de elementos auxiliares. Os intermetálicos do tipo  $AB_5$  foram os primeiros hidretos metálicos amplamente estudados para fins de armazenamento [8], seu representante mais conhecido é o  $LaNi_5$  que possui a absorção/dessorção de hidrogênio descrita pela reação 2.1 [22]:



O  $LaNi_5$  possui propriedade de absorver e dessorver hidrogênio a temperatura ambiente e possui capacidade de absorção  $C_{max} = 1,45\%$  em peso. Este material possui uma variação de menor custo  $MnNi_5$  em que *Mn* é uma mistura de elementos das terras raras majoritariamente composta por *La* e *Nd* e esta

variação provoca pouca ou nenhuma alteração em suas propriedades [8].

Motivados pelos resultados iniciais dos intermetálicos  $AB_5$ , pesquisadores testaram outros intermetálicos para fins de armazenagem de hidrogênio e assim o intermetálico TiFe [23] começou a ser estudado pois se descobriu que ele forma hidreto que suporta mais ciclos de absorção e dessorção que o  $LaNi_5$ , com uma maior capacidade de absorção ( $C_{max} = 1,89$  % em peso) e também possui propriedade de absorver e dessorver em temperatura ambiente. Este hidreto, porém, possui uma alta sensibilidade a oxigênio e umidade, sendo que na presença (mesmo em pequenas concentrações) dos contaminantes  $O_2$  ou  $H_2O$  este material perde a capacidade de formar hidretos e esse comportamento recebeu o nome de *envenenamento*, para diferenciar de contaminação por oxidação convencional que ocorre em outros hidretos (como no  $Mg$  ou  $LaNi_5$  que formam óxidos na superfície) e não apresentam efeitos tão catastróficos [24]. Este intermetálico TiFe é o precursor da categoria de armazenadores "AB", que possui outros representantes, como o intermetálico  $ZrNi$ , por exemplo. Como exemplo de intermetálicos armazenadores do tipo  $AB_2$  temos o  $TiV_2$  e dos do tipo  $A_2B$  temos o  $Mg_2Ni$ , que é de interesse especial para este trabalho (ver Seção 2.2.1 "Hidreto de  $Mg_2Ni$ ") [8].

Existem outros tipos de materiais metálicos armazenadores de hidrogênio, como é o caso dos alanatos, por exemplo  $NaAlH_4$ , que possuem alta capacidade de absorção mas ainda encontram problemas de baixa reversibilidade ou ciclabilidade [8] e ligas de alta entropia [6]. A Tabela 2.1 compara propriedades de interesse para aplicação em armazenagem de hidrogênio de alguns dos materiais mais estudados.

Tabela 2.1: Características de alguns dos hidretos mais estudados. Adaptado de Principi, 2018 [14].

Metal	Hidreto	Capacidade de Armazenamento (% em massa)	Temperatura para $P_{H_2} = 1bar$ (°C)
LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1,37	12
TiFe	TiFeH <sub>2</sub>	1,89	-8
Mg <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	3,59	255
ZrMn <sub>2</sub>	ZrMn <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,77	440
Mg	MgH <sub>2</sub>	7,60	279

### 2.1.1 Problemas da Armazenagem de Hidrogênio em Materiais Metálicos

Os materiais metálicos armazenadores de hidrogênio conhecidos possuem algumas limitações na aplicação que precisam ser contornadas. Alguns exemplos de limitações são: alta reatividade com  $O_2$  e  $H_2O$ , baixa ciclabilidade, baixa capacidade de absorção ou comportamento cinético de absorção e dessorção insatisfatório, a depender do material [4, 14].

Tipicamente, os materiais metálicos do tipo  $AB_5$  e  $AB$  possuem cinética satisfatória (ciclos de absorção e dessorção possíveis a temperaturas inferiores a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ), porém suas capacidade de absorção e resistência a decrepitação são relativamente pobres, isto é, com poucos ciclos de absorção (poucas dezenas) os materiais se pulverizam e perdem significativamente capacidade de absorção [14]. Uma classe de material promissora quando se trata de capacidade de armazenamento (gravimétrica e volumétrica) e de ciclabilidade é a dos materiais metálicos armazenadores baseados em magnésio, que possuem ciclos de absorção e dessorção possíveis somente a temperaturas superiores a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , não cumprindo o "target" da DOE neste quesito (Tabela 1.1). Um problema comum a grande parte dos materiais metálicos armazenadores de hidrogênio é a baixa resistência aos contaminantes  $O_2$  e  $H_2O$ , em que uma exposição de poucos segundos a estes contaminantes (seja expondo o material ao ar ou em contato com estas moléculas como teores de impurezas) pode passivar<sup>1</sup> o material e prejudicar as propriedades de interesse, como cinética de dessorção e absorção e capacidade de absorção. Os materiais são afetados de maneira diferente pelos contaminantes, por exemplo, uma breve exposição (praticamente instantânea) ao ar atmosférico é um fator mais prejudicial para o  $TiFe$  (ocorre envenenamento<sup>2</sup>), do que para os hidretos baseados em  $Mg$  (ocorre forte passivação), que por sua vez são mais afetados do que o  $LaNi_5$  (ocorre leve passivação), para dar alguns exemplos.

Atualmente, algumas maneiras de se melhorar a resistência a contaminantes

---

<sup>1</sup>Passivação é o fenômeno de formação de óxidos superficiais, ocasionando perda de propriedades cinéticas e de capacidade de absorção.

<sup>2</sup>Envenenamento é um fenômeno de contaminação presente em alguns materiais em que qualquer contaminação é muito deletéria, praticamente extinguindo a capacidade de o material armazenar hidrogênio.

dos materiais metálicos armazenadores de hidrogênio são estudadas, como a adição de elementos de ligas que atuam como "metal de sacrifício" [25] ou a utilização de material polimérico para fabricação de compósitos metal-polímero onde o material polimérico atua como barreira protetora e seletiva (ver Seção 2.3 "Compósitos Metal-Polímero para Armazenagem de Hidrogênio").

## 2.2 Armazenamento em Hidretos Baseados em Magnésio

Magnésio é um metal largamente estudado e utilizado para aplicações de armazenagem de hidrogênio, devido a sua elevada capacidade de absorção e reversibilidade. O hidreto simples formado por magnésio,  $MgH_2$ , possui capacidade de absorção em peso de 7,6 % e volumétrica de  $110 H_2/l$ . Em seu estado puro, apesar da alta capacidade de armazenamento, ele possui uma cinética muito pobre, com cinéticas de absorção e dessorção viáveis somente a temperaturas superiores a 300 °C. É necessário que o material tenha grãos de tamanho nanométrico para que hajam cinética favoráveis (em temperaturas menores que 350 °C) de absorção e dessorção e, a partir daí, todas as diversas rotas de produção de Mg e seus derivados (intermetálicos, hidretos complexos, compósitos, etc), para fins de armazenagem de hidrogênio são projetadas para que sejam nanoestruturados [26–28]. Os principais hidretos baseados de magnésio de interesse para armazenagem de hidrogênio são os hidretos complexos  $Mg_2FeH_6$ ,  $Mg_2CoH_5$  e  $Mg_2NiH_4$  e seus compósitos.

O hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  é comumente formado a partir da mistura estequiométrica  $2Mg - Fe$  e é um material de interesse para aplicações estacionárias, pois possui uma das maiores densidades de hidrogênio conhecidas  $d_{H_2} = 150 kg/m^3$  e uma alta capacidade de armazenamento gravimétrica  $C_{max} = 5,4 \%$  em peso e sua formação se dá através da reação 2.2:



Este hidreto possui uma síntese dificultada pois os metais  $Mg$  e  $Fe$  são imiscíveis, não formando um intermetálico  $Mg_2Fe$ , exigindo que seja feita uma mistura extremamente íntima (escala nanométrica) entre os elementos  $Mg$  e  $Fe$  para a

produção deste hidreto. *Moagem Mecânica de Alta Energia e Deformação Plástica Severa* (SPD) são técnicas que podem ser utilizadas para a produção desse material. Existem estudos que mostram que a utilização de proporções não estequiométricas de *Mg* e *Fe* formam  $MgH_2$  e  $Mg_2FeH_6$  simultaneamente e estes hidretos possuem um efeito sinérgico na dessorção de hidrogênio [27, 29].

O hidreto complexo  $Mg_2CoH_5$  é obtido com o mesmo tipo de rota do  $Mg_2FeH_6$ , pois o *Co* também não é solúvel em *Mg* (nem em estado líquido), sua capacidade de armazenamento é  $C_{max} = 4,5$  % em peso e a reação de formação deste hidreto é dada pela reação 2.3 [8]:



O hidreto complexo  $Mg_2NiH_4$  normalmente é obtido a partir do intermetálico  $Mg_2Ni$  em hidrogenação em altas temperaturas ou moagem reativa, possui capacidade de absorção de hidrogênio  $C_{max} = 3,6$  % em peso, que é a menor entre os hidretos baseados em *Mg* convencionais, mas possui uma cinética de dessorção de  $H_2$  substancialmente melhor do que os demais hidretos, como podemos ver na Tabela 2.2, apresentando  $T_{1bar} < 250$  °C quando nanocristalino, ou seja, pode realizar ciclos de absorção e dessorção em temperaturas próximas a 250 °C [8, 30].

Tabela 2.2: Temperaturas de utilização e capacidade de absorção de hidretos baseados em magnésio.

Hidreto	Faixa de Temperatura de utilização	$T_{1bar}$ (°C)	$C_{max}$ (% em peso)
$MgH_2$	350-450	282	7,6
$Mg_2NiH_4$	250-350	247	3,6
$Mg_2FeH_6$	450-550	305	5,4
$Mg_2CoH_5$	450-550	329	4,5

### 2.2.1 Hidreto de $Mg_2Ni$

Por possuir as menores temperaturas de dessorção entre os hidretos baseados em magnésio convencionais, o hidreto de  $Mg_2Ni$  foi escolhido como hidreto armazenador para esta dissertação e esta seção é dedicada a descrever

as principais propriedades dele para a finalidade de armazenagem de hidrogênio conhecidas até então.

#### Fabricação do hidreto $Mg_2NiH_4$

O hidreto de  $Mg_2Ni$  pode ser fabricado por diversas rotas, sendo que a mais comum é a produção de  $Mg_2Ni$  por elaboração mecânica em moagem de alta energia e posterior hidrogenação em alta temperatura (300-350 °C) para obtenção de  $Mg_2NiH_4$ . Este hidreto também pode ser obtido por meio de moagem reativa de alta energia a partir de  $MgH_2$  e  $Ni$  puro, pois a entalpia de formação do  $Mg_2NiH_4$  (-64,5 kJ/mol $H_2$ ) é menor do que a do  $MgH_2$  (-75 kJ/mol $H_2$ ) e, como  $Mg_2NiH_4$  é mais estável, ele é formado preferencialmente na moagem com conversão acima de 90 % [31, 32].

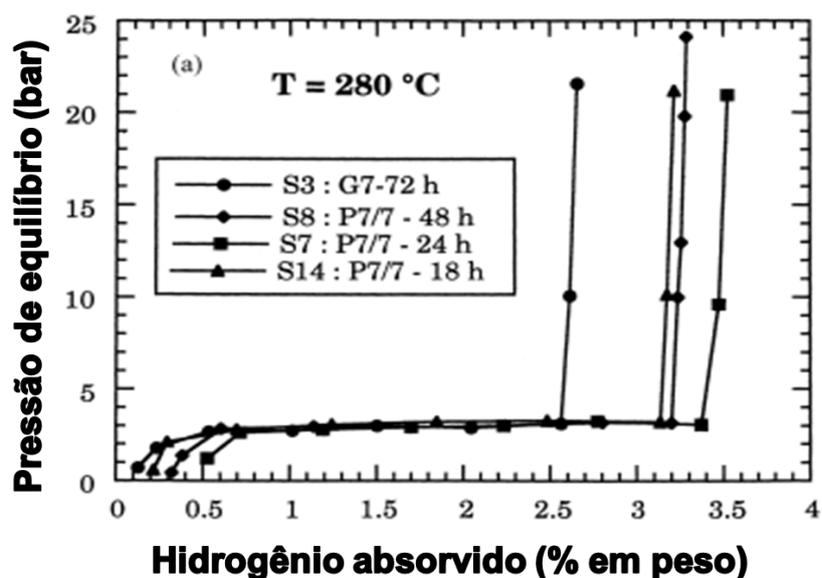


Figura 2.1: Curva de pressão-composição de dessorção, obtida a 280 °C de amostras de  $Mg_2NiH_4$  obtidas por moagem de alta energia com diferentes parâmetros de processo. Adaptado de ABDELLAOUI, 1998 [33]

Sempre que o  $Mg_2Ni$  ou  $Mg_2NiH_4$  for formado por algum tipo de moagem de alta energia são necessários cuidados com a escolha dos parâmetros de processo, pois tempo (como observado na Figura 2.1) ou poder de moagem em dose além da necessária pode prejudicar a capacidade de armazenamento, podendo, inclusive, induzir amorfização de parte do material e esta parcela não tem

mais a propriedade sofrer ciclos de absorção e dessorção de  $H_2$  [32, 33]. Até o momento não foi encontrado um método tão eficiente para fabricação do hidreto  $Mg_2NiH_4$  via moagem reativa de alta energia, que produz hidretos com propriedades de alta conversão, alta capacidade de absorção e cinética de dessorção viável a 250 °C, como o proposto nesta dissertação na seção 4.1 "Hidretos de  $Mg_2Ni$ ", presente na parte "Resultados e Discussão". Tipicamente, são medidas as capacidade de absorção de hidrogênio na faixa entre 1,6 % e 2,8 % em peso para material metálico armazenador baseado em  $Mg_2NiH_4$  produzido por HEBM-RM nos trabalhos publicados sobre este tema [32].

#### *Fases do $Mg_2NiH_4$*

O  $Mg_2NiH_4$  possui uma mudança alotrópica a 225 °C, abaixo desta temperatura as fases LT-1 e LT-2 coexistem e acima desta as fases LT se transformam na fase HT, onde o hidrogênio possui mobilidade elevada. Quando o hidreto é formado a partir do intermetálico  $Mg_2Ni$  em temperatura abaixo de 225 °C, a fase LT-1 é formada preferencialmente e a fase LT-2 é formada preferencialmente no resfriamento da fase HT. Além disso, a fase LT-2 pode se converter em LT-1 com o tempo, por influência de tratamento térmico ou algum outro processamento. As fases LT-1 e LT-2 costumam ser formadas simultaneamente na moagem reativa [34].

#### *Dependência entre capacidade de absorção e a temperatura*

O Hidreto de  $Mg_2Ni$  quando dessorve hidrogênio em temperaturas inferiores a 350 °C forma um hidreto residual  $Mg_2NiH_x$  (com  $0,2 \leq x \leq 0,8$ ) com mais hidrogênio retido quanto menor a temperatura, perdendo capacidade de absorção útil com diminuição da temperatura. Por exemplo, a 300 °C, os valores de capacidade de absorção "útil" (descontando o hidrogênio retido) normalmente medidos para o  $Mg_2Ni$  estão entre 3 e 3,3 % [8, 35]. Shao et al. (2003) mediram uma diferença de 4% entre as dessorções a 350 °C e 250 °C, como mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Propriedades de uma amostra de  $Mg_2NiH_4$  obtidas através de "Isotermas de pressão-composição" em aparato Sievert. Adaptado de SHAO, 2003 [35]

	250 °C	300 °C	350 °C
Hidrogênio absorvido (H/m)	1,01	1,07	1,11
Hidrogênio absorvido (% em peso)	2,77	2,93	3,03
% de $Mg_2NiH_4$ dessorvido	86,1	88,8	90,1
Pressão de equilíbrio platô de absorção (bar)	2,5	5,9	12,7
Pressão de equilíbrio platô de dessorção (bar)	0,8	3,4	9,7

*Efeito dos ciclos de absorção e dessorção e decrepitação*

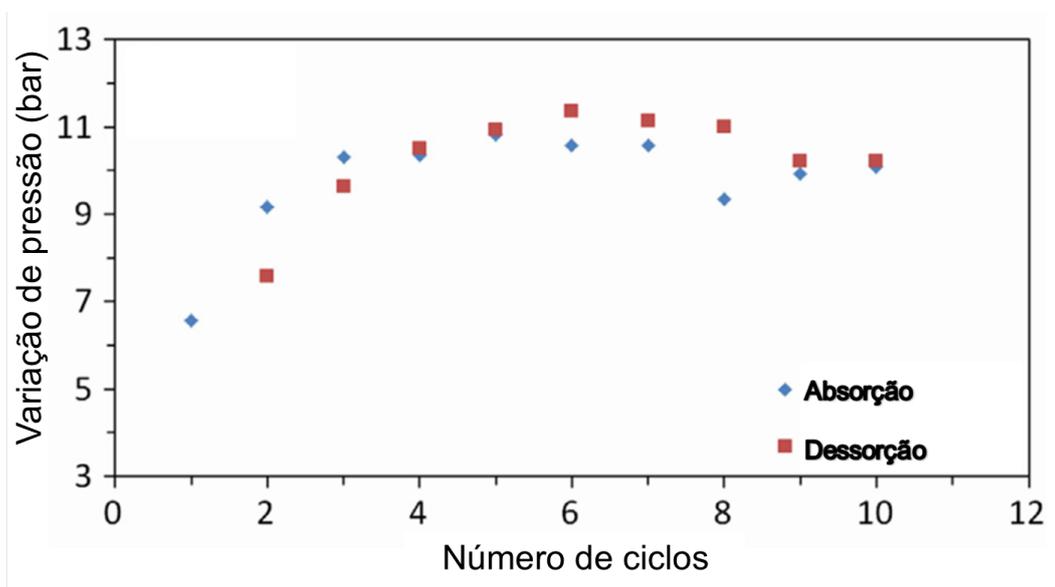


Figura 2.2: Variação de pressão ao longo dos ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio para uma amostra de  $Mg_2Ni$ . Adaptado de AYDINILI, 2015 [36].

Aydinili et al. (2015) mostraram que o armazenador  $Mg_2Ni$  possui uma particularidade, facilitadora da obtenção de grãos nanométricos, que é o efeito da decrepitação. Segundo este estudo, ao se realizar poucos ciclos completos de absorção e dessorção de hidrogênio, este material otimiza sua capacidade de absorção e sua cinética de dessorção em temperaturas inferiores a 300 °C como consequência da nano-estruturação (e ativação) de seus grãos causada pela decrepitação. A Figura 2.2 é um resultado de Aydinili et al. e relaciona número de ciclos de absorção e dessorção com variação de pressão (diretamente relacio-

nada a capacidade de absorção no experimento realizado), mostrando que ao final do quinto ciclo o material atingiu um patamar de capacidade de absorção (com variação de pressão próxima a 11 bar nos ciclos subsequentes). O autor relata que foi medido um tamanho médio de grão de 62 nm por método de Rietveld e não informa os valores absolutos de capacidade de absorção de seu material, apenas que também foi formado  $MgNi_2$  em quantidade significativa no seu processo de síntese do material metálico armazenador.

Além disso, este processo de ciclos de absorção/dessorção e decrepitação não possui efeitos maléficos conhecidos, pois o  $Mg_2Ni$  é um material conhecido por sua alta ciclagem, suportando mais de mil ciclos de absorção e dessorção sem perdas significativas de capacidade de absorção ou de qualquer outra propriedade importante para atuar como armazenador de hidrogênio [30].

#### *Efeito sinérgico com $MgH_2$*

A mistura de  $MgH_2$  com  $Mg_2NiH_4$  por moagem mecânica de alta energia pode produzir um nanocompósito de hidretos com um efeito sinérgico em que o compósito dessorve hidrogênio em temperaturas próximas a de dessorção do  $Mg_2Ni$  e se obtém ganhos de capacidade de absorção, pois a alta capacidade de absorção do  $Mg$  é aproveitada, sendo a capacidade de absorção deste compósito dada por regra de três simples entre as capacidades dos dois hidretos e sua proporção em massa. Zaluska et al. obtiveram, por meio desta técnica, um hidreto com capacidade de absorção de 5 % em peso e com a cinética de dessorção semelhante ao  $Mg_2NiH_4$  utilizado [7]. A Figura 2.3 é a comparação das curvas obtidas em DSC para as misturas de hidreto em diferentes tempos de moagem, evidenciando o efeito sinérgico entre eles após 30 min de moagem.

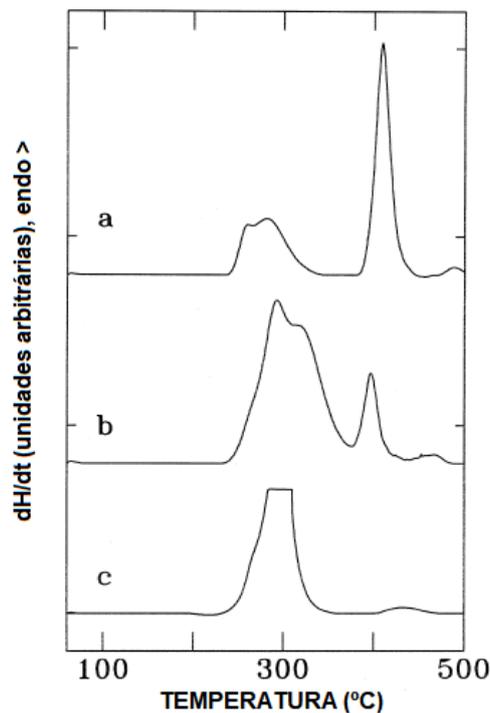


Figura 2.3: Análise por DSC da mistura dos hidretos (65 % de  $MgH_2$  e 35 % de  $Mg_2NiH_4$ ) (a) sem tratamento, (b) depois de processado por moagem de alta energia por 10min, depois de processado por 30min. Adaptado de Zaluska, 1999 [7]

### 2.2.2 Resistência a oxidação e proteção

O  $Mg$  e suas ligas (como o  $Mg_2Ni$ ) possuem uma baixa resistência ao ar, sendo que, quando expostos ao oxigênio e umidade, formam óxidos superficiais que prejudicam ou inviabilizam a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio [37]. Proteger estes materiais da oxidação é um desafio atual para os pesquisadores e se tem descoberto algumas possibilidades para tal, como a utilização de  $Ce$  em pequena quantidade junto ao  $Mg_2Ni$  que produz um efeito de proteção devido a oxidação preferencial do  $Ce$  na superfície do material [25] ou realizar recobrimento polimérico protetivo nestes armazenadores, produzindo compósitos metal-polímeros para armazenagem de hidrogênio.

### 2.3 Compósitos Metal-Polímero para Armazenagem de Hidrogênio

Alguns polímeros possuem uma permeabilidade seletiva, em que permite a passagem ao gás  $H_2$  e restringem significativamente a passagem de gases de maior tamanho ou líquidos, como gás  $O_2$  e  $H_2O$  na forma de gás ou vapor. Tal

propriedade motiva o estudo de aplicações para compósitos com materiais metálicos armazenadores onde o polímero recobriria o material metálico e atuaria como barreira a gases nocivos no contexto, além disso, tal recobrimento pode ajudar a manter a integridade dos metais e poderia prolongar a vida útil destes materiais. Para verificar esses efeitos, diversos nanocompósitos metal-polímero foram estudados até o momento, feitos pelas mais diversas técnicas com resultados promissores e alguns até inesperados.

Um dos primeiros estudos que foram feitos sobre nanocompósitos metal-polímero para fins de armazenamento de hidrogênio foi feito por Uemura et al. que, em 1991, publicou um artigo [17] em que relata o encapsulamento de  $LaNi_5$  em pó por polímero poliestireno (PS) via evaporação de solvente. Este encapsulamento foi feito pelo seguinte procedimento:  $LaNi_5$  em pó foi disperso em solução de poliestireno e benzeno e o solvente foi removido por evaporação rotativa. A Tabela 2.4 representa alguns resultados deste estudo que mostram que este encapsulamento por PS minimizou os efeitos de desintegração do material, conseqüentemente, aumentou o número de ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio que o material suporta sem perdas significativa de capacidade e não prejudicou significativamente a capacidade de armazenamento.

Tabela 2.4: Efeito do encapsulamento de  $LaNi_5$  por PS. Adaptado de UEMURA, 1991 [17]

Amostra	PS/ $LaNi_5$ (g/g)	Razão de raios (10º ciclo/ 2º ciclo)	Capacidade $n$ ( $LaNi_5H_n$ )	Desintegração
1	0/1,0	1,2	6,0	notável
2	0,015/1,0	1,2	6,2	notável
3	0,075/1,0	1,1	6,1	mediana
4	0,15/1,0	1,1	6,2	pouca
5	0,30/1,0	1,0	6,1	pouca

Uma década mais tarde, esta linha de pesquisa começou a ter estudos publicados em maior quantidade, com a participação de diversos pesquisadores ao redor do mundo, destacaremos alguns destes estudos a seguir.

Checchetto et al. [38–40] estudaram  $LaNi_5$  em matriz de polissiloxano, polietileno (PE) e PS e observaram que a composição deste material metálico com

PS na quantidades de 50 % em peso, também via evaporação de solvente promoveu aumento de ciclabilidade para o hidreto, desfavorecimento a cinética de dessorção-absorção e diminuiu significativamente a capacidade máxima de absorção. Eles também sugerem que polímeros polares são ineficientes para recobrimento de  $LaNi_5$ , pois observaram que a composição com PE não foi efetiva para fins protetivos e explicam que a polaridade do polímero favorece uma interação forte com os óxidos superficiais presentes e não permitiriam a acumulação (adsorção) do gás hidrogênio. Foram estudadas também composições com fração de polímero maior (77 % em peso), mas estes materiais apresentaram uma cinética de absorção e dessorção de hidrogênio muito mais lenta e nenhuma vantagem em relação as composições com 50 % de polímero em peso.

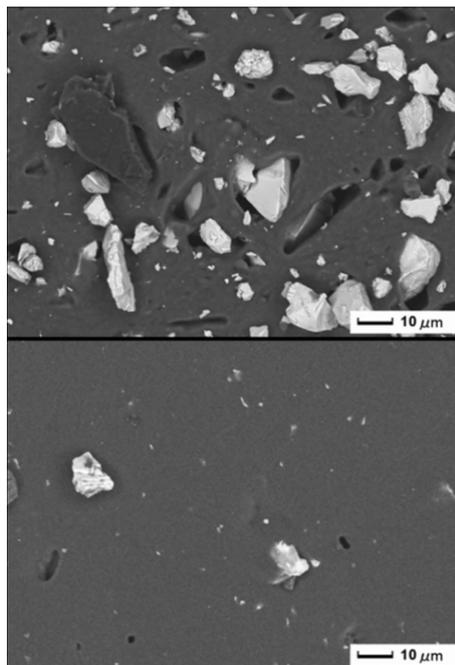


Figura 2.4: MEV de uma amostra do compósito  $LaNi_5$  com PS em corte (superior) e na superfície inferior. Adaptado de CHECCHETTO , 2009 [39]

A partir de 2008, Marzia Pentimalli et al. [41, 42] publicaram estudos de compósitos de metal armazenador  $AB_5$  com o copolímero ABS (copolímero acrilonitril-butadieno-estireno) . Inicialmente, estes compósitos foram produzido por moagem de alta energia com moinho de bolas e posterior prensagem a quente, utilizando teores menores de polímero (20 % em peso) do que os estudos anteriormente descritos nesta revisão e, ainda assim, foram verificados os efeitos

protetivos contra oxidação e diminuição da decrepitação no material. Posteriormente, em 2017, Pentimalli et al. descobriram que é possível diminuir ainda mais a quantidade de polímero utilizada (utilizando 15 % em peso) se for utilizado um processo de extrusão após a moagem [43]. Em 2015, Zadorozhnyy et al também utilizaram uma rota de processamento por moagem de alta energia e prensagem a quente, de maneira similar a feita por Pentimalli et al [41, 42], e obtiveram sucesso na proteção do TiFe por meio de recobrimento com politetrafluoretileno (PTFE). A imagem de MEV (Figura 2.5) mostra a boa adesão obtida entre o TiFe e o PTFE [44].

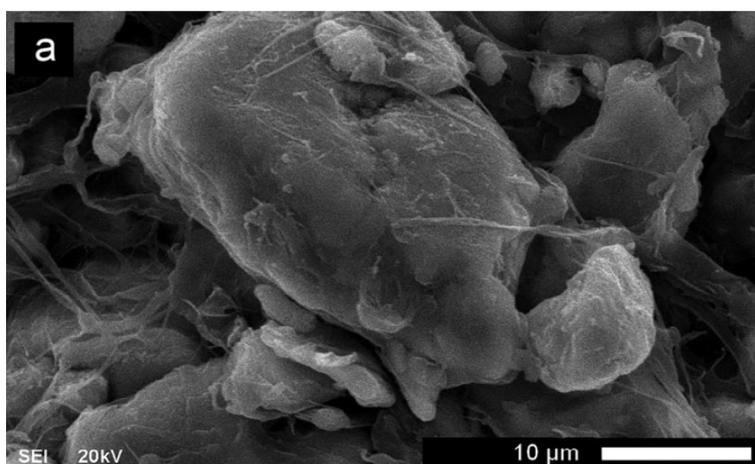


Figura 2.5: Imagem de MEV obtido de amostra de compósito TiFe/PTFE. Adaptado de Zadorozhnyy, 2016 [44].

Recentemente, Almeida Neto e coautores (2020) [45] produziram um compósito de  $LaNi_5$  com o copolímero AES por moagem de alta energia em meio úmido por 10 minutos, utilizando solvente clorofórmio, e posterior conformação em filetes e obtiveram sucesso na proteção contra oxidação e melhora na resistência a decrepitação com este processo, obtendo um promissor compósito metal-polímero que absorve e desorve hidrogênio em temperatura ambiente.

Por ser um material de muito interesse para armazenamento de hidrogênio, existem muitos resultados de estudos sobre recobrimento de hidretos baseados em Mg, como o compósito Mg-PMMA, produzido por Ki-Joon Jeon et al. em 2011 [46], que foi sintetizado *in situ*, resultando nanopartículas de magnésio, utilizando abordagem bottom-up, em solução de PMMA e essa solução foi secada para re-

tirada do solvente THF. A Figura 2.6 é uma representação esquemática deste compósito e a reação de síntese do mesmo. Este compósito foi exposto por 3 dias ao ar, a capacidade de absorção do Mg foram mantidas, desconsiderando os 35 % em peso do PMMA utilizado, e apresentou cinética de absorção aprimoradas, pois foi absorvido 7 % de H em peso em 2 horas a 200 °C, temperatura em que o Mg dificilmente reage.

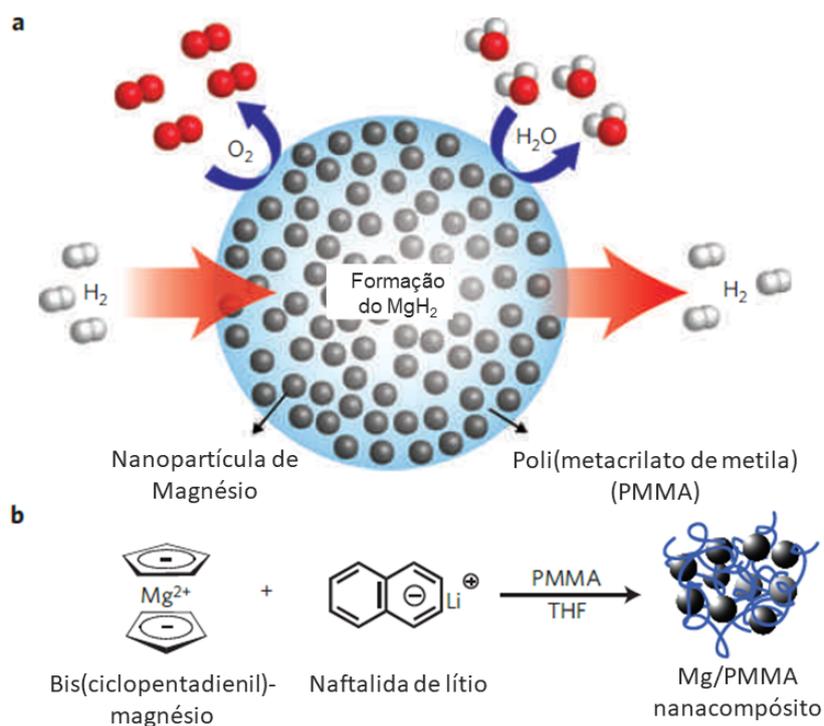


Figura 2.6: a) Representação esquemática do compósito de Mg nanométrico encapsulado por uma matriz de PMMA. b) Reação de formação do nanocomposito simplificada. Adaptado de JEON, 2011 [46]

Mais tarde, em 2013, Anne M. Ruminski et al., produziram compósitos de Mg com polímero também por síntese química do Mg, utilizando os polímeros PS, PE e PLA (poli-ácido láctico), além do PMMA. Eles descobriram que quanto menor a proporção de polímero melhores são as propriedades cinéticas, devido a menor dificuldade de passagem do H<sub>2</sub>. Porém existe um valor mínimo de porcentagem em peso de polímero em que, abaixo desse nível, o polímero deixa de cumprir as funções protetivas quando exposto ao ar por uma semana, este teor variou um pouco entre os polímeros testados, por exemplo, para o compósito

Mg/PMMA esta razão foi de (65 % de Mg e 35 % de PMMA em peso). Também foi notado que o PMMA foi o polímero que permitiu as cinéticas mais rápidas de absorção e dessorção e maior capacidade de absorção do compósito. A Figura 2.7 é a representação da curva da primeira absorção e dessorção destes materiais, nela podemos observar que nenhum destes recobrimentos permitiram a dessorção completa do  $H_2$  mesmo em longos tempos [20].

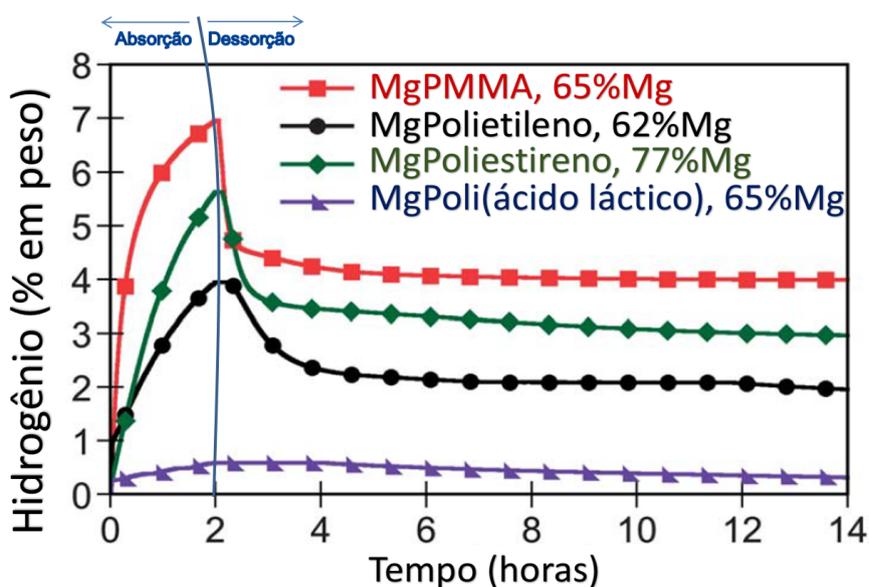


Figura 2.7: Absorção e dessorção de  $H_2$  (a 200 °C e 30bar de  $H_2$ ) do nanocompósito de  $Mg$  com os polímeros PMMA, PE, PS e PLA. Adaptado de Ruminski, 2013 [20]

Liang et al também produziu um compósito de Mg com PMMA via síntese química a partir de outros reagentes (utilizou metil-(cloreto de magnésio),  $MeMgCl$ ), que exposto ao ar por 30 dias, com nenhuma oxidação verificada por difração de raios-X, a capacidade de absorção em peso obtida foi de 4,8 % em peso do compósito e foi verificado que existe **reversibilidade** no ciclo de absorção e dessorção para este material (foram feitos 3 ciclos completos), porém este material também não dessorve todo o hidrogênio armazenado no primeiro ciclo em nenhum dos ciclos subsequentes [47].

Existem, também, alguns estudos sobre recobrimento de hidretos baseados em  $Mg$  com polímeros protetores via métodos físicos (*top-down*), como o feito por Makrids et al. (2012) onde se produziu um compósito Mg/PMMA via laser ablation [21] e Yuan et al que, em 2017, fizeram um compósito a partir de

$Mg_{95}Ni_5$  e PMMA produzido por HCS. Este compósito foi obtido em moinho planetário por moagem mecânica a partir de  $Mg$  e PMMA em solução e posterior secagem do solvente THF. Como resultado, este compósito apresentou temperatura de início de absorção 150 °C menor que o  $Mg$  comumente apresenta (a 200 °C) e resistiu a um envelhecimento ao ar de uma semana (sem óxidos percebidos na análise por DRX), além de capacidades de absorção máxima pouco alteradas, pois o compósito absorveu hidrogênio 4 % em peso em 1 hora a 250 °C, se descontarmos o peso do polímero e considerarmos somente o magnésio como absorvedor, foi obtido uma capacidade de absorção de hidrogênio igual a 4,9 %, relativa ao hidreto baseado em magnésio [48].

Em 2018, foi produzido, em um outro estudo, um compósito  $Mg_{95}Ni_5$  com o polímero, desta vez com o polímero condutor polivinilpirrolidona (PVP), via moagem a seco e úmida com solvente THF e se constatou que a moagem com solvente possui temperaturas de absorção e dessorção menores do que o material produzido por moagem a seco, indicando que a adição de solvente durante a moagem de alta energia tem a propriedade de melhorar a cinética de absorção e dessorção quando adicionado na moagem de alta energia. O material teve pico de dessorção em 250 °C contra o pico 298 °C obtido pela mesma rota sem adição do solvente [49].

Existem também outros estudos sobre compósitos metal-polímero para armazenamento de hidrogênio, por exemplo, sobre efeitos de agentes espumantes nos polímero [50], diversos estudos sobre compósitos absorvedores metal-polímero com *polímeros condutores* [51] visando aplicações eletroquímicas [52–58] e estudos destes compósitos com hidretos mais leves (do que magnésio), como  $LiBH_4$  [57–60] ou compósito  $Mg(NH_2)_2 - LiH$  com recobrimento polimérico com resultados positivo para aumento da ciclabilidade (maior problema deste material) [15]. A Tabela 2.5 é uma compilação de materiais de partida e técnicas de processamento realizadas para se produzir compósitos metal-polímero armazenadores de hidrogênio presentes nesta seção de revisão e pode ser utilizada para o trabalho de seleção de materiais para novos compósitos armazenadores.

Tabela 2.5: Compósitos Metal-Polímero para armazenagem de hidrogênio produzidos e suas rotas de processamento

MPNC	Processamento(s)	Autor	País (do último autor)	Ref
LaNi <sub>5</sub> - PS	Evaporação de Solvente	Y. Uemura	Japão	[17]
TiH <sub>2</sub> - polimida	Spray-plasma	W. R. Schmidt	USA	[61]
LaNi <sub>5</sub> - polissiloxano	Polimerização em bulk	R. Checchetto	Itália	[38, 39]
LaNi <sub>5</sub> - PE/PS	Polimerização em bulk	R. Checchetto	Itália	[40]
La <sub>0,8</sub> Mg <sub>0,2</sub> Ni <sub>3,8</sub> -PVDF	Prensagem/Espumação	Zhongyi Zhao	China	[50]
AB <sub>5</sub> - ABS e TiFe	Ball-milling, prensagem a quente com/sem extrusão	M. Pentimalli e M. Y. Zadorozhnyy	Itália e Rússia	[41–43, 47] [44]
Mg – PMMA	Síntese química	Jeon e Ruminski	EUA	[20, 46]
Mg - PMMA	Laser Ablation	S. S. Makrids	Alemanha	[21]
LiB -	Ball-milling e/ou	Diversos	Maioria da China	[57–60]
Polímeros	Mistura com Solvente			
Mg <sub>95</sub> Ni <sub>5</sub> – PMMA e Mg <sub>95</sub> Ni <sub>5</sub> - PVP	HCS, ball-milling (meio úmido) e secagem	J. G. Yuan e L. Yao	China	[48, 49]
Mg - PMMA	Ball-milling (meio líquido)	H. Liang	Bélgica	[47]
LaNi <sub>5</sub> – AES	Ball-milling (meio seco e úmido)	G. R. Almeida Neto	Brasil	[45]

## 2.4 Considerações sobre a Seleção dos Materiais e Métodos

Para obtenção de um compósito metal-polímero absorvedor de hidrogênio é necessário escolher o material metálico absorvedor (ou compósito ou mistura de materiais metálicos), o polímero e o a rota de produção. Existem alguns trabalhos que são de seleção de polímeros dado um metal e uma rota de processamento fixos [40, 58, 61], mas a grande maioria dos estudos partem de materiais e processamentos pré-definidos e estudam o efeito da variação de parâmetros de processo nas propriedades de interesse (Seção 2.3). Os trabalhos mais recentes seguem uma clara tendência de se trabalhar com hidretos leves (maior capacidade de absorção) como os hidretos baseados em  $Mg$  [47–49, 56],  $LiBH_4$  [58] ou  $Mg(NH_2)_2 - LiH$  [15] e isso indica de que a propriedade de capacidade armazenamento elevada é um bom critério de seleção para o material metálico armazenador.

Quanto ao polímero, é desejável que apresente boa propriedade de barreira aos contaminantes  $O_2$  e  $H_2O$  e permeabilidade ao gás  $H_2$ , comportamento térmico compatível com as temperaturas de aplicação e de processamento e interação superficial com a partícula metálica adequada. Um bom exemplo de compósito com compatibilidade desejada é o mostrado por MEV na Figura 2.5 [44] em que se percebe uma boa adesão entre a partícula de material metálico e polímero devido ao não rompimento na região da interface entre os materiais, mesmo sob esforços mecânicos observado pelo estiramento sem rompimento do polímero próximo à partícula de material metálico [40, 61].

Por fim, os processamentos utilizados e seus parâmetros precisam ser escolhidos de maneira que se garanta um recobrimento eficiente do polímero no metal, garanta dispersão e distribuição das partículas (quando se tratar de material particulado), não degrade o polímero em excesso e que resulte numa camada polimérica de tamanho compatível com as propriedades de permeabilidade a  $H_2$  desejada, para que não prejudique significativamente a cinética e capacidade de absorção [62].

Para este trabalho foi escolhido o hidreto  $Mg_2NiH_4$ , que é um material metálico ainda não utilizado em compósitos com polímeros na literatura levantada,

devido a possibilidade de obter a combinação de capacidade de absorção elevada, acima de 3 % em peso, e temperatura de dessorção baixa, com ciclos de absorção e dessorção possíveis em temperatura próximas a 250 °C, temperatura que o polímero escolhido já foi utilizado em outros trabalhos como recobrimento protetivo de ligas baseadas em magnésio [48].

Também foi escolhido polímero poli(metacrilato de metila), pois o PMMA possui boa permeabilidade seletiva a  $H_2$  e barreira a contaminantes, boa interação superficial com ligas baseadas em  $Mg$  (observada pela larga utilização deste polímero em compósitos com materiais metálicos deste tipo [20, 21, 48]). Como a  $T_g$  (Temperatura de transição vítrea) é aproximadamente 130 °C, este polímero é muito mais permeável a gases em temperaturas superiores a 130°C do que abaixo. Uma consequência prática disto é que, em temperatura ambiente, o PMMA pode oferecer uma ótima proteção contra contaminantes e, nas condições de uso de materiais metálicos baseados em  $Mg$  para absorção e dessorção, oferece uma menor proteção e uma passagem de hidrogênio facilitada. Além disso, o PMMA apresenta facilidade em se solubilizar em solvente tetraidrofurano (THF) no processo de fabricação de compósitos armazenadores metal-polímero, o que permite a realização de moagens em meios úmidos e líquidos, possibilidade que foi explorada nos decorrer dos trabalhos [19].

Para a produção dos hidretos de  $Mg_2Ni$  foram utilizados procedimentos de tratamento térmico de recozimento e ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio. Os recozimentos foram feitos com o objetivo de recuperar a capacidade de armazenamento perdida por passivação ou excessos de deformações na moagem (previsto por Abdellaoi et al. [63]) e a utilização de ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio a 350 °C, feitos com o objetivo de conseguir uma cinética de dessorção e absorção viáveis em temperaturas próximas a 250 °C por meio de uma diminuição de tamanho dos grãos em processo de decrepitação controlada. Este método é uma adaptação do proposto pelos Aydinli et al. (2015) [36].

A obtenção do compósito metal-polímero foi feita a partir do armazenador em forma de hidreto  $Mg_2NiH_4$ , rota não usual para fabricação de compósitos armazenadores metal-polímero, sendo um ineditismo desta pesquisa.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Materiais metálicos

Foram utilizados os metais altamente puros *Mg* – fornecedor Alfa Cesar, lote D09W001, pureza 99,8 % – e *Ni* – fornecedor Aldrich, lote 10531KO, pureza 99,7 % –, ambos em pó para a produção dos hidretos  $Mg_2NiH_4$ . Foram utilizados 1,542 g de *Mg* e 1,863 g de *Ni* em cada moagem para produção  $Mg_2NiH_4$  a fim de manter o poder de moagem em 20:1 e a proporção atômica de 2:1 entre os metais *Mg* e *Ni*, respectivamente.

##### 3.1.2 O Polímero

Foi utilizado o polímero termoplástico amorfo poli(metacrilato de metila) (PMMA) – fabricante e lote desconhecidos <sup>1</sup>.

##### 3.1.3 O Solvente

Foi utilizado o solvente tetraidrofurano (THF) – fornecedor Cromoline, lote 26423/10, pureza 99 % – para inchar <sup>2</sup> e solubilizar o polímero durante a moagem para produção dos compósitos de  $Mg_2NiH_4$  com PMMA.

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Tratamento térmico e volumetria

Foram realizados procedimentos no pó a base de  $Mg_2NiH_4$  obtido por moagem reativa (descrita na Seção 3.2.2) em Aparato do tipo Sievert [64]. Estes procedimentos consistem em tratamento térmico a 400 °C, sob vácuo dinâmico, variando o tempo de tratamento térmico, e na utilização de ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio a 350 °C, variando o número de ciclos de absorção e dessorção aplicados. Os parâmetros dos procedimentos TT-1, TT-2 e TT-3 que resultaram em pós a base de  $Mg_2NiH_4$  com diferentes propriedades e os parâmetros utilizados nestas estão descritos na Tabela 3.1.

---

<sup>1</sup>Material obtido por doação do Laboratório de Polímeros da UFSCar

<sup>2</sup>O inchamento pode ser considerado como um processo de dissolução parcial onde existe apenas uma solubilidade limitada do polímero no solvente ou quantidade de solvente insuficiente para dissolução completa.

Tabela 3.1: Tempo de tratamento térmico e número de ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio em cada procedimento.

Procedimento	Tempo de T.T. (min)	Número de ciclos
TT-1	90	3
TT-2	150	3
TT-3	150	5

Os parâmetros dos procedimentos foram estabelecidos de maneira empírica, em que, a partir da observação dos resultados anteriores, foram propostos novos parâmetros visando sempre a otimização da capacidade de absorção e a possibilidade de realizar ciclos de absorção e dessorção a 250 °C com boa cinética.

Também foram realizados ciclos de absorção e dessorção em temperatura constante (isotérmicos), no mesmo aparato, em amostras de pós a base de hidretos de  $Mg_2NiH_4$  produzidos por moagem reativa e pelos procedimentos TT-1, TT-2 e TT-3, entre 250 e 350 °C. Os experimentos foram planejados levando em conta as pressões de equilíbrios calculadas pelo método proposto por Reiser [30]. Obteve-se curvas de absorção (variação da pressão por tempo) nestes aparato em que são possíveis extrair informações sobre a cinética de absorção para diferentes temperaturas e a capacidade de absorção dos materiais nas mesmas.

### 3.2.2 Moagens de alta energia

Foram realizadas moagens de alta energia para produção tanto dos hidretos  $Mg_2NiH_4$  quanto do compósito destes com PMMA. Todas as moagens foram realizadas em moinho de alta energia tipo planetário (Fritsch/Pulverisatte 6), em uma cuba com volume interno de 160 ml, sob atmosfera controlada de  $H_2$  ou *argônio*. Para as moagens, foram utilizadas 25 bolas de aço-cromo (10 bolas com 10 mm de diâmetro e 15 bolas com 8 mm de diâmetro), com massa total aproximada de 70 g. Os materiais metálicos foram manipulados em uma Glove-Box<sup>3</sup> e não entraram em contato com o ar atmosférico durante todo o processo de fabricação dos pós a base de hidreto de  $Mg_2Ni$ .

<sup>3</sup>Glove-box (MBraun / Labmaster 130) com atmosfera inerte de gás argônio, com teor de  $O_2$  e  $H_2O$  inferiores à 0,1 ppm.

Os pós a base de  $Mg_2NiH_4$  foram fabricados a partir dos metais puros, via moagem reativa de alta energia com bolas [65] (HEBM-RM) utilizando os seguintes parâmetros: Poder de moagem 20:1; Rotação 600rpm; Tempo de moagem 24h com pausas de 15min a cada hora; Pressão de  $H_2$  20 bar <sup>4</sup>.

Os compósitos a base de  $Mg_2NiH_4$  com PMMA são pós que foram fabricados por moagem mecânica de alta energia (HEBM-MM) em 3 diferentes rotas, a partir de amostras de hidreto  $Mg_2NiH_4$  como material de partida, utilizando a proporção de PMMA de fixa em 10% em peso, baseando-se nos resultados de Yuan et al. (2017) [48], e variando o tipo de meio de moagem, entre seco (Rota de processamento C-1 <sup>5</sup>), como em feito por Pentimalli et al. (2009) [41], úmido (Rota de processamento C-2, com polímero inchado), como em feito por Yao et al. (2018) [49] e líquido (Rota de processamento C-3, com polímero em solução), como em feito por Yuan et al. (2017) [48]. A Tabela 3.2 mostra as composições utilizadas para fabricação das amostras de compósitos a base de  $Mg_2NiH_4$  com PMMA nas diferentes rotas. Todas estas moagens mecânicas de alta energia foram feitas com os parâmetros: poder de moagem 40:1; atmosfera de argônio (10 bar); velocidade de rotação 600rpm; tempo de moagem 1 hora.

Tabela 3.2: Condições de preparação das diferentes rotas de processamento para obtenção de compósito a base de  $Mg_2NiH_4$  com PMMA.

Rota	THF	Solubilização (ml)
C-1	0	Ausente
C-2	1,25	Inchado
C-3	12,5	Solubilizado

Embora a solubilização completa do PMMA por THF em ambiente estático se dê em tempos muito superiores a uma hora, sob a agitação da moagem de alta energia em planetário foi observado em moagem de teste (somente com as bolas, polímero e solvente) que nos primeiros 10 minutos de moagem a solubilização já ocorre por completo.

<sup>4</sup>Esses parâmetros foram escolhidos com base na referência [63]

<sup>5</sup>Em C-1, C é uma abreviatura para compósito

O solvente THF, quando utilizado, foi adicionado por último na mistura fora da glove-box, em contato com o ar atmosférico por aproximadamente 5 minutos<sup>6</sup>, e esta mistura foi submetida a um ciclo de purga no interior da cuba após ela ser fechada.

Após a moagens a úmido (Rota de processamento C-2), o solvente foi retirado com o material ainda na cuba fechada, utilizando-se de aquecimento com placa térmica para manter a cuba a 75 °C e aplicando vácuo por 40 min seguido por 2 ciclos de purga convencionais, em que a cuba é preenchida com *argônio* e são feitos novos vácuos por 3 minutos em cada ciclo, com todo material ainda dentro da cuba e sem entrar em contato com ar atmosférico.

Após a moagens em meio líquido (Rota de processamento C-3), o solvente foi retirado com a cuba aberta na capela, utilizando-se de aquecimento com placa térmica para manter a cuba a 75 °C por 10 minutos (tempo suficiente para que o solvente evaporasse), após a evaporação o compósito foi armazenado na glove-box.

### 3.2.3 Análises de difração de raios X (DRX)

Para identificar as fases formadas e/ou ocorrência de oxidação, todos os materiais metálicos armazenadores e seus compósitos com PMMA foram analisados em Difratorômetro de raios-X (DRX) em equipamento Bruker D8 Advance ECO® em corrida nas seguintes condições: Angulo de Varredura ( $2\theta$ ) de 5 a 90°, passada de 0.02°, tempo de escaneamento do passo 32 segundos.

### 3.2.4 Análises térmicas

Foram realizadas análises térmicas de perda de massa (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) nos pós a base de hidretos de materiais metálicos utilizando o equipamento STA 449 F1 Jupiter® com QMS acoplado para analisar as temperaturas de início de dessorção de hidrogênio, comportamento cinético desta dessorção e transformações de fase, nas condições de aquecimento a 10 K/min, em temperatura entre  $T_{amb}$  e 450 °C e fluxo de argônio. Também foram re-

---

<sup>6</sup>As condições de fabricação dos compósitos com solvente não foram as ideais pois ocorreram exposições ao ar atmosférico que deveriam ser evitadas, porém não foi possível adaptar uma glove-box para isso em tempo hábil devido a dificuldades impostas pela restrição de uso de laboratório causadas pela pandemia de COVID-19.

alizados DSCs nos compósitos metal-polímero, nas condições de aquecimento a 10 K/min, em temperatura entre  $T_{amb}$  e 250 °C e fluxo de argônio, para aferir a temperatura de transição vítrea, a influência da adição do polímero nas cinética de dessorção do compósito e a temperatura de início de degradação do polímero no compósito.

### 3.2.5 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas análises morfológicas por MEV (Microscopia eletrônica de varredura) em equipamento do tipo FEI Inpect S50<sup>®</sup> em amostras de pós a base de  $Mg_2NiH_4$  produzidos por moagem reativa de alta energia e procedimento TT-3 e de compósitos metal-polímero produzidos pelas rotas de processamento C-1, C-2 e C-3. As amostras foram preparadas fixando-se uma pequena quantidade de pó sobre a superfície de uma fita carbono em porta-amostra de alumínio, para as amostras com polímero também foram feitos recobrimentos (banho) do metal inerte *Au*. Os aspectos analisados foram a dispersão de tamanhos e superfície dos aglomerados e partículas.

### 3.2.6 Envelhecimento (Aging)

Amostras de pós a base de  $Mg_2NiH_4$ , produzida por moagem reativa, e de compósitos metal-polímero, produzidos pelas rotas de processamento C-1, C-2 e C-3, foram expostas ao ar (envelhecidas) por 7 dias. Tais amostras envelhecidas foram caracterizadas por DRX a fim de se determinar a presença ou não da formação de óxidos ou hidróxidos e testar a efetividade do recobrimento protetivo polimérico.

### 3.2.7 Fluxograma do trabalho

A ordem em que os trabalhos foram realizados está esquematizada no fluxograma descrito na Figura 3.1. Na imagem, RM representa moagem reativa, MM representa moagem mecânica e TT procedimentos com tratamento térmico. Os compósitos foram fabricados a partir do hidreto de  $Mg_2Ni$  obtido por moagem reativa, e não pelos obtidos por tratamentos térmicos, devido a impossibilidade de utilizarmos o aparato Sievert nesta etapa da pesquisa, em consequência da danificação dos equipamentos e a não possibilidade de reparo em tempo há-

bil em decorrência das necessárias restrições ao uso do laboratório em meio a pandemia de COVID-19.

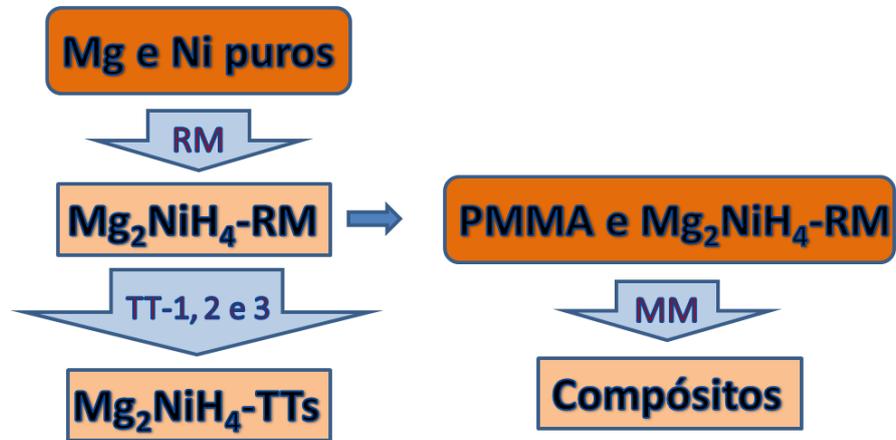


Figura 3.1: Fluxograma dos trabalhos para obtenção e caracterização dos compósitos  $Mg_2NiH_4/PMMA$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Hidretos de $Mg_2Ni$

#### 4.1.1 Moagem reativa

O pó baseado em hidreto  $Mg_2NiH_4$  obtido por moagem reativa nas condições descritas na Seção 3.2.2 foi caracterizado utilizando DRX, Aparato Sievert, por DSC e MEV.

A análise por DRX da amostra fabricada por moagem reativa (Figura 4.1) mostra que esta rota obteve sucesso para formação do hidreto  $Mg_2NiH_4$ , em suas duas formas alotrópicas LT-I e LT-II [66], não foi verificado a presença de  $Mg$  ou  $Ni$  residual (portanto ocorreu conversão completa em  $Mg_2NiH_4$ ) e foi notado um ruído excessivo e linha base base acentuada no padrão de raios-X, que é um indício de altas deformações ou amorfização. A linha base deste DRX e de todos os outros desta dissertação foram mantidas, ainda que tenham sido subtraídas para identificação dos picos, pois elas apresentaram diferenças significativas entre as rotas de processamento, o que podemos atribuir a alta deformação ou amorfização, e perderíamos esta informação se as subtraíssemos.

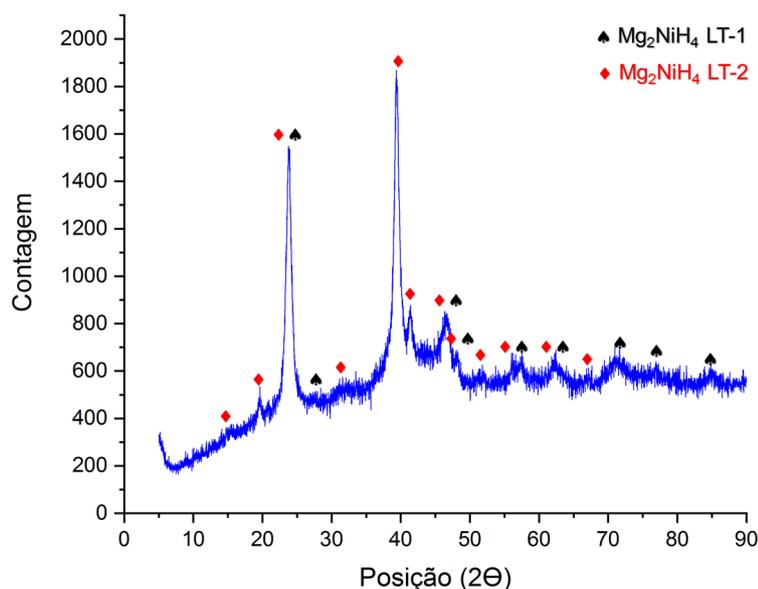


Figura 4.1: Análise de DRX feita para uma amostra de pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  produzido por moagem reativa.

A alta conversão dos metais puros em intermetálico  $Mg_2Ni$  ou  $Mg_2NiH_4$  através de um único processo de moagem já denota uma boa eficiência do processo de moagem reativa, visto que muitos pesquisadores acabam trabalhando com materiais com traços de  $Ni$ ,  $MgNi_2$ , óxidos ou outros subprodutos, como, por exemplo, Aydinily e coautores (2015) [36] que utilizaram um intermetálico  $Mg_2Ni$  rico em  $MgNi_2$ , como podemos observar na análise de DRX de seu trabalho (Figura 4.2), que não participa dos ciclos de absorção e dessorção e compromete a capacidade de absorção total do material.

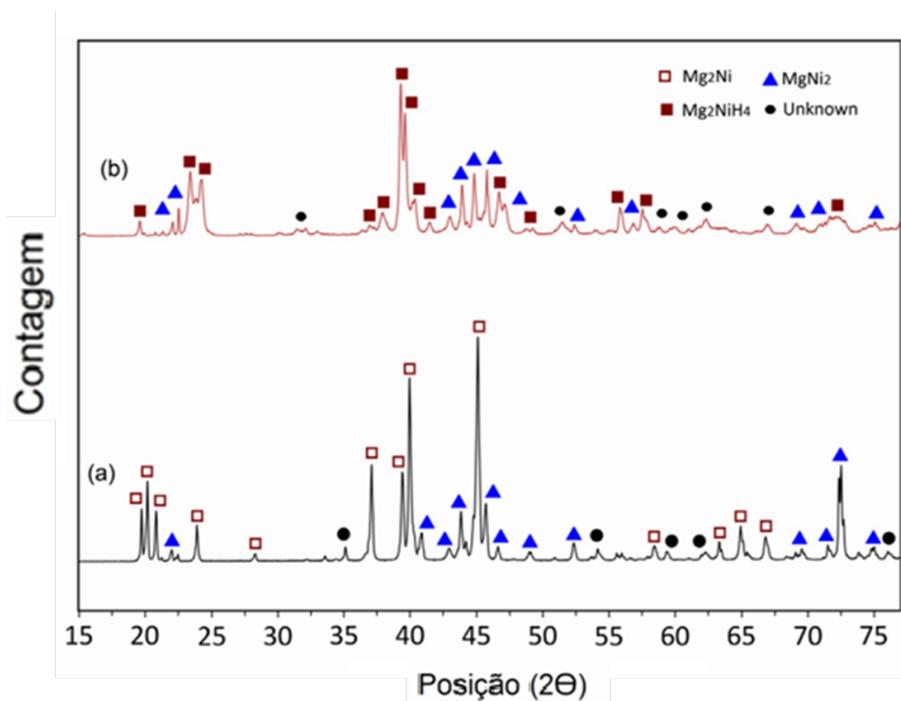


Figura 4.2: Análise de DRX de um material baseado em  $Mg_2Ni$  que possui  $MgNi_2$  obtido de maneira indesejada em seu estado dessorvido (a) e absorvido (b). Adaptado de Aydinily (2015) [36].

A curva de primeira absorção (após dessorção em vácuo, por 30 min, a 300 °C) obtida em Aparato Sievert a 300 °C (Figura 4.3) mostra que este material absorve em torno de 2 % de  $H_2$  em peso, em 450 segundos. Apenas depois de 900 s a quantidade máxima absorvida atinge um patamar de absorção em 2,3 % em peso. Este comportamento cinético é lento, se comparado ao comportamento a de outros compostos baseados em  $Mg_2Ni$  ativado e com grãos nanoestruturados descritos na literatura, e a capacidade de absorção medida também foi

muito abaixo da máxima teórica e da encontrada em outros trabalhos, como, por exemplo o material baseado em  $Mg_2Ni$  obtido por Zaluski et al. [67], cujo comportamento cinético de absorção a 300 °C está representada na Figura 4.4 e que possui cinética mais rápida e capacidade de absorção superior ao material aqui obtido utilizando somente moagem reativa.

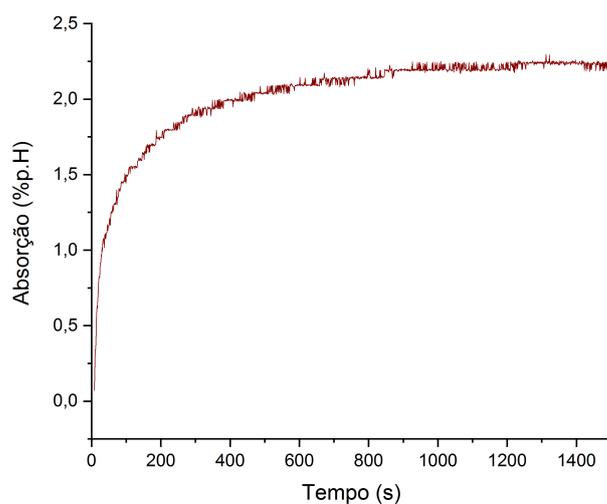


Figura 4.3: Curva de primeira absorção do pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  produzido por moagem reativa a 300 °C.

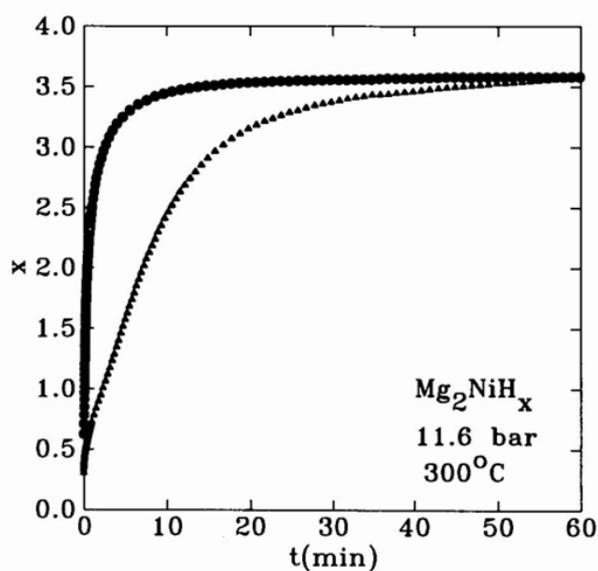


Figura 4.4: Curvas de absorção do pó baseado em  $Mg_2Ni$  produzido por moagem de alta energia (elaboração mecânica de ligas), a cinética mais lenta é a curva de ativação e a mais rápida é a representação das demais absorções. Adaptado de Zaluski (1995) [67].

A análise por DSC associada ao QMS deste pó produzido por moagem reativa (Figura 4.5) mostra que, a 225 °C, ocorrem as transformações alotrópicas das fases LT-I e LT-II para HT (QMS não acusa liberação de hidrogênio nesta temperatura mas é registrada uma transição térmica pelo DSC), também se nota a existência de pelo menos três picos de DSC associados ao comportamento cinético da liberação de hidrogênio (pois QMS acompanha a curva de DSC), um pico a temperatura inferior a 300 °C, outro a 350 °C e outro a 400 °C. Nota-se uma grande diferença entre o comportamento térmico deste material e a referência da literatura (Figura 4.6) para este material em seu estado nanocristalino onde praticamente todo material desorve em temperaturas menores que 300 °C em DSC nas mesmas condições do realizado nesta pesquisa.

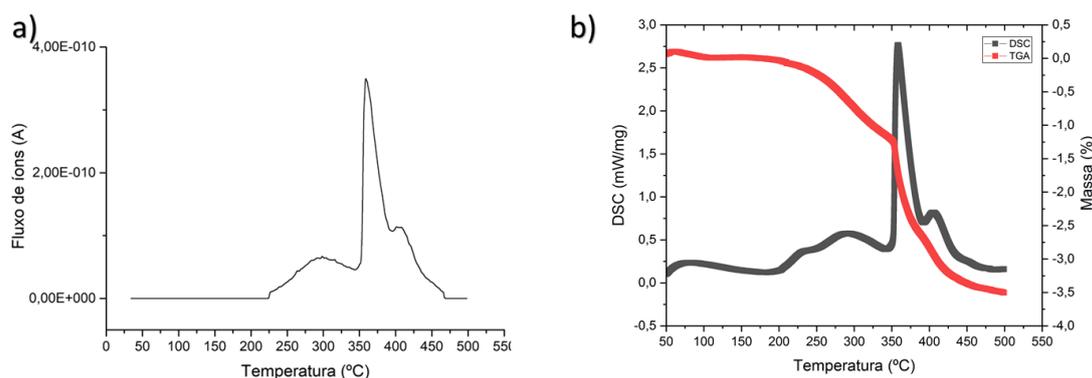


Figura 4.5: a) Análise de QMS do pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  produzido por moagem reativa, b) Análise de DSC da mesma amostra.

Pela comparação deste resultado de DSC com a da literatura (Figura 4.6) é possível perceber que este material obtido por moagem reativa não apresenta cinética de dessorção como as de  $Mg_2NiH_4$  ativados e nanoestruturados da literatura, com dessorção ocorrendo predominantemente em temperaturas superiores a 350 °C, e seria necessário algum procedimento ou tratamento para a obtenção de um  $Mg_2NiH_4$  nanocristalino e mais homogêneo, como os obtidos por Zaluska, Zaluski, Aydinily e outros pesquisadores que trabalham com hidretos a base de  $Mg_2Ni$ .

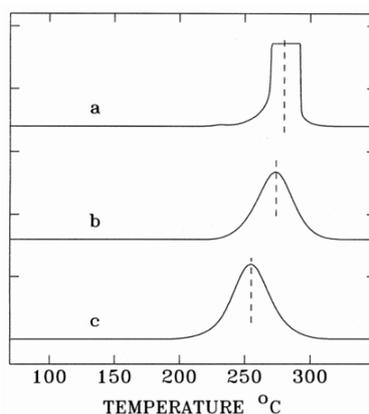


Figura 4.6: Análises de DSC de amostras a base de  $Mg_2NiH_4$  obtidas pela técnica de moagem alta energia: a) elaboração mecânica de ligas e hidrogenação; b) (a) após moagem mecânica de 5 minutos; c) (a) após moagem mecânica de 30 minutos. Adaptado de Zaluska (1999) [7].

Diante desses resultados, observa-se que a moagem reativa, por um lado consumiu todo  $Mg$  e  $Ni$ , convertendo-os com muita eficácia em  $Mg_2NiH_4$  (com ambas as fases LT-I e LT-II presentes), por outro gerou um material que possuía baixa capacidade de absorção, 2,3 % em peso, e uma cinética de absorção e dessorção desfavorável para temperaturas abaixo de 350 °C. Supomos que a moagem gerou um material heterogêneo em que parte da amostra se amorfizou ou sofreu altas deformações por excesso de energia de moagem, o que explicaria a baixa capacidade de absorção, e parte não formou grãos nanocristalinos ou sofreu passivação, o que explicaria a baixíssima cinética de dessorção a temperaturas inferiores a 350 °C observada em DSC. Baseado nestas hipóteses, foram feitos os procedimentos de tratamento térmico (para recuperar possível fase amorfa e/ou reativar o material) seguido de ciclos de absorção a 350 °C (com objetivo de melhorar as cinéticas de absorção e dessorção), chamados de TT-1, TT-2 e TT-3.

#### 4.1.2 Procedimentos TT-1, TT-2 e TT-3

A partir de pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  produzido por moagem reativa de alta energia foram feitos os procedimentos de tratamento térmicos e ciclos de absorção/dessorção TT-1, TT-2 e TT-3 com os parâmetros descritos na Tabela 3.1. As condições do procedimento TT-2 foram escolhidas de forma a aumentar o tempo de tratamento térmico em relação a TT-1 para melhorar a capacidade de absor-

ção e as condições do TT-3 foram escolhidas de forma a aumentar o número de ciclos de absorção e dessorção a 350 °C em relação a TT-2 visando melhorar as propriedades cinéticas de absorção e dessorção que pioraram com o aumento do tempo de tratamento térmico.

### Análises térmicas

Analisaremos aqui as curvas de DSC com TGA (Figura 4.7) das amostras a base de  $Mg_2NiH_4$  obtidas a partir do material produzido por moagem reativa após um tratamento térmico de 90min e pelos procedimentos TT-1, TT-2 e TT-3.

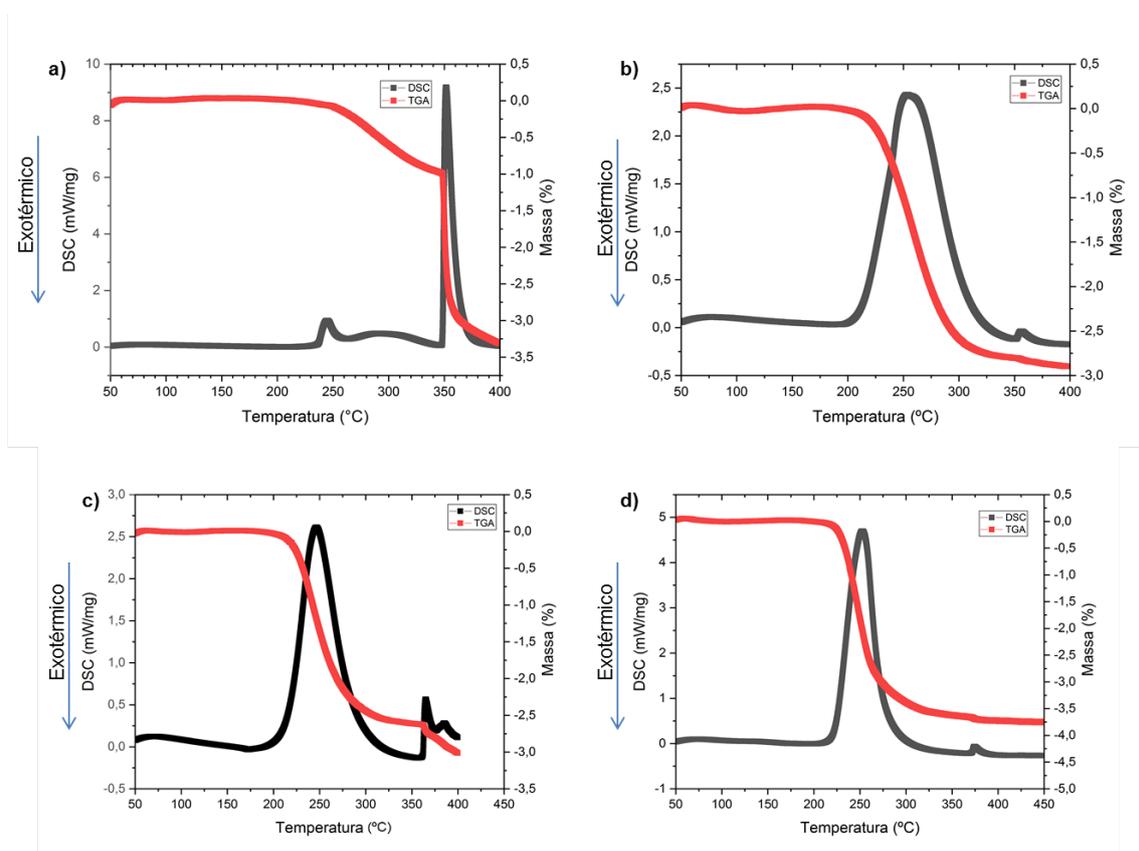


Figura 4.7: Curvas de DSC e TGA dos pós baseado em  $Mg_2NiH_4$ : a) após tratamento térmico e primeira absorção; b) produzido pelo procedimento TT-1; c) TT-2; d) TT-3.

A análise por DSC do material tratado termicamente por 90 minutos, em comparação com o do material obtido por moagem reativa (Figura 4.5), nos mostra que foi eliminado o pico de dessorção em temperatura igual ou maior que 400 °C, diminuído a quantidade de hidrogênio dessorvido abaixo de 300 °C (por TGA, dessorve cerca de 0,5 % a menos) e a maior parte (2,6 % em peso) da dessorção

acontece acima de 350 °C.

A análise por DSC do pó produzido pelo procedimento TT-1 mostra que os ciclos de absorção feitos durante o processamento resultou em grande diminuição das temperaturas de dessorção, sendo aproximadamente 2,5 % em peso dessorvido abaixo de 300 °C e ocorreu uma dessorção pequena (0,2 % em peso aproximadamente, por TGA) acima de 350 °C.

A curva de DSC do pó a base de  $Mg_2NiH_4$  produzido pelo procedimento TT-2, mostra-nos que ocorreu um pequeno estreitamento da faixa de temperatura de dessorção, indicando que houve uma melhoria na cinética de dessorção, porém a quantidade de hidrogênio dessorvido acima de 350 °C (0,5 % em peso) cresceu consideravelmente com o aumento do tempo de tratamento térmico, indicando que, neste caso, 3 ciclos de absorção e dessorção não foram suficientes para que quase todo o material dessorvesse em temperatura abaixo de 350 °C (comportamento cinético atribuído a material nanocristalino), como no material obtido por TT-1. Além disso, parte desta maior dessorção acima de 350 °C pode estar associada a capacidade de armazenamento que é perdida inevitavelmente quando se diminui as temperaturas dos ciclos de absorção e dessorção e não seja recuperável, como propõem Shao e coautores (2003) [35].

Pela análise das curvas do material produzido pelo procedimento TT-3 notamos que é dessorvido praticamente todo o hidrogênio em temperaturas menores que 300 °C (com uma pequena a 375 °C, que pode estar associado a pequena fração de hidrogênio que não é dessorvido em temperaturas menores que 350 °C), indicando que o comportamento cinético de dessorção de hidrogênio nas temperaturas de interesse é o melhor entre as amostras produzidas. A dessorção de hidrogênio entre 200 e 300 °C, medida por perda de massa, foi 3,3 % em peso, pouco menor que a capacidade de absorção de 3,5 % em peso medida nos ciclos de absorção em aparato Sievert a 300 °C.

### **Analises morfológicas**

Foram analisados por MEV os pós a base de  $Mg_2NiH_4$  obtidos por moagem reativa e o mesmo após o procedimento TT-3.

A Figura 4.8 representa imagens obtidas por MEV para o material obtido por

moagem reativa e mostra que este material moído é um pó heterogêneo. Além disso, nela se observam aglomerados de partículas com uma ampla variedade de tamanho e, entre eles, partículas maiores que 20 micrômetros que aparentam superfícies mais lisas, outras com superfícies disformes e com aspecto quebradiço, partículas sub-micrométricas, a maior parte em aglomerados de 5 a 50 micrômetros.

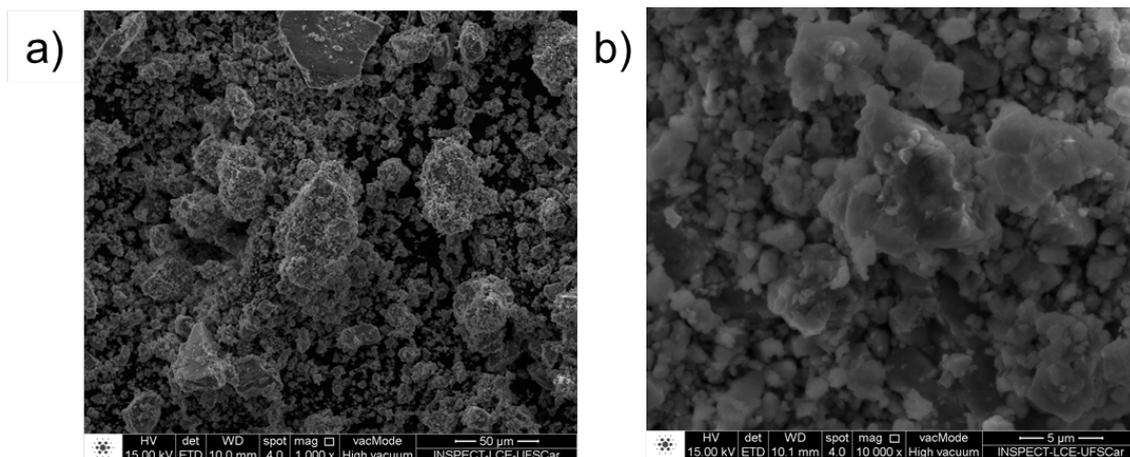


Figura 4.8: Imagem de MEV pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  produzido pela rota MM-0 em aumento nominal de (a) 1000x de (b) 10000x.

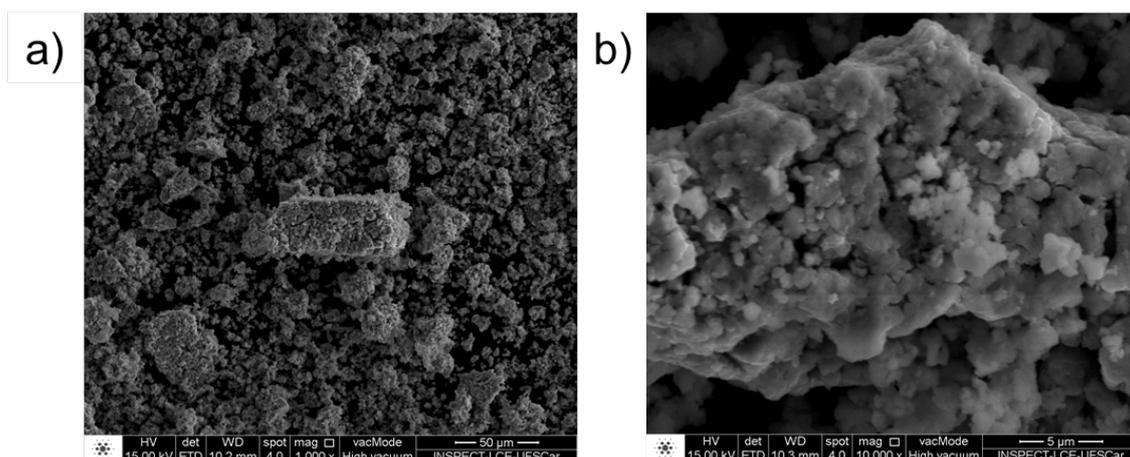


Figura 4.9: Imagem de MEV do pó baseado em hidreto  $Mg_2NiH_4$  fabricado pela rota MM-3 em aumento nominal de (a) 1000x de (b) 10000x.

A Figura 4.9 representa as imagens obtidas por MEV para amostra de pó a base em  $Mg_2NiH_4$  após procedimento TT-3 e observamos que também se trata de um pó heterogêneo. Nestas imagens se percebe uma ampla variedade de

tamanhos de aglomerados, mas as partículas maiores (entre 10 e 50 micrômetros) que – antes dos tratamentos (Figura 4.8) – tinham superfícies lisas agora apresentam aspecto quebradiço e rugoso, com maior área de contato com o  $H_2$  e maior caminho de difusão, o que pode significar um facilitador de adsorção (absorção superficial) de hidrogênio, o que melhoraria a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio.

Comparando essas micrografias com os resultados de Aydinli e coautores [36] (Figura 4.10) – no trabalho em que avaliaram a influência de sucessivos ciclos de absorção e dessorção – observamos que, em ambos os trabalhos, os ciclos de absorção resultaram em um material mais fragmentado, com superfícies mais rugosas. O material baseado em  $Mg_2NiH_4$  de partida já era mais fragmentado do que o de Aydinli, tornando mais difícil a comparação da decrepitação, que é mais evidente nos resultados de Aydinli.

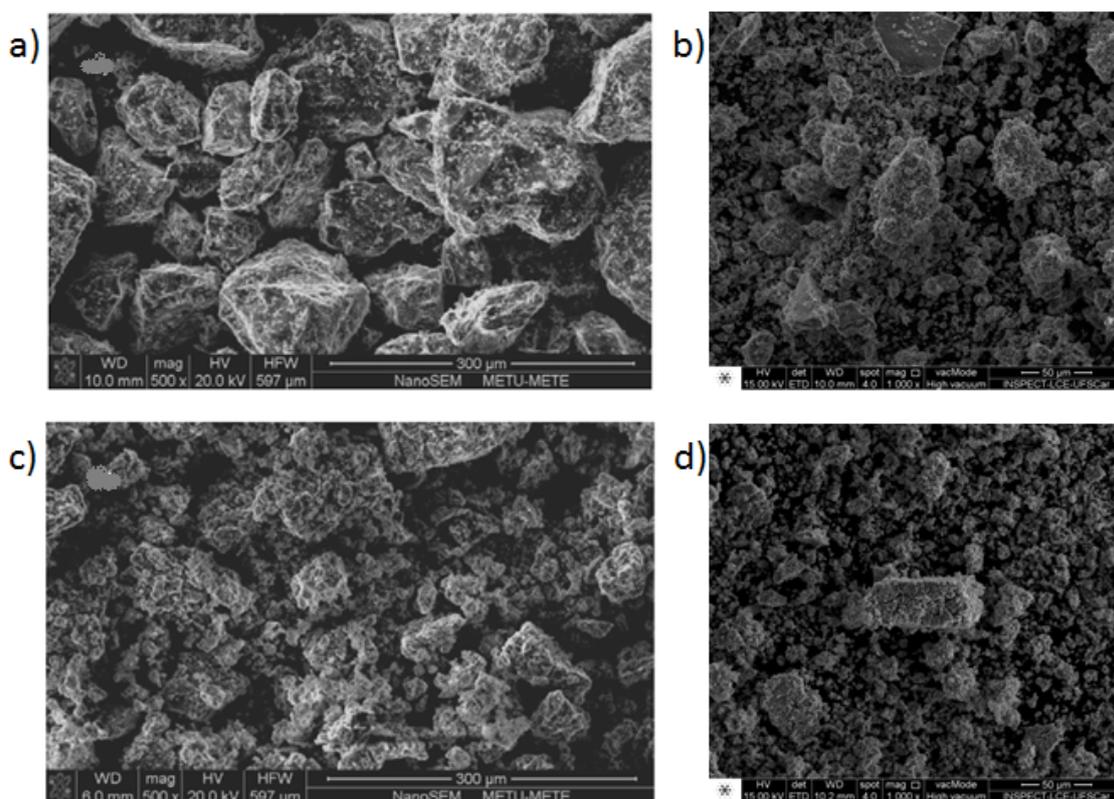


Figura 4.10: Comparação entre análises por MEV dos pós a base de  $Mg_2NiH_4$  de: a) Aydinli antes dos ciclos de absorção; b) este trabalho (obtido por moagem reativa); c) Aydily após 5 ciclos de absorção e d) este trabalho após TT-3.

### **Volumetrias**

Em aparato sievert, as dessorções do material a base de  $Mg_2NiH_4$  que sofreu o procedimento TT-1 foram feitas a 300 °C em etapas (aplicação de vácuo em vários momentos) por conta da baixa pressão de equilíbrio, notou-se que em 30 minutos o material já havia dessorvido completamente (com um patamar de pressão de equilíbrio sendo atingido 3 vezes nesse período) e estas curvas não foram registradas. As curvas de absorções foram praticamente idênticas entre si e mostraram que este material possui uma capacidade de absorção de 3,2 % em peso, como é possível ver na curva de primeira absorção deste material (Figura 4.11), também se nota que ocorreu uma considerável melhora na cinética de absorção, sendo absorvido 3,2 % de hidrogênio em peso em 50 segundos. Observamos que o T.T. foi efetivo para recuperar capacidade de absorção mas pode não ter sido suficiente, pois a capacidade de absorção máxima teórica não foi atingida.

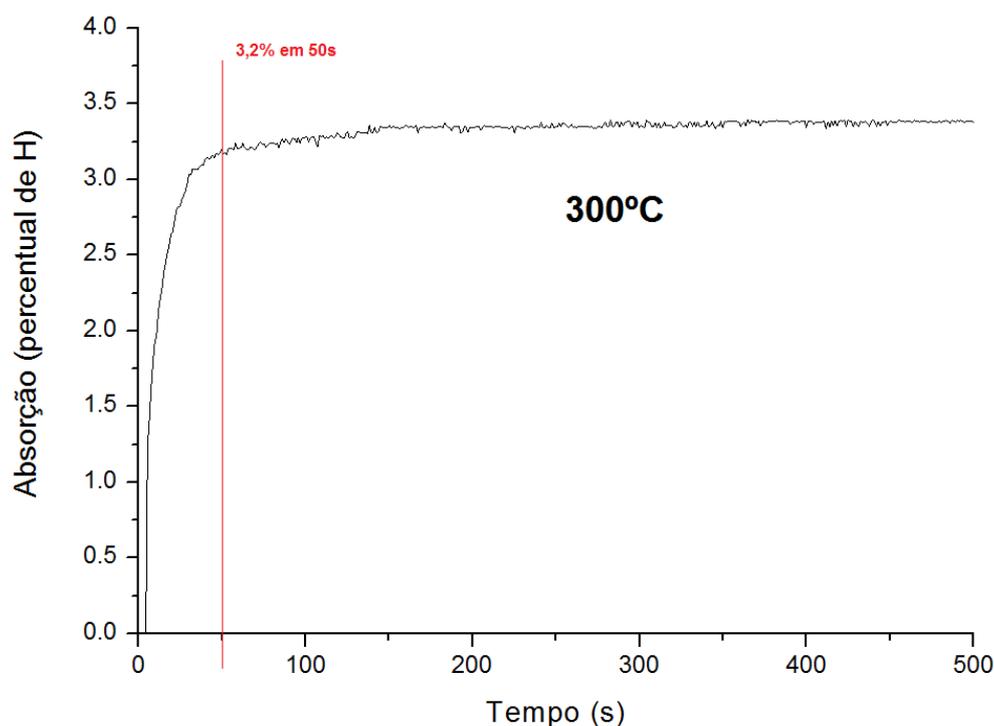


Figura 4.11: Curva de primeira absorção pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  após procedimento TT-1 a 300 °C.

Podemos notar que, neste primeiro procedimento TT-1, foi obtida uma cinética de absorção rápida, comparável com um material a base de  $Mg_2NiH_4$  nanoparticulado, como o obtido por Shao (2003) [35]. A Figura 4.12 representa os resultados de cinética de absorção de um material a base de  $Mg_2NiH_4$  nanoparticulado em 3 isotermas: 250 °C (523 K), 300 °C (573 K) e 350 °C (623 K). O tempo em que o material obtido por TT-1 atinge patamar de absorção (100 segundos) é menor do que para o material nanoparticulado obtido por Shao na mesma temperatura (2 minutos). A capacidade de absorção desse material obtido por TT-1 também é superior a do material utilizado por Shao e de muitos outros pesquisadores que trabalharam com  $Mg_2Ni$  para fins de armazenagem de hidrogênio [8, 35].

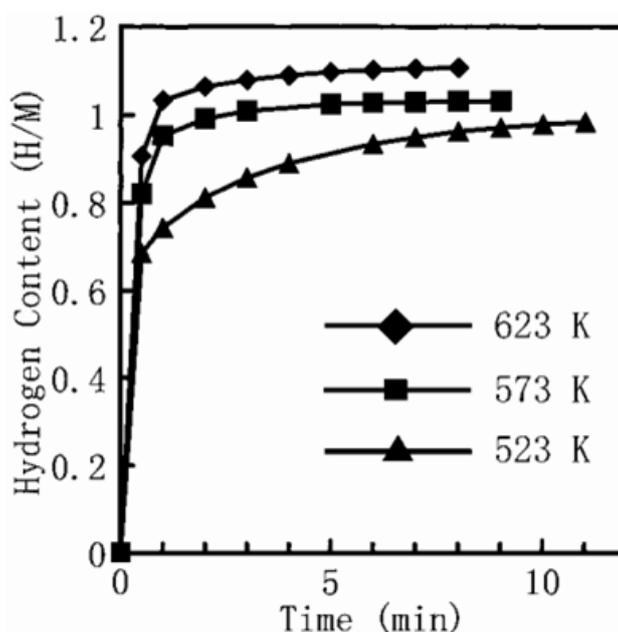


Figura 4.12: Curvas de absorção em diversas temperaturas de um material a base de  $Mg_2NiH_4$  nanoparticulado. Adaptado de Shao (2003) [35]

Foram realizadas volumetrias nos ciclos a 350 °C após tratamento térmico de 150 min, condição dos procedimentos TT-2 e TT-3. A partir do segundo ciclo a 350 °C, foi atingida a capacidade máxima teórica de 3,6 %. A Figura 4.13 representa as curvas obtidas na segunda absorção e dessorção e se nota que a amostra atinge a capacidade máxima teórica de 3,6 % em peso em aproximadamente

250 s e atinge patamar de dessorção ainda mais rápido, em aproximadamente 100 segundos.

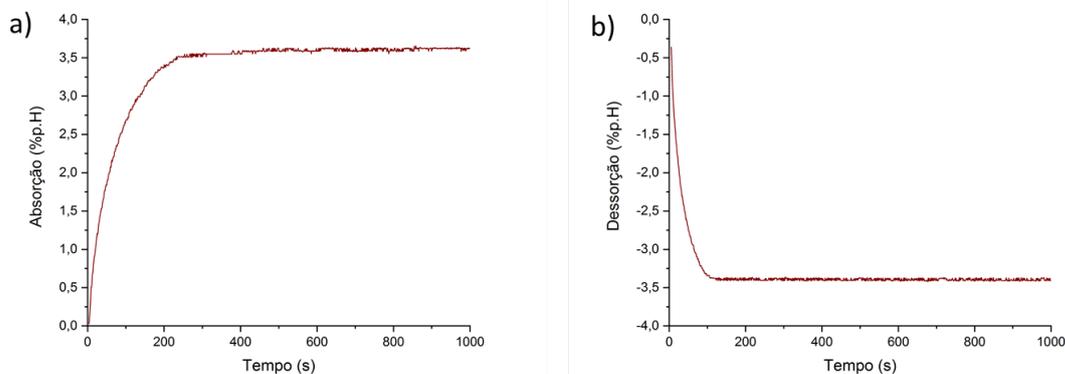


Figura 4.13: Curvas segunda absorção (a) e dessorção (b) a 350 °C da amostra de pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  após o tratamento térmico de 150 min.

Nas absorções a 350 °C foi notado a que a cinética foi melhorando gradativamente a medida que se realizava os ciclos, como pode ser observado nas curvas de absorção (Figura 4.14) em que a absorção de hidrogênio de 3,5 % em peso foi atingida em aproximadamente 1000 segundos no primeiro ciclo e a mesma absorção foi atingida em aproximadamente 400 segundos no quarto ciclo.

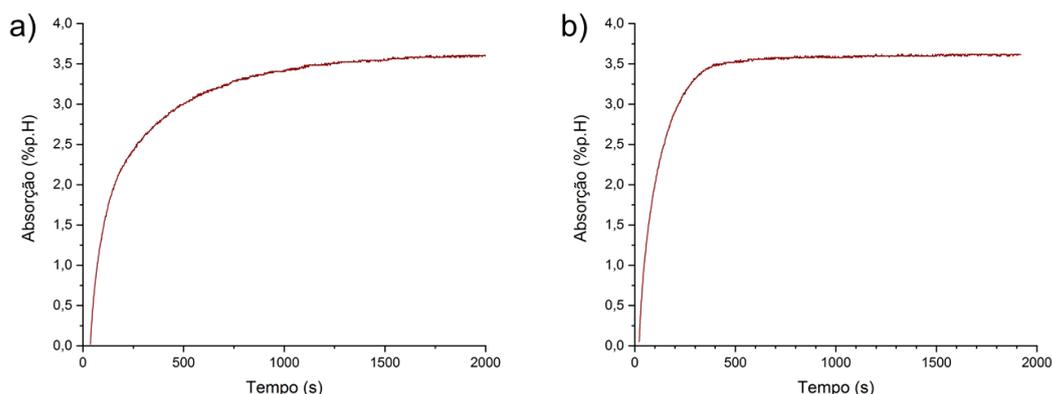


Figura 4.14: Curvas de absorção de  $Mg_2NiH_4$  a 350 °C após um tratamento térmico de 150 min, onde (a) representa a absorção do primeiro ciclo e (b) a do quarto ciclo.

Foram realizadas volumetrias a 250 °C para o material que sofreu o procedimento TT-2. Como a pressão de equilíbrio para o  $Mg_2NiH_4$  nanocristalino é baixa (menor que a 1 bar), a primeira dessorção a 250 °C foi realizada em eta-

pas (Figura 4.15), para se estimar o tempo de dessorção a vácuo necessário para se dessorver completamente o material. Foi estimado um tempo de 25 minutos para que o material seja inteiramente dessorvido a 250 °C sob vácuo e as demais dessorções se deram nesta condição.

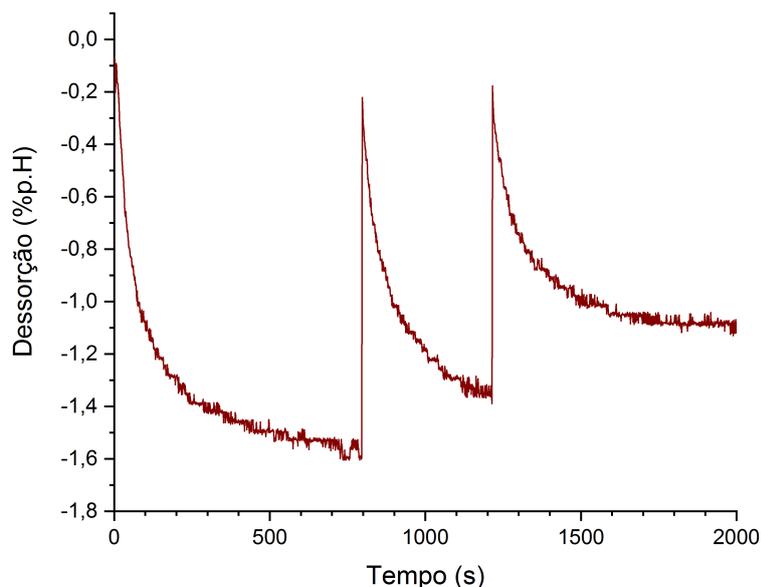


Figura 4.15: Curvas de dessorção em etapas a 250 °C do pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  após procedimento TT-2.

A Figura 4.16 representa as curvas de absorções obtidas nos ciclos a 250 °C para o hidreto que sofreu o TT-2, nelas foi notada uma queda na capacidade de absorção para 2,7 % em peso no primeiro ciclo, a qual foi parcialmente recuperada para pouco acima de 3 % em peso a partir do terceiro ciclo e se manteve estável.

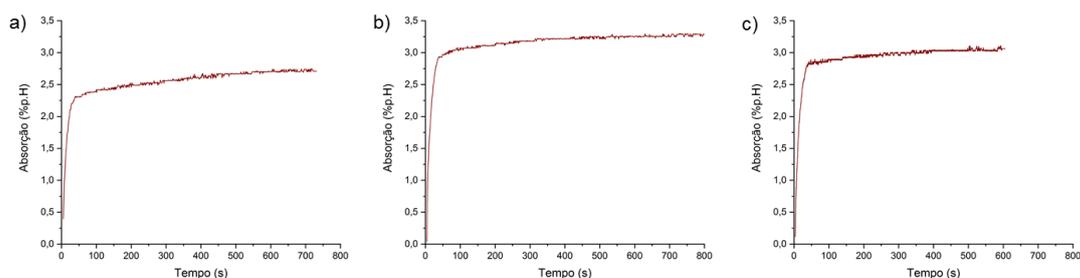


Figura 4.16: Curvas da primeira (a), terceira (b) e quarta (d) absorção a 250 °C do pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  após procedimento TT-2.

Novamente, podemos comparar estes resultados do procedimento TT-2 com o material nanoparticulado obtido por Shao e coautores [35] (Figura 4.12) e perceber que tanto a cinética como a capacidade de absorção destes materiais são semelhantes, portanto a moagem relativa aliada com o procedimento TT-2 produziu um material a base de  $Mg_2Ni$  comparável a um nanoparticulado com ótimas propriedades cinéticas de absorção e dessorção.

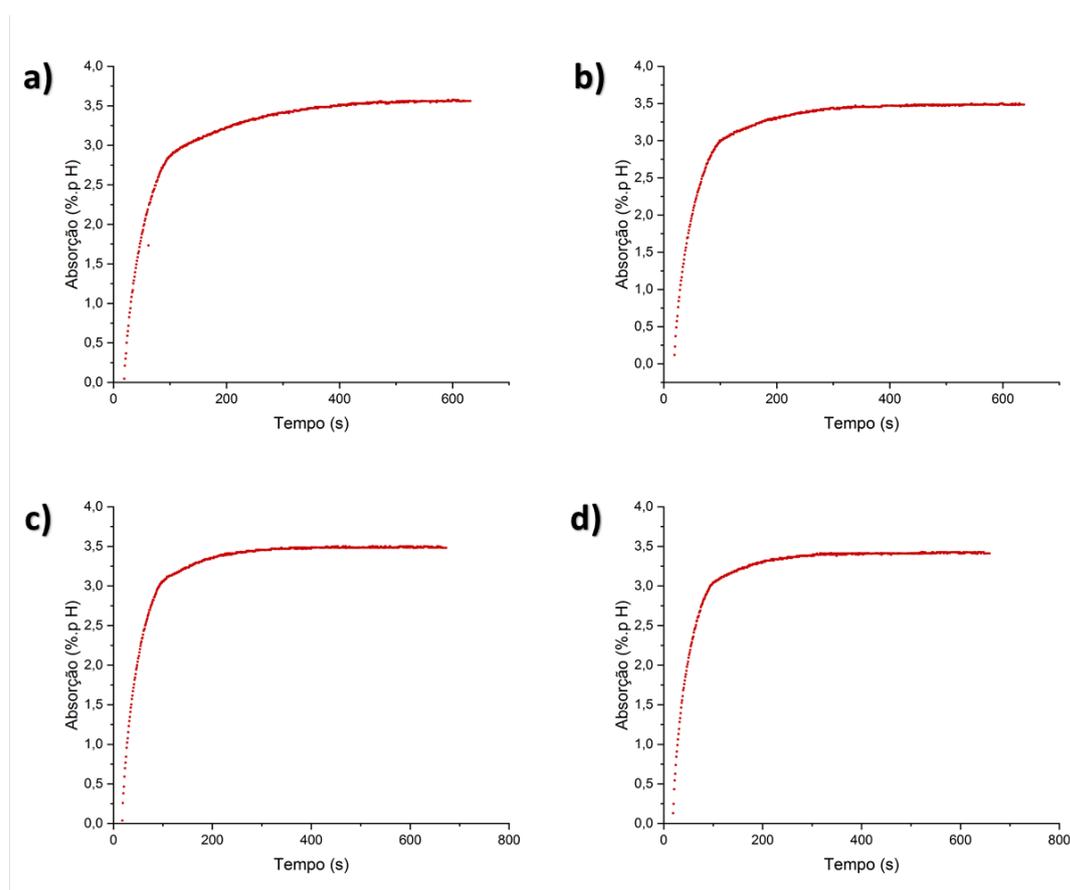


Figura 4.17: Curvas de absorção a 300 °C do pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  produzido pela rota MM-3. Estão representados as absorções dos ciclos 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d).

Nos ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio a 300 °C de uma amostra do pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  produzido pela rota TT-3 (Figura 4.17) foi medida uma capacidade de absorção praticamente constante de 3,5 % em peso. Também foi notada uma melhora na cinética de absorção entre o primeira e terceira absorção, se mantendo estável a partir desta, onde o platô da absorção do primeiro ciclo é atingido em 300 s e do terceiro ciclo em diante é atingindo em menos de 200 s. Esta capacidade de absorção encontrada de 3,5 % em peso é

significativamente maior do que materiais baseados em  $Mg_2NiH_4$  utilizado nos trabalhos de muitos pesquisadores, os valores de capacidade de absorção para esta temperatura nos demais trabalhos costumam estar entre 3 e 3,3 % para os hidretos  $Mg_2NiH_4$  produzidos rotas usuais e abaixo de 2,7 % em peso para hidretos  $Mg_2NiH_4$  produzidos por moagem reativa [8, 35]. Esta cinética é muito rápida comparada com resultados de outros pesquisadores, por exemplo Zaluski et al. (1995) produziram um intermetálico  $Mg_2Ni$  por moagem de alta energia que, a 300 °C, atinge o patamar de absorção somente em 6.000 segundos na primeira absorção e em aproximadamente 450 segundos nos ciclos subsequentes.

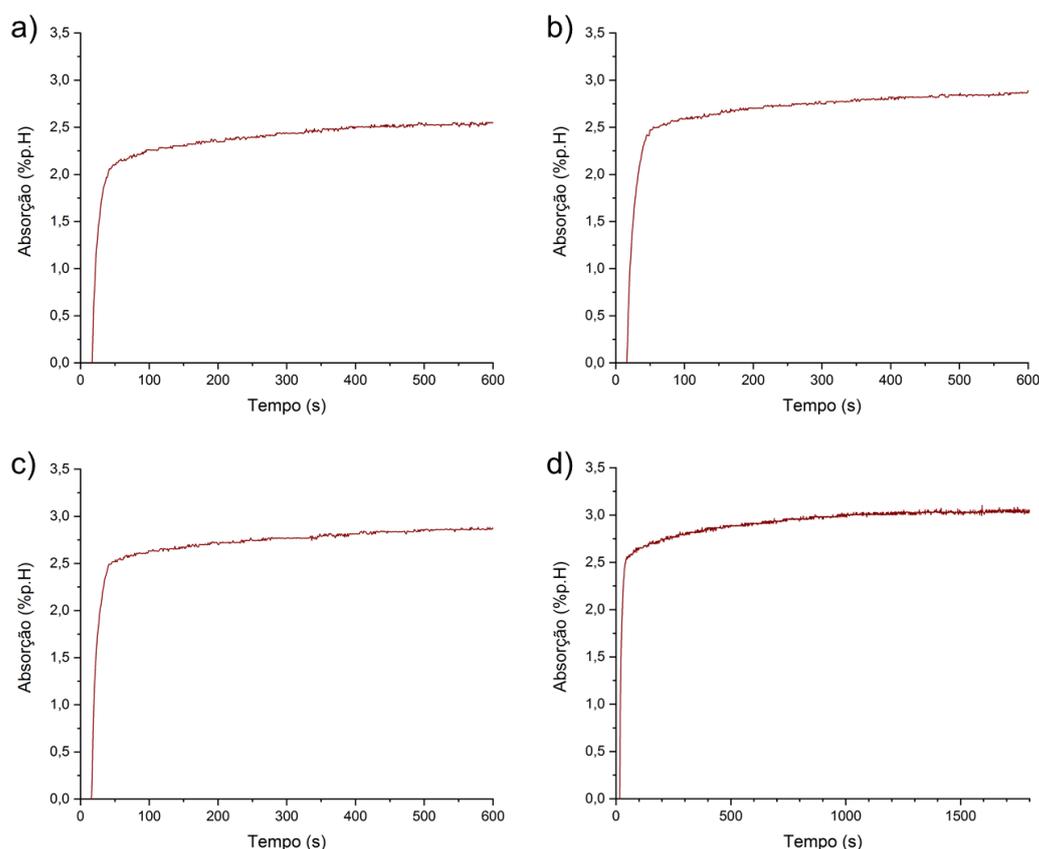


Figura 4.18: Curvas de absorção a 250 °C do pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  produzido pela rota MM-3. Estão representados as absorções dos ciclos 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d).

Nos ciclos de absorção e dessorção a 250 °C (Figura 4.18) foi notada a queda prevista [35] de capacidade de absorção, no primeiro ciclo foi medida uma absorção de hidrogênio de 2,5 % em peso e nos demais ciclos a capacidade de

absorção foi praticamente constante de 3 % em peso. A partir do 2º ciclo o material apresenta absorção de hidrogênio de aproximadamente 2,5 % em peso sendo alcançada rapidamente (de 30 a 50 segundos) e uma progressão lenta de absorção, sendo atingido um patamar de 3 % acima de mil segundos. As escalas de tempo das curvas da primeira, segunda e terceira absorção vão até 600 segundos para privilegiar as informações do início de absorção e a da quarta absorção mostra o experimento completo para evidenciar o tempo de patamar e capacidade de absorção.

Este valor de capacidade de absorção encontrado também foi superior aos valores encontrados para  $Mg_2NiH_4$  em trabalhos de referência, por exemplo, Shao et al.[35] mediram uma capacidade de absorção de hidrogênio de 2,77 % em peso nesta mesma temperatura para um hidreto  $Mg_2NiH_4$  nanoparticulado, para hidretos  $Mg_2NiH_4$  obtidos por moagem reativa são reportados valores de capacidade de absorção próximos a 2 % em peso [8]. Notam-se que os pós a base de  $Mg_2NiH_4$  obtido com o procedimento TT-3 continuam com excelente cinética de absorção e dessorção, comparável a material nanoparticulado, pois em aproximadamente 50 segundos de experimento de absorção de hidrogênio o material já absorve uma quantidade superior a 2,5 % de hidrogênio em peso em todos os ciclos a partir do segundo. Não encontramos estudos robustos sobre cinética de absorção de  $Mg_2Ni$  a 250 °C, mas as cinéticas a 250 °C do pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  obtido pelo procedimento TT-3 são melhores do que as cinéticas a 300 °C de muitos estudos sobre  $Mg_2Ni$  obtido por diversas rotas [32] e até mesmo melhor do que a cinética encontrada por Shao et al. (Figura 4.12), pois seu material a base de  $Mg_2Ni$  nanoparticulado em 600 segundos a 250 °C não havia atingindo um patamar de absorção e absorveu somente 2,7 % em peso no total [35].

### **Análises por DRX**

Foram feitas análises por difração de raios-X em amostras de material após tratamento térmico, após finalizar o procedimento TT-3 e após alguns experimentos de volumetria como caracterização complementar.

Após o tratamento térmico de 150 min – sob vácuo dinâmico e a 400 °C –

foi realizada uma análise de DRX com este material (Figura 4.19). Nesta análise foi observado que ocorreu uma conversão completa do  $Mg_2NiH_4$  em  $Mg_2Ni$  durante o tratamento. Também foi observada uma diminuição no nível ruído, suavização da linha base e um estreitamento de picos, a explicação mais provável para isto ter ocorrido é a recuperação da fase amorfa ou altamente deformada (ocorreria diminuição de ruído, em relação aos picos de contagem, e suavização da curva base no espectro de raios-X) e o crescimento de grãos das fases cristalinas/nanocristalinas (ocorreria estreitamento e crescimento de picos no espectro de raios-X).

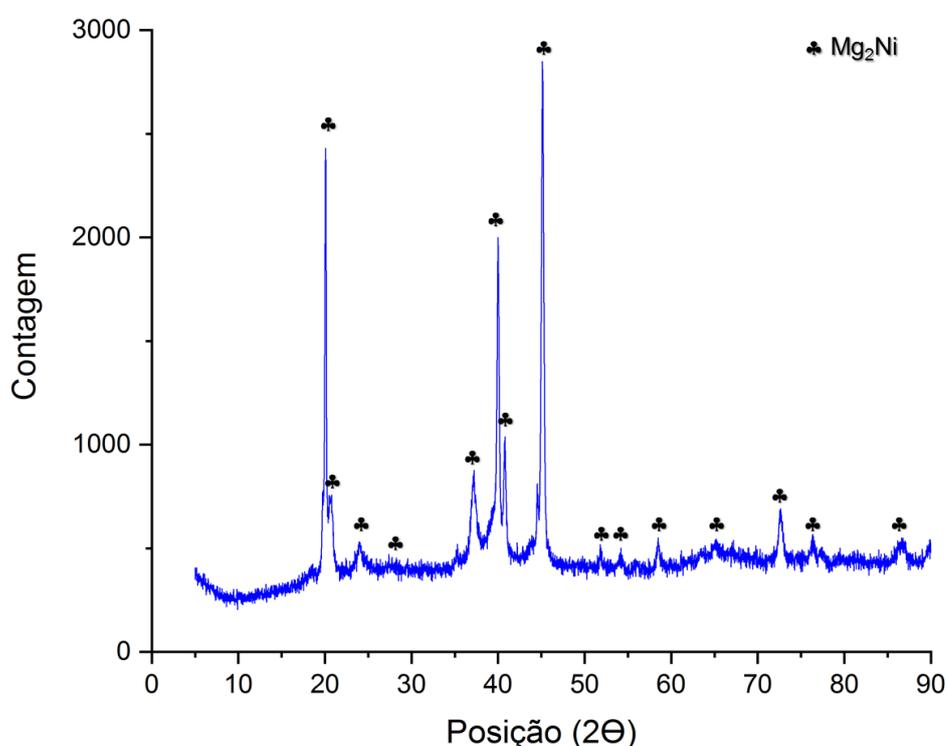


Figura 4.19: Análise de DRX do pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  após o tratamento térmico de 150 min.

Após os cinco ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio a 350 °C em Aparato Sievert, completou-se o procedimento TT-3, foi retirada uma amostra em estado de hidreto e ela foi caracterizada em análise por DRX (Figura 4.20). Foram observadas a formação das duas fases LT a partir da hidrogenação, com a fase LT-1 presente em maior proporção <sup>1</sup>. As características de baixo ruído da

<sup>1</sup>"Score" levemente superior na análise pelo software X'Pert HighScore Plus

curva e curva base mais suave foram mantidas.

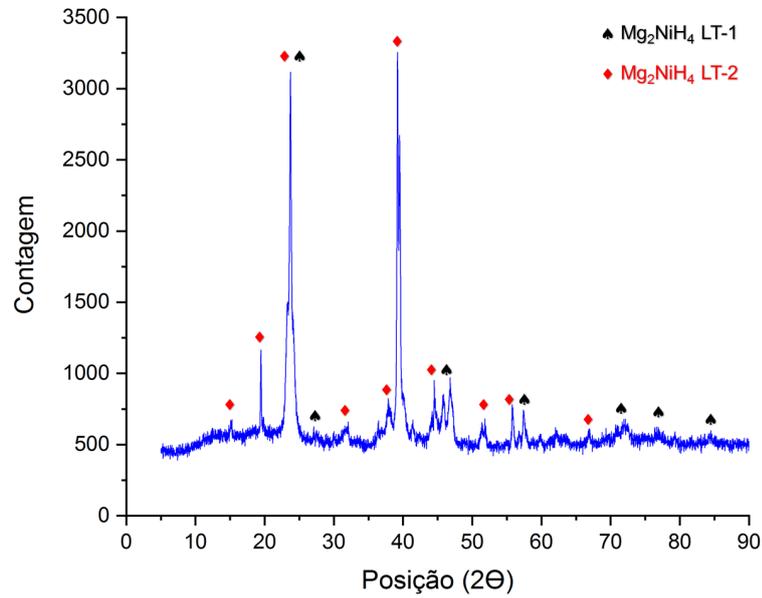


Figura 4.20: Análise de DRX do pó a base de  $Mg_2NiH_4$  após procedimento TT-3 completo.

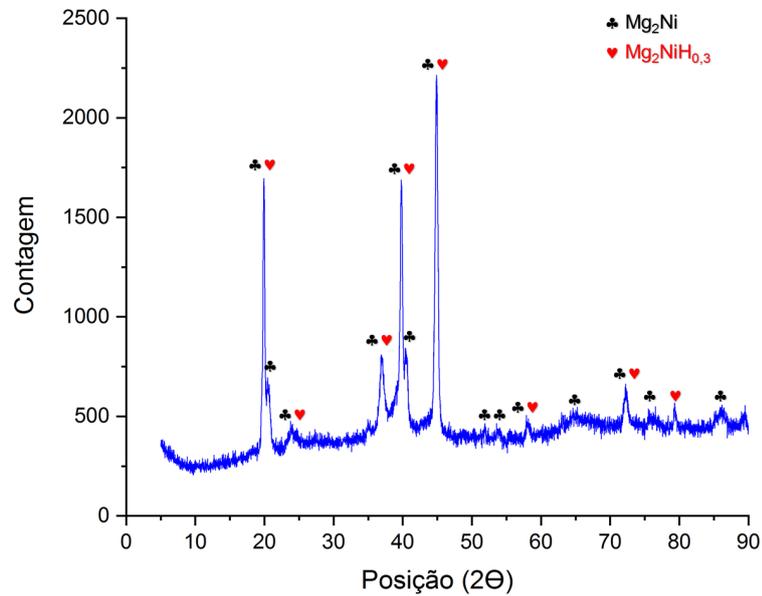


Figura 4.21: Análise de DRX feita para uma amostra de pó baseado em  $Mg_2NiH_4$ , obtido pelo procedimento TT-3 e após 4 ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio a 300 °C, em seu estado dessorvido.

Após os ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio a 300 °C em Aparato Sievert (Figura 4.17), a amostra em estado dessorvido foi caracterizada em

análise por DRX (Figura 4.21). Além da formação do intermetálico  $Mg_2Ni$  foi observada a formação de  $Mg_2NiH_{0,3}$ , indicando que existe uma fração de hidrogênio no material – sob a forma de hidreto  $Mg_2NiH_{0,3}$  – que não desorve a esta temperatura. Shao et al. [35], em seu trabalho, sugeriram que esta fração de hidrogênio retido aumenta quando se diminui a temperatura nos ciclos de absorção e dessorção.

Após os ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio a 250 °C em Aparato Sievert (Figura 4.18), a amostra em estado de hidreto foi caracterizada em análise por DRX (Figura 4.22). Novamente foram observadas a formação das duas fases LT a partir da hidrogenação, também com a fase LT-1 presente em maior proporção. Não foram notadas alterações significativas nas características de ruído da curva, curva base e formato dos picos em relação a análise de DRX para este material após sofrer o procedimento TT-3.

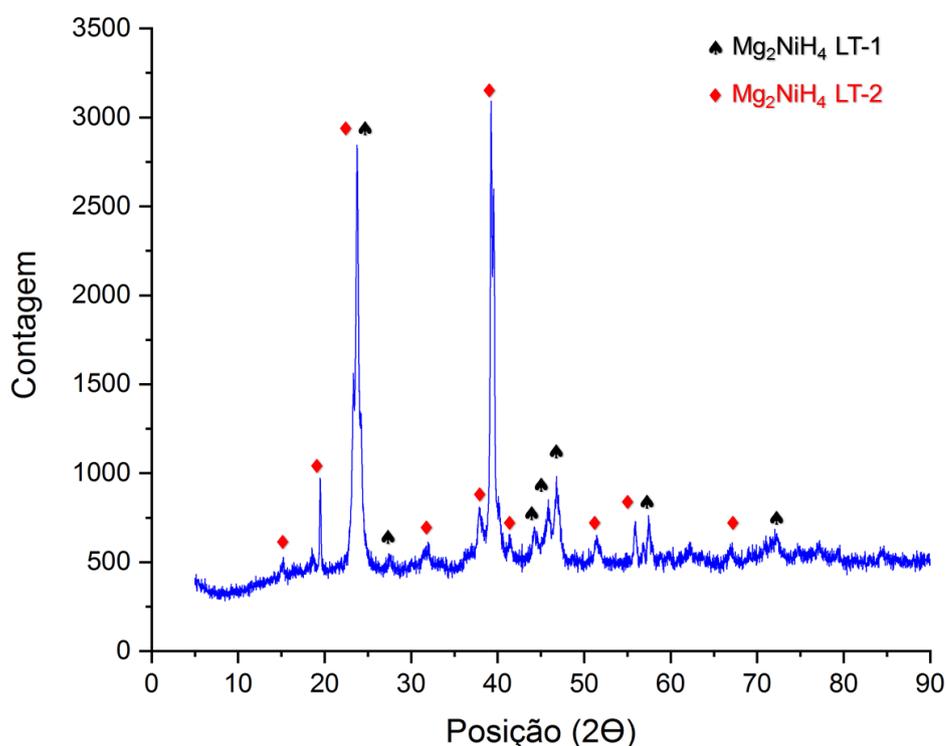


Figura 4.22: Análise de DRX feita para uma amostra do pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  obtido pelo procedimento TT-3, após 4 ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio a 250 °C e em estado de hidreto.

Comparando os espectros de raios-X para os pós baseados em hidreto  $Mg_2NiH_4$ ,

obtido por moagem reativa sem tratamento térmico e após tratamento e ciclos de absorção a 350 °C (Figura 4.23) – procedimento TT-3 –, fica evidente que procedimento TT-3 produz um material a base de hidreto  $Mg_2NiH_4$  com maior intensidade relativa dos picos (em ambos os espectros só são identificados picos referentes as fases LT-1 e LT-2), picos mais estreitos, menor ruído e linha base mais suave, indicando que nesta rota houve as desejadas recuperação de fase amorfa ou altamente deformada.

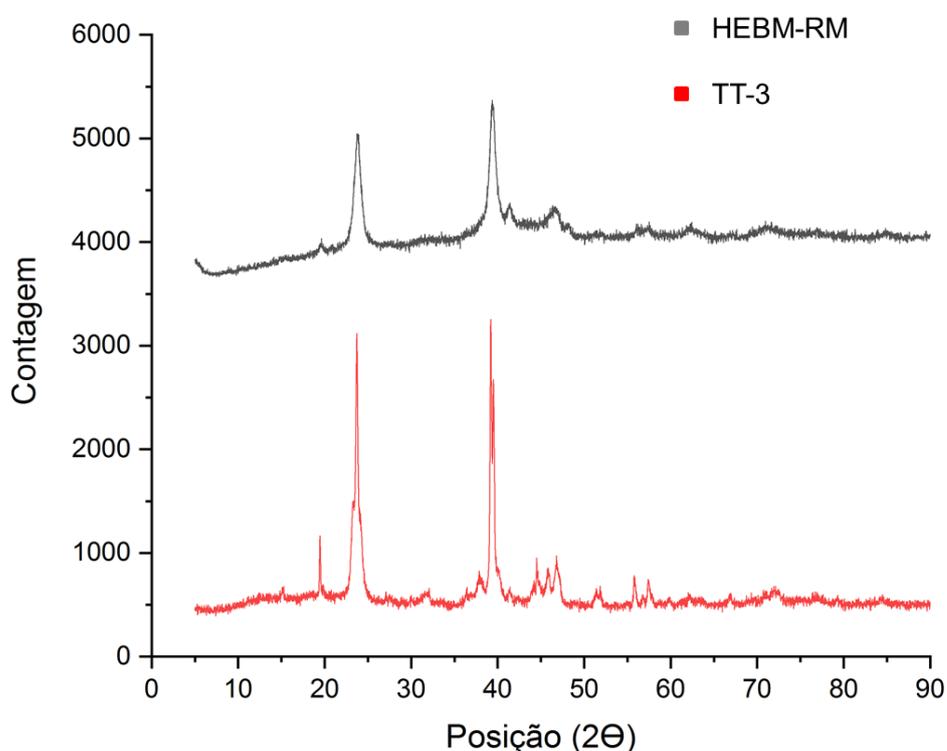


Figura 4.23: Comparação entre espectros de raio-X de amostras dos pós baseados em hidreto  $Mg_2NiH_4$  produzidos por moagem reativa sem tratamento térmico e após procedimento TT-3.

Diante dos resultados observados nas **análises térmicas, análises morfológicas, volumetrias e análises por DRX**, identificamos que a moagem reativa seguida de procedimento TT-3 produziu um pó baseado em hidreto  $Mg_2NiH_4$  capaz de realizar ciclos absorção e dessorção a 250 °C, com elevada capacidade de absorção (3 % em peso) e com bom comportamento cinético de absorção/dessorção nesta temperatura. Além disso, observamos que este material possui desempenho superior a muitos materiais a base de  $Mg_2NiH_4$  utilizados

em estudos sobre  $Mg_2Ni$  para fins de armazenagem de hidrogênio e seria viável para a fabricação de um compósito armazenador a base de  $Mg_2NiH_4$  com PMMA, pois 250 °C seria a temperatura máxima de utilização deste compósito, devido a possível degradação do PMMA em temperaturas superiores a esta.

## 4.2 Compósitos com PMMA

As três amostras de compósito a base de  $Mg_2NiH_4$  e PMMA produzidas pelas rotas de processamento C-1, C-2 e C-3, como descrito na Tabela 3.2, foram caracterizadas por análises de DRX (como produzidas e envelhecidas por uma semana), por MEV e por DSC.

### 4.2.1 Material metálico armazenador utilizado na fabricação dos compósitos

Frente a impossibilidade de utilizarmos os Aparatos Sieverts do laboratório, devido a apresentação de defeitos e a não possibilidade de resolver os mesmos em tempo hábil <sup>2</sup>, não foi possível a aplicação dos procedimentos TT no material a base de  $Mg_2NiH_4$  obtido por moagem reativa que foi utilizado para produção dos compósitos – quando o material de partida idealizado era o pó a base de  $Mg_2NiH_4$  após aplicação do procedimento TT-3 –, mesmo não sendo possível caracterizá-lo por volumetria, pois o PMMA seria degradado nas temperaturas em que este hidreto poderia realizar ciclos de absorção e dessorção (acima de 300 °C, como visto na Seção 4.1.1). Contudo, outras caracterizações foram possíveis e foram consideradas indicadores de viabilidade de um compósito a base  $Mg_2NiH_4$  com PMMA feito com um hidreto  $Mg_2NiH_4$  com propriedades cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio mais adequadas.

A análise de espectro de raios-X desta amostra e das amostras dos compósitos C-1, C-2 e C-3 foram dificultadas pela presença de muitos picos próximos e convergentes, sendo dificultada a identificação de algumas fases presentes, além disso óxidos formados podem ser amorfos e "poluir" ainda mais o espectro trazendo tornando mais difícil a análise e possivelmente diminuindo a sua precisão.

---

<sup>2</sup>No contexto de restrição do uso dos laboratórios como medidas necessárias para garantir a segurança dos pesquisadores em meio a emergência sanitária da pandemia de COVID-19

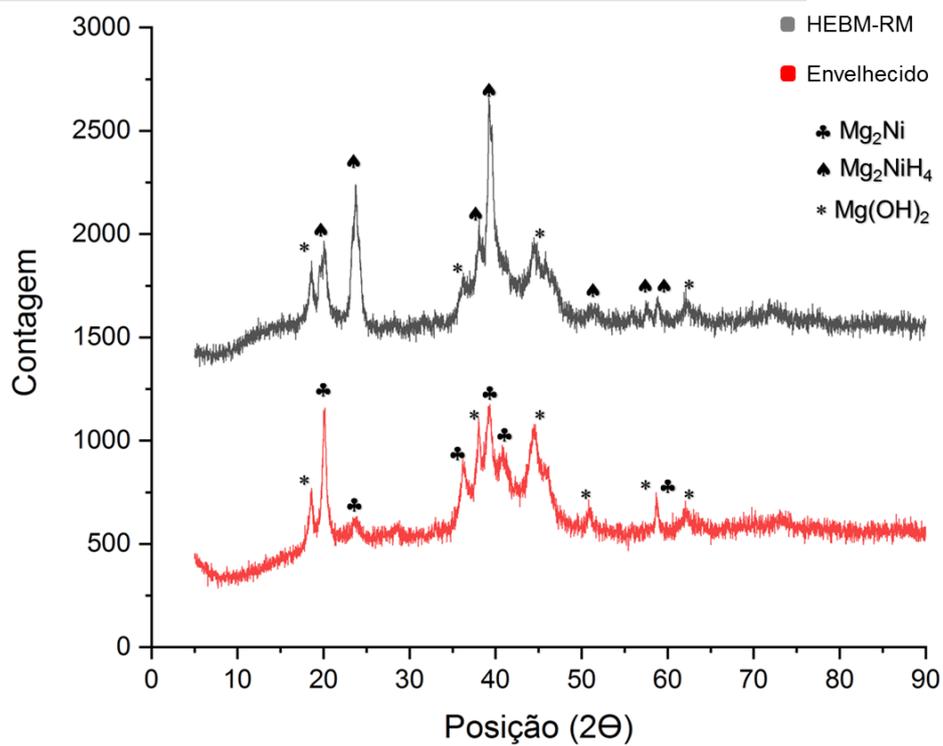


Figura 4.24: Comparação entre as análise de DRX feita para o pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  obtido por moagem reativa de alta energia e após o seu envelhecimento.

Este pó a base de hidreto  $Mg_2NiH_4$  foi envelhecido por uma semana para ser comparado com os compósitos baseados em  $Mg_2NiH_4$  e PMMA envelhecidos que foram fabricados a partir dele. A comparação de análise por DRX (Figura 4.24) do pó baseado em hidreto sem polímero mostra que, durante o envelhecimento, o  $Mg_2NiH_4$  se transformou em  $Mg_2Ni$  e boa parte deste se oxidou (pelo aumento relativo dos picos referente a  $Mg(OH)_2$ ). Também se nota que a amostra de  $Mg_2NiH_4$  não envelhecida apresentou oxidação, mas isto se deve a armazenagem inapropriada durante um longo período de tempo<sup>3</sup>. Não foi utilizado o DRX da Figura 4.1 para a comparação porque se trata de um material produzido em outra moagem, ainda que com os mesmos parâmetros, e achamos por melhor utilizarmos DRX do pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  da mesma moagem que o material envelhecido, ainda que tenha tido o problema de pequena oxidação durante o armazenamento.

<sup>3</sup>O laboratório LCE, onde as análises de DRX são feitas, também apresenta alta demanda e restrições de funcionamento como cuidados sanitários frente a pandemia.

#### 4.2.2 PMMA utilizado

O polímero polimetilmetacrilato utilizado foi caracterizado por DSC (Figura 4.25, nesta análise foi observada que o material apresenta Temperatura de Transição vítrea próxima a 120 °C, como esperado, não foram observadas degradações térmicas durante o experimento.

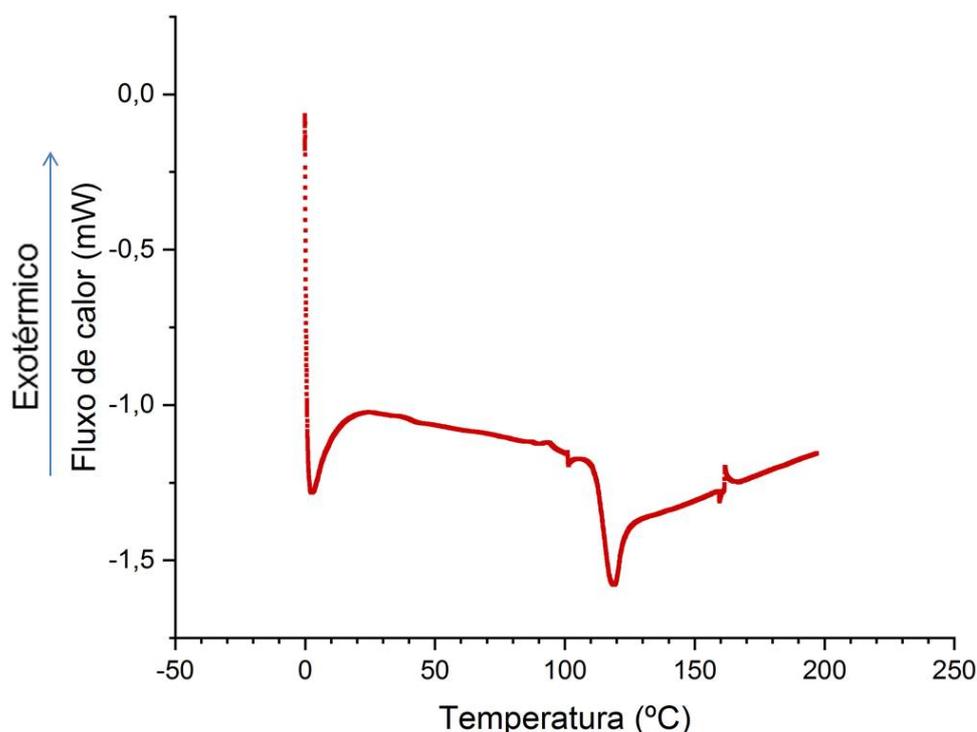


Figura 4.25: Análise DSC do PMMA utilizado.

#### 4.2.3 Rota de processamento C-1

As análises por DRX (Figura 4.26) de compósito em pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  com PMMA, fabricado pela rota de processamento C-1 (moagem sem solvente) e envelhecida mostram que, durante o envelhecimento, pouco da amostra permaneceu protegida (diminuição dos picos referentes  $Mg_2NiH_4$ ), ocorreu a formação de hidróxido de magnésio e ocorreu um pico de DRX de material não identificado, possivelmente referente a algum óxido formado. Assim, observa-se que a oxidação pode ter sido mais branda do que o hidreto sem polímero mas ainda foi

muito intensa.

Observação: O PMMA é um termoplástico amorfo, assim seu espectro de raios-X não possui picos característicos, logo não é identificável pela técnica de análise de DRX.

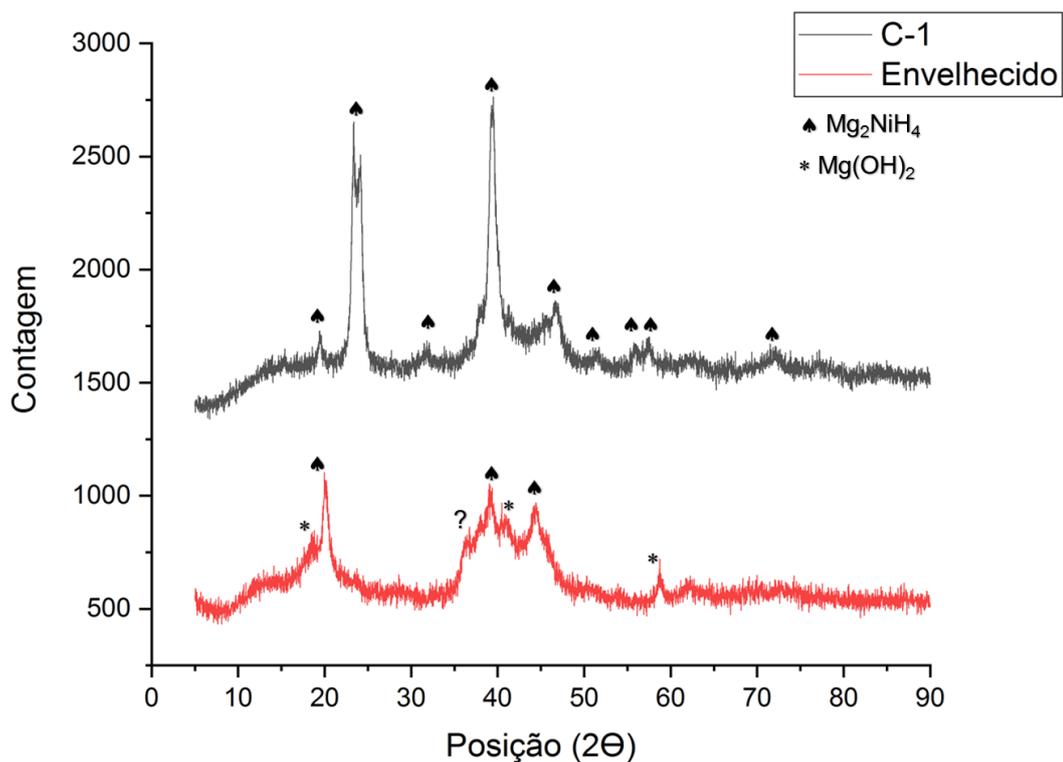


Figura 4.26: Comparação entre as análises de DRX feita para amostras de compósito baseado em  $Mg_2NiH_4$  com PMMA produzidos pela rota C-1 após sua fabricação (a) e após o envelhecimento (b).

As análises das fotomicrografias deste compósito (Figura 4.27) mostram que não houveram mudanças significativas em relação a morfologia do pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  obtido por moagem reativa (observada na fotomicrografia da Figura 4.8), não foi possível observar se ocorreu recobrimento polimérico utilizando MEV (como o mostrado na Figura 2.5 [44]) e nem distinguir o polímero do hidreto por esta técnica.

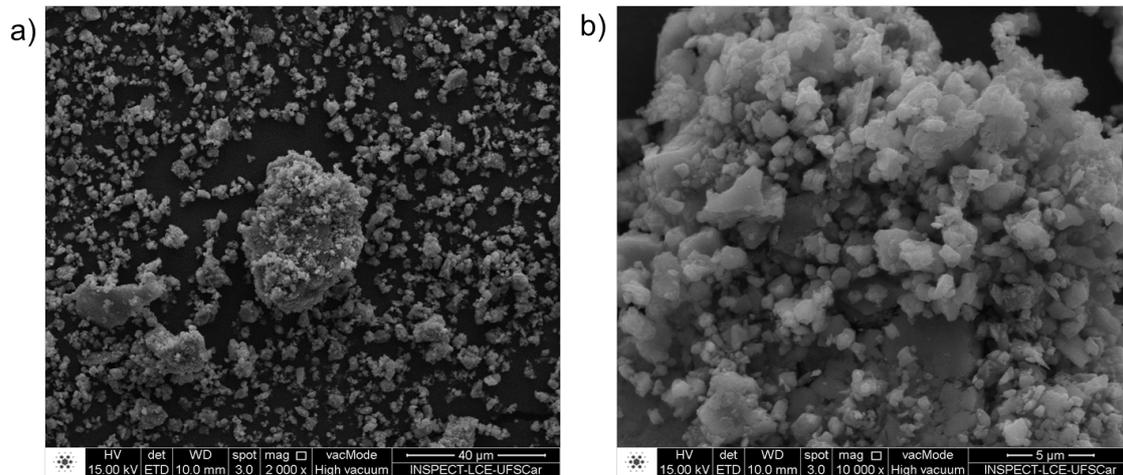


Figura 4.27: Imagens obtidas por MEV de amostra de compósito baseado em  $Mg_2NiH_4$  com PMMA produzidos pela rota C-1 em aumento nominal de 2.000x (a) e 10.000x (b).

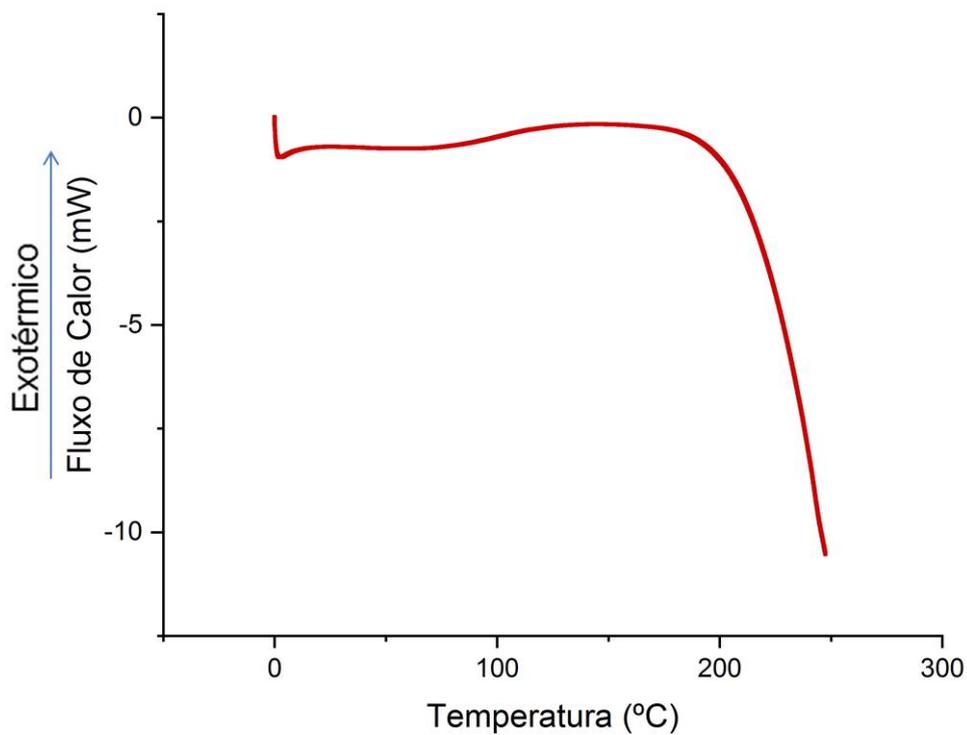


Figura 4.28: Análise por DSC de amostra de compósito baseado em  $Mg_2NiH_4$  com PMMA produzidos pela rota C-1.

Também foram feitas análises por DSC para este compósito (Figura 4.28), foi observado o início de dessorção do compósito a 200 °C e não foram observados

sinais de degradação do polímero no compósito. Tanto o compósito produzido pela rota C-1 quanto os produzidos pelas rotas C-2 e C-3 tiveram comportamento térmico em DSC muito semelhante ao comportamento do hidreto sem o polímero, pois as variações térmicas para o hidreto são predominantes e suprimem os sinais das variações do polímero, as curvas de DSC da amostra 2 e 3 são idênticas a curva da amostra 1 e foram suprimidas deste trabalho. O aumento abrupto de fluxo de calor em temperaturas próximas a 200 °C indicam o início do processo de liberação de hidrogênio.

Diante destes resultados, a composição utilizando moagem a seco – com esses parâmetros – não se mostrou eficiente para diminuir a oxidação da amostra de hidreto, ainda que o envelhecimento possa ter sido mais brando em relação ao material sem adição de polímero.

#### 4.2.4 Rota de processamento C-2

As análises por DRX (Figura 4.29) da amostra de compósito em pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  com PMMA, fabricado pela rota de processamento C-2 (moagem em meio úmido) e envelhecida, mostram que esta rota de processamento gera um compósito já com alguma oxidação na sua fabricação, devido a impossibilidade de ter sido feito um processo inteiramente em atmosfera controlada, e esta oxidação foi muito pouco agravada com o envelhecimento, notada pela pouca alteração relativa dos picos referentes as fases identificadas como  $Mg_2NiH_4$  e  $Mg_2Ni_{0.3}$ . As análises dos picos de DRX via software <sup>4</sup> indicam que os picos relacionado ao hidróxido  $Mg(OH)_2$  são mais evidentes no material envelhecido, indicando uma leve oxidação adicional deste. Entretanto, não houve mudanças drásticas nas fases identificadas, como a notada nos DRX da amostra sem polímero (Figura 4.24), indicando que a fabricação do compósito baseado em  $Mg_2Ni$  com PMMA por moagem em meio úmido pode ter conferido alguma proteção a oxidação ao hidreto  $Mg_2NiH_4$ . Para se verificar esta proteção é necessário realizar o experimento de forma a não degradar o material no processamento, para que toda a degradação observada se deva ao processo de envelhecimento.

---

<sup>4</sup>Foi utilizado o software X'Pert Highscore Plus com a base de dados PDF-4 para esta análise.

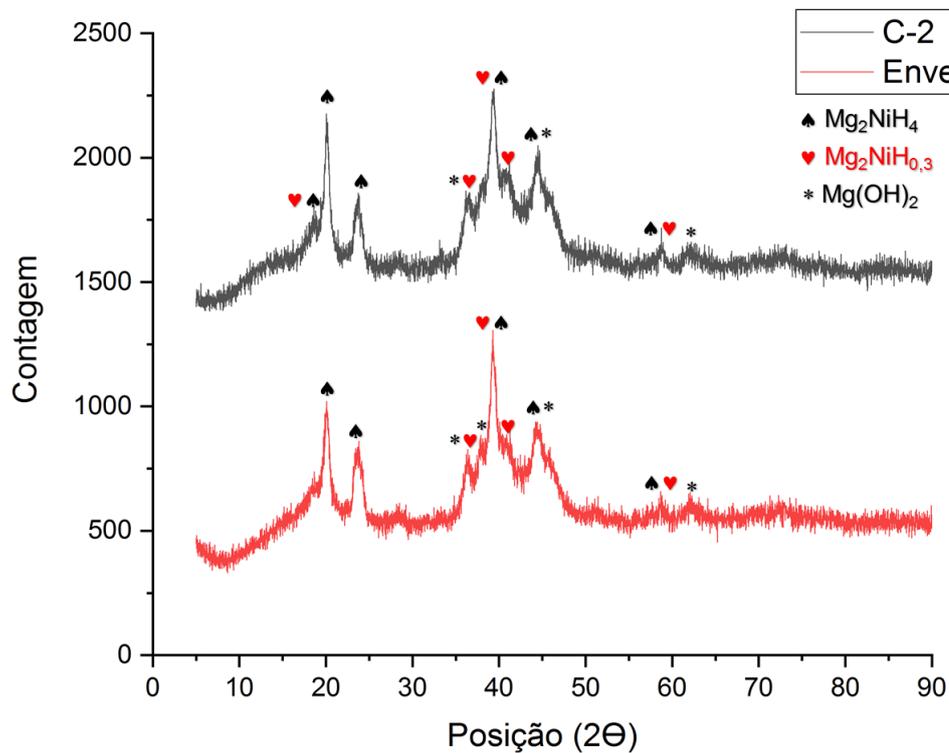


Figura 4.29: Comparação entre as análise de DRX feita para amostras de compósito baseado em  $Mg_2NiH_4$  com PMMA produzidos pela rota C-2 após sua fabricação (a) e após o envelhecimento (b).

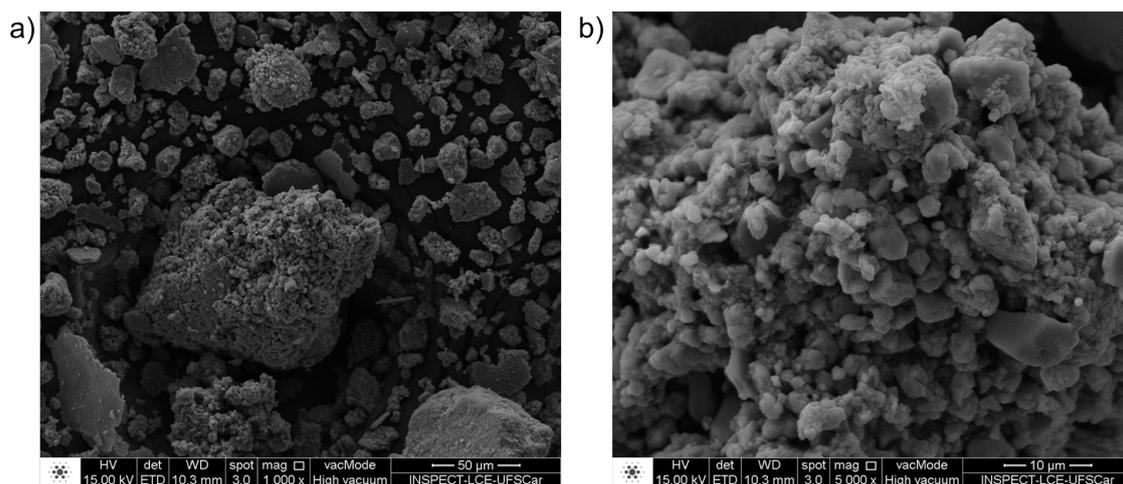


Figura 4.30: Imagens obtidas por MEV de amostra de compósito baseado em  $Mg_2NiH_4$  com PMMA produzidos pela rota C-2 em aumento nominal de 1.000x (a) e 5.000x (b).

As análises das fotomicrografias para este material compósito (Figura 4.30), assim como para o compósito produzido pela rota C-1, mostram que não houve mudanças significativas em relação a morfologia do pó baseado em hidreto

$Mg_2NiH_4$  original (como, por exemplo, a observada na fotomicrografia da Figura 4.8), também não foi possível observar se ocorreu recobrimento polimérico protetivo utilizando MEV e nem distinguir o polímero do hidreto por esta técnica.

Portanto, esta rota de processamento C-2, que utiliza moagem em meio úmido com solvente THF não foi capaz de produzir um compósito não degradado – o que dificultou a avaliação da efetividade da proteção durante o envelhecimento –, porém foi notado que o compósito envelhecido apresentou menor proporção de óxidos identificáveis em análise por DRX, o que pode significar alguma proteção contra oxidação nesta primeira tentativa. Ainda se faz necessário a elaboração e implementação de uma rota de fabricação do material inteiramente feita em atmosfera inerte para obtenção de resultados mais conclusivos, também se faz necessária a utilização de técnicas de fotomicrografia mais precisas para identificar a ocorrência ou não da camada protetiva polimérica para este compósito.

#### 4.2.5 Rota de processamento C-3

Nas análises por DRX (Figura 4.31) da amostra de compósito em pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  com PMMA, fabricado pela rota de processamento C-3 (moagem em meio líquido) e da mesma envelhecida observamos que esta rota não gerou perceptíveis oxidações, apenas uma baixa intensidade relativa dos picos relacionado as fases de  $Mg_2NiH_4$  e um alto ruído, que pode ter ocultado possíveis fases de óxidos formados no processamento (óxidos amorfos). Porém, na análise da amostra envelhecida, foi observada uma fortíssima degradação, com a identificação de picos referentes a hidróxido de magnésio, e desorção do  $Mg_2NiH_4$ , observada pela presença dos picos referentes a  $Mg_2Ni$ . Assim, este envelhecimento foi mais nocivo ao material do que o apresentado para os materiais produzidos pelas rotas C-1 e C-2, sendo comparável ao envelhecimento da amostra sem polímero (Figura 4.24).

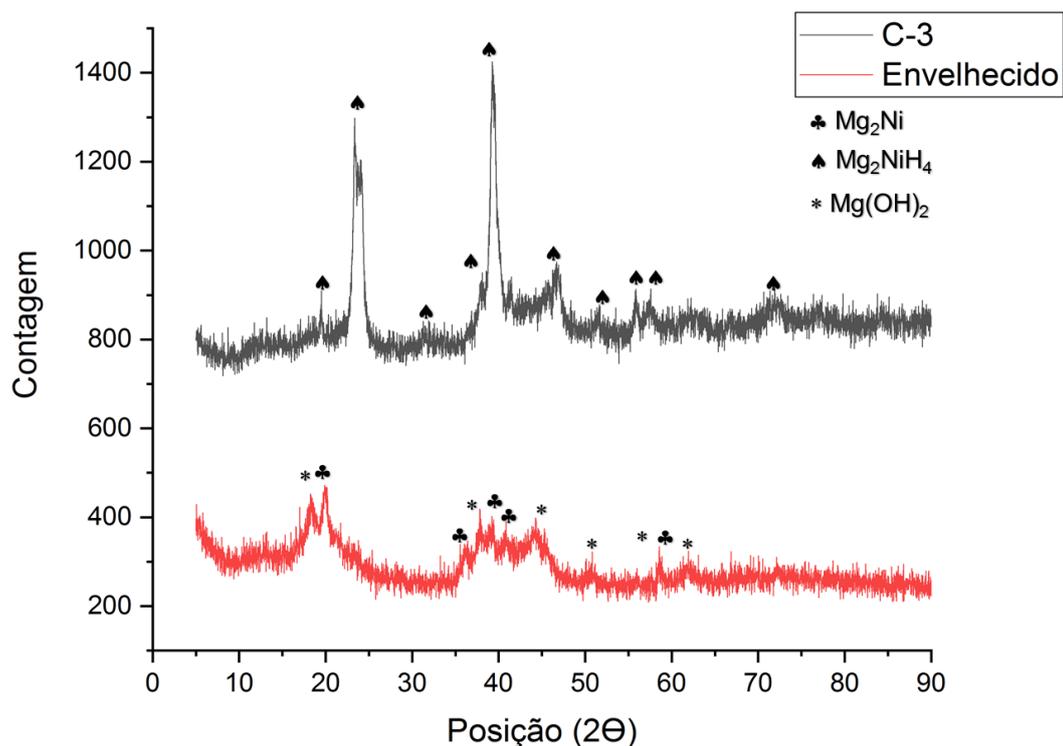


Figura 4.31: Comparação entre as análises de DRX feita para amostras de compósito baseado em  $Mg_2NiH_4$  com PMMA produzidos pela rota C-3 após sua fabricação (a) e após o envelhecimento (b).

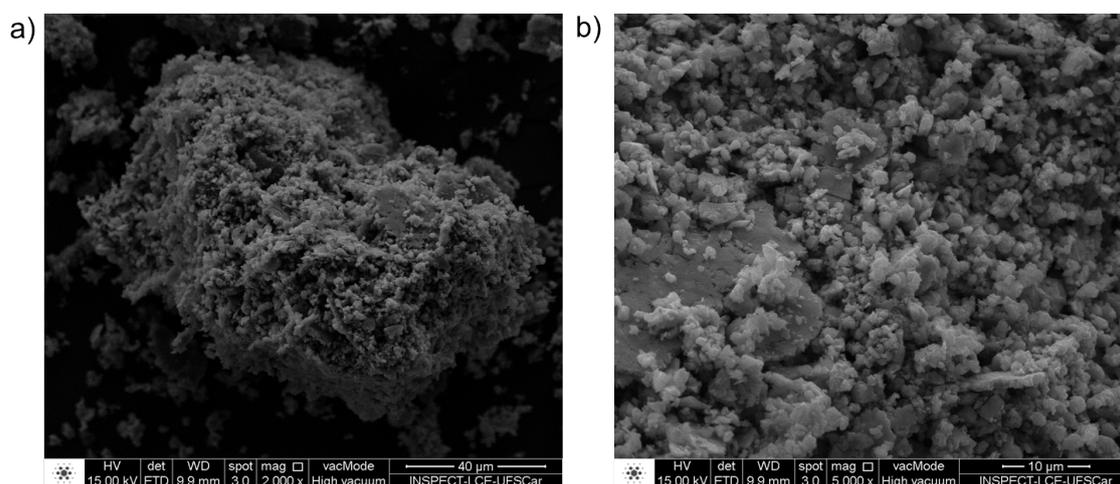


Figura 4.32: Imagens obtidas por MEV de amostra de compósito baseado em  $Mg_2NiH_4$  com PMMA produzidos pela rota C-3 em aumento nominal de 2.000x (a) e 5.000x (b).

As análises das fotomicrografias deste compósito (Figura 4.32), mostram que a rota de processamento C-3 produziu um compósito com aglomerados maiores do que os das rotas C-1 e C-2 (Figuras 4.27 e 4.30), indicando que, possi-

velmente, o polímero esteja agindo como um agente aglutinante das partículas metálicas e este polímero no interior dos aglomerados não estaria disponível para formar um recobrimento para as mesmas, diminuindo a quantidade total de polímero externo aos aglomerados.

Portanto, a moagem em meio líquido – com estes parâmetros – não se mostrou eficiente para diminuir a oxidação da amostra de hidreto, não tendo apresentado proteção contra contaminantes identificável para o hidreto.

A Tabela 4.1 resume as condições de processamento e os principais resultados encontrados para esta primeira tentativa de fabricação de  $Mg_2NiH_4$  com recobrimento protetivo de PMMA.

Tabela 4.1: Condições de preparação e principais resultados das diferentes rotas de processamento para obtenção de compósito a base de  $Mg_2NiH_4$  com PMMA.

Rota	THF (ml)	Solubilização	Contaminação no processamento	Proteção
C-1	0	Ausente	Não identificada	Não ocorreu
C-2	1,25	Inchado	Identificada	Possível
C-3	12,5	Solubilizado	Não identificada	Não ocorreu

## 5 CONCLUSÕES

1 – A fabricação de pós baseados em  $Mg_2NiH_4$  por moagem reativa de alta energia proporcionou uma alta conversão dos elementos  $Mg$  e  $Ni$  em hidreto  $Mg_2NiH_4$ , porém este pó apresentou propriedades de capacidade de armazenamento de hidrogênio baixas e cinética de absorção e dessorção de hidrogênio em temperaturas inferiores a 350 °C lentas.

2 – É possível a utilização de um Tratamento Térmico a 400 °C para recuperar a capacidade de absorção de hidrogênio do pó baseado em  $Mg_2NiH_4$  fabricado por moagem reativa para valores próximos da capacidade de absorção máxima teórica do  $Mg_2Ni$ ,  $C_{max} = 3,64$  % em peso.

3 – A realização de ciclos completos de absorção e dessorção de hidrogênio a 350 °C em pós baseados em  $Mg_2Ni$  melhora suas propriedades cinéticas de dessorção e absorção de hidrogênio, sendo que a realização de 5 ciclos no  $Mg_2NiH_4$ , fabricado por moagem reativa e tratado termicamente por 150 min a 400 °C, produziu um pó baseado em hidreto de  $Mg_2Ni$  capaz de realizar ciclos de absorção e dessorção a 250 °C sem perdas significativas de propriedades cinéticas e mantendo elevada capacidade de absorção,  $C \approx 3$  % em peso.

4 – A utilização de hidretos produzidos por moagem reativa, seguida de procedimento de tratamento térmico e ciclos de absorção dessorção de hidrogênio – nas condições do procedimento TT-3 – foi considerada viável para fabricação de compósitos  $Mg_2NiH_4$  com PMMA para armazenagem de hidrogênio objetivando a proteção contra contaminantes, pois o hidreto assim produzido apresenta capacidade de realizar ciclos de absorção e dessorção em temperaturas até 250 °C, que seria a temperatura limite de utilização do PMMA no compósito, com boas propriedades de capacidade de absorção e cinética de absorção e dessorção nesta temperatura.

5 – A moagem mecânica com e sem a utilização de solvente THF é uma rota promissora para fabricação de compósitos baseados em  $Mg_2NiH_4$  e PMMA, porém os testes presentes neste trabalho não foram conclusivos para a efetividade destas técnicas, sendo necessários outros estudos para a sua comprovação.



## 6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como foi dito anteriormente, não foi possível utilizar os procedimentos de tratamentos térmicos e ciclagem de absorção e dessorção para a fabricação dos compósitos baseados em  $Mg_2NiH_4$  com PMMA, realizar os processos de fabricação dos compósitos com a utilização de solvente em atmosfera controlada e realizar absorções e dessorções de hidrogênio em 250 °C com o compósito durante todo processo neste trabalho. Logo, sugerimos que se utilizem os procedimentos de tratamentos térmicos e ciclagem de absorção e dessorção no hidreto de  $Mg_2Ni$  para a fabricação dos compósitos baseados em  $Mg_2NiH_4$  com PMMA, que se realizem os experimentos de fabricação inteiramente em atmosfera controlada e façam as caracterizações de absorção e dessorção do compósito assim produzido em Aparato Sievert, além de repetir as mesmas caracterizações presentes para o compósito desta dissertação neste compósito fabricado em condições ideais.

Também sugerimos que se obtenha os compósitos  $Mg_2NiH_4$  com PMMA a partir de  $Mg_2Ni$  em estado dessorvido para avaliar qual das rotas é mais eficiente e que se compacte o pó a quente ao final de cada processo de obtenção de compósito metal-polímero (como em [44] e [41]), com objetivo de formar uma matriz polimérica coesa.

Além disso, sugerimos que se faça um compósito com PMMA utilizando um material metálico armazenador de hidrogênio baseado em  $Mg_2NiH_4$  e  $MgH_2$  – como proposto por Zaluska et al.(1999) [7] – para identificar se ocorre proteção e se observa-se outras melhorias de propriedades, como, por exemplo, uma melhor ciclabilidade, uma vez que esta mistura de hidretos comumente apresenta dificuldades de manter o efeito sinérgico (como discutido na Seção 2.2.1) de cinética de dessorção após alguns ciclos de absorção de hidrogênio.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chapagain, D., Baarsch, F., Schaeffer, M., Sarah, D.. Climate change adaptation costs in developing countries : insights from existing estimates. *Climate and Development* 2020;:1–9doi:10.1080/17565529.2020.1711698.
- [2] Wong-parodi, G., Feygina, I.. Understanding and countering the motivated roots of climate change denial. *Current Opinion in Environmental Sustainability* 2020;42:1–5. doi:10.1016/j.cosust.2019.11.008.
- [3] Dunn, S.. Hydrogen futures : toward a sustainable energy system 2020;27(2002):235–264. doi:10.1016/S0360-3199(01)00131-8.
- [4] Hydrogen storage. 2020. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
- [5] Sakintuna, B., Lamari-darkrim, F., Hirscher, M.. Metal hydride materials for solid hydrogen storage : A review 2007;32:1121–1140. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
- [6] Lai, Q., Sun, Y., Wang, T., Modi, P., Cazorla, C., Demirci, U.B., et al. How to Design Hydrogen Storage Materials? Fundamentals, Synthesis, and Storage Tanks 2019;1900043:1–64. doi:10.1002/adsu.201900043.
- [7] Zaluska, A., Zaluski, L.. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg<sub>2</sub>Ni. *Journal of Alloys and Compounds* 1999;289:197–206. doi:10.1016/S0166-0462(99)00013-7.
- [8] Varin, R.A., Czujko, T., Wronski, Z.S.. *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. New York: Springer; 2009. ISBN 9780387777115.
- [9] Ramimoghadam, D., Gray, E.M., Webb, C.. Review of polymers of intrinsic microporosity for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016;41(38):16944 – 16965. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.134>.
- [10] Beatrice, C.A.G., Moreira, B.R., de Oliveira, A.D., Passador, F.R., de [Almeida Neto], G.R., Leiva, D.R., et al. Development of polymer nanocomposites with sodium alanate for hydrogen storage. *International Journal of*

- Hydrogen Energy 2020;45(8):5337 – 5346. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.169>.
- [11] Langmi, H.W., Ren, J., North, B., Mathe, M., Bessarabov, D.. Hydrogen storage in metal-organic frameworks: A review. *Electrochimica Acta* 2014;128:368 – 392. doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.190>.
- [12] Darkrim, F., Malbrunot, P., Tartaglia, G.. Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy* 2002;27(2):193 – 202. doi:[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00103-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00103-3).
- [13] CHANDRA, D.. 12 - intermetallics for hydrogen storage. In: Walker, G., editor. *Solid-State Hydrogen Storage*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; Woodhead Publishing. ISBN 978-1-84569-270-4; 2008, p. 315 – 356. doi:<https://doi.org/10.1533/9781845694944.4.315>.
- [14] Principi, G., Agresti, F., Maddalena, A., Russo, S.L.. The problem of solid state hydrogen storage. *Energy* 2009;34(12):2087 – 2091. doi:<https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.08.027>.
- [15] Cao, H., Georgopoulos, P., Capurso, G., Pistidda, C., Weigelt, F., Chaudhary, A.I., et al. Air-stable metal hydride-polymer composites of Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-LiH and TPX™. *Materials Today Energy* 2018;10:98–107. doi:10.1016/j.mtener.2018.08.008.
- [16] Santecchia, E., Giann, B., Giuseppe, M., Mengucci, P., Checchetto, R., Carotenuto, G.. Kinetic behaviour of a metal-polymer composite suitable for hydrogen storage applications. *Int J Nanotechnol* 2014;11:829–842. doi:10.1504/IJNT.2014.063792.
- [17] Uemura, Y., Yasutsune, R., Hatate, Y.. Encapsulation of hydrogen storage alloy by polymer. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* 1991;24(3):377–381. doi:10.1252/jcej.24.377.
- [18] Song, M.Y., Choi, E., Kwak, Y.J.. Preparation of a mg-based alloy with a high hydrogen-storage capacity by adding a polymer cmc via mil-

- ling in a hydrogen atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019;44(7):3779 – 3789. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.081>.
- [19] Ali, U., Karim, K.J.B.A., Buang, N.A.. A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate) (pmma). *Polymer Reviews* 2015;55(4):678–705. doi:10.1080/15583724.2015.1031377.
- [20] Ruminski, A.M., Bardhan, R., Brand, A., Aloni, S., Urban, J.J.. Synergistic enhancement of hydrogen storage and air stability via mg nanocrystal–polymer interfacial interactions. *Energy Environ Sci* 2013;6:3267–3271. doi:10.1039/C3EE41977K.
- [21] Makridis, S., Gkanas, E., Panagakos, G., Kikkinides, E., Stubos, A., Wagnener, P., et al. Polymer-stable magnesium nanocomposites prepared by laser ablation for efficient hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013;38(26):11530 – 11535. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.031>.
- [22] van Vucht, J., Kuijpers, F., Bruning, H.. Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds. *Philips Res Rep* 25: 133-40(Apr 1970) 1970;.
- [23] Reilly, J.J., Wiswall, R.H.. Formation and properties of iron titanium hydride. *Inorganic Chemistry* 1974;13(1):218–222. doi:10.1021/ic50131a042.
- [24] Williams, M., Lototsky, M., Davids, M., Linkov, V., Yartys, V., Solberg, J.. Chemical surface modification for the improvement of the hydrogenation kinetics and poisoning resistance of tife. *Journal of Alloys and Compounds* 2011;509:S770 – S774. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.063>.
- [25] Xie, L., Li, J., Zhang, T., Kou, H.. De/hydrogenation kinetics against air exposure and microstructure evolution during hydrogen absorption/desorption of mg-ni-ce alloys. *Renewable Energy* 2017;113:1399 – 1407. doi:<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.102>.
- [26] Ovshinsky, S.R., Sapru, K., Dec, K., Hong, K.. HYDROGEN STORAGE

MATERIALS AND METHOD OF MAKING SAME. 1982.

- [27] Leiva, D.R.. SÍNTESE E PROCESSAMENTO MECÂNICO DE NANOCOM-  
PÓSITOS À BASE DE MAGNÉSIO PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊ-  
NIO. Doutorado; UFSCar; 2009.
- [28] Dornheim, M., Doppiu, S., Barkhordarian, G., Boesenberg, U., Klas-  
sen, T., Gutfleisch, O., et al. Hydrogen storage in magnesium-based hy-  
drides and hydride composites. *Scripta Materialia* 2007;56(10):841 – 846.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.003>.
- [29] Polanski, M., Płociński, T., Kuncce, I., Bystrzycki, J.. Dynamic synthesis of  
ternary  $\text{mg}_2\text{feh}_6$ . *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35(3):1257  
– 1266. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.010>.
- [30] Reiser, A., Bogdanović, B., Schlichte, K.. The application of mg-based  
metal-hydrides as heat energy storage systems. *International Journal of  
Hydrogen Energy* 2000;25(5):425 – 430. doi:[https://doi.org/10.1016/  
S0360-3199\(99\)00057-9](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00057-9).
- [31] Baran, A., Polański, M.. Magnesium-based materials for hydrogen sto-  
rage—a scope review. *Materials* 2020;13(18). doi:10.3390/ma13183993.
- [32] Varin, R.A., Czujko, T.. Overview of processing of nanocrystalline hydro-  
gen storage intermetallics by mechanical alloying/milling. *Materials and Ma-  
nufacturing Processes* 2002;17(2):129–156. doi:10.1081/AMP-120003525.  
arXiv:<https://doi.org/10.1081/AMP-120003525>.
- [33] Abdellaoui, M., Cracco, D., Percheron-Guegan, A.. Structural characte-  
rization and reversible hydrogen absorption properties of  $\text{mg}_2\text{ni}$  rich nano-  
composite materials synthesized by mechanical alloying. *Journal of Alloys  
and Compounds* 1998;268(1):233 – 240. doi:[https://doi.org/10.1016/  
S0925-8388\(97\)00560-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00560-4).
- [34] Bogdanović, B., Liao, S.t., Schwickardi, M., Sikorsky, P., Spli-  
ethoff, B.. Catalytic synthesis of magnesium hydride under mild  
conditions. *Angewandte Chemie International Edition in English*  
1980;19(10):818–819. doi:<https://doi.org/10.1002/anie.198008181>. ar-

- Xiv:<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.198008181>.
- [35] Shao, H., Xu, H., Wang, Y., Li, X.. Preparation and hydrogen storage properties of mg<sub>2</sub>ni intermetallic nanoparticles. *Nanotechnology* 2003;15(3):269–274. doi:10.1088/0957-4484/15/3/006.
- [36] Aydınli, A., Aktekin, B., Öztürk, T.. Size reduction in mg rich intermetallics via hydrogen decrepitation. *Journal of Alloys and Compounds* 2015;645:S27 – S31. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.260>.
- [37] Liu, D., Zhu, Y., Li, L.. Effect of surface oxidation on the hydriding and dehydriding of mg<sub>2</sub>ni alloy produced by hydriding combustion synthesis. *Journal of Materials Science* 2007;42(23):9725–9729. doi:10.1007/s10853-007-2037-4.
- [38] Checchetto, R., Carotenuto, G., Bazzanella, N., Miotello, A.. Synthesis and characterization of polymer embedded LaNi<sub>5</sub> composite material for hydrogen storage. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2007;40(13):4043–4048. doi:10.1088/0022-3727/40/13/021.
- [39] Checchetto, R., Bazzanella, N., Miotello, A., Mengucci, P.. H<sub>2</sub> storage efficiency and sorption kinetics in composite materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2008;69(9):2160 – 2163. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.03.032>.
- [40] Checchetto, R., Bazzanella, N., Miotello, A., Carotenuto, G., Nicolais, L.. Hydrogen sorption in metal-polymer composites: The role of interfaces. *Journal of Applied Physics* 2009;105(8):083513. doi:10.1063/1.3106583.
- [41] Pentimalli, M., Padella, F., Pilloni, L., Imperi, E., Matricardi, P.. Ab<sub>5</sub>/abs composite material for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34(10):4592 – 4596. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.013>.
- [42] Pentimalli, M., Padella, F., Barbera, A.L., Pilloni, L., Imperi, E.. A metal hydride–polymer composite for hydrogen storage applications. *Energy Conversion and Management* 2009;50(12):3140 – 3146. doi:<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.021>.

- [43] Pentimalli, M., Imperi, E., Zaccagnini, A., Padella, F. Nanostructured metal hydride – polymer composite as fixed bed for sorption technologies. advantages of an innovative combined approach by high-energy ball milling and extrusion techniques. *Renewable Energy* 2017;110:69 – 78. doi:<https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.07.074>.
- [44] Zadorozhnyy, M.Y., Klyamkin, S.N., Strugova, D.V., Olifirov, L.K., Milovzorov, G.S., Kaloshkin, S.D., et al. Deposition of polymer coating on metallic powder through ball milling: Application to hydrogen storage inter-metallics. *International Journal of Energy Research* 2016;40(2):273–279. doi:10.1002/er.3461.
- [45] de Almeida Neto, G.R., Gonçalves Beatrice, C.A., Leiva, D.R., Pessan, L.A.. Polymer-based composite containing nanostructured lan<sub>5</sub> for hydrogen storage: Improved air stability and processability. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020;45(27):14017–14027. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.069>.
- [46] Jeon, K.J., Moon, H.R., Ruminiski, A.M., Jiang, B., Kisielowski, C., Bardhan, R., et al. Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts. *Nature Materials* 2011;10(4):286–290. doi:10.1038/nmat2978.
- [47] Liang, H., Chen, D., Chen, M., Li, W., Snyders, R.. Study of the synthesis of pmma-mg nanocomposite for hydrogen storage application. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020;45(7):4743 – 4753. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.039>.
- [48] Yuan, J., Zhu, Y., Li, L., Wu, Y., Zhou, S.. Preparation and hydrogen storage property of mg-based hydrogen storage composite embedded by polymethyl methacrylate. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017;42(35):22366 – 22372. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.122>.
- [49] Yao, L., Han, H., Liu, Y., Zhu, Y., Zhang, Y., Li, L.. Improved dehydrogenating property of polyvinylpyrrolidone coated mg-ni hydrogen storage nanocomposite prepared by hydriding combustion synthesis and wet mechanical

- milling. *Progress in Natural Science: Materials International* 2018;28(1):7 – 14. doi:<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.01.011>.
- [50] Zhao, Z., Qin, M., Jia, Y., Chai, Y., Hou, D., Wang, N.. Hydrogen storage properties of flexible and porous  $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.8}/\text{PVDF}$  composite. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013;38(25):10939 – 10943. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.062>.
- [51] Heydarnezhad, H.R., Pourabbas, B., Tayefi, M.. Conducting electroactive polymers via photopolymerization: A review on synthesis and applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2018;57(11):1093–1109. doi:10.1080/03602559.2017.1370111.
- [52] Qi, Y.N., Chu, H.L., Xu, F., Sun, L.X., Zhang, Y., Zhang, J., et al. Effect of polyaniline on hydrogen absorption–desorption properties and discharge capacity of  $\text{AB}_3$  alloy. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32(15):3395 – 3401. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.02.032>.
- [53] Shen, W., Han, S., Li, Y., Yang, J., Xiao, K.. Electrochemical performance of polyaniline electroless deposited  $\text{La-Mg-Ni}$ -based hydrogen storage alloys. *Materials Chemistry and Physics* 2012;132(2):852 – 857. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.023>.
- [54] Hu, L., Li, J., Yang, W.. Electrochemical kinetic properties of  $\text{AB}_5$ -type hydrogen storage alloys with chemically deposited polypyrrole. *Ionics* 2015;21(12):3209–3215. doi:10.1007/s11581-015-1493-0.
- [55] Li, Y., Hou, X., Wang, C., Cheng, L., Feng, X., Han, S.. Improvement of electrochemical properties of  $\text{NdMgNi}$ -based hydrogen storage alloy electrodes by evaporation-polymerization coating of polyaniline. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43(10):5104 – 5111. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.112>.
- [56] Shen, C., Aguey-Zinsou, K.F.. Electrochemical deposited  $\text{Mg-PPy}$  multilayered film to store hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43(49):22385 – 22390. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene>.

2018.10.083.

- [57] Bao, Q.W., Pan, W.Y., Liu, H., Liu, B.H., Li, Z.P. Reversible hydrogen release and uptake for composites of libh4 with the conjugated polymer poly(p-phenylene). *International Journal of Hydrogen Energy* 2016;41(2):1027 – 1034. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.006>.
- [58] Bao, Q.W., Liu, J.F., Liu, B.H., Li, Z.P. Destabilization and regeneration of libh4 using n-containing hydrocarbon based polymers for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* 2017;703:580 – 590. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.308>.
- [59] Gosalawit-Utke, R., Meethom, S., Pistidda, C., Milanese, C., Laipple, D., Saisopa, T., et al. Destabilization of libh4 by nanoconfinement in pmma-co-bm polymer matrix for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014;39(10):5019 – 5029. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.078>.
- [60] Plerdsranoy, P., Wiset, N., Milanese, C., Laipple, D., Marini, A., Klassen, T., et al. Improvement of thermal stability and reduction of libh4/polymer host interaction of nanoconfined libh4 for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015;40(1):392 – 402. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.090>.
- [61] Schmidt, W.R.. Hydrogen storage in polymer-dispersed metal hydrides (pdmh). 2001.
- [62] Ashby, M., Bréchet, Y., Cebon, D., Salvo, L.. Selection strategies for materials and processes. *Materials and Design* 2004;25(1):51 – 67. doi:[https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(03\)00159-6](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(03)00159-6).
- [63] Abdellaoui, M., Cracco, D., Percheron-Guegan, A.. Structural characterization and reversible hydrogen absorption properties of mg2ni rich nanocomposite materials synthesized by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 1998;268(1):233 – 240. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00560-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00560-4).
- [64] Sieverts, A.. Occlusion and diffusion of gases in metals. *Z Phys Chem*

1907;;129–201.

- [65] Bab, M.A., Mendoza-Zélis, L.. A model for the kinetics of mechanically assisted gas-solid reactions. *Scripta Materialia* 2004;50(1):99–104. doi:10.1016/j.scriptamat.2003.09.029.
- [66] Hayakawa, H., Ishido, Y., Nomura, K., Uruno, H., Ono, S.. Phase transformations among three polymorphs of  $\text{mg}_2\text{ni}$ . *Journal of the Less Common Metals* 1984;103(2):277 – 283. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90251-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90251-0).
- [67] Zaluski, L., Zaluska, A., Ström-Olsen, J.. Hydrogen absorption in nanocrystalline  $\text{mg}_2\text{ni}$  formed by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 1995;217(2):245 – 249. doi:[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01348-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01348-9).