

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

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE Mg
ARMAZENADORES DE HIDROGÊNIO PROCESSADOS POR MOAGEM DE
ALTA ENERGIA**

José Fernando Ribeiro de Castro

São Carlos
2003

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

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE Mg
ARMAZENADORES DE HIDROGÊNIO PROCESSADOS POR MOAGEM DE
ALTA ENERGIA**

José Fernando Ribeiro de Castro

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

Orientador: Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

Co-orientador: Dr. Alain Reza Yavari

Agência Financiadora: (CAPES, CNPq, FAPESP)

São Carlos

2003

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

D291dn

De Castro, José Fernando Ribeiro.

Desenvolvimento de nanocompósitos à base de Mg armazenadores de hidrogênio processados por moagem de alta energia/ José Fernando Ribeiro de Castro . -- São Carlos : UFSCar, 2004.

104 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2003.

1. Hidretos. 2. Sistema Mg-Nb. 3. Sistema Mg-MgF₂. 4. Catalisadores de superfície. I. Título.

CDD: 661.08 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Argemiro e Benedita, e à minha irmã Sandra.

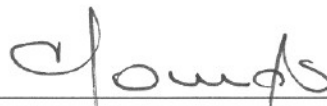
VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (1999), Tecnólogo em Construção e Manutenção de Embarcações Fluviais pela FATEC/UNESP (1995).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
José Fernando Ribeiro de Castro

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 29, de outubro de 2003)

BANCA EXAMINADORA:



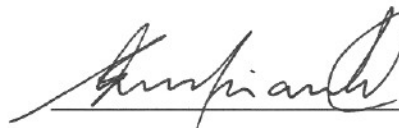
Prof. Dr. TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA

Orientador
DEMa - UFSCar




Prof. Dr. DILSON SILVA DOS SANTOS

PEMM – COPPE/UFRJ



Prof. Dr. EDSON ANTONIO TICIANELLI

IQSC – USP



Prof. Dr. WALTER JOSÉ BOTTA FILLHO

DEMa - UFSCar



Prof. Dr. CLAUDEMIRO BOLFINI

DEMa - UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Tomaz T. Ishikawa, que continuamente me apoiou e incentivou a execução do presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Alain Reza Yavari, meu co-orientador, por ter dado suporte técnico durante o período em que permaneci em seu laboratório na França e de proporcionar idéias que iniciaram as pesquisas para esta tese.

Ao Prof. Dr. Walter José Botta Filho, pelo apoio, discussões e sugestões para o desenvolvimento desta tese.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelas bolsas de doutorado sanduíche e de doutorado no país respectivamente.

Aos professores Dr. Pedro Íris P. Filho e Dr. Cláudio S. Kiminami, pela utilização de equipamentos em seus laboratórios. Agradeço aos técnicos Maria Helena Racy, Marco Antônio Militão, Emerson Donato, Diego Coimbra e Beto pelo suporte técnico.

Gostaria de agradecer o Dr. Gavin Vaughan, pesquisador responsável pelo laboratório Me-181 no ESRF-FR e o apoio do Dr. Guido Heunen nas experiências no Synchroton.

Agradeço aos técnicos Sr. Jean-Jacques Franciosi, Sr. Guy Espagnac e Sra. Denise pelo apoio técnico no LTPCM-FR.

Aos amigos Msc. Sydney Ferreira Santos e ao Dr. André Moraes da Costa pelas inúmeras contribuições, apoio e críticas construtivas para o desenvolvimento da tese.

Aos meus amigos da república, Oldair, Marcos, Humberto, Nelson, Rogério, Rogério Sartori, Murilo, Sônia, José Carlos, Celso, que conviveram comigo este período.

Aos meus colegas de trabalho Dr. Jean-Louis Uriarte Mentec, Msc. Mônica Tonegaru e Dr. Nikola Nikolov pelo apoio no LTPCM –FR.

Ao PPG-CEM e aos funcionários pela grande ajuda prestada.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, auxiliaram na execução do presente trabalho, os meus agradecimentos.

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos nanocompósitos para armazenagem de hidrogênio dos sistemas: Mg – MT, MgH₂ – MT, MgH₂ – MgF₂ e MgH₂ – MT – MgF₂ (onde MT significa metal de transição). Todos os nanocompósitos foram processados por MAE (moagem de alta energia) e os pós obtidos tiveram suas características morfológicas, estruturais e de dessorção de H₂ investigadas por meio das técnicas de difração de raios-X in situ durante o aquecimento da amostra, microscopia eletrônica de varredura e transmissão e calorimetria diferencial de varredura. A evolução microestrutural do nanocompósito MgH₂ + 5%at.Nb foi analisada por difração de raios-X in situ durante aquecimento. Foi concluído que as nanointerfaces NbH/MgH₂ e Nb/MgH₂ agem como caminhos de alta difusão ou curto circuitos difusionais. Além disso, é discutida a termodinâmica do hidrogênio por essas interfaces. A melhoria nas características de dessorção de H₂ no nanocompósito Mg-Nb é explicada tanto pelos fatores cinéticos quanto pelos termodinâmicos. A partir daí foi proposto um mecanismo que descreve a dessorção do sistema Mg-Nb. Nos compósitos à base de MgH₂ – MgF₂ foi possível constatar a efetividade catalítica do MgF₂ no MgH₂. O melhor resultado de cinética de dessorção do hidrogênio foi obtido com o nanocompósito [MgH₂]₉₀[MgF₂]₁₀ (%em massa). A temperatura de início da decomposição do hidreto de Mg foi de 253°C. Foi concluído que no nanocompósito MgH₂-MgF₂ o hidrogênio penetra através das nanointerfaces MgH₂/MgF₂ (caminhos de alta difusividade e livre de óxidos), assim promovendo a aceleração da cinética de dessorção do nanocompósito.

Development of Mg based nanocomposites for hydrogen storage processed by ball milling energy

ABSTRACT

In the present work, Mg based nanocomposites were developed in the following systems: Mg – TM, MgH₂ – TM, MgH₂ – MgF₂ e MgH₂ – TM – MgF₂ (where TM means transition metal). The nanocomposites were processed by high energy ball milling and the obtained powders were characterized by in-situ X-ray diffraction during heating, transmission and scanning electron microscopy and differential scanning calorimetry. The microstructural evolution during heating of the MgH₂ + 5%at%Nb was monitored by in-situ X-ray diffraction. It was concluded that the NbH/MgH₂ and Nb/MgH₂ nanointerfaces play major role on the hydrogen adsorption. These nanointerfaces act as fast diffusion paths or diffusion short circuits. The contribution of the thermodynamic attraction of these interfaces on hydrogen and its influence on sorption are also discussed. Both thermodynamic and kinetic effects accelerated the hydrogen desorption by the Mg-Nb composite. Based on the above, a mechanism for hydrogen desorption by the Mg-Nb by the Mg-Nb nanocomposite was proposed. It was observed that MgF₂ greatly improved the desorption kinetics of hydrogen in the MgH₂-MgF₂ nanocomposite, showing it catalytic effect. The best result concerning the hydrogen desorption kinetics was for the [MgH₂]₉₀[MgF₂]₁₀ (wt %) nanocomposite. The on set desorption temperature of this nanocomposite was 253°C. It was concluded that hydrogen diffuses through the MgH₂/MgF₂ nanointerfaces (fast diffusion paths). In this way, the hydrogen desorption kinetics was improved by the action of these nanointerfaces.

PUBLICAÇÕES

Artigos científicos em periódicos

- DE CASTRO, J. F.R.; SANTOS, S.F.; COSTA, A.L.M.; YAVARI, A.R.; BOTTA F., W.J.; ISHIKAWA, T.T. Structural characterization and dehydrogenation behavior of Mg-5at.%Nb nano-composite processed by reactive milling. **Journal of alloys and Compounds**, 2003, **submitted**.
- SANTOS, S.F.; COSTA, A.L.M.; DE CASTRO, J. F.R.; DOS SANTOS D. S.; BOTTA F., W.J.; ISHIKAWA, T.T. Mechanical and reactive milling of a TiCrV BCC solid solution. **Journal of metastable and nanocrystalline materials**, 2003, **submitted**.
- DE CASTRO, J. F.R., COSTA, A.L.M.; SANTOS, S.F.; BOTTA F., W.J.; ISHIKAWA, T.T. Two routes to process the Mg-5%Nb. **Journal of metastable and nanocrystalline materials**, 2003, **submitted**.
- A.R. Yavari, J. F. R.de Castro, G. Heunen, G. Vaughan; Structural evolution and metastable phase detection in MgH₂-5%NbH Nanocomposite during H-desorption by in-situ diffraction using synchrotron radiation, **Journal of alloys and compounds**, v. 353, p.246-251, 2003.
- J.F.R. Castro, Botta F.W.J; Ishikawa T. T.; Yavari A. R.; Nanostructured Mg₅₀Ni₅₀ alloy obtained by high energy ball milling; **Acta Microscopica**, Vol 9; Supplement A, 2000.

Trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais

- DE CASTRO, J. F.R., COSTA, A.L.M.; SANTOS, S.F.; BOTTA F., W.J.; ISHIKAWA, T.T. Two routes to process the Mg-5%Nb. In: ISMANAN 2003, Foz do Iguaçu.
- SANTOS, S.F.; COSTA, A.L.M.; DE CASTRO, J. F.R.; DOS SANTOS D. S.; BOTTA F., W.J.; ISHIKAWA, T.T. Mechanical and reactive milling of a TiCrV BCC solid solution. In: ISMANAN 2003, Foz do Iguaçu.

- A.R. Yavari , Castro, J. F. R., Heunen. G., Vaughan G., Ishikawa T.T., Structural evolution and metastable phase detection in MgH_2 -5%NbH nanocomposite during H-desorption by in-situ diffraction using synchrotron radiation. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMat, 15, 2002, Natal – RN. **Anais.**

- Castro, J.F.R., Ishikawa, T.T., Botta F., W.J., Yavari, A. R. Nanostructured MgH_2 +5%Nb composites obtained by high energy ball milling. In: Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise – SBMM –2002 e MICROMAT, 2002, Curitiba – PR. **Anais.**

- J.F.R. Castro, Botta F.W.J; Ishikawa T. T.; Yavari A. R.; Nanostructured $Mg_{50}Ni_{50}$ alloy obtained by high energy ball milling; in: 7º MICROMAT, 2000, São Pedro – SP. **Anais.**

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	
RESUMO	
ABSTRACT	
PUBLICAÇÕES	iii
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Formação de Hidretos Metálicos.....	4
2.2 Cinética de formação dos hidretos metálicos.....	7
2.3 Estratégias para melhoria das propriedades cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio em ligas à base de Mg.....	9
2.3.1- Diminuição de tamanho de grão (nanocristalização).....	9
2.3.2 – Amorfização.....	12
2.3.3 - Substituição parcial de elementos dos compostos intermetálicos formadores de hidreto.....	14
2.3.4 – Compósitos nanoestruturados.....	17

2.4 Processamento de ligas e compósitos armazenadores de hidrogênio por elaboração mecânica de ligas (<i>Mechanical Alloying</i>).....	24
2.4.1- Mecanismo de Formação de Ligas durante o MA.....	26
2.5 - ESRF (European Synchrotron Radiation Facility).....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	32
3.1 Materiais.....	32
3.2. Procedimento experimental.....	32
3.2.1. Nanocompósito $[Mg_{97}Ni_3]_{75}[FeF_3]_{25}$ (% em massa).....	32
3.2.2 Nanocompósitos $[MgH_2]_{74}Ni_4Fe_{12}(MgF_2)_{10}$, $[MgH_2]_{90}[MgF_2]_{10}$ e $[MgH_2]_{80}[MgF_2]_{20}$ (%em massa).....	35
3.2.3 Nanocompósito $MgH_2 + 5\%at.Nb$	36
3.2.4 Compósito $Mg+5\%at.Nb$	36
3.3 Equipamentos e Caracterização microestrutural.....	39
3.3.1 – Caracterização das transformações de fase por difração de raio-X (DRX) durante o aquecimento in-sito no (ESRF).....	39
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
3.3.3 Difração de raios-X (DRX).....	41
3.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	42
3.3.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Compósito $MgH_2+5\%Nb$ processado por moagem de alta energia sob atmosfera de argônio.....	44
4.1.1 Análise do compósito sobre atmosfera de Ar.....	44
4.1.2 Análise do nanocompósito $MgH_2+5\%Nb$ sob vácuo.....	56
4.2 Resultados e discussões do Mg, Nb e compósito Mg-Nb processado por moagem reativa (RMA).....	61
4.2.1. Moagem reativa do Nb.....	61
4.2.2 Moagem reativa do Mg.....	63
4.2.3 Moagem reativa da mistura Mg-5at.%Nb.....	64
4.3 Resultados e discussões do compósito nanoestruturado à base de Mg- MgF_2	68

4.3.1 Processamento e caracterização do nanocompósito [Mg ₉₇ Ni ₃] ₇₅ [FeF ₃] ₂₅ (% em massa).....	68
4.3.2 Processamento e caracterização dos nanocompósitos processados utilizando MgH ₂ comercial.....	77
4.3.2.1 Caracterização do hidreto de Mg comercial.....	77
4.3.2.2 Caracterização do composto MgF ₂	79
4.3.2.3 Processamento e caracterização do nanocompósito [MgH ₂] ₇₄ Ni ₄ Fe ₁₂ (MgF ₂) ₁₀ (% em massa).....	80
4.3.2.4 Processamento e caracterização dos nanocompósitos [MgH ₂] ₉₀ [MgF ₂] ₁₀ e [MgH ₂] ₈₀ [MgF ₂] ₂₀ (% em massa).....	84
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	92
6 CONCLUSÕES	94
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	96
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Table 4.1: Tamanho médio de cristalitos de grão das fases constituintes obtidas por análise de Scherrer usando um único pico.....	59
Tabela 4.2 – Comparação entre as posições dos picos, em 2θ , da fase NbH_x , posições calculadas da fase ccc $NbH - \alpha'$	60
Tabela 4.3 - Distâncias interplanares, em Å , obtidas do padrão de difração de elétrons da figura 4.30(d) para as fases MgH_2 e MgF_2	77
Tabela 4.4 - Distâncias interplanares, em Å , obtidas do padrão de difração de elétrons de área selecionada da figura 4.43(d), e para as fases MgH_2 e MgF_2	87

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Isotermas pressão-composição para um sistema metal hidrogênio.....	4
Figura 2.2 – Sítios intersticiais (•) tetraedrais (T) e octaedrais (O) nas redes cúbica de face centrada (<i>fcc</i>), hexagonal compacta (<i>hcp</i>) e cúbica de corpo centrado (<i>ccc</i>).....	6
Figura 2.3 - Representação esquemática simplificada da energia potencial na reação reversível da interação metal-hidrogênio para um sistema exotérmico, mostrando a interface entre a superfície metálica e a atmosfera circundante.....	8
Figura 2.4 - Modelo de esferas rígidas bidimensional da estrutura de um material nanocristalino. As esferas pretas representam os átomos do interior dos nanocristais e as esferas brancas representam os átomos da interface.....	11
Figura 2.5 – Taxa de absorção de hidrogênio pelo Mg ₂ Ni: (a) policristalino, (b) nanocristalino, (c) nanocristalino com elemento catalítico. A temperatura de 200°C e a pressão de 15bar.....	12
Figura 2.6 - Tempo de ativação em função do tempo de exposição na água e no ar para a liga LaNi _{4,7} Al _{0,3} tratada e não tratada.....	23
Figura 2.7 - Comportamento cíclico da liga Zr _{0,9} Ti _{0,1} V _{0,2} Ni _{1,1} Co _{0,1} Mn _{0,6} sobre uma corrente de descarga de 150mA g ⁻¹ a 20°C.....	23
Figura 2.8 - Cinética de absorção (T=350°C, P _{H₂} = 1,5Mpa) dos seguintes materiais: (1) Mg; (2)Mg-5%MgF ₂ ; (3)Mg-5%CrCl ₃ ; (4)Mg-5%NaF; (5)Mg-5%NaCl; (6)Mg-5%Fe.....	24
Figura 2.9 - Cinética de absorção (T=350°C, P _{H₂} = 0,1Mpa) dos seguintes materiais: (1) Mg; (2)Mg-5%MgF ₂ ; (3)Mg-5%CrCl ₃ ; (4)Mg-5%NaF; (5)Mg-5%NaCl; (6)Mg-5%Fe.....	24

Figura 2.10 - Representação esquemática da colisão entre bolas e pó durante a elaboração mecânica de ligas.....	26
Figura 2.11 – Esquema do European Synchrotron Radiation Facility situado na cidade de Grenoble França.....	29
Figura 2.12 – Seqüência da formação de radiação synchrotron.....	30
Figura 2.13 – Esquema das salas após o anel de armazenamento.....	31
Figura 3.1 – Moinhos vibratórios utilizados no LTPCM e suas cubas.....	34
Figura 3.2 - Glover-Box utilizada no LTPCM, para a manipulação dos compósitos a base de Mg.....	34
Figura 3.3 - Moinho planetário (P7), instalado no Laboratório de Cerâmicas Eletrônicas do DEMa.....	35
Figura 3.4 - O moinho centrífugo Fritsch P6 utilizado nos experimentos.....	37
Figura 3.5 – Esquema da cuba de moagem do monho P6.....	37
Figura 3.6 – Fotos da cuba utilizado no moinho P6.....	38
Figura 3.7 – Sistema de introdução de gases e evacuação da cuba de moagem.....	39
Figura 3.8 - Forno THMS 94 (LINKAN) utilizado no estudo das transformações de fase in-situ durante o aquecimento nos nanocompósitos ligas à base de Mg.....	40
Figura 3.9 - Esquema do experimento difração de raios-X no ESRF.....	40
Figura 4.1 - (a) Seqüência de padrões de difração do compósito $MgH_2+5\%NbH$ durante a dessorção do hidrogênio em função da temperatura. (b) Padrão de difração de raios-X, a temperatura ambiente, do compósito nanoestruturado $MgH_2+5\%Nb$	45
Figure 4.2 - Micrografias de MET do compósito nanoestruturado $MgH_2+5\%Nb$. Campo claro (a) e campo escuro (b) respectivamente.....	46
Figure 4.3 - (a) Padrão de difração de área selecionada do compósito $MgH_2+5\%Nb$. (b) representação esquemática do padrão de difração com os correspondentes planos das fases difratadas.....	43
Figuras 4.4(a) e (b). Padrões de difração de raios-X, como processado e a	

temperatura de 315°C, do compósito MgH ₂ +5%Nb mostrando o primeiro estágio de dessorção.....	47
Figura 4.5(a) e (b). Padrões de difração de raios-X a temperatura ambiente e a 315°C do compósito MgH ₂ +5%Nb mostrando o aumento de intensidade dos picos de NbH.....	49
Figura 4.6. Diagrama de fase Nb-H.....	49
Figura 4.7 Padrões de difração de raios-X do compósito MgH ₂ +5%Nb mostrando o início da decomposição NbH _{0,89}	50
Figuras 4.8(a, b, c, d) – Padrões de difração em intervalos onde se encontra os picos do NbH e evidencia a seqüência de transformação da fase hidreto β-NbH para Nb.....	51
Figura 4.9 - Representação esquemática do mecanismo de dessorção do hidrogênio no compósito MgH ₂ +5%Nb(%at).....	55
Figura 4.10: Curva de DSC do nanocompósito MgH ₂ +5%Nb.....	56
Figura 4.11 - Padrões de difração de raios-X, como processado e a temperatura 280°C do compósito MgH ₂ +5%Nb.....	57
Figura 4.12 – Padrões de difração de raios-X do nanocompósito MgH ₂ +5%at.Nb: Como processado, a 280°C e a 350°C.....	58
Figuras 4.13(a, b, c, d) – Padrões de difração que evidenciam a transformação da fase hidreto β-NbH para NbH-α'. As figuras b, c e d são a divisão da figura 6a para uma melhor visualização das fases e elementos presentes.....	61
Figura 4.14 - Padrão de difração de raio-X do Nb moído por 3h sob hidrogênio. O pico Nb está indicado para efeito de ilustração.....	62
Figura 4.15 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do hidreto β-NbH _{0,9} obtido por moagem reativa com hidrogênio: (a) Campo claro, (b) Campo escuro e (c) Padrão de difração de área selecionada.....	63
Figura 4.16 - Padrões de difração de raio-X do Mg moído sob hidrogênio por 25 e 48h.....	64
Figura 4.17 - Micrografias obtidas por MET do Mg moído por 25h sob	

hidrogênio: (a) Campo claro, (b) Campo escuro e (c) padrão de difração de área selecionada correspondente.....	64
Figura 4.18 - Padrões de difração de raio-X do Mg moído sob hidrogênio por 25 e 48h.....	66
Figura 4.19 – Micrografia de MET em campo escuro e o respectivo padrão de difração de elétrons do compósito Mg-5%Nb moído por 25h sob hidrogênio.....	66
Figure 4.20 - Curva de DSC do Mg moído sob hidrogênio por 25h e do Mg-5%atNb moído sob hidrogênio por 25 e 48h.....	67
Figura 4.21 - Padrões de DRX do nanocompósito Mg-5%atNb moído sob hidrogênio por 25h.....	68
Figura 4.22 - Padrões de difração de raios-X para o compósito [Mg] ₈₄ [FeF ₃] ₁₆ (% em massa) moído por 40 e 60h.....	69
Figura 4.23 - Padrão de difração de raios-X para a fita Mg ₉₇ Ni ₃ % at.....	70
Figure 4.24 - Padrões de DRX da mistura dos pós de Mg-3 at.%Ni, do composto FeF ₃ e do compósito [Mg ₉₇ Ni ₃] ₇₅ [FeF ₃] ₂₅	71
Figura 4.25 – Curva de hidrogenação do compósito [Mg ₉₇ Ni ₃] ₇₅ [FeF ₃] ₂₅ , a temperatura de 300°C e 10bar.....	72
Figura 4.26 - Padrões de DRX do nanocompósito [Mg ₉₇ Ni ₃] ₇₅ [FeF ₃] ₂₅ , obtido no ESRF, como processado e nas temperaturas de 268 e 300°C, respectivamente.....	73
Figura 4.27 - Curva de TG do compósito [Mg ₉₇ Ni ₃] ₇₅ [FeF ₃] ₂₅ moído por 48h.	74
Figura 4.28 - Curva de DSC do compósito [Mg ₉₇ Ni ₃] ₇₅ [FeF ₃] ₂₅ moído por 48h.....	74
Figura 4.29 - (a) Micrografia do compósito nanocristalino hidrogenado [Mg ₉₇ Ni ₃] ₇₅ [FeF ₃] ₂₅ , moído por 48h (b) Micrografia do mesmo nanocompósito nanocristalino, depois da desidrogenação.....	75
Figura 4.30 - Micrografias do nanocompósito [Mg ₉₇ Ni ₃] ₇₅ [FeF ₃] ₂₅ , moído por 48h. (a) campo claro, (b) campo escuro referente ao primeiro anel (c) campo escuro do segundo anel e (d) padrão de difração de área selecionada.....	76

Figura 4.31 - Padrão de difração de raio-X do hidreto MgH_2 antes do processamento.....	78
Figura 4.32 - Imagem de campo claro (a), escuro (b) e padrão de difração (c), do hidreto MgH_2 antes do processamento.....	78
Figura 4.33 - Curva de DSC do hidreto comercial de Mg antes do processamento.....	79
Figura 4.34 - Padrão de DRX do composto MgF_2 moído por 72h.....	80
Figura 4.35 - Imagem de (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) padrão de difração de área selecionada do MgH_2 antes do processamento.....	80
Figura 4.36 - Padrão de DRX do nanocompósito nanocristalino $[MgH_2]_{74}Ni_4Fe_{12}[MgF_2]_{10}$ (% em massa).....	81
Figura 4.37 - Curva de DSC do nanocompósito $[MgH_2]_{74}Ni_4Fe_{12}[MgF_2]_{10}$ moído por 48h.....	82
Figura 4.38 - Micrografia do nanocompósito $[MgH_2]_{74}Ni_4Fe_{12}[MgF_2]_{10}$, moído por 48h.....	83
Figura 4.39 - Imagem de campo claro (a), escuro (b) e padrão de difração (c), do compósito $[MgH_2]_{74}Ni_4Fe_{12}[MgF_2]_{10}$	83
Figura 4.40 - Padrão de DRX do compósito nanocristalino $[MgH_2]_{90}[MgF_2]_{10}$	85
Figura 4.41 - Curva de DSC do compósito $[MgH_2]_{90}[MgF_2]_{10}$ moído por 48h.....	85
Figura 4.42 - Micrografia do compósito nanocristalino $[MgH_2]_{90}[MgF_2]_{10}$	86
Figura 4.43 - Imagem do compósito $[MgH_2]_{90}[MgF_2]_{10}$. (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) padrão de difração.....	87
Figura 4.44 - Padrão de DRX do compósito nanocristalino $[MgH_2]_{80}[MgF_2]_{20}$	88
Figura 4.45 - Curva de DSC do compósito $[MgH_2]_{80}[MgF_2]_{20}$ moído por 48h.....	88
Figura 4.46 - Micrografia do compósito nanocristalino $[MgH_2]_{80}[MgF_2]_{20}$	89
Figura 4.47 - Imagem (a) campo escuro (b) padrão de difração de área selecionada do compósito $[MgH_2]_{80}[MgF_2]_{20}$	90

1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global e as mudanças climáticas devido à atividade humana têm resultado em medidas de proteção ambiental e controle da poluição recomendado por órgãos governamentais em todos os países.

As reduções obrigatórias na emissão de gases poluentes industriais e veiculares estão sendo negociadas entre a Europa, os Estados Unidos e os países desenvolvidos. Os encontros do Rio e de Kyoto concluíram que o uso da energia de combustíveis fósseis serão restringidas bem antes de seu término, e neste caso, fontes alternativas de energia e novos dispositivos deverão ser desenvolvidos.

O hidrogênio é um meio ideal de transporte, conversão e armazenagem de energia dentro do conceito de energia limpa, pois é essencialmente não poluente, tendo como sub-produto a água. Entretanto, o ponto de ebulição do hidrogênio é em torno de -250°C e sua baixa densidade no estado gasoso causa problemas de segurança para sua armazenagem na forma gasosa ou líquida, seja para aplicações em sistemas móveis ou estacionários e particularmente no futuro “veículo com emissão-zero”.

Um meio seguro de armazenagem de hidrogênio é no estado sólido. Denominadas como ligas armazenadoras de hidrogênio são na verdade elementos metálicos formadores de hidretos, que devido a sua alta densidade volumétrica de armazenagem, estabilidade, segurança e facilidade de manuseio se tornam muito atrativos. Apesar destas vantagens apresentadas foi limitado o uso tecnológico dos dispositivos que as utilizam, pois muitas dessas ligas apresentam baixas capacidades de armazenagem em peso de hidrogênio e as que apresentam alta capacidade são, em geral, operacionais em altas temperaturas ($T > 300^{\circ}\text{C}$) e com cinética relativamente lenta.

Desde então, muita pesquisa tem sido realizada visando desenvolver ligas armazenadoras de hidrogênio e aplicações práticas para estes materiais. Dentre estas aplicações, pode-se destacar [1,2]:

- i) sensores de gases;
- ii) fixadores (*getters*) de hidrogênio;
- iii) separação de isótopos de hidrogênio;
- iv) armazenagem e transporte de hidrogênio em tanques maciços;
- v) purificação do hidrogênio;
- vi) armazenagem e transporte de energia térmica;
- vii) catálise heterogênea;
- viii) eletrodos de baterias recarregáveis.

Dentre as ligas e compósitos que tem sido pesquisados para armazenagem de hidrogênio, destacam-se os constituídos pelos sistemas à base de Mg, TiCrV, LaNi₅ e ZrNiV e, que tem demonstrado um grande potencial para aplicações de interesse tecnológico [3-6].

Os hidretos metálicos à base de magnésio tem baixo custo, o elemento Mg é abundante e a densidade volumétrica de energia do hidreto é de 1,5-1,6 KWh/l enquanto um cilindro de hidrogênio tem em torno de 0,5KWh/l. Entretanto, a utilização para o uso tecnológico tem sido inviabilizada devido à necessidade de alta temperatura de absorção/dessorção e com cinética lenta. A hidrogenação do magnésio cristalino não ocorre em temperatura inferior a 300°C e requer temperatura acima de 400°C para dessorção [1].

Além disso, as ligas armazenadoras de hidrogênio à base de Mg são geralmente muito reativas, formando facilmente camadas de óxidos em sua superfície, o que dificulta a absorção/dessorção do hidrogênio. Por isso, é comum a necessidade de procedimentos de ativação de superfície, os quais costumam ser longos e complexos [7; 8].

Com o intuito de contornar os problemas de capacidade de armazenagem e de cinética de absorção / dessorção de hidrogênio, alguns materiais não-convencionais tem sido pesquisados nos últimos anos, tais como: ligas metálicas nanocristalinas, ligas metálicas amorfas e nanocompósitos. A pesquisa de ligas metálicas amorfas e nanocristalinas para armazenagem de hidrogênio se deve a estas ligas apresentarem maior área

superficial e conseqüentemente, possuem muito mais sítios disponíveis para serem ocupados pelo hidrogênio [9;10].

O estudo de compósitos para armazenagem de hidrogênio baseia-se no princípio de sinergia de seus componentes, ou seja, os compósitos possuem melhores propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio que as de seus componentes individuais. Esses compósitos, em geral, são formados por dois componentes: um componente majoritário, com alta capacidade de absorção de hidrogênio, e um componente minoritário, com alta atividade superficial [7]. Em alguns casos, o componente minoritário é também um material com alta capacidade de absorção de hidrogênio [11].

Neste trabalho foram desenvolvidos nanocompósitos para armazenagem de H₂ dos sistemas: Mg – MT, MgH₂ – MT, MgH₂ – MgF₂ e MgH₂ – MT – MgF₂ (onde MT = metais de transição Fe, Ni e Nb). Todos os nanocompósitos foram processados por MAE (moagem de alta energia) e os pós obtidos tiveram suas características morfológicas, estruturais e de dessorção de H₂ investigadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Formação de Hidretos Metálicos

Hidretos metálicos são compostos formados pela combinação direta de um metal ou liga com o hidrogênio conforme a seguinte reação [12]:



onde M é o metal formador de hidreto.

Esta reação exotérmica espontânea pode ser facilmente reversível com a aplicação de calor. O hidrogênio absorvido reversivelmente se localiza ordenadamente nos sítios intersticiais da rede cristalina do metal [13].

Estes hidretos podem ser classificados como iônicos, covalentes e metálicos, dependendo da ligação química entre os elementos e o hidrogênio. Os hidretos podem ser formados por Be, Mg, metais de transição, terras-raras e os actinídios [14].

Se a reação de formação é realizada isotermicamente, é possível ser representada por isotermas pressão-composição (PCT). A figura 2.1 mostra isotermas pressão-composição T_1 , T_2 e T_3 .

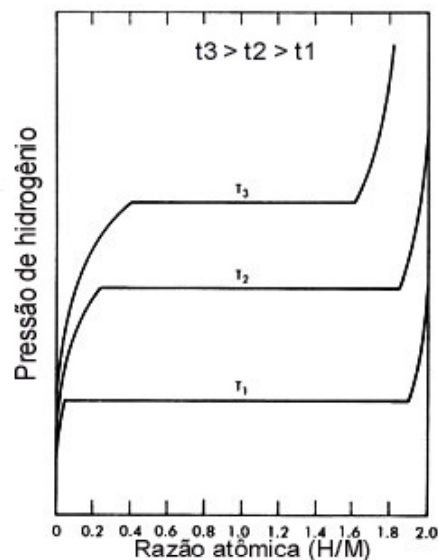


Figura 2.1. Isotermas pressão-composição para um sistema metal hidrogênio [15].

Considere, por exemplo, a isoterma T_3 . A região inicial da isoterma, onde há um aumento da pressão de hidrogênio corresponde à formação de uma solução sólida, chamada de fase α , onde a concentração de hidrogênio na solução, $(H/M)_\alpha$, depende da pressão de equilíbrio P . Esta relação é descrita pela lei de Sieverts [16]:

$$P = k [(H/M)_\alpha]^2 \quad (2.2)$$

onde k é uma constante.

Quando a solução sólida atinge a saturação, início do patamar da isoterma T_3 , os átomos de hidrogênio passam a ocupar sítios geometricamente (e energeticamente) equivalentes, formando uma sub-rede de hidrogênio dentro da rede do metal, que se transforma na fase hidreto β . A transformação de $\alpha \rightarrow \beta$ ocorre à pressão constante e provoca uma distorção na rede cristalina. Vários hidretos metálicos binários têm estrutura cristalina diferente daquela do metal puro, devido a essa distorção. Um exemplo é o Nb puro que de cúbico de corpo centrado transforma-se em ortorrômbico de faces centradas ($NbH_{0,89}$).

Após a total transformação da fase α em β , um aumento da pressão é necessário para aumentar a concentração de hidrogênio no hidreto. Em alguns sistemas observam-se dois ou mais patamares, o que corresponde à formação de duas ou mais fases hidretos.

Nos metais, a fase hidreto é caracterizada por uma ocupação ordenada dos sítios intersticiais tetraedrais ou octaedrais da rede cristalina pelos átomos de hidrogênio. Em geral, em temperaturas moderadas apenas dois tipos de fases são encontrados nos sistemas metal-hidrogênio: uma solução sólida intersticial desordenada α e fases hidretos.

A figura 2.2 mostra os sítios intersticiais das estruturas cristalinas mais comuns dos elementos metálicos. A ocupação dos interstícios não é total. Por exemplo, metais com estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) têm 12 sítios tetraédricos e 6 octaédricos para cada célula unitária com 2 átomos de metal.

Entretanto, a maior razão entre o número de átomos de hidrogênio e do metal (H/M) é 3, sendo 1 o caso mais comum (ex.: NbH).

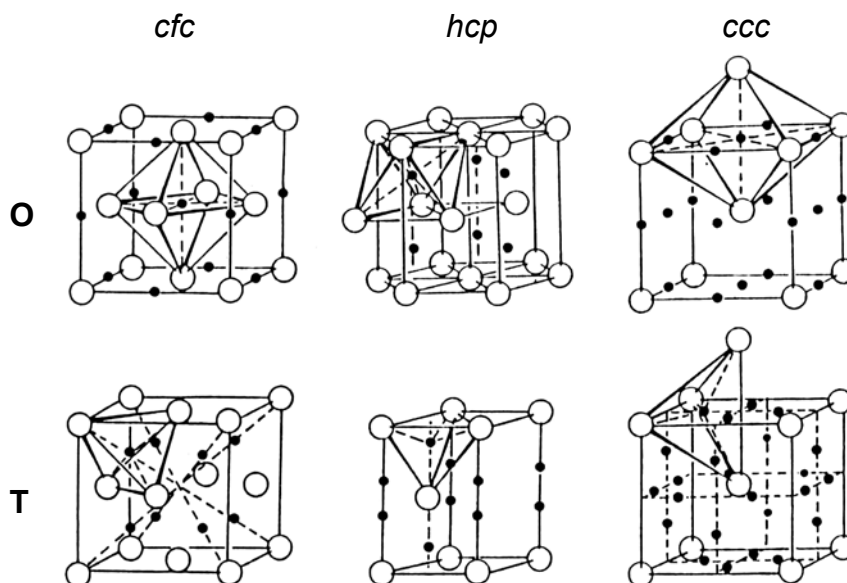


Figura 2.2 – Sítios intersticiais (•) tetraedrais (T) e octaédrais (O) nas redes cúbica de face centrada (*cfc*), hexagonal compacta (*hcp*) e cúbica de corpo centrado (*ccc*) [13].

A pressão de formação do hidreto depende da temperatura e está relacionada à mudança de entalpia e entropia do sistema. A equação de Van't Hoff é freqüentemente utilizada para representar a relação da pressão de hidretação com a temperatura [16]:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.3)$$

onde ΔH e ΔS são as mudanças na entalpia e na entropia durante a formação/dissociação do hidreto e R é a constante dos gases. Assim, os dados das curvas PCT podem ser agrupados em um gráfico $\ln P$ versus $1/T$, obtendo-se os valores de ΔH e ΔS .

Para todos os hidretos metálicos a entalpia de formação tem valor negativo, ou seja, a reação de hidretação é exotérmica e a decomposição é

endotérmica. A quantidade ΔH é um parâmetro de grande importância, pois indica a estabilidade da fase hidreto ou o calor necessário para recuperar o hidrogênio armazenado. Quanto maior é o valor da entalpia de decomposição, mais estável é o hidreto.

Os hidretos metálicos de interesse tecnológico devem ter estabilidade numa faixa apropriada, ou seja, decomposição dos hidretos sob pressões e temperaturas moderadas, especificamente nas faixas 0,1-1MPa e 0-100°C. Entretanto, os hidretos binários com alta capacidade de armazenagem de hidrogênio, como o hidreto de magnésio MgH_2 , apresentam uma lenta cinética de absorção de hidrogênio. Apenas os hidretos de vanádio e nióbio estão na faixa de pressões e temperaturas moderadas, porém estes apresentam capacidade de armazenagem muito inferior ao hidreto de Mg [17].

2.2 Cinética de formação dos hidretos metálicos

O princípio da reação metal hidrogênio, em condições moderadas de pressão e temperatura, realiza-se com a decomposição do gás diatômico (H_2) em átomos de H na superfície do metal, o qual é descrita pela reação abaixo:



Essa reação se procede reversivelmente em quatro etapas; que estão representadas na figura 2.3 [18]:

I - Transporte de moléculas de gás hidrogênio até a superfície do metal, seguido por uma fraca adsorção molecular a baixa temperatura (adsorção física).

II - Dissociação de moléculas de gás hidrogênio e adsorção forte de átomos (adsorção química).

III- Absorção de átomos de hidrogênio através da superfície do metal.

IV - Difusão de átomos para o interior da rede do metal, segundo o gradiente de potencial químico estabelecido.

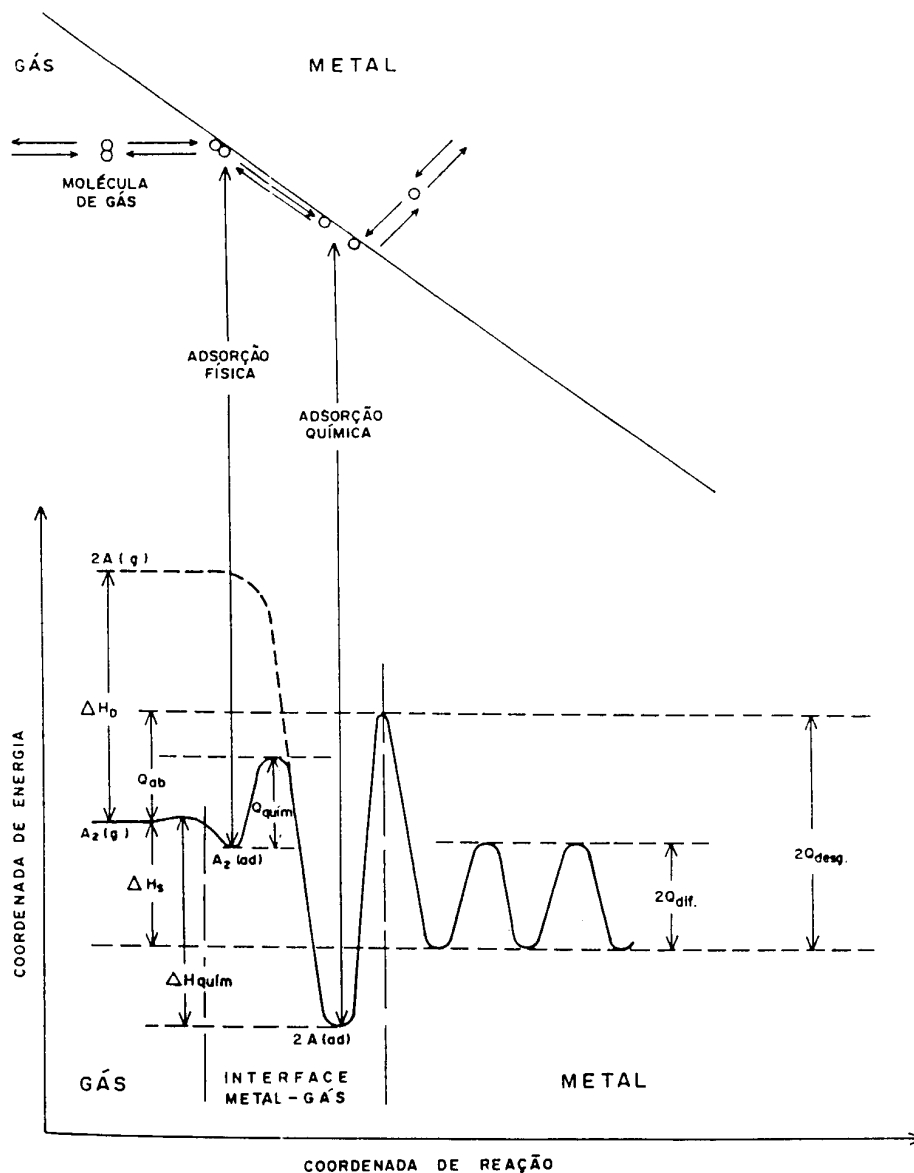


Figura 2.3 - Representação esquemática simplificada da energia potencial na reação reversível da interação metal-hidrogênio para um sistema exotérmico, mostrando a interface entre a superfície metálica e a atmosfera circundante [18].

A maioria dos metais e ligas metálicas apresentam um empacotamento compacto de átomos formando a estrutura cristalina, sendo que o máximo

empacotamento é de 74% de volume efetivo da célula unitária ocupada pelos átomos e o restante é formado por espaços vazios bem distribuídos, que são os interstícios tetraedrais e octaedrais. A suposição básica a ser feita para explicar a difusão do hidrogênio é que cada átomo que difunde, faz uma série de saltos entre os interstícios da rede do metal, onde os saltos são aleatórios, mas há uma alta probabilidade de que o salto seja bem sucedido na direção o qual elimina o gradiente de potencial químico estabelecido (de alto para baixa concentração química).

Além da difusão do hidrogênio em sítios intersticiais metálicos, ocorre um caminho mais efetivo onde os átomos podem se movimentar com uma velocidade relativamente alta, em regiões com descontinuidades na estrutura cristalina, isto é, não existe empacotamento atômico regular. Exemplos destes caminhos são discordâncias, contornos de grão e superfícies [19].

Dentro deste contexto de “caminho” ou mecanismo da difusão do hidrogênio, como o mecanismo intersticial e caminhos de alta difusividade, as ligas e compósitos nanocristalinos tem como característica a sua alta densidade de interfaces. Por exemplo, para uma amostra de tamanho médio de nanogrão de 3nm, aproximadamente 50% dos átomos estão localizados nas regiões de interface [20]. Portanto, um compósito nanocristalino proporciona uma cinética tanto de formação quanto de dessorção do hidreto maior que seus correspondentes cristalinos.

2.3 Estratégias para melhoria das propriedades cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio em ligas à base de Mg.

2.3.1- Diminuição de tamanho de grão (nanocristalização)

Materiais nanocristalinos são caracterizados estruturalmente por policristais monofásicos ou multifásicos separados por contornos de nanogrão, onde o tamanho do cristal é da ordem de nanômetros, especificamente entre 1-100nm, no mínimo em uma dimensão. Se os cristais são basicamente equiaxiais eles são chamados cristalitos [21].

Metais ou ligas nanocristalinas consistem de dois componentes estruturais: muitos cristalitos com ordem de longo alcance e diferentes orientações cristalográficas constituindo o “componente cristalino” e uma rede de regiões intercristalinas (contornos de cristalitos) chamada de “componente interfacial”. Este componente interfacial tem uma densidade média 10 a 30% menor do que a densidade do cristal e tem espaçamentos interatômicos variáveis de maneira que ordenamentos de curto ou longo alcance não são identificados [21].

Metais nanocristalinos podem ser produzidos em grande escala por elaboração mecânica de ligas ou moagem convencional. O mecanismo de formação de nanocristalinos por moagem mecânica em materiais dúcteis (como metais puros) consiste de três estágios [22]: (i) inicialmente, a deformação é localizada em bandas de cisalhamento consistindo de arranjos com alta densidade de discordâncias. Isto é acompanhado por deformação a nível atômico causada pelo deslizamento de discordâncias dentro dos grãos; (ii) em um determinado nível de deformação, estas discordâncias se anulam e se recombinam formando contornos de baixo ângulo dividindo internamente os grãos individuais em sub-grãos de tamanho nanométrico (cristalitos); (iii) um estado estacionário é obtido com aniquilação de mais discordâncias nos contornos de cristalito que passam a ter uma orientação completamente aleatória; a energia mecânica adicional é retida pelo deslizamento dos contornos de cristalito, pois uma maior diminuição do tamanho de grão (até a completa amorfização) só seria possível com tensões da ordem de 5GPa.

A figura 2.4 é uma representação bidimensional de um material com estrutura nanocristalina. As esferas brancas e pretas representam o total de átomos desta estrutura os quais foram assumidos como sendo quimicamente idênticos. Os símbolos diferentes (brancos e pretos) foram utilizados para enfatizar a heterogeneidade da estrutura de um material nanocristalino. Os átomos do interior dos cristalitos (nanocristais) são representados pelas esferas pretas e os átomos da região de interface (contornos de grão) são representados pelas esferas brancas. Dois cristalitos adjacentes são unidos pela interface comum. A diferença na orientação cristalográfica entre cristalitos

adjacentes resulta numa região de falta de correspondência (*misfit*), denominada de contorno de grão. Nesses contornos de grão, os átomos (esferas brancas) são empacotados de forma menos densa e apresentam arranjo dos vizinhos mais próximos diferente em relação aos átomos do interior dos cristalitos [20].

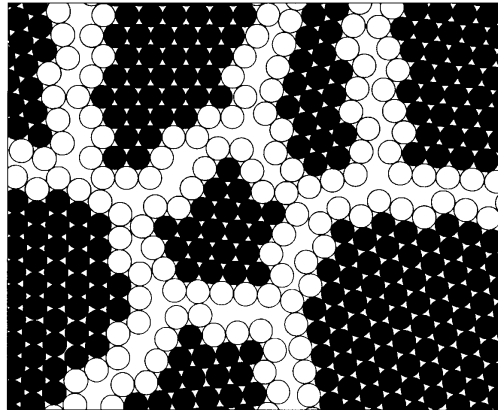


Figura 2.4 - Modelo de esferas rígidas bidimensional da estrutura de um material nanocristalino. As esferas pretas representam os átomos do interior dos nanocristais e as esferas brancas representam os átomos da interface [20].

Ligas convencionais como AB_5 , AB , AB_2 e a base de Mg tem sido processadas por elaboração mecânica de ligas com o intuito de obter estrutura nanocristalina. Estas ligas nanocristalinas mostraram uma rápida cinética e maior capacidade de absorção em comparação com seus correspondentes cristalinos [23-27]. Esta melhora é devido à “cooperação” entre os cristalitos e a região interfacial que facilitam a absorção e dessorção de hidrogênio a baixas temperaturas [28].

A figura 2.5 mostra isotermas pressão-composição de uma liga Mg_2Ni , policristalina, nanocristalina e nanocristalina com elemento catalítico a temperatura de $200^\circ C$ e a pressão de 15bar [24]. É observado que a capacidade de absorção nas ligas nanocristalinas é muito superior que sua correspondente policristalina.

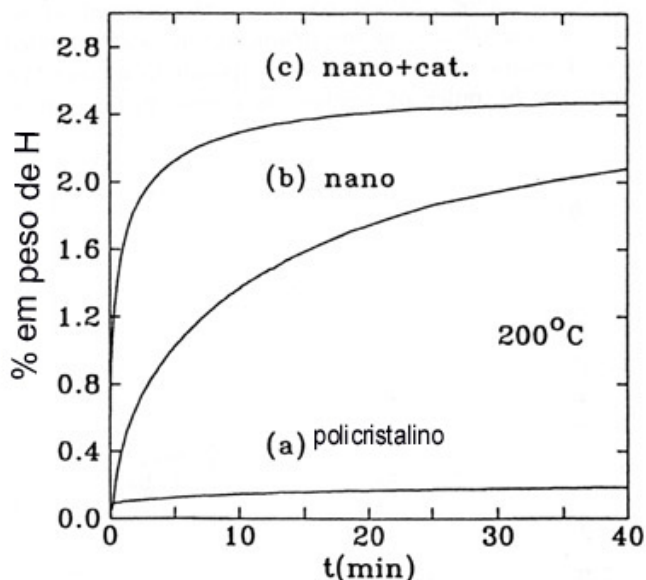


Figura 2.5 – Taxa de absorção de hidrogênio pelo Mg₂Ni: (a) policristalino, (b) nanocristalino, (c) nanocristalino com elemento catalítico. A temperatura de 200°C e a pressão de 15bar [24].

2.3.2 - Amorfização

A principal característica estrutural de uma liga no estado amorfo (vítreo) é a inexistência de microestrutura, ao contrario do que ocorre nas ligas tradicionais policristalinas. Não existe rede cristalina (ordenamento de longo alcance) na qual existam defeitos, tais como contornos de grão ou discordâncias. Porém, os vidros tem uma estrutura, na forma em que seus átomos são arranjados (ordenamento de curto alcance). Em 1983, Koch e colaboradores [29] relataram pela primeira vez a formação de liga amorfa por meio de elaboração mecânica de ligas; o sistema estudado foi a mistura Ni₆₀-Nb₄₀ (%at.). Desde então, amorfização por MA foi verificada em diversos sistemas metálicos com uma grande faixa de composição [30].

O mecanismo de amorfização por elaboração mecânica de ligas é descrito como similar ao do processo conhecido como reação de amorfização de estado sólido – SSAR [31-33]. No processo SSAR, camadas muito finas (<100nm) de metais com alta afinidade química, mas com diferentes difusividades entre eles, são superpostas através de deposição de filmes finos

em alto vácuo. Sob uma temperatura constante ocorre a rápida difusão do elemento de maior difusividade e uma fase amorfa é formada nas interfaces entre as camadas. Duas condições são necessárias para a formação da fase amorfa: (i) que esta tenha um grande calor negativo de mistura, que é a força motriz para a reação e (ii) que ela se forme mais rapidamente que a fase cristalina de equilíbrio estável. É então suposto que, durante elaboração mecânica de ligas, as interfaces tornam-se suficientemente próximas e a temperatura suficientemente alta para que ocorra difusão e formação da fase amorfa.

As ligas amorfas mostram boas propriedades como por exemplo uma alta capacidade de descarga. Iwakura *et al.* [34,35] processaram, por elaboração mecânica, ligas com estrutura homogênea amorfa moendo juntos o composto Mg_2Ni e Ni metálico $[(Mg_2Ni)_{30}-Ni_{70}]$, em % massa. Essa liga absorveu 4,0% em massa de H / Mg_2Ni [ou 2,4% massa de H / $(Mg_2Ni + 70\% Ni)$], com boa cinética, a uma pressão de 3MPa e 30°C. Além disso, essa liga apresentou uma alta capacidade máxima de descarga, nos ensaios eletroquímicos, 1082mA.h/g(Mg_2Ni) [ou seja, 636mA.h/g($Mg_2Ni + 70\%$ em peso de Ni)], com corrente de descarga de 50mA/g(Mg_2Ni) e temperatura de 30°C. Segundo os autores, este valor excede o valor calculado teoricamente de 999mA.h/g(Mg_2Ni), com base no hidreto Mg_2NiH_4 , da liga cristalina Mg_2Ni . Nohara *et al.* [36] obtiveram um valor de 870mA.h/g(Mg_2Ni) para esta liga sob as mesmas condições experimentais. Deve-se destacar que os valores acima descritos são superiores aos encontrados, na referência [34] para as ligas: Mg_2Ni policristalina (processado por moagem convencional) e Mg_2Ni nanocristalina (processada por elaboração mecânica de ligas). A vida cíclica (número de ciclos necessário para que se atinja metade da capacidade de descarga inicial) da liga $[(Mg_2Ni)_{30}-Ni_{70}]$, em % massa foi de 14 enquanto que a vida cíclica da liga nanocristalina Mg_2Ni foi de apenas 3, ou seja, apesar do composto $(Mg_2Ni)_{30}-Ni_{70}$ apresentar alta capacidade de descarga, a sua vida cíclica é extremamente baixa.

2.3.3 - Substituição parcial de elementos dos compostos intermetálicos formadores de hidreto

A substituição parcial tem sido usada com sucesso no caso das ligas AB₅, que são sistemas de multicomponentes derivados do composto LaNi₅ tais como (La, Ce, Nd, Pr)(Ni-Co-Mn-Al)₅, onde as várias substituições do La e Ni têm levado a grandes melhorias no ciclo de vida do eletrodo.

Nos últimos anos, vários grupos de pesquisa conduziram estudos sobre o efeito da substituição parcial no desempenho do eletrodo de ligas a base de Mg-Ni. A escolha de elementos substituintes (natureza e número) e a proporção de substituição (Mg e/ou Ni) levam a um infinito número de combinações possíveis.

Spassov e Köster [37] obtiveram valores de solubilidade (% massa de H) de: 2,75% para a liga amorfa Mg₆₃Ni₃₀Y₇, 2,0% para a liga amorfa Mg₈₇Ni₁₂Y₁ e 4,0% para a liga nanocristalina Mg₇₅Ni₂₀Mm₅, onde Mm é um concentrado de terras raras, *mischmetal*, de alto teor de La e Ce. A cinética de absorção de hidrogênio da liga Mg₇₅Ni₂₀Mm₅ (3% em peso em 10 min.) foi superior a das ligas amorfas Mg₆₃Ni₃₀Y₇ e Mg₈₇Ni₁₂Y₁ (pouco mais de 1% em peso em 10 min.), que apresentaram mesmo comportamento cinético apesar de terem solubilidade terminal diferente. A cinética de absorção de hidrogênio da liga amorfa Mg₈₇Ni₁₂Y₁ diminui quando esta é parcialmente cristalizada e diminui mais ainda quando esta é totalmente cristalizada, porém a solubilidade terminal permaneceu inalterada. Este resultado demonstra a alta atividade eletroquímica da liga amorfa Mg₈₇Ni₁₂Y₁ em relação a sua correspondente policristalina.

Liu *et al.* [38] estudaram a substituição parcial do Ni por diversos elementos (Ti, Zn, Mn, Cu, Fe, Co, W, Cr, Se, Sb e C) na liga amorfa Mg₅₀Ni₅₀, processada por *elaboração mecânica de ligas (mechanical alloying)*. As ligas parcialmente substituídas pelos elementos de ligas apresentaram composição Mg₅₀Ni₄₅M₅, onde M é o elemento de liga. Todas as ligas foram processadas utilizando-se os mesmos parâmetros da liga Mg₅₀Ni₅₀ e todas apresentaram a máxima capacidade de descarga no primeiro ciclo (o que indica a alta atividade

eletroquímica das ligas amorfas a base de Mg, independente dos elementos de liga existentes). A substituição parcial do Ni pelo Ti aumentou a capacidade de descarga, porém diminuiu a vida cíclica do eletrodo. No caso do Sb, Se e Co houve diminuição tanto da capacidade de descarga quanto da vida cíclica. Já para o Zn não houve mudança na capacidade de descarga e a vida cíclica do eletrodo diminuiu. E para o Fe, W, Cu, Mn, Cr e C houve diminuição da capacidade de descarga e aumento da vida cíclica. Levando-se em conta todas as propriedades eletroquímicas medidas, os três melhores ternários encontrados foram os que contêm Mn, Cu e Fe como elementos de liga, sendo que suas capacidades de descarga medidas foram $345\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$; $342,3\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ e $273,3\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente (para uma corrente de descarga de $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$). As capacidades de descarga desses três ternários são inferiores à da liga sem substituição parcial ($387,2\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$). A degradação da capacidade de descarga das ligas com Mn, Cu e Fe após 9 ciclos de carga/descarga foi de 57,5%; 51,4% e 40,5%, respectivamente, e a da liga sem substituições parciais foi de 64,7%. Esses valores de degradação da capacidade de descarga são ainda muito alto para viabilizar a utilização prática desse material.

Ikeda *et al.* [39] mostra um estudo do efeito da substituição parcial do Ni por Co e Cu na estabilidade térmica e nas propriedades de absorção de hidrogênio da liga amorfa $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, processada por *elaboração mecânica de ligas*. A composição das ligas era $\text{Mg}_{50}(\text{Ni}_x\text{T}_{1-x})_{50}$, onde $\text{T} = \text{Co}$ e Cu , com $0 \leq x \leq 0,5$. Observou-se, a partir das curvas de análise térmica diferencial (DTA), que a temperatura de cristalização (T_c) aumenta com a adição de Co e diminui com a adição de Cu. O aumento da T_c é uma característica desejável para as ligas Mg-Ni amorfas, pois o aumento da estabilidade térmica permite suas aplicações em sistemas que necessitem aquece-las para que haja a liberação do hidrogênio armazenado nelas. A isoterma P - C eletroquímica da liga amorfa $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$ apresenta um platô de pressão. Este platô não é comum nas ligas amorfas, pois é característico de ligas policristalinas onde há uma ausência de miscibilidade (*miscibility – gap*), ou seja, há surgimento de uma fase hidreto. Com as adições de Cu e, especialmente, Co o platô de pressão se torna menos evidente. A solubilidade do hidrogênio na liga amorfa $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{50}$, medida

por análise termogravimétrica (TGA), foi de 1,7 H / MgNi. As adições de Co não alteraram a solubilidade de hidrogênio na liga, porém houve diminuição da solubilidade nas ligas com Cu (H / Mg₅₀(Ni_{0,5}Cu_{0,5})₅₀). A partir destes resultados, podemos concluir que a liga mais eficiente, dentre as estudadas, foi a Mg₅₀(Ni_{0,5}Co_{0,5})₅₀, pois foi a que apresentou maior T_c e não diminuiu a solubilidade do hidrogênio na liga.

Zhang *et al.* [40] apresentam um estudo sobre o estado de superfície das ligas amorfas Mg₅₀Ni₅₀, processadas por elaboração mecânica. Observou-se, através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e espectroscopia de elétrons Auger excitados por raios-X (XAES), que a superfície destas ligas é composta predominantemente pelo Mg na forma de óxido e logo abaixo desta superfície há uma sub-camada rica em níquel metálico. Os autores concluíram que esta sub-camada serve efetivamente como catalisadora da absorção de hidrogênio. Além disso, ela facilita a cinética desta reação devido a redução do tamanho efetivo de partículas.

Yang *et al.* [41] estudaram a liga Mg_{1-x}Ni_x, com $0 \leq x \leq 45\%$ (em massa), processada por elaboração mecânica de ligas e recozidas em atmosfera de hidrogênio por 20h a temperatura de 350°C. Posteriormente, a cinética de dessorção de hidrogênio foi analisada. A estrutura das ligas era composta pelas fases Mg e Mg₂Ni, sendo que a distribuição e o tamanho de grão variou com a quantidade de Ni. Com $x < 30\%$, as partículas deformadas de Mg cresceram, devido ao recozimento, e a quantidade de fase Mg₂Ni diminuiu. Para $x > 40\%$ a fase Mg₂Ni tornou-se predominante e foi coberta pelo Mg, diminuindo a cinética de dessorção de hidrogênio. Para $x = 35\%$, a liga era composta pelas fases nanocristalinas Mg₂Ni e Mg distribuídas homogeneamente. A dessorção de hidrogênio nesta liga ocorreu a 290°C, atingindo um valor de 3,4% em massa de hidrogênio dessorvido em 40 min., e para uma temperatura de 305°C o valor de hidrogênio dessorvido foi de 4,8% em massa em 40 min.

Iwakura *et al.* [42, 43] pesquisaram a substituição parcial do Mg por Ti e V na liga amorfa MgNi. Após esta substituição foi feita uma modificação superficial da superfície com grafite. Por meio de análise termogravimétricas

(TG), foi observado que a liga $Mg_{0,9}Ti_{0,06}V_{0,04}Ni$ – grafite iniciou a dessorção do hidrogênio à temperatura em torno de $120^{\circ}C$ e para a liga $MgNi$ à temperatura $190^{\circ}C$. Foram feitos testes eletroquímicos de carga/descarga e foi observado uma alta capacidade de descarga $520mA\text{g}^{-1}$. A capacidade de descarga da liga $Mg_{0,9}Ti_{0,06}V_{0,04}Ni$ – grafite, nos primeiros 20 ciclos de carga/descarga diminuiu sensivelmente menos que a liga $MgNi$.

2.3.4 – Compósitos nanoestruturados

Os compósitos são materiais muito promissores para armazenagem de hidrogênio. A idéia básica é produzir um compósito que tenha melhores propriedades de absorção / dessorção de hidrogênio que os seus componentes individuais, devido a interação sinérgica conjunta destes componentes.

Zaluski *et al.* [24] obtiveram ótimos resultados de absorção / dessorção de hidrogênio ao elaborar compósitos formados pelo paládio (Pd), como catalisador da reação com o hidrogênio (em concentração $< 1\%$ em peso), e as ligas nanocristalinas Mg_2Ni , $FeTi$, $LaNi_5$ e da liga amorfa $FeTi$, para armazenagem do hidrogênio. Os componentes majoritários (Mg_2Ni , $LaNi_5$,...) foram processados por elaboração mecânica de ligas, com o Pd sendo introduzido nos estágios finais de moagem. Em todos os compósitos, observou-se que o Pd aumentou a cinética de absorção de hidrogênio. Por exemplo, para o caso da hidrogenação (a 15atm e $40^{\circ}C$) do $LaNi_5H_x$ temos que: a liga nanocristalina exposta ao ar por um longo período de tempo absorveu aproximadamente $x = 0,5$ em 100min; a liga nanocristalina recém processada absorveu $x = 5$ em, aproximadamente, 77min; e o compósito Pd / $LaNi_5$ absorveu $x = 5$ em apenas 12 min. No caso do Mg_2NiH_x , observou-se que a liga nanocristalina com Pd absorveu hidrogênio mesmo a temperatura ambiente e 12atm , sem necessidade de ativação ($x \cong 2,2$ em 60 min); nas mesmas condições, a liga Mg_2Ni nanocristalina sem Pd absorveu $x \cong 1,6$ em 60min. Observou-se, também, que em todos os compósitos as características morfológicas são semelhantes: o Pd se distribui na forma de pequenas partículas aderidas a superfície das partículas maiores, do componente

majoritário (Mg_2Ni , $FeTi$ ou $LaNi_5$), não havendo indícios de reação entre o Pd e as ligas. Os autores acreditam que a catálise da absorção de hidrogênio pelo Pd se deve ao mecanismo de *spillover*. Resultados semelhantes de melhoria da cinética de absorção / dessorção do hidrogênio foram encontrados processando-se compósitos com Mg nanocristalino como elemento majoritário e Pd ou Fe como catalisadores [38].

Zaluska *et al.* [11] o efeito da moagem de alta energia nas propriedades de absorção / dessorção de hidrogênio nos hidretos MgH_2 e Mg_2NiH_4 . Esses autores observaram que houve uma significativa diminuição na temperatura de dessorção de hidrogênio nesses hidretos após a moagem de alta energia, sendo que a extensão desta diminuição é dependente dos parâmetros de moagem utilizados (razão entre massa dos hidretos e massa das bolas e tempo de moagem utilizado). Essas modificações se deram devido aos defeitos inseridos nos hidretos durante a moagem e a alta atividade superficial dos hidretos moídos. Não ocorreram modificações nas propriedades termodinâmicas dos hidretos após a moagem (como evidenciado pelas curvas PCT), sendo essas mudanças devidas apenas a aspectos cinéticos. A cinética de absorção / dessorção de hidrogênio também aumentou de forma significativa após a moagem dos hidretos. A moagem de alta energia dos hidretos MgH_2 e Mg_2NiH_4 juntos causou um efeito sinérgico na cinética de absorção / dessorção de hidrogênio. Além disso, a dessorção de hidrogênio do compósito (65% peso de MgH_2 e 35% peso de Mg_2NiH_4) ocorreu entre 220 - 240°C, ou seja, na faixa de temperatura do Mg_2NiH_4 . A quantidade de hidrogênio dessorvida pela mistura foi maior que 5% em peso, comprovando que o hidreto MgH_2 participou da reação. Os autores creditam este comportamento ao efeito sinérgico da íntima mistura entre as fases MgH_2 e Mg_2NiH_4 causada pela moagem dessas mistura de hidretos e pela dessorção do hidreto Mg_2NiH_4 que ocorre em temperatura mais baixa e que, segundo os autores, causa tensões na fase MgH_2 devido a diminuição do volume das partículas de Mg_2NiH_4 decorrente da liberação de hidrogênio. Todas essas propriedades foram reprodutíveis e se mantiveram durante os cíclicos de absorção / dessorção de hidrogênio realizados (20 ciclos).

Gross *et al.* [40] estudaram um compósito cujos componentes individuais são $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ e LaNi_5 . Estas ligas foram processadas por fusão, separadamente. Depois disto, os lingotes foram quebrados, pesados e moídos juntos, em proporções adequadas de cada componente. O compósito, depois de processado, foi caracterizado por DRX, onde se constatou que seus componentes individuais ($\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ e LaNi_5) mantiveram-se distintos. A taxa de absorção deste compósito foi maximizada com 40% em peso de LaNi_5 . A cinética de absorção de hidrogênio deste compósito mostrou-se muito superior que a do componente majoritário $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$. O compósito $(\text{La}_2\text{Mg}_{17})_{60}(\text{LaNi}_5)_{40}$ absorve 95% de sua capacidade total de armazenagem de hidrogênio (3,7% em peso de hidrogênio) em 27s a 250°C e liberou a mesma quantidade em 4 min. Sob as mesmas condições, o $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ levou 32 min. para absorver e 3h para dessorver 95% de sua capacidade total de armazenagem de hidrogênio (5% em peso de hidrogênio). Deve-se destacar que essas propriedades de absorção / dessorção de hidrogênio foram atingidas após ativação superficial do mesmo (20 ciclos de absorção de hidrogênio a 50bar e dessorção a 10^{-2} mbar a 300°C). Os autores investigaram o efeito da ativação superficial na melhoria da cinética deste compósito e observaram que o material antes da ativação era formado por grãos de LaNi_5 envolvidos numa matriz de $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$, sendo que esta microestrutura não era favorável a uma boa cinética de absorção de hidrogênio. Após os ciclos de ativação superficial o compósito era constituído de partículas de La, Mg_2Ni e parcialmente envolvidas por finas camadas de Mg. Os autores consideraram que essa mudança na morfologia e nas fases presentes no material era mais favorável à reação com o hidrogênio.

Liang *et al.* [45] processaram o compósito Mg - 50% peso de LaNi_5 . Os pós de Mg e LaNi_5 foram processados por moagem de alta energia durante 20h. A estrutura formada, após 20h de moagem, foi composta por: Mg, LaNi_5 e Mg_2Ni nanocristalinos. O compósito foi então colocado em um reator com hidrogênio a 1MPa e temperatura ambiente. Nestas condições, o compósito absorveu 0,7% em peso de hidrogênio em 5 min., permanecendo então estável por 1h. A amostra foi então aquecida a 300°C , a mesma pressão de hidrogênio, para ativação. Após 10h nesta condição, a amostra tinha absorvido 3,8% em

peso de hidrogênio. Após 5 ciclos de ativação a 300°C, o compósito teve sua cinética de absorção de hidrogênio medida. O compósito ativado absorveu 4,1% em peso de H em 4,16 min. (a 1MPa de H e 250°C). A dessorção a 275°C durou 33min. e foi praticamente completa. Ensaio de absorção de hidrogênio pelo compósito a temperatura ambiente mostraram forte influência da pressão. Os autores relataram que a cinética de absorção aumenta para maiores pressões de hidrogênio até 1,5MPa. Após esta pressão, não há aumento da cinética de absorção de hidrogênio. O compósito absorveu 2,5% em peso de hidrogênio em 8,33min, a temperatura ambiente e 1,5MPa. Durante os ciclos de hidrogenação / desidrogenação, o compósito Mg-LaNi₅ transformando-se em: Mg + LaH_x + Mg₂Ni. As transformações de fase juntamente com a morfologia mais porosa do material durante os ciclos de hidrogenação / desidrogenação foi considerado pelos autores como responsáveis pela melhoria da cinética apresentada pelo compósito.

Cracco e Percheron-Guégan [46] estudaram a morfologia e a propriedades de absorção de hidrogênio do compósito Zr_{0,9}(Mn_{0,6}Ni_{1,15}V_{0,2}Cr_{0,1}) / Mg₂Ni. Primeiramente, a liga pseudo-binária AB₂ Zr_{0,9}(Mn_{0,6}Ni_{1,15}V_{0,2}Cr_{0,1}) foi processada por fusão dos elementos puros. A liga Mg₂Ni foi processada por elaboração mecânica. Finalmente, as ligas foram moídas juntas, em diversos tempos (1h, 2h:36min, 6h) e intensidades (baixa, média e alta, respectivamente) de moagem, em proporções estequiométricas adequadas para se obter o compósito Zr_{0,9}Mg_{0,1}(Mn_{0,6}Ni_{1,2}V_{0,2}Cr_{0,1}). A partir dos resultados de análise estrutural realizado nos compósitos, temos que: os autores não puderam concluir se o Mg foi incorporado a rede cristalina da liga Zr_{0,9}(Mn_{0,6}Ni_{1,15}V_{0,2}Cr_{0,1}), para o caso de 1h de moagem em alta intensidade. Porém, os compósitos processados em alta intensidade não tiveram propriedades de absorção de energia tão boas quanto os moídos em intensidades menores. Nas ligas moídas em média e baixa intensidade, o Mg não foi incorporado na rede cristalina da liga a base de Zr. Porém, foi constatado que o Mg está intimamente misturado aos outros elementos e um gradiente de Mg pode ser medido dentro dos grãos nanocristalinos. Além disso, observou-se que o compósito teve melhor cinética que a liga original a base de

Zr além de maior capacidade de armazenagem. As propriedades do compósito não se deterioraram em 29 ciclos de absorção / dessorção.

Yang *et al.* [47] processaram um compósito com a liga amorfa Mg_xNi_{1-x} ou uma relação 1:1 entre Mg_xNi_{1-x} e LmM_5 , (onde Lm é um *mish-metal* rico em La e $M = Ni_{3,6}Co_{0,8}Mn_{0,3}Al_{0,3}$) como componente minoritário, e diversas ligas convencionais e não-convencionais em armazenagem de hidrogênio como componente majoritário (Zr_7Ni_{10} , YCo_3 , $ZrCrFe$, $Zr(Ni_{0,6}Mn_{0,15}Cr_{0,1}V_{0,15})_2$, $La(Ni_{0,7}Al_{0,16}Co_{0,14})_5$, $ZrCrNi$). Os componentes minoritários e majoritários foram processados por moagem, separadamente. Posteriormente, os componentes majoritários e minoritários foram moídos juntos, com baixa energia de moagem e tempos curtos (de 15 a 40 min.). As ligas foram então caracterizadas eletroquimicamente. As principais vantagens dos eletrodos fabricados com os compósitos são: 1) eliminação de ativação inicial; 2) aumento significativo na cinética do eletrodo; 3) queda no sobrepotencial no carregamento; 4) melhora do comportamento cíclico e 5) em alguns casos, um aumento considerável na capacidade de descarga em relação ao componente majoritário.

Oelerich *et al.* [44] processaram por moagem convencional, nanocompósitos de $MgH_2 - 0,2\%$ molar Me_xO_y (Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO). Essas adições de óxidos levaram a uma grande aceleração catalítica tanto na absorção quanto na dessorção do hidrogênio, quando comparados com hidreto de Mg nanocristalino. O efeito catalítico dos óxidos de metais de transição foi atribuído pelos autores que em pequenas quantidades são imiscíveis no Mg de modo que altas energias interfaciais ocorrem entre as nanopartículas e contornos do nanogrão de Mg.

Huot *et al.* [45,46] investigaram os nanocompósitos $MgH_2 + 5\%at.V$ e $MgH_2 + 5\%at.Nb$ e constataram em ambos os compósitos uma rápida cinética de dessorção. No nanocompósito $MgH_2 + 5\%at.V$, por meio de isotermas de pressão composição, observou-se que tanto na absorção quanto na dessorção, poucos minutos à uma temperatura de $300^\circ C$ foi necessário para obter a capacidade máxima de 6% em massa, evidenciando o poder catalítico do V. No nanocompósito $MgH_2 + 5\%at.Nb$, foi observado o mesmo comportamento, mas com uma capacidade de absorção um pouco menor, em torno de 5% em

massa de H. Por meio da seqüência de padrões de difração de raios-X obtidos através da radiação synchrotron durante o aquecimento in-situ do compósito sob vácuo observou-se uma fase metaestável, identificada como ϵ -NbH de baixa temperatura. Segundo o autor, essa fase metaestável auxilia na decomposição da matriz de MgH_2 .

Desde o início dos anos 90, Suda e et al. [8, 51-57] estudam e aprimoram uma técnica de reação entre íons F^- com ligas de hidretos metálicos, através de uma solução ácida aquosa. As superfícies de ligas e compósitos dos tipos AB_5 , AB_2 e A_2B foram tratadas e mostraram que a estrutura fluoretada resultou em benefícios significantes aumentando a cinética de hidrogenação/desidrogenação e também proporcionando uma alta resistência contra compostos (óxido e hidróxido de Mg) e que levam a degradação superficial da liga. Exemplo deste tratamento é a liga $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ onde, após o tratamento, foi observado por XPS e MEV (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X e microscopia eletrônica de varredura) aglomerados de La e estes continham uma superfície coberta por LaF_3 . Foi também observado que parte do níquel contido na liga segregou, formando uma subcamada rica de Ni.[8]. A Figura 2.6 mostra o tempo de ativação em função do tempo de exposição na água e no ar da liga $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ fluoretada e não fluoretada. As condições para este ensaio foram 1,0 MPa a uma temperatura de 333,2 K. Pode ser observado que o tempo de ativação para a amostra não tratada foi de 50min, depois de 60 dias exposta ao ar. Este retardo é devido à oxidação superficial e formação de hidróxido. Contudo, a amostra fluoretada exposta nas mesmas condições mostrou um tempo de ativação de apenas 10min, mostrando uma excelente proteção da superfície.

Outro exemplo é a liga $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{0.2}Ni_{1.1}Co_{0.1}Mn_{0.6}$, do tipo AB_2 . No tratamento superficial com flúor, a camada superficial de óxido foi facilmente removida e a subcamada rica em Ni foi formada. A figura 2.7 mostra o comportamento cíclico da liga $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{0.2}Ni_{1.1}Co_{0.1}Mn_{0.6}$ sobre uma corrente de descarga de $150mA\text{g}^{-1}$ a 20°C . É observado um aumento expressivo nas características iniciais de descarga [52].

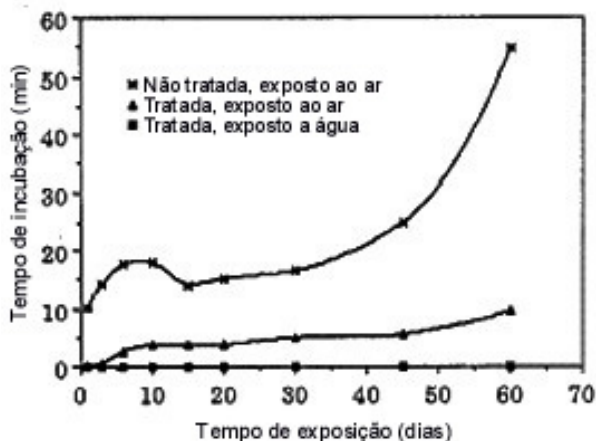


Figura 2.6 - Tempo de ativação em função do tempo de exposição na água e no ar para a liga $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ tratada e não tratada [8].

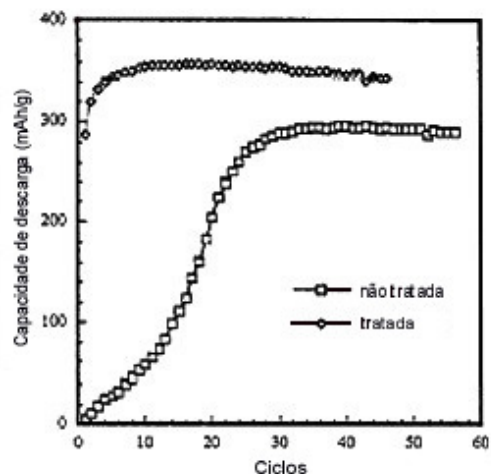


Figura 2.7 - Comportamento cíclico da liga $\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{V}_{0,2}\text{Ni}_{1,1}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,6}$ sobre uma corrente de descarga de 150mA g^{-1} a 20°C [52].

Recentemente Ivanov et al. [58] estudaram os efeitos dos sais NaF , NaCl , MgF_2 e CrCl_3 , sob o comportamento de absorção/dessorção do hidrogênio no elemento Mg e MgNi processados por moagem convencional. Este estudo, como o trabalho de Suda, visou uma modificação na superfície do metal e foi observada uma aceleração na formação e decomposição do hidreto de Mg no compósito. O processamento foi realizado em um moinho centrifugo de alta energia sob atmosfera de argônio com uma razão entre massa das bolas e massa dos pós de 100:1 por 5 min. As figuras 2.8 e 2.9 mostram a absorção e dessorção de hidrogênio nos compósitos à temperatura de 350°C e pressão de hidrogênio de $1,5\text{MPa}$. A capacidade máxima de absorção dos compósitos ($\text{Mg} + 5\% \text{NaF}$, NaCl , MgF_2 ou CrCl_3) obtidas foram valores entre 4,5 a 6,0 % em massa. Como pode ser observado, tanto na absorção quanto na dessorção do hidrogênio o compósito $\text{Mg} + 5\%$ em massa de MgF_2 uma cinética lenta de dessorção e menor capacidade de absorção em relação aos outros compósitos. Ivanov menciona que os sais atuam na superfície dos hidretos de Mg quebrando a camada compacta de óxido abrindo caminhos de alta difusão.

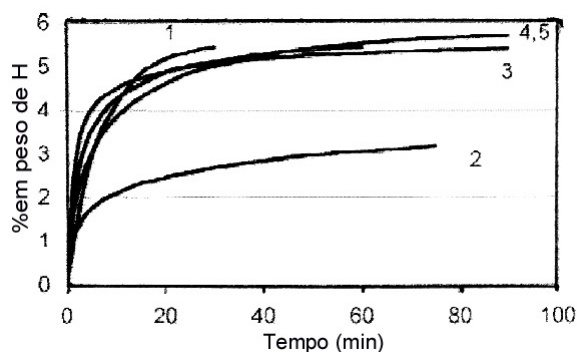


Figura 2.8 - Cinética de absorção ($T=350^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1,5\text{Mpa}$) dos seguintes materiais: (1) Mg; (2) Mg-5%MgF₂; (3) Mg-5%CrCl₃; (4) Mg-5%NaF; (5) Mg-5%NaCl; (6) Mg-5%Fe [58].

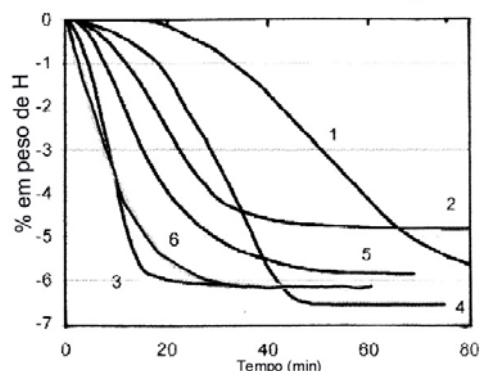


Figura 2.9 - Cinética de absorção ($T=350^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0,1\text{Mpa}$) dos seguintes materiais: (1) Mg; (2) Mg-5%MgF₂; (3) Mg-5%CrCl₃; (4) Mg-5%NaF; (5) Mg-5%NaCl; (6) Mg-5%Fe [58].

2.4 Processamento de ligas e compósitos armazenadores de hidrogênio por elaboração mecânica de ligas (*Mechanical Alloying*)

O processo “*Mechanical Alloying*” foi desenvolvido por John Benjamin no final da década de 60, e consiste no processamento mecânico de materiais por meio da energia transferida pelo impacto das bolas dentro de um recipiente (cuba) que vibra ou gira em alta velocidade, com o objetivo de produzir ligas endurecidas por dispersão de óxido. [30,59]. A designação inglesa “*Mechanical Alloying*” foi originalmente generalizada para englobar todos os processos que podem ser resultantes da moagem de alta energia (*high energy ball milling*), ou seja, os processos de *elaboração mecânica de ligas* (originando a sigla MA), a própria *moagem convencional* (*mechanical milling*, ou seja, cominuição / amorfização puramente mecânica) e a *moagem com reação* (*mecanochemistry*, ou seja, cominuição / amorfização mecano-química).

Apesar das diferentes características de cada processo, que resultam tanto dos materiais como das variáveis utilizadas, todos os processos são

ativados mecanicamente em contraste aos processos convencionais que são termicamente ativados. Do mesmo modo, em termos de variáveis do processo, o uso de uma mistura potencialmente reativa pode resultar tanto em *moagem convencional* como em *moagem com reação*, em função da energia transferida à mistura durante a moagem (poder de micro-forjamento). Será utilizada, quando pertinente, as seguintes siglas: **MA** para a elaboração mecânica de ligas, **MM** para moagem convencional e **RMA** para moagem mecânica reativa.

O processamento de pós por MA permite uma mistura a nível atômico, acompanhada por um intenso trabalho mecânico dos materiais constituintes possibilitando a produção de misturas e ligas nanocristalinas, misturas e ligas amorfas, microestruturas homogêneas, controle de adições de segundas fases (endurecimento por precipitação), dispersão de fases insolúveis e adição de elementos de liga reativos, utilizando-se misturas de pós-elementares, ou pós de ligas e/ou compostos cristalinos, de fases metálicas e/ou não metálicas [30].

Recentemente, tem sido investigada uma nova rota de processamento para ligas e compósitos armazenadores de hidrogênio: a moagem mecânica reativa (RMA) sob hidrogênio. Este processo consiste na moagem dos elementos puros que constituem a liga, ou moagem de uma pré-liga, sob atmosfera de hidrogênio [60-63].

O interesse nessa rota de processamento foi motivado pelos seguintes aspectos: a) fragilização das ligas durante a moagem, devido à reação com hidrogênio, facilitando a diminuição do tamanho de partículas durante o processamento e, conseqüentemente, aumentando a área superficial; b) obtenção de hidretos metálicos durante o processamento; c) formação de hidretos durante o processamento que, normalmente, só seriam obtidos em altas pressões ou temperaturas; d) obtenção de um material em um estado ativado após o processamento; e) aumento da quantidade de material recuperado após a moagem.

Os parâmetros controladores do processo são essencialmente os mesmos para MA, MM e RMA, com exceção do processo RMA onde a pressão e a quantidade disponível de hidrogênio durante a moagem difere dos outros processos. A maioria deles está associada com a eficiência da moagem, isto é,

com a quantidade de energia transferida pelo impacto das bolas para o material. Entre estes parâmetros deve-se destacar [30,64]: tipo de moinho; velocidade ou frequência do recipiente; quantidade, tamanho e distribuição de tamanho das bolas; tamanho, forma e dureza das partículas do material; relação em peso bolas/material (poder de microforjamento); volume preenchido do recipiente; temperatura; tempo de duração do processo e atmosfera dentro recipiente.

No processamento por MA, deve-se levar em conta a contaminação do material, ou por oxigênio da atmosfera ou por elementos químicos provenientes das bolas ou do recipiente de moagem. A contaminação pelo ar é contornada pelo uso de uma atmosfera inerte, normalmente de argônio, enquanto a contaminação pelo material das bolas e da cuba é minimizada se este material tiver dureza superior ou próxima quanto possível a do material processado.

2.4.1- Mecanismo de Formação de Ligas durante o MA

O processo de MA é caracterizado por repetidos processos de soldagem e fratura das partículas de pó que estão entre as bolas ou entre bola e parede da cuba durante a colisão (figura 2.10). Os mecanismos de formação de liga dependem do comportamento mecânico dos materiais constituintes da mistura. Os componentes do pó são classificados em três sistemas: i) dúctil / dúctil, ii) dúctil / frágil e iii) frágil / frágil [30,31,62].

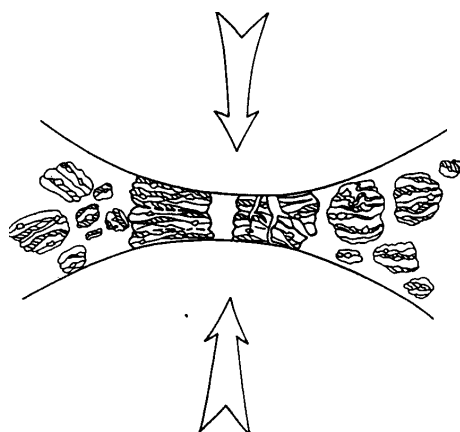


Figura 2.10 - Representação esquemática da colisão entre bolas e pó durante a elaboração mecânica de ligas [30]

i) Sistema dúctil / dúctil:

Num sistema composto por uma mistura de dois elementos dúcteis, o mecanismo de formação da liga pode ser convenientemente descrito em cinco estágios [62]. No primeiro, as partículas do pó desses elementos são achatadas, assumindo uma forma de placa, pelo mecanismo de microforjamento. No segundo estágio, inicia-se a soldagem a frio das partículas, formando-se partículas maiores com uma estrutura lamelar dos componentes. No terceiro estágio, com o progresso da moagem, as partículas são endurecidas por deformação e começam a fraturar, assim as partículas de pó tornam-se refinadas e equiaxiais. No quarto estágio colônias de lamelas com orientação aleatória se desenvolvem dentro das partículas, a formação de liga se inicia através da difusão atômica entre as lamelas, ajudada pelo aquecimento e pela grande quantidade de defeitos. No quinto estágio, a dureza e o tamanho das partículas tendem a atingir um estado estacionário, ocorrendo a formação completa da liga.

ii) Sistema dúctil / frágil:

Neste tipo de sistema, as partículas metálicas dúcteis são achatadas e soldadas a frio umas nas outras enquanto que as partículas frágeis são fragmentadas e dispersas nos contornos entre as partículas do material dúctil. Com o progresso da moagem, as camadas da fase dúctil se aproximam enquanto que a fase frágil é uniformemente distribuída na forma de partículas finas na matriz da fase dúctil. Ao final do processo, se os materiais não formam solução sólida, a microestrutura se constitui de uma fina dispersão do componente frágil na matriz do componente dúctil.

iii) Sistema frágil / frágil:

A partir de um ponto de vista intuitivo, pode parecer que não é possível ocorrer formação de liga num sistema que consista de dois ou mais

componentes frágeis, pois a ausência de um componente dúctil impossibilita a ocorrência de soldagem a frio e, na sua ausência, não seria esperada a formação da liga. Entretanto, a formação de liga tem sido observada em sistemas formados por componentes frágeis, tais como Si-Ge e Mn-Bi.

Os componentes frágeis são fragmentados durante o processo de moagem e seus tamanhos de partículas são diminuídos continuamente. Entretanto, quando em tamanhos muito pequenos as partículas do pó se comportam de forma dúctil e não é mais possível a redução posterior de tamanho, chegando ao limite de cominuição.

Durante a moagem de sistemas de componentes frágeis, tem sido observado que o componente mais duro (mais frágil) é fragmentado e disperso pelo componente mais "macio" (menos frágil). Apesar da difusão parecer ser essencial em todos os tipos de sistemas, ela parece assumir uma importância maior no caso do sistema frágil / frágil, pois a formação de liga não ocorre em temperaturas muito baixas neste sistema. Isto pode ser decorrente dos longos caminhos de difusão requeridos na morfologia granular do sistema frágil / frágil em comparação com a morfologia lamelar do sistema dúctil / dúctil que apresenta mais caminhos de difusão devidos a deformação plástica severa que ocorre neste sistema.

2.5 - ESRF (European Synchrotron Radiation Facility)

A aplicação da radiação synchrotron nos materiais tem sido aumentada a cada ano. A possibilidade de estudar as transformações de fase in-situ com a temperatura, cristalografia, microscopia eletrônica, análise de superfície dão uma versatilidade encontrada apenas em um núcleo de pesquisa.

O ESRF, situado na cidade de Grenoble – França, foi a primeira construção da terceira geração de aceleradores de partículas [65]. A figura 2.11 mostra uma imagem do ESRF e o esquema de seus componentes.



Figura 2.11 – Esquema do European Synchrotron Radiation Facility situado na cidade de Grenoble França [65].

A figura 2.12 mostra a seqüência da formação de radiação synchrotron. Os elétrons emitidos pelo canhão de elétrons são acelerados no acelerador linear (linha verde) « LINAC » (16m de comprimento) a uma energia de 200MeV. Após esses elétrons são transferidos ao acelerador circular (círculo vermelho), onde ímãs dipolares mantêm os mesmos em órbita circular e cavidades de radiofrequência (quadro em azul) aceleram progressivamente os elétrons até atingirem uma energia de 6GeV. Após isso, os elétrons são desviados para o anel de armazenagem (círculo rosa).

Os elétrons desviados para o acelerador de armazenagem, de 844m de circunferência, são mantidos a energia de 6GeV por dipolos. Ímãs sêxtuplos são utilizados para focalizar e reduzir aberrações do feixe eletrônico. Esse feixe armazenado é mantido a uma corrente de 200mA por um tempo de 50h.

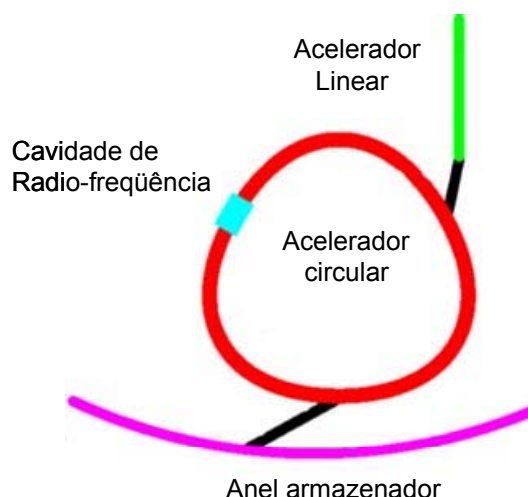


Figura 2.12 – Seqüência da formação de radiação synchrotron [65].

Neste anel de armazenamento, existem 64 laboratórios acoplados, sendo que cada um contém uma fonte de radiação synchrotron que foi desviada por um dipolo.

Cada laboratório possui uma sala de correção do feixe, onde se encontram as fendas, lentes magnéticas e o monocromador. Após a sala de correção, existe a sala de experimentos, onde se encontra o detector e por final a sala de controle e aquisição de dados. A figura 2.13 mostra um esquema de cada uma das salas.

O estudo das transformações de fase em função da temperatura de dessorção do hidrogênio in-situ nas ligas à base de Mg, foi realizado no laboratório ID11 no ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Neste laboratório é utilizado um feixe de raios-X proveniente da desaceleração dos elétrons ocorridos pelo desvio dos dipolos.

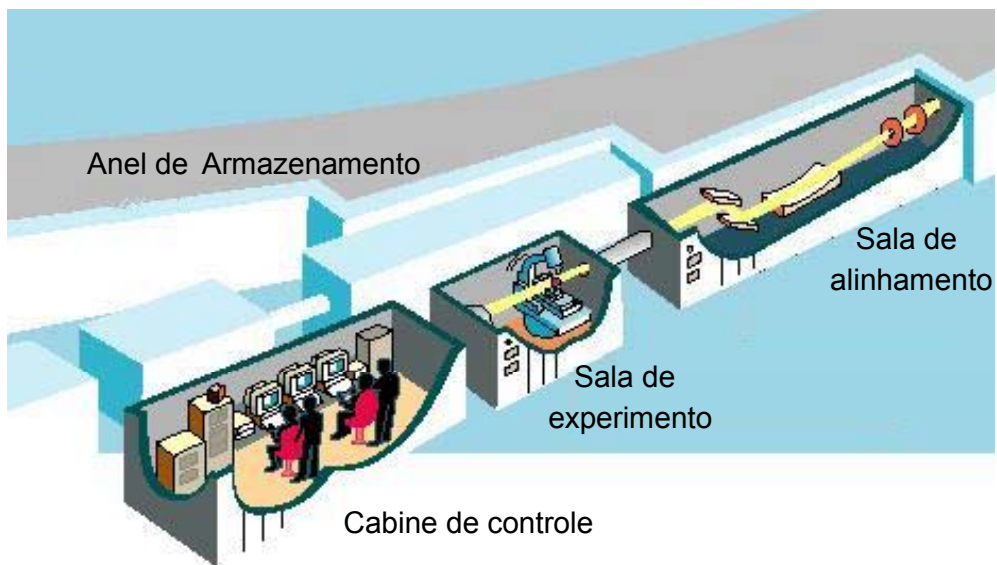


Figura 2.13 – Esquema das salas após o anel de armazenamento [65].

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

No presente trabalho foram desenvolvidos nanocompósitos armazenadores de hidrogênio à base de Mg. Foram investigadas as influências de catalisadores: Nb, Fe, Ni e MgF_2 , na dessorção do hidreto de Mg. Estes catalisadores foram microforjados na matriz de MgH_2 ou Mg utilizando moagem de alta energia sob atmosfera de argônio e de hidrogênio.

A microestrutura, transformações e estabilidade das fases dos compósitos obtidos foram caracterizadas por (difração de raios-X) DRX, (Microscopia eletrônica de varredura) MEV, (calorimetria diferencial de varredura) DSC e (termogravimetria) TG. Estas técnicas estão descritas nos itens a seguir.

3.1 Materiais

Os elementos FeF_3 , Nb, Ni e Fe puro na forma de pó, Mg na forma de cavaco e cristais de fluoreto de Mg, são de pureza 99,99%. Os materiais foram fornecidos pela Aldrich Chemical Company.

O hidreto MgH_2 , fornecido pela Aldrich Chemical Company, é em forma de pó com composição de 90% de MgH_2 e 10% de Mg (em massa).

No processamento foram usados gases argônio e hidrogênio de alta pureza (5.0 analítico), fornecidos pelas empresas AGA Ltda e White Martins Ltda.

3.2. Procedimento experimental

3.2.1. Nanocompósito $[Mg_{97}Ni_3]_{75}[FeF_3]_{25}$ (% em massa)

O nanocompósito $[Mg_{97}Ni_3]_{75}[FeF_3]_{25}$ (% em massa), foi processado por moagem de alta energia sob atmosfera de argônio utilizando moinho do tipo vibratório (*Fritsch pulverisette 0*). Este moinho trabalha com uma esfera de 50mm de diâmetro, 500g de massa, frequência de vibração utilizada foi de

50Hz e a razão massa da amostra e massa das bolas foi de 217:1. Todo o processamento do compósito foi realizado no laboratório “*Thermodynamique Physico-Chimie Metalurgique*” (LTPCM) – ENSEEG – INPG, França. A figura 3.1 mostra a imagem dos moinhos vibratórios utilizados neste trabalho.

Foi processada uma fita por meio da técnica *melt-spinning* com a composição $Mg_{97}Ni_3$ % at. A liga foi fundida por indução em um cadinho de quartzo sob atmosfera de argônio e com velocidade tangencial da roda de 2000rpm. A pressão de ejeção do fundido empregado foi de 450mbar e a distância do cadinho à roda era de 0,5mm.

O tempo de moagem divide-se em duas etapas:

- A fita $Mg_{97}Ni_3$ e o FeF_3 foram moídos separadamente por 72h.
- Os elementos foram colocados na cuba do moinho vibratório e a mistura foi moída por mais 48h, para haver uma boa homogeneidade na amostra finalizada. Esse método visou a obtenção de um compósito nanoestruturado.

Durante todo o procedimento experimental, para evitar a oxidação das amostras durante a manipulação e preparação das mesmas, foi utilizada uma “glover-Box”, como mostrado na figura 3.2.

O nanocompósito, $[Mg_{97}Ni_3]_{75}[FeF_3]_{25}$ (% em massa), foi hidrogenado em um aparato de Sieverts a uma pressão de hidrogênio de 10bar a uma temperatura de 300°C. Este ensaio foi realizado na Alemanha no instituto de pesquisa GKSS, auxiliado pelo pesquisador Dr. Thomas Klassen.

O estudo das transformações de fase em função da temperatura foi feito utilizando um feixe de raios-X e um forno o qual aquecia a amostra in-situ sob vácuo. Este ensaio foi realizado no laboratório ID11 no ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). O vácuo estava na ordem de 10^{-4} mbar. A taxa de aquecimento para o compósito foi de 10 °C/min até 250 °C e 2 °C/min no intervalo de 250 °C à 450 °C. O feixe de raios-X utilizado foi monocromático de alta energia, 42KeV e $\lambda = 0.297\text{Å}$, seguido da aquisição dos padrões de difração de raios-X em função do tempo de aquecimento in-situ do nanocompósito.

Análise termogravimétrica (TG) foi realizada com uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min sob vácuo de 10^{-4} mbar com o objetivo de

avaliar a estabilidade da fase hidreto obtida na moagem de alta energia e analisar a perda de massa do compósito referente a quantidade de hidrogênio desorvido. O equipamento termogravimétrico se encontra no laboratório “*Thermodynamique Phisico-Chimie Metalurgique*” (LTPCM) – ENSEEG – INPG, França.



Figura 3.1 – Moinhos vibratórios utilizados no LTPCM e suas cubas.



Figura 3.2 - Glover-Box utilizada no LTPCM, para a manipulação dos compósitos a base de Mg.

3.2.2 Nanocompósitos $[\text{MgH}_2]_{74}\text{Ni}_4\text{Fe}_{12}[\text{MgF}_2]_{10}$, $[\text{MgH}_2]_{90}[\text{MgF}_2]_{10}$ e $[\text{MgH}_2]_{80}[\text{MgF}_2]_{20}$ (%em massa).

Os nanocompósitos $[\text{MgH}_2]_{74}\text{Ni}_4\text{Fe}_{12}(\text{MgF}_2)_{10}$, $[\text{MgH}_2]_{90}[\text{MgF}_2]_{10}$ e $[\text{MgH}_2]_{80}[\text{MgF}_2]_{20}$ (%em massa) foram moídos sob atmosfera de argônio utilizando um moinho planetário (*Fritsch P7*), com uma velocidade de rotação de 600 rpm, instalado no Laboratório de Cerâmicas Eletrônicas do DEMa. O moinho é mostrado na figura 3.3.

Nas moagens, foram utilizados 6 bolas de aço inoxidável (6 com 10mm de diâmetro), com uma velocidade de rotação do moinho fixada em 600rpm e a razão entre massa de bolas e massa do material foi de 20:1.

O tempo de moagem divide-se em duas etapas:

- O hidreto MgH_2 , o MgF_2 e os elementos Fe e Ni foram moídos separadamente por 72h.
- Os elementos foram colocados na cuba do moinho vibratório e a mistura foi moída por mais 48h, para haver uma boa homogeneidade na amostra finalizada.



Figura 3.3 - Moinho planetário (P7), instalado no Laboratório de Cerâmicas Eletrônicas do DEMa.

3.2.3 Nanocompósito $MgH_2 + 5\%at.Nb$

O compósito nanoestruturado $MgH_2+5\%Nb$ (% atômica) foi moído sob atmosfera de argônio durante 20h, utilizando um moinho do tipo Spex 8000. Foi utilizada para a moagem uma cuba de aço endurecido e três bolas de 12,7mm de diâmetro. A razão entre massa das bolas e da amostra foi de 10:1. Esta amostra foi preparada pelo grupo do Dr. J. Huot da Hydro-Québec Research Institute - Canadá.

O estudo das transformações de fase em função da temperatura de dessorção do hidrogênio in-situ no compósito nanoestruturado $MgH_2+5\%Nb$, foi realizado no laboratório ID11 no ESRF (European Synchrotron Radiation Facility).

O feixe de raios-X utilizado foi corrigido utilizando-se um monocromador. A energia do feixe de raios-X foi de 42KeV com $\lambda = 0.297\text{\AA}$ sob Ar e sob vácuo 24KeV com $\lambda = 0.52\text{\AA}$, seguido da aquisição dos padrões de difração de raios-X em função do tempo de aquecimento in-situ do nanocompósito. A taxa de aquecimento para análise sob argônio foi de 10°C/min e para a análise sob vácuo foi de 5°C/min. A cada 3 segundos foi registrado um padrão de difração.

3.2.4 Compósito $Mg+5\%at.Nb$

O Nb em pó e cavacos de Mg, foram moídos sob atmosfera de H_2 utilizando-se moinho centrífugo (*Fritsch P6*), com uma velocidade de rotação de 600 rpm, instalado no Laboratório de Cerâmicas Eletrônicas do DEMa. O moinho é mostrado na figura 3.4.

Uma cuba de moagem com volume interno de 160cm^3 foi projetado para operar com atmosfera de argônio e hidrogênio, de acordo com o sistema mostrado na figura 3.5. A cuba foi fabricada em aço inoxidável ferrítico (AISI 450) cedido pela indústria Villares (aço VC 150). Após a fabricação, a cuba foi temperada em “ar soprado” e revenido tornando-se martensítico e ficando com dureza em torno de 500HB. Uma foto da cuba utilizada nos experimentos é mostrada na figura 3.6.



Figura 3.4 - O moinho centrífugo Fritsch P6 utilizado nos experimentos.

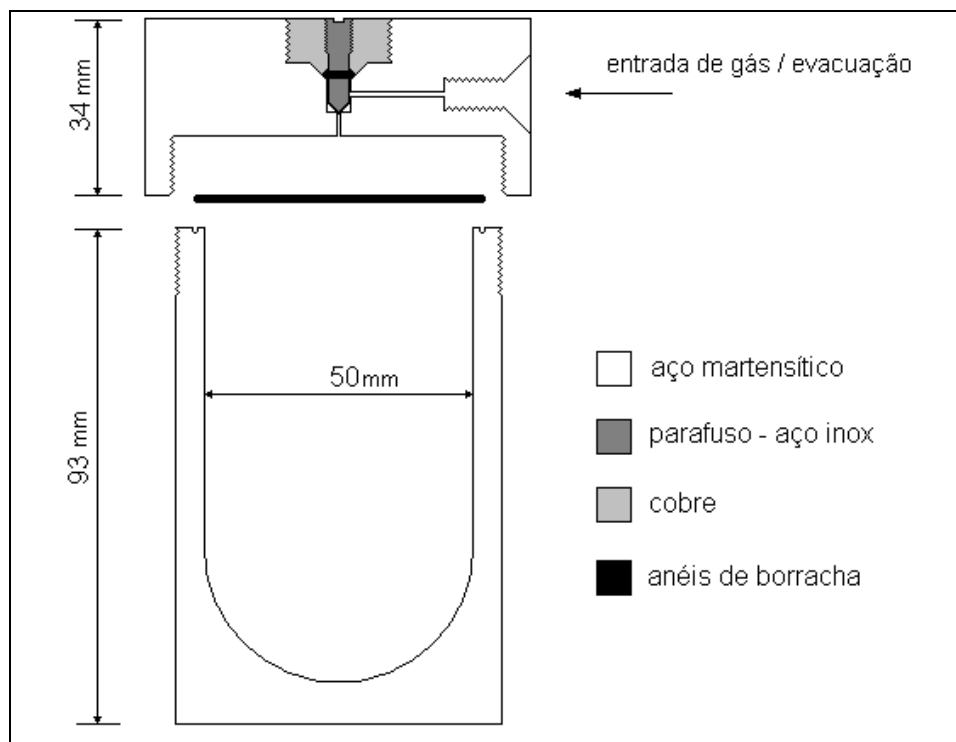


Figura 3.5 – Esquema da cuba de moagem do monho P6.



Figura 3.6 – Fotos da cuba utilizado no moinho P6.

O Nb puro foi moído sob 1MPa de hidrogênio por 3h, enquanto o Mg e o compósito Mg-5at.%Nb foram moídos sob 3MPa de H₂ por 25 e 48h. Em todos os experimentos foram utilizados 2g de material junto com 30 bolas de aço inoxidável (20 com 8mm e 10 com 10mm de diâmetro). Testes prévios indicaram que a moagem é mais efetiva utilizando-se grande quantidade de bolas com tamanho variado, pois assim a trajetória das bolas e do material torna-se caótica.

A velocidade de rotação do moinho foi fixada em 600rpm e o sentido de rotação mudava a cada 1,5min. A razão entre peso de bolas e peso do material foi de 40:1. A razão inicial de átomos de H₂/átomos de metal (H/M), foi de 4.4, 5.0 e 5.7 para o Mg, Mg-5at.%Nb e Nb, respectivamente.

O sistema para evacuação e introdução de argônio e hidrogênio é mostrado na figura 3.7. A evacuação foi realizada através de uma bomba mecânica sob vácuo na faixa de 10⁻² a 10⁻³mbar. O sistema foi projetado para operação em até 10MPa de H₂ e montado no Laboratório de Hidrogênio em Metais do DEMa.

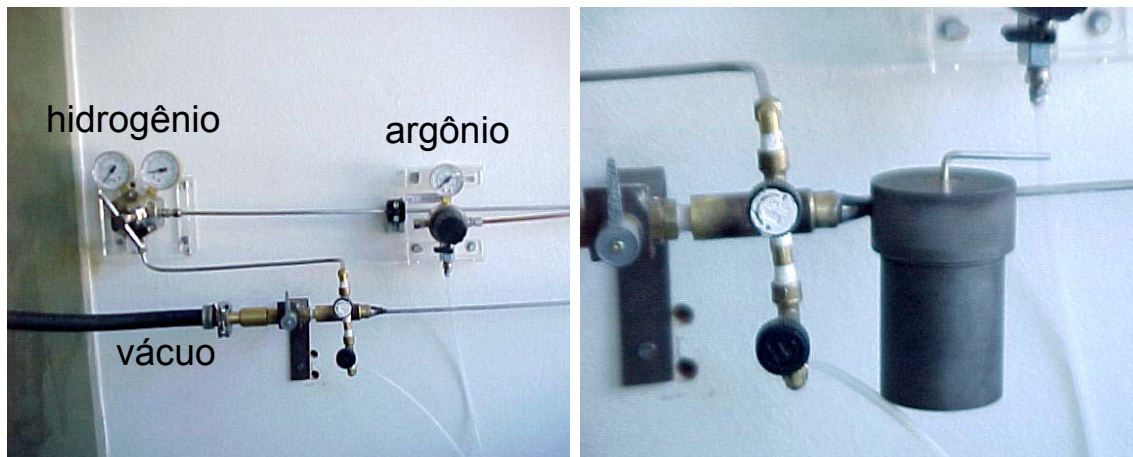


Figura 3.7 – Sistema de introdução de gases e evacuação da cuba de moagem.

Todos os procedimentos experimentais foram realizados nas dependências do Departamento de Engenharia de Materiais, DEMa, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

3.3 Equipamentos e Caracterização microestrutural.

3.3.1 – Caracterização das transformações de fase por difração de raio-X (DRX) durante o aquecimento in-situ no (ESRF)

A estrutura dos materiais obtidos após a moagem de alta energia foi caracterizada por difração de raios-X no European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). A alta intensidade de radiação e um equipamento de aquecimento (forno LINKAN modelo THMS 94 com temperatura máxima de 550°C) das amostras permitem o estudo das transformações de fase em função da temperatura de dessorção do hidrogênio in-situ nos compósitos estudados.

As amostras foram encapsuladas utilizando capilares de borossilicato de diâmetro de 90mm por 1,0mm de largura. Esses capilares foram preenchidos cerca de 25mm dentro da “glover-box” com os pós nanocristalinos a base de Mg e depois selados com cola *Torr Seal*. No momento de colocar a amostra dentro do forno, o capilar é quebrado e inserido apenas uma parte (35mm) no

forno. As amostras foram aquecidas sob vácuo ou argônio, para evitar a não oxidação das mesmas e avaliar a cinética nos dois meios.

A figura 3.8 mostra a foto do forno utilizado no ensaio enquanto o esquema da figura 3.9 mostra a seqüência da passagem do feixe de raios-X até a amostra, bem como as posições do forno em relação ao feixe e do detector. O detector de raios-X utilizado no ESRF foi OXFORD MPM1998, de alta resolução.

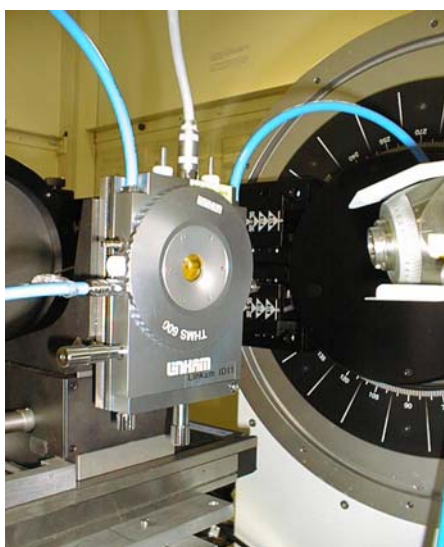


Figura 3.8 - Forno THMS 94 (LINKAN) utilizado no estudo das transformações de fase in-situ durante o aquecimento nos nanocompósitos ligas à base de Mg.

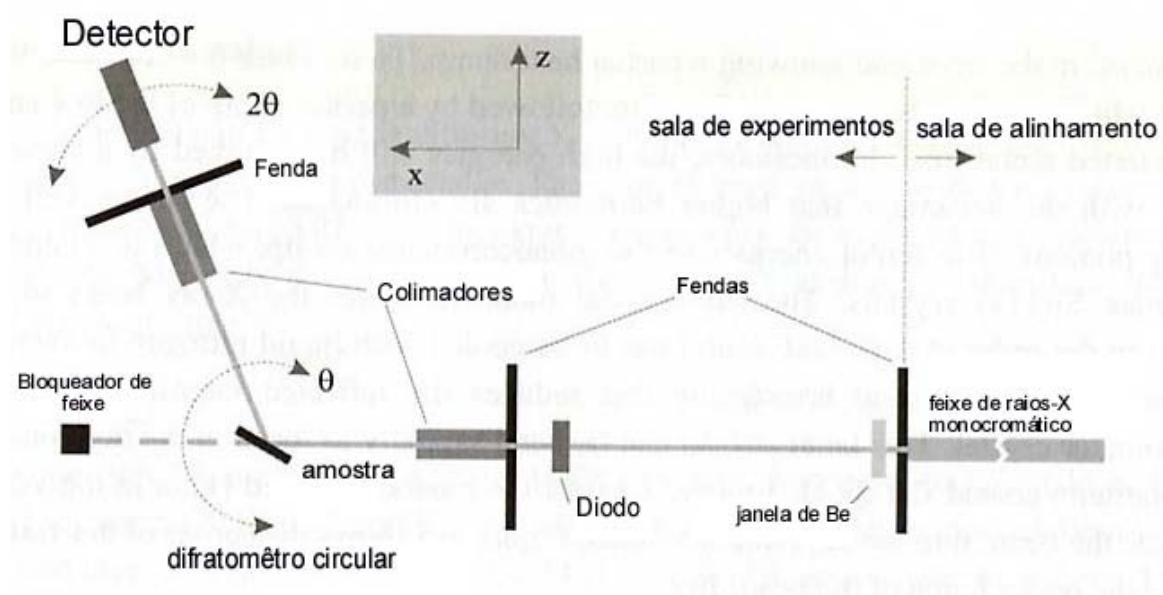


Figura 3.9 - Esquema do experimento difração de raios-X no ESRF.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análises de MEV foram realizadas para a caracterização morfológica dos pós obtidos após o processamento. Foi utilizado um microscópio Zeiss DSM 940A do Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE-DEMa-UFSCar. As amostras foram preparadas fixando-se uma pequena quantidade de pó sobre uma fita adesiva (dupla face) condutora de carbono, colocada em um porta-amostra de alumínio.

Os aspectos analisados foram a homogeneidade da mistura, o tamanho e a superfície das partículas. O MEV possui acoplada uma microsonda por dispersão de energia de raios-X (EDS) com um software de microanálise quantitativa Oxford Link Analytical ISIS, os quais foram usados para verificar a composição química do material.

Os nanocompósitos analisados por MEV foram: $[\text{Mg}_{97}\text{Ni}_3]_{75}[\text{FeF}_3]_{25}$, $[\text{MgH}_2]_{74}\text{Ni}_4\text{Fe}_{12}[\text{MgF}_2]_{10}$, $[\text{MgH}_2]_{90}[\text{MgF}_2]_{10}$ e $[\text{MgH}_2]_{80}[\text{MgF}_2]_{20}$ (%em massa).

3.3.3 Medidas de difração de raios-X (DRX)

Análises de difração de raios-X foram feitas para estudar a evolução estrutural do material, verificando-se as fases formadas na moagem, bem como o tamanho médio de cristalito. O equipamento utilizado foi um difratômetro Siemens D5005 com radiação $\text{Cu-K}\alpha$, pertencente ao LCE. O equipamento operou com tensão de 40kV e corrente de 40mA e, na maioria das análises, a contagem de raios-X foi realizada por 5 s a cada $2\theta = 0,02^\circ$.

A identificação das fases cristalinas foi feita usando-se as fichas do *Joint Committee on Powder Diffraction Standard* (JCPDS) do *International Centre for Diffraction Data*, versão 1999. Em alguns casos a identificação foi realizada por comparação de dados da literatura.

Todos os nanocompósitos, compostos e elementos puros utilizados neste trabalho foram analisados por difração de raios-X.

3.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A estrutura do material foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão, através de um microscópio Philips CM120, usado com tensão de 120kV, instalado no LCE. O objetivo foi observar as partículas do material em escala nanométrica, bem como investigar as fases presentes através de padrões de difração de elétrons em área selecionada (SAEDP).

As amostras de MET foram preparadas desaglomerando-se as partículas de pó em álcool, e depositando essa suspensão em uma grade de cobre com 3mm de diâmetro recoberta com filme de carbono. Em todos os nanocompósitos, compostos e elementos puros foram analisados por MET.

3.3.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O material como-processado foi aquecido em um calorímetro Netzsch DSC 404 do Lab. de Solidificação, com uma taxa de aquecimento constante de 10K/min sob fluxo de argônio. As amostras foram preparadas colocando-se entre 5 e 15mg de material em um cadinho de alumina.

O objetivo foi avaliar a estabilidade da estrutura obtida na moagem de alta energia. Na análise térmica foram estudadas as transformações de fase ocorridas no aquecimento, tais como a dissociação de hidretos e a cristalização de fases amorfas, sendo que a identificação das fases formadas durante o aquecimento foi realizada via DRX. Todos os nanocompósitos e hidretos foram analisados por DSC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Compósito MgH₂+5%Nb processado por moagem de alta energia sob atmosfera de argônio.

4.1.1 Análise do compósito sobre atmosfera de Ar

Por meio da seqüência de padrões de raios-X obtidos no ESRF durante o aquecimento *in situ* do nanocompósito MgH₂+5%at.Nb sob atmosfera de argônio, foi possível identificar as transformações de fases durante a dessorção do hidrogênio. A figura 4.1 mostra o padrão de difração como processado. A maioria dos picos são identificados como pertencentes as fases, tetragonal β -MgH₂ e ortorrômbica β -NbH_{0,89}, JCPDS 12-697 e 7-263, respectivamente. É observado uma forte intensidade do pico de NbH, mesmo apenas com 5%at. na matriz de MgH₂. Isto é devido ao fator de espalhamento e número atômico serem maiores que o da matriz.

Foi também possível observar dois picos principais da fase ortorrômbica metaestável γ -MgH₂ (JCPDS 35-1184). Esta fase é observada por outros autores [66 e 67], devido ao intenso trabalho mecânico que a moagem proporciona.

Além dos hidretos, foi observado o elemento Fe, o qual indica uma pequena contaminação durante a moagem. Esta contaminação é proveniente das bolas e da parede da cuba de moagem. Foi também possível constatar uma ligeira presença de MgO. Não foram detectados picos de Mg e Nb puros.

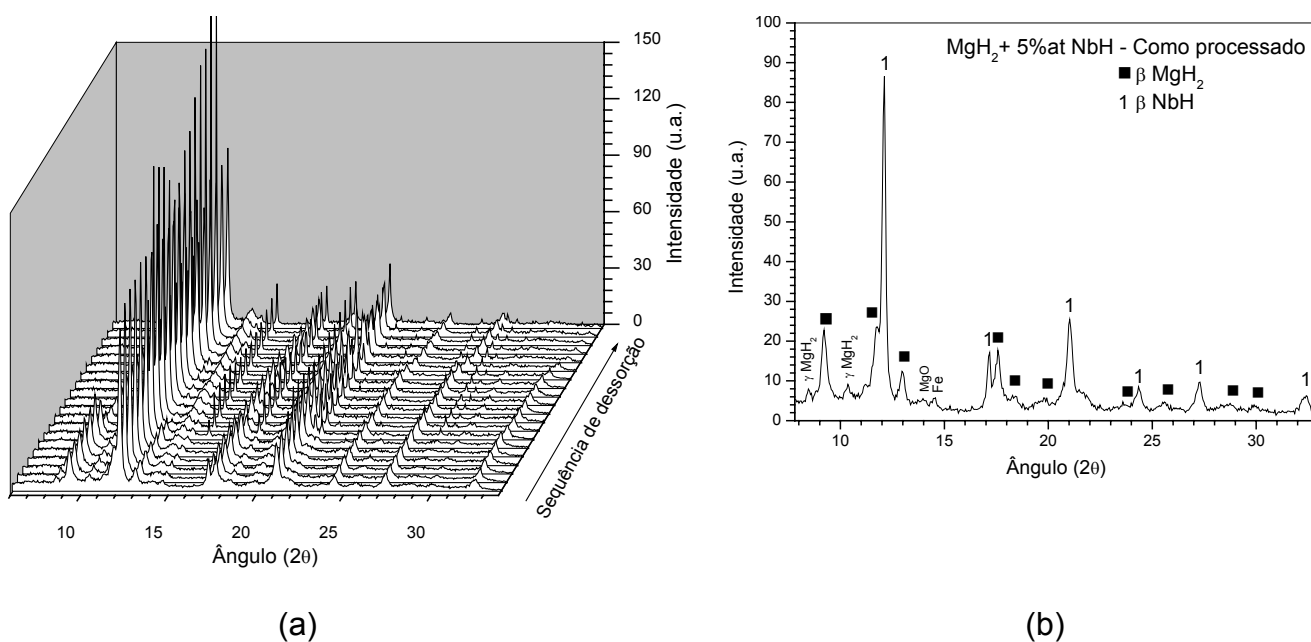


Figura 4.1: (a) Seqüência de padrões de difração do compósito MgH₂5%NbH durante a dessorção do hidrogênio em função da temperatura. (b) Padrão de difração de raios-X, a temperatura ambiente, do compósito nanoestruturado MgH₂+5%Nb.

As figuras 4.2 (a) e (b) correspondem à microestrutura do compósito MgH₂+5%Nb, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, em campo claro e campo escuro, respectivamente. A micrografia em campo escuro mostra que existe uma distribuição heterogênea de tamanhos de partículas que estão na faixa de 5 a 25nm.

A figura 4.3 (a) corresponde ao padrão de difração de área selecionada (SAEDP). Os anéis indicam uma mistura de três fases hidretos nanocristalinas, tetragonal β-MgH₂, ortorrômbica γ-MgH₂ e β-NbH_{0,89}; foi também observado óxido de Mg. Há uma certa dificuldade para indexar os planos difratados deste compósito devido a sobreposições de planos das fases difratadas. A figura 4.3(b) corresponde a uma representação esquemática, para uma melhor visualização, do padrão de difração com os correspondentes planos cristalográficos e fases difratadas.

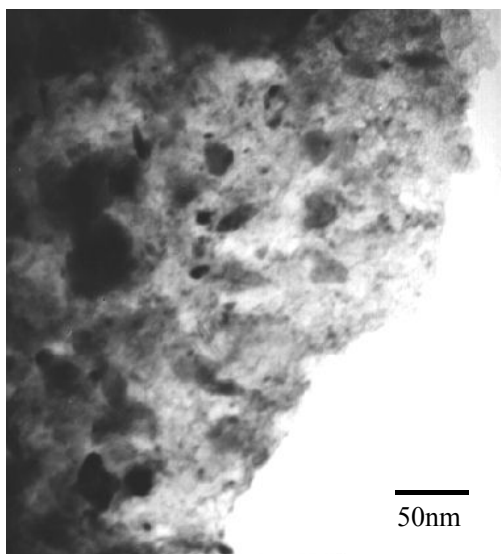


Fig. 4.2(a)

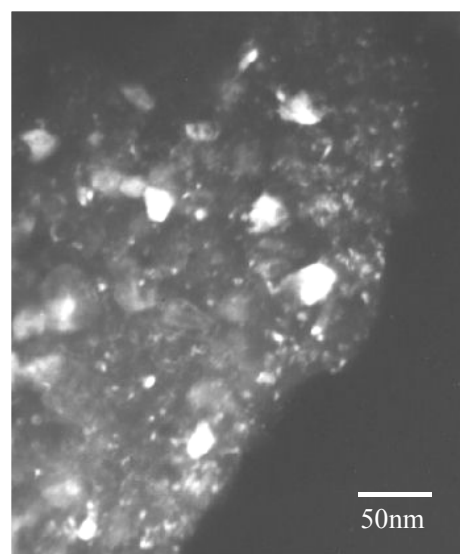


Fig. 4.2(b)

Figure 4.2 - Micrografias de MET do compósito nanoestruturado $\text{MgH}_2+5\%\text{Nb}$.

(a) Campo claro (b) e campo escuro, respectivamente.



Fig. 4.3(a)

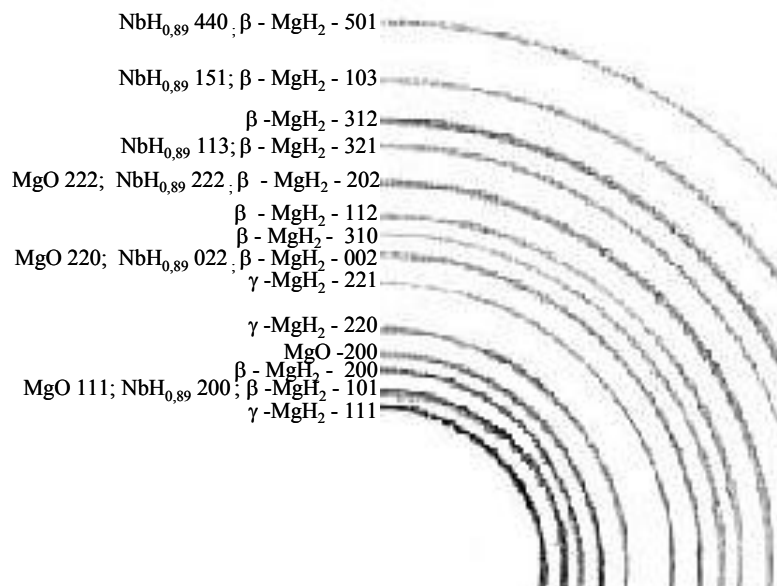
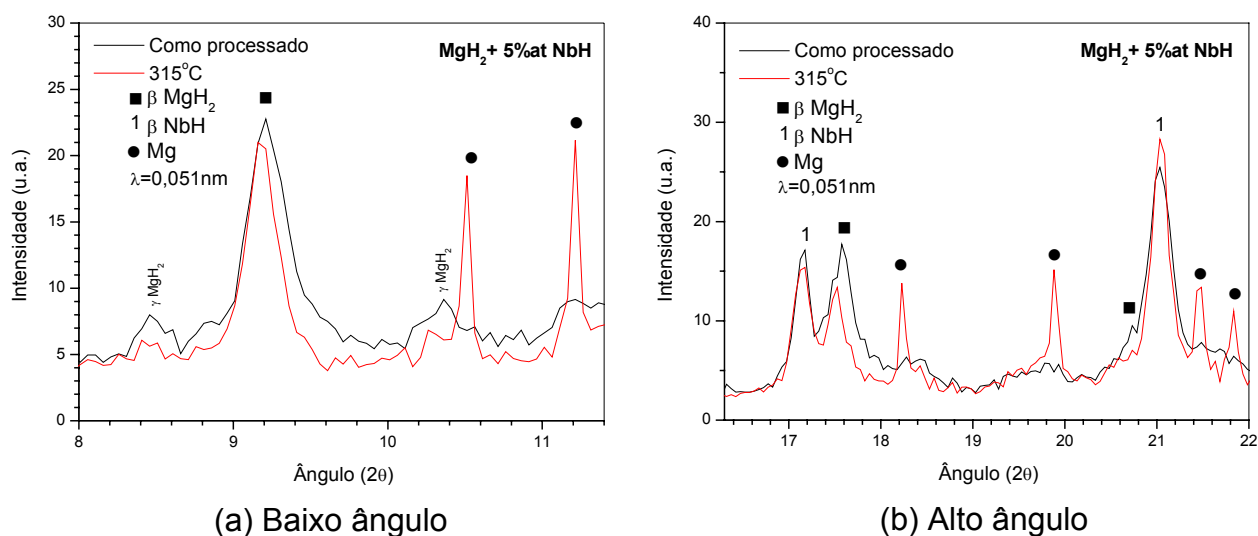


Fig. 4.3(b)

Figure 4.3 - (a) SAEDP do compósito $\text{MgH}_2+5\%\text{Nb}$. (b) representação esquemática do padrão de difração com os correspondentes planos das fases difratadas.

A partir da seqüência de padrões de raios-X, durante o aquecimento do compósito $\text{MgH}_2+5\%\text{Nb}$, foi possível identificar os estágios de decomposição dos hidretos metálicos. O primeiro estágio de decomposição dos hidretos ocorreu à temperatura abaixo de 315°C , com a decomposição da fase metaestável ortorrômbica $\gamma\text{-MgH}_2$ e início da decomposição da fase tetragonal $\beta\text{-MgH}_2$. Este resultado confirma a sugestão de Genari [67] que a decomposição da fase $\gamma\text{-MgH}_2$ engatilha a decomposição dos nanogrãos vizinhos da fase majoritária $\beta\text{-MgH}_2$.

As figuras 4.4(a) e (b) mostram faixas de baixo e alto ângulo do padrão de difração de raios-X do compósito como processado e a temperatura de 315°C . É também possível observar a diminuição de intensidade dos picos da fase metaestável $\gamma\text{-MgH}_2$ ($2\theta = 8,50$ e $10,37$) e da fase $\beta\text{-MgH}_2$ ($2\theta = 9,24$, $17,63$ e $20,74$). Embora uma avaliação quantitativa de Mg formada neste estágio não tenha sido realizada, a queda de intensidade dos picos da fases $\gamma\text{-MgH}_2$ e $\beta\text{-MgH}_2$ é suficiente para esclarecer o aparecimento dos picos de Mg.



Figuras 4.4(a) e (b). Padrões de difração de raios-X, como processado e a temperatura de 315°C , do compósito $\text{MgH}_2+5\%\text{Nb}$ mostrando o primeiro estágio de dessorção.

As figuras 4.5 (a) e (b) mostram os principais picos da fase ortorrômbica $\beta\text{-NbH}_{0,89}$ nas condições como processado e à temperatura de

315°C. Foi observado que após o início do primeiro estágio os picos da fase hidreto de Nb aumentaram a intensidade, indicando um pequeno aumento da fase $\text{NbH}_{0,89}$.

Segundo o diagrama de fase Nb-H [68], figura 4.6, é observado que a fase ortorrômbica $\beta\text{-NbH}_x$ que pode variar em concentração de $0,8 < x < 1,1\%$ em massa, inicia sua decomposição a temperatura de no máximo 146°C, após transforma-se em $\alpha' \rightarrow \alpha$ e depois em Nb puro, todos com estrutura cúbica. O aparecimento da solução sólida de Nb(H) durante o estágio final da reação de dessorção não é inesperado. O diagrama de fase Nb-H, indica que a $T > 88^\circ\text{C}$, $\beta\text{-NbH}_{0,89}$ inicia a decomposição e gera progressivamente concentração de solução sólida $\alpha'\text{-Nb(H)}$ ou $\alpha\text{-Nb(H)}$. Por esta razão, o mecanismo de dessorção da fase $\beta\text{-NbH}$, no compósito $\text{MgH}_2 + 5\%\text{Nb}$ é de grande interesse. Uma questão fundamental é como as nanopartículas de $\beta\text{-NbH}$ são estabilizadas a temperaturas acima de 300°C.

Nos padrões de difração da figura 4.5, observa-se que a fase $\beta\text{-NbH}_{0,89}$ não se decompõe a temperatura de 315°C e, além disso, há uma variação na sua intensidade, indicando que o hidrogênio que saiu do MgH_2 ocupou sítios intersticiais remanescentes do Nb o que levaria a um acréscimo no parâmetro de rede. Por outro lado não foi possível observar um desvio dos picos para a esquerda o que indicaria um aumento no parâmetro de rede. Portanto, é muito provável que, durante a moagem nem todo o Nb se transformou na fase $\beta\text{-NbH}_{0,89}$ mas sim uma formação de hidreto com uma estequiometria menor ($\alpha'\text{-NbH}_x$ ou $\beta\text{-NbH}_{x>0,89}$) e de quantidade inferior ao limite de detecção do difratômetro, o que poderia justificar a alteração da intensidade dos picos.

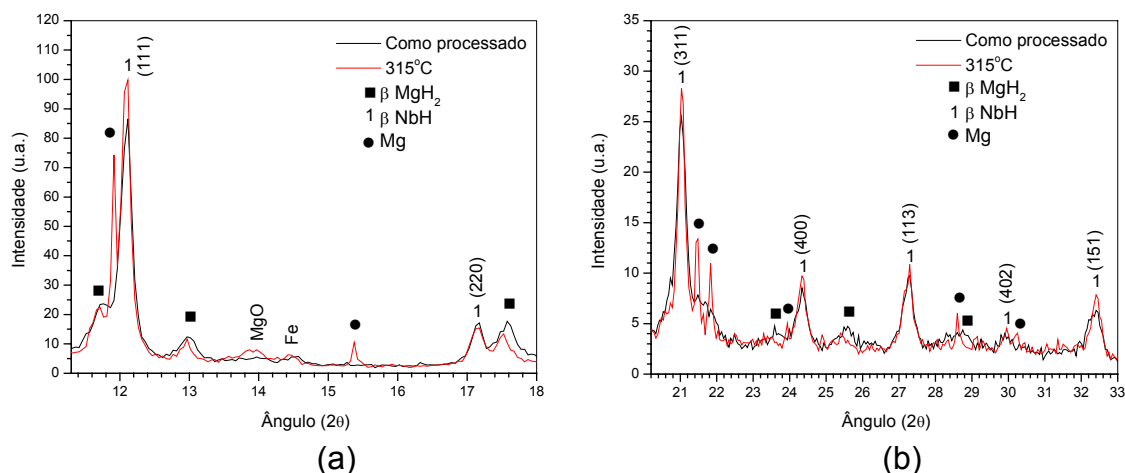


Figura 4.5(a) e (b). Padrões de difração de raios-X a temperatura ambiente e a 315°C do compósito MgH₂+5%Nb mostrando o aumento de intensidade dos picos de NbH.

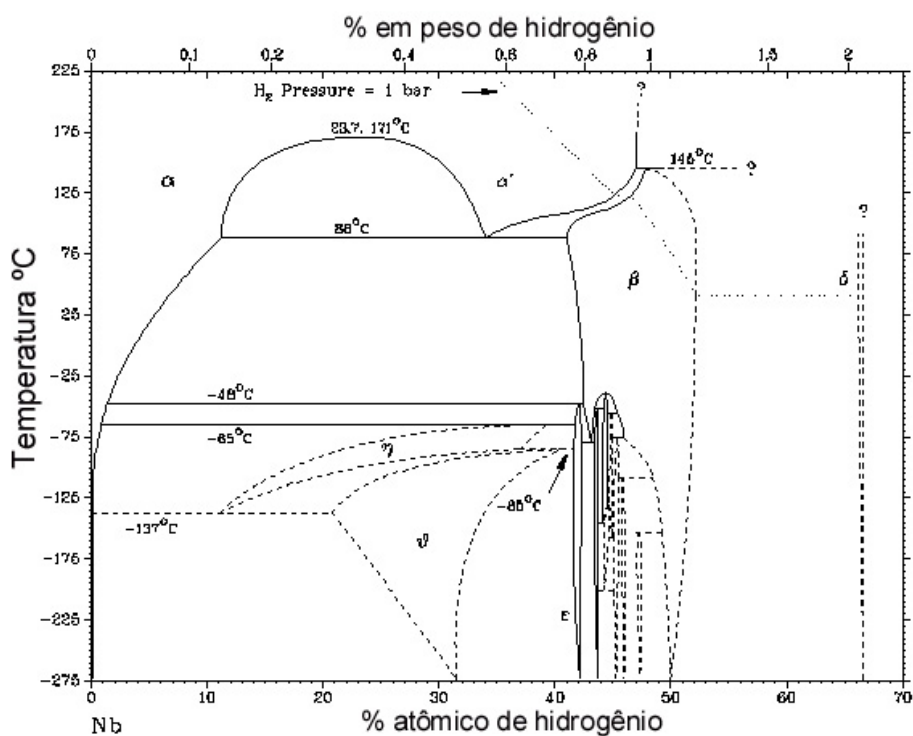


Figura 4.6. Diagrama de fase Nb-H [68].

A figura 4.7 mostra a seqüência de padrões de difração raios-X indicando o início da decomposição do NbH_{0,89}. Como foi discutido anteriormente, no início do primeiro estágio, os picos de DRX referentes ao hidreto de nióbio aumenta sua intensidade. Já à temperatura de 325°C (curva em verde) inicia um pequeno desvio para a direita, o que indica uma diminuição

do parâmetro de rede e conseqüentemente inicia o segundo estágio com a decomposição do hidreto de Nb.

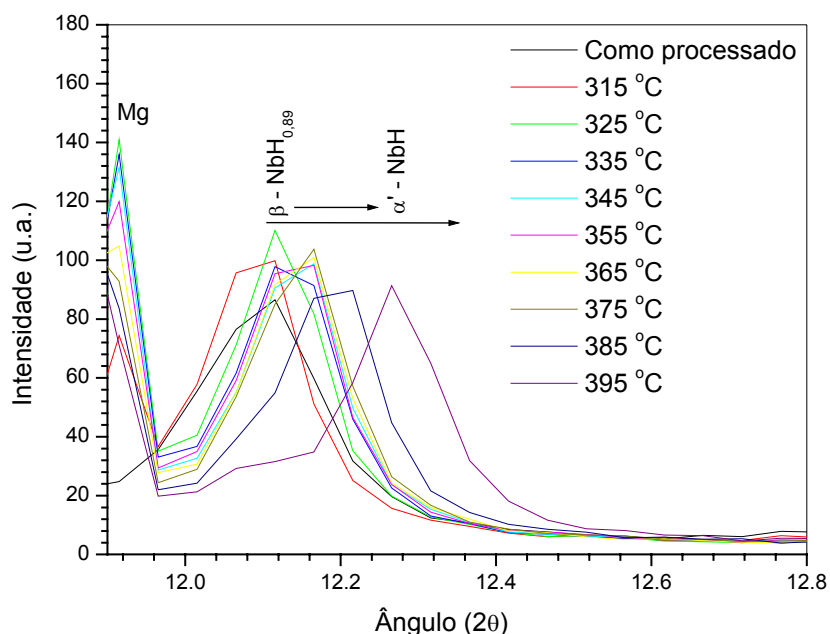
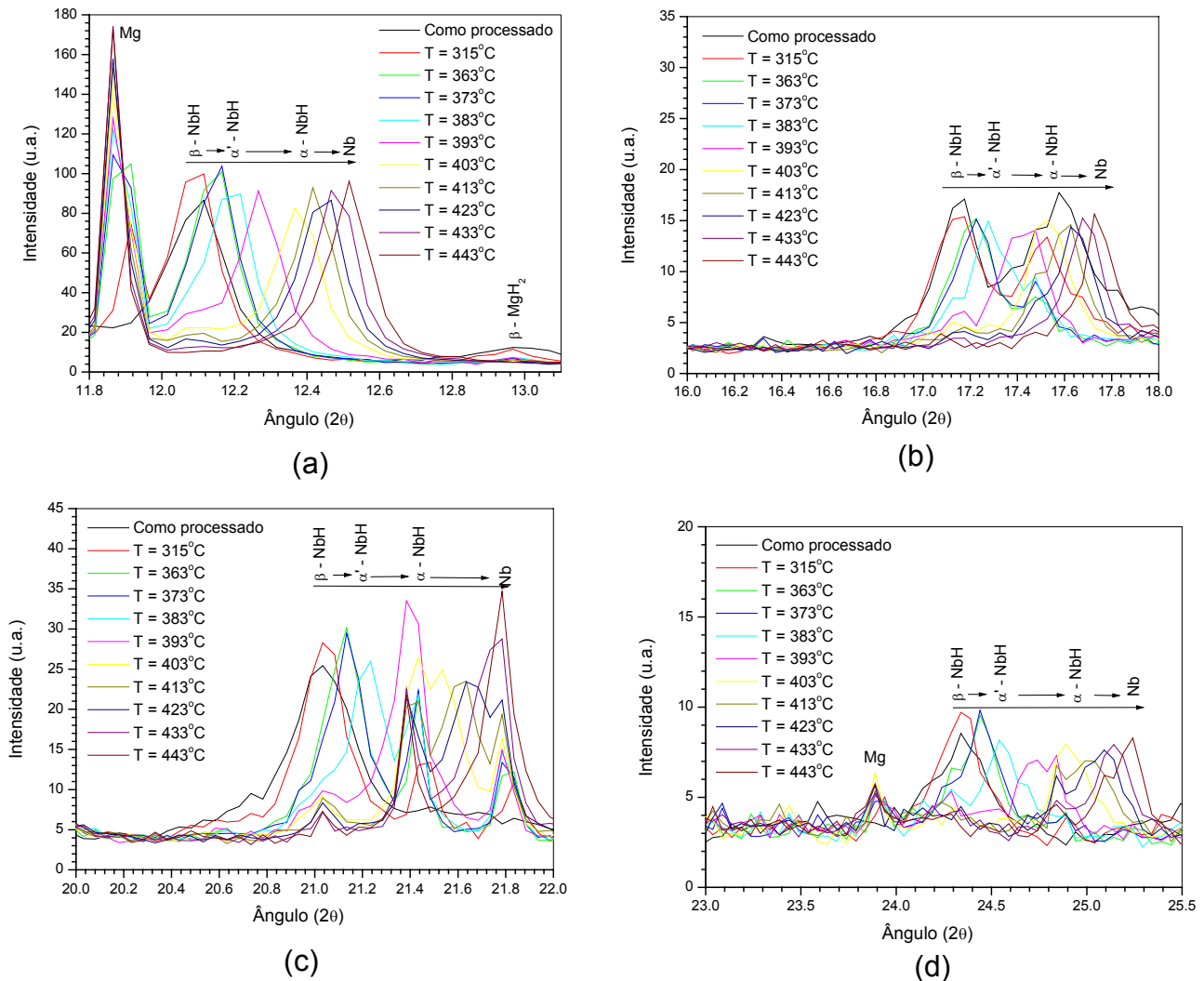


Figura 4.7 Padrões de difração de raios-X do compósito $\text{MgH}_2+5\%\text{Nb}$ mostrando o início da decomposição $\text{NbH}_{0.89}$.

As figuras 4.8(a, b, c e d) mostram uma seqüência de padrões difração de Raios-X, como processado, e no intervalo de temperatura entre 315 e 443°C, sendo que neste intervalo há um padrão a cada 10°C. Nas figuras 4.8(a-d) existe uma representação esquemática com uma seta para a direita indicando as posições e seqüências de transformações de fase, da decomposição do $\text{NbH}_{0.89}$ até o Nb. Foram detectadas seis diferentes posições de 2θ desta seqüência de transformações, dos quais, 4 picos principais estão sendo representados na figura 4.8(a-d). Foram desconsideradas duas posições de 2θ de alto ângulo em virtude das mesmas terem comportamento semelhante do que os representados. É possível observar que a decomposição total do hidreto de Nb ocorre entre 325 à 443°C o que resulta em um intervalo de 118°C do início ao final da decomposição. Segundo os dados de cinética na literatura o coeficiente de difusão do H no Nb é alto, no intervalo de 315 e 440° está entre $3,5 \cdot 10^{-4}$ e $8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ [13]. A partir dos dados de coeficiente de difusão, o

intervalo de temperatura para a decomposição da fase hidreto de Nb é muito elevado, levando a uma contradição.



Figuras 4.8 (a, b, c, d) – Padrões de difração em intervalos onde se encontra os picos do NbH e evidencia a seqüência de transformação da fase hidreto β -NbH para Nb.

Uma possível explicação, para o início da dessorção do compósito, consiste na intensidade dos picos emergentes de Mg com respeito ao desaparecimento dos nanogrãos da fase γ -MgH₂. O engatilhamento da decomposição da fase β -MgH₂ pela decomposição das nanoparticulas minoritárias de γ -MgH₂ este efeito foi atribuído as tensões internas associados com a contração de volume [66]. Por exemplo, uma nanoparticula de γ -MgH₂

contraí mais de 20% na dessorção; isso pode gerar fortes tensões pelas transformações geradas e podem ser rapidamente relaxadas pelos átomos de hidrogênio que estão próximos, se movendo para dentro destas zonas (nanopartículas da fase γ -MgH₂) e assim promovendo a dessorção dos nanogrãos vizinhos.

Se considerarmos que o tamanho de cristalito em que se encontra o NbH e o Nb está entre 8 e 15nm, aproximadamente 30% dos átomos das nanopartículas estão nas interfaces e se a primeira camada sobre a interface é incluída, esta fração de átomos torna-se aproximadamente 50% do seu volume total. Por motivo desta discussão, considere uma interface Nb/Mg.

A energia interfacial σ , negligenciando o efeito de curvatura, consiste de uma componente química e uma estrutural, como na camada zero no modelo de Becker [69]:

$$\sigma = \sigma^{\text{estr}} + \sigma^{\text{quím}} \cong (x_{\text{Nb}} \cdot \sigma_{\text{Nb}}^{\text{estr}} + x_{\text{Mg}} \cdot \sigma_{\text{Mg}}^{\text{estr}}) + m\Omega/A_m \quad (4.1)$$

Onde x_{Nb} e x_{Mg} são as componentes da fração atômica por área na interface, m é o fator geométrico da ordem de 0,25, $\Omega = \Delta H_{\text{mix}}/x_{\text{nb}} \cdot x_{\text{Mg}}$ é a variação de entalpia de mistura como no modelo de solução regular para a entalpia de mistura (ΔH_{mix}) e A_m = área interfacial molar.

A componente estrutural σ^{estr} é essencialmente devida à desordem topológica e o déficit de densidade de átomos na interface sendo positivo enquanto a componente $\sigma^{\text{quím}}$ sendo negativo para elemento miscíveis e positivo quando os elementos são imiscíveis.

O Mg e Nb são imiscíveis, onde ocorrem interações repulsivas, ($\Delta H_{\text{mix}} > 0$ e $\sigma^{\text{quím}} \cong m\Omega/A_m > 0$) e estas contribuem significativamente para o aumento da energia interfacial σ na interface Nb/Mg. Por outro lado as interações atômicas Mg-H e Nb-H são ambas atrativas com $\Delta H_{\text{mix}} < 0$, que é a força motriz, “driving force”, para a reação de hidretação. Devido a isso, o hidrogênio é atraído para as interfaces Mg/Nb, reduzindo a componente positiva $\sigma^{\text{quím}}$ e a energia interfacial σ .

Portanto, essas nanointerfaces NbH/MgH₂ e Nb/MgH₂ podem agir como caminhos de alta difusão ou curto circuitos difusionais. A combinação da atração termodinâmica do hidrogênio por essas interfaces com a questão cinética (caminhos de alta difusividade ou curto circuitos difusionais) justificam a aceleração da cinética de dessorção.

Para uma maior compreensão dos estágios de decomposição do nanocompósito MgH₂+5%Nb é necessário entender o mecanismo de dessorção do hidrogênio. Infelizmente na literatura é muito escassa a descrição de mecanismos, e principalmente quando diz respeito a um compósito nanoestruturado como no caso do presente trabalho. A comunidade científica, na área de hidretos metálicos, está mais preocupado com o interesse tecnológico, em novos compósitos, caracterização das propriedades físicas, cinéticas e microestrutural.

A facilidade da utilização do ESRF possibilitou um estudo mais detalhado dos estágios de transformação do compósito MgH₂ – 5%Nb onde grupos de pesquisa utilizaram-na e chegaram em conclusões que auxiliaram o presente trabalho. Pelletier et al. [66] investigaram a dessorção do hidrogênio do nanocomposito MgH₂ – 5%Nb processado por moagem de alta energia, utilizou a seqüência de padrões de raios-X obtidos no Sincrotron durante o aquecimento *in situ* do nanocompósito sobre vácuo e foi possível identificar as transformações de fase durante a dessorção do hidrogênio. Os autores observaram que a fase ortorrômbica NbH se decompõe formando uma fase metaestável ϵ -NbH_x durante a dessorção e esta fase não se decompõe até que se termine a decomposição do MgH₂. Pelletier atribuiu este comportamento ao fluxo de hidrogênio através da fase NbH_x e sugeriu que esta fase age como um caminho de alta difusividade para a hidrogenação/desidrogenação do Mg.

Pelas evidencias experimentais observadas neste presente trabalho e a análise de energia interfacial, foi proposto um provável mecanismo de dessorção do compósito, o qual é descrito a seguir:

- O primeiro estágio se inicia com a decomposição da fase metaestável ortorrômbica γ -MgH₂ contraindo e provocando fortes tensões no sistema. Estas tensões somadas à tensões interfaciais, podem ser rapidamente relaxadas

pelos átomos de hidrogênio que estão próximos, se movendo para dentro destas interfaces promovendo a dessorção dos nanogrãos vizinhos (nanopartículas da fase β -MgH₂). Ao mesmo tempo as nanopartículas da fase hidreto de Nb, que tem uma alta afinidade com o hidrogênio e estão aderidas na superfície das nanopartículas majoritárias da fase β -MgH₂ impedindo a propagação total de óxido na superfície da nanopartícula, funcionam como catalisadores. Estes catalisadores na verdade proporcionam caminhos de alta difusão livre de barreiras superficiais (óxido de Mg) e assim, proporciona a saída do hidrogênio durante a decomposição do hidreto de Mg.

- Logo após o início do primeiro estágio é observado que a fase β -NbH permanece a temperatura de 315°C e até altera sua intensidade, indicando que o hidrogênio que saiu da fase tetragonal MgH₂ ocupou alguns sítios remanescentes do Nb. Esta variação de intensidade indica que o H₂ que saiu dos hidretos de Mg, necessariamente passa pela interface do Nb/Mg (caminho de alta difusividade) causando uma pressão parcial de hidrogênio local e assim, favorecendo a difusão do H₂ para dentro da rede do Nb.

- Depois de passado o pico de pressão parcial de H₂, o NbH inicia sua decomposição mas com extrema lentidão. Esta lentidão pode ser explicada devido ao H que sai do hidreto de Mg e necessariamente passa pela interface do Nb, alimentando os sítios intersticiais o qual retarda a decomposição do NbH, até a completa dessorção da fase β -MgH₂.

A figura 4.9 mostra um modelo dos estágios de dessorção do composto MgH₂+5%Nb(%at). No primeiro estágio, as nanopartículas de γ -MgH₂ se decompõem, contraindo 20% de seu volume (parte cinza claro circundada por uma linha tracejada indicado pelas setas). Essa contração causa fortes tensões na vizinhança que, somadas com a energia interfacial do sistema imiscível, desestabiliza as nanopartículas vizinhas, iniciando a decomposição das nanopartículas majoritárias β -MgH₂. Por sua vez, o hidrogênio dessorvido das partículas de β -MgH₂ utilizam as interfaces de NbH/MgH₂ e Nb/MgH₂, como caminhos de alta difusividade (setas em preto indicando o íon de hidrogênio migrando para as interfaces) e logo em seguida difundindo para fora do nanocompósito.

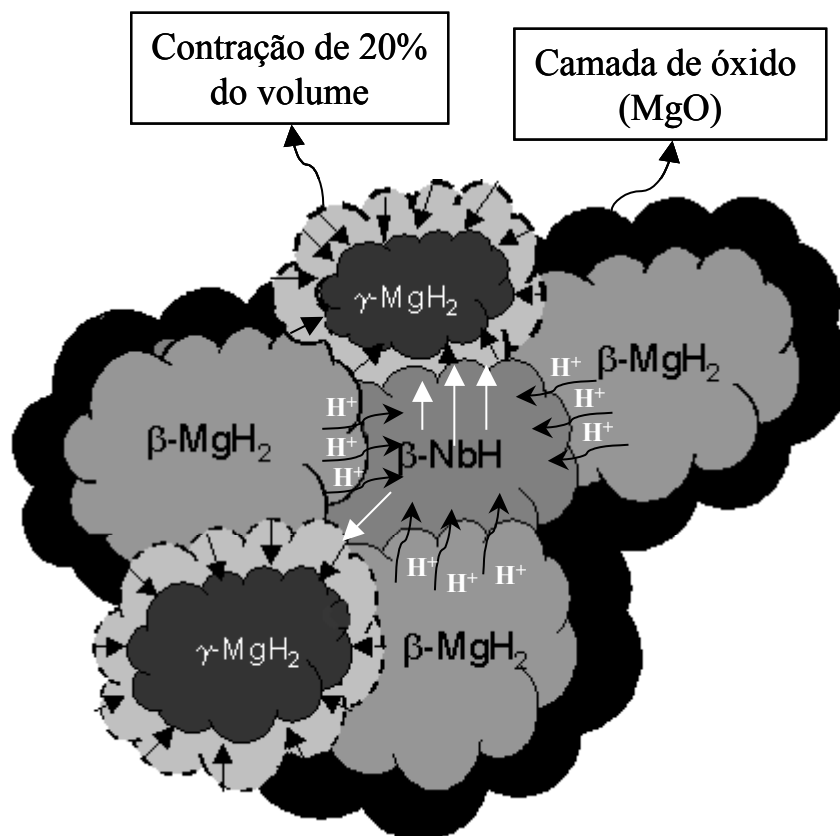


Figura 4.9 - Representação esquemática do mecanismo de dessorção do hidrogênio no composto $\text{MgH}_2+5\%\text{Nb}(\%at)$.

A figura 4.10 mostra a curva de DSC do composto $\text{MgH}_2+5\%at.Nb$. Pode-se observar três picos endotérmicos, correspondentes a dessorção do hidrogênio do hidreto de Mg formado durante a moagem. As temperaturas de início da reação dessas decomposições corresponderam a 285°C, 380°C e 410°C. Comparando esse resultado com os obtidos no Sincrotron, (padrões de raios-X durante o aquecimento sob Ar) é possível dizer que o primeiro pico corresponde ao primeiro estágio (decomposição da fase metaestável ortorrômbica $\gamma\text{-MgH}_2$ e início da decomposição fase tetragonal $\beta\text{-MgH}_2$) e o segundo estágio corresponde aos dois últimos picos, ou seja, a transformação do $\text{NbH}_{0,89}$ em Nb e parte remanescente da fase tetragonal $\beta\text{-MgH}_2$.

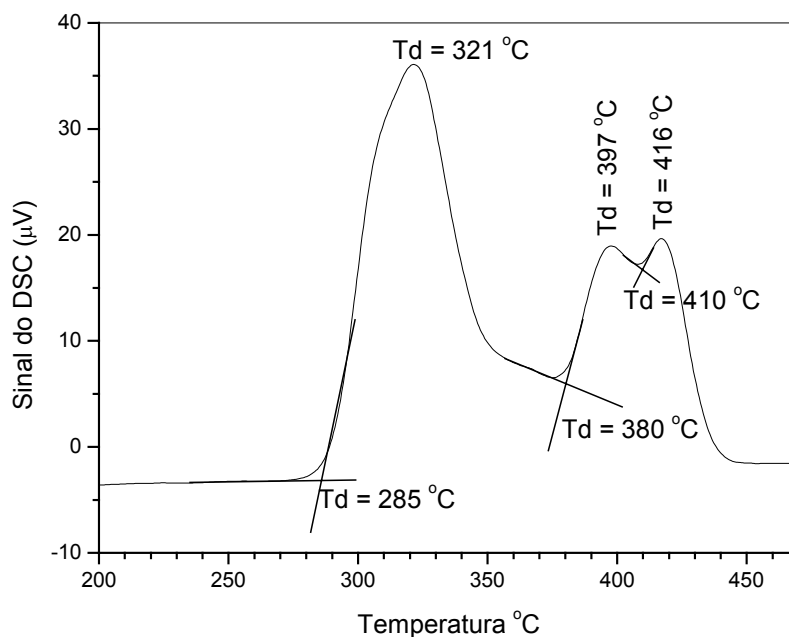


Figura 4.10: Curva de DSC do nanocompósito $\text{MgH}_2+5\%\text{Nb}$.

4.1.2 Análise do nanocompósito $\text{MgH}_2+5\%\text{Nb}$ sob vácuo

Após ter realizado um estudo dos padrões de difração obtidos do aquecimento sob atmosfera de Ar do nanocompósito $\text{MgH}_2+5\%\text{at.Nb}$, o mesmo ensaio, foi conduzido sob vácuo. Neste caso, esperava-se que o mecanismo de dessorção discutido no item 4.1.1 acontecesse com uma maior rapidez devido a uma menor pressão parcial envolvida no sistema de dessorção. Este resultado será discutido a seguir.

As figuras 4.11(a e b) mostram faixas de baixo e alto ângulo do padrão de difração de raios-X do compósito como processado e na temperatura de 280 $^{\circ}\text{C}$. A figura 4.11(b) mostra o surgimento de um pico MgO ($2\theta = 8,01^{\circ}$) durante o aquecimento.

A figura 4.11(a) mostra primeiramente a dessorção da fase metaestável $\gamma\text{-MgH}_2$ (picos em $2\theta = 4,89$ e $5,98^{\circ}$) com as posições correspondentes à ficha cristalográfica JCPDS 35-1184 (linha tracejadas) quase desaparecem por completo e dando origem aos picos de Mg ($2\theta = 6,03$ e $6,44^{\circ}$). Foi observado que os picos formados de Mg apresentam um leve deslocamento para a esquerda. Pela lei de Bragg, esse pequeno deslocamento

a esquerda dos picos de Mg indica que houve um aumento no parâmetro de rede. A provável causa do aumento do parâmetro de rede é a presença H_2 em solução sólida.

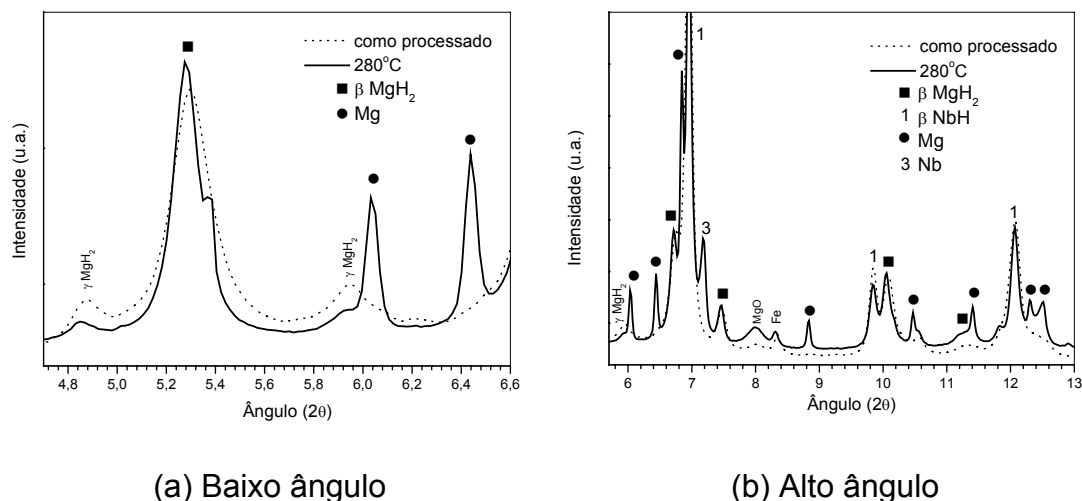


Figura 4.11 - Padrões de difração de raios-X, como processado e a temperatura 280°C do compósito $MgH_2+5\%Nb$.

A figura 4.12 mostra a decomposição da γ - MgH_2 também leva a decomposição de parte das nanopartículas da fase β - NbH . Esta decomposição é vista no pico emergente de Nb, JCPDS 35-0789, localizada na posição $2\theta = 7,22^\circ$ (pico principal do Nb).

Portanto, o primeiro estágio de dessorção neste compósito corresponde a decomposição da fase metaestável γ - MgH_2 e início da decomposição das fases β - MgH_2 e $NbH_{0,89}$. No caso do compósito analisado sob atmosfera de Ar (item 4.1.1), foi observado que o primeiro estágio iniciou apenas com as fases γ - MgH_2 e β - MgH_2 a 315°C. Isto significa que, sob vácuo, a pressão parcial de hidrogênio é muito baixa, melhorando a cinética de dessorção do compósito.

Genari et. al. [67] processou hidreto de magnésio por moagem reativa e relatou a formação das fases tetragonal β - MgH_2 e ortorrômbica γ - MgH_2 . Por meio de análise de DSC sob fluxo de argônio, observou que a temperatura de decomposição da fase γ - MgH_2 iniciou-se a 300°C. Zaluska et al. [11] observou que, se o hidrogênio que difunde para fora da amostra não for rapidamente

evacuado durante a dessorção, cria-se uma pressão parcial de hidrogênio na câmara, retardando a decomposição posterior de hidreto.

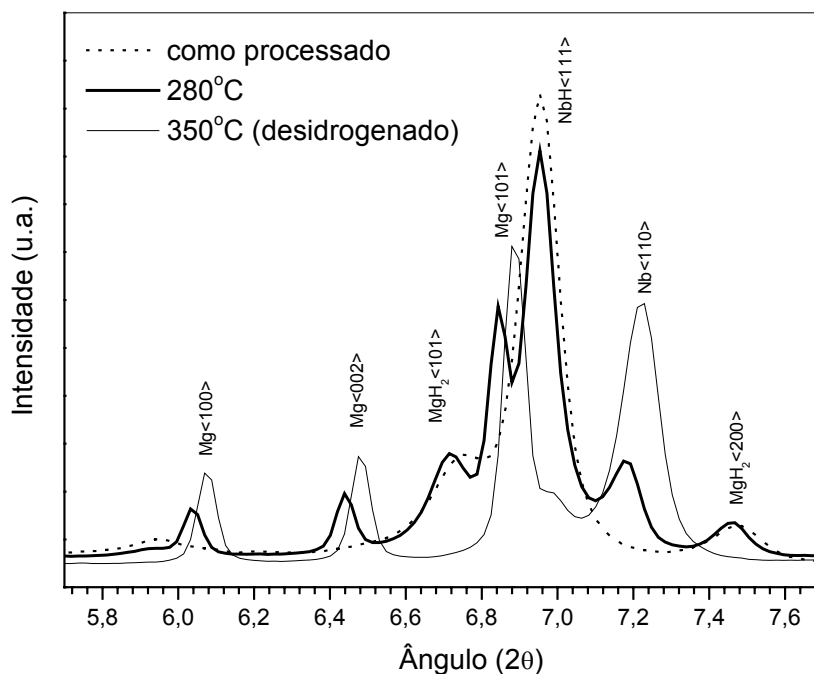


Figura 4.12 – Padrões de difração de raios-X do nanocompósito MgH₂ +5%at.Nb: Como processado, a 280°C e a 350°C.

Por meio da equação de Scherrer, foi determinado o tamanho médio de cristalitos utilizando-se os picos não convoluídos. A contribuição de tensões residuais no alargamento dos picos foi desprezada. O tamanho médio de cristalitos aproximado é listado na tabela I. Uma comparação com o tamanho de grão das fases hidretos observadas nas micrografias de MET (figura 4.2), mostra que estes valores estão compatíveis.

Table 4.1: Tamanho médio de cristalitos das fases constituintes obtidas por análise de Scherrer usando um único pico

Fase	Temperatura, °C	Tamanho médio de cristalitos
β -MgH ₂ (tetragonal)	(como processado)	8.5 nm
γ -MgH ₂ (orthorhombic)	(como processado)	9.9 nm
NbH (orthorhombic)	(como processado)	12.6 nm
Mg	280	25.2 nm
Nb	350	13.1 nm
Mg	350	26.4 nm

Foi observado que o tamanho médio de cristalitos do NbH e as partículas de Nb transformado durante a dessorção do hidreto é aproximadamente o mesmo. Na faixa de temperatura desse experimento, era esperado um crescimento de grão dessas fases.

Contudo, o tamanho de grão aproximado de Mg emergente do primeiro estágio de dessorção à temperatura de 280°C é 25nm, sendo diferente o diâmetro dos nanogrãos da fase minoritária γ -MgH₂ ou dos nanogrãos das fases β -MgH₂ (tetragonal) ou NbH (ortorrômbica).

O estágio final da dessorção é acompanhado pelo aparecimento de picos adicionais de uma fase hidreto semelhante ao que Pelletier e et. al. reportaram [66]. Esses autores relataram o aparecimento da fase metaestável NbH_{0.60} similar a fase ϵ no nanocompósito MgH₂+5%NbH em torno de 300°C. Essa fase permanece estável até a decomposição completa do hidreto de magnésio. Neste trabalho, essa fase foi também detectada no estágio final de dessorção, mas ocorrendo próximos a 320°C.

As figuras 4.13(a-d) mostram padrões de difração a temperatura ambiente, a 320° e a 350°C (desidrogenado). Foram detectados seis diferentes picos desta fase NbH_x, sendo que estes são melhor visualizados no padrão de difração à 320°C, onde as posições de 2θ são indicadas por flechas. Esses picos são listados na tabela 2, junto com as intensidades relativas aproximadas

e comparadas com as posições calculadas da fase bcc NbH – α' . As posições da fase Nb(H) – ccc - α' tem uma melhor aproximação com a fase experimental encontrada.

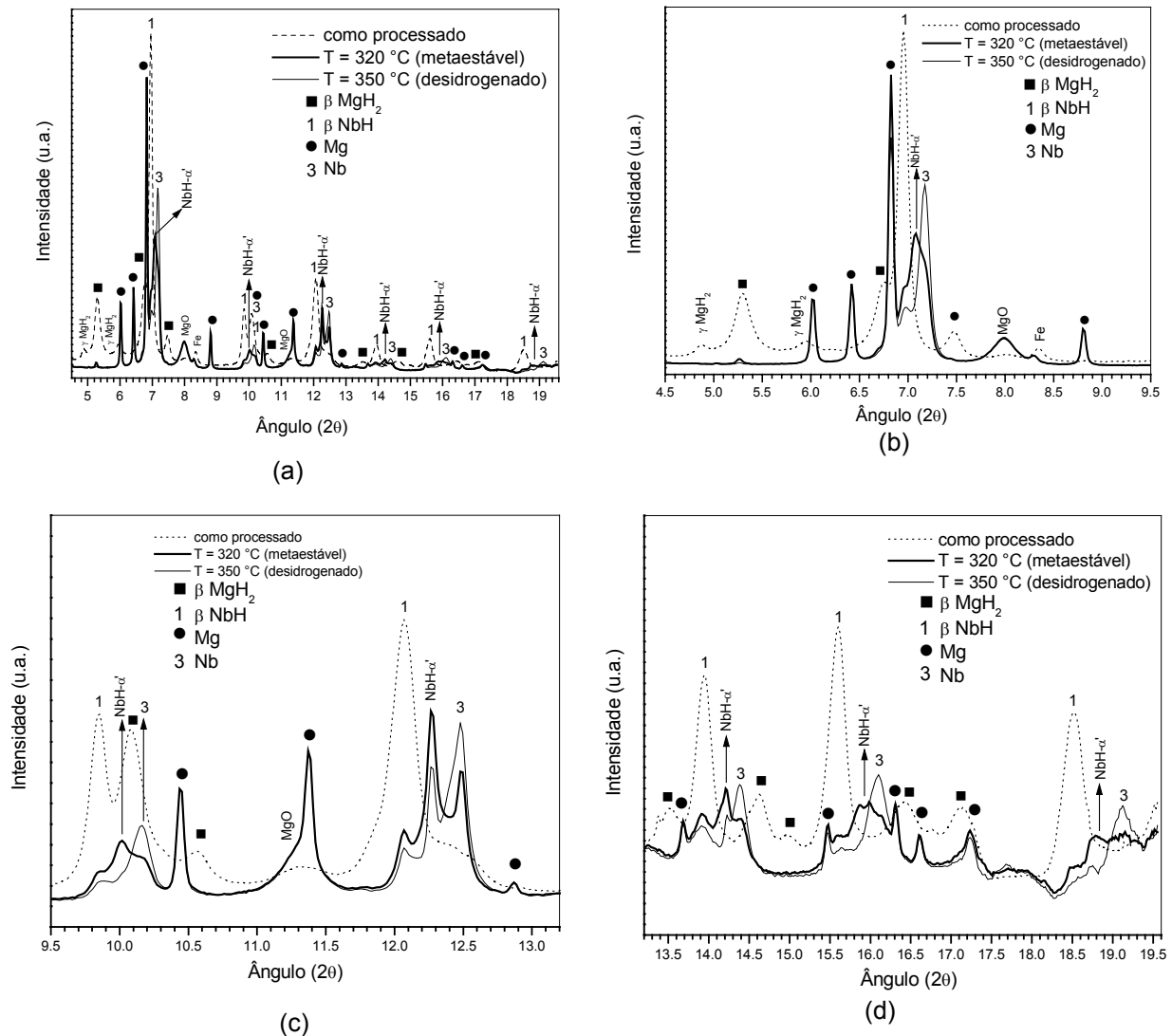
Tabela 4.2 – Comparação entre as posições dos picos, em 2θ , da fase NbH_x, posições calculadas da fase ccc NbH – α' .

Dados experimentais *		Solução sólida ccc NbH com $2\theta(110) = 2\theta$ (experimental) **		
2θ	Intensidade relativa*	2θ	hkl	Intensidade relativa**
7,08	100	7,00	110	100
10,09	15	9,88	200	16
12,26	20	12,11	211	20
14,20	4	14,00	220	5
15,91	5	15,65	310	4
18,81	2	18,54	321	4

*aproximado da fig. 4-13 a -d; ** JCPDS 35-0789 para o Nb puro.

O segundo estágio, que é a decomposição do NbH_{0,89} até chegar em Nb puro, também acontece sob vácuo, mas com uma cinética de dessorção maior. Na análise sob Ar é possível ver a sequência de picos de transformação do hidreto NbH_{0,89} em Nb (figura 4.8) e já sob vácuo é possível ver apenas em um difratograma (T=320°C, figura 4.13) a transformação da fase ortorrômbica para NbH $\alpha' \rightarrow \alpha$ (ccc) e depois em Nb puro.

Quanto ao mecanismo, pode-se dizer que é o mesmo, porém com uma baixa pressão parcial de hidrogênio. Isso implica na decomposição simultânea das fases hidretos, porém o hidrogênio que saiu da fase β -MgH₂ necessariamente passa pelas interfaces MgH₂/NbH, MgH₂/Nb, sustentando o hidreto de Nb até a dessorção total do hidrogênio do composto.



Figuras 4.13(a, b, c, d) – Padrões de difração que evidenciam a transformação da fase hidreto $\beta\text{-NbH}$ para $\text{NbH-}\alpha'$. As figuras b, c e d são a divisão da figura 4.13(a) para uma melhor visualização das fases e elementos presentes.

4.2 Resultados e discussões do Mg, Nb e compósito Mg-Nb processados por moagem reativa (RMA).

4.2.1. Moagem reativa do Nb

A figura 4.14 mostra o padrão de difração de raios-X do Nb depois de 3 horas de RMA do Nb puro. Foi observado que o Nb transformou-se

completamente na fase ortorrômbica $\beta\text{-NbH}_{0,89}$ (JCPDS 7-263). A posição do pico de Nb foi indicada no padrão para efeito de ilustração.

As figuras 4.15(a), (b), (c) mostram micrografias do hidreto após o processamento obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, em campo claro, escuro e o padrão de difração, respectivamente. Foi observado, em campo escuro, que o hidreto é nanocristalino com tamanho médio de partículas de 9nm. No padrão de difração de área selecionada (SAEDP), também foi detectada a fase $\beta\text{-NbH}_{0,89}$. Os anéis difratados referente aos planos (111) e (200) são muito próximos, havendo sobreposição de anéis.

Um resultado similar foi obtido por Dunlap et al. [70] que relataram a formação da fase hidreto $\beta\text{-NbH}_{0,9}$ (tamanho médio de cristalitos de 6nm) depois de 40 min de moagem reativa do Nb em um moinho spex. A diferença de tamanho de grão em comparação com o presente trabalho, mesmo utilizando um tempo de moagem menor, é devido ao maior poder de moagem do moinho spex em comparação ao moinho centrifugo. Um trabalho anterior do mesmo autor [71] concluiu que durante a moagem reativa com hidrogênio, a transição na formação de hidretos metálicos é muito rápida, devido ao aumento da taxa de fratura devido a fragilização por hidrogênio. Esse fenômeno causa redução do tamanho de grão e cria novas superfícies, não oxidadas, para a absorção de hidrogênio.

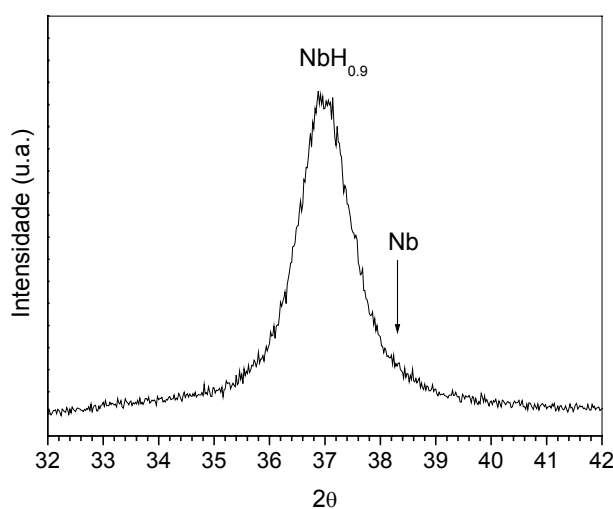


Figura 4.14 - Padrão de difração de raios-X do Nb moído por 3h sob hidrogênio. O pico Nb está indicado para efeito de ilustração.

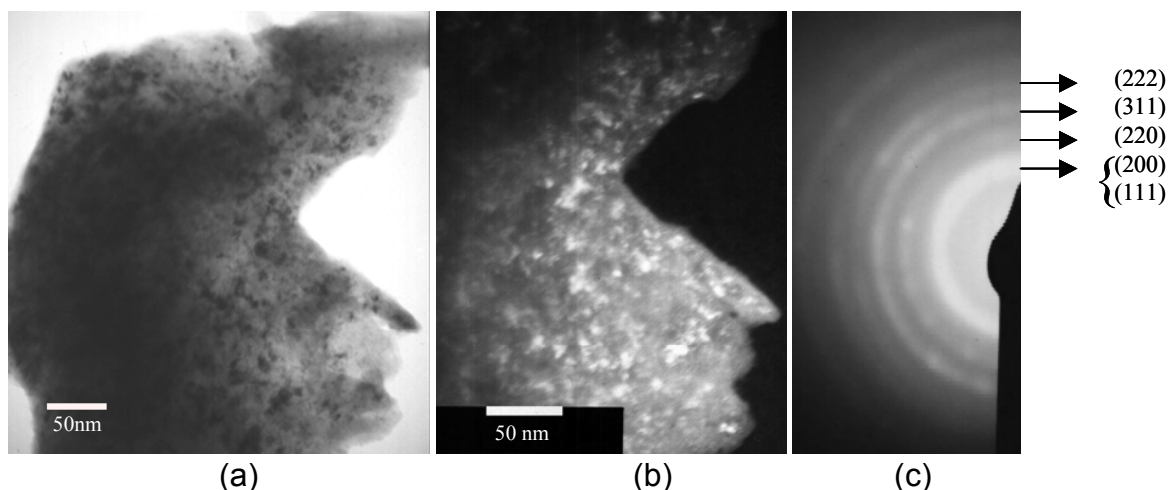


Figura 4.15 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do hidreto β -NbH_{0,9} obtido por RMA: (a) Campo claro, (b) Campo escuro e (c) Padrão de difração de área selecionada.

4.2.2 Moagem reativa do Mg

A figura 4.16 mostra dois padrões de difração de raios-X do Mg moído por 25 e 48h sob H₂. Foi observado que o Mg foi parcialmente transformado na fase tetragonal β -MgH₂ (JCPDS 12-697) e uma pequena quantidade de γ -MgH₂ (JCPDS 35-1184). Foi observado Mg residual, em ambos tempos de moagem (25 e 48h). Isto indica que a eficiência do moinho centrifugo chegou a um estado estacionário de moagem.

Por outro lado, a moagem reativa é um meio efetivo para produzir fases metaestáveis, como foi detectada por DRX a presença da fase de alta pressão γ -MgH₂ (figura 4.16).

As figuras 4.17(a), (b), (c) mostram micrografias do hidreto de magnésio moído por 25h, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, em campo claro, escuro e padrão de difração de área selecionada, respectivamente. Foi observado, em campo escuro, que o hidreto é nanocristalino com tamanho médio de nanogrãos de 6nm e distribuição homogênea das nanoparticulas. A figura 4.17(c) mostra o padrão de difração em anel característico de materiais nanocristalinos. Foram detectados, nesta região, apenas anéis correspondentes a fase β -MgH₂.

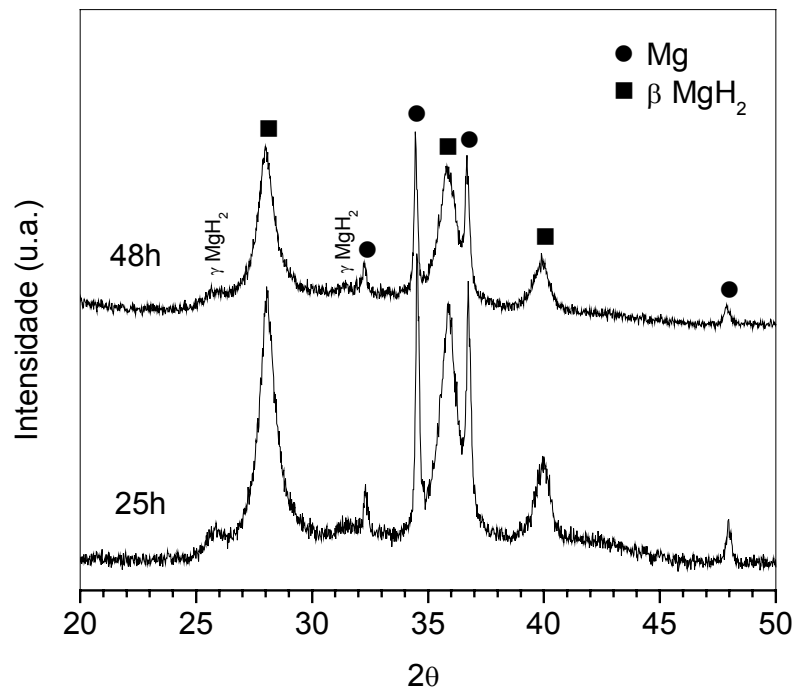


Figura 4.16 - Padrões de difração de raio-X do Mg moído sob hidrogênio por 25 e 48h.

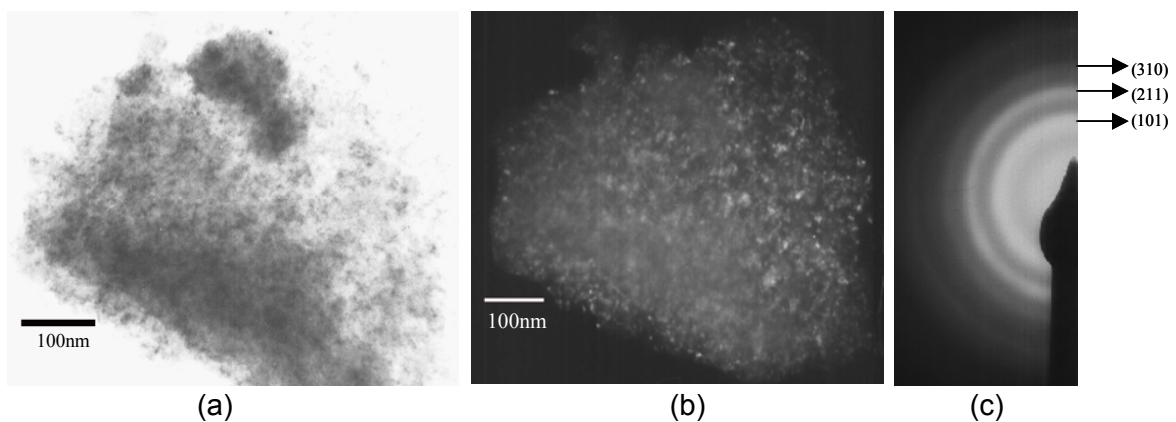


Figura 4.17 - Micrografias obtidas por MET do Mg moído por 25h sob hidrogênio: (a) Campo claro, (b) Campo escuro e (c) padrão de difração de área selecionada correspondente.

4.2.3 Moagem reativa da mistura Mg-5at.%Nb

A figura 4.18 mostra dois padrões de DRX do composto Mg-5%Nb moído por 25 e 48h sob hidrogênio. No composto moído por 25h, é observado que o Mg foi parcialmente transformado nas fases tetragonal β -MgH₂ e

ortorrômbica γ -MgH₂. Foi também observado que o Nb foi transformado totalmente nas fases cúbica de face centrada δ -NbH₂ (JCPDS 35-1165) e ortorrômbica β -NbH_{0,89}.

No compósito moído por 48h, quase todo Mg transformou-se em hidretos. Somente um pequeno pico de difração de Mg ($2\theta = 32,3$) foi detectado na amostra, indicando que somente uma pequena quantidade de Mg não se transformou em hidretos. Comparando-se esses resultados com os do Mg puro moído por 48h (figura 3), pode-se observar claramente que o Nb favoreceu a cinética de hidretação do Mg e além disso, o Mg auxiliou na formação da fase δ -NbH₂.

A partir dos dados presentes foi possível entender a evolução estrutural da mistura de Mg-Nb durante a moagem reativa, onde a formação do compósito pode ser descrita nas seguintes etapas:

Considerando que o Mg e Nb são imiscíveis e a rápida cinética de reação do Nb com o hidrogênio, a primeira fase a se formar foi o hidreto de Nb. As nanopartículas de NbH_{0,89} frágeis são envolvidas pela matriz de Mg dúctil, formando uma estrutura de nanocomposito. As nanopartículas de hidreto de Nb, envolvidas na matriz de Mg, facilitam a formação do hidreto de Mg, funcionando como um vetor (caminho de alta difusividade) para a entrada do hidrogênio na rede do Mg.

A figura 4.19 mostra a imagem de MET de campo escuro do compósito Mg-5%Nb moído por 25h. Foi observado, na figura 4.19, que existem dois tipos de morfologia de hidreto: a maioria das nanopartículas apresenta forma arredondada e tamanho médio de 5,0nm e partículas alongadas, indicadas pelas setas brancas, onde o tamanho médio é de 2,5nm. Foram detectados, nesta região, anéis sobrepostos correspondentes as fases β -MgH₂, γ -MgH₂, MgO e NbH_{0,89}.

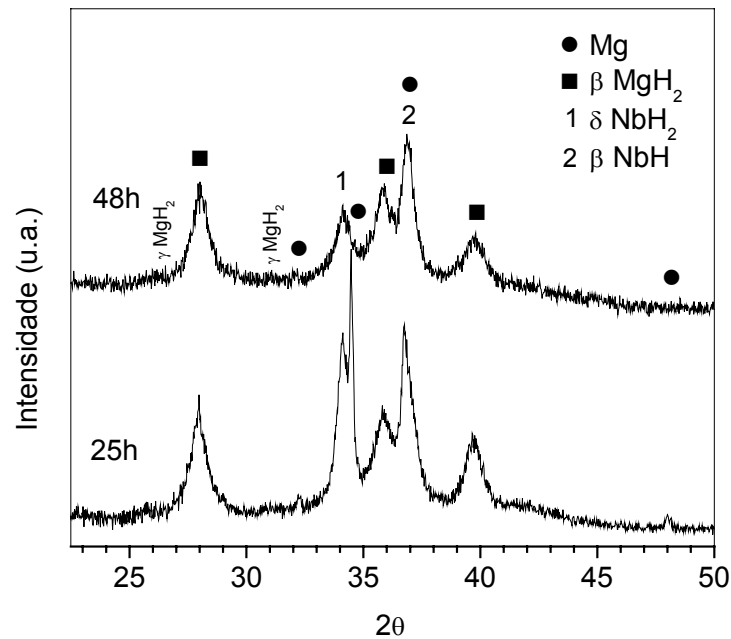


Figura 4.18 - Padrões de difração de raio-X do Mg-5%Nb moído sob hidrogênio por 25 e 48h.

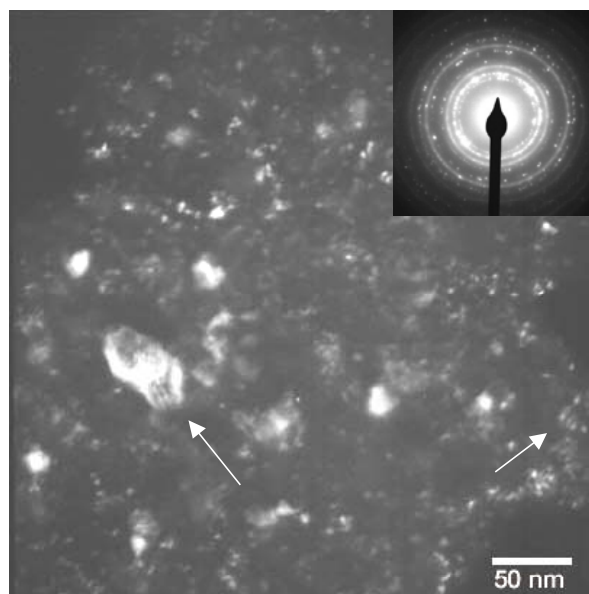


Figura 4.19 – Micrografia de MET em campo escuro e o respectivo padrão de difração de elétrons do composto Mg-5%Nb moído por 25h sob hidrogênio.

A figura 4.20 mostra três curvas de DSC dos compostos Mg-5%Nb moído por 25 e 48h e do Mg moído por 25h. A curva de DSC do Mg mostra

dois picos endotérmicos parcialmente sobrepostos, sendo que o primeiro se inicia à temperatura de 318°C e o segundo a 350°C. Esses dois picos correspondem à decomposição das fases γ -MgH₂ e β -MgH₂.

Nas curvas de DSC dos compósitos, são observados dois picos endotérmicos parcialmente sobrepostos, correspondentes a decomposição dos hidretos de Mg e Nb formados durante a moagem, iniciando em 275°C para ambas amostras 25 e 48h. É observado que o segundo pico do compósito moído por 48h inicia antes que o de 25h. Este fato é devido a uma maior densidade de defeitos e menor tamanho de cristalitos obtidos durante tempos mais longos de moagem.

Para confirmar a seqüência de transformação do nanocompósito, realizou-se análises de raios-X em amostras aquecidas até o final do primeiro e segundo pico de DSC. A figura 4.21 mostra os três padrões de difração do compósito Mg-5%at.Nb moído por 25h, como processado, aquecida até 346°C e a 450°C. É observado que a temperatura 346°C o aparecimento simultâneo dos picos de Mg e Nb, sendo que os picos das fases γ -MgH₂ e δ -NbH₂ desapareceram por completo, permanecendo os picos das fases β -MgH₂ e β -NbH em menor intensidade.

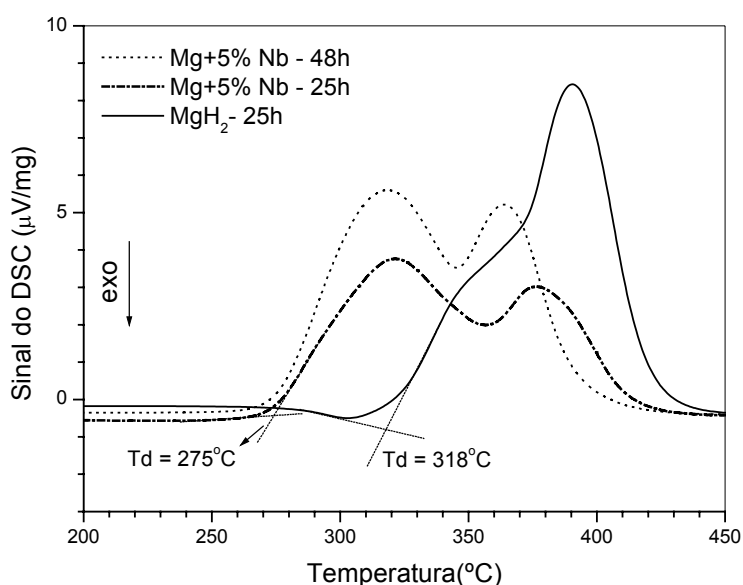


Figure 4.20 - Curva de DSC do Mg moído sob hidrogênio por 25h e do Mg-5%atNb moído sob hidrogênio por 25 e 48h.

Portanto, o primeiro pico de DSC do compósito corresponde à decomposição dos hidretos de γ -MgH₂, δ -NbH₂, e parte da fase β -MgH₂. O segundo pico corresponde a decomposição do restante da fase β -MgH₂ e β -NbH. O mecanismo de dessorção do nanocompósito Mg-Nb processado sob hidrogênio é o mesmo que o do compósito processado sob Ar, descrito no item 4.1.1, mas com uma alteração na primeira etapa. A temperatura de dessorção do nanocompósito processado por RMA, diminui 15°C quando comparado com o nanocompósito MgH₂-5%Nb. Essa diminuição da temperatura é atribuída à decomposição da fase δ -NbH₂ no sistema.

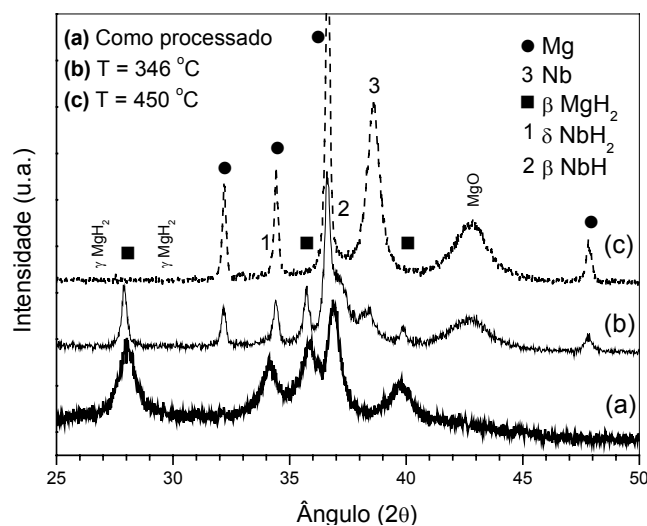


Figura 4.21 - Padrões de DRX do nanocompósito Mg-5%atNb moído sob hidrogênio por 25h.

4.3 Resultados e discussões do compósito nanoestruturado à base de Mg-MgF₂

4.3.1 Processamento e caracterização do nanocompósito

[Mg₉₇Ni₃]₇₅[FeF₃]₂₅ (% em massa)

A figura 4.22 mostra os padrões de difração de raios-X do nanocompósito [Mg]₈₄[FeF₃]₁₆ (% em massa) moído por 40 e 60h. Nestes tempos de moagem, não foi observada a mistura reativa que era esperada, ou seja, a transferência do flúor para o Mg, formando o composto desejado

(MgF₂). Por este motivo, foi descartado o processamento a partir de cavaco de Mg e pó do composto FeF₃.

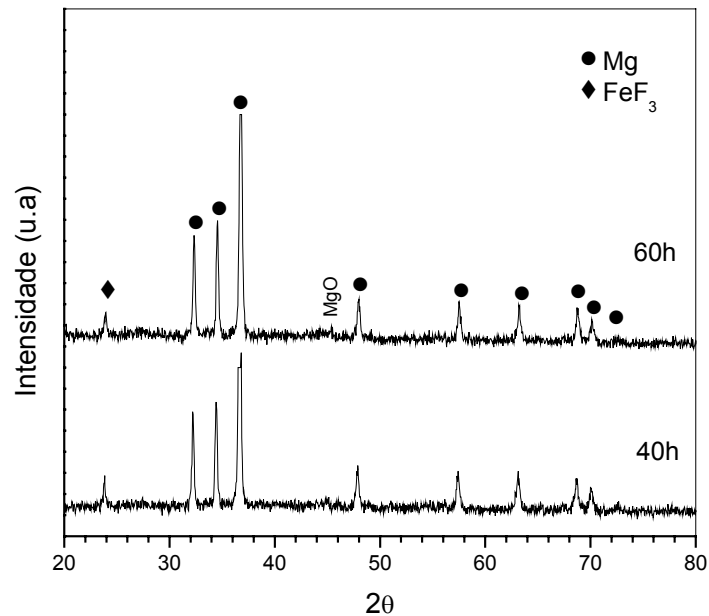


Figura 4.22 - Padrões de difração de raios-X para o composto [Mg]₈₄[FeF₃]₁₆ (% em massa) moído por 40 e 60h.

Em função dos resultados não satisfatórios obtidos acima foi estudada uma nova rota de processamento do nanocompósito MgFe[MgF₂]. Foi processada uma fita através da técnica *melt-spinning* com a composição Mg₉₇Ni₃ %at. Com a inserção de níquel em solução sólida ou como nanopartículas no Mg, proporcionou um sistema dúctil/frágil, que possibilitou a moagem do Mg e transforma-lo em nanocristalino. A Figura 4.23 mostra o padrão de raios-X da fita Mg₉₇Ni₃. Foram observados pequenos picos da fase Mg₂Ni indicando que o Ni se transformou em Mg₂Ni durante a fusão da liga no *melt-spinning*.

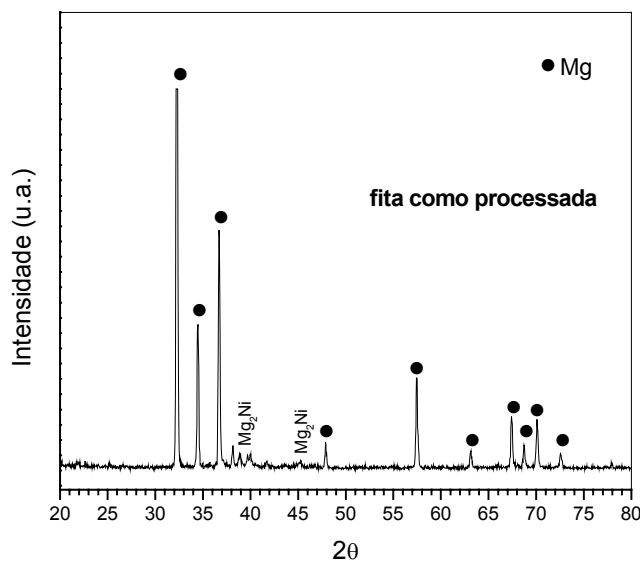
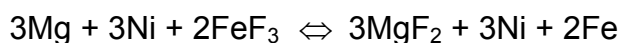


Figura 4.23 - Padrão de difração de raios-X para a fita Mg₉₇Ni₃ % at.

Após a obtenção da fita, este material foi moído por 72h e observou-se uma pequena colagem na parede do vaso de moagem. Para constatar se houve uma alteração expressiva na composição, o material foi analisado por EDS e os resultados mostraram que não houve nenhuma alteração.

Depois da obtenção do pó nanocristalino da liga Mg₉₇Ni₃, foi misturado o composto FeF₃ nas proporções [Mg₉₇Ni₃]₇₅[FeF₃]₂₅ (% em massa) e moído por 48h em atmosfera de Ar. Foi observado que no composto e na liga nanocristalinos houve uma maior interação entre partículas e ocorreu a reação de oxidação/redução desejada para a formação de MgF₂.

A reação em estado sólido dos pós nanocristalinos da fita Mg-3at.%Ni e do composto FeF₃ foi possível devido à diferença de entalpia de formação entre MgF₂ e FeF₃, sendo que o composto MgF₂ possui entalpia de formação negativa que FeF₃, -268,5 e -249Kcal/mole respectivamente. A reação de oxi/redução é:



A figura 4.24 mostra os padrões de difração da mistura de pós Mg-3at.%Ni e do composto FeF₃ em proporções próximas a do nanocompósito,

para melhor visualização da reação oxidação/redução ocorrida durante a moagem, e do nanocompósito $[\text{Mg}_{97}\text{Ni}_3]_{75}[\text{FeF}_3]_{25}$ (% em massa).

É possível observar claramente no padrão de difração que, depois do processamento, o compósito mostra o pico principal do composto MgF_2 evidenciando a reação. Foram também observados, um aumento de óxido de Mg e uma pequena quantidade residual de FeF_3 .

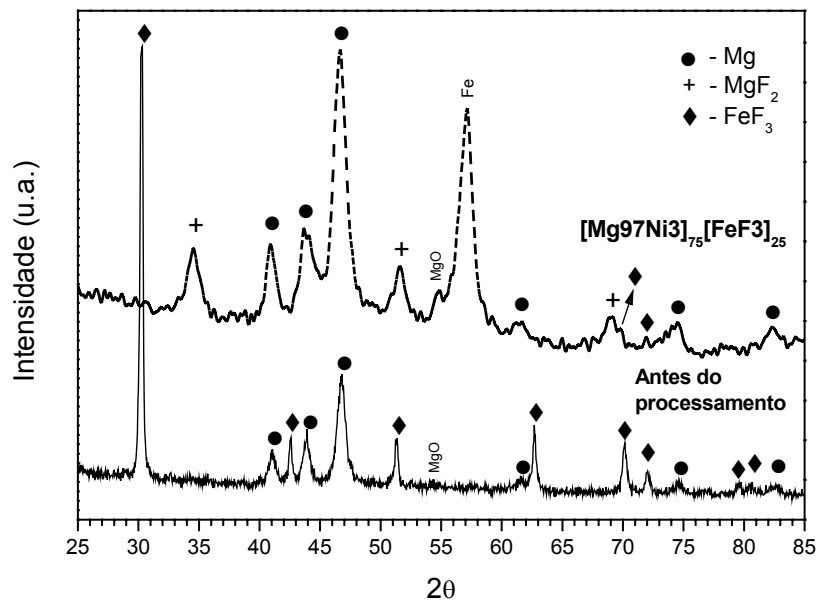


Figure 4.24 - Padrões de DRX da mistura dos pós de Mg-3 at.%Ni e FeF_3 e do compósito $[\text{Mg}_{97}\text{Ni}_3]_{75}[\text{FeF}_3]_{25}$.

A figura 4.25 mostra a hidrogenação do compósito nanocristalino $[\text{Mg}_{97}\text{Ni}_3]_{75}[\text{FeF}_3]_{25}$, hidrogenado a temperatura de 300°C e a uma pressão de hidrogênio de 10bars. A cinética de formação do hidreto foi relativamente lenta. Depois de 3 horas de ensaio ele absorveu 3,5% e massa de H_2 e para atingir a absorção esperada foi necessária uma dopagem adicional de 13 horas. A capacidade nominal de absorção de hidrogênio em massa estimada foi em torno de 4,37% em massa. A máxima capacidade de absorção em massa do nanocompósito, aqui considerada, correspondeu ao ponto final do platô de pressão, correspondente ao término da formação do hidreto. Neste ponto, o teor de H_2 absorvido foi de 3,9% em massa. Deve-se mencionar que a 1ª

dopagem de um compósito ou liga, geralmente necessita de grandes tempos devido à ativação da superfície.

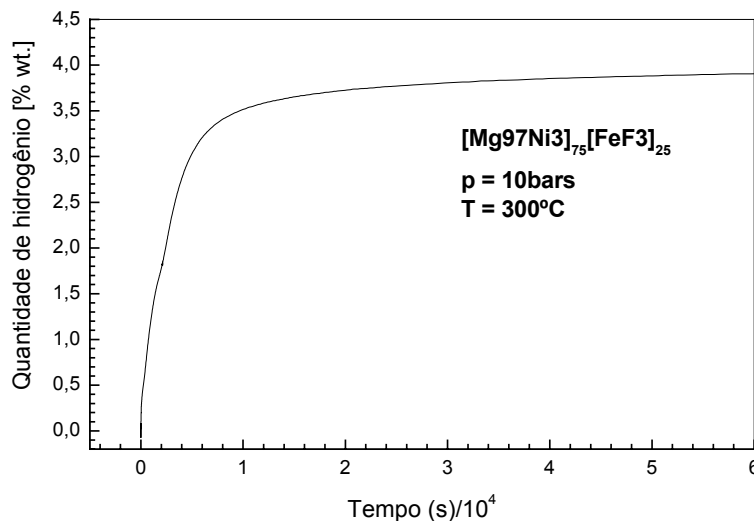


Figura 4.25 – Curva de hidrogenação do compósito $[Mg_{97}Ni_3]_{75}[FeF_3]_{25}$, a temperatura de $300^{\circ}C$ e 10bar.

A figura 4.26 mostra três padrões de difração de raios-X, obtidos no ESRF, do compósito $[Mg_{97}Ni_3]_{75}[FeF_3]_{25}$ hidretado, durante o aquecimento sob vácuo, nas temperaturas de 268 e $300^{\circ}C$, respectivamente. Eles mostram a evolução da decomposição do hidreto MgH_2 durante o aquecimento. Pode-se observar que o compósito, a temperatura de $25^{\circ}C$, é constituído basicamente pelas fase tetragonal β - MgH_2 , MgF_2 (JCPDF 72-1150) e Fe (JCPDF 87-0722). É também possível observar a partir do padrão de difração de raios-X em temperatura ambiente uma sobreposição dos picos da fase β - MgH_2 e do composto MgF_2 , pois onde ambos tem a mesma estrutura, tetragonal e parâmetros de rede muito próximos. Os padrões de DRX do nanocompósito não indica nenhuma formação de fase metaestável.

À temperatura de $268^{\circ}C$, foi detectado Mg puro proveniente da decomposição da fase β - MgH_2 e pode-se observar que na metade do difratograma o detector perde o contato com a amostra. Foi constatado que a pressão de hidrogênio formada no capilar durante a decomposição do hidreto expeliu o pó para fora do mesmo.

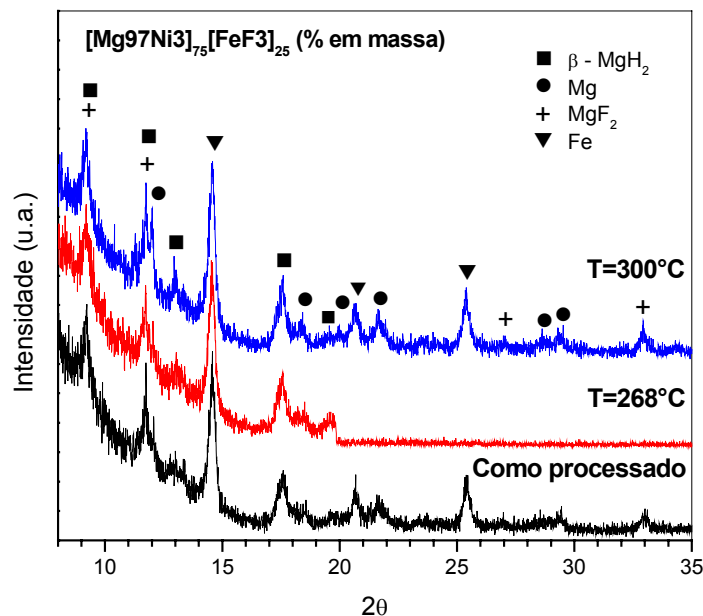


Figura 4.26 - Padrões de DRX do nanocompósito $[Mg_{97}Ni_3]_{75}[FeF_3]_{25}$, obtido no ESRF, como processado e nas temperaturas de 268 e 300°C, respectivamente.

Foram realizadas análises de termogravimetria (TG) e DSC do nanocompósito $[Mg_{97}Ni_3]_{75}[FeF_3]_{25}$, e mostradas nas figuras 4.27 e 4.28, respectivamente. Na figura 4.27, foi observada uma perda de massa de 4,3% em massa iniciando a dessorção à temperatura de 250°C. Pode-se verificar, comparando com o ganho de massa (3,9% em massa de H) obtida durante a hidrogenação via Sievert's, figura 4.25, que há uma diferença de massa de 0,4% em massa de H. Isto provavelmente se deve a diferença na precisão dos equipamentos utilizados.

Na figura 4.28, são observados três picos endotérmicos, iniciando em 263, 363 e em 407°C. Pode-se observar que, comparando com as temperaturas de dessorção obtidas no synchrotron e TG, a temperatura de dessorção é equivalente, mas a maior parte da decomposição do hidreto de Mg foi após a temperatura de 363°C. Este retardo na decomposição do hidreto pode estar associado a uma oxidação parcial das nanopartículas, pois esta análise de DSC foi feita após alguns meses depois da preparação do nanocompósito.

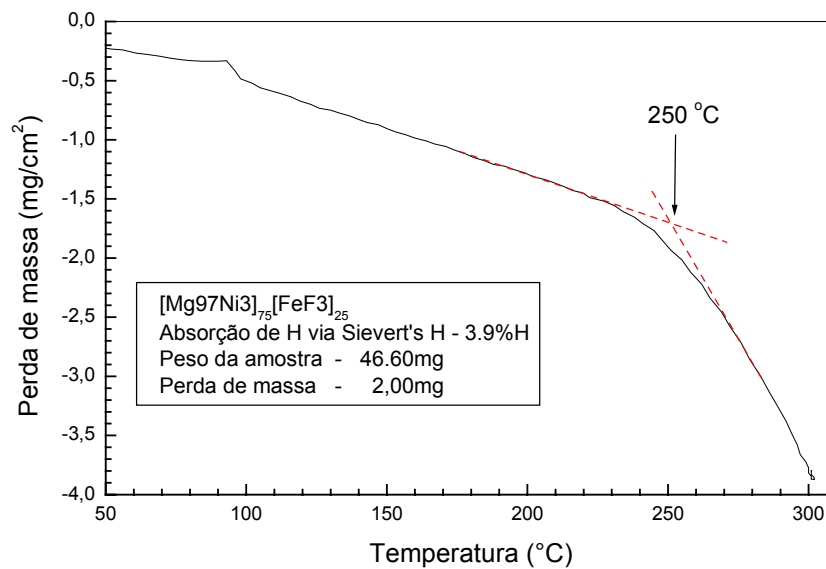


Figura 4.27 - Curva de TG do composto $[Mg_{97}Ni_3]_{75}[FeF_3]_{25}$ moído por 48h.

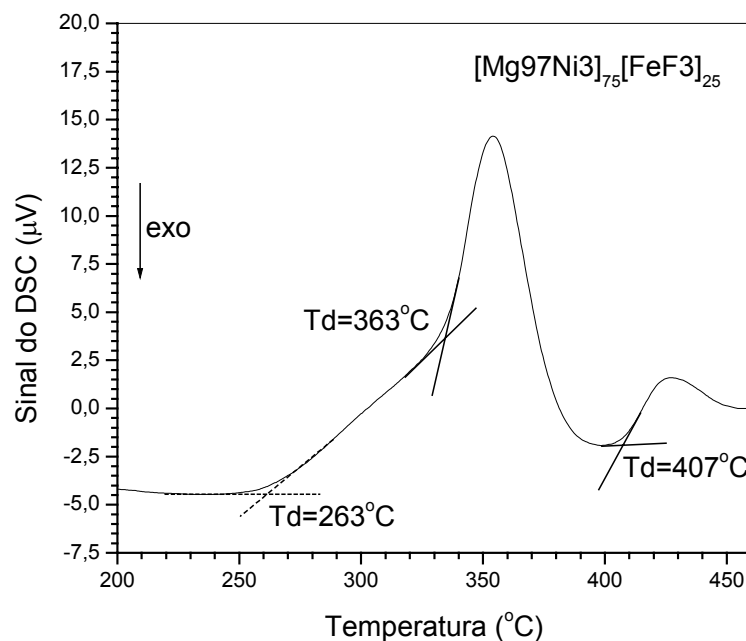


Figura 4.28 - Curva de DSC do composto $[Mg_{97}Ni_3]_{75}[FeF_3]_{25}$ moído por 48h.

As micrografias das figuras 4.29(a) e (b), obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostram uma visão geral do composto $[Mg_{97}Ni_3]_{75}[FeF_3]_{25}$, após a hidrogenação e desidrogenação. Na Figura 4.29(a) é possível observar que o material hidrogenado é constituído de aglomerados

compactos da ordem de $1,4\mu\text{m}$ formados por aglomerados de partículas, da ordem de $0,6\mu\text{m}$. Observa-se que, após a desidrogenação, o material é constituído de pequenos aglomerados de partículas com tamanho médio de $0,6\mu\text{m}$ e o pó apresenta estrutura homogênea e refinada. É possível observar que há aglomerados, ainda menos compactados. Esta desaglomeração foi induzida pela saída do hidrogênio.

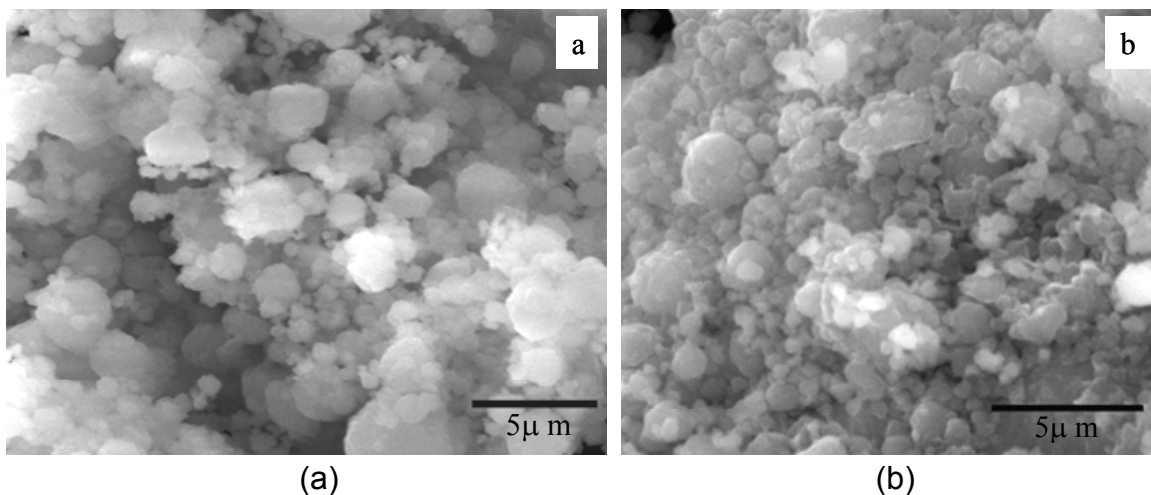


Figura 4.29 - (a) Micrografia do nanocompósito hidrogenado $[\text{Mg}_{97}\text{Ni}_3]_{75}[\text{FeF}_3]_{25}$, moído por 48h (b) Micrografia nanocompósito, depois da desidrogenação.

As micrografias das figuras 4.30(a), (b), (c) e (d), obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, mostram a morfologia, tamanho de partículas e fases existentes no compósito $[\text{Mg}_{97}\text{Ni}_3]_{75}[\text{FeF}_3]_{25}$. As figuras 4.30(a) e (b) correspondem a microestrutura deste compósito em campo claro e campo escuro correspondente ao primeiro anel, respectivamente. A micrografia em campo escuro mostra que existe uma distribuição homogênea de nanopartículas com tamanho médio de $5,6\text{ nm}$. O primeiro anel corresponde aos planos difratados (200) e (111) das fases $\beta\text{-MgH}_2$ (JCPDS 12-697) e MgF_2 (JCPDS 72-1150), sendo que a intensidade do hidreto de magnésio é muito maior que a do fluoreto, portanto as partículas observadas majoritariamente de hidretos. Esta sobreposição acontece quase em todas as distâncias interplanares como é mostrado na tabela 4.3.

A figura 4.30(c) corresponde ao campo escuro do segundo anel, sendo estas são partículas difratadas no plano (111) da fase MgF_2 e (200) do hidreto de Mg. Agora as intensidades se inverteram, o plano (111) tem bem mais intensidade que o plano (200) do hidreto de Mg e assim é possível que as nanopartículas difratadas seja a maior parte de MgF_2 e estas nanopartículas tem tamanho médio de 4,8 nm. A figura 4.30(d) corresponde ao padrão de difração de área selecionada com seus planos e fases difratadas.

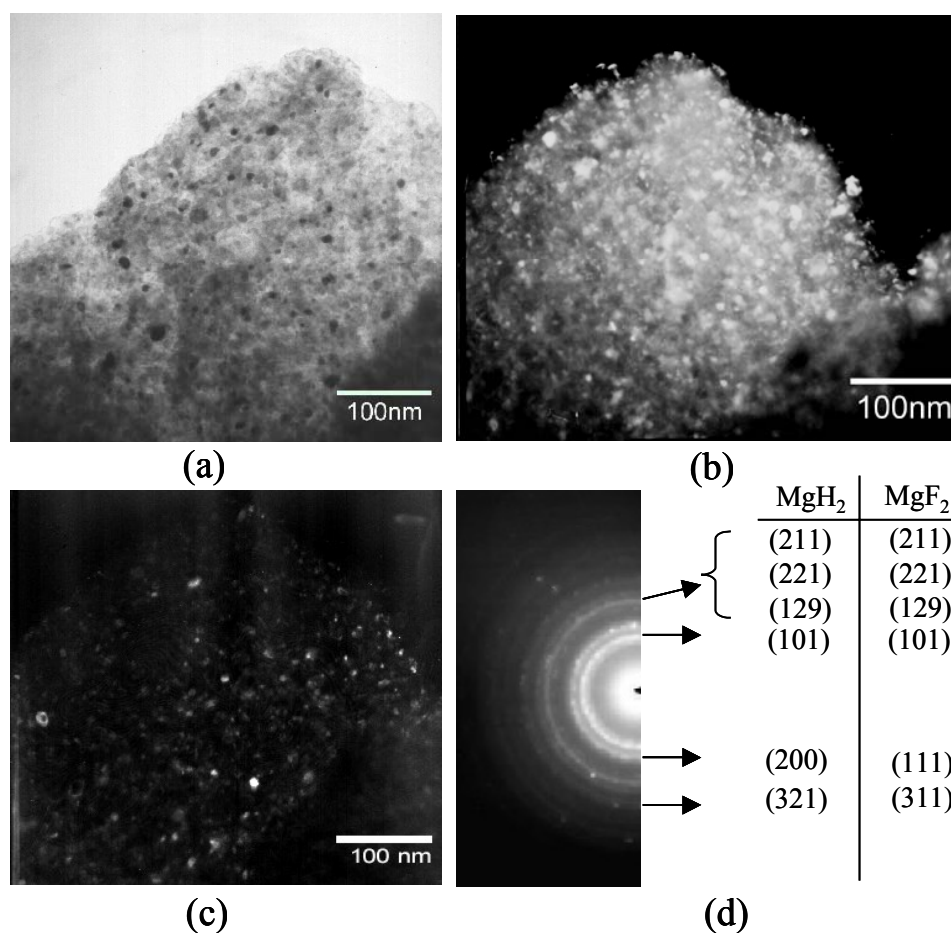


Figura 4.30 - Micrografias do nanocompósito $[\text{Mg}_{97}\text{Ni}_3]_{75}[\text{FeF}_3]_{25}$, moído por 48h. (a) campo claro, (b) campo escuro referente ao primeiro anel (c) campo escuro do segundo anel e (d) padrão de difração de área selecionada.

Tabela 4.3 - Distâncias interplanares, em Å, obtidas do padrão de difração de elétrons da figura 4.30(d) para as fases MgH₂ e MgF₂.

Padrão de difração de elétrons d(Å)	d(Å) - β -MgH ₂ JCPDS 12-697	d(Å) - MgF ₂ JCPDF 72-1150
2,56	2,55	2,51
2,12		2,23
1,61	1,71	1,59
1,54	1,63	1,42
1,42	1,52	1,36
1,22	1,31	1,16

4.3.2 Processamento e caracterização dos nanocompósitos processados utilizando MgH₂ comercial

A partir do estudo discutido no item anterior, do compósito obtido por RMA, foram processados compósitos utilizando hidreto de Mg cristalino e o composto MgF₂ para constatar o efeito catalítico do fluoreto no hidreto de magnésio. Ao mesmo tempo, foi analisado o efeito do processamento em um compósito similar ao feito por moagem reativa. Primeiramente foram caracterizados o hidreto de magnésio comercial antes do processamento e o fluoreto de Mg, por meio das técnicas de DRX, DSC e MET.

4.3.2.1 Caracterização do hidreto de Mg comercial

A figura 4.31 mostra o padrão de DRX do hidreto MgH₂ (antes do processamento), obtido no ESRF. O padrão obtido apresenta apenas picos da fase tetragonal β -MgH₂ (JCPDS 12-0697). É também possível observar que os picos do hidreto β -MgH₂ não estão alargados, o que indica uma estrutura cristalina.

As figuras 4.32 (a), (b) e (c) mostram micrografias, obtidas por MET, do hidreto antes do processamento, em campo claro, escuro e o padrão de difração, respectivamente. Foi observada, em campo escuro, a existência de regiões cristalinas de tamanhos de partículas acima de 100nm e regiões nanocristalinas com partículas de tamanhos variados, de 50 a 10nm. O padrão de difração mostra “spots” difratados de grandes partículas e também mostra anéis, como o plano (200), indicando presença de nanopartículas. O padrão de difração foi indexado e confirmou com a presença da fase tetragonal β -MgH₂, assim como o padrão de raios-X.

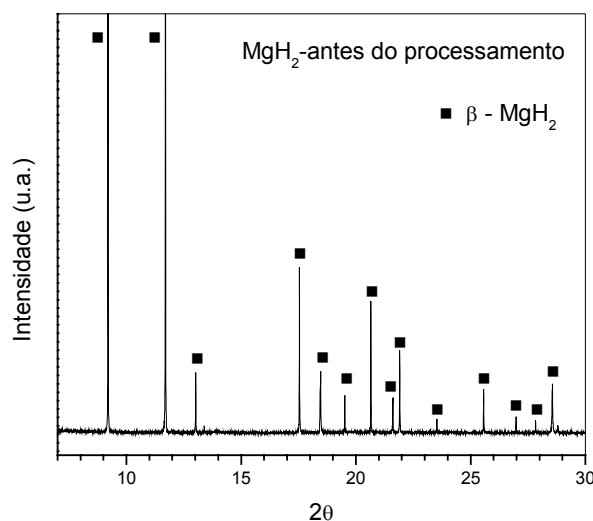


Figura 4.31 - Padrão de difração de raio-X do hidreto MgH₂ antes do processamento.

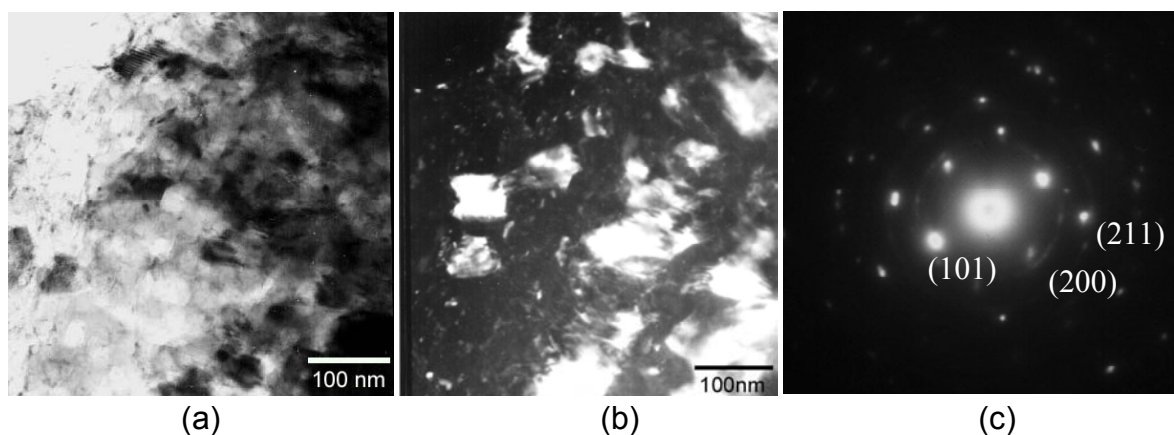


Figura 4.32 - Imagem de campo claro (a), escuro (b) e padrão de difração (c), do hidreto MgH₂ antes do processamento.

A figura 4.33 mostra a curva de DSC do hidreto comercial de Mg antes do processamento. Foi observado apenas um pico que inicia a dessorção à temperatura de 418°C e termina em 460°C.

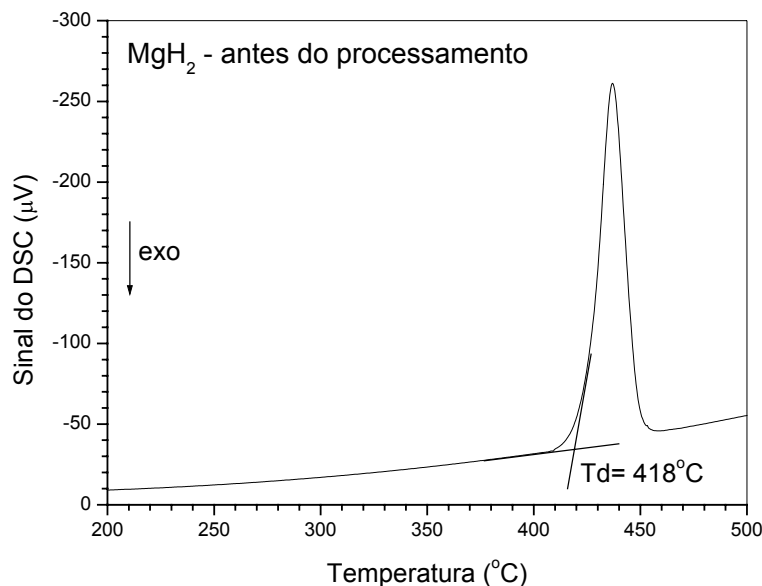


Figura 4.33 - Curva de DSC do hidreto comercial de Mg antes do processamento.

4.3.2.2 Caracterização do composto MgF₂

A figura 4.34 mostra o padrão de DRX do composto MgF₂ moído por 72h. Os picos observados nesse padrão pertencem a fase tetragonal MgF₂. É também possível observar que os picos do fluoreto de magnésio estão alargados, o que indica uma estrutura nanocristalina.

As micrografias das figuras 4.35 (a), (b) e (c), obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, mostram a morfologia e tamanho de partículas do composto MgF₂. As figuras 4.35(a) e (b) correspondem à microestrutura do composto em campo claro e campo escuro, respectivamente. A micrografia em campo escuro mostra que existe uma distribuição homogênea de nanopartículas com tamanho médio de 5,3 nm. A figura 4.35(c) corresponde ao padrão de difração de área selecionada onde os anéis indicam os planos difratados da fase tetragonal MgF₂.

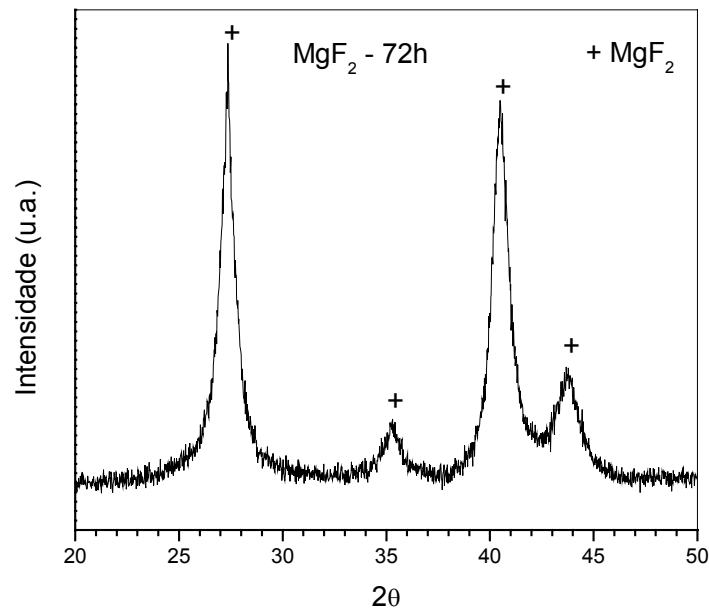


Figura 4.34 - Padrão de DRX do composto MgF_2 moído por 72h.

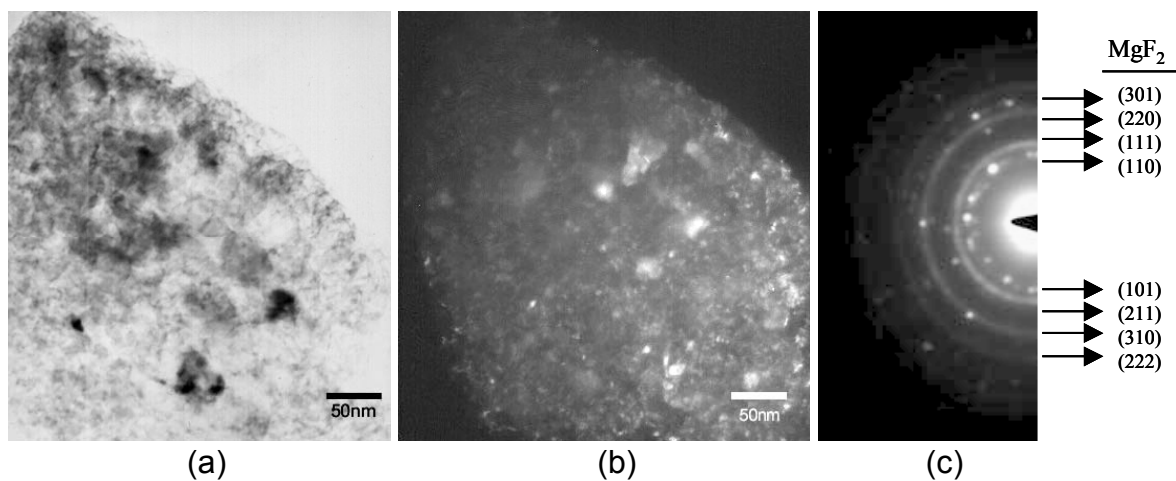


Figura 4.35 - Imagem de (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) padrão de difração de área selecionada do MgF_2 antes do processamento.

4.3.2.3 Processamento e caracterização do nanocompósito

$[\text{MgH}_2]_{74}\text{Ni}_4\text{Fe}_{12}[\text{MgF}_2]_{10}$ (% em massa)

A figura 4.36 mostra o padrão de DRX, do nanocompósito $[\text{MgH}_2]_{74}\text{Ni}_4\text{Fe}_{12}[\text{MgF}_2]_{10}$ (% em massa). Pode-se observar que o composto é constituído basicamente pelas fases tetragonais $\beta\text{-MgH}_2$ e MgF_2 e pequenas

quantidades de MgO, Fe e Mg₂NiH₄ (JCPDF 380948). O aparecimento da fase Mg₂NiH₄ é devido a reação do Ni e hidreto de Mg durante a moagem. É também possível observar uma diferença entre as intensidades dos picos de Mg e Fe. Isso se deve ao fator de espalhamento atômico do Fe ser bem maior que o Mg. Como já foi anteriormente comentado são observadas sobreposições dos picos da fase β-MgH₂ e MgF₂.

A figura 4.37 mostra a curva de DSC. São observados dois picos endotérmicos, um iniciando em 275°C e o outro em 370°C. É conhecido na literatura, que a fase Mg₂NiH₄ inicia a dessorção do hidrogênio a uma temperatura em torno de 250°C [11]. Neste nanocompósito, não foi possível concluir se a diminuição da temperatura foi devida ao efeito catalítico do composto MgF₂ ou do Mg₂NiH₄.

Nos itens subseqüentes serão mostrados compósitos à base de hidreto de Mg e MgF₂, onde será mais discutido este assunto.

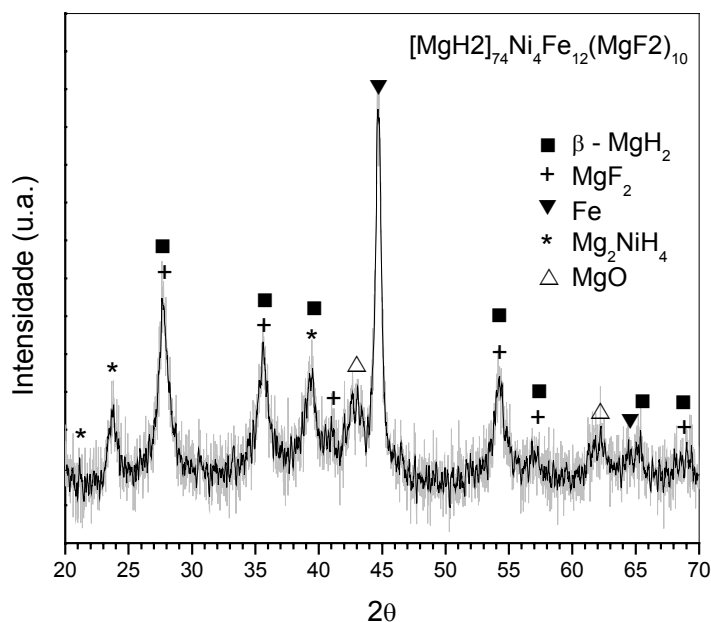


Figura 4.36 - Padrão de DRX do nanocompósito nanocristalino [MgH₂]₇₄Ni₄Fe₁₂[MgF₂]₁₀ (% em massa).

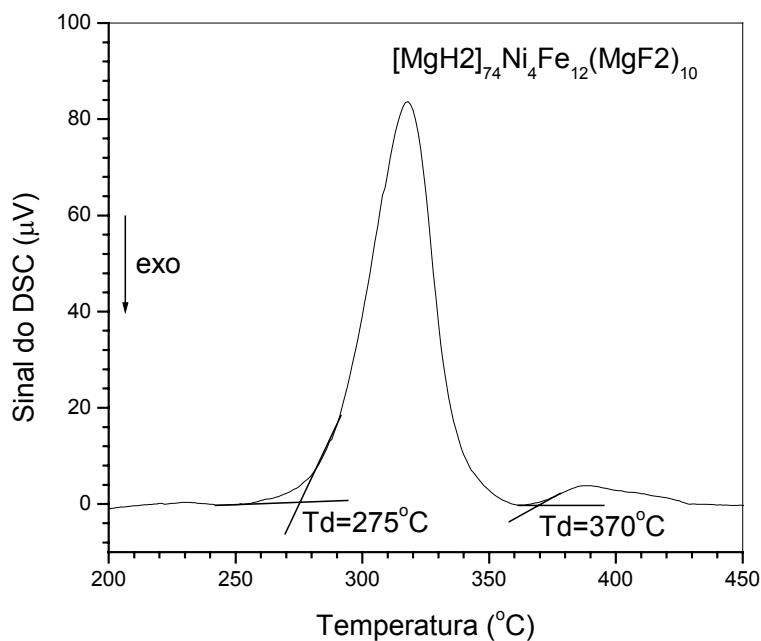


Figura 4.37 - Curva de DSC do nanocompósito $[\text{MgH}_2]_{74}\text{Ni}_4\text{Fe}_{12}[\text{MgF}_2]_{10}$ moído por 48h.

A micrografia da figura 4.38, obtida por microscopia eletrônica de varredura, mostra uma visão geral do compósito $[\text{MgH}_2]_{74}\text{Ni}_4\text{Fe}_{12}[\text{MgF}_2]_{10}$. Observar-se que o material é constituído de aglomerados partículas com tamanho médio de 2,2 μm . Foram feitas análises de EDS para observar se houve contaminação e os resultados não indicaram a presença de contaminantes dentro do limite de detecção do equipamento.

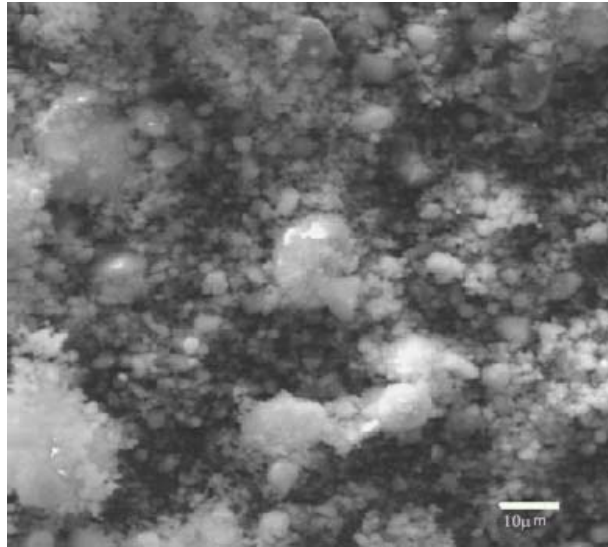


Figura 4.38 - Micrografia do nanocompósito $[MgH_2]_{74}Ni_4Fe_{12}[MgF_2]_{10}$, moído por 48h.

As micrografias das figuras 4.39(a), (b) e (c), obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, mostram a morfologia, tamanho de partículas e fases existentes do compósito $[MgH_2]_{74}Ni_4Fe_{12}[MgF_2]_{10}$. As figuras 4.39(a) e (b) correspondem a microestrutura do compósito em campo claro e campo escuro, respectivamente. A micrografia em campo escuro mostra que existe uma distribuição homogênea de nanopartículas com tamanho médio de 4,5 nm. A figura 4.39(c) corresponde ao padrão de difração de área selecionada. Nesta região não foram observadas as fases MgO, Fe e Mg_2NiH_4 .

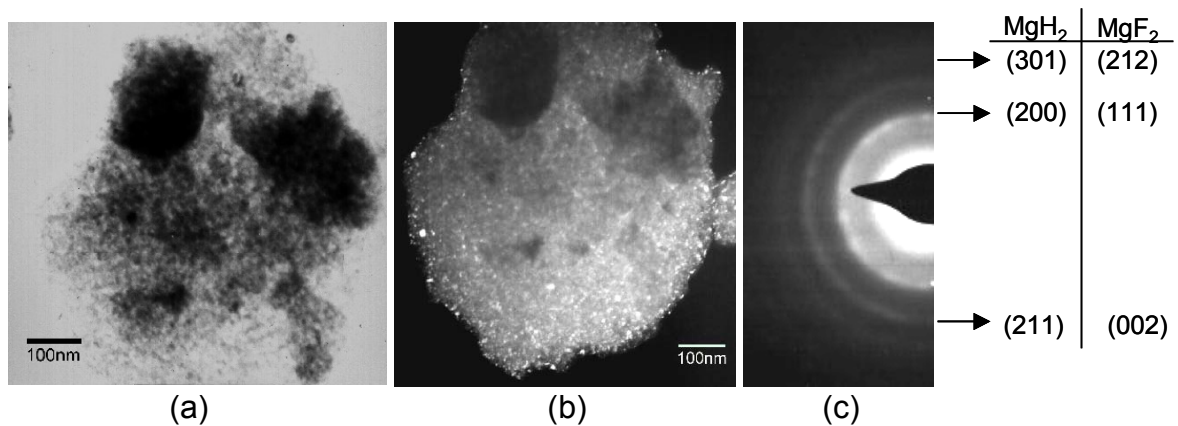


Figura 4.39 - Imagem de campo claro (a), escuro (b) e padrão de difração (c), do compósito $[MgH_2]_{74}Ni_4Fe_{12}[MgF_2]_{10}$.

4.3.2.4 Processamento e caracterização dos nanocompósitos

[MgH₂]₉₀[MgF₂]₁₀ e [MgH₂]₈₀[MgF₂]₂₀ (%em massa).

Esses compósitos foram processados com o intuito de analisar o efeito catalítico do MgF₂ sob o hidreto de Mg. Foram utilizadas porcentagens em massa de MgF₂ de 10 e 20.

A figura 4.40 mostra o padrão de difração de raios-X, do nanocompósito [MgH₂]₉₀[MgF₂]₁₀ (%em massa). Pode-se observar que o compósito é constituído majoritariamente das fases tetragonais β-MgH₂ e MgF₂ e uma pequena quantidade de MgO.

A figura 4.41 mostra a curva de DSC do nanocompósito [MgH₂]₉₀[MgF₂]₁₀, onde é observado apenas um pico endotérmico iniciando em 253°C. Zaluska e et al. [11] processaram o compósito [MgH₂]₆₅[Mg₂NiH₄]₃₅% em massa e obtiveram um dos melhores resultados reportados na literatura em relação a compósitos à base de Mg. O compósito foi analisado por DSC e foi observado apenas um pico iniciando à temperatura de 230°C. Por meio de análise termogravimétrica, eles observaram que a capacidade de dessorção do compósito foi de 5,8% em peso de H.

Ivanov e et. al [58] recentemente pesquisaram compósitos à base de Mg e os sais NaF, NaCl, MgF₂ e CrCl₃. Por meio de isothermas pressão composição, na absorção e na dessorção à temperatura de 350°C, observaram que o compósito Mg 5% em massa de MgF₂, obteve uma capacidade de hidrogenação/desidrogenação de 4,5% em peso de H.

O nanocompósito [MgH₂]₉₀[MgF₂]₁₀ estudado no presente trabalho tem uma porcentagem de 10% em massa de MgF₂. Considerando que havia 10% em massa de Mg residual no hidreto de Mg comercial, a capacidade de absorção teórica do compósito passa a ser 6% em massa.

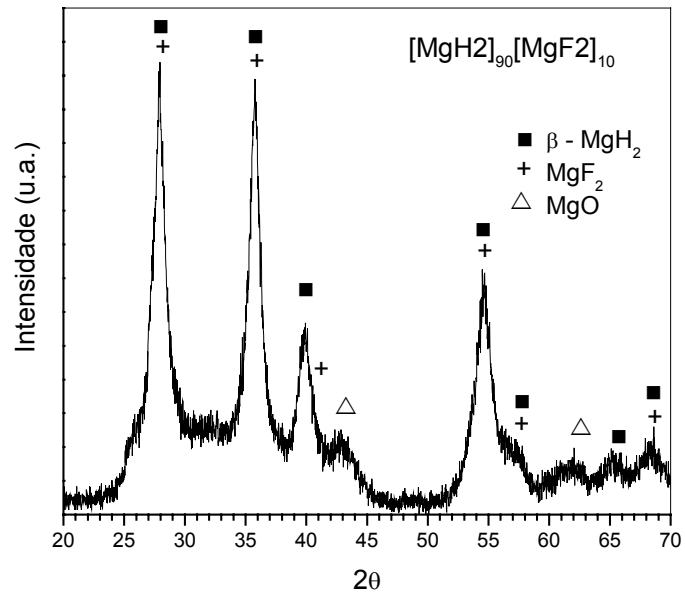


Figura 4.40 - Padrão de DRX do composto nanocristalino
[MgH₂]₉₀[MgF₂]₁₀.

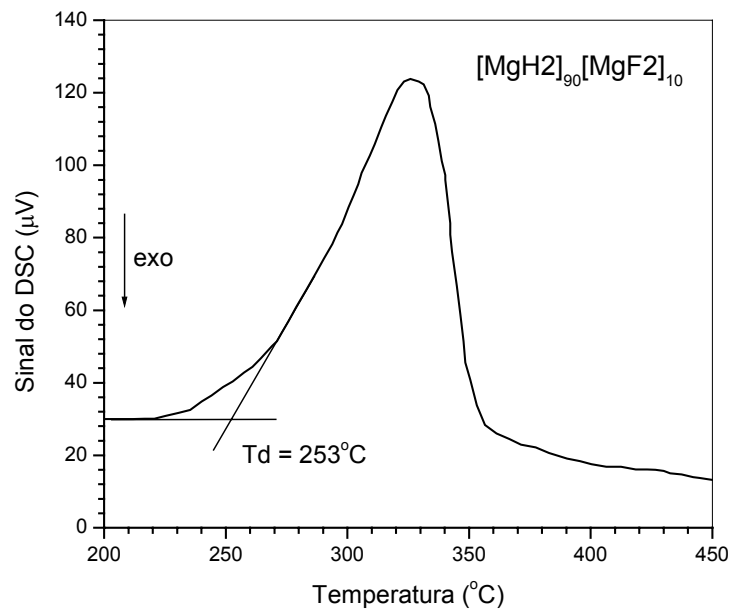


Figura 4.41 - Curva de DSC do composto [MgH₂]₉₀[MgF₂]₁₀ moído por 48h.

A micrografia da figura 4.42, obtida por microscopia eletrônica de varredura, mostra uma visão geral do compósito. Observa-se que o material é constituído por aglomerados de partículas com tamanho médio de 1,8 μm . Foi feita análise por EDS para observar se houve contaminação e dentro do limite de detecção do equipamento não foi observado traço de contaminação.

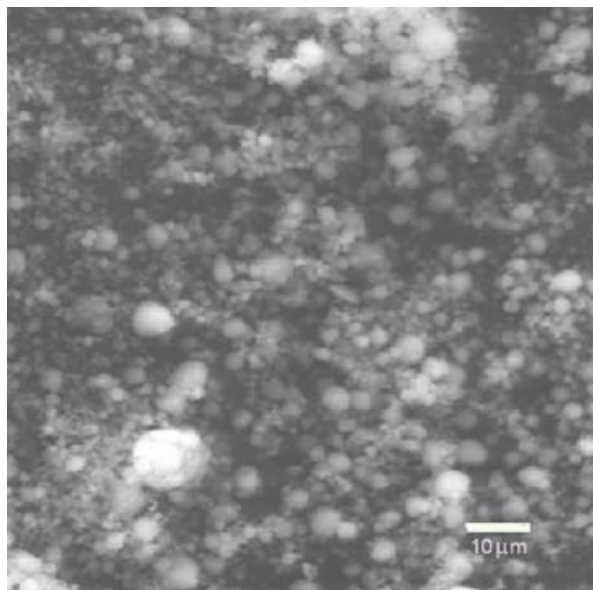


Figura 4.42 - Micrografia do compósito nanocristalino $[\text{MgH}_2]_{90}[\text{MgF}_2]_{10}$

As micrografias das figuras 4.43(a), (b) e (c), obtidas por MET, mostram a morfologia, tamanho de partículas e fases existentes do compósito $[\text{MgH}_2]_{90}[\text{MgF}_2]_{10}$. A figura 4.43(a) e (b) correspondem à microestrutura do compósito em campo claro e campo escuro, respectivamente. A micrografia em campo escuro mostra uma distribuição homogênea de nanopartículas, onde o tamanho médio é de 3,5nm. A figura 4.43 (c) corresponde ao padrão de difração de área selecionada. Como foi visto no padrão de DRX, há uma sobreposição dos planos das fases tetragonais $\beta\text{-MgH}_2$, MgF_2 e óxido de Mg. Esta sobreposição acontece em quase todas as distâncias interplanares, como se pode observar na tabela 4.4.

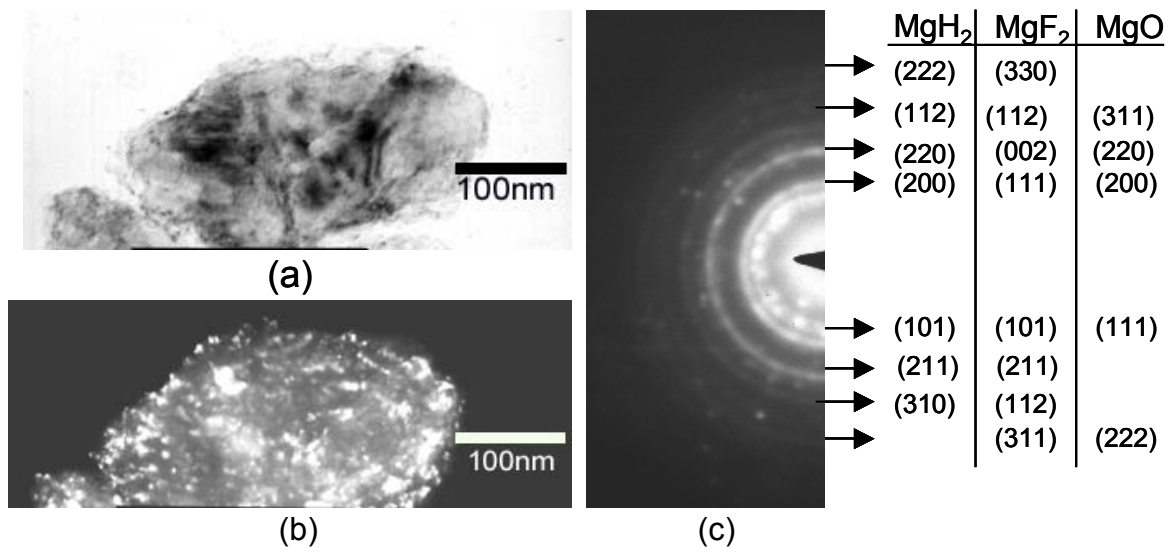


Figura 4.43 - Imagem do compósito [MgH₂]₉₀[MgF₂]₁₀. (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) padrão de difração.

Tabela 4.4 - Distâncias interplanares, em Å, obtidas do padrão de difração de elétrons de área selecionada da figura 4.43(c), e para as fases MgH₂ e MgF₂.

Padrão de difração de elétrons d(Å)	d(Å) - β-MgH ₂	d(Å) - MgF ₂	MgO
	JCPDS 12-697	JCPDF 72-1150	JCPDF 78-0430
2,44	2,51	2,54	2,43
2,15	2,26	2,23	2,10
1,63	1,67	1,71	
1,51	1,59	1,63	1,49
1,38	1,42	1,46	
1,36	1,38	1,38	1,27
1,23		1,31	1,21
1,08	1,09	1,09	
0,97	1,03		
0,88	0,90		

A figura 4.44 mostra o padrão de DRX, do composto $[\text{MgH}_2]_{80}[\text{MgF}_2]_{20}$. Pode-se observar que o composto é constituído majoritariamente pelas fases tetragonais $\beta\text{-MgH}_2$ e MgF_2 . Pode-se também observar dois picos, de intensidades maiores que no nanocomposito anterior, de MgO .

Este indicio de uma quantidade maior de MgO prejudicou drasticamente a dessorção do hidreto de Mg , como é mostrado na curva de DSC (figura 4.45), onde pode-se observar dois picos endotérmicos, um menor iniciando em 321°C e outro maior a 407°C .

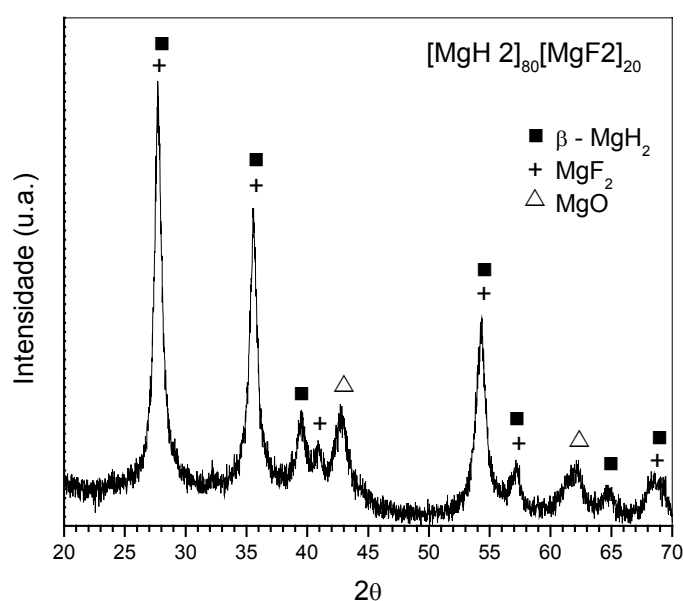


Figura 4.44 - Padrão de DRX do composto nanocristalino $[\text{MgH}_2]_{80}[\text{MgF}_2]_{20}$.

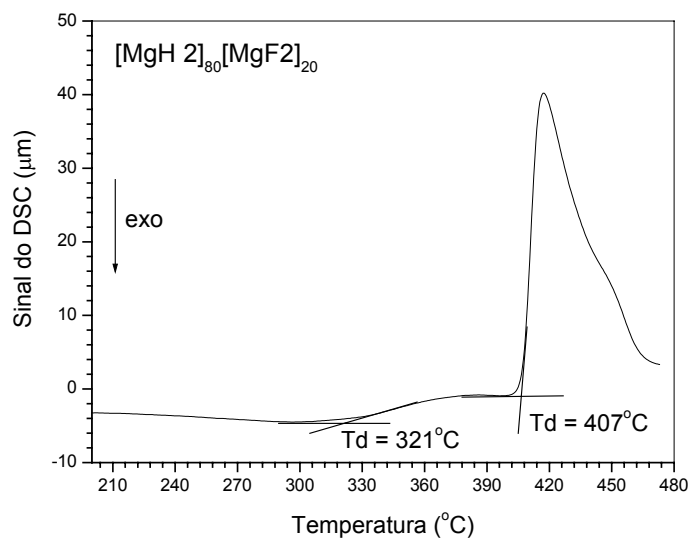


Figura 4.45 - Curva de DSC do composto $[\text{MgH}_2]_{80}[\text{MgF}_2]_{20}$ moído por 48h.

A micrografia da figura 4.46, obtida por MEV, mostra uma visão geral do compósito. Observa-se que o nanocompósito é constituído de aglomerados de partículas com tamanho médio de $5,0\mu\text{m}$. Foi feita análise por EDS para observar se houve contaminação e dentro do limite de detecção do equipamento nenhum contaminante foi detectado.

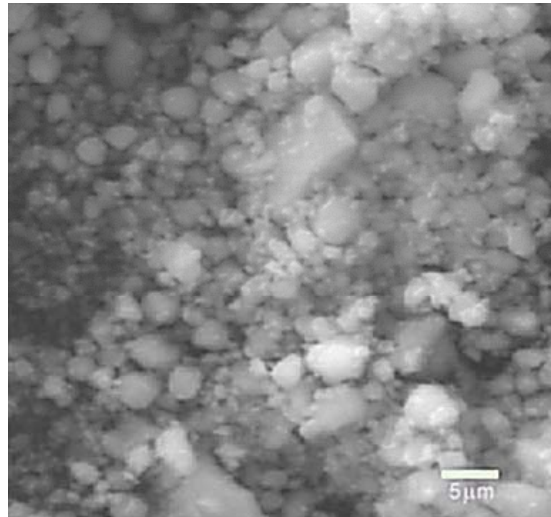


Figura 4.46 - Micrografia do compósito nanocristalino $[\text{MgH}_2]_{80}[\text{MgF}_2]_{20}$.

As micrografias das figuras 4.47(a) e (b), obtidas por MET, mostram a morfologia, tamanho de partículas e fases existentes do compósito $[\text{MgH}_2]_{80}[\text{MgF}_2]_{20}$. A figura 4.47(a) correspondem à microestrutura do compósito em campo escuro. A micrografia em campo escuro mostra que existe uma distribuição homogênea de cristalitos com tamanho médio de $6,27\text{ nm}$. A figura 4.47(b) corresponde ao padrão de difração de área selecionada.

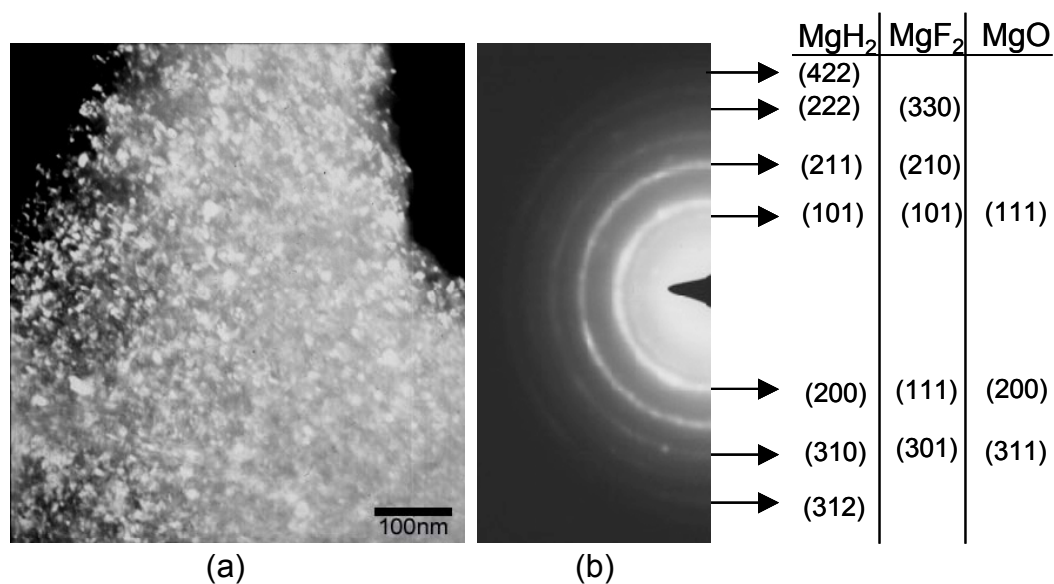


Figura 4.47 - Imagem (a) campo escuro (b) padrão de difração de área selecionada do composto $[\text{MgH}_2]_{80}[\text{MgF}_2]_{20}$.

Como discutido no sistema Mg-Nb a energia interfacial devido a desordem topológica está também presente no sistema $\text{MgH}_2\text{-MgF}_2$. Zaluski et al. [24] investigaram as propriedades catalíticas do Pd nos sistemas Mg-Ni, FeTi e Mg e concluíram que a eficiência catalítica de um elemento depende da molhabilidade na superfície do metal pelos átomos de hidrogênio e da matriz, diminuindo ou até impedindo a formação de uma camada de óxido sobre esta região. Considerando que o efeito da energia interfacial e que o MgF_2 tenha uma molhabilidade na superfície do metal, acredita-se que o hidrogênio no nanocompósito $\text{MgH}_2\text{-MgF}_2$ penetra através das nanointerfaces $\text{MgH}_2/\text{MgF}_2$ (caminhos de alta difusividade e livres de óxidos), assim promovendo a aceleração da cinética de dessorção do nanocompósito.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A tecnologia de armazenagem de hidrogênio em hidretos metálicos visa a obtenção de uma liga ou compósito onde a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio seja rápida, totalmente reversível a pressões e temperaturas moderadas, especificamente nas faixas 0,1-1MPa e 0-100°C respectivamente e com uma alta capacidade de armazenagem.

Como foi discutido anteriormente Zaluska et al. [11] obtiveram um compósito a base de Mg-Ni e foi um dos melhores resultados reportados na literatura em relação a compósitos à base de Mg. A temperatura de dessorção iniciou em 230°C e a capacidade de armazenamento foi de 5,8% em peso de H. Este compósito utilizou a sinergia do composto intermetálico Mg_2NiH_4 para desencadear a decomposição do MgH_2 .

No presente trabalho houve basicamente dois enfoques:

- O estudo das transformações de fases durante a dessorção do hidrogênio durante o aquecimento *in situ* do nanocompósito $MgH_2+5\%at.Nb$. Este estudo contribuiu para o entendimento do mecanismo de dessorção de hidrogênio de compósitos à base de Mg.

- Processamento e caracterização microestrutural de novos compósitos à base de Mg onde foi estudado o poder cinético de novos catalisadores. O melhor compósito processado foi $[MgH_2]_{90}[MgF_2]_{10}$ % em massa sendo que, a temperatura de dessorção iniciou a 250°C, com capacidade de absorção teórica de 6% em massa.

Os resultados obtidos contribuíram de forma decisiva para o desenvolvimento das ligas armazenadoras de hidrogênio e as pesquisas devem continuar para elucidar vários outros aspectos ainda não explorados.

6. CONCLUSÕES

- Elaboração mecânica e moagem mecânica reativa mostraram ser rotas favoráveis para o processamento de nanocompósitos armazenadores de hidrogênio.
- Ambas as rotas foram utilizadas para produzir o nanocompósito $\text{MgH}_2 - \text{Nb}$, constatou-se uma diminuição da temperatura de dessorção do H_2 em comparação ao hidreto de Mg nanocristalino. Isto indica a efetividade catalítica que o Nb proporciona.
- A fase NbH_x detectada por DRX durante o 2º estágio de dessorção, fase ortorrômbica $\text{NbH}_{0,89}$, no nanocompósito $\text{MgH}_2 + 5\% \text{Nb}$ é a solução sólida a' e $a\text{-Nb(H)}$.
- A fase metaestável $\gamma\text{-MgH}_2$ tem um forte papel na dessorção do nanocompósito $\text{MgH}_2 - 5\% \text{Nb}$.
- O Nb é um importante catalisador tanto na dessorção quanto na formação do hidreto de Mg.
- A temperatura de dessorção do nanocompósito processado por RMA é 15°C menor que a dessorção do nanocompósito moído sob Ar. Isto foi devido à fase $\delta\text{-NbH}_2$.
- As energias interfaciais provocadas pela imiscibilidade do sistema Mg-Nb agem como caminhos de difusão ou curto circuito difusionais. A combinação da atração termodinâmica de hidrogênio a essas interfaces pode explicar a aceleração da cinética de dessorção.
- O fluoreto de Mg mostrou ser um bom catalisador de superfície. A composição $[\text{MgH}_2]_{90}[\text{MgF}_2]_{10}$ teve o melhor resultado do presente trabalho. A temperatura de dessorção do nanocompósito foi de 250°C .
- No nanocompósito $\text{MgH}_2 - \text{MgF}_2$ o hidrogênio penetra através das nanointerfaces $\text{MgH}_2/\text{MgF}_2$ (caminhos de alta difusividade e livre de óxidos), assim promovendo a aceleração da cinética de dessorção do nanocompósito.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O processamento de nanocompósitos à base de Mg e metais de transição sob atmosfera de H₂ e inerte inclui muitos aspectos ainda não explorados. A partir do presente trabalho, alguns tópicos de pesquisa puderam ser identificados como fundamentais para o entendimento das interações metal-hidrogênio e das transformações de fases que ocorrem durante o processamento:

- identificar os parâmetros da moagem reativa que mais influenciam na formação dos hidretos metaestáveis metálicos; caracterizar a microestrutura dos hidretos metálicos processados por RMA e MM e avaliar sua estabilidade, determinando as propriedades termodinâmicas e cinéticas de decomposição dos hidretos;
- avaliar as propriedades de armazenagem de hidrogênio (via gasosa e eletroquímica) do material processado por moagem reativa e convencional, nos diversos estágios da evolução microestrutural;
- estudar outras composições no sistema utilizando outros fluoretos de metais de transição.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SCHULZ, R.; HUOT, J.; LIANG, G.; BOILY, S.; LALANDE, G.; DENIS, M.C.; DODELET, J.P. Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies. **Materials science and engineering**, v. A267, p. 240-245, 1999.
- 2 - UEHARA, I.; SAKAI, T.; ISHIKAWA, H. The state of research and development for applications of metal hydrides in Japan. **Journal of alloys and Compounds**, v. 253-254, p. 635-641, 1997.
- 3 - DE CASTRO, J. F.R.; SANTOS, S.F.; COSTA, A.L.M.; YAVARI, A.R.; BOTTA F., W.J.; ISHIKAWA, T.T. Structural characterization and dehydrogenation behavior of Mg-5at.%Nb nano-composite processed by reactive milling. **Journal of alloys and Compounds**, 2003, **submitted**.
- 4 - SANTOS, S.F.; COSTA, A.L.M.; DE CASTRO, J. F.R.; DOS SANTOS D. S.; BOTTA F., W.J.; ISHIKAWA, T.T. Mechanical and reactive milling of a TiCrV BCC solid solution. **Journal of metastable and nanocrystalline materials**, 2003, **submitted**.
- 5 - RENATO, C.A.; TICIANELLI, E.A. Effect of cobalt on the physicochemical properties of a simple LaB₅ metal hydride alloy. **Journal of sources**, v.110, p.73-79, 2002.
- 6 - COSTA, A.L.M.; SANTOS, S.F.; ISHIKAWA, T.T.; BOTTA F., W.J.; Hydrides Formation during reactive mechanical alloying of Zr-V-Ni mixture. **Journal of metastable and nanocrystalline materials**, v.15-16, p.563-568, 2002.
- 7 - ZALUSKI, L. ET AL. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ and FeTi. **J. Alloys Comp.** 217, pp.295-300, 1995.
- 8 - WANG, X.L.; SUDA, S. Stability and tolerance to impurities of the fluorinated surface of hydrogen-absorbing alloys. **J. Alloys and Comp.** 231, p.380-386, 1995.
- 9 - LIANG, G.; SCHULZ, R. Mechanically alloyed nanocrystalline hydrogen storage materials. **Materials transactions**. v. 42, p. 1593-1598, 2001.

- 10 - YAVARI, A.R.; DE CASTRO; J. F. R., HEUNEN, G.; VAUGHAN, G.; Structural evolution and metastable phase detection in MgH₂-5%NbH nanocomposite during H-desorption by in-situ diffraction using synchrotron radiation, **Journal of alloys and compounds**, v. 353, p.246-251, 2003.
- 11 - ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J.O. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni. **J. Alloys Comp.** 289, p.197-206, 1999.
- 12 - LIBOWITZ, G.G. Metal hydrides for energy storage, In: Stein, C. (Ed.). **Critical materials problems in energy production**. New York: Academic Press, p. 825-852, 1976.
- 13 - FUKAY, Y. **The metal-hydrogen system**, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.
- 14 - IVEY, D.G., NORTHWOOD, D.O. Storing energy in metal hydrides; a review of the physical metallurgy. **J. Mater. Sci.**, v.18, p. 321-347, 1983.
- 15 - MUELLER, W. M. BLACKLEDGE, P.J., LIBOWITZ G.G. **Metal Hydrides**, Academic Press: New York e Lodon, 1968.
- 16 - WRONSKI, Z.S. Materials for rechargeable batteries and clean hydrogen energy sources; **International Materials reviews**, v.46, p.1-49, 2001.
- 17 - SANDROCK, G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, **J. Alloys Comp.**, v. 293-295, p. 877-888, 1999.
- 18 - FROMM, E., HÖRZ, G. Hydrogen, nitrogen, oxigen and carbon in metals. **International Metals Reviews**, v.259, n 519, p. 269. 1980.
- 19 - MANNING, J.R. **Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals**, 1^a edição, D. Van Nostrand Co.; NJ/EUA; p.257, 1968.
- 20 - GLEITER, H. *Microstructure*. in: Cahn, R.W.; Haasen, P. (Eds.). **Physical Metallurgy**, The Netherlands, Elsevier BV, v.1, 4Ed, pp.843-942, 1996.
- 21 - SURYANARAYANA, C. Nanocrystalline materials. **Inter. Mater. Rev.**, v. 40, n. 2, p. 1-64, 1995.
- 22 - FECHT, H.J. Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition. **Nanostructured Materials**, v. 1, p. 125-130, 1992.

- 23 - GUOXIAN, L. Mechanically alloyed nanocrystalline hydrogen storage materials. **Materials Transactions**, v. 42, n. 8, p. 1593-1598, 2001.
- 24 - ZALUSKI, L., ZALUSKA, A., STRÖM-OLSEN, J.O., Nanocrystalline metal hydrides, **J. Alloys Comp.**, v. 253-254, p. 70-79, 1997.
- 25 - RIVOIRARD, S., RANGO, P., FRUCHART, D., CHARBONNIER, J., VEMPAIRE, D. Catalytic effect of additives on the hydrogen absorption properties of nano-crystalline $MgH_2(X)$ composites, **J. Alloys Comp.**, v. 356-357, p. 622-625, 2003.
- 26 - ZALUSKI, L., ZALUSKA, A., STRÖM-OLSEN, J.O., Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, **J. Alloys Comp.**, v. 288, p. 217-225, 1999.
- 27 - CUI, N., HE, P., LUO, J.L. Synthesis and characterization of nanocrystalline magnesium-based hydrogen storage alloy electrode materials, **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 3549-3558, 1999.
- 28 - ORIMO, S. FUJII, K., IKEDA, K., FUJIKAWA, Y., KITANO, Y. Hydriding properties of a nano-/amorphous-structured Mg-Ni-H system. **J. Alloys Comp.**, v. 253-254, p. 94-97, 1997.
- 29 - KOCH, C.C. Preparation of "amorphous" $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying. **Appl. Phys. Lett.**, v. 43, n. 11, p. 1017-1019, 1983.
- 30 - SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling, **Prog. Mater. Sci.**, v. 46, p. 1-184, 2001.
- 31 - KOCK, C.C. Mechanical milling and alloying, In: CAHN, R.W., HAASEN, P., KRAMER, E.J. (Eds.). **Materials Science and Technology, v.15, Processing of metals and alloys**, Weinheim: VCH, 1991, p. 193-245.
- 32 - SCHWARZ, R.B. Formation of amorphous alloys by solid state reactions, **Mater. Sci. Eng.**, v. 97, p. 71-78, 1998.
- 33 - SCHULTZ, L., ECKERT, J. Mechanically alloyed glassy metals, In: BECK, H., GÜNTHERODT, H.-J. (Eds.). **Topics in Applied Physics, v. 72, Glassy metals III**, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1994, p. 69-120.
- 34 - IWAKURA, C. *et al.* Hydriding and electrochemical characteristics of a homogeneous amorphous Mg_2Ni - Ni composite. **J. Alloys Comp.** 270, pp.142-144, 1998.

- 35 - IWAKURA, C. et al. Hydriding and dehydriding characteristics of an amorphous Mg₂Ni-Ni composite. **J. Alloys Comp.** 285, pp.246-249, 1999.
- 36 - NOHARA, S. et al. Electrochemical characteristics of a homogeneous amorphous alloy prepared by ball-milling Mg₂Ni with Ni. *J. Alloys Comp.* 267, pp.76-78,1998.
- 37 - SPASSOV, T.; KÖSTER, U. Hydrogenation of amorphous and nanocrystalline Mg-based alloys. **J. Alloys Comp.** 287, pp.243-250, 1999.
- 38 - LIU, W. et al. Effects of substitution of other elements for nickel in mechanically alloyed Mg₅₀Ni₅₀ amorphous alloys used for nickel-metal hydride batteries. **J. Alloys Comp.** 261, pp.289-294, 1997.
- 39 - IKEDA, K. et al. Cobalt- and copper- substitution effects on the thermal stabilities and hydriding properties of amorphous MgNi. **J. Alloys Comp.** 280, pp.279-283, 1998.
- 40 - ZHANG, S.G. et al. Surface analysis of an amorphous MgNi alloy prepared by mechanical alloying for use in nickel-metal hydride batteries. **J. Alloys and Comp.** 270, pp.123-126, 1998.
- 41 - YANG, J.; CIUREANU, M.; ROBERGE, R. Preparation and hydriding properties of Mg_{1-x}Ni_x (x = 0-45 wt.%) composites. **J. Alloys Comp.** 287, pp.251-255, 1999.
- 42 - IWAKURA, C.; INOUE, H.; NOHARA, S.; SHIN-YA, R; KUROSAKA, S.; MIYANOHARA, K. Effects of surface and bulk modifications on electrochemical and physicochemical characteristics of MgNi alloys. **J. Alloys Comp.** 330-332, pp.636-639, 2002.
- 43 - IWAKURA, C.; NOHARA, S.; INOUE, H. Preparation and characterization of Mg_{0,9}Ti_{0,06}V_{0,04}Ni – carbon material composites for electrochemical use. **J. Alloys Comp.** 148, pp.499-502, 2002.
- 44 - GROSS, K.J. et al. Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage: relationship between morphology and kinetics. **J. Alloys Comp.** 269, pp.259-270, 1998.
- 45 - LIANG, G. et al. Hydrogen absorption properties of a mechanically milled Mg - 50wt.% LaNi₅ composite. **J. Alloys Comp.** 268, p.302-307, 1998.

- 46 - CRACCO, D.; PERCHERON-GUEGÁN, A. Morphology and hydrogen absorption properties of an AB₂ type alloy ball milled with Mg₂Ni. **J Alloys Comp.** 268, pp.248-255, 1998.
- 47 - YANG, Q.M.; CIUREANU, M.; RYAN, D.H.; STRÖM-OLSEN, J.O. Composite hydride electrode materials. **J. Alloys Comp.** 274, pp.266-273, 1998.
- 48 - OELERICH, W.; KLASSEN, T.; BORMANN, R.; Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials, **J. of Alloys and Compounds**, 315, p.237-242, 2001.
- 49 - HUOT, J.; PELLETIER, J. F.; LIANG, G.; SUTTON, M.; SCHULZ, R.; Structure of nanocomposite metal hydrides, **J. of Alloys and Compounds**, 330-332, p. 727-731, 2002.
- 50- HUOT, J.; PELLETIER, J. F.; LURIO, L.B.; SUTTON, M.; SCHULZ, R.; Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH₂-Nb nanocomposites, **J. of Alloys and Compounds**, 348, p. 319-324, 2003.
- 51 - HIGUCHI, E.; TOYODA, E.; LI, Z. P.; SUDA, S.; INOUE, H.; NOHARA, S.; IWAKURA, C. Effects of fluorination of AB₂-type alloys and of mixing with AB₅-type alloys on the charge-discharge characteristics. *Electrochimica Acta*, 46, p. 1191-1194, 2001.
- 52 - SAKASHITA, M.; LI, Z. P.; SUDA, S.; Fluorination mechanism and its effects on the electrochemical properties of metal hydrides, **Journal Alloys Comp**, 253-254, p.500-505, 1997.
- 53 - WANG, X. L.; HARAICAWA, N.; SUDA, S.; Surface properties of the fluorinated calcium-based AB₅ alloys, **J. Alloys Comp.** 231, p.376-379, 1995.
- 54 - LIU, F-J; SUDA, S.; Hydriding behavior of F-treated Mg₂Ni at moderate conditions; *J. alloys Comp.* 232, p. 212-217, 1996.
- 55 - LI, Z. P; LIU, B.H.; HITAKA, K.; SUDA, S.; Effects of surface structure of fluorinated AB₂ alloys on their electrodes and battery performances; **J. Alloys Comp.** 330-332, p.776-781, 2002.
- 56- HIGUCHI, E.; Li, Z. P; Suda, S.; Nohara, S.; Inoue, H.; Iwakura C.; Structural and electrochemical characterization of fluorinated AB₂-type laves

- phase alloys obtained by different pulverization methods; **J. Alloys Comp.** 335, p.241-245, 2002.
- 57 - LIU, F. J.; SUDA; S. Surface treatment effect on the low temperature hydriding behavior, **J. Alloys Comp.** 230, p.58-62, 1995.
- 58 - IVANOV, E.; KONSTANCHUK, I.; BOKHONOV, B.; BOLDYREV, V. Hydrogen interaction with mechanically alloyed magnesium-salt composite materials **J. Alloys Comp.** 360, p. 256-265, 2003.
- 59 - BENJAMIN, J.S., VOLIN, T.E. The mechanism of mechanical alloying, **Metall. Trans.**, v. 5, p. 1929-1934, 1974.
- 60 - TESSIER, P.; ENOKI,H.; BOUOUDINA, M.; AKIBA, E.; Ball-milling of Mg₂Ni under hydrogen, **J. Alloys Comp.** 268, p. 285-289, 1998.
- 61 - TESSIER, P.; AKIBA, E.; Catalysed reactive milling, **J. Alloys Comp.** 293-295, p.400-402, 1999.
- 62 - TESSIER, P.; M.; AKIBA, E.; Decomposition of nickel-doped magnesium hydride prepared by reactive mechanical alloying, **J. Alloys Comp.** 302, p. 215-217, 2000.
- 63 - BOBET, J-L; EVEN, C.; NAKAMURA, Y.; AKIBA,Y.; DARRIET, B.; Synthesis of magnesium and titanium hydride via reactive mechanical alloying influence of 3d-metal addition on MgH₂ synthesise. **J. Alloys Comp.** 298, p. 279, 2000.
- 64 - MURTY, B.S., RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying / milling. **Inter. Mater. Rev.**, v. 43, p. 101-141, 1998.
- 65 - European Synchrotron Radiation Facility: www.esrf.fr. Acesso em 10/03/2002.
- 66 - PELLETIER, J.F.; HUOT, J.; SUTTON, M.; SCHULZ, R.; SANDY, A.R.; LURIO, L.B. AND MOCHRIE, S.G.J. Hydrogen desorption mechanism in MgH₂-Nb nanocomposites, **Phys. Rev. B**, 63, p.052103, 2001.
- 67 - GENNARI, F.C.; CASTRO, F.J.; URRETAVIZCAYA, G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. **J. alloys and Compounds**, 321, p.46, 2001.
- 68 - MASSALKI, T.B. (Ed.). **Binary alloy phase diagrams**, Materials Park: ASM International, p. 2078-2080, 1990.

- 69 - BECKER, R. Ann. Phys. (Paris) v.32, p.128, 1938.
- 70 - DUNLAP, R.A.; CHENG, Z.H.; MACKAY, G.R.; J.W.; O'BRIEN, J.W.; SMALL, D.A.; Preparation of nanocrystalline metal hydrides by ball milling, **Hiperfine Interactions**, 130, p. 109, 2000.
- 71 - DUNLAP, R.A., SMALL, D.A., MACKAY, G.R. Hydriding reactions induced by ball milling in group IV and V transition metals. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 18, p. 881-883, 1999.