

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

PROPRIEDADES DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO DE  
MATERIAIS À BASE DE MAGNÉSIO E FERRO PREPARADOS POR  
MOAGEM DE ALTA ENERGIA E TÉCNICAS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA  
SEVERA

Alexandre Augusto Cesario Asselli

São Carlos  
2013



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

PROPRIEDADES DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO DE  
MATERIAIS À BASE DE MAGNÉSIO E FERRO PREPARADOS POR  
MOAGEM DE ALTA ENERGIA E TÉCNICAS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA  
SEVERA

Alexandre Augusto Cesario Asselli

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. Walter José Botta Filho  
Co-orientador: Dr. Daniel Rodrigo Leiva  
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos  
2013

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

A844pa

Asselli, Alexandre Augusto Cesario.

Propriedades de armazenagem de hidrogênio de materiais à base de magnésio e ferro preparados por moagem de alta energia e técnicas de deformação plástica severa / Alexandre Augusto Cesario Asselli. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

114 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Hidretos. 2. Armazenagem de hidrogênio. 3. Moagem de alta energia. 4. Nanocompósitos. 5. Deformação plástica severa. I. Título.

CDD: 661.08 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

À minha amada esposa Ana Paula, às minhas queridas irmãs Mariana e Anelisa, e a minha adorável mãe Cida.

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2009),  
Engenheiro Mecânico pela UNESP (2007).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
ALEXANDRE AUGUSTO CESARIO ASSELLI  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 24 DE MAIO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Walter José Botta Filho

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar



Prof. Dr. Dilson Silva dos Santos

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE, UFRJ



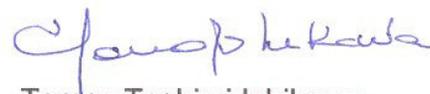
Prof. Dr. Sydney Ferreira Santos

Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, UFABC



Claudio Shyinti Kiminami

Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar



Tomaz Toshimi Ishikawa

Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar



## AGRADECIMENTOS

À Ana Paula, por seu amor incondicional, motivação e incentivo diário.

À minha mãe e irmãs, por todo amor e compreensão.

Ao Prof. Dr. Walter José Botta Filho e Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva, pela orientação e suporte.

Ao meu supervisor de estágio no Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Prof. Jacques Huot, pela oportunidade e confiança.

Aos técnicos do Laboratório de Caracterização Estrutural pelo suporte técnico e disposição.

Aos funcionários da secretaria do PPG-CEM, por sempre serem tão atenciosos e prestativos.

Ao PPG-CEM, ao DEMa e à UFSCar pelo suporte e estrutura que viabilizaram a realização deste trabalho, bem como a agência CNPq pelo financiamento das bolsas de doutorado e de estágio de doutorado no exterior.



"La vie se rétracte ou se dilate à proportion de notre courage"

Anaïs Nin



## RESUMO

Na pesquisa de doutorado, as propriedades de armazenagem de hidrogênio de materiais à base de magnésio e ferro preparados por moagem de alta energia e técnicas de deformação plástica severa foram estudadas. Os materiais foram processados por moagem de alta energia sob atmosfera inerte e por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio. As técnicas de torção sob alta pressão, forjamento e laminação a frio foram usadas para preparar os materiais ao ar. Diferentes composições dos reagentes Mg e Fe foram utilizadas para estudar o comportamento de absorção e dessorção de hidrogênio de materiais à base de  $Mg_2FeH_6$  e  $MgH_2$ . Os resultados mostraram que a moagem de alta energia foi eficiente para sintetizar o  $Mg_2FeH_6$ , entretanto, longos tempos de moagem ( $> 12$  h) foram necessários e as amostras moídas foram facilmente contaminadas quando expostas ao ar. Entre as técnicas de deformação plástica severa, os melhores resultados em relação à cinética de absorção e capacidade de armazenagem de hidrogênio foram obtidos por laminação a frio. Estes resultados foram similares aos das amostras moídas, porém, a laminação foi realizada ao ar e com um tempo de processamento menor que 1 minuto. O mecanismo de formação do  $Mg_2FeH_6$  foi estudado através de medidas da cinética de absorção de hidrogênio e da caracterização microestrutural pelas técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão e varredura. Estas análises permitiram determinar que o  $Mg_2FeH_6$  foi formado com uma morfologia colunar através de um processo difusional durante o processo de absorção térmica de hidrogênio. Os efeitos da adição de grafite natural expandido como um aditivo foram avaliados para as amostras processadas por moagem de alta energia e laminação a frio. Os dados mostraram que o uso deste aditivo resultou numa mais rápida cinética de absorção e dessorção de hidrogênio dos materiais à base de magnésio e ferro.



## **HYDROGEN STORAGE PROPERTIES OF MAGNESIUM-IRON BASED MATERIALS PREPARED BY HIGH ENERGY BALL MILLING AND TECHNIQUES OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION**

### **ABSTRACT**

In the doctoral research, the hydrogen storage properties of magnesium-iron based materials prepared by high energy ball milling and techniques of severe plastic deformation were studied. The materials were processed by ball milling under inert atmosphere and reactive milling under hydrogen pressure. The techniques of high pressure torsion, cold forging and rolling were used to prepare the materials in air. Several compositions of Mg and Fe reactants were used to study the behavior of hydrogen absorption and desorption of  $Mg_2FeH_6$  and  $MgH_2$  based materials. The results showed that high energy ball milling was effective to synthesize  $Mg_2FeH_6$ , nevertheless, long milling times ( $> 12$  h) were required and the sample were easily contaminated when exposed to air. Between the techniques of severe plastic deformation, the best results in terms of hydrogen absorption kinetics and capacity were achieved by cold rolling. These results were similar to the milled samples ones, however, cold rolling was carried out in air and with a processing time shorter than 1 minute. The formation mechanism of  $Mg_2FeH_6$  was studied by measurements of hydrogen absorption kinetics and microstructural characterization through the techniques of X-ray diffraction and scanning and transmission electron microscopy. These analyses allowed to determine that  $Mg_2FeH_6$  was formed with a columnar morphology by a diffusional process during the hydrogen thermal absorption. The effects of the addition of expanded natural graphite were evaluated to the samples prepared by high energy ball milling and cold rolling. The data showed that the use of this additive resulted in faster kinetics of hydrogen absorption and desorption of the magnesium-iron based materials.



## PUBLICAÇÕES

Asselli AAC, Botta WJ, Huot J. Formation reaction of  $Mg_2FeH_6$ : Effect of hydrogen absorption/desorption kinetics. *Materials Research* 2013. Aceito para publicação.

Asselli AAC, Jorge Junior AM, Ishikawa TT, Botta Filho WJ.  $Mg_2FeH_6$ -based nanocomposites with high capacity of hydrogen storage processed by reactive milling. *Materials Research* 2012;15:229–35.

Leiva DR, Zepon G, Asselli AAC, Fruchart D, Miraglia S, Ishikawa TT, Botta WJ. Mechanochemistry and H-sorption properties of  $Mg_2FeH_6$  -based nanocomposites. *International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift Fuer Metallkunde)* 2012;103:1147–54.

Asselli AAC, Leiva DR, Jorge AM, Ishikawa TT, Botta WJ. Synthesis and hydrogen sorption properties of  $Mg_2FeH_6$ – $MgH_2$  nanocomposite prepared by reactive milling. *Journal of Alloys and Compounds* 2012;536:S250–S254.

Danaie M, Asselli AAC, Huot J, Botton GA. Formation of the Ternary Complex Hydride  $Mg_2FeH_6$  from Magnesium Hydride ( $\beta$ - $MgH_2$ ) and Iron: An Electron Microscopy and Energy-Loss Spectroscopy Study. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012;116:25701–14.



## SUMÁRIO

	Pag.
BANCA EXAMINADORA: .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	ix
PUBLICAÇÕES .....	xi
SUMÁRIO .....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 Hidretos Metálicos .....	5
2.2 Formação dos hidretos .....	6
2.3 Propriedades termodinâmica dos hidretos (pressão-composição-temperatura) .....	7
2.4 Cinética de formação e decomposição de hidretos .....	10
2.5 Hidretos metálicos nanocristalinos .....	12
2.6 Moagem de alta energia .....	12
2.7 Laminação .....	13
2.8 Forjamento .....	15
2.9 Torção sob alta pressão .....	16
2.10 Hidretos à base de magnésio .....	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
3.1 Reagentes .....	25
3.2 Moagem de alta energia .....	25
3.3 Torção sob alta pressão .....	26
3.4 Forjamento a frio .....	27
3.5 Laminação a frio .....	27
3.6 Caracterização microestrutural .....	28

3.7 <i>Análise térmica de calorimetria diferencial de varredura</i> .....	30
3.8 <i>Análise cinética e termodinâmica de absorção e dessorção de hidrogênio</i>	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
4.1 <i>Mecanismo de formação do <math>Mg_2FeH_6</math></i> .....	33
4.1.1 <i>Moagem reativa de 2Mg-Fe</i> .....	33
4.1.2 <i>Moagem sob atmosfera de argônio de <math>xMgH_2-Fe</math> (<math>x= 2, 3</math> e <math>4</math>)</i> .....	43
4.1.3 <i>Propriedades termodinâmicas do sistema Mg-Fe</i> .....	49
4.1.4 <i>Efeito da temperatura e da "força motriz" na formação do <math>Mg_2FeH_6</math></i> .....	54
4.1.5 <i>Caracterização microestrutural da formação do <math>Mg_2FeH_6</math></i> .....	57
4.2 <i>Síntese do <math>Mg_2FeH_6</math> durante a moagem reativa: influência do tempo de moagem e da composição <math>xMg-Fe</math> (<math>x = 2,3</math> e <math>5</math>)</i> .....	73
4.3 <i>Efeito da adição de grafite natural expandido na cinética de absorção de hidrogênio</i> .....	87
4.4 <i>Técnicas de deformação plástica severa</i> .....	95
5 CONCLUSÕES .....	103
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	107

**ÍNDICE DE TABELAS**

	Pag.
Tabela 1 – Reagentes para preparação dos materiais à base de Mg e Fe.....	25
Tabela 2 Percentual em massa de fases das amostras de 2Mg-Fe após os testes de absorção de hidrogênio. (erro $\pm 1\%$ ). A capacidade de hidrogênio para os hidretos é mostrada entre parênteses.....	42
Tabela 3 Percentual de fases (% em massa) das amostras de xMgH <sub>2</sub> -Fe (x= 2, 3 e 4) preparadas por MAE sob atmosfera de argônio durante 48 horas. (erro $\pm 1\%$ ). A capacidade de hidrogênio para os hidretos é mostrada entre parênteses. ....	46
Tabela 4 Pressões de equilíbrio determinadas pelas curvas p-c-T (Figura 16a) e entalpia e entropia da reação calculadas a partir do gráfico de Van't Hoff (Figura 16b).....	53



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1 Etapas principais do processo de formação de um hidreto metálico. . .	7
Figura 2 (a) Isotermas de pressão-composição e (b) gráfico de Van't Hoff obtido a partir destas isotermas. ....	8
Figura 3 Características das curvas p-c-T de absorção e dessorção para um hidreto metálico. $P_a$ : pressão de equilíbrio de absorção; $P_d$ : pressão de equilíbrio de dessorção; $H_{max}$ capacidade máxima de hidrogênio; $\Delta H_R$ : capacidade reversível. ....	10
Figura 4 Representação esquemática do processo de laminação. $h_i$ : espessura inicial; $h_f$ : espessura final. ....	14
Figura 5 Representação esquemática do processo de forjamento em matriz fechada utilizando um martelo em queda livre. ....	15
Figura 6 Representação esquemática do processo de torção sob alta pressão. ....	17
Figura 7 PDRX da amostra de 2Mg-Fe preparada por MR durante 48 horas sob 30 bar de $H_2$ . ....	34
Figura 8 Curvas simultâneas de temperatura (linha tracejada) e de cinética de dessorção de hidrogênio (linha sólida) sob 1 bar de $H_2$ da amostra 2Mg-Fe preparada por MR. ....	35
Figura 9 Curvas da cinética de absorção de hidrogênio da amostra 2Mg-Fe a 350 °C sob 20 e 30 bar de $H_2$ (a) nos primeiros 20 minutos e (b) durante 20 horas. ....	37
Figura 10 PDRX da amostra 2Mg-Fe após absorção de hidrogênio a 350 °C sob 20 e 30 bar de $H_2$ durante (a) 20 minutos e (b) 20 horas. ....	39
Figura 11 Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio das amostras de 2Mg-Fe a 350 °C e sob 1,6 bar de $H_2$ . ....	43
Figura 12 PDRX das amostras $2MgH_2$ -Fe, $3MgH_2$ -Fe e $4MgH_2$ -Fe preparadas por MAE sob atmosfera de argônio durante 48 horas. ....	45

Figura 13	Curvas simultâneas de temperatura (linha tracejada) e de cinética de dessorção/absorção de hidrogênio (linha sólida) sob 1 bar de H <sub>2</sub> da amostra 4MgH <sub>2</sub> -Fe preparada por 48 horas de MAE sob atmosfera de argônio.....	47
Figura 14	PDRX da amostra 4MgH <sub>2</sub> -Fe após a "têmpera" a 270 °C durante o aquecimento sob 1 bar de hidrogênio. ....	48
Figura 15	(a) Curva p-c-T a 350 °C da amostra 4MgH <sub>2</sub> -Fe preparada por MAE e (b) PDRX das amostra "temperadas" em dois estágios da curva p-c-T. ....	50
Figura 16	(a) Curvas p-c-T a 350, 400 e 450 °C da amostra 4MgH <sub>2</sub> -Fe preparada por MAE. (b) Gráfico de Van't Hoff determinados a partir das pressões de equilíbrio de absorção e dessorção das curvas p-c-T.....	52
Figura 17	Curvas p-c-T da amostra 2MgH <sub>2</sub> -Fe preparada por MAE sob atmosfera de argônio.....	54
Figura 18	(a) Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da amostra 4MgH <sub>2</sub> -Fe em duas condições: 350 °C/20 bar e 400 °C/40bar. (b) PDRX das amostras após os dois testes de absorção. ....	56
Figura 19	Resultados de MET mostrando a microestrutura da amostra 4MgH <sub>2</sub> -Fe após a MAE sob atmosfera de argônio. (a) Campo claro, (b) campo escuro e (c) SADP com a simulação do padrão em anéis do Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub> .....	57
Figura 20	Espectros de EELS a partir de três regiões da amostra 4MgH <sub>2</sub> -Fe moída. Área 1 é a mesma região que a apresentada na Figura 19. Os SADPs correspondentes às áreas 2 e 3 são apresentados em (b) e (c), respectivamente. Em ambos os casos, a simulação do padrão de difração em anéis do Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub> é incluída. ....	59
Figura 21	Resultados de STEM e EELS da amostra 4MgH <sub>2</sub> -Fe moída. (a) Imagem de HAADF com a região selecionada para imagem de espectro. (b) Imagem de HAADF com três áreas marcadas e os espectros correspondentes de EELS. (c) Mapas referentes ao Mg (10,1-12,1 eV), MgH <sub>2</sub> +Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub> (14,3-16,3 eV) e MgO e C amorfo (21,7-23,7 eV).....	60
Figura 22	(a) Curva de cinética de absorção de hidrogênio a 400 °C e 40 bar de H <sub>2</sub> da amostra 4MgH <sub>2</sub> -Fe antes de ser "temperada" aos 2 min. (b) PDRX da amostra "temperada".....	62

- Figura 23 Microestrutura da amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  "temperada" após dois minutos de absorção de hidrogênio a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e 40 bar de  $\text{H}_2$ . (a) Imagem de MET em campo claro, (b) SADP e (c) SADP com a simulação do padrão de difração em anéis da fase  $\alpha\text{-Fe}$ . (d) Imagem de HAADF-STEM da mesma região. Os mapas de EDS da região marcada em (d) são apresentados para os elementos (e) Mg e (f) Fe. As flechas em (a) e (d) apontam para mesma região na amostra..... 63
- Figura 24 Imagens da amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  "temperada" após dois minutos de absorção de hidrogênio a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e 40 bar de  $\text{H}_2$  (a) em condição STEM-HAADF. (b) Imagem com maior aumento da região marcada em (a). (c) Resultados correspondentes a imagem de espectro. O gráfico a esquerda mostra dois espectros de energia a partir de duas regiões marcadas na imagem de sinal HAADF. Os dois mapas mostrados a direita mostram as imagens formadas com faixas de energia para duas fases:  $\text{MgH}_2$  (13,3-15,5 eV) e  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  (17,3 - 19,5 eV)..... 65
- Figura 25 Microestrutura da amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  completamente hidrogenada observada por MET. (a) Campo claro, (b) campo escuro, com a localização da abertura da lente objetiva (ALO) em relação ao SADP. (c) SADP com a simulação do padrão de difração em anéis do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . ..... 67
- Figura 26 (a) Imagem de STEM-HAADF mostrando uma área da amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  completamente hidrogenada. (b) Resultados das imagens de espectro desta região. As três imagens no canto superior são, da esquerda para a direita, sinal HAADF, mapeamento de plasmon do  $\text{MgH}_2$  (13,6-15,4 eV) e o mapeamento de plasmon de  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  (17,3-19,1 eV). O gráfico no canto inferior apresenta os dois espectros de EELS de duas pontos da partícula marcados nos mapas acima. .... 68
- Figura 27 (a) Imagem de STEM-HAADF de uma área da amostra completamente hidrogenada. (b) Dados de imagem de espectro da região marcada em (a). Três exemplos dos espectros de EELS são mostrados no gráfico no canto inferior. A localização do feixe de elétrons em cada caso é marcado nas imagens no canto superior. Os três mapeamentos do lado direito da imagem de HAADF são: (1)  $\text{MgH}_2$  (13,9-15,7 eV); (2) pico de plasmon I do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  (16,9-18,8 eV); e pico de plasmon II do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  (17,3-19,0 eV).... 69

Figura 28 Representação esquemática da sequência dos estágios iniciais de formação do $Mg_2FeH_6$ . (a) $MgH_2$ é formado com uma rápida cinética devido ao efeito catalítico das partículas de Fe. (b) $Mg_2FeH_6$ é nucleado no ponto de contato entre Fe e $MgH_2$ e cresce com uma morfologia colunar. (c) $MgH_2$ e Fe são gradualmente consumidos com o crescimento da fase $Mg_2FeH_6$ . (d) Região marcada em (b) ampliada e apresentando os detalhes da reação de formação do $Mg_2FeH_6$ .	70
Figura 29 PDRX da amostra 2Mg-Fe preparada por MR sob atmosfera de $H_2$ . Os tempos de moagem utilizados (6, 12, 24 e 48 h) estão indicados acima de cada padrão.	74
Figura 30 PDRX da amostra 3Mg-Fe preparada por MR sob atmosfera de $H_2$ . Os tempos de moagem utilizados (6, 12, 24 e 48 h) estão indicados acima de cada padrão.	75
Figura 31 PDRX da amostra 5Mg-Fe preparada por MR sob atmosfera de $H_2$ . Os tempos de moagem utilizados (6, 12, 24 e 48 h) estão indicados acima de cada padrão.	76
Figura 32 Curvas simultâneas de (a) DSC, (b) TG e (c) QMS ( $H_2$ ) da amostra 2Mg-Fe preparada por 6, 12, 24 e 48 horas de MR.	77
Figura 33 Curvas simultâneas de (a) DSC, (b) TG e (c) QMS ( $H_2$ ) da amostra 3Mg-Fe preparada por 6, 12, 24 e 48 horas de MR.	78
Figura 34 Curvas simultâneas de (a) DSC, (b) TG da amostra 5Mg-Fe preparada por 6, 12, 24 e 48 horas de moagem MR.	81
Figura 35 Curvas simultâneas de temperatura (linhas mais finas) e de cinética de dessorção de hidrogênio (linha mais grossas) sob 1 bar de $H_2$ das amostras 3Mg-Fe preparada por MR durante 6, 12, 24 e 48 horas.	83
Figura 36 Curvas de cinética de absorção de hidrogênio a 400 °C sob 16 bar de $H_2$ das amostras 3Mg-Fe preparadas por MR com diferentes tempos de moagem. Comportamento de absorção (a) nos 30 minutos iniciais e (b) durante 5 horas.	85
Figura 37 Curvas de cinética de absorção de hidrogênio a 400 °C sob 40 bar de $H_2$ das amostras 3Mg-Fe preparadas por MR com diferentes tempos de	

moagem. Comportamento de absorção (a) nos 5 minutos iniciais e (b) durante 5 horas. ....	86
Figura 38 PDRX das amostras (a) 2Mg-Fe, (b) 3Mg-Fe e (c) 5Mg-Fe preparadas MR por 12 horas sem e com adição de GNE.....	88
Figura 39 Curvas simultâneas de temperatura (linhas mais finas) e de cinética de dessorção de hidrogênio (linha mais grossas) sob 1 bar de H <sub>2</sub> das amostras (a) 2Mg-Fe, (b) 3Mg-Fe e (c) 5Mg-Fe preparadas por 12h de MR com e sem a adição de GNE.....	90
Figura 40 Curvas de cinética de absorção de hidrogênio a 400 °C da amostra 2Mg-Fe preparada por MR durante 12 horas e 12 horas+30 minutos com adição de GNE. A pressão de H <sub>2</sub> utilizada foi (a) 16 e (b) 40 bar. ....	92
Figura 41 Curvas de cinética de absorção de hidrogênio a 400 °C da amostra 3Mg-Fe preparada por MR durante 12 horas e 12 horas+30 minutos com adição de GNE. A pressão de H <sub>2</sub> utilizada foi (a) 16 e (b) 40 bar. ....	93
Figura 42 Curvas de cinética de absorção de hidrogênio a 400 °C da amostra 5Mg-Fe preparada por MR durante 12 horas e 12 horas+30 minutos com adição de GNE. A pressão de H <sub>2</sub> utilizada foi (a) 16 e (b) 40 bar. ....	94
Figura 43 Imagens de MEV de elétrons secundários das amostras de 3Mg-Fe preparadas por (a; b) torção sob alta pressão, (c; d) forjamento a frio; e (e; f) laminação a frio. As amostras foram pulverizadas com auxílio de um almofariz e pistilo.....	97
Figura 44 Curvas de cinética de (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio das amostras 3Mg-Fe preparadas pelas técnicas de torção sob alta pressão, forjamento e laminação a frio. Absorção: 400 °C e 40 bar de H <sub>2</sub> . Dessorção: 400 °C e 1 bar de H <sub>2</sub> .....	99
Figura 45 Curvas normalizadas de cinética de (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio das amostras 3Mg-Fe sem e com adição de GNE preparadas por laminação a frio. Absorção: 400 °C e 40 bar de H <sub>2</sub> . Dessorção: 400 °C e 1 bar de H <sub>2</sub> . ....	101



## 1 INTRODUÇÃO

Hidrogênio é uma promissora alternativa aos combustíveis fósseis, uma vez que é considerado um vetor de energia limpo, renovável e altamente energético [1]. Entretanto, em condições normais de temperatura e pressão, o hidrogênio apresenta-se como um gás diatômico ( $H_2$ ) com densidade muito baixa. Consequentemente, para o desenvolvimento da futura economia do hidrogênio, meios práticos para armazenar hidrogênio devem ser estabelecidos.

O hidrogênio pode ser armazenado em diferentes formas, tais como, gás pressurizado, líquido criogênico e em hidretos metálicos. Existem diversas aplicações energéticas com diferentes requerimentos para o armazenamento de hidrogênio em termos de temperatura de operação, pressão de hidrogênio, e capacidade gravimétrica e volumétrica. Neste contexto, os hidretos à base de magnésio com suas elevadas capacidades volumétricas são interessantes para aplicações que necessitam de um meio compacto e seguro para armazenar hidrogênio.

Os hidretos  $MgH_2$  e  $Mg_2FeH_6$  destacam-se devido às suas capacidades de armazenagem gravimétrica e volumétrica de hidrogênio. O  $MgH_2$  e o  $Mg_2FeH_6$  são capazes de armazenar respectivamente 7,6 e 5,4 % em massa de hidrogênio. Em termos volumétricos, o  $MgH_2$  armazena teoricamente  $107 \text{ kg.m}^{-3}$  de hidrogênio. No caso do  $Mg_2FeH_6$ , sua densidade de hidrogênio de  $150 \text{ kg.m}^{-3}$  é mais de duas vezes maior que a do hidrogênio no estado líquido [2].

Por outro lado, materiais à base de magnésio requerem altas temperaturas de operação em razão de suas alta estabilidade termodinâmica e lenta cinética de absorção e dessorção de hidrogênio. A hidrogenação do magnésio cristalino não ocorre em temperatura inferior a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e temperaturas acima de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  são necessárias para sua decomposição [3].

No caso do  $Mg_2FeH_6$ , a sua síntese a partir da mistura precursora 2Mg-Fe não é trivial devido à imiscibilidade dos seus reagentes metálicos. Portanto, um estudo de processamento é necessário para que sejam alcançados maiores

rendimentos em sua síntese [4; 5; 6]. Além disso, apenas uma reversibilidade parcial foi reportada para este hidreto, mesmo em altas temperaturas e sob altas pressões de hidrogênio [8; 7].

Um avanço em relação a síntese e a cinética da reação de formação e decomposição destes hidretos foi obtido utilizando pós nanocristalinos e nanocompósitos preparados por moagem de alta energia [10; 3; 9]. Isto se deve tanto a maior densidade de contornos de grãos como a maior área superficial específica dos materiais processados por esta técnica. Contudo, pós a base de magnésio preparados por moagem de alta energia requerem cuidados especiais em relação ao manuseio e a segurança devido a sua piroforicidade. Adicionalmente, o capital e os custos de operação do processo de moagem de alta energia seriam muito elevados em um nível industrial.

Nesta perspectiva, técnicas de deformação plástica severa, tais como, laminação a frio [18; 14; 12; 15; 17; 11; 16; 19; 13], forjamento a frio [20; 17], extrusão em canal angular [25; 24; 22; 21; 23] e torção sobre alta pressão [20], têm sido estudadas para preparar materiais à base de magnésio para aplicações de armazenagem de hidrogênio. Estas técnicas utilizam altas taxas de deformação para produzir materiais nanocristalinos com alta densidade de defeitos cristalinos. Estes defeitos poderiam agir como pontos de nucleação para formação ou decomposição do hidreto metálico. Além disso, tanto o manuseio como o processamento dos materiais através destas técnicas podem ser realizados ao ar, sem a necessidade de uma atmosfera inerte [15].

Outro ponto importante a ser considerado é que a reação de hidrogenação do hidretos à base de magnésio é exotérmica, sendo, portanto, limitada pela extração de calor. No processo de absorção de hidrogênio, o calor da reação pode aumentar a temperatura do hidreto para próxima da temperatura de equilíbrio correspondente a pressão aplicada, e assim, parar ou alterar a cinética de absorção de hidrogênio ao menos que o calor seja extraído [26]. Uma limitação similar ocorre durante a dessorção.

Na pesquisa de doutorado foi realizado um estudo das propriedades de armazenagem de hidrogênio de materiais à base de magnésio e ferro

preparados por moagem de alta energia e técnicas de deformação plástica severa, tais como torção sob alta pressão, forjamento e laminação a frio.

Foram estudados alguns aspectos relacionados aos materiais à base de magnésio e ferro, tais como: cinética de formação do  $Mg_2FeH_6$  a partir dos elementos Mg e Fe durante o processo de absorção térmica de hidrogênio; síntese do  $Mg_2FeH_6$  por moagem de alta energia sob atmosfera de argônio a partir do hidreto  $MgH_2$  e Fe; mecanismo de formação do  $Mg_2FeH_6$  durante o processo de absorção térmica de hidrogênio; síntese direta do  $Mg_2FeH_6$  a partir dos elementos metálicos Mg e Fe através da moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio; influência do tempo de moagem e da composição dos reagentes Mg e Fe na síntese de materiais à base de  $MgH_2$  e  $Mg_2FeH_6$ ; efeito do processamento de torção sob alta pressão, forjamento e laminação a frio na cinética de absorção de hidrogênio de materiais à base de Mg e Fe; e o resultado da adição de grafite natural expandido como um aditivo para melhorar as propriedades de armazenagem de hidrogênio dos materiais processados.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### *2.1 Hidretos Metálicos*

Compostos sólidos inorgânicos formados pela combinação direta de um elemento químico (ou composto) com o hidrogênio são genericamente chamados hidretos [27]. Nos metais e ligas cristalinas, pode-se dizer que o hidreto metálico se caracteriza pela ocupação ordenada de sítios intersticiais do metal ou liga pelos átomos de hidrogênio. Devido à natureza metálica da ligação química, a estrutura ordenada destes hidretos é estável numa certa faixa em torno da estequiometria do hidreto. Os sítios ocupados pelo hidrogênio na rede cristalina dos metais e ligas são preferencialmente do tipo tetraédricos para estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC) e preferencialmente octaédricos em estruturas cúbicas de face centrada (CFC) [27].

Os hidretos apresentam diferentes propriedades em termos de temperatura de operação, pressão de  $H_2$  e capacidade de armazenagem gravimétrica e volumétrica de hidrogênio. Assim, diferentes sistemas têm sido estudados, como por exemplo os materiais à base de magnésio ( $MgH_2$ ,  $Mg_2FeH_2$ ,  $Mg_2CoH_5$  e  $Mg_2NiH_4$ ); hidretos complexos à base de alumínio e boro ( $NaAlH_4$ ,  $LiAlH_4$  e  $LiBH_4$ ); soluções sólidas com estrutura cúbica de corpo centrado CCC (Ti-Cr-V) e compostos intermetálicos das famílias AB (FeTi),  $A_2B$  ( $Mg_2Ni$ ),  $AB_2$  ( $ZrV_2$ ) e  $AB_5$  ( $LaNi_5$ ) [28].

Estes materiais podem ser utilizados em várias aplicações, tais como: transporte e armazenamento de hidrogênio (containers estacionários, transportadores de hidrogênio, tanques para veículos movidos a hidrogênio); purificação e separação de hidrogênio (separadores de  $H_2$ , unidades de recuperação e purificação de  $H_2$ , geradores de  $H_2$  de alta pureza); fixadores de hidrogênio ("getters", moderadores e materiais de blindagem em reatores nucleares); separação de isótopos de hidrogênio; eletrodos de hidretos metálicos (baterias recarregáveis Ni-hidreto e ar-hidreto, eletrodos de hidrogênio para eletrolisadores e células combustíveis); utilização efetiva de energia térmica (armazenagem térmica, transporte de calor, bombas de calor,

refrigeradores); sensores de temperatura e pressão (detectores de incêndio, termômetros); conversão de energia térmica e mecânica (compressores de hidrogênio, liquefadores, atuadores, motores de hidretos), processos metalúrgicos (pulverização por hidrogenação, processo hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação para produção de pós magnéticos Nb-Fe-B); catalisadores e equipamentos ópticos comutadores [29].

## ***2.2 Formação dos hidretos***

A formação de hidretos é usualmente realizada por via gasosa e depende da temperatura e da pressão parcial de hidrogênio. Os metais ou ligas metálicas podem formar hidretos metálicos ou complexos. Os hidretos metálicos caracterizam-se pela ocupação dos sítios intersticiais na estrutura com a ligação metal-hidrogênio sendo do tipo metálica; este é o caso de ligas e compostos intermetálicos formados por metais de transição (MT). Já os hidretos complexos são compostos ternários formados pela combinação de elementos dos grupos IA e IIA com os metais de transição ou com os elementos do grupo IIIA (B, Al, etc.) [30].

Os mecanismos de formação de hidretos metálicos e complexos são muito diferentes. No primeiro caso, representado esquematicamente na Figura 1, as moléculas de hidrogênio gasoso são adsorvidas e em seguida dissociadas em hidrogênio atômico na superfície do metal. Posteriormente, ocorre a difusão do hidrogênio atômico no metal. O hidrogênio é dissolvido nos sítios intersticiais do metal hospedeiro e forma uma solução sólida (fase  $\alpha$ ). Quando a solução sólida atinge a saturação, ou seja, o seu limite de solubilidade, inicia-se a formação da fase  $\beta$  (hidreto metálico), que corresponde à distribuição ordenada dos átomos de hidrogênio na estrutura do metal [27]. Por outro lado, em hidretos complexos o mecanismo de absorção de hidrogênio é bem diferente e ainda pouco entendido [32; 35; 31; 33; 34]. Neste caso a formação do hidreto corresponde a uma reação química e existe uma pequena formação de solução sólida, porque o hidrogênio forma íons

complexos que são logo estabilizados pela formação do composto, ou seja, não existe a necessidade da saturação para o início da formação do hidreto.

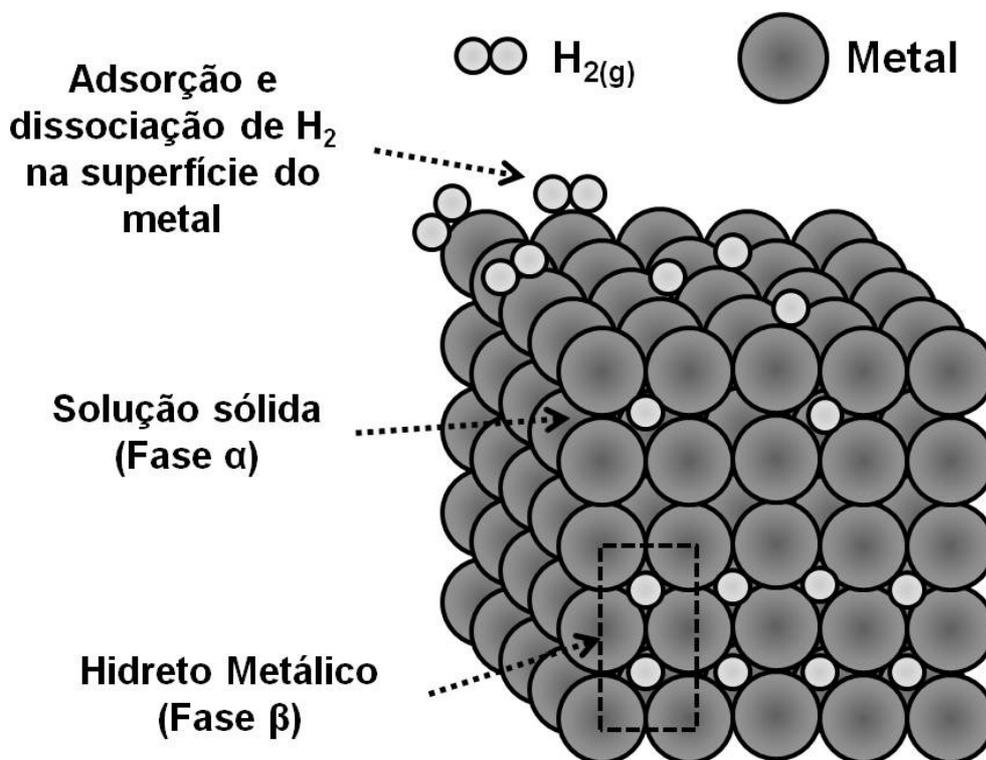


Figura 1 Etapas principais do processo de formação de um hidreto metálico.

### ***2.3 Propriedades termodinâmica dos hidretos (pressão-composição-temperatura)***

A termodinâmica da reação de formação e decomposição da fase hidreto é geralmente descrita pelas isotermas de pressão-composição, rotineiramente conhecidas como curvas pressão-composição-temperatura (p-c-T) Estas isotermas podem ser divididas em três regiões e estão apresentadas na Figura 2.a.

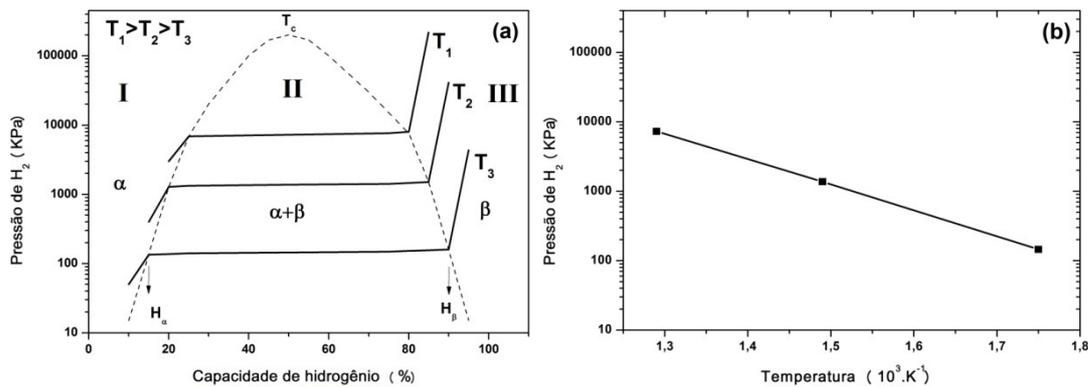


Figura 2 (a) Isotermas de pressão-composição e (b) gráfico de Van't Hoff obtido a partir destas isothermas.

A região I é relacionada com o regime de baixa concentração de hidrogênio onde hidrogênio é dissolvido na rede cristalina do metal e uma fase de solução sólida (fase  $\alpha$ ) é formada. A estrutura cristalina da fase  $\alpha$  é a mesma que a do metal. A concentração de hidrogênio aumenta com a pressão até que as interações atrativas H-H tornam-se importantes. Esta atração é explicada pelo fato de que a rede cristalina do metal hospedeiro é expandida pela hidrogenação, reduzindo assim a energia elástica para introdução do hidrogênio [36]. Quando a concentração de hidrogênio atinge este nível, ocorre a nucleação de uma fase com maior concentração de hidrogênio (fase  $\beta$ ). Neste ponto o sistema possui três fases ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $H_2$ ) e dois componentes (metal e hidrogênio). Pela regra de fases de Gibbs temos que o grau de liberdade da reação ( $f$ ) é dado por:

$$f = C - P + 2 \quad (1)$$

onde  $C$  é o número de componentes e  $P$  é o número de fases. Portanto, para uma dada temperatura, a pressão de hidrogênio é constante na região com as duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  (região II).

A pressão de equilíbrio  $P_{eq}$  para a transformação de fases  $\alpha \rightarrow \beta$  é descrita pela lei de Van't Hoff:

$$\ln P_{eq} = \frac{-\Delta H}{R.T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

onde  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são respectivamente a variação de entalpia e a de entropia da transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ . Na maioria dos casos, a variação de entropia é dada pela mudança da entropia padrão do gás hidrogênio quando este "entra" na rede cristalina do metal. Portanto, o termo da entropia não depende significativamente da natureza do metal e o termo  $\Delta S$  pode ser considerado como constante como uma primeira aproximação [36]. O termo relacionado com a entalpia depende da interação H-H e pode ser representada pelas contribuições elástica e eletrônica e são comparáveis em magnitude [27]. Experimentalmente, a variação da entalpia e da entropia são obtidas pelo gráfico de Van't Hoff, o qual é representado pela pressão de equilíbrio versus a temperatura recíproca (Figura 2.b). Uma vez que a fase  $\beta$  pura é alcançada, o hidrogênio em solução sólida entra na fase  $\beta$  e novamente a pressão de  $H_2$  aumenta com a concentração (região III).

As curvas p-c-T apresentadas na Figura 2.a mostram o comportamento de um hidreto ideal. Para a maioria dos hidretos metálicos o platô de pressão de hidrogênio é inclinado e fenômeno da histerese também ocorre, como mostrado esquematicamente na Figura 3.

A histerese é um fenômeno complexo que é representada pelo platô de absorção localizado em pressões maiores que as do platô de dessorção. A histerese não é uma propriedade única dos materiais e depende do histórico da amostra e dos procedimentos experimentais utilizados [37].

Outra característica de uma curva p-c-T é a inclinação do platô de pressão. Esta inclinação não é necessariamente constante ao longo do platô. A causa principal da inclinação do platô de pressão pode ser atribuída a heterogeneidades composicionais [38; 40; 39]. Geralmente a pressão no meio do platô é utilizada para caracterização do material.

Outro importante conceito para aplicações práticas é a capacidade reversível ( $\Delta H_R$ ), a qual é definida pela largura do platô de pressão. A capacidade reversível pode ser consideravelmente menor que a capacidade máxima ( $H_{max}$ ) [30].

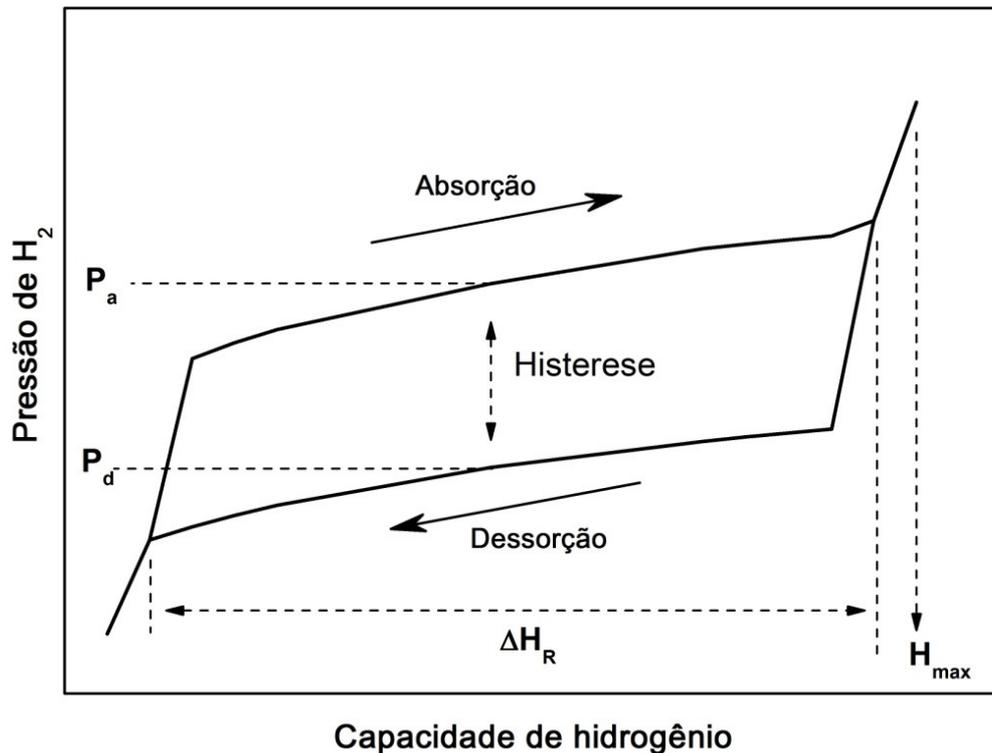


Figura 3 Características das curvas p-c-T de absorção e dessorção para um hidreto metálico. P<sub>a</sub>: pressão de equilíbrio de absorção; P<sub>d</sub>: pressão de equilíbrio de dessorção; H<sub>max</sub> capacidade máxima de hidrogênio; ΔH<sub>R</sub>: capacidade reversível.

#### **2.4 Cinética de formação e decomposição de hidretos**

Outro aspecto importante a ser considerado é a cinética de formação e decomposição dos hidretos. Embora um determinado sistema tenha propriedades termodinâmicas adequadas, sua aplicação tecnológica só é possível se os processos de absorção e liberação de hidrogênio ocorrerem rapidamente. Para os materiais à base de magnésio, altas temperaturas de operação são necessárias decorrentes de sua alta estabilidade termodinâmica e lenta cinética de absorção e dessorção de hidrogênio. Para acelerar a cinética da reação de formação e decomposição do hidreto, diferentes medidas podem ser tomadas considerando-se a microestrutura e a dimensão do material, além do uso de aditivos ou catalisadores [10].

O primeiro fator que pode acelerar a cinética da reação com o hidrogênio é a microestrutura do material, por exemplo, o tamanho de grão ou cristalito. A difusão do hidrogênio através dos contornos de grão é geralmente mais rápida que através da rede cristalina do material. Além disso, contornos de grãos são pontos de nucleação favoráveis para a formação e decomposição da fase do hidreto [9].

Outro parâmetro importante é a dimensão do material, tal como o tamanho de partícula no caso dos materiais em pó. Isto determina a área superficial, a qual é proporcional a taxa da reação superficial com o hidrogênio, e é também relacionada ao comprimento de difusão do hidrogênio no volume do material.

Um terceiro fator que pode melhorar as propriedades de armazenagem de hidrogênio é o uso de aditivos ou catalisadores. Os aditivos podem agir como pontos de nucleação para a fase hidreto ou para sua decomposição [41; 42]. Outros aditivos podem catalisar a superfície de reação [46; 45; 43; 44].

No desenvolvimento dos materiais à base de magnésio para armazenagem de hidrogênio, deve-se também assegurar que a condução térmica do sistema seja máxima, pois durante o processo exotérmico de absorção de hidrogênio, o calor da reação pode aumentar a temperatura do sistema para próxima da temperatura de equilíbrio do hidreto correspondente a pressão aplicada, e assim, limitar a cinética de absorção de hidrogênio ao menos que o calor seja extraído. Uma limitação similar ocorre durante a dessorção. Para o sistema Mg/MgH<sub>2</sub>, foi reportado que a adição de grafite natural expandido (GNE) melhorou a condutividade térmica do material e conseqüentemente, suas propriedades de armazenagem de hidrogênio [47]. Além de melhorar a condutividade térmica do material, a adição de GNE não alterou as propriedades termodinâmicas e cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio.

### ***2.5 Hidretos metálicos nanocristalinos***

Materiais nanocristalinos são policristais monofásicos ou multifásicos em que o tamanho do cristal é da ordem de poucos nanômetros, tipicamente entre 1-100 nm, em pelo menos uma das dimensões [48]. Estes materiais nanocristalinos apresentam um reduzido tamanho de grãos, acarretando numa alta densidade de contornos de grãos, ou seja, uma alta fração volumétrica de regiões interfaciais.

Visando contornar os problemas associados com a capacidade de armazenagem e de cinética de absorção e dessorção de hidrogênio, a pesquisa de ligas metálicas nanocristalinas para armazenagem de hidrogênio é explorada com fundamentação no fato de que estes materiais apresentam uma maior área superficial específica e maior densidade de contornos de grãos. Estas características estruturais favorecem as reações de absorção e dessorção e a difusão do hidrogênio no material [49; 50].

Ligas ou hidretos metálicos nanocristalinos podem ser obtidos através dos processos de moagem de alta energia e das técnicas de deformação plástica severa, tais como, laminação, forjamento e torção sob alta pressão.

### ***2.6 Moagem de alta energia***

A moagem de alta energia (MAE) define todos os processos nos quais uma elevada deformação é imposta ao material durante a moagem devido à alta razão entre as massas das bolas e do material a ser moído, além da alta frequência de choques entre as bolas e o material. Assim, o material moído sofre uma substancial redução dos tamanhos de partículas e de grãos durante a moagem.

O processamento de pós por moagem de alta energia permite uma mistura a nível atômico, acompanhada por intenso trabalho mecânico dos materiais constituintes. Dessa forma, é possível produzir nanocompósitos ou ligas nanocristalinas a partir da mistura de pós elementares, compostos ou elementos reativos, ou ainda a partir de pós de ligas [48].

Uma rota de processamento investigada recentemente para a preparação de ligas e compósitos armazenadores de hidrogênio é a moagem reativa (MR) sob atmosfera de hidrogênio [51; 7; 49; 55; 53; 52; 54; 41; 28; 9]. Este processo consiste na moagem dos elementos ou compostos puros que constituem a liga ou compósito, realizada sob atmosfera de hidrogênio. A fragilização do material ocorre durante a moagem devido à reação com o hidrogênio, facilitando a diminuição do tamanho de partícula e, conseqüentemente, aumentando sua área superficial específica. Outra característica interessante deste processo é que hidretos metálicos podem ser obtidos diretamente através da moagem reativa.

Existem algumas variáveis de processamento na MAE, tais como: tipo de moinho; tempo de moagem; velocidade ou frequência de moagem; quantidade, tamanho e distribuição dos tamanhos das bolas de moagem; a razão entre a massa das bolas de moagem e a massa do material (poder de moagem ou de micro-forjamento); tamanho, forma e dureza das partículas dos materiais iniciais. Além destes parâmetros, comuns aos demais processos de moagem de alta energia, a MR (sob atmosfera de hidrogênio) depende da pressão e da quantidade disponível de hidrogênio durante a moagem.

## ***2.7 Laminação***

A laminação é essencialmente um processo de conformação que consiste na passagem de um material entre dois cilindros que giram à mesma velocidade periférica, mas em sentidos contrários. Para deformar o material, elevadas tensões compressivas são impostas pelos cilindros, bem como, tensões de cisalhamento na superfície devido ao atrito entre o material e os cilindros [56]. Dessa forma, o material sofre uma deformação plástica na passagem entre os cilindros que resulta na redução de sua seção transversal e no aumento do seu comprimento e largura. A Figura 4 apresenta uma representação esquemática do processo de laminação.

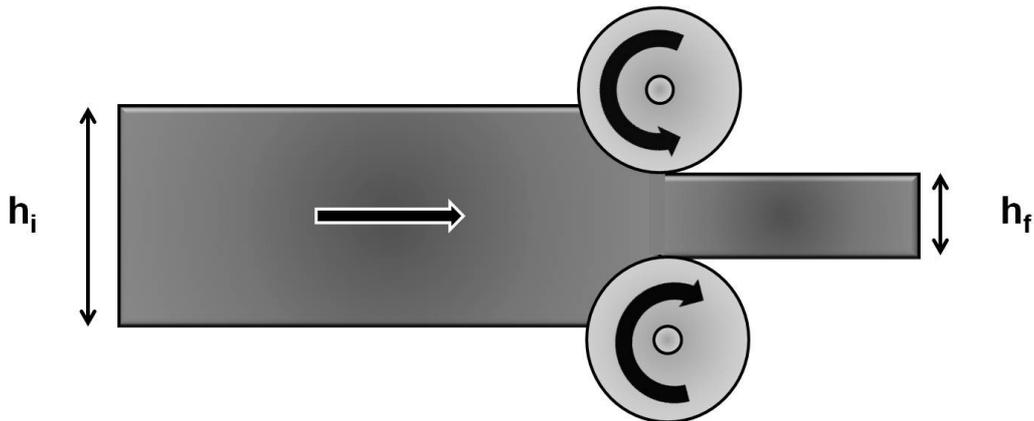


Figura 4 Representação esquemática do processo de laminação.  $h_i$ : espessura inicial;  $h_f$ : espessura final.

O processo de laminação é geralmente classificado de acordo com a temperatura de processamento quando comparada com a temperatura de recristalização do material. Na laminação a quente, o processamento é realizado em temperaturas maiores que a temperatura de recristalização do material laminado, enquanto que na laminação a frio, a temperatura de trabalho é menor que a temperatura de recristalização.

O percentual de redução da espessura do material laminado ( $r_{laminação}$ ) pode ser calculado através da seguinte relação:

$$r_{laminação} = \frac{h_i - h_f}{h_i} \cdot 100\% \quad (3)$$

sendo  $h_i$  e  $h_f$  a espessura inicial e final, respectivamente.

Considerando-se que somente ocorra uma deformação do tipo plana na laminação, ou seja, a largura do material é constante, temos que a deformação verdadeira ( $\epsilon_{laminação}$ ) é dada por:

$$\epsilon_{laminação} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \ln \frac{h_f}{h_i} \quad (4)$$

## 2.8 Forjamento

O forjamento é um processo mecânico no qual um material é conformado através da aplicação gradativa de uma pressão ou por martelamento. Existem duas classes principais de equipamentos de forjamento: as prensas e os martelos; as prensas submetem o material a uma força de compressão numa dada velocidade e os martelos deformam por impacto [56].

Uma representação esquemática da técnica de forjamento com martelo em queda livre usando uma matriz fechada é apresentada na Figura 5.

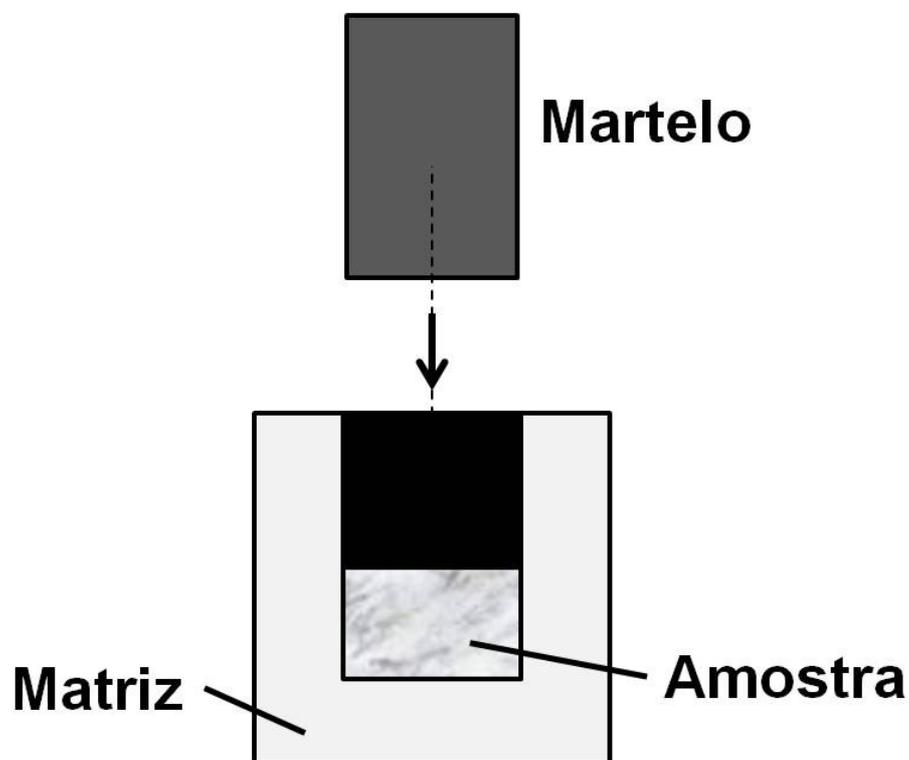


Figura 5 Representação esquemática do processo de forjamento em matriz fechada utilizando um martelo em queda livre.

Para este tipo de técnica, a deformação do material é provocada pelo impacto do martelo em queda livre. Portanto, a deformação do material é resultante da energia potencial do martelo. Assim, o trabalho máximo do martelo ( $\tau_{forjamento}$ ) que pode ser transferido ao material é expresso pela seguinte equação:

$$\tau_{forjamento} = m \cdot g \cdot h \quad (5)$$

sendo,  $m$  a massa do martelo,  $g$  a aceleração da gravidade e  $h$  a altura da queda do martelo.

Esta técnica de forjamento é energeticamente limitada pois a deformação do material depende da massa e da altura máxima de elevação do martelo.

### **2.9 Torção sob alta pressão**

A técnica de torção sob alta pressão (TAP) é uma técnica de processamento não convencional. No processo de TAP, uma amostra na forma de um disco fino é posicionada entre duas matrizes (punção e suporte) e sujeita a uma tensão de compressão. Uma das matrizes rotaciona em relação a outra e o atrito de contato entre as matrizes e a amostra leva a uma deformação de cisalhamento no disco (Figura 6). A deformação de cisalhamento ( $\gamma$ ) pode ser calculada pela equação [57]:

$$\gamma = \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{t} \cdot r \quad (6)$$

onde  $n$ ,  $t$  e  $r$  são a distância do centro do eixo de rotação, o número de revoluções e a espessura da amostra, respectivamente.

A pressão hidroestática desenvolvida durante o processamento previne a formação de trincas e a baixa relação entre a espessura e o diâmetro da amostra possibilita a aplicação de grandes deformações com pequenas números de rotações. A deformação  $\epsilon_{TAP}$  é expressa por:

$$\epsilon_{TAP} = \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{t \cdot \sqrt{3}} \cdot r \quad (7)$$

Assim, tem-se que a deformação é esperada a ser maior nas bordas do disco e após um grande número de voltas.

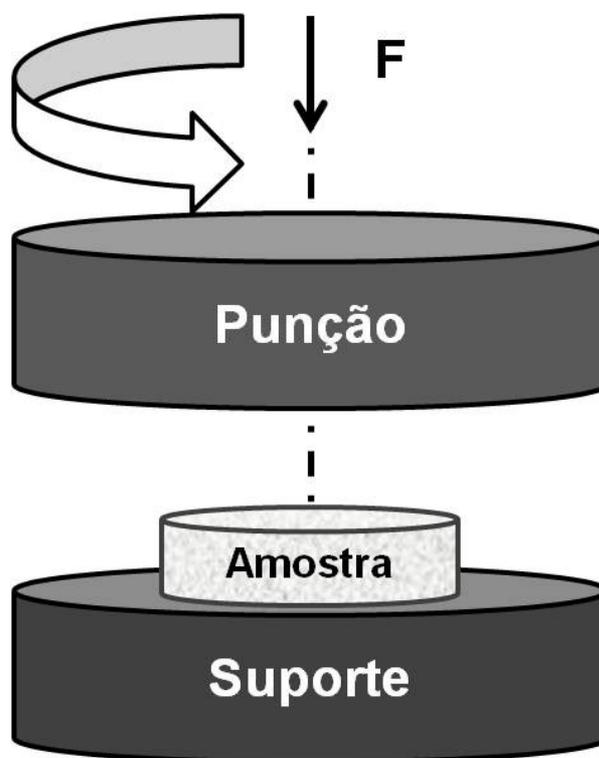


Figura 6 Representação esquemática do processo de torção sob alta pressão.

### **2.10 Hidretos à base de magnésio**

O hidreto de magnésio,  $MgH_2$ , apresenta interessantes propriedades para aplicações que envolvem hidrogênio, como sua elevada capacidade de armazenagem, tanto em termos gravimétricos como volumétricos. Outro aspecto atrativo é que, devido à sua abundância na crosta terrestre, o magnésio possui um custo relativamente baixo. Todavia, a utilização do sistema  $Mg/MgH_2$  tem sido inviabilizada em algumas aplicações devido à necessidade de altas temperaturas para a absorção e dessorção de hidrogênio, condicionada principalmente pela lenta cinética desses processos [3]. Além disso, em temperaturas próximas a  $450^\circ C$  o magnésio pode se aglomerar, perdendo sua capacidade de armazenagem, decorrente da sua alta pressão de

vapor (0.133 bar em 500°C) e do seu ponto de fusão relativamente baixo (650°C) [58].

Com o objetivo de obter melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio, o elemento magnésio foi aliado a outros metais para formar compostos denominados hidretos complexos, tais como  $Mg_2FeH_6$ ,  $Mg_2CoH_5$  e  $Mg_2NiH_4$ . Neste grupo de hidretos ternários, o  $Mg_2FeH_6$  pertence à família de hidretos complexos magnésio–metal-de-transição (Mg-MT), o qual possui ânions complexos  $MTH_x$  análogos aos complexos alanatos  $(AlH_4)^{1-}$  [30], ou seja, o ânion complexo  $(FeH_6)^{4-}$  para o hidreto  $Mg_2FeH_6$ . A estrutura deste hidreto é do tipo  $K_2PtCl_6$ , com o grupo octaédrico  $FeH_6$  rodeado por oito átomos de magnésio em uma configuração cúbica [59]. Estes grupos estão dispostos numa rede cúbica de face centrada (CFC), sendo que cada átomo de magnésio é cercado tetraedricamente por quatro grupos  $FeH_6$  e têm doze átomos de hidrogênio como vizinhos mais próximos.

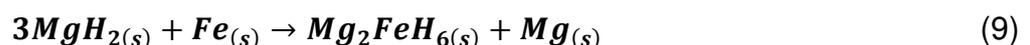
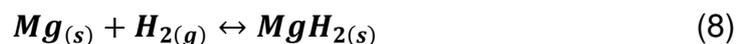
Além de apresentar a maior densidade volumétrica conhecida de 150  $kg/m^3$  de hidrogênio, que é mais que o dobro que o hidrogênio no estado líquido [2], o  $Mg_2FeH_6$  apresenta uma densidade gravimétrica de hidrogênio que excede 5%. Contudo, desfavorecendo a sua elevada capacidade de hidrogênio, o hidreto  $Mg_2FeH_6$  é termodinamicamente mais estável que o  $MgH_2$ , o que o torna particularmente menos adequado para algumas aplicações de armazenagem de hidrogênio. Porém, se a reação do Mg, Fe e  $H_2$  é usada para armazenar energia térmica, uma densidade energética teórica de 5758  $kJ/dm^3$  pode ser obtida [60]. No caso do sistema Mg/ $MgH_2$  essa densidade de energia é de 3995  $kJ/dm^3$  [58]. Uma aplicação de armazenagem de energia térmica para estes materiais seria como fluido de trabalho em torres solares. Atualmente, sais fundidos (nitrato de potássio e nitrato de sódio) são utilizados como fluido de trabalho em torres solares.

Entretanto, como magnésio e ferro são praticamente imiscíveis sob condições de equilíbrio [61], o hidreto complexo é difícil de se sintetizar como um material monofásico. Nos primeiros estudos sobre a síntese do  $Mg_2FeH_6$ , Didisheim *et al* [59] prepararam o hidreto complexo a partir dos elementos metálicos através da técnica de sinterização em temperaturas elevadas (450-

520 °C) sob alta pressão de hidrogênio (20-120 bar). Entretanto, as amostras continham até 50% de fases de impurezas e tiveram que ser purificadas por um procedimento complicado. Selvam e Yvon [62] reportaram uma condição otimizada do processo de sinterização durante 10 dias, a 450°C e sob 90 bar de pressão de H<sub>2</sub>.

Huot *et al* [63] mostraram que é possível produzir o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> em condições menos severas (350 °C, 50 bar de H<sub>2</sub>, 1 dia) através da MAE da composição estequiométrica 2Mg-Fe durante 20 horas antes do processo de sinterização. O rendimento em massa do hidreto complexo foi 65 % quando a moagem foi realizada sob 10 bar de H<sub>2</sub>. Além disso, 56 % em massa de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> foi obtido através da MAE de 2MgH<sub>2</sub>-Fe durante 60 horas sob atmosfera de argônio sem o subsequente processo de sinterização [7].

Sai Ramam *et al* [6] sintetizaram em um único processo 63 % em massa de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> após 20 horas de moagem dos pós elementares de magnésio e ferro sob pressão de hidrogênio de 10 bar. Gennari *et al* [4] também reportaram a síntese direta de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> a partir de magnésio e ferro por MR sob atmosfera de hidrogênio (5 bar). Neste caso, o rendimento em massa de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> foi apenas 28 % após 60 horas de moagem. Baseado nas proporções relativas obtidas de MgH<sub>2</sub> e Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> em função do tempo de moagem, os autores propuseram um mecanismo para formação do hidreto complexo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. Este mecanismo descreve que é necessário uma proporção inicial de 3Mg:Fe para ocorrer a formação completa do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> e, além disso, Mg é um subproduto desta reação. A reação de formação é dada pela seguinte sequencia:



A síntese do hidreto ternário Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> a partir das composições estequiométricas 2Mg-Fe ou 2MgH<sub>2</sub>-Fe através da MAE também foi estudada usando diferentes condições de processamento [64; 69; 5; 68; 65; 66; 67].

Porém, independente da condição de moagem, sempre foi identificado ferro remanescente após a moagem, o qual representa uma reação incompleta de formação do hidreto, e, portanto, resulta em uma menor densidade de hidrogênio no material.

Em uma tentativa para melhorar o rendimento da síntese do  $Mg_2FeH_6$  e a capacidade de armazenagem de hidrogênio, vários estudos reportaram a síntese do hidreto complexo aplicando procedimentos de MAE usando diferentes proporções dos precursores Mg-Fe ou  $MgH_2$ -Fe [8; 71; 70; 72].

Shang *et al* [70] processaram as misturas de  $3MgH_2$ -Fe e  $4MgH_2$ -Fe por MAE durante 60 horas sob atmosfera de argônio e hidrogênio. O maior rendimento em massa de 80 % do  $Mg_2FeH_6$  foi reportado quando a composição  $3MgH_2$ -Fe foi moída sob atmosfera de argônio. Entretanto, os resultados da análise termogravimétrica apresentaram uma capacidade gravimétrica de hidrogênio de apenas 3,6 %, a qual corresponde a 66% em massa do hidreto complexo.

Herrich *et al* [8] moeram por até 80 horas misturas de  $MgH_2$ :Fe em diferentes composições estequiométricas (2:1, 2,6:1, 3,5:1 e 4,3:1) sob 7 bar de pressão de hidrogênio. Os autores alegaram um rendimento em massa de 92 % da fase  $Mg_2FeH_6$  após a MR de  $3,5MgH_2$ -Fe, mesmo se o rendimento teórico máximo do hidreto complexo para esta composição ser 74 % em massa. Li *et al* [5] também apontaram este resultado divergente. Além disso, os autores reportaram que a capacidade gravimétrica da composição de  $2MgH_2$ -Fe preparada por MR foi de 5,2 %. Todavia, os percentuais em massa das fases reportadas pelo autores foram 78 % para o  $Mg_2FeH_6$  e 1,5 % para o  $MgH_2$ , os quais representam uma capacidade gravimétrica de hidrogênio de apenas 4,3 %.

Puszkiet *et al* [71] preparam materiais baseados no sistema Mg-Fe a partir de misturas de  $Mg_xFe$  (x: 2, 3, 15) através de MR sob atmosfera de hidrogênio (5 bar). Mesmo após 150 horas de MR, a formação do  $Mg_2FeH_6$  não foi reportada, com exceção da composição de  $2Mg$ :Fe moída por 200 horas.

Wang *et al* [72] também superestimaram o rendimento do hidreto complexo ternário. Os autores alegaram um percentual em massa de 90,1 %

para o  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , entretanto, para a composição inicial de 3Mg-Fe, o rendimento teórico máximo para o  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  é de apenas 80,1 % em massa. Além da superestimativa, as curvas termodinâmicas p-c-T apresentavam um comportamento controverso. A capacidade gravimétrica de armazenagem mostrada nas isothermas de pressão-composição era menor que 3 % e, além disso, após o primeiro platô de absorção, as curvas p-c-T mostravam um comportamento de dessorção enquanto que a pressão de hidrogênio aumentava.

Outra questão relacionada a síntese do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  e discutida em vários artigos é o mecanismo de formação do hidreto complexo. Alguns autores sugerem que o  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  é formado diretamente pela reação de  $2\text{Mg}+\text{Fe}+3\text{H}_2$  [60; 59; 73; 68], enquanto que outros reportaram que o mecanismo de formação do hidreto ternário é dado por duas reações: na primeira reação ocorre a formação do  $\text{MgH}_2$ , e posteriormente, o  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  é formado pela reação do hidreto de magnésio com o elemento metálico ferro [74; 4; 69; 75].

Em um estudo sobre a formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , Polanski et al [75] mostraram que o  $\text{MgH}_2$  é o precursor do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  a partir de medidas in situ de difração de raios-X com radiação síncrotron. Entretanto, as medidas foram realizadas durante o aquecimento das amostras até 500 °C sob uma pressão inicial de  $\text{H}_2$  de 85 bar. Nesta condição de estudo, a formação do  $\text{MgH}_2$  antes do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  pode ser simplesmente um resultado de uma cinética de formação mais rápida do  $\text{MgH}_2$  em temperaturas menores do que quando comparada com a do hidreto complexo. Portanto, a reação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  deve ser investigada em uma condição constante de temperatura e pressão de hidrogênio.

Outro ponto que deve ser investigado são as propriedades termodinâmicas do sistema Mg-Fe, pois os resultados reportados na literatura apresentam várias discordâncias. No trabalho de Huot et al. [7] sobre a síntese direta do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  através da moagem de  $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$ , a capacidade máxima de hidrogênio apresentada nas curvas p-c-T era equivalente a 77% da sua capacidade teórica. Além disso, as curvas isotérmicas apresentavam dois platôs de equilíbrio, tanto na absorção com na dessorção. Os autores

atribuíram o primeiro platô de absorção (menor pressão de equilíbrio) à formação do  $MgH_2$  e o segundo (maior pressão) ao  $Mg_2FeH_6$ . Porém na dessorção, o comportamento inverso foi reportado, ou seja, a pressão equilíbrio de dessorção do  $MgH_2$  era maior que a do  $Mg_2FeH_6$ . O mesmo comportamento com dois platô de dessorção foi reportado por Bogdanović et al. [60]. Vale a pena ressaltar que para amostras com composição 2Mg-Fe, a presença do  $MgH_2$  representa uma reação de formação incompleta do  $Mg_2FeH_6$ , e conseqüentemente, a presença de Fe remanescente. Nos trabalhos reportados por Puzkiel et al. [71; 73; 76], as curvas p-c-T de amostras de composição 2Mg-Fe apresentaram somente um platô de absorção, porém dois platôs na dessorção. Os autores consideraram que as pressão de equilíbrio de absorção das fases  $MgH_2$  e  $Mg_2FeH_6$  eram a mesma. Além disso, as curvas isotérmicas de absorção e dessorção apresentavam um comportamento contraditório pois elas não apresentavam a mesma capacidade de hidrogênio [71; 76].

Recentemente, alguns trabalhos reportaram o uso das técnicas de torção sob alta pressão [77], extrusão [79; 80; 78] para a preparação de materiais a partir da composição 2Mg-Fe para armazenagem de hidrogênio. Entretanto, independente da técnica utilizada as amostras processadas praticamente não absorveram hidrogênio.

Trabalhos recentes têm mostrado que as rotas de processamento envolvendo deformação plástica severa também são promissoras para a preparação de ligas à base de magnésio para armazenagem de hidrogênio [18; 14; 21; 23; 11; 81; 12; 84; 83; 25; 24; 82; 22]

Skrypniuk et al [21] estudaram o efeito do processo de extrusão em canal angular, da moagem de alta energia e a combinação das duas técnicas nas propriedades termodinâmicas e cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio da liga comercial à base de magnésio ZK60. A liga processada por ECAP absorveu 6,7% em massa de hidrogênio e apresentou um taxa de dessorção a 300°C muito maior do que magnésio puro moído por 15 horas e levemente maior que a liga processada por moagem reativa. Os resultados mostram que o ECAP representa uma técnica de processamento promissora para o desenvolvimento de novos materiais para armazenagem de hidrogênio.

Skrypnik et al [23] aplicaram deformação plástica severa a uma liga fundida de Mg-Ni com composição eutética através do processo ECAP utilizando diversos passes. Os grãos de Mg e Mg<sub>2</sub>Ni foram reduzidos à escala sub-micrométrica e os grãos de Mg apresentaram uma supersaturação de Ni, o qual estava distribuído de forma heterogênea ao longo dos grãos. A liga processada por ECAP apresentou excelente cinética de dessorção, liberando 5% em massa de hidrogênio em 5 minutos a uma temperatura inferior a 300°C.

Huot e Dufour [81] processaram magnésio contendo 2,5% atômico de paládio utilizando duas rotas de processamento: moagem de alta energia por 2 horas e diversos passes de laminação a frio de folhas empilhadas de magnésio e Paládio. Embora apresentasse uma microestrutura menos refinada, o composto laminado apresentou um tempo de ativação para absorção de hidrogênio muito inferior ao exibido pela amostra moída. A cinética dos processos de absorção e dessorção foi superior no caso do material laminado, assim como sua resistência ao ar. Os autores apresentam como possível explicação para este último efeito a menor relação entre área superficial e volume dos filmes laminados quando comparada à dos pós moídos.

Em outro trabalho [12], os mesmos autores mostraram que o processo de laminação a frio pode ser usado para a síntese do intermetálico Mg<sub>6</sub>Pd e melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio foram reportadas para filmes laminados do que para pós moídos para esta composição.

Leiva et al [24] estudaram o efeito da combinação dos processos de ECAP, laminação a frio e moagem de alta energia nas propriedades de armazenagem de hidrogênio da liga comercial extrudada a base de magnésio AZ31. Após os três processamentos a liga absorveu 6% em massa de hidrogênio, porém, com uma cinética lenta.

Amira e Huot [18] processaram várias ligas à base de magnésio pelo processo de laminação a frio combinado com moagem de bolas de alta energia. A cinética de absorção e dessorção de hidrogênio das ligas de magnésio foi mais rápida do que a do magnésio puro processado nas mesmas condições.

Os processos de torção sob alta pressão [20], laminação [15; 20; 17; 16; 19] e forjamento a frio [20; 17] também se mostraram promissores para a preparação de  $\text{MgH}_2$  nanoestruturado [24-27].

Contudo, deve-se ressaltar que o  $\text{MgH}_2$  comercialmente disponível é um material com alto valor agregado devido ao seu processo de fabricação, o qual requer longas horas em altas temperaturas sob alta pressão de  $\text{H}_2$ . Além disso, a fase  $\beta\text{-MgH}_2$ , estável em condições normais de temperatura e pressão, possui uma estrutura cristalina tetragonal, diferentemente da estrutura hexagonal compacta do magnésio. No caso do magnésio, sua estrutura cristalina resulta em uma baixa ductilidade a temperatura ambiente, limitando assim o seu processamento com altas taxas de deformação e conseqüentemente o refino de grão.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho de doutorado compreendeu a síntese, a caracterização microestrutural e avaliação das propriedades de armazenagem de hidrogênio de materiais à base de magnésio e ferro preparados por técnicas de deformação plástica severa e moagem de bolas de alta energia.

#### 3.1 Reagentes

Materiais à base de magnésio e ferro com diferentes composições estequiométrica (2Mg:Fe, 3Mg:Fe e 5Mg:Fe) entre os elementos metálicos foram processados através das técnicas de moagem de alta energia, torção sob alta pressão, forjamento e laminação a frio. O hidreto de magnésio comercial também foi utilizado como reagente para as seguintes composições (2MgH<sub>2</sub>:Fe, 3MgH<sub>2</sub>:Fe e 4MgH<sub>2</sub>:Fe).

A descrição dos materiais utilizados para a preparação dos hidretos à base de magnésio e ferro está indicada na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes para preparação dos materiais à base de Mg e Fe.

Reagente	Forma	Dimensões (d)	Pureza (%)	Fornecedor
Mg	Pó	Mesh -20+100 (0.152 < d < 0.841 mm)	99,80	Alfa Aesar
Fe	Pó	Mesh -22 (d < 0.710 mm)	99,998	Alfa Aesar
MgH <sub>2</sub>	Pó	Mesh 300 (d < 0.053 mm)	98,0	Alfa Aesar

#### 3.2 Moagem de alta energia

A técnica de MAE foi empregada utilizando-se um moinho do tipo planetário Pulverissete 6 (P6), fabricado pela empresa Fritsch GmgH. Este

equipamento é configurado para a utilização de apenas um recipiente de moagem (cuba) e utiliza uma relação entre a velocidade rotacional do disco principal e do disco planetário de 1:-1,82.

A cuba de moagem com 160 mL de volume interno foi usinada em aço inoxidável ferrítico AISI 450 (1%C, 13%Cr) e posteriormente temperada e revenida para obter uma dureza de 500 HB. Foram utilizadas 25 bolas de aço-cromo, sendo 10 bolas com 10 mm de diâmetro e 15 bolas com 8 mm de diâmetro. O sistema de vedação da cuba utilizava uma válvula do tipo agulha e o-rings. Este tipo de cuba permite a moagem sob atmosfera inerte de argônio ou sob pressão de hidrogênio.

As moagens foram realizadas com uma velocidade do disco principal de 600 rotações por minuto (rpm) e poder de moagem (P. M.) ou relação entre a massa das bolas e do material de 40:1. A massa de material utilizada em cada moagem foi de aproximadamente 2 gramas. Para a moagem reativa, a pressão inicial de H<sub>2</sub> na cuba foi de 30 bar.

Como os materiais à base de magnésio processados por moagem de alta energia são mais reativos ao ar, toda a manipulação dos pós moídos foi realizada dentro de uma estação de trabalho "glovebox" modelo LABMaster 130, fabrica pela empresa MBraum (Figura 9). Este equipamento tem a capacidade de manter a quantidade de oxigênio e umidade abaixo de 0.1 ppm.

### ***3.3 Torção sob alta pressão***

Para a preparação dos materiais à base de magnésio e ferro por torção sob alta pressão, 200 mg dos elementos metálicos foram inicialmente misturados na composição desejada e prensados a temperatura ambiente em uma matriz cilíndrica de 7,5 mm de diâmetro. Uma prensa hidráulica produzida pela empresa Schwing-Siwa foi utilizada para compactar os materiais com uma carga de 5 toneladas. Este procedimento foi realizado para garantir a composição estequiométrica das amostras durante o processamento de torção sob alta pressão. Após a prensagem as amostras apresentavam uma espessura de aproximadamente 1,5 mm.

A técnica de torção sob alta pressão foi aplicada utilizando-se um aparato de torção adaptado em uma máquina de ensaios universal modelo DL-60.000 fabricada pela empresa EMIC Ltda. Foram utilizados dois punções do tipo fêmea com diâmetro interno de 6 mm, sendo o punção superior móvel e o punção inferior fixo. As amostras prensadas foram posicionadas e centralizadas com os punções e uma pressão de 5 GPa foi aplicada. Posteriormente, 10 voltas foram realizadas com uma velocidade de 3 rpm. A espessura das amostras processadas era de aproximadamente 1 mm. De acordo com a equação 7, a deformação  $\varepsilon_{TAP}$  após 10 voltas foi de 1,08.

### **3.4 Forjamento a frio**

A técnica de forjamento a frio em matriz fechada utilizando um martelo em queda livre também foi utilizada para preparar amostras a base de magnésio e ferro. A matriz fechada possuía um formato cilíndrico com um diâmetro interno de 30 mm e o martelo pesava aproximadamente 40 kg. A altura máxima que o martelo podia ser liberado era de 1,5 m. Portanto, de acordo com a equação 5, a máxima energia transferida do martelo para a amostra foi 588 J.

Os reagentes magnésio e ferro foram misturados manualmente na proporção desejada e posicionados dentro da matriz de forjamento. As amostras com aproximadamente 1 grama foram processadas com 15 passe, sendo que em para cada passe o martelo era liberado de uma altura de 1,5 m.

### **3.5 Laminação a frio**

O processamento de amostras por laminação a frio foi realizada no Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH) da Université du Québec à Trois Rivières (UQTR), Québec, Canada. Um laminador elétrico modelo DRM 130 fabricado pela empresa Durston foi utilizado para preparar as amostras. Os rolos de laminação tinham 100 mm de comprimento e 65 mm de diâmetro. Este equipamento possuía um cabeçal duplo permitindo tanto a laminação no

sentido vertical como na horizontal. No presente trabalho somente a laminação no sentido horizontal foi utilizada no processamento dos materiais.

Para a laminação, as amostras à base de magnésio e ferro com aproximadamente 1 grama foram centralizadas entre duas placas de aço inoxidável 316 e laminadas com uma velocidade dos rolos de 10 rpm. Foram aplicados 25 passes de laminação e entre cada passe as amostras eram dobradas ao meio e sobrepostas antes do próximo passe. Assim, pelas equações 3 e 4, a redução da espessura do material laminado ( $r_{laminação}$ ) e a deformação ( $\epsilon_{laminação}$ ) aplicadas em cada passe foram 50 % e 0,8, respectivamente. A espessura final das amostras laminada era de aproximadamente 0,3 mm.

### **3.6 Caracterização microestrutural**

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada através das técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi utilizada para determinar as fases presentes e suas respectivas estruturas cristalinas. Além disso, o percentual em massa das fases presentes e o tamanho de cristalito foi estimado através da análise quantitativa de Rietveld a partir dos padrões de difração de raios-X (PDRX). Para esta análise foram utilizados o programa comercial *Diffraction<sup>plus</sup> TOPAS* (TOtal Pattern Analysis Solutions) [85] e os programas GSAS [86] e EXPGUI [87]. Um difratômetro D8 Focus produzido pela empresa Bruker (IRH - UQTR) foi empregado para obter os padrões de difração de raios-X utilizando a radiação  $K_{\alpha}$  do cobre.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para estudar a morfologia das amostras. Um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-5500 (UQTR - IRH) foi utilizado nas análises.

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada no Canadian Centre for Electron Microscopy na MacMaster University em Hamilton, Ontario, Canadá. Esta análise foi realizada com colaboração do Prof.

Dr. Gianluigi Botton e do pesquisador Dr. Mohsen Danaie. Neste centro de pesquisa, a análise foi feita em um microscópio eletrônico de transmissão-varredura FEI Titan 80-300 equipado com espectrômetros de dispersão de energia de raios-X (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* - EDS) e de perda de energia de elétrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy* - EELS). Neste equipamento, a voltagem de aceleração de elétrons foi ajustada em 300 kV durante os experimentos. Um porta amostra criogenicamente resfriado ( $T = 95$  K) foi utilizado para aumentar o tempo de estabilidade das fases de hidretos sob o feixe de elétrons. A temperatura ambiente,  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> transforma-se rapidamente em uma mistura de Mg e MgO quando exposto a um feixe de elétrons [88].

Dois técnicas foram empregadas para caracterizar a microestrutura das amostras. Na primeira, imagens em campo claro (*Bright-Field* - BF) e escuro (*Dark Field* - DF), juntamente com a análise dos padrões de difração de área selecionada (*Selected-Area Diffraction Pattern* - SADP) foram utilizadas para estudar a distribuição de várias fases. Na segunda técnica, imagens de espectro foram capturadas no modo de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (*Scanning Transmission Electron Microscopy* - STEM). Neste modo, um feixe fino de elétrons foi usado para varrer sobre a amostra, em vez de utilizar um feixe de elétrons paralelo, como no modo tradicional de microscopia eletrônica de transmissão. Neste modo, o tempo de exposição das fases de hidreto ao feixe de elétrons foi consideravelmente reduzido. Um detector anular de alto ângulo em campo escuro (*High-Angle Annular Dark Field* - HAADF) também foi utilizado neste modo para obter imagens da amostra usando os elétrons espalhados em alto ângulo. O contraste observado na imagem final é principalmente devido à variação no número atômico ( $Z$ ), sendo um maior número atômico resultando em uma maior intensidade de brilho. Usando o modo de imagem de espectro, o espectro de perda de energia de elétrons em cada unidade de pixel definido em uma região selecionada da amostra foi adquirido. Uma dispersão de energia de 0,03 eV por pixel foi usado na EELS.

Para as medidas de EELS, foi dada ênfase na região de baixa perda dos espectros (0 - 50 eV de perda de energia), onde os picos de excitação de

plasmon de várias fases puderam ser observados. Assumindo um modelo de elétrons livres para os elétrons de valência de um sólido, pode-se expressar que a energia de excitação de plasmon em relação ao volume ( $E_p$ ) como [89]:

$$E_p = (28,82 \text{ eV}) \cdot \left(\frac{z \cdot \rho}{A}\right)^{0,5} \quad (10)$$

onde  $z$  é o número de elétrons livres (de valência) por átomo,  $\rho$  é a densidade do sólido ( $\text{g/cm}^3$ ) e  $A$  a massa molar ( $\text{g/mol}$ ).

Como a densidade dos elétrons de valência muda drasticamente entre a fase metálica e a hidreto correspondente, os picos de excitação de plasmon dessas fases (metal vs hidreto) demonstra uma significativa mudança na faixa de energia. Esta variação pode ser usada para mapear as fases no modo de microscopia eletrônica de transmissão-varredura com o detector de EELS. Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS*) também foi utilizada para mapear os elementos presentes.

### **3.7 Análise térmica de calorimetria diferencial de varredura**

A análise térmica simultânea de calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry - DSC*) e termogravimetria (termogravimetry - TG) foram estudadas em um calorímetro Netzsch STA 449 F3 Jupiter<sup>®</sup>. Estas técnicas foi empregadas para avaliar o comportamento de decomposição dos hidretos durante aquecimento, bem como, a quantidade de hidrogênio previamente armazenada. A decomposição dos hidretos é acompanhada pela liberação de  $\text{H}_2$ , e caso o material esteja contaminado com óxidos ou hidróxidos, outros gases podem ser liberados. Os gases envolvidos nesta reação foram analisados por espectrometria de massas quadrupolar (*Quadrupole Mass Spectrometry - QMS*) em um espectrômetro modelo Netzsch 403 C Aëolos acoplado ao calorímetro. Para as análises térmicas, amostras com 10 mg foram colocadas em um cadinho de alumina e aquecidas sob um

fluxo constante de argônio até 500°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

### ***3.8 Análise cinética e termodinâmica de absorção e dessorção de hidrogênio***

Curvas isotérmicas de pressão-composição (termodinâmica) e de cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio foram obtidas em um aparato volumétrico (Sievert's) no Institut de Recherche sur l'Hydrogène da Université du Québec à Trois-Rivières. Diferentes faixas de temperaturas (350 - 450°C) e pressões de hidrogênio (20 - 55 bar) foram utilizadas para caracterizar o comportamento de absorção e dessorção de hidrogênio dos materiais.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### **4.1 Mecanismo de formação do $Mg_2FeH_6$**

O mecanismo de formação do hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  tem sido discutido em vários artigos [74; 60; 59; 4; 69; 75; 76; 68]. Em alguns trabalhos, os autores sugerem a formação direta do  $Mg_2FeH_6$  a partir da reação dos elementos metálicos Mg e Fe com  $H_2$  [60; 59; 73; 68]; em outros, os autores propõem que o  $Mg_2FeH_6$  é formado a partir da reação de  $MgH_2$  com Fe [74; 4; 69; 75]. Neste trabalho, a reação de formação do hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  foi estudada utilizando-se várias técnicas de processamento e de caracterização microestrutural.

#### **4.1.1 Moagem reativa de 2Mg-Fe**

Para investigar o mecanismo de formação do  $Mg_2FeH_6$ , uma amostra de composição 2Mg-Fe foi preparada por MR durante 48 horas sob 30 bar de  $H_2$ .

Figura 7 apresenta o PDRX da amostra de 2Mg-Fe moída 48 horas sob pressão de hidrogênio. O pó era constituído de 83 % de  $Mg_2FeH_6$ , 11 % de  $\alpha$ -Fe, e 6 % de MgO de acordo com os resultados da análise de Rietveld (% em massa). Baseado nestes resultados a composição da amostra é 1,76 Mg:Fe, próximo da composição inicial de 2Mg:Fe. Os picos largos de difração indicam um tamanho de cristalito pequeno e a presença de microdeformação. Para a fase  $Mg_2FeH_6$ , o tamanho de cristalito foi estimado em  $15,6 \pm 0,3$  nm e a microdeformação em  $1,09 \pm 0,04$  %.

As fases Mg e  $\beta$ - $MgH_2$  não foram claramente identificadas no padrão de difração de raios-X. É importante mencionar que o pequeno tamanho de cristalito, a baixa densidade eletrônica, a fração volumétrica destas fases em comparação com as fases  $Mg_2FeH_6$  e  $\alpha$ -Fe, além do efeito de fluorescência do ferro, limitam suas identificações. Outra possibilidade a ser considerada é a oxidação da fase  $\beta$ - $MgH_2$  quando a amostra foi exposta ao ar para a obtenção do seu PDRX [16]. Todos estes aspectos poderiam explicar a diferença entre a

composição inicial da amostra (2Mg:Fe) e a estimada pelo método de Rietveld (1,76:Fe). Além disso, deve-se considerar a contaminação por ferro oriunda da cuba de moagem devido ao choques das bolas de moagem.

Baseado no refinamento de Rietveld e considerando uma capacidade gravimétrica de armazenamento de 5,44 % de hidrogênio para a fase  $Mg_2FeH_6$ , o pó moído apresentava uma capacidade de hidrogênio de 4,51 %. Vale ressaltar que um pó monofásico de  $Mg_2FeH_6$  não foi obtido apesar de terem sido utilizados um longo tempo de processamento e condições de moagem altamente energéticas. Como mencionado e discutido em um trabalho anterior [51], a presença do elemento ferro foi sempre reportada após a moagem de composições de 2Mg-Fe ou  $2MgH_2$ -Fe, independente da condição de processamento.

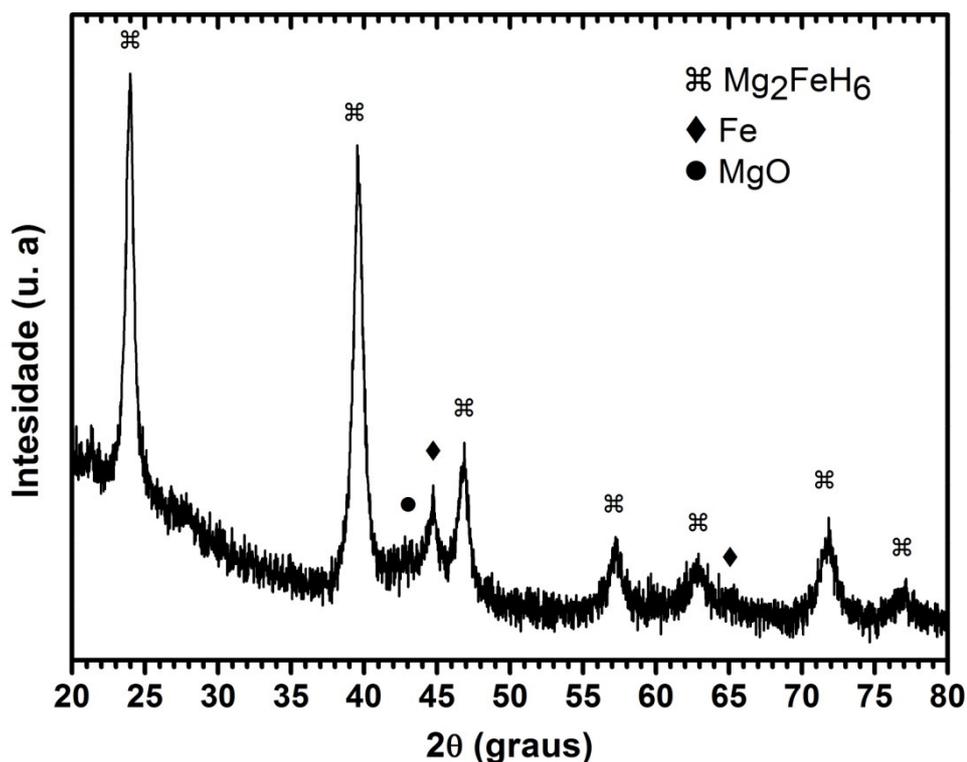


Figura 7 PDRX da amostra de 2Mg-Fe preparada por MR durante 48 horas sob 30 bar de  $H_2$ .

Após a MR sob atmosfera de hidrogênio, a amostra de 2Mg-Fe era principalmente constituída de  $Mg_2FeH_6$ . De forma a avaliar o seu

comportamento de dessorção de hidrogênio e também a quantidade de hidrogênio absorvido durante o processamento mecano-químico, a amostra foi aquecida até 350 °C sob 1 bar de H<sub>2</sub> com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min no aparato volumétrico.

Figura 8 mostra as curvas simultâneas de cinética de dessorção de hidrogênio e de temperatura da amostra moída de 2Mg-Fe. A dessorção de hidrogênio iniciou-se em aproximadamente 100 °C com uma cinética bem lenta. A cinética de dessorção de hidrogênio tornou-se mais rápida quando a temperatura da amostra era próxima de 290 °C. A dessorção de hidrogênio em baixas temperaturas (aproximadamente 100 °C) de uma amostra de 2Mg-Fe preparada por moagem reativa foi previamente reportada por Asselli et al [74] através de análises térmicas simultâneas de calorimetria diferencial de varredura, termogravimetria e espectrometria de massa.

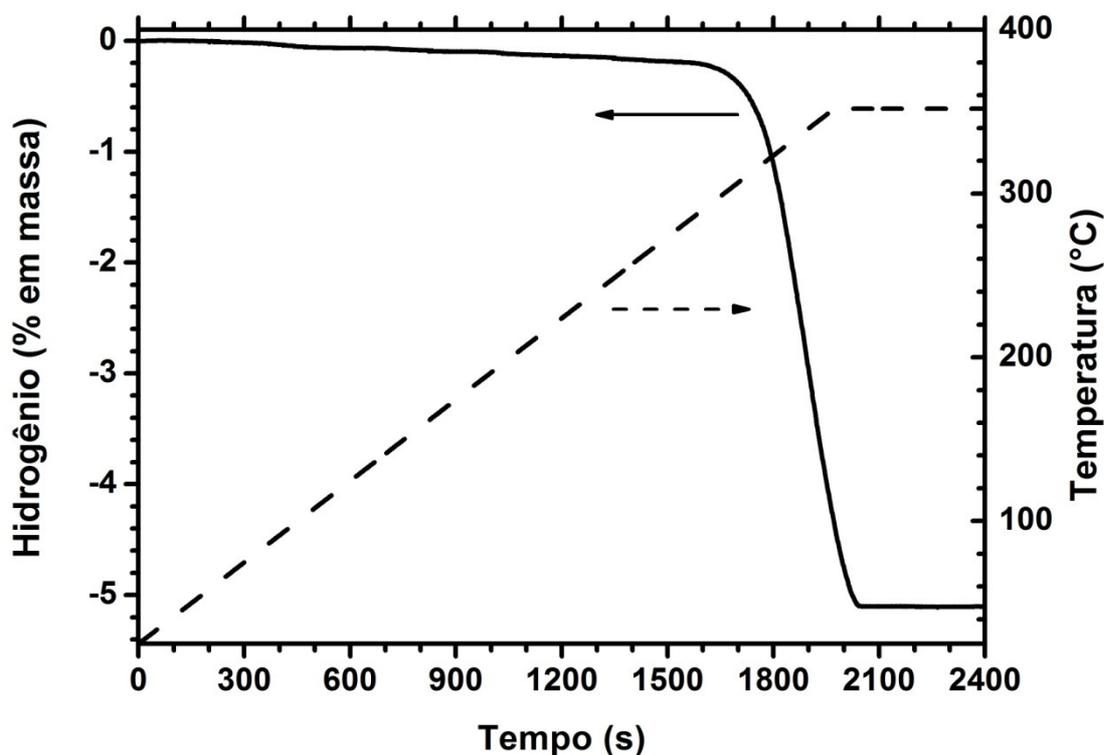


Figura 8 Curvas simultâneas de temperatura (linha tracejada) e de cinética de dessorção de hidrogênio (linha sólida) sob 1 bar de H<sub>2</sub> da amostra 2Mg-Fe preparada por MR.

A curva de dessorção de hidrogênio mostra que a amostra liberou 5,11 % em massa de hidrogênio. Este valor representa 94 % da capacidade teórica do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  e é maior que o estimado pelo método de refinamento de Rietveld (4,51 %). A partir desses resultados, pode-se considerar que a abundância das fases  $\alpha\text{-Fe}$  e  $\text{MgO}$  foram superestimadas na análise de Rietveld devido ao efeito de fluorescência do ferro e pelas dificuldades de se avaliar uma amostra nanocristalina multifásica.

Após a completa dessorção de hidrogênio, a cinética de absorção de hidrogênio foi estudada a 350 °C sob duas pressões de  $\text{H}_2$ : 20 e 30 bar. Na Figura 9 são apresentadas as curvas de absorção de hidrogênio da amostra 2Mg-Fe a 350 °C. O eixo vertical de "Fração da reação" é baseado na capacidade gravimétrica teórica de 5,44 % em massa de hidrogênio para a composição 2Mg-Fe. A Figura 9a mostra o comportamento da cinética de absorção de hidrogênio nos primeiros 20 minutos.

A cinética de absorção de hidrogênio sob ambas pressões de  $\text{H}_2$  (20 e 30 bar) foram muito rápidas nos primeiros minutos e a reação parecia ter terminado após poucos minutos. O uso de uma maior pressão de  $\text{H}_2$  acelerou levemente a cinética da reação, porém melhorou principalmente a quantidade de hidrogênio absorvido. Entretanto, a capacidade de hidrogênio após 20 minutos era somente 3,28 % quando o experimento foi realizado sob 30 bar de  $\text{H}_2$ . Este valor corresponde a 60 % da sua capacidade teórica. Como pode ser visto na Figura 9b a amostra continuou absorvendo hidrogênio após 20 minutos, embora a cinética era bem mais lenta. Após 20 horas, a amostra alcançou uma capacidade de 3,56 e 4 % sob 20 e 30 bar de  $\text{H}_2$ , respectivamente.

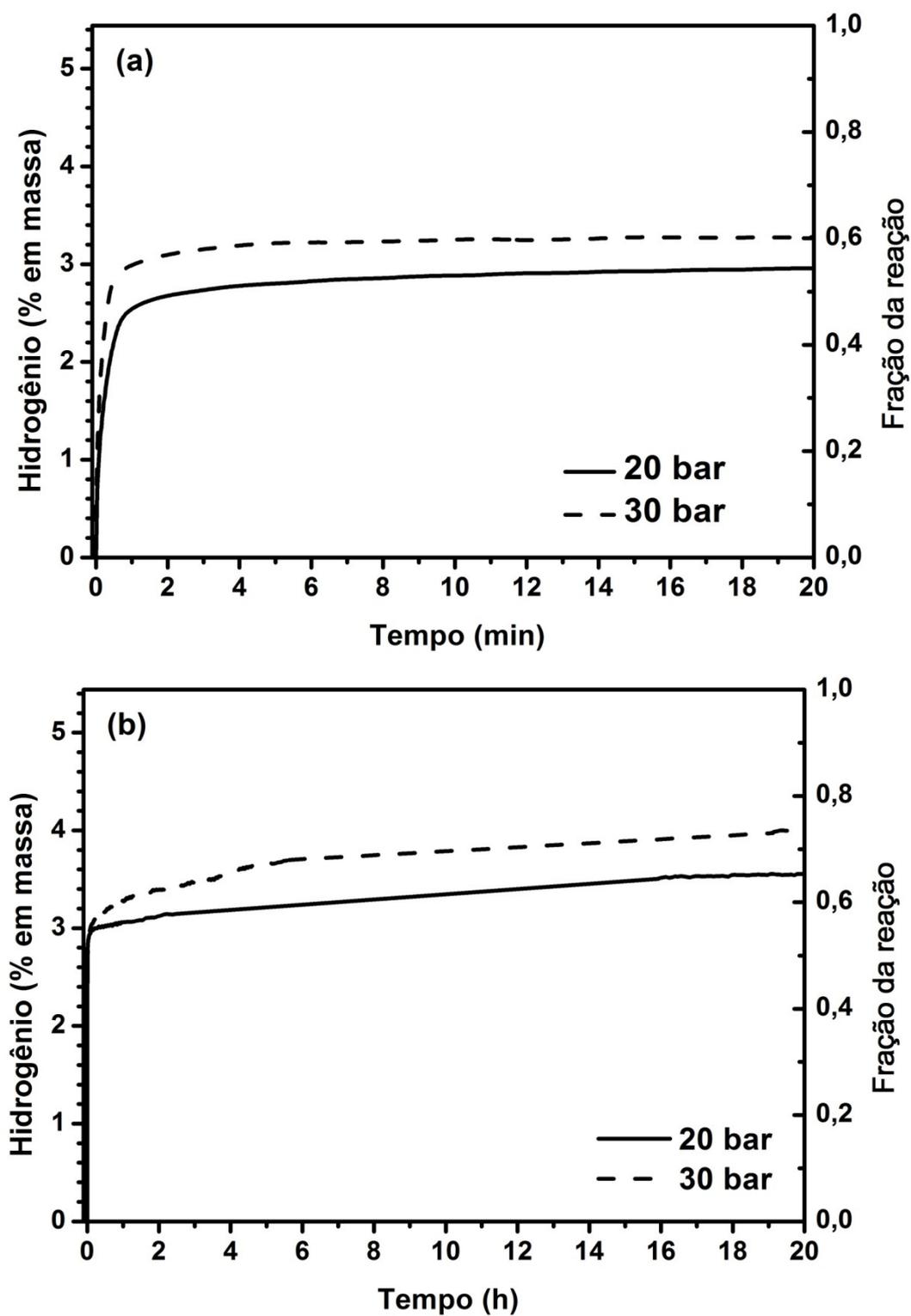


Figura 9 Curvas da cinética de absorção de hidrogênio da amostra 2Mg-Fe a 350 °C sob 20 e 30 bar de H<sub>2</sub> (a) nos primeiros 20 minutos e (b) durante 20 horas.

Para investigar uma possível mudança da composição das fases durante a hidrogenação, amostras foram "temperadas" após 20 minutos e 20 horas sob pressão de hidrogênio. O procedimento de "têmpera" foi realizado da seguinte forma: a válvula que liga o porta amostra ao restante do sistema foi fechada, mantendo assim a amostra sob pressão de  $H_2$ ; a unidade de aquecimento foi retirada da região do porta amostra; e o porta amostra foi resfriado rapidamente a temperatura ambiente em poucos segundos utilizando-se um banho de água gelado. Como  $MgH_2$  e  $Mg_2FeH_6$  são hidretos altamente estáveis a temperatura ambiente, a mudança na composição de fases e na capacidade de hidrogênio são mínimas por este procedimento de "têmpera". Assim, os padrões de difração de raios-X das amostras "temperadas" refletem a estrutura cristalina durante a reação de absorção de hidrogênio. A Figura 10 mostra os PDRX das amostras de 2Mg-Fe "temperadas" após 20 minutos (Figura 10a) e 20 horas (Figura 10b) a 350 °C sob 20 e 30 bar de  $H_2$ . Comparando as Figura 10a e 10b, é evidente que mesmo se a capacidade de hidrogênio das amostras entre 20 minutos e 20 horas apresentou uma leve diferença (Figura 9), a composição de fases mudou drasticamente. Na Figura 10a,  $\beta$ - $MgH_2$  e  $\alpha$ -Fe são as fases principais da amostra hidrogenada durante 20 minutos sob 20 bar de  $H_2$ . Os picos de difração correspondendo as fases  $Mg_2FeH_6$  e Mg são dificilmente vistos no PDRX. No caso da amostra hidrogenada sob 30 bar por 20 minutos, uma pequena fração da fase  $Mg_2FeH_6$  foi formada, contudo a fase de hidreto principal é ainda a  $\beta$ - $MgH_2$ . Mg residual não foi identificado nesta amostra. Como mostrado na Figura 10b, após 20 horas, as fases presentes nas amostras hidrogenadas eram  $Mg_2FeH_6$ ,  $\beta$ - $MgH_2$ ,  $\alpha$ -Fe e MgO, contudo, não há dúvidas que o percentual do hidreto complexo é muito maior que após 20 minutos e que  $\beta$ - $MgH_2$  é menos abundante.

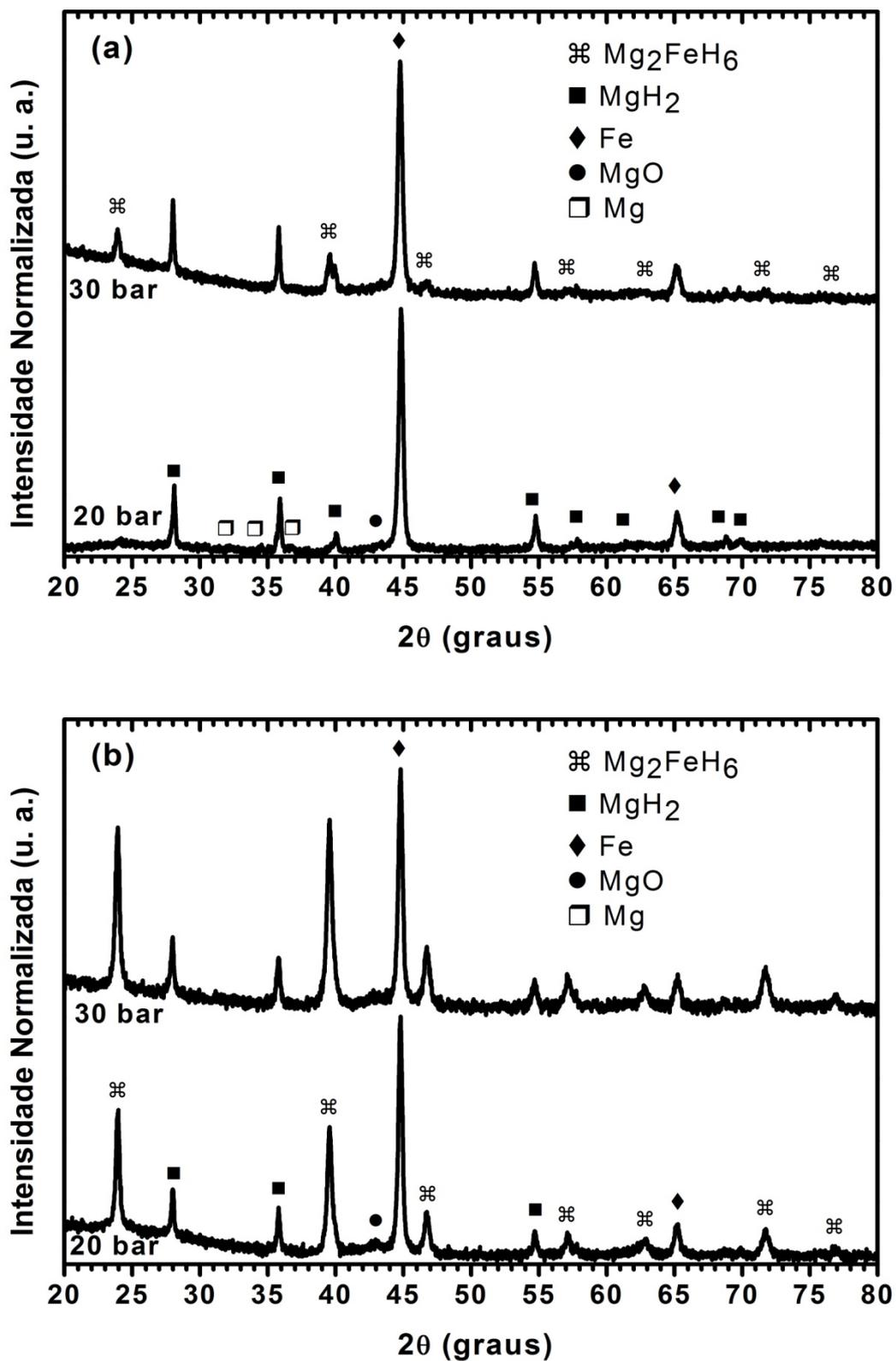


Figura 10 PDRX da amostra 2Mg-Fe após absorção de hidrogênio a 350 °C sob 20 e 30 bar de H<sub>2</sub> durante (a) 20 minutos e (b) 20 horas.

O percentual de fases foi obtido pelo método de Rietveld a partir dos PDRX das amostras de 2Mg-Fe após os testes de absorção de hidrogênio e os resultados são apresentados na Tabela 2. Durante os primeiros 20 minutos da reação de absorção sob 20 bar de H<sub>2</sub>, o hidreto principal formado foi o β-MgH<sub>2</sub> (35,6 %). Após 20 horas, a fase β-MgH<sub>2</sub> foi reduzida para 16,8 % enquanto que a quantidade da fase α-Fe foi reduzida de 53,8 para 34,8 %. A redução total em percentual em massa das fases β-MgH<sub>2</sub> e α-Fe foi 37,8 %. Se este número for adicionado a abundância original do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> (2,9 %), obtém-se 40,7 %, o qual é próximo ao percentual da fase Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> estimada após 20 horas de absorção. (43,1 %). Este resultado é consistente com a hipótese que após uma rápida formação da fase β-MgH<sub>2</sub>, este hidreto reage com α-Fe para formar o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. É importante mencionar que a massa molar do ferro (55,8 g/mol) é levemente maior que o dobro da fase β-MgH<sub>2</sub> (26,3 g/mol). Portanto, 18,8 % em massa de β-MgH<sub>2</sub> reagindo com 19,0 % de α-Fe representam 2 mols de β-MgH<sub>2</sub> reagindo com 1 mol de α-Fe para formar 1 mol de Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>.

O mesmo comportamento é observado para a amostra testada sob 30 bar de hidrogênio. Neste caso, após 20 minutos de teste, uma maior proporção do hidreto complexo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> foi formada, todavia, uma alta fração das fases β-MgH<sub>2</sub> e α-Fe estava presente. Como o percentual do hidreto Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> foi maior, conseqüentemente a fração de α-Fe é menor quando comparado com os resultados após 20 minutos sob 20 bar de H<sub>2</sub>. Após 20 horas, a redução do percentual em massa das fases β-MgH<sub>2</sub> e α-Fe foi 34 % enquanto que a fração em massa do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> aumentou 34,8 %. Assim, novamente estes resultados confirmam que β-MgH<sub>2</sub> reagiu com α-Fe para produzir Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. Entretanto, mesmo utilizando uma maior pressão de hidrogênio de 30 bar, uma considerável quantidade de α-Fe estava ainda presente na amostra após 20 horas a 350 °C.

A quantidade de hidrogênio calculada a partir do percentual das fases β-MgH<sub>2</sub> e Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> são apresentadas entre parênteses na Tabela 2. Os cálculos foram baseados na capacidade gravimétrica teórica do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> (5,44 %) e do MgH<sub>2</sub> (7,6 %) e no percentual destas fases estimadas pelo refinamento de Rietveld. Adicionado-se a quantidade de hidrogênio em percentual em massa

calculada para os dois hidretos, obtêm-se 2,87 % (20 min.) e 3,62 % (20 h) para a hidrogenação sob 20 bar; e 3,15 % (20 min.) e 4,05 % (20 h) para o teste de absorção sob 30 bar de H<sub>2</sub>. Estes resultados concordam com os valores obtidos nas medidas de cinética de absorção de hidrogênio apresentadas na Figura 9.

Comparando-se as curvas de cinética de absorção de hidrogênio mostradas na Figura 9 com os respectivos PDRX na Figura 10, pode-se claramente afirmar que a inclinação íngreme da curva de absorção nos primeiros minutos da reação corresponde a reação do magnésio com hidrogênio e a segunda etapa mais lenta é relacionada com a formação do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> a partir das fases α-Fe e β-MgH<sub>2</sub>. Em comparação com o experimento realizado sob 20 bar de H<sub>2</sub>, a maior quantidade de hidrogênio absorvido e conseqüentemente uma maior fração da fase Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> após 20 horas de teste sob 30 bar, pode ser atribuída a maior força motriz (*driving force*) aplicada. A força motriz é definida pela razão entre a pressão de H<sub>2</sub> aplicada e a pressão de equilíbrio do hidreto numa dada temperatura. Como os experimentos foram realizados a temperatura constante, pode-se assumir que a pressão de equilíbrio para as fases Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> e β-MgH<sub>2</sub> eram constantes.

É importante enfatizar que o hidreto complexo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> tem uma pressão de equilíbrio menor que a do β-MgH<sub>2</sub> [60; 7; 73]. Isto significa que o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> é termodinamicamente mais estável que a fase β-MgH<sub>2</sub>. Além disso, isto também significa que em uma dada condição de temperatura e pressão de H<sub>2</sub>, na qual a formação de ambos hidretos é termodinamicamente favorável, a força motriz para a formação do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> sempre será maior que a da fase β-MgH<sub>2</sub>. Contudo, nos resultados apresentados até aqui, o hidreto β-MgH<sub>2</sub> foi formado antes do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> com uma cinética rápida. E posteriormente, em uma reação bem mais lenta, β-MgH<sub>2</sub> reagiu com α-Fe para formar o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. Assim sendo, a formação do hidreto de magnésio antes do hidreto complexo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> é devido a mais rápida cinética de formação do MgH<sub>2</sub>.

Tabela 2 Percentual em massa de fases das amostras de 2Mg-Fe após os testes de absorção de hidrogênio. (erro  $\pm 1\%$ ). A capacidade de hidrogênio para os hidretos é mostrada entre parênteses.

	20 bar		30 bar	
	20 min	20h	20 min	20h
<b>Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub></b>	2,9 (0,16)	43,1 (2,34)	15,1 (0,82)	49,9 (2,72)
<b><math>\beta</math>-MgH<sub>2</sub></b>	35,6 (2,71)	16,8 (1,28)	30,6 (2,33)	17,5 (1,33)
<b><math>\alpha</math>-Fe</b>	53,8	34,8	48,2	27,3
<b>Mg</b>	1,8	Traços	traços	0,0
<b>MgO</b>	6,0	5,3	6,0	5,3

O comportamento de dessorção das amostras de 2Mg-Fe em temperatura constante após os testes de absorção de hidrogênio também foi estudado. A cinética de dessorção foi medida a 350 °C sob 1,6 bar de H<sub>2</sub>. Figura 11 mostra as curvas de dessorção de hidrogênio após as amostras serem expostas a 20 e 30 bar de H<sub>2</sub> a 350 °C por 20 horas.

A reação de dessorção de hidrogênio foi muito rápida; mais de 80 % da quantidade de hidrogênio previamente absorvida foi liberada em 1 minuto e a reação de dessorção de hidrogênio foi completada em menos de 5 minutos. O comportamento cinético intrínseco das amostras foi similar em ambas curvas e a diferença na quantidade de hidrogênio liberado é relacionado com o conteúdo de hidrogênio anteriormente absorvido (Figura 9b). Diferentemente das curvas de absorção de hidrogênio, a reação de dessorção aparentemente não apresentou um comportamento de diferentes etapas com cinéticas distintas.

Deve-se enfatizar que a interpretação de uma reação com uma única etapa para o processo de dessorção pode ser relacionado com as condições experimentais utilizadas e a sua rápida cinética de reação.

Diferentemente de outros autores [4; 90; 75; 65], neste trabalho não foi estudado se o MgH<sub>2</sub> é uma fase intermediária da decomposição do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> nos elementos metálicos Mg e Fe. Isto é termodinamicamente impossível pois a pressão de equilíbrio de decomposição do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> é menor do que a do  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>. Dessa forma, numa dada condição de temperatura e pressão de H<sub>2</sub> na

qual a decomposição do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  é termodinamicamente favorável, a formação do  $\text{MgH}_2$  é limitada pela termodinâmica.

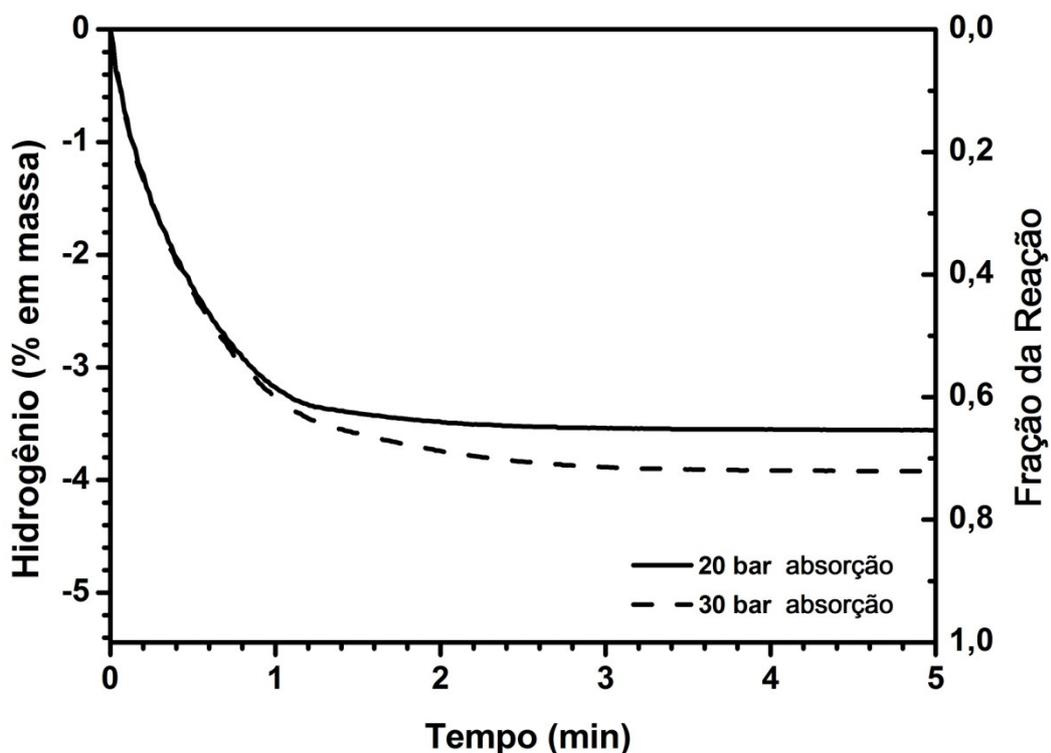


Figura 11 Curvas de cinética de desorção de hidrogênio das amostras de  $2\text{Mg-Fe}$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  e sob  $1,6\text{ bar}$  de  $\text{H}_2$ .

#### 4.1.2 Moagem sob atmosfera de argônio de $x\text{MgH}_2\text{-Fe}$ ( $x= 2, 3$ e $4$ )

Baseado nos resultados apresentados até aqui, a moagem reativa apresentou-se como uma técnica de processamento eficiente para a síntese do hidreto complexo  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  a partir dos elementos metálicos magnésio e ferro. A partir da composição  $2\text{Mg-Fe}$ , um nanocompósito a base de  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  foi sintetizado por MR com uma capacidade de hidrogênio equivalente a 94 % da sua capacidade teórica. Apesar disso, os testes de absorção de hidrogênio mostraram que 20 horas são necessárias para a amostra absorver menos de 74 % da sua capacidade teórica de hidrogênio e isto se deve principalmente a lenta cinética de formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  a partir da reação do  $\text{MgH}_2$  com o Fe.

Dessa forma, 3 amostras de composição  $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$ ,  $3\text{MgH}_2\text{-Fe}$  e  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  foram processada por moagem de bolas de alta energia. As diferentes composições têm como objetivo estudar o efeito da proporção da fase  $\beta\text{-MgH}_2$  na formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . As três amostras foram moídas durante 48 horas sob atmosfera de argônio. Este procedimento foi realizado com a finalidade de verificar se o elemento magnésio é formado juntamente com o  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  a partir da reação do hidreto de magnésio com ferro, como proposto por Gennari et al [4].

Os PDRX das amostras  $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$ ,  $3\text{MgH}_2\text{-Fe}$  e  $4\text{MgH}_2$  preparadas por MAE sob atmosfera de argônio são apresentados na Figura 12. Após a moagem, os picos de difração referentes ao hidreto complexo  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  foram identificados nos padrões de difração das três amostras. A diferença principal é a intensidade relativa dos picos de difração da fase  $\alpha\text{-Fe}$  em relação aos da fase  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ .

Após o processamento mecânico, uma grande quantidade de  $\alpha\text{-Fe}$  estava presente na amostra  $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$ . Para esta composição, uma reação completa do elemento ferro com o hidreto de magnésio para a formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  não seria possível pois não havia hidrogênio suficiente nesta composição. No caso da amostra  $3\text{MgH}_2\text{-Fe}$ , a quantidade de hidrogênio disponível seria suficiente para a reação completa de  $\alpha\text{-Fe}$  com  $\beta\text{-MgH}_2$  para a síntese do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . Entretanto, após 48 horas de moagem a fase  $\alpha\text{-Fe}$  ainda estava presente na amostra. Diferentemente, na composição  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  havia hidrogênio em excesso para a formação completa do hidreto  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  a partir da reação do ferro com o  $\text{MgH}_2$ . Para esta amostra, a fase  $\alpha\text{-Fe}$  foi dificilmente identificada no PDRX da amostra moída. Isto representa uma reação de formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  praticamente completa.

Uma importante observação nos nossos resultados é a presença da fase Mg em todas as amostras após a moagem de bolas de alta energia. Em 2002, Gennari et al [4] propuseram que o hidreto complexo  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  seria formado pela seguinte reação:  $3\text{MgH}_{2(s)} + \text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Mg}_2\text{FeH}_{6(s)} + \text{Mg}_{(s)}$ . Os autores não identificaram os picos de difração da fase Mg por DRX e eles atribuíram este resultado a amorfização do magnésio durante a moagem. Este modelo foi

contestado por Varin et al. [65] e Polanski et al. [90] pelo fato de que o elemento magnésio não pode ser detectado durante a formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . É importante ressaltar que estes artigos [4; 90; 65] reportaram a formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  através de procedimentos sob pressão de  $\text{H}_2$ . Este fato poderia justificar o porquê magnésio não foi identificado nas amostras: o elemento magnésio poderia ter reagido com hidrogênio e formado  $\text{MgH}_2$ . No presente trabalho, as amostras com diferentes composições de  $\text{MgH}_2$ -Fe foram moídas sob atmosfera de argônio. Por esta razão, a presença da fase Mg como um produto da reação entre as fases  $\alpha$ -Fe e  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  pôde ser claramente identificada.

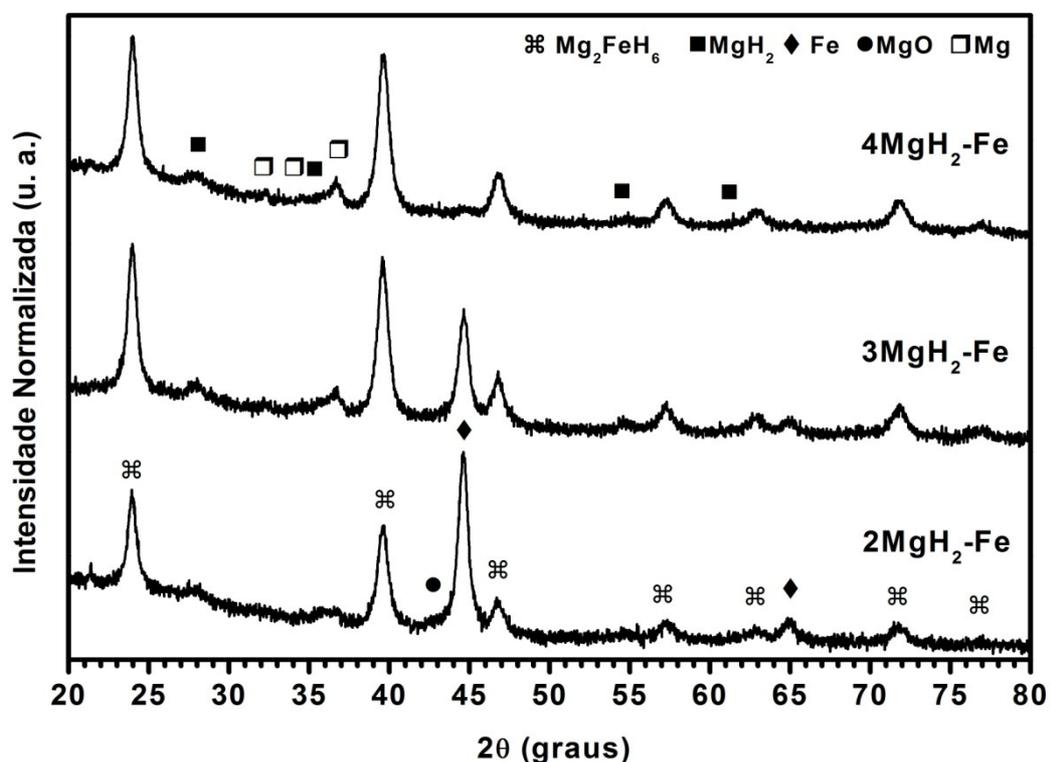


Figura 12 PDRX das amostras  $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$ ,  $3\text{MgH}_2\text{-Fe}$  e  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  preparadas por MAE sob atmosfera de argônio durante 48 horas.

Tabela 3 mostra o percentual de fases estimado pelo método de Rietveld a partir dos PDRX das amostras  $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$ ,  $3\text{MgH}_2\text{-Fe}$  e  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  preparadas por MAE sob atmosfera de argônio. As composições teóricas do hidreto de

magnésio nas composições  $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$ ,  $3\text{MgH}_2\text{-Fe}$  e  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  são 48,52, 58,57 e 65,34 % em massa, respectivamente. Os resultados na Tabela 3 mostram que o aumento da proporção de  $\text{MgH}_2$  na composição inicial das amostras resultou em um maior rendimento da formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  após a moagem. Também pode-se observar que a fração da fase Mg aumentou com a formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  enquanto que a fase  $\alpha\text{-Fe}$  e  $\beta\text{-MgH}_2$  foram consumidas.

Baseado no percentual de fases estimado, a quantidade de hidrogênio presente nas fases  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  e  $\beta\text{-MgH}_2$  foram calculadas. Uma capacidade gravimétrica teórica de 5,44 e 7,6 % foi considerada para as fases  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  e  $\beta\text{-MgH}_2$ . Estes resultados são apresentados na Tabela 3 entre parênteses. Somando-se a quantidade de hidrogênio para os dois hidretos, têm-se 3,30, 4,11 e 4,81 respectivamente para as amostras  $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$ ,  $3\text{MgH}_2\text{-Fe}$  e  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$ . Estas estimativas concordam com a capacidade gravimétrica teórica de hidrogênio para as composições iniciais de  $2\text{MgH}_2\text{-Fe}$  (3,61 %),  $3\text{MgH}_2\text{-Fe}$  (4,36 %) e  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  (4,87 %). Nos cálculos teóricos foi considerada a pureza de 98% para o pó comercial de hidreto de magnésio.

Tabela 3 Percentual de fases (% em massa) das amostras de  $x\text{MgH}_2\text{-Fe}$  ( $x= 2, 3$  e  $4$ ) preparadas por MAE sob atmosfera de argônio durante 48 horas. (erro  $\pm 1\%$ ). A capacidade de hidrogênio para os hidretos é mostrada entre parênteses.

	<b><math>\text{Mg}_2\text{FeH}_6</math></b>	<b><math>\beta\text{-MgH}_2</math></b>	<b>Mg</b>	<b><math>\alpha\text{-Fe}</math></b>	<b>MgO</b>
<b><math>2\text{MgH}_2\text{-Fe}</math></b>	40.8 (2.22)	14.2 (1.08)	2.7	33.3	8.9
<b><math>3\text{MgH}_2\text{-Fe}</math></b>	53.6 (2.92)	15.7 (1.19)	5.6	18.3	6.7
<b><math>4\text{MgH}_2\text{-Fe}</math></b>	66.8 (3.63)	15.5 (1.18)	7.5	3.4	6.8

Após a MAE sob atmosfera de argônio, a amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  foi selecionada para o estudo das propriedades cinéticas e termodinâmicas de absorção e dessorção de hidrogênio. De forma a avaliar o seu comportamento durante o aquecimento, a amostra moída foi aquecida a partir da temperatura ambiente até  $350\text{ }^\circ\text{C}$  sob 1 bar de  $\text{H}_2$ . O experimento foi realizado no aparato volumétrico utilizando uma rampa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

As curvas simultâneas de cinética de absorção/dessorção de hidrogênio e de aquecimento são apresentadas na Figura 13. Durante o aquecimento, a amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  começou a absorver hidrogênio em torno de  $186\text{ }^\circ\text{C}$  (984 s). Quando a temperatura da amostra atingiu  $254\text{ }^\circ\text{C}$  (1404 s), a amostra havia absorvido  $0,85\%$  em massa de hidrogênio. A dessorção de hidrogênio iniciou-se aproximadamente em  $301\text{ }^\circ\text{C}$  (1690 s) e completou-se durante o aquecimento. A amostra liberou  $5,63\%$  em massa de hidrogênio, sendo  $4,78\%$  correspondente a composição da amostra após a MAE, ou seja, sem considerar a quantidade de hidrogênio absorvida durante o aquecimento. Este resultado está de acordo com os cálculos baseados no refinamento de Rietveld ( $4,81\%$  em massa de hidrogênio) da amostra moída apresentados na Tabela 3.

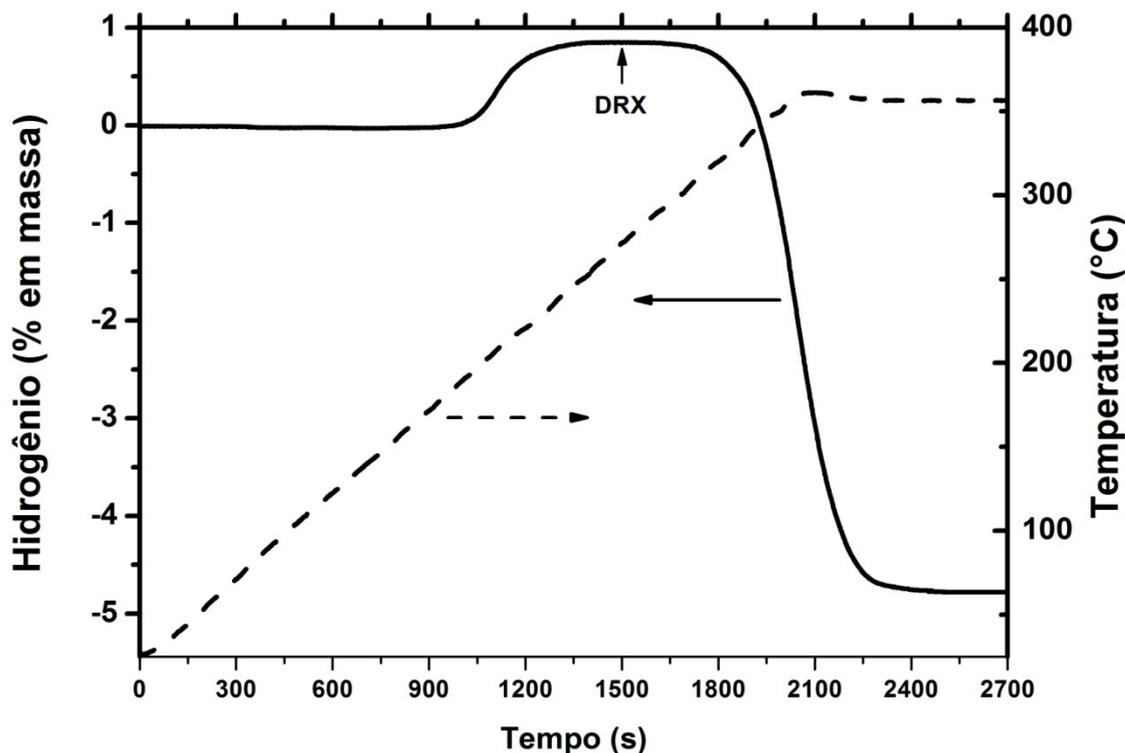


Figura 13 Curvas simultâneas de temperatura (linha tracejada) e de cinética de dessorção/absorção de hidrogênio (linha sólida) sob 1 bar de  $\text{H}_2$  da amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  preparada por 48 horas de MAE sob atmosfera de argônio.

É essencial lembrar que o elemento magnésio foi identificado em todas as amostras após a moagem de bolas sob atmosfera de argônio. Assim, pode-se supor que este magnésio livre absorveu hidrogênio entre 186 °C e 254 °C durante o aquecimento da amostra sob 1 bar de H<sub>2</sub>. Para confirmar esta hipótese, uma amostra foi "temperada" durante o aquecimento sob 1 bar de H<sub>2</sub> em torno de 270 °C (1500 s). O momento em que a amostra foi "temperada" é indicado na Figura 13 por uma flecha. O PDRX da amostra "temperada" é apresentado na Figura 14. Após o tratamento de "têmpera", os picos de DRX correspondente a fase Mg não foram identificados. Além disso, é evidente que a intensidade relativa dos picos de difração da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> em relação aos da fase Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> é maior após a têmpera do que após a MAE (Figura 12). Dessa forma, como previamente sugerido, a fase Mg formada após a MAE da amostra 4MgH<sub>2</sub>-Fe (Figura 12) absorveu hidrogênio durante o aquecimento sob 1 bar de H<sub>2</sub> e transformou-se na fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>.

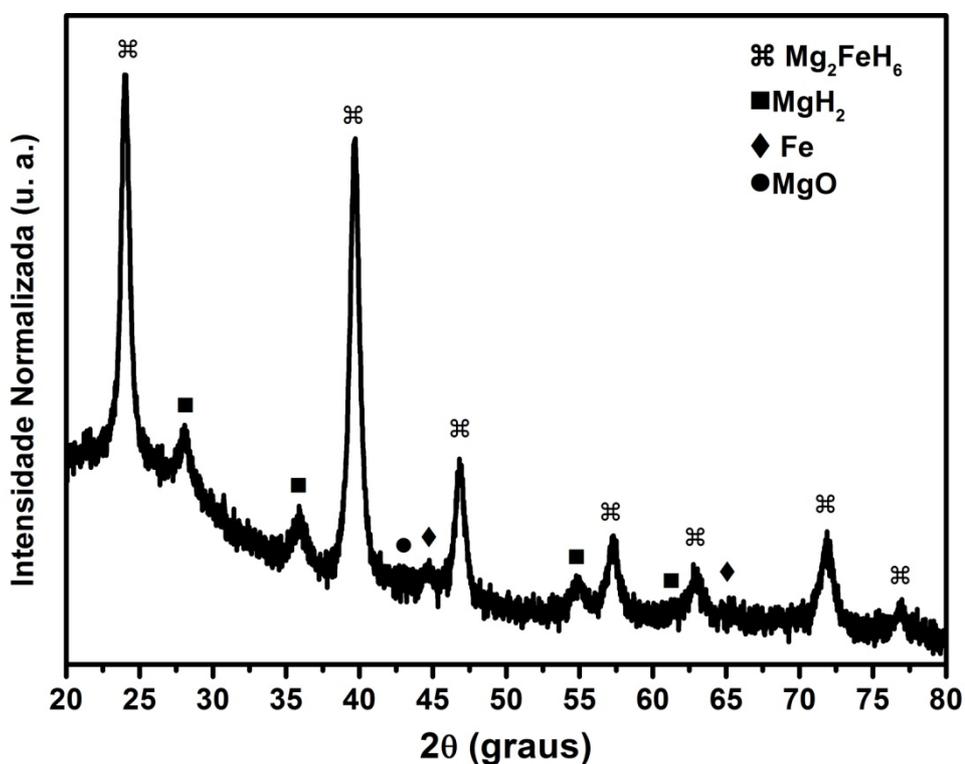


Figura 14 PDRX da amostra 4MgH<sub>2</sub>-Fe após a "têmpera" a 270 °C durante o aquecimento sob 1 bar de hidrogênio.

### **4.1.3 Propriedades termodinâmicas do sistema Mg-Fe**

As curvas isotérmicas de pressão-composição da amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  também foram determinadas. Como descrito na revisão bibliográfica, os resultados reportados na literatura sobre as propriedades termodinâmicas do sistema Mg-Fe apresentam várias discordâncias, como por exemplo, a pressão de equilíbrio referente as fases  $\beta\text{-MgH}_2$  e  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . Assim, além da determinação das curvas p-c-T, as fases presentes em diferentes estágios do experimento foram avaliadas por DRX. A curva isotérmica de pressão-composição obtida a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  é apresentada na Figura 15a e os PDRX de duas amostras "temperadas" durante o experimento são apresentados na Figura 15b. As amostras foram "temperadas" durante a absorção de hidrogênio e os momentos em que o procedimento de "têmpera" foram realizados são indicado na Figura 15a.

A curva p-c-T apresenta dois platôs, tanto na absorção como na dessorção de hidrogênio. Este comportamento já era esperado pois pela composição da amostra (4Mg:Fe) não seria possível obter somente o hidreto complexo  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , mas uma amostra de composição teórica  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6 + 2\text{MgH}_2$ . O PDRX da amostra "temperada" com 2 % em massa de hidrogênio na absorção (denominada DRX I) mostra que somente a fase  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  estava presente. Estes dados mostram que a formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  diretamente a partir dos elementos metálicos Mg e Fe também é possível. No caso da amostra "temperada" quando a pressão de hidrogênio era 1250 kPa (denominada DRX II), tanto a fase  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  como a  $\beta\text{-MgH}_2$  foram identificadas no PDRX. A fase Mg não foi identificada nesta amostra, indicando que uma reação completa do elemento magnésio com o  $\text{H}_2$ . Além do mais, o material absorveu 5,6 % em massa de hidrogênio, o que corresponde a 93 % da sua capacidade teórica. Estes resultados mostram claramente que o  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  é termodinamicamente mais estável que o hidreto de magnésio.

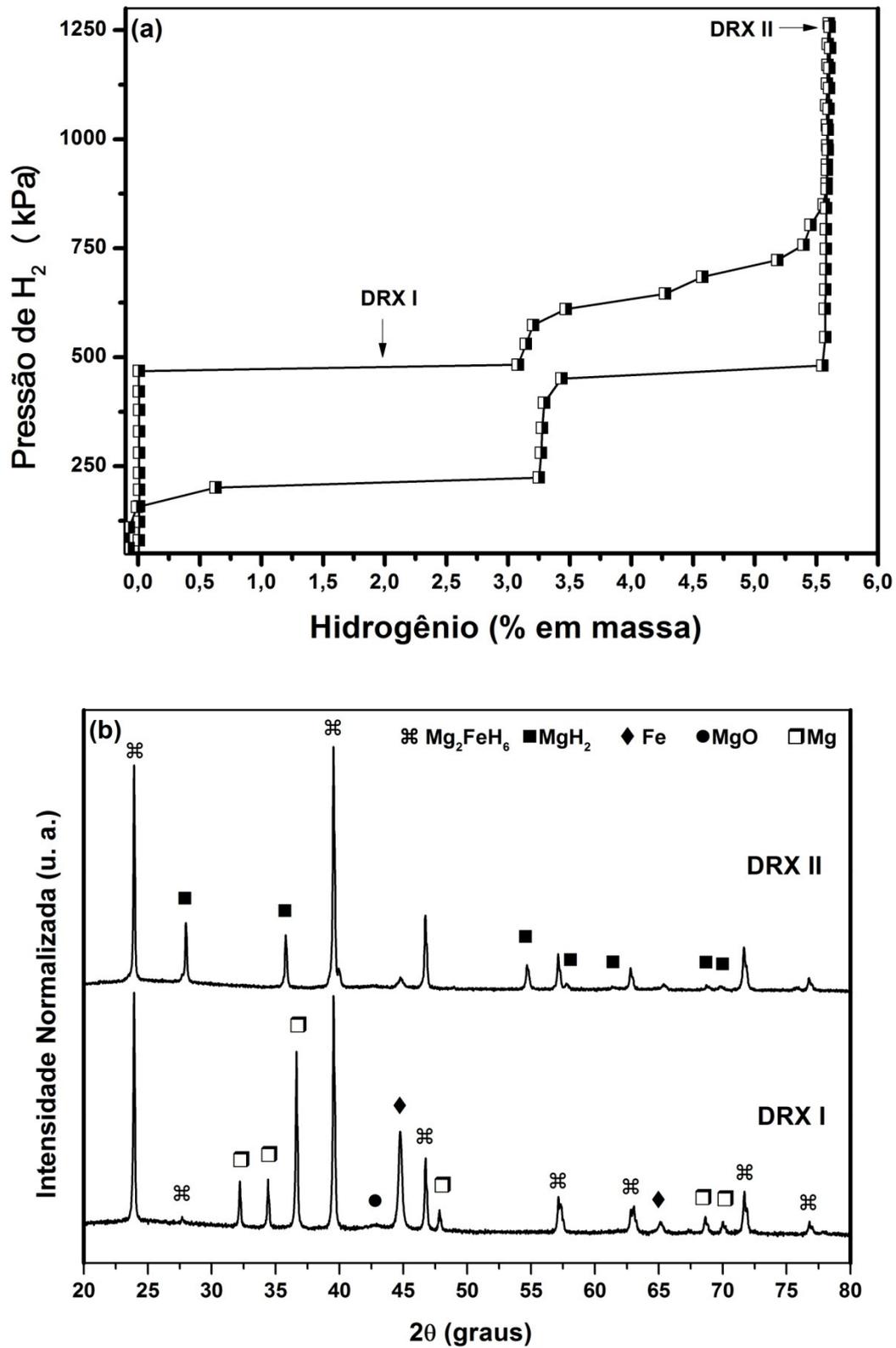


Figura 15 (a) Curva p-c-T a 350 °C da amostra 4MgH<sub>2</sub>-Fe preparada por MAE e (b) PDRX das amostras "temperadas" em dois estágios da curva p-c-T.

Para determinar as propriedades termodinâmicas do sistema Mg-Fe, as isotermas de pressão-composição foram estudadas em três temperaturas: 350, 400 e 450 °C. As curvas termodinâmicas são apresentadas na Figura 16a e os gráficos de Van't Hoff na Figura 16b. Os gráficos de Van't Hoff foram obtidos a partir das pressões de equilíbrio de absorção e dessorção dos hidretos  $Mg_2FeH_6$  e  $MgH_2$ .

As curvas p-c-T mostradas na Figura 16a apresentam o mesmo comportamento nas três temperaturas. Dois platôs de pressão são observados na curvas isotérmicas, tanto na região de absorção como na de dessorção de hidrogênio. Como mostrado anteriormente na Figura 15, o primeiro (menor pressão) e o segundo (maior pressão) platô de absorção correspondem ao hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  e ao hidreto de magnésio  $MgH_2$ , respectivamente. Pelos gráficos de Van't Hoff apresentados na Figura 16b, pode-se observar que o hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  é termodinamicamente mais estável que o hidreto de magnésio; e a histerese, dada pela diferença entre a pressão de equilíbrio de absorção e dessorção de hidrogênio, diminui com o aumento da temperatura. A histerese é um fenômeno complexo que depende de vários fatores, tais como, o histórico da amostra e procedimentos experimentais utilizados [37].

As pressões de equilíbrio dos hidretos  $Mg_2FeH_6$  e  $MgH_2$  determinadas a partir das curvas p-c-T (Figura 16a) são apresentadas na Tabela 4. A entalpia e entropia de formação e decomposição dos hidretos também são mostradas na Tabela 4. Estas propriedades termodinâmicas foram calculadas a partir da equação 2 e dos gráficos de Van't Hoff (Figura 16b).

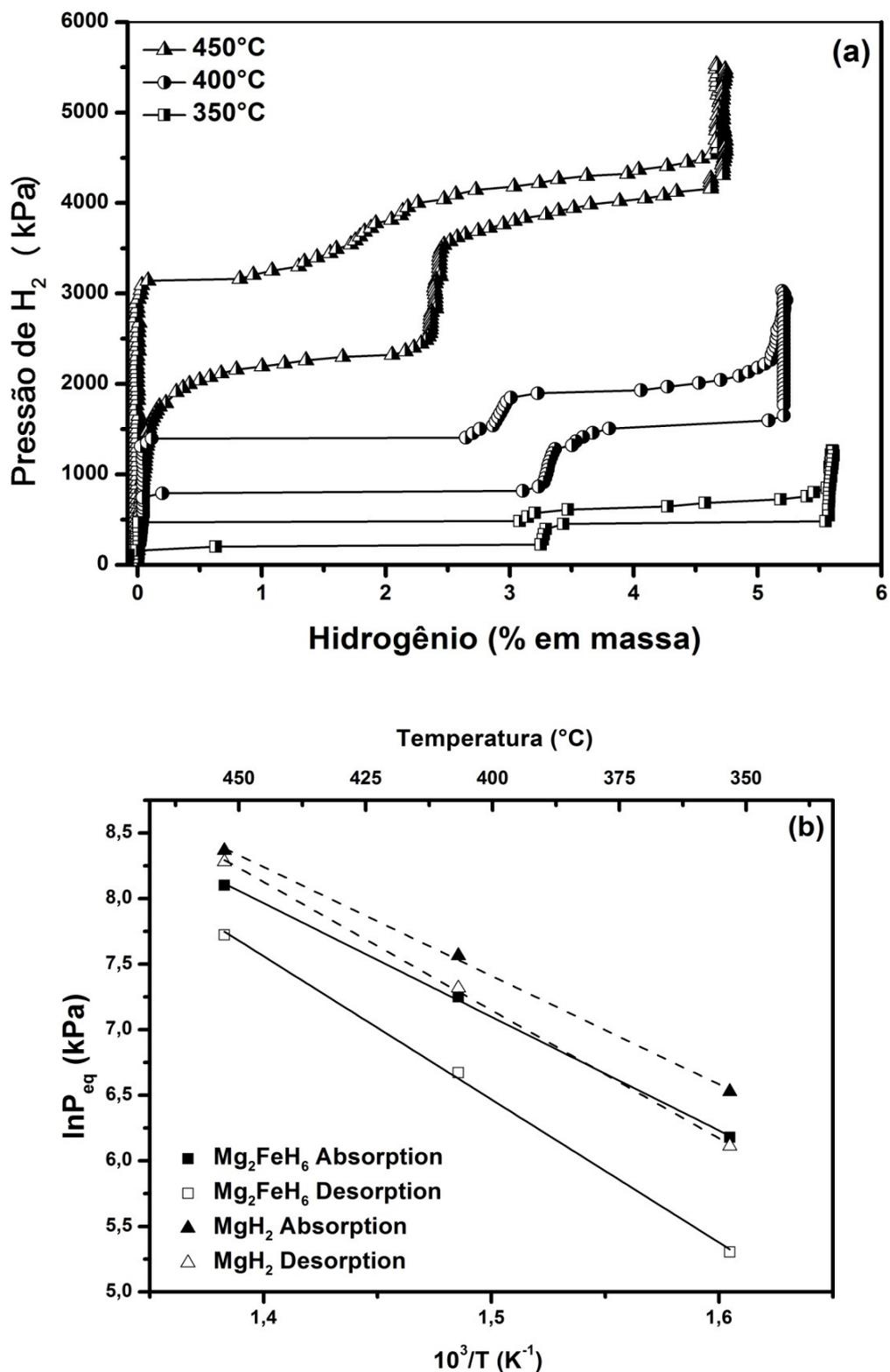


Figura 16 (a) Curvas p-c-T a 350, 400 e 450 °C da amostra 4MgH<sub>2</sub>-Fe preparada por MAE. (b) Gráfico de Van't Hoff determinados a partir das pressões de equilíbrio de absorção e dessorção das curvas p-c-T.

Tabela 4 Pressões de equilíbrio determinadas pelas curvas p-c-T (Figura 16a) e entalpia e entropia da reação calculadas a partir do gráfico de Van't Hoff (Figura 16b).

Temperatura (°C)	Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub> P <sub>eq</sub> (kPa)		MgH <sub>2</sub> P <sub>eq</sub> (kPa)	
	Absorção	Dessorção	Absorção	Dessorção
350	482.75	201.20	684.29	451.27
400	1406.92	790.82	1929.91	1506.93
450	3298.52	2260.97	4298.69	3944.57
$\Delta H$ (kJ/mol)	-72.1±1.6	-90.8±3.0	-68.9±2.1	-81.3±1.8
$\Delta S$ (kJ/mol)	167.1±2.4	189.9±4.5	165.0±3.2	181.4±2.7

O comportamento termodinâmico da amostra 2MgH<sub>2</sub>-Fe processada por moagem de bolas de alta energia sob atmosfera de argônio também foi avaliado. Esta amostra foi selecionada para verificar se a partir de uma composição 2Mg-Fe seria possível obter um material monofásico Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. As curvas p-c-T a 350 e 400°C são apresentadas na Figura 17. As curvas isotérmicas da amostra 2MgH<sub>2</sub>-Fe apresentaram o mesmo comportamento que a amostra 4MgH<sub>2</sub>-Fe: dois platôs de pressão referentes ao Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> e ao MgH<sub>2</sub>. Entretanto, a máxima capacidade de hidrogênio obtida foi de apenas 4,3 % em massa, ou seja, 79 % da sua capacidade teórica (5,44 %). Este resultado mostra que não foi possível obter um hidreto Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> monofásico a partir de uma composição de 2Mg:Fe em testes de absorção de hidrogênio em condição de equilíbrio.

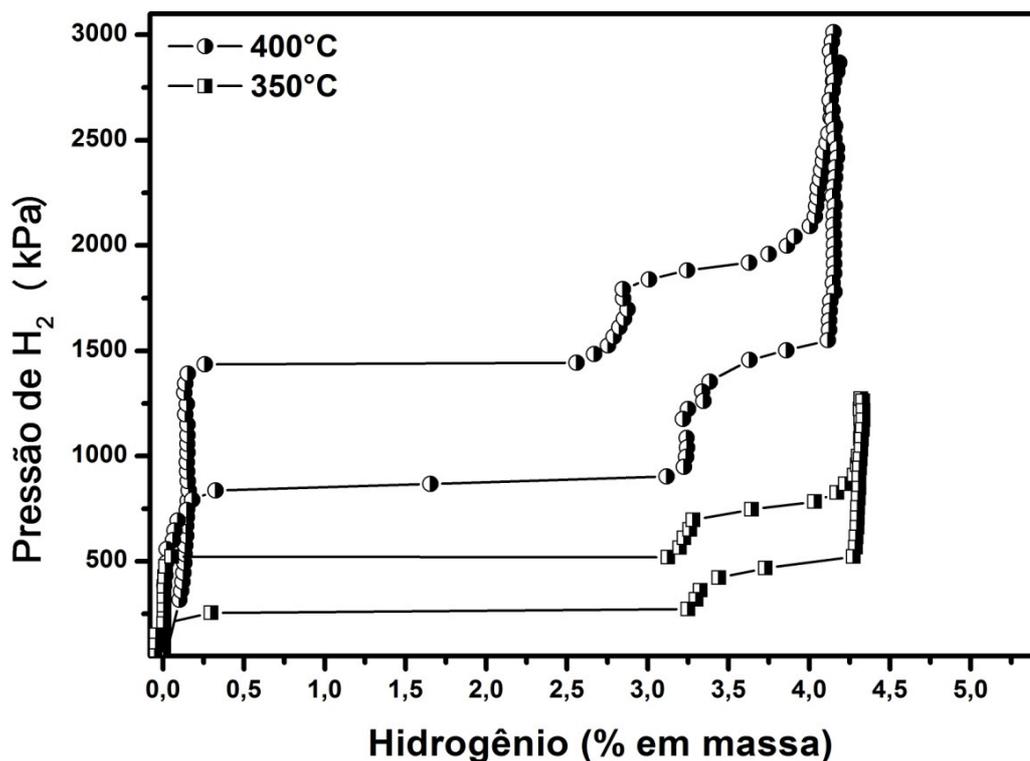


Figura 17 Curvas p-c-T da amostra 2MgH<sub>2</sub>-Fe preparada por MAE sob atmosfera de argônio.

#### 4.1.4 Efeito da temperatura e da "força motriz" na formação do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>

Tendo determinado as propriedades termodinâmicas do sistema Mg-Fe, foi possível avaliar o efeito da temperatura e da "força motriz" na formação do hidreto complexo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. A temperatura pode ser relacionada com o processo difusional de hidrogênio e dos elementos Mg e Fe para a formação do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. No caso da "força motriz", dada pela relação entre a pressão de H<sub>2</sub> aplicada e a pressão de equilíbrio, um efeito sobre a cinética de formação do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> também seria esperado. Assim sendo, a cinética de absorção de hidrogênio da amostra 4MgH<sub>2</sub>-Fe preparada por moagem sob atmosfera de argônio foi estudada em duas condições: 350 °C e 20 bar de H<sub>2</sub>; e 400 °C e 40 bar de H<sub>2</sub>. A "força motriz" utilizada a 350 e 400 °C foi 4,14 e 1,21, respectivamente. As curvas de cinética de absorção de hidrogênio da amostra

4MgH<sub>2</sub>-Fe são apresentadas na Figura 18a e os PDRX após os testes de absorção são mostrados na Figura 18b.

As curvas de cinética de absorção hidrogênio da amostra 4MgH<sub>2</sub>-Fe a 350 e 400 °C apresentaram o mesmo comportamento, porém, a capacidade de hidrogênio absorvida foi maior quando o teste foi realizado a 400 °C. A amostra absorveu 5,5 % em massa de hidrogênio a 400 °C, ou seja, 90 % da sua capacidade teórica. No teste de absorção a 350 °C, amostra absorveu somente 4,8 % de hidrogênio, correspondendo a 79 % da capacidade teórica para a composição 4Mg:Fe. Nos PDRX dessas amostras (Figura 18b), observa-se a presença das fases Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> e β-MgH<sub>2</sub>. Todavia, é evidente a diferença entre a intensidade relativa entre os picos de difração das fases Fe, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> e β-MgH<sub>2</sub>. Para a condição de absorção a 400 °C, os picos de DRX do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> são os mais intensos, enquanto que para a amostra testada a 350 °C, a fase β-MgH<sub>2</sub> é a que possui os picos de difração mais intensos. Esses resultados mostram que, para as duas condições estudadas, a temperatura teve um papel mais importante na formação do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> do que a "força motriz". Assim, pode-se cogitar que a formação do hidreto complexo Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> é controlada por um processo difusional envolvendo o hidrogênio e os elementos Mg e Fe.

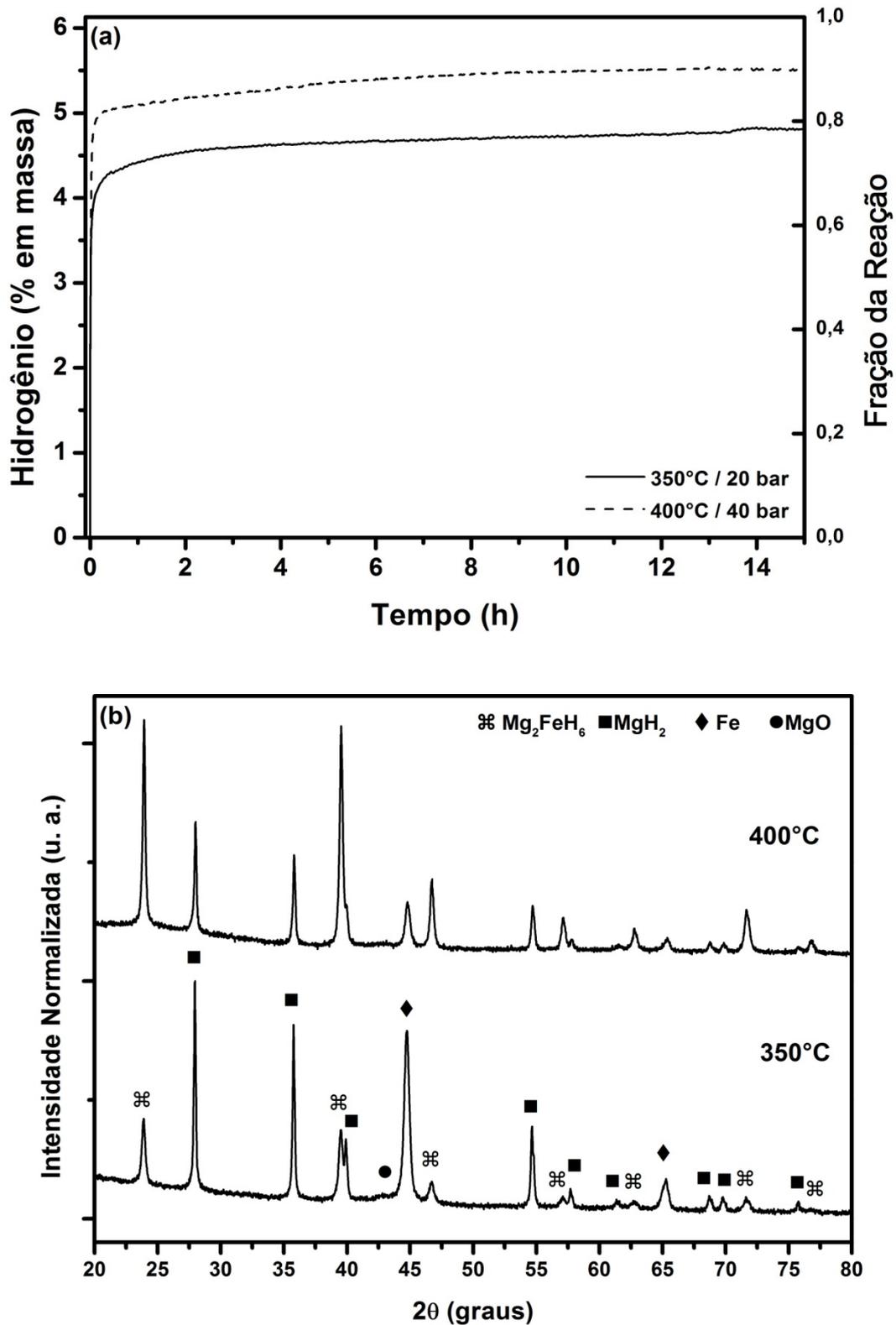


Figura 18 (a) Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da amostra 4MgH<sub>2</sub>-Fe em duas condições: 350 °C/20 bar e 400 °C/40bar. (b) PDRX das amostras após os dois testes de absorção.

#### 4.1.5 Caracterização microestrutural da formação do $Mg_2FeH_6$

O mecanismo de formação do hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  também foi investigado por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para estudar a morfologia e as características microestruturais do hidreto complexo, três amostra em pó foram preparadas para a análise de microscopia. A primeira amostra analisada foi a composição  $4MgH_2-Fe$  preparada por MAE sob atmosfera de argônio. Os PDRX e o percentual de fases desta amostra já foram apresentadas na Figura 12 e na Tabela 3, respectivamente. Após a moagem, a amostra era constituída principalmente pelo hidreto ternário complexo (68 % em massa). As imagens de MET de uma região representativa dessa amostra são apresentadas na Figura 19. O padrão de difração de área selecionada (SADP) confirma que esta área é quase que exclusivamente composta pelo  $Mg_2FeH_6$  (Figura 19c). Os anéis de difração referentes ao magnésio metálico também foram observados neste SADP com baixa intensidade. A imagem de campo escuro (Figura 19b), formada com a seleção de um anel de difração referente ao  $Mg_2FeH_6$ , mostrou que esta fase possuía uma morfologia de grãos finos e equiaxiais.

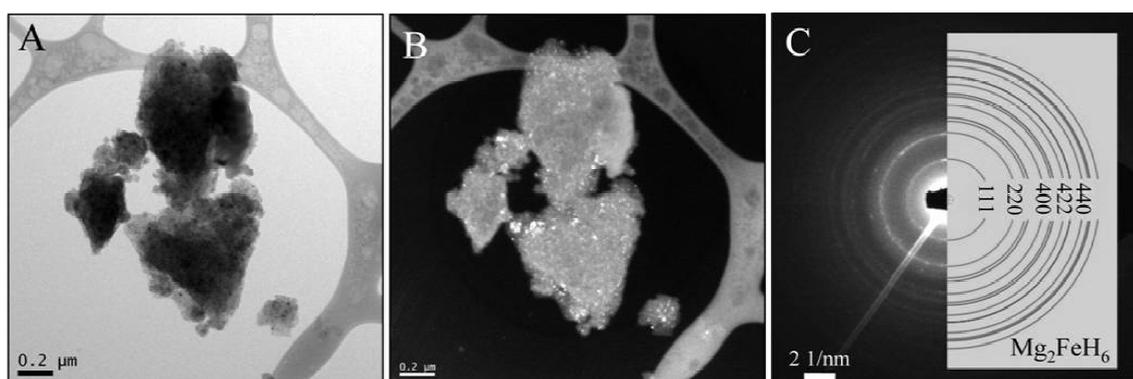


Figura 19 Resultados de MET mostrando a microestrutura da amostra  $4MgH_2-Fe$  após a MAE sob atmosfera de argônio. (a) Campo claro, (b) campo escuro e (c) SADP com a simulação do padrão em anéis do  $Mg_2FeH_6$ .

Os espectros de EELS na região de baixa energia desta área (denominada área 1 na Figura 20a), juntamente com outras duas áreas, são apresentados na Figura 20a. Estes espectros foram obtidos no modo de MET em condições idênticas de microscopia. Os SADPs relativos às áreas 2 e 3 e a simulação dos anéis de difração do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  são mostrados respectivamente em (b) e (c) da Figura 20. Nas áreas 2 e 3, da mesma forma que para a área 1,  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  é a fase presente dominante. Os espectros de EELS da Figura 20a foram normalizados em relação a intensidade integrada do pico de perda-zero de energia ( $I_0$ ). A razão entre a área sob o pico de perda-zero de energia ( $I_0$ ) e a área sob o espectro de EELS ( $I_t$ ) é exponencialmente relacionada com a espessura ( $t$ ) da amostra [ $I_t/I_0 = \exp(t/\lambda)$ ], sendo  $\lambda$  o percurso livre médio inelástico (*inelastic mean free path*), o qual representa o quanto um elétron pode "viajar" através de um sólido antes de perder energia. Assim, pode-se concluir que a partir da área 3 para as áreas 2 e 1, as regiões desta amostra tornam-se gradualmente mais finas. Entretanto, independentemente do efeito de espessura, dois picos principais estão presentes nestes espectros: um pico largo localizado em 16,5 eV e outro pico mais estreito em 10,6 eV. Este pico localizado em 10,6 eV é o pico de excitação de plasmon da fase metálica Mg. Também é importante saber que o pico de plasmon para a fase  $\beta\text{-MgH}_2$  e MgO são aproximadamente 14 eV [91] e 22 eV [89], respectivamente. Conhecido todos estes valores e considerando o fato que a maioria do sinal adquirido nos SADP em todas as três áreas foram do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  (Figura 19c e Figura 20b,c), pode-se afirmar que o pico em 16,5 eV corresponde ao plasmon de excitação do hidreto complexo.

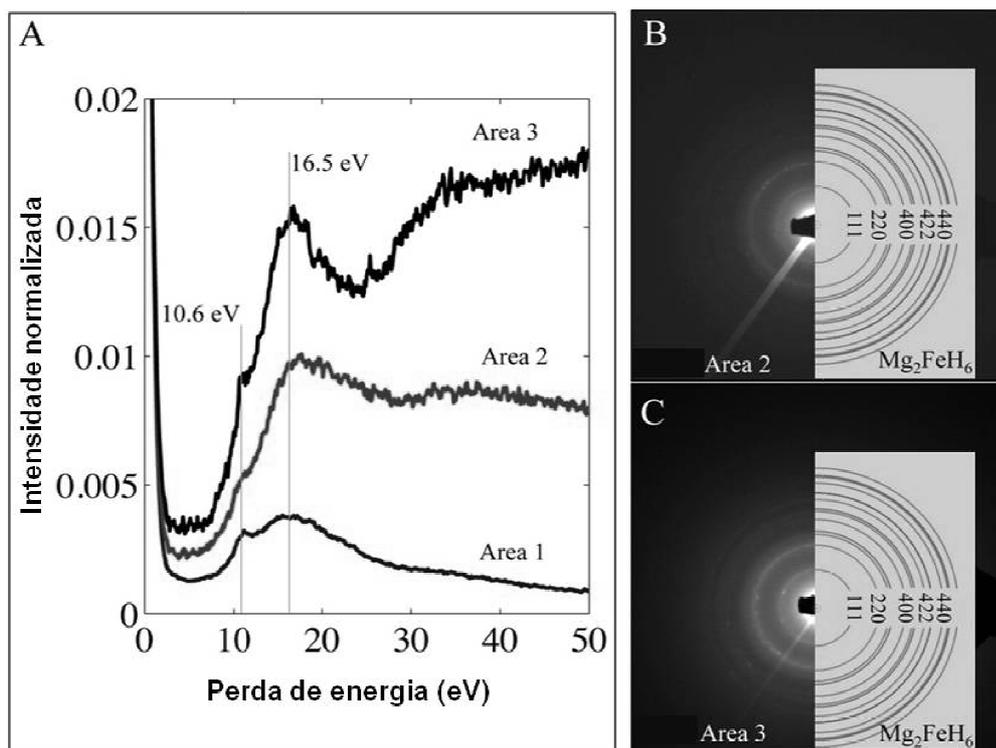


Figura 20 Espectros de EELS a partir de três regiões da amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  moída. Área 1 é a mesma região que a apresentada na Figura 19. Os SADPs correspondentes às áreas 2 e 3 são apresentados em (b) e (c), respectivamente. Em ambos os casos, a simulação do padrão de difração em anéis do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  é incluída.

Com esta nova informação sobre a energia do pico de plasmon ( $E_p$ ) da fase  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , foi possível mapear esta fase e também as outras fases presentes a partir dos valores conhecidos de  $E_p$ . A Figura 21a apresenta as imagens com sinal HAADF em modo STEM de uma partícula da amostra moída. A Figura 21b mostra três espectros de diferentes regiões desta partícula. Para a área 1, pode-se observar a presença dos picos das fases Mg (11 eV) e  $\text{MgH}_2$  (14 eV). Na posição 2, somente o pico referente ao  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  foi observado em 16,4 eV. Na região 3, o pico em 21,8 eV da fase MgO foi identificado. Na Figura 21c são apresentadas as imagens de filtro de energia mapeando as fases presentes. Estas imagens foram formadas a partir da intensidade de sinal para várias faixas de energia selecionadas, as quais

correspondem as suas respectivas fases. Como os picos das fases  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  e  $\beta\text{-MgH}_2$  são próximos, a distribuição destas duas fases é mostrada em apenas um mapa. É possível observar que a distribuição do Mg e das duas fases de hidreto possuem uma microestrutura contínua, com ambas as fases sendo distribuídas ao longo da partícula. O mapa para o MgO mostra um sinal mais forte na borda da partícula. Também pode-se notar que o carbono amorfo do suporte do porta-amostra é destacado juntamente com o MgO. Isto se deve ao fato que o pico de plasmon do carbono amorfo é localizado entre 20 e 34 eV [91].

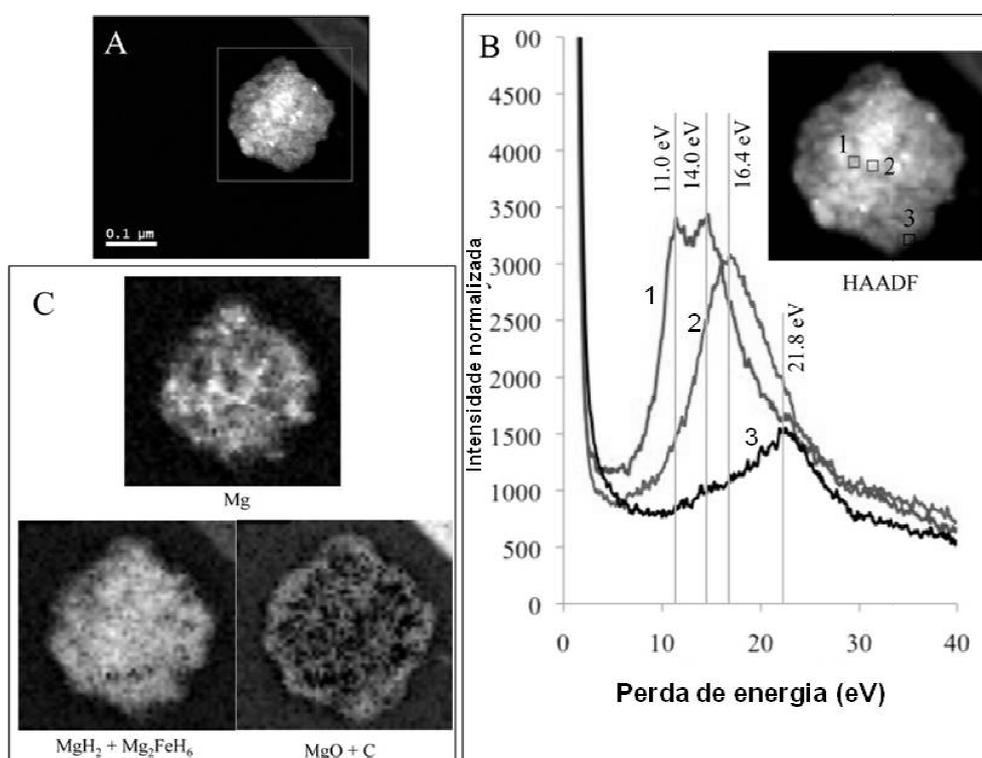


Figura 21 Resultados de STEM e EELS da amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  moída. (a) Imagem de HAADF com a região selecionada para imagem de espectro. (b) Imagem de HAADF com três áreas marcadas e os espectros correspondentes de EELS. (c) Mapas referentes ao Mg (10,1-12,1 eV),  $\text{MgH}_2 + \text{Mg}_2\text{FeH}_6$  (14,3-16,3 eV) e MgO e C amorfo (21,7-23,7 eV).

A segunda amostra analisada por MET apresentava o estágio inicial de formação do  $Mg_2FeH_6$ . A amostra foi preparada a partir da amostra  $4MgH_2-Fe$  moída sob atmosfera de argônio. Após a completa dessorção de hidrogênio, a amostra foi submetida a um teste de absorção a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  sob 40 bar de  $H_2$  e "temperada" após dois minutos do início do teste de absorção. A curva de cinética de absorção de hidrogênio e o seu PDRX são apresentados na Figura 22. A composição da amostra estimada pelo método de Rietveld era 13, 43, 5, 29 e 10 % em massa das fases  $Mg_2FeH_6$ ,  $MgH_2$ , Mg, Fe e  $MgO$ , respectivamente.

A imagem de MET em campo claro desta amostra é apresentada na Figura 23a. A análise do SADP (Figura 23b) mostrou que uma mistura das fases  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\beta\text{-MgH}_2$  e  $Mg_2FeH_6$  estava presente (Figura 31c). A imagem da mesma área no modo STEM usando o detector HAADF é mostrada na Figura 23d. A intensidade luminosa dos "glóbulos" esféricos dispersos ao longo da partícula maior indica o maior número atômico desta fase. Os mapas de EDS dos elementos Mg e Fe são mostrados na Figura 23 (e) e (f), respectivamente. O mapa de Fe confirma que as áreas mais claras são ricas em Fe. Como esta amostra foi estudada após completa dessorção, uma alta concentração do elemento Fe a partir da decomposição do  $Mg_2FeH_6$  estava presente. Polanski et al. [92] reportaram um tipo de morfologia similar para o Fe após a completa dessorção de hidrogênio da fase  $Mg_2FeH_6$ . Uma morfologia colunar sendo projetada da partícula principal também foi observada e é marcada por uma flecha tanto na imagem de campo claro (Figura 23a) como na de HAADF (Figura 23d). Este tipo de morfologia foi encontrada também em outras áreas desta amostra.

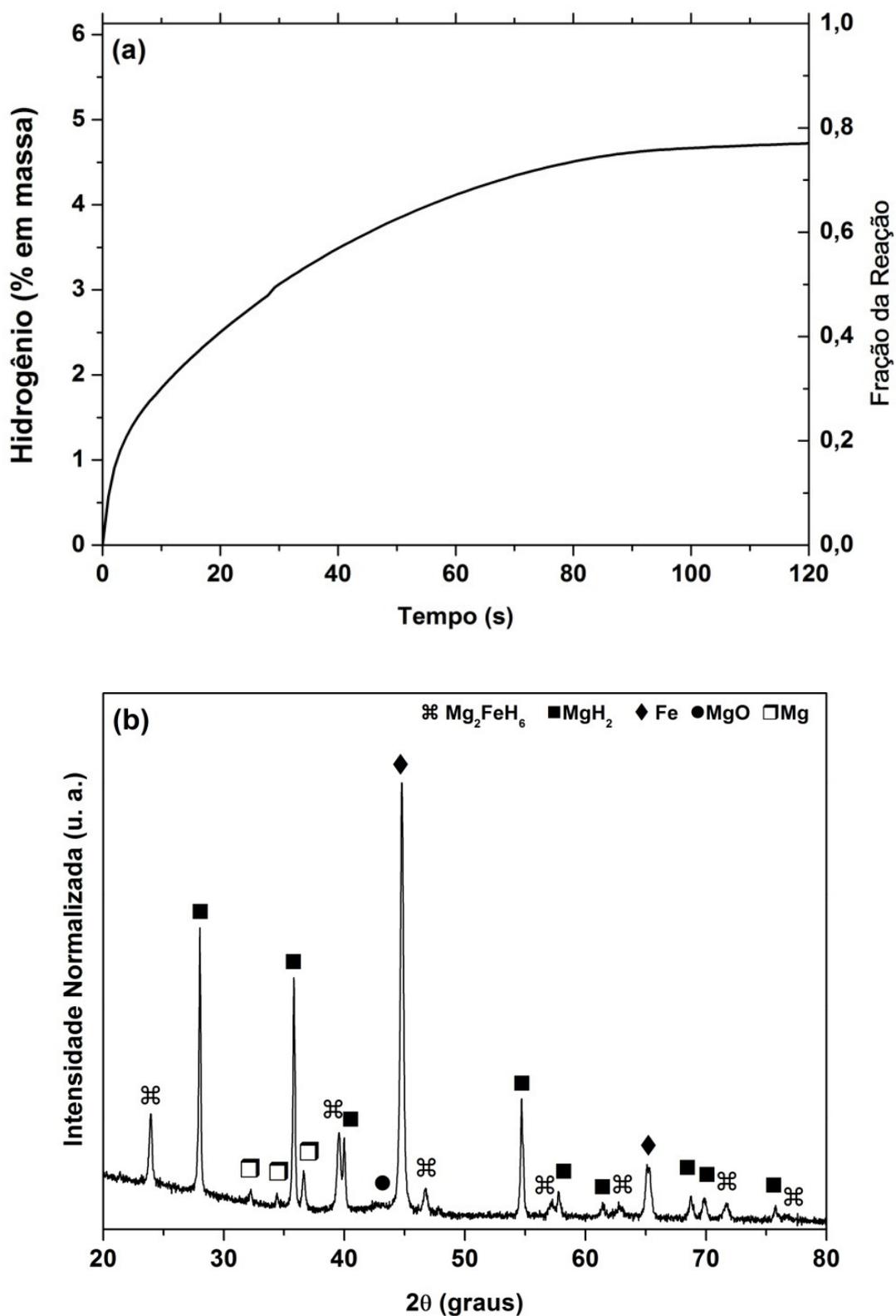


Figura 22 (a) Curva de cinética de absorção de hidrogênio a 400 °C e 40 bar de  $\text{H}_2$  da amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  antes de ser "temperada" aos 2 min. (b) PDRX da amostra "temperada".

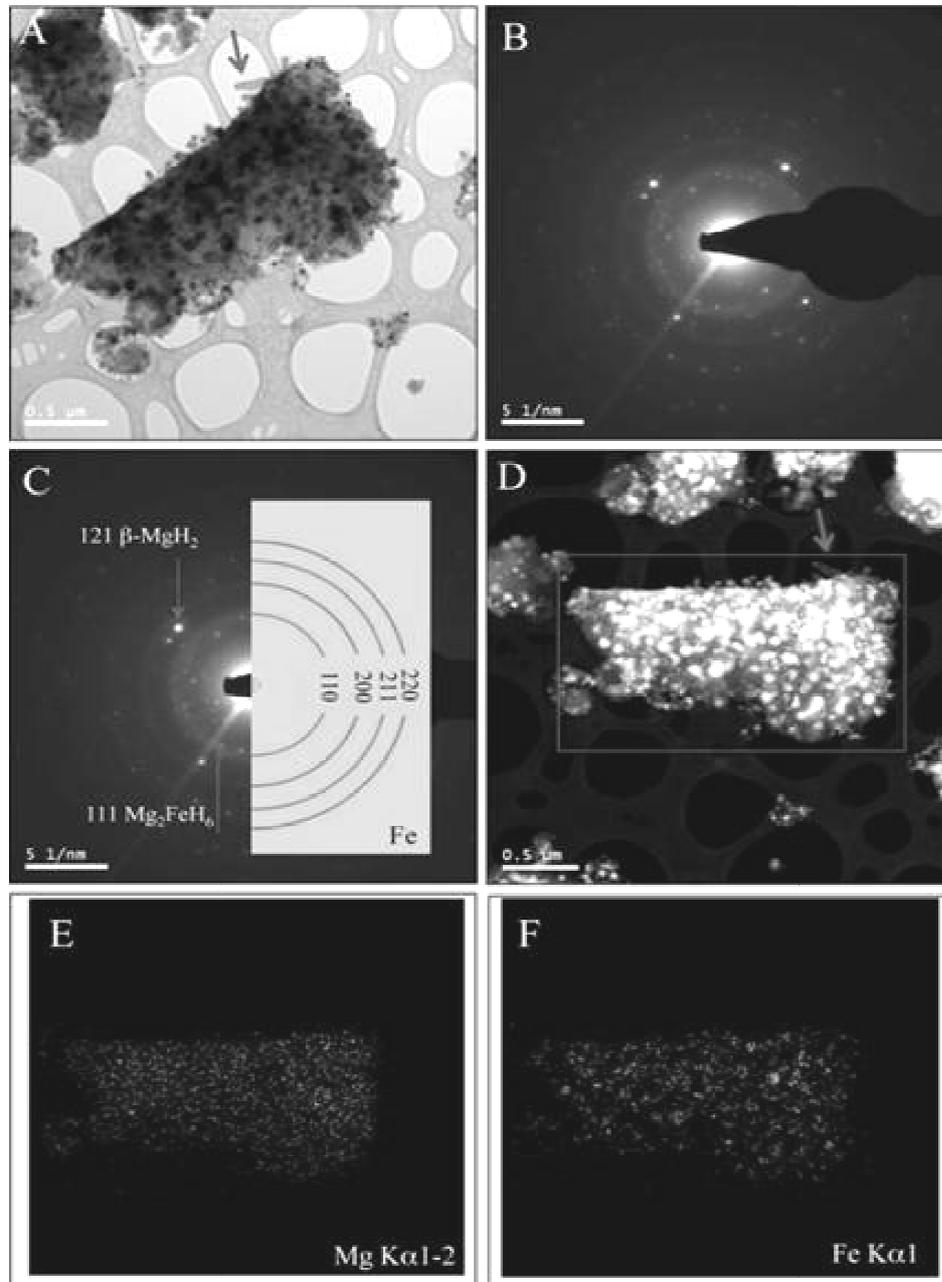


Figura 23 Microestrutura da amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  "temperada" após dois minutos de absorção de hidrogênio a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e 40 bar de  $\text{H}_2$ . (a) Imagem de MET em campo claro, (b) SADP e (c) SADP com a simulação do padrão de difração em anéis da fase  $\alpha\text{-Fe}$ . (d) Imagem de HAADF-STEM da mesma região. Os mapas de EDS da região marcada em (d) são apresentados para os elementos (e) Mg e (f) Fe. As flechas em (a) e (d) apontam para mesma região na amostra.

A imagem no modo STEM-HAADF de uma outra região da amostra "temperada" no estágio inicial de absorção é mostrada na Figura 24a. A imagem com maior aumento da região marcada na Figura 24a é apresentada em (b). A flecha na Figura 24b aponta para outro exemplo de morfologia com características colunares. A intensidade luminosa de HAADF na extremidade superior destas colunas indica que elas são cobertas com Fe. Figura 24c apresenta os resultados de STEM/EELS desta área. Dois espectros de EELS são plotados no gráfico da esquerda, com as correspondentes posições do feixe de elétrons marcados na imagem de HAADF. O espectro 1, adquirido a partir da região interior da partícula, mostra um pico em 14,6 eV referente ao  $\text{MgH}_2$ . O espectro 2 foi adquirido da região dentro da seção colunar. O pico de plasmon deste espectro é localizado em 18 eV. Como já havia sido determinado pela difração de elétrons que a fase  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  estava presente na amostra (Figura 23c), a previsão seria observar o pico de perda de energia que já havia sido identificado na amostra preparada por moagem (Figura 20), ou seja, o pico localizado em 16,5 eV. Por outro lado, nesta amostra "temperada", o único pico de plasmon observado, além do pico de  $\text{MgH}_2$  em 14 eV, foi encontrado em 18 eV. Além disso, este plasmon em 18 eV foi correlacionado com a morfologia colunar localizada ao longo da microestrutura da amostra. As duas imagens apresentadas no lado direito da Figura 24c mapeiam as intensidades correspondentes ao plasmon de  $\text{MgH}_2$  e ao pico de 18 eV. Pode ser observado que a coluna protuberante é destacada inteiramente no último mapa, marcado por uma flecha. Portanto, esta morfologia colunar foi interpretada com o estágio inicial de formação do hidreto complexo  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ .

Uma observação deve ser feita em relação ao plasmon de Fe e o porquê ele não foi utilizado para mapear esta fase. A fase  $\alpha\text{-Fe}$  possui um pico de plasmon largo localizado próximo a 23 eV [89]. Como o  $\text{MgO}$  e o carbono amorfo também possuem picos próximos a estes valores de energia, o sinal do plasmon de Fe não foi utilizado para evitar uma potencial confusão na interpretação dos resultados.

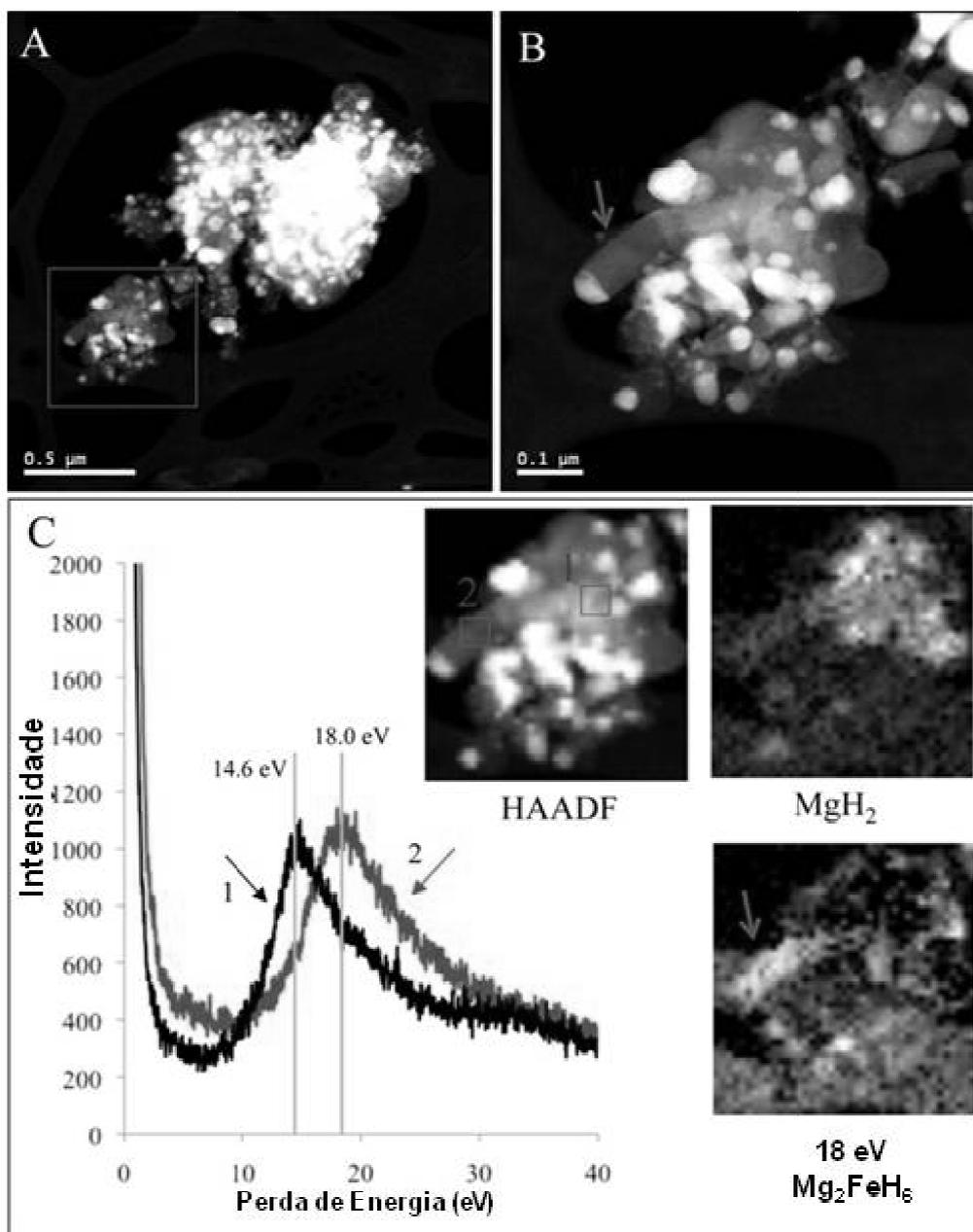


Figura 24 Imagens da amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  "temperada" após dois minutos de absorção de hidrogênio a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e 40 bar de  $\text{H}_2$  (a) em condição STEM-HAADF. (b) Imagem com maior aumento da região marcada em (a). (c) Resultados correspondentes a imagem de espectro. O gráfico a esquerda mostra dois espectros de energia a partir de duas regiões marcadas na imagem de sinal HAADF. Os dois mapas mostrados a direita mostram as imagens formadas com faixas de energia para duas fases:  $\text{MgH}_2$  (13,3-15,5 eV) e  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  (17,3 - 19,5 eV).

O terceiro estágio estudado por MET foi o de completa absorção de hidrogênio. Para esse estudo, a amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  processada por MAE sob atmosfera de argônio foi também utilizada. Após a completa dessorção de hidrogênio, a amostra foi submetida ao teste de absorção de hidrogênio e "temperada" após 16 horas sob 40 bar de  $\text{H}_2$  a 400 °C. A curva cinética de absorção de hidrogênio e o PDRX da amostra "temperada" já foram previamente apresentados na Figura 18 (a) e (b), respectivamente. De acordo com a Figura 18a, esta amostra absorveu 90 % da sua capacidade gravimétrica teórica. Além disso, pode-se observar que o percentual de hidrogênio permanece constante após 10 horas de teste, mostrando que a reação de absorção de hidrogênio atingiu um estado estacionário. Pelo PDRX (Figura 18b), o percentual das fases presentes foi estimado pelo método de Rietveld. A fase dominante presente era a  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  (49 %), seguida pela  $\beta\text{-MgH}_2$  (32 %),  $\alpha\text{-Fe}$  (8 %) e a  $\text{MgO}$  (10 %).

Figura 25 apresenta uma microestrutura representativa desta amostra. O padrão de difração de área selecionada (SADP) desta região e a simulação do padrão em anéis para o hidreto complexo são mostrados na Figura 25c. A maioria do sinal difratado foi correlacionado com a fase  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . Sinais fracos de difração das fases  $\alpha\text{-Fe}$  e  $\text{MgO}$  também estavam presentes. A imagem em campo escuro desta área é mostrada na Figura 25b, juntamente com a posição da abertura da lente objetiva (ALO) em relação ao SADP. Devido a proximidade dos anéis difratados, esta imagem em campo escuro foi formada pela difração de elétrons de todas as fases presentes. A estrutura de grãos apresenta uma morfologia equiaxial ao longo da partícula.

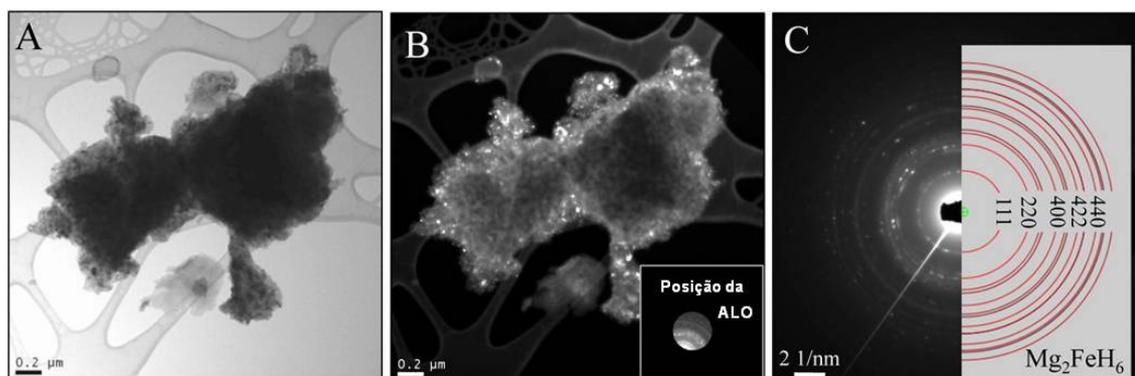


Figura 25 Microestrutura da amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  completamente hidrogenada observada por MET. (a) Campo claro, (b) campo escuro, com a localização da abertura da lente objetiva (ALO) em relação ao SADP. (c) SADP com a simulação do padrão de difração em anéis do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ .

Figura 26a mostra uma imagem de STEM-HAADF de uma área da amostra completamente hidrogenada. Figura 26b apresenta os resultados das imagens de espectro a partir região marcada na Figura 26a. De acordo com a localização dos picos de plasmon ao longo da partícula, duas fases estavam presentes:  $\beta\text{-MgH}_2$  e  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  (com o pico próximo a 18 eV). Os mapas de intensidade das fases correspondentes são apresentados no canto superior da Figura 26b e dois exemplos dos espectros de EELS mostrados no canto inferior. A fase do hidreto complexo representa a maioria desta região.

A distinta morfologia do tipo colunar, que foi observada no estágio inicial de formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , não foi prevaiente nesta amostra. A imagem de STEM-HAADF, na Figura 27a, apresenta uma área que contém uma característica do tipo colunar. Os dados de STEM-EELS, apresentados na Figura 27b, mostram que o espectro da região do tipo colunar (mapa  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  I e gráfico 2) tem um pico próximo a 18 eV. Em outras áreas desta partícula, entretanto, foram encontrados picos de plasmon em regiões de menor energia. O mapa marcado com  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  II (Figura 27b) mostra a intensidade de sinal de outra faixa de energia. O espectro 3 no gráfico demonstra um pico de plasmon localizado em 16,7 eV. Um pico com um nível de energia menor que 18 eV foi observado também em outras áreas desta amostra. Este fato indica que a

posição do pico de plasmon da fase  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , após um longo tempo de tratamento térmico, desloca-se em direção ao valor encontrado no seu estado moído, ou seja, 16,5 eV (Figura 29). Devido à sobreposição dos picos, é difícil construir mapas de intensidade para todos os valores de  $E_p$  observados. O pico localizado em 14,5 eV ( $\text{MgH}_2$ ) e seu mapeamento são apresentados também na Figura 27b.

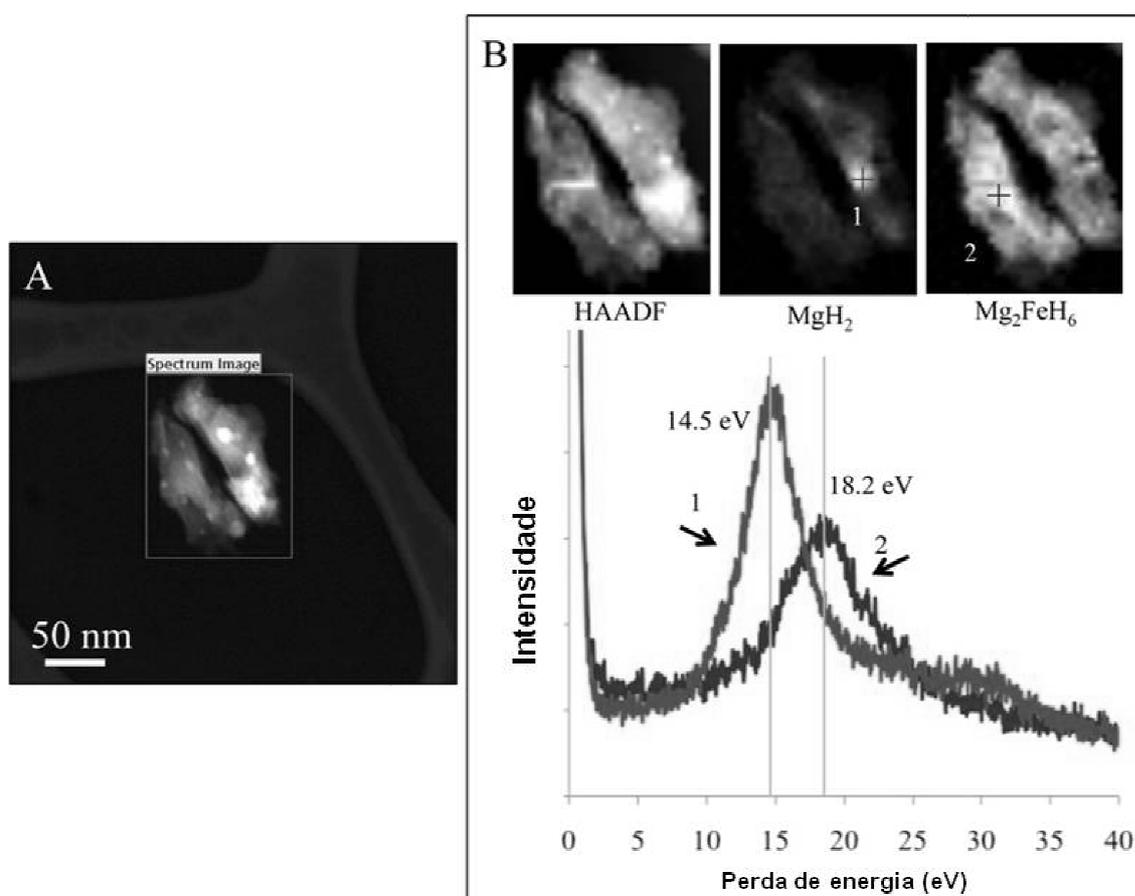


Figura 26 (a) Imagem de STEM-HAADF mostrando uma área da amostra  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  completamente hidrogenada. (b) Resultados das imagens de espectro desta região. As três imagens no canto superior são, da esquerda para a direita, sinal HAADF, mapeamento de plasmon do  $\text{MgH}_2$  (13,6-15,4 eV) e o mapeamento de plasmon de  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  (17,3-19,1 eV). O gráfico no canto inferior apresenta os dois espectros de EELS de duas pontos da partícula marcados nos mapas acima.

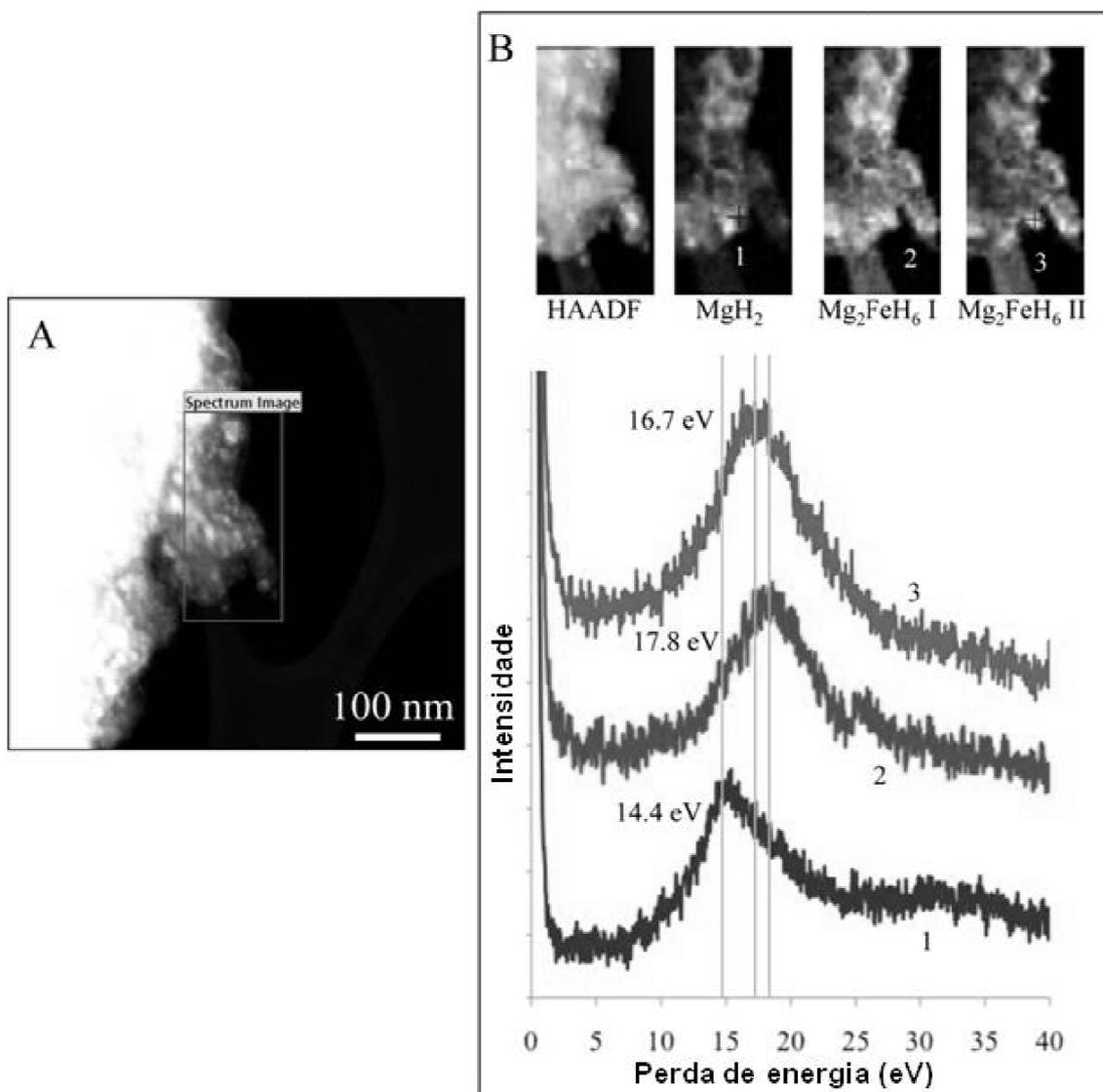


Figura 27 (a) Imagem de STEM-HAADF de uma área da amostra completamente hidrogenada. (b) Dados de imagem de espectro da região marcada em (a). Três exemplos dos espectros de EELS são mostrados no gráfico no canto inferior. A localização do feixe de elétrons em cada caso é marcado nas imagens no canto superior. Os três mapeamentos do lado direito da imagem de HAADF são: (1) MgH<sub>2</sub> (13,9-15,7 eV); (2) pico de plasmon I do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> (16,9-18,8 eV); e pico de plasmon II do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> (17,3-19,0 eV).

As observações de microscopia e as medidas de espectroscopia mostraram que a formação do hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  durante o processo térmico de absorção de hidrogênio ocorre através da nucleação e crescimento desta fase com uma morfologia colunar. Uma representação esquemática dos estágios de formação e crescimento do  $Mg_2FeH_6$  é apresentada na Figura 28.

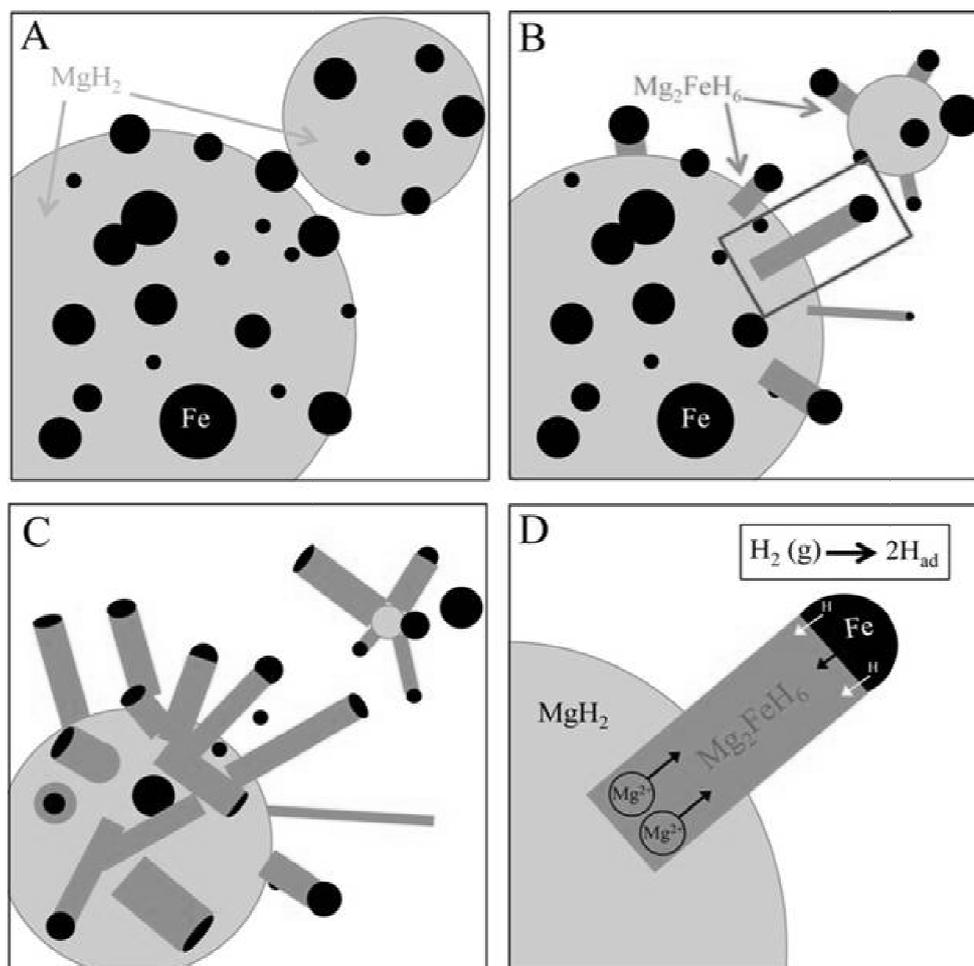


Figura 28 Representação esquemática da sequência dos estágios iniciais de formação do  $Mg_2FeH_6$ . (a)  $MgH_2$  é formado com uma rápida cinética devido ao efeito catalítico das partículas de Fe. (b)  $Mg_2FeH_6$  é nucleado no ponto de contato entre Fe e  $MgH_2$  e cresce com uma morfologia colunar. (c)  $MgH_2$  e Fe são gradualmente consumidos com o crescimento da fase  $Mg_2FeH_6$ . (d) Região marcada em (b) ampliada e apresentando os detalhes da reação de formação do  $Mg_2FeH_6$ .

Considerando a amostra de  $4\text{MgH}_2\text{-Fe}$  moída e após a sua completa dessorção de hidrogênio, as fases presentes seriam Mg com partículas finas de Fe. No início do ciclo de absorção, devido ao efeito catalítico do ferro na dissociação de  $\text{H}_2$  [41],  $\text{MgH}_2$  é formado com uma cinética mais rápida. Neste estágio,  $\text{MgH}_2$  estaria presente com as partículas metálicas de Fe (Figura 28a e Figura 23). Assim,  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  nuclearia no ponto de contato entre o hidreto de magnésio e o ferro metálico e cresceria com uma morfologia colunar (Figura 28b, Figura 24 e Figura 27). Enquanto que as colunas do hidreto complexo crescem, as fases  $\text{MgH}_2$  e Fe são gradualmente consumidas e, se presentes na correta estequiometria, elas seriam inteiramente consumidas. Na prática, uma fração das partículas de Fe perdem contato com o  $\text{MgH}_2$  e não participa na formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . O mesmo ocorre para o excesso de  $\text{MgH}_2$ , resultando em uma reação incompleta de formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . Esta morfologia colunar do hidreto complexo é presente preferencialmente logo após a sua formação. Se a amostra em pó é mantida em alta temperatura por um longo período, as colunas tendem a aglomerar-se em uma morfologia equiaxial devido a termodinâmica para reduzir a sua energia superficial.

A Figura 28d apresenta uma representação detalhada da coluna de  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  durante seu crescimento. Como evidenciado nas observações microscópicas, no estágio inicial de crescimento, as colunas estavam sempre com partículas de Fe nas suas extremidades. Isto indica o papel duplo que o Fe desenvolve durante esta transformação de fase, sendo um catalisador para a dissociação do  $\text{H}_2$  e um reagente para a formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . De acordo com a morfologia colunar observada, resultante do fluxo direcional de hidrogênio atômico a partir das partículas catalíticas de Fe, pode-se confirmar que hidrogênio gasoso participa ativamente na formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . Além disso, a formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  ocorre por um processo difusional de longo alcance envolvendo não somente hidrogênio atômico, mas também os elementos metálicos Mg e Fe, mais precisamente seus cátions,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  (Figura 28d). Como esse processo difusional é lento, a hidrogenação do sistema Mg-Fe/ $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  apresenta uma lenta cinética de reação. É importante ressaltar que estas afirmações são somente válidas para a hidrogenação térmica deste

sistema. Vale lembrar que a formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  também foi reportada durante a MAE sob atmosfera de argônio a partir de  $\text{MgH}_2$  e Fe.

Um outro ponto que deve ser discutido é a mudança da localização do pico de plasmon da fase  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . De acordo com os resultados de EELS da amostra preparada por moagem de bolas, o pico de plasmon característico desta fase foi localizado em aproximadamente 16,5 eV. Entretanto, no estágio inicial de formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , durante o processo térmico de absorção de hidrogênio, o pico foi deslocado para um maior valor de energia (18,0 eV). Este resultado foi medido em diversas posições da fase  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  colunar e provou ser estatisticamente válido. Uma vez que a amostra estava completamente hidrogenada, os valores de  $E_p$  não foram consistentes em diversas localizações e variaram entre 18,0 e 16,5 eV. Em todas as medidas, nenhuma mudança significativa foi observada para os valores dos picos de plasmon de  $\beta\text{-MgH}_2$  (~14,0 eV) ou Mg (10,7 eV).

Dois cenários plausíveis poderiam levar a uma potencial mudança observada no pico de plasmon do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ . Primeiro, é possível que durante o estágio inicial de crescimento, o arranjo dos átomos de hidrogênio é levemente diferente do que o arranjo estável no estado moído ou completamente hidrogenado. De acordo com a equação 10, o valor da perda de energia  $E_p$  para a excitação de plasmon pode ser diretamente correlacionada com a raiz quadrada da densidade volumétrica dos elétrons de valência dentro da célula unitária. Assim, uma mudança na densidade dos elétrons de valência pode ser detectada por uma mudança na energia de plasmon. Mudanças sutis na cristalografia do hidrogênio não podem ser detectadas por difração de elétrons ou raios-X.

Uma segunda razão para o deslocamento do pico de plasmon poderia ser uma modificação da estrutura cristalina que também envolve os elementos mais pesados, ou seja, átomos de Mg e Fe. Dado que a reação de formação do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  implica em um processo difusional envolvendo os cátions de Mg e Fe, é possível que uma variação metaestável da fase  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , com uma diferente razão estequiométrica entre Mg e Fe, tenha sido previamente formada. Esta fase metaestável poderia então transformar-se para o seu estado de equilíbrio

após um longo tratamento térmico sob  $H_2$ . Isto explicaria o deslocamento gradual do pico de plasmon em direção ao seu valor originalmente observado no estado moído.

#### ***4.2 Síntese do $Mg_2FeH_6$ durante a moagem reativa: influência do tempo de moagem e da composição $xMg-Fe$ ( $x = 2,3$ e $5$ )***

Outro aspecto estudado sobre o hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  foi a sua síntese durante a MR sob atmosfera de hidrogênio dos elementos metálicos Mg e Fe. Para avaliar a cinética de síntese do  $Mg_2FeH_6$  durante o processamento, amostras foram moídas durante 6, 12, 24 e 48 horas. Além disso, três composições iniciais foram utilizadas: 2Mg-Fe, 3Mg-Fe e 5Mg-Fe. Todas as amostras foram processadas a 600 rpm em um moinho planetário sob uma pressão inicial de  $H_2$  de 30 bar e poder de moagem 40:1. O percentual em massa do elemento Fe nas composições 2Mg-Fe, 3Mg-Fe e 5Mg-Fe é respectivamente 53,45 %, 43,36 % e 31,47 %. A variação da composição Mg-Fe teve como objetivo a formação do hidreto  $Mg_2FeH_6$  (2Mg-Fe) e de compósitos a base de  $MgH_2$  e  $Mg_2FeH_6$  (3Mg-Fe e 5Mg-Fe). Os PDRX das amostras 2Mg-Fe, 3Mg-Fe e 5Mg-Fe moídas durante 6, 12, 24 e 48 horas são apresentados nas Figura 29, Figura 30 e Figura 31, respectivamente.

De acordo com os resultados de DRX, após 6 horas de moagem reativa praticamente todo Mg metálico reagiu com  $H_2$  e transformou-se na fase  $\beta$ - $MgH_2$ . Este comportamento foi observado para todas as três composições 2Mg-Fe, 3Mg-Fe e 5Mg-Fe (Figura 29, Figura 30 e Figura 31). Assim, da mesma forma que foi verificado no processo térmico de absorção de hidrogênio (Seção 4.1.1), o hidreto de magnésio apresenta um cinética de formação mais rápida do que o  $Mg_2FeH_6$ . Porém, após 12 horas de moagem, a formação do  $Mg_2FeH_6$  apresentou uma cinética diferente dependendo da composição inicial dos reagentes. No caso da amostra 2Mg-Fe, pode-se observar que os picos de difração pertencentes a fase  $Mg_2FeH_6$  foram identificados no padrão de difração de raios-X da amostra moída por 12h, porém, a fase  $\alpha$ -Fe ainda estava presente nesta amostra. Quando a composição 3Mg-Fe foi moída durante 12

horas sob atmosfera de hidrogênio, o elemento Fe foi praticamente todo consumido para a formação do hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$ , apresentando assim, uma cinética de formação mais rápida do que na amostra 2Mg-Fe (Figura 30). Este fato poderia ser relacionado com o menor percentual de ferro na amostra 3Mg-Fe quando comparado com o da amostra 2Mg-Fe. Todavia, mesmo tendo o menor percentual de ferro entre as composições estudadas, a amostra 5Mg-Fe preparada por 12 horas de moagem reativa apresentava uma quantidade considerável da fase  $\alpha$ -Fe remanescente, como mostrado no seu PDRX na Figura 31. Este comportamento poderia estar relacionado com o mecanismo de formação de hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  e a fração volumétrica da fase  $\alpha$ -Fe presente em cada composição.

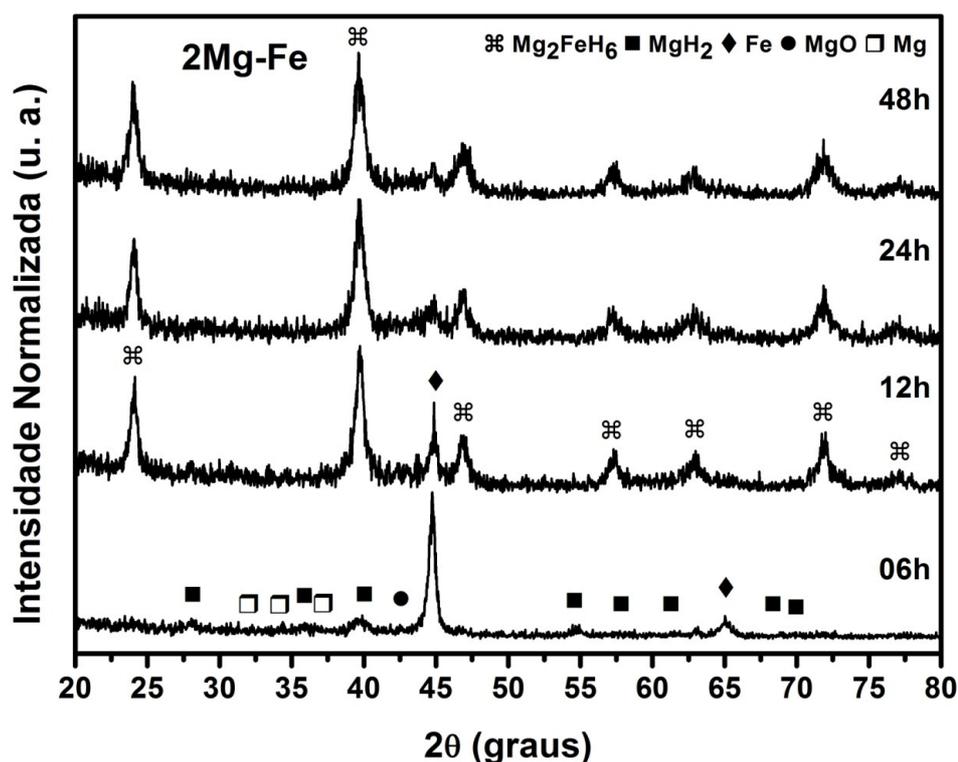


Figura 29 PDRX da amostra 2Mg-Fe preparada por MR sob atmosfera de  $H_2$ . Os tempos de moagem utilizados (6, 12, 24 e 48 h) estão indicados acima de cada padrão.

O aumento do tempo de moagem de 12 para 24 e 48 horas resultou na diminuição do percentual da fase  $\alpha$ -Fe e conseqüentemente o aumento da

fração da fase  $Mg_2FeH_6$  na composição da amostra 2Mg-Fe. Porém, mesmo após 48 horas de processamento, foi possível identificar os picos de difração da fase  $\alpha$ -Fe nos PDRX da amostra 2Mg-Fe (Figura 29). Para a composição 3Mg-Fe nenhuma mudança foi observada nos PDRX das amostras moídas durante 24 e 48 horas em relação ao PDRX da amostra preparada por 12 horas de MR. Este fato já era esperado pois os reagentes Mg e Fe já haviam sido consumidos após 12 horas de moagem para a formação dos hidretos  $MgH_2$  e  $Mg_2FeH_6$ , como mostrado na Figura 30. No caso da amostra 5Mg-Fe, os PDRX apresentados na Figura 31 mostram que o reagente ferro foi totalmente consumido na síntese do  $Mg_2FeH_6$  após 24 horas de moagem. Nenhuma mudança em relação as fases presentes foi observada no PDRX com o aumento do tempo de moagem para 48 horas.

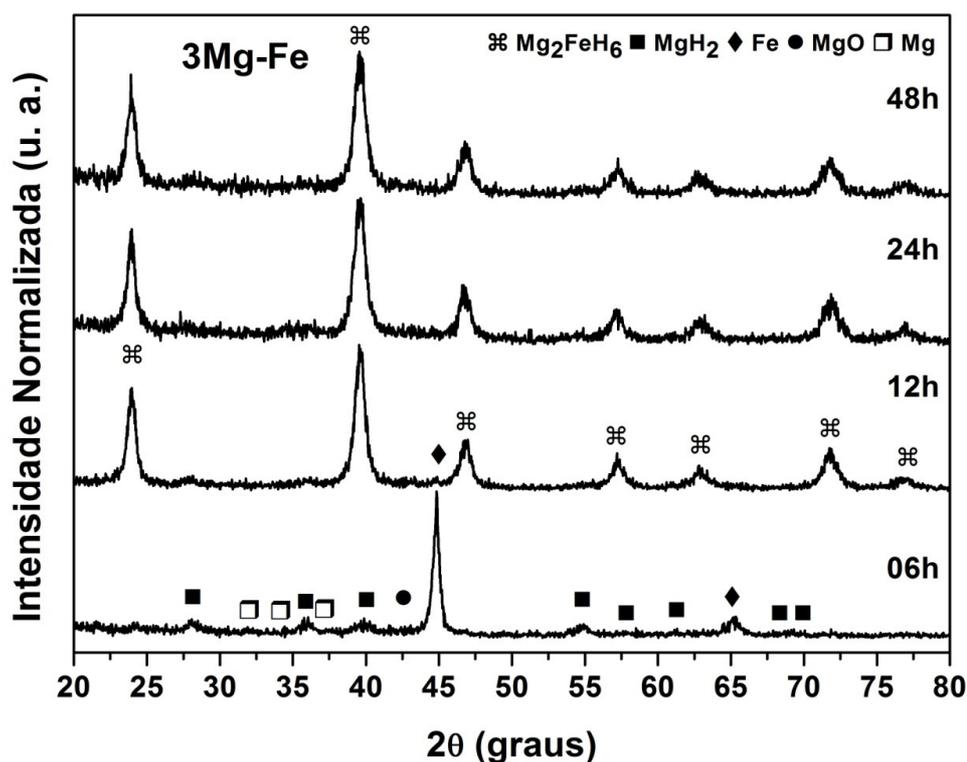


Figura 30 PDRX da amostra 3Mg-Fe preparada por MR sob atmosfera de  $H_2$ . Os tempos de moagem utilizados (6, 12, 24 e 48 h) estão indicados acima de cada padrão.

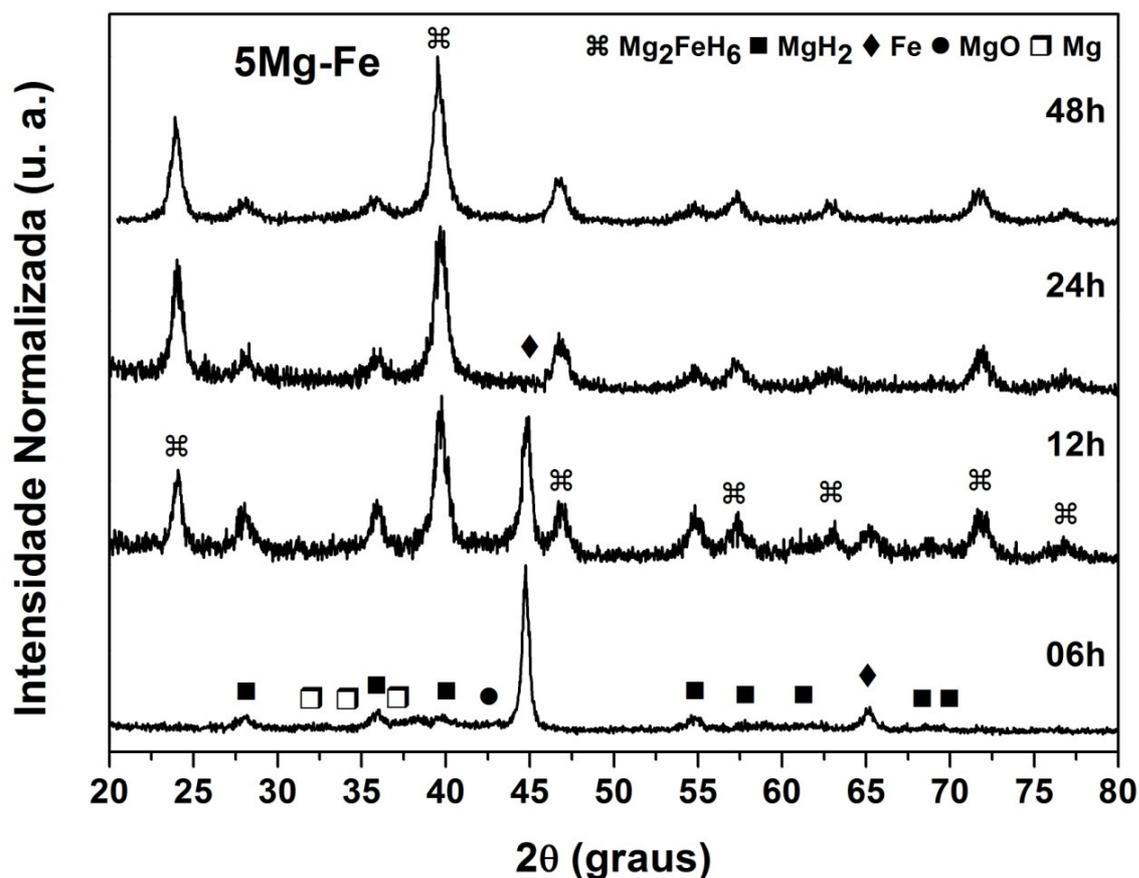


Figura 31 PDRX da amostra 5Mg-Fe preparada por MR sob atmosfera de  $\text{H}_2$ . Os tempos de moagem utilizados (6, 12, 24 e 48 h) estão indicados acima de cada padrão.

O comportamento de dessorção de hidrogênio das amostras preparadas por moagem reativa também foi estudado simultaneamente pelas técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TG) e espectroscopia de massas quadrupolar (QMS). As amostras foram aquecidas até 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, Figura 33 Figura 34 apresentam os resultados de análise térmica das amostras 2Mg-Fe, 3Mg-Fe e 5Mg-Fe, respectivamente. As curvas de QMS apresentadas são referentes ao gás hidrogênio.

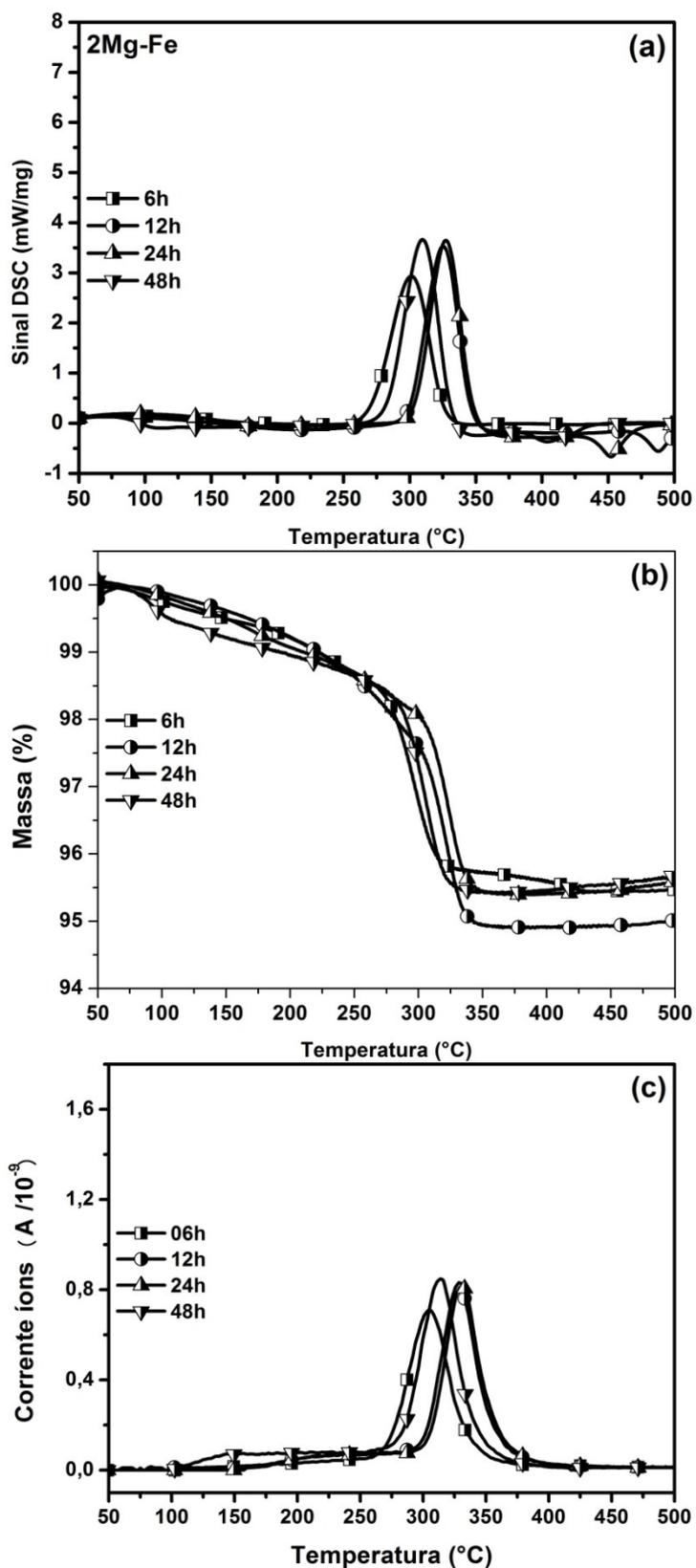


Figura 32 Curvas simultâneas de (a) DSC, (b) TG e (c) QMS (H2) da amostra 2Mg-Fe preparada por 6, 12, 24 e 48 horas de MR.

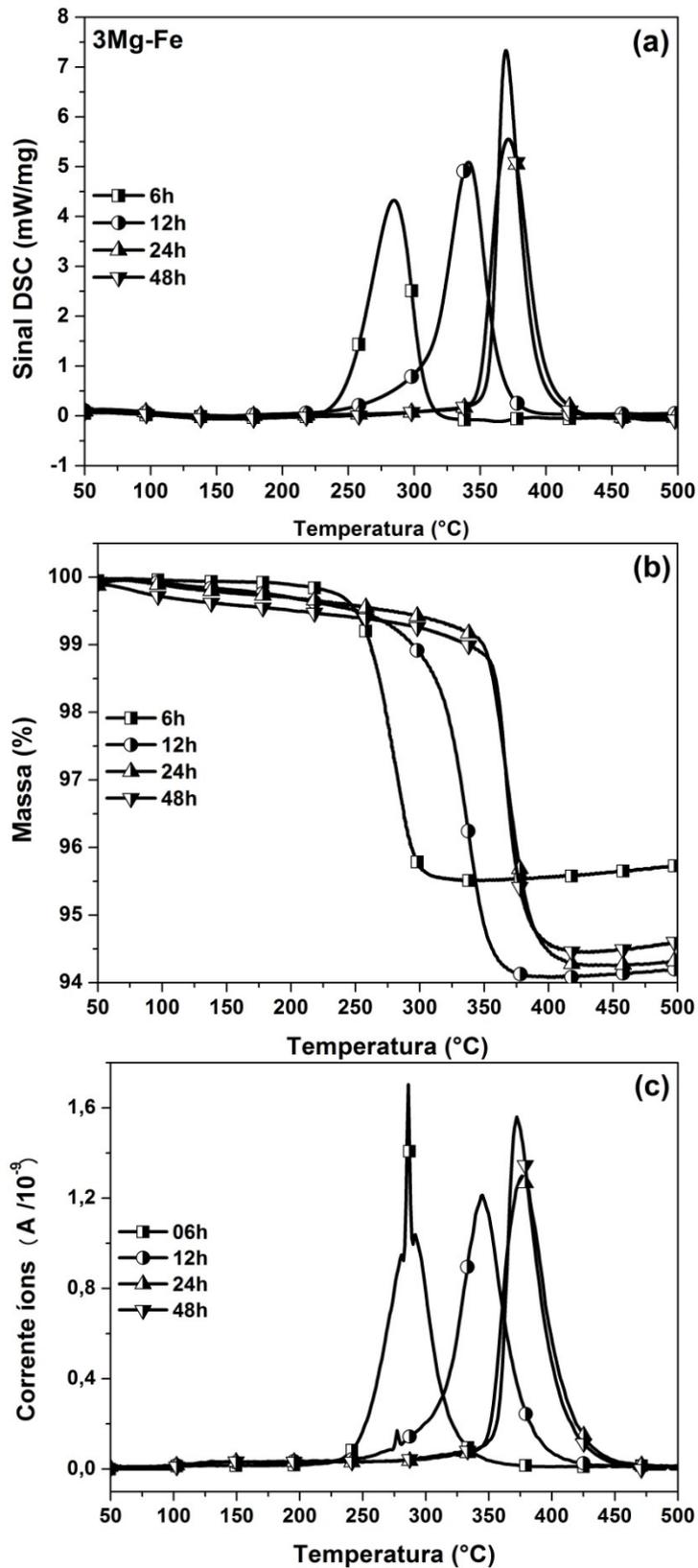


Figura 33 Curvas simultâneas de (a) DSC, (b) TG e (c) QMS (H<sub>2</sub>) da amostra 3Mg-Fe preparada por 6, 12, 24 e 48 horas de MR.

As curvas de DSC das amostras 2Mg-Fe são apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.a** e mostram que os picos endotérmicos da reação de dessorção de hidrogênio foram encontrados entre 300 e 330 °C. Na amostra 2Mg-Fe moída por 6 horas, somente a fase de hidreto  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> foi identificada no PDRX (Figura 29), portanto, a curva de DSC desta amostra (**Erro! Fonte de referência não encontrada.a**) representa o comportamento de dessorção do hidreto de magnésio. Com o aumento do tempo de moagem, a fração da fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> diminui enquanto que a da fase Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> aumentou (Figura 29). Essa mudança na abundância de fases foi refletida no comportamento cinético de dessorção de hidrogênio, como mostrado nas curvas de DSC da **Erro! Fonte de referência não encontrada.a**. Devido a maior estabilidade termodinâmica da fase Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> em comparação com a fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>, os picos da reação de liberação de hidrogênio são deslocados em direção a temperaturas maiores. As curvas de TG e QMS das amostras 2Mg-Fe são apresentadas respectivamente em (b) e (c) da **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Os resultados de TG mostram que as amostras perderam entre 4,46 e 5,08 % em massa durante o aquecimento. De acordo com os dados de QMS a perda de massa envolve a liberação de gás H<sub>2</sub>, confirmando assim que essa reação endotérmica refere-se a dessorção de hidrogênio a partir da decomposição das fases de hidreto. Os valores de perda de massa de 4,46 e 5,08 equivalem respectivamente a 83% e 94% da capacidade teórica de armazenagem de hidrogênio para a composição 2Mg-Fe. Além disso, os resultados de TG mostraram que, com o aumento do tempo de moagem de 12 para 24 e 48 horas, as amostras apresentaram uma menor capacidade de hidrogênio. Estes dados inusitados podem ser explicados pelo fato que para a análise térmica as amostras foram manipuladas ao ar, podendo assim, terem sido oxidadas durante suas preparações. Esta justificativa também é reforçada pelos resultados da amostra 2Mg-Fe moída durante 48 horas. O PDRX dessa amostra foi analisado pelo método de Rietveld e os seus resultados já foram anteriormente apresentados na seção 4.1.1. O percentual em massa da fase Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> estimada para esta amostra foi de 83 %,

representado assim uma capacidade gravimétrica de 4,48 %. Vale destacar que para a DRX as amostras também foram expostas ao ar. Este resultado está de acordo com os dados de TG, no entanto é divergente do resultado mostrado na Figura 8, na qual é apresentada o comportamento da amostra durante aquecimento sob 1 bar de H<sub>2</sub> no aparato volumétrico. Para este último caso, a capacidade de armazenagem de hidrogênio foi de 5,11 % em massa ou 94 % da sua capacidade teórica. Para este teste no aparato volumétrico, a amostra foi manipulada somente dentro da estação de trabalho "glovebox" sob atmosfera controlada de argônio.

Para as amostras de composição inicial 3Mg-Fe, os picos de DSC, apresentados na Figura 33a, referentes a reação de dessorção de hidrogênio (Figura 33c), foram encontrados entre 285°C e 370°C. Sendo que, com o aumento do tempo de moagem, os picos foram deslocados em direção a maiores temperaturas. Novamente, este comportamento pode ser explicado pelo percentual das fases de hidreto presentes em cada amostra. Os resultados de TG (Figura 33b) foram bem consistentes com os PDRX destas amostras (Figura 38). Para a amostra 3Mg-Fe moída por 6 horas, somente as fase  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> e  $\alpha$ -Fe foram identificadas no seu PDRX. Assim, considerando uma composição teórica 3MgH<sub>2</sub>+Fe, a capacidade gravimétrica de hidrogênio seria 4,48 %. O resultado de termogravimetria apresentou uma perda de massa de 4,45 %, bem próxima do cálculo teórico. Para as amostras 3Mg-Fe moídas durante 12, 24 e 48 horas, os dados da análise termogravimétrica (Figura 33b) apresentaram um perda de massa próxima ao valor máximo teórico de armazenagem de hidrogênio para a composição 3Mg-Fe (5,85 % em massa). Estes resultados são condizentes com os PDRX dessas amostras, nos quais praticamente só as fases de hidreto Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> e  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> foram identificadas (Figura 30).

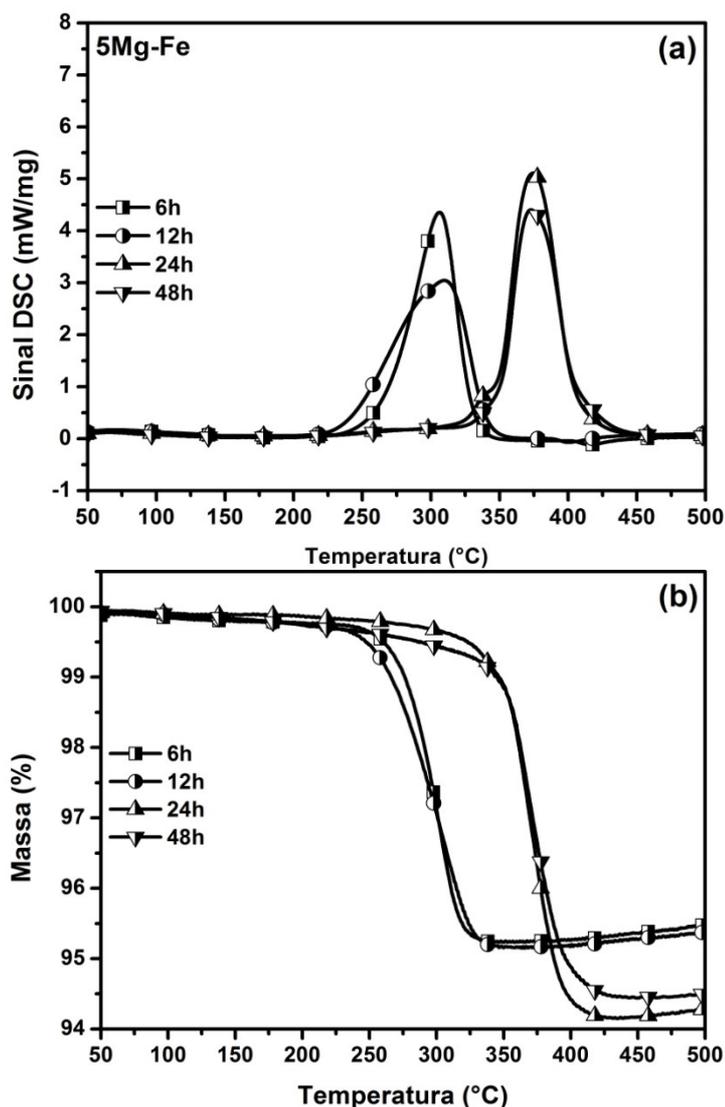


Figura 34 Curvas simultâneas de (a) DSC, (b) TG da amostra 5Mg-Fe preparada por 6, 12, 24 e 48 horas de moagem MR.

No caso das amostras 5Mg-Fe, as análises térmicas de DSC, apresentadas na Figura 34a, mostram que os picos da reação de liberação de hidrogênio foram encontrados em 306, 309, 375 e 374 °C referentes as amostras moídas por 6, 12, 24 e 48 horas, respectivamente. A posição dos picos de DSC é novamente correlacionada com a fração das fases  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> e Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> presentes em cada amostra (Figura 31). De acordo com os resultados de TG apresentados na Figura 33b, as amostras 5Mg-Fe moídas por 6 e 12 horas apresentaram praticamente a mesma perda de massa, aproximadamente 4,8 %. Contudo, os PDRX dessas duas amostras, apresentados na Figura 31,

mostraram uma mudança significativa em relação as fases presentes em cada amostra. Estes resultados são contraditórios, pois após 6 horas de moagem a amostra era composta principalmente pelas fases  $\alpha$ -Fe e  $\beta$ -MgH<sub>2</sub>; e após 12 horas uma fração considerável da fase Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> já havia sido formada, portanto a capacidade da amostra moída por 12 horas deveria ser maior. Novamente é importante ressaltar que as amostras foram expostas ao ar tanto para a técnica de difração de raios-X como para a análise térmica. Assim, esses resultados devem ser cuidadosamente analisados. O resultado que será futuramente apresentado na Figura 39c confirmará que os resultados de termogravimetria não refletem a realidade das propriedades de armazenagem de hidrogênio dessas amostras após a moagem reativa, principalmente em relação a capacidade de hidrogênio. Os resultados de QMS das amostras 5Mg-Fe preparadas por MR sob atmosfera de H<sub>2</sub> não são apresentadas aqui pois elas apresentaram um comportamento controverso devido à um erro no equipamento.

Como a composição 3Mg-Fe apresentou a mais rápida cinética de formação do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> durante a moagem reativa, o seu grupo de amostras preparadas por diferentes tempos de moagem foi selecionado para os testes de absorção de hidrogênio. O primeiro teste realizado foi o aquecimento das amostras sob 1 bar de H<sub>2</sub> para avaliar o comportamento cinético de dessorção e a quantidade de hidrogênio absorvida durante a moagem reativa. As amostras foram aquecidas no aparato volumétrico a partir da temperatura ambiente até 400 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O atingir 400 °C, a temperatura foi mantida constante até o final dos testes. Os resultados do aquecimento das amostras são apresentados na Figura 35. O comportamento cinético de dessorção sob atmosfera de hidrogênio foram de acordo com os resultados de termogravimetria sob fluxo constante de argônio apresentados na Figura 33b. A amostra moída por apenas 6 horas liberou 4,61 % em massa de hidrogênio entre 288 e 365 °C. No caso das amostras moídas por 12, 24 e 48 horas, a faixa de temperatura de dessorção de hidrogênio foi entre 315 e 400 °C. Essa diferença na temperatura de dessorção já foi discutida anteriormente e é relacionada com a fração das fases de hidretos

presentes em cada amostra. A quantidade de hidrogênio liberada pelas amostras moídas por 12, 24 e 48 horas foi 5,69, 5,71 e 5,8 % em massa, respectivamente. A capacidade gravimétrica teórica de hidrogênio da composição 3Mg-Fe é 5,81 %.

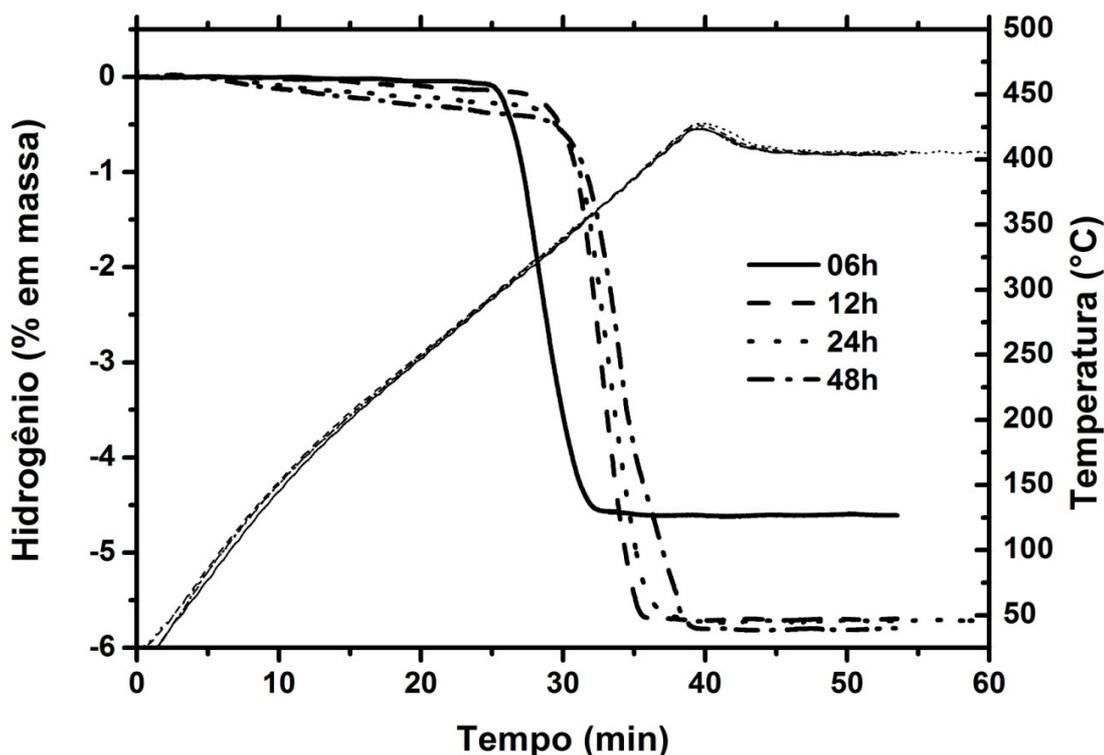


Figura 35 Curvas simultâneas de temperatura (linhas mais finas) e de cinética de dessorção de hidrogênio (linha mais grossas) sob 1 bar de  $H_2$  das amostras 3Mg-Fe preparada por MR durante 6, 12, 24 e 48 horas.

Após a completa dessorção de hidrogênio, a cinética de absorção de hidrogênio das amostras foi estudada a 400 °C em duas condições de pressão de  $H_2$ : 16 e 40 bar. De acordo com as curvas isotérmicas de pressão-composição apresentadas na Figura 16 e os dados da Tabela 4, as pressões de equilíbrio de absorção dos hidretos  $Mg_2FeH_6$  e  $MgH_2$  são 1407 e 1930 kPa, respectivamente. Portanto, a 400 °C sob 16 bar de  $H_2$  somente o hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  é termodinamicamente estável. No caso da condição a 400 °C e 40 bar de  $H_2$  os dois hidretos são estáveis. As curvas de absorção a 400

°C são apresentadas nas Figura 36 (16 bar) e Figura 37 (40 bar). É importante ressaltar que na condição sob 16 bar de H<sub>2</sub>, na qual a formação do MgH<sub>2</sub> é termodinamicamente restrita, a capacidade teórica gravimétrica de hidrogênio da composição 3Mg-Fe é 4,45 %.

O comportamento de absorção de hidrogênio nos primeiros 30 minutos a 400 °C sob 16 bar de H<sub>2</sub> é apresentado na Figura 36a. Na Figura 36b é mostrado o teste de absorção de hidrogênio durante 5 horas. Os resultados mostraram que o aumento do tempo de moagem tem um efeito positivo na cinética de absorção de hidrogênio nos primeiros 5 minutos, porém, após 30 minutos de teste, as amostras absorveram praticamente a mesma quantidade de hidrogênio, com exceção da amostra moída por 6 horas. Após os 30 minutos iniciais, a cinética de absorção das amostras tornou-se mais lenta, porém as amostras continuaram a absorver hidrogênio durante as 5 horas de teste. Ao final de 5 horas as amostras moídas por 12, 24 e 48 horas absorveram entre 70 e 75% da sua capacidade teórica. No caso da amostra preparada por 6 horas de moagem, a sua capacidade de hidrogênio era de aproximadamente 63 % da sua capacidade teórica.

As curvas de absorção de hidrogênio na condição a 400 °C e 40 bar de H<sub>2</sub> são apresentadas na Figura 37, sendo os primeiros 5 minutos mostrados em (a) e as 5 horas de teste em (b). Nesta condição, a cinética de absorção das amostras foi bem mais rápida, resultado da maior força motriz imposta como pela formação do MgH<sub>2</sub>. Em apenas um minuto, a amostra moída por 48 horas já havia absorvido mais de 80 % da sua capacidade teórica de hidrogênio. Após os minutos iniciais, a velocidade da reação de absorção de hidrogênio diminui consideravelmente. Como já mostrado, essa mudança na cinética da reação é relacionada com a lenta formação do Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> a partir do MgH<sub>2</sub> e Fe. Após 5 horas, as amostras absorveram praticamente a mesma quantidade de hidrogênio, com exceção da amostra moída por 48 horas, a qual absorveu 90 % da sua capacidade teórica.

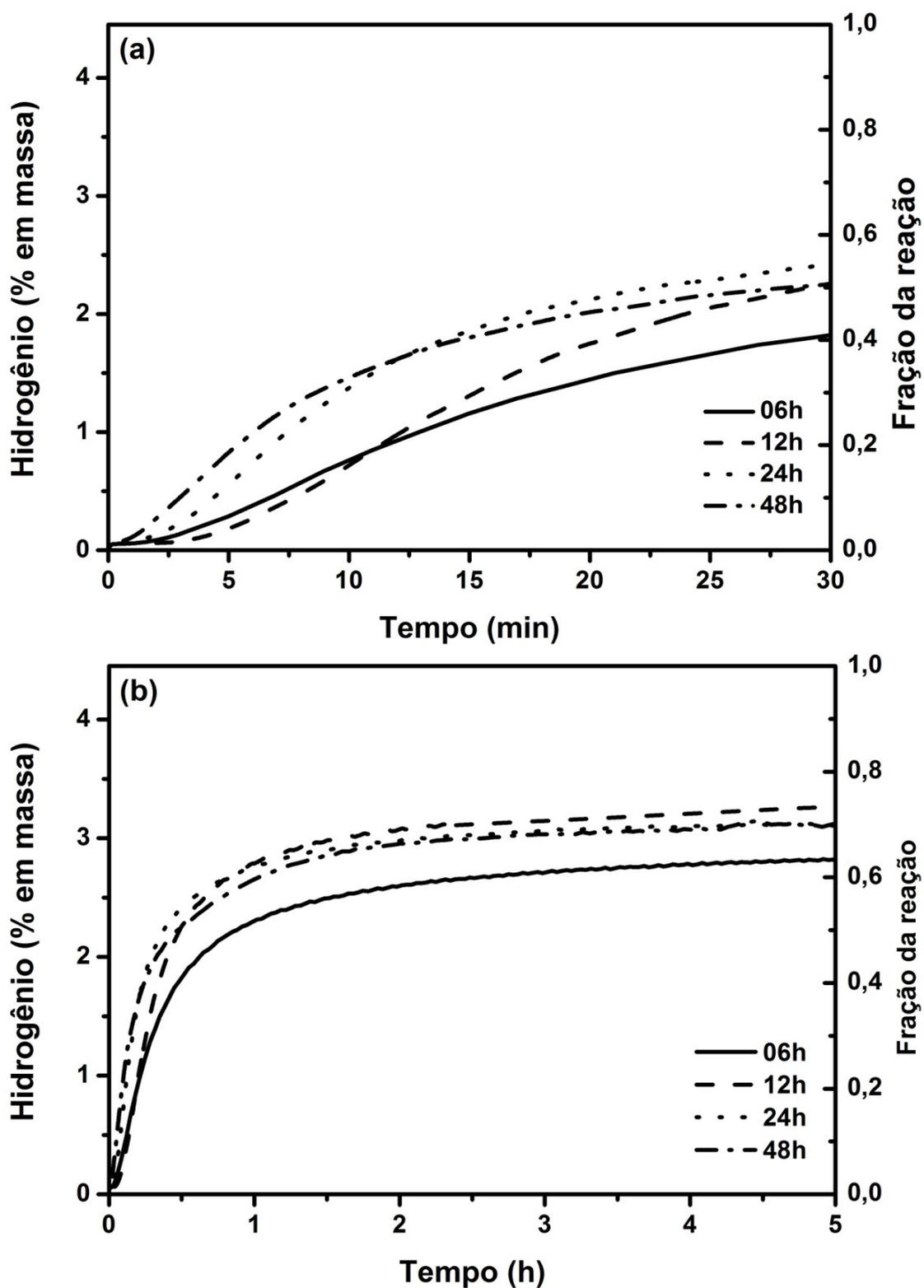


Figura 36 Curvas de cinética de absorção de hidrogênio a 400 °C sob 16 bar de H<sub>2</sub> das amostras 3Mg-Fe preparadas por MR com diferentes tempos de moagem. Comportamento de absorção (a) nos 30 minutos iniciais e (b) durante 5 horas.

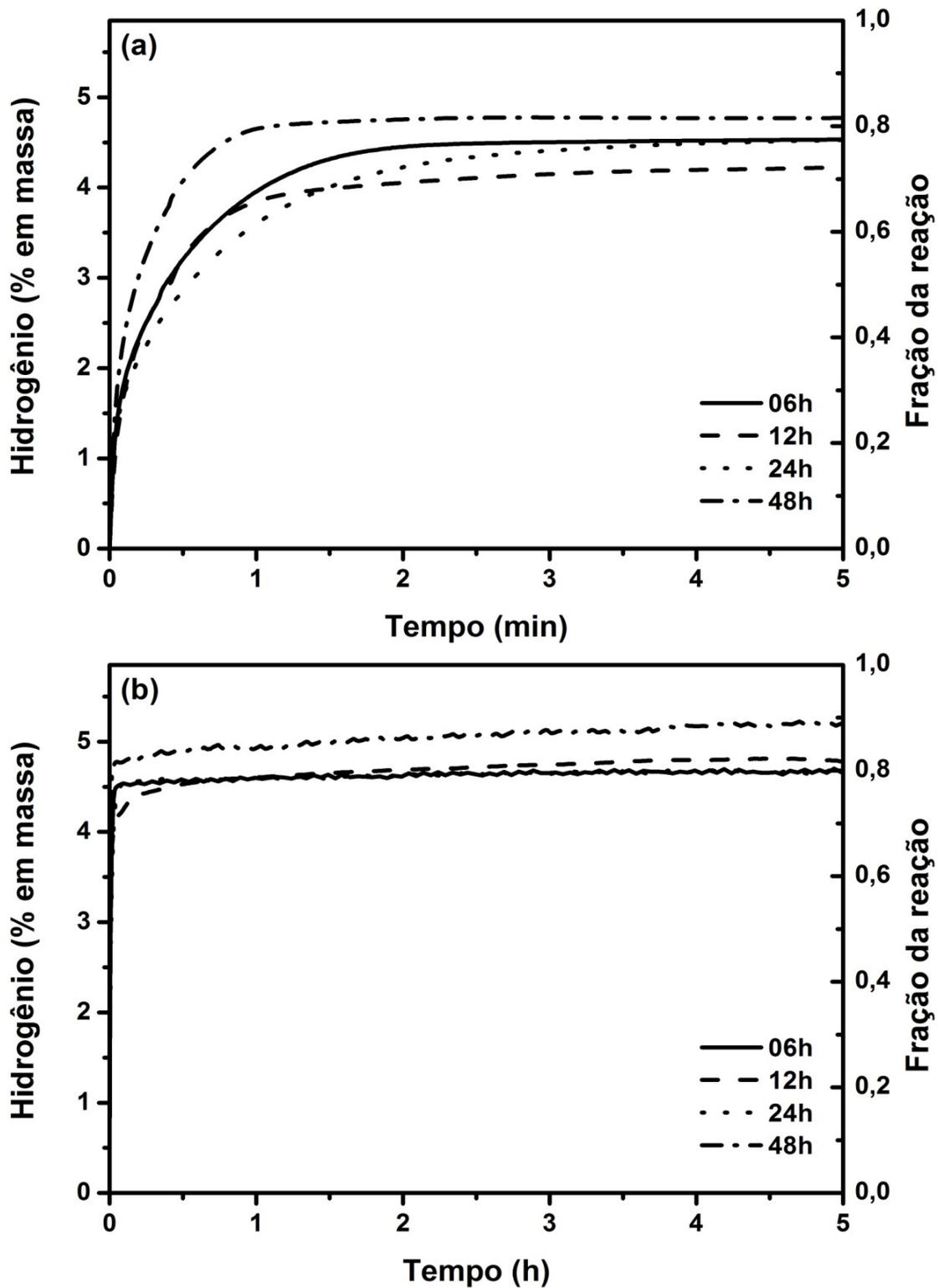


Figura 37 Curvas de cinética de absorção de hidrogênio a 400 °C sob 40 bar de H<sub>2</sub> das amostras 3Mg-Fe preparadas por MR com diferentes tempos de moagem. Comportamento de absorção (a) nos 5 minutos iniciais e (b) durante 5 horas.

### ***4.3 Efeito da adição de grafite natural expandido na cinética de absorção de hidrogênio***

O efeito da adição de grafite natural expandido (GNE) na cinética de absorção de hidrogênio de materiais à base de Mg e Fe também foi estudado. O uso de grafite como um aditivo para melhorar as propriedades de armazenagem de hidrogênio de materiais à base de magnésio já foi reportado na literatura [93; 47], porém, não foram encontrados na literatura resultados referentes ao de GNE como um aditivo para materiais à base de Mg e Fe. Para os testes, as composições 2Mg-Fe, 3Mg-Fe e 5Mg-Fe foram processadas por MR sob atmosfera de H<sub>2</sub> durante 12 horas. Ao final desta moagem, GNE foi adicionado a amostra moída e processado novamente por apenas 30 minutos de MR. A quantidade de GNE utilizada foi 5 % em massa em relação a composição inicial. Esta quantidade de GNE é baseada nos resultados da literatura para o sistema Mg/MgH<sub>2</sub> [47] Toda manipulação foi realizada dentro da estação de trabalho "glovebox" sob atmosfera controlada de argônio.

Os resultados de DRX das amostras processadas por moagem reativa com e sem GNE são apresentados na Figura 38. Os PDRX das composições 2Mg-Fe, 3Mg-Fe e 5Mg-Fe são mostrados em (a), (b) e (c) da Figura 38, respectivamente. Como esperado, não há nenhuma mudança em relação as fases presentes entre os PDRX das amostras com GNE e as demais. Para a composição 2Mg-Fe, após a moagem as principais fases presentes eram Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> e α-Fe. No caso das amostras 3Mg-Fe, o pó moído era constituído das fases de hidreto Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> e β-MgH<sub>2</sub>. Por outro lado, as fases presentes na amostra 5Mg-Fe preparada por moagem reativa eram Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, β-MgH<sub>2</sub> e α-Fe.

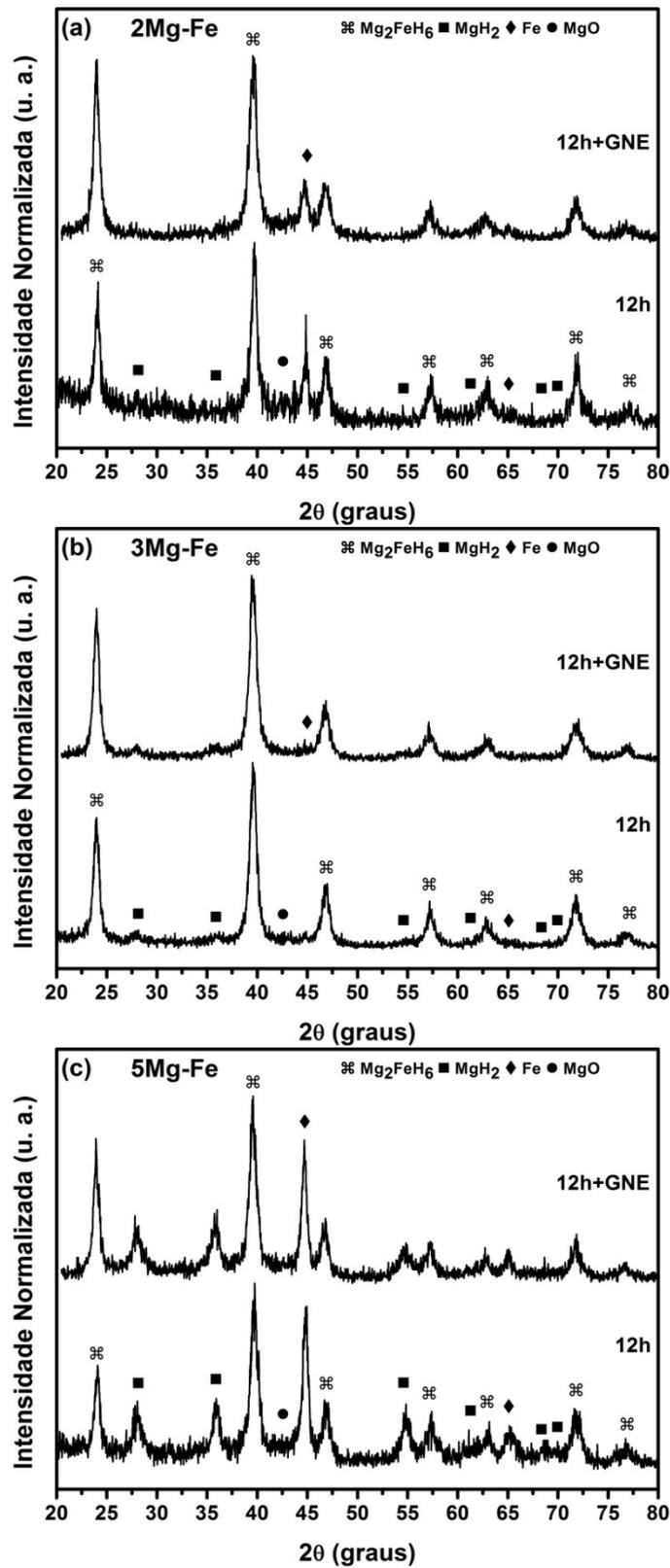


Figura 38 PDRX das amostras (a) 2Mg-Fe, (b) 3Mg-Fe e (c) 5Mg-Fe preparadas MR por 12 horas sem e com adição de GNE.

Após a moagem, o comportamento de dessorção sob atmosfera de hidrogênio das amostras foi estudado utilizando o aparato volumétrico de Sievert's. As amostras foram aquecidas sob 1 bar de  $H_2$  até 400 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Figura 39 apresenta as curvas simultâneas de aquecimento e de dessorção de hidrogênio das amostras moídas de 2Mg-Fe, 3Mg-Fe e 5Mg-Fe com e sem a adição de GNE. Nenhuma mudança significativa em relação cinética de dessorção foi observado para as amostras com ou sem adição de GNE. As amostras 2Mg-Fe, 3Mg-Fe e 5Mg-Fe liberaram aproximadamente 5.1, 5.8 e 5.9 % em massa de hidrogênio durante o experimento. Estes resultados foram comparados com os dados de análise térmica apresentados nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.**Figura 33Figura 34, e estão em acordo, com exceção da composição 5Mg-Fe. Na seção 4.2, os resultados de análise térmica das amostra 5Mg-Fe (Figura 34) apresentavam uma divergência em relação aos dados de DRX (Figura 31). Os resultados de TG apresentados na Figura 34b mostravam que as amostras 5Mg-Fe moídas por 6 e 12 horas tinham praticamente a mesma perda de massa, aproximadamente 4,8 %. Contudo, de acordo com os PDRX dessas duas amostras, apresentados na Figura 31, a quantidade de hidrogênio armazenado na amostra moída por 12 horas deveria ser maior. Os novos resultados de dessorção de hidrogênio obtidos no aparato volumétrico mostraram que a capacidade de hidrogênio armazenada durante a MR das amostras 5Mg-Fe foi de aproximadamente 5,91 % em massa. Este resultado está de acordo com os seus PDRX. A diferença entre os resultados termogravimétricos e os obtidos no aparato pode ser explicada pela preparação da amostra utilizada em cada teste. Para os testes de TG, as amostras foram expostas ao ar. Por outro lado, as amostras analisadas no aparato volumétrico foram somente manipuladas dentro da estação de trabalho sob atmosfera de argônio.

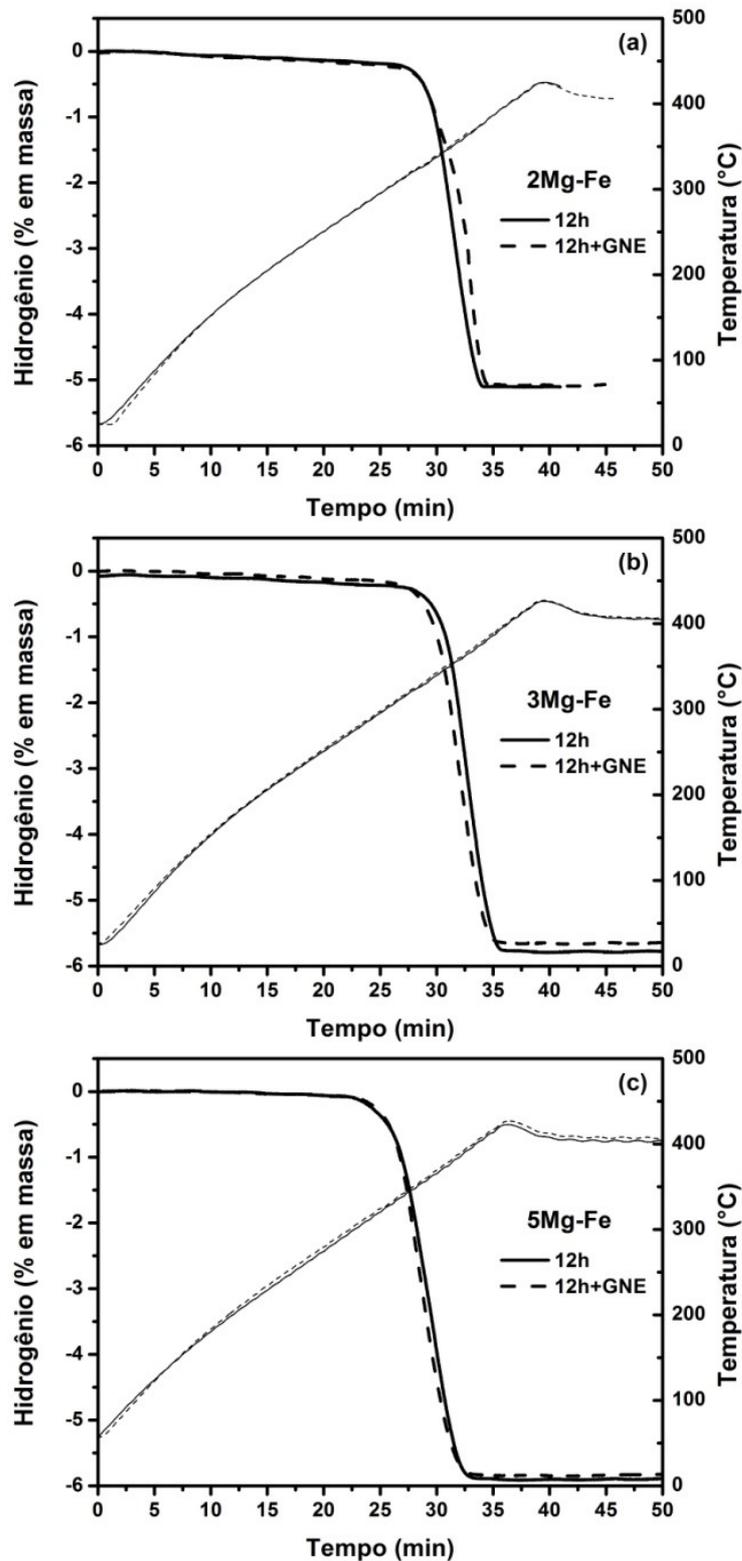


Figura 39 Curvas simultâneas de temperatura (linhas mais finas) e de cinética de dessorção de hidrogênio (linha mais grossas) sob 1 bar de  $H_2$  das amostras (a) 2Mg-Fe, (b) 3Mg-Fe e (c) 5Mg-Fe preparadas por 12h de MR com e sem a adição de GNE.

Após a completa dessorção de hidrogênio, a cinética de absorção de hidrogênio das amostras com e sem GNE foi avaliada em duas condições: (1) 400 °C e 16 bar de H<sub>2</sub> e (2) 400 °C e 40 bar de H<sub>2</sub>. Como já explicado anteriormente, na primeira condição somente o Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> é termodinamicamente estável, enquanto que na segunda condição os dois hidretos Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> e β-MgH<sub>2</sub> são formados. Os resultados de cinética de absorção das amostras 2Mg-Fe, 3Mg-Fe e 5Mg-Fe são apresentados respectivamente nas Figura 40, Figura 41 e Figura 42. Para todas as composições e nas duas condições de absorção de hidrogênio estudadas, a adição de GNE apresentou um efeito positivo tanto na cinética de reação de absorção como na quantidade de hidrogênio absorvido. Apenas o comportamento de absorção a 400 °C e 16 bar de H<sub>2</sub> da amostra 5Mg-Fe com adição de GNE foi diferente dos demais. Nos primeiros 15 minutos de absorção, a amostra com adição de GNE apresentou uma cinética mais lenta do que a amostra sem GNE. Porém, após os 15 minutos iniciais, a cinética da amostra com GNE acelerou e as curvas de absorção das duas amostras se cruzaram aos 80 minutos do teste. Ao final de 5 horas, a amostra com GNE havia absorvido 30 % a mais de hidrogênio em relação a amostra sem o aditivo.

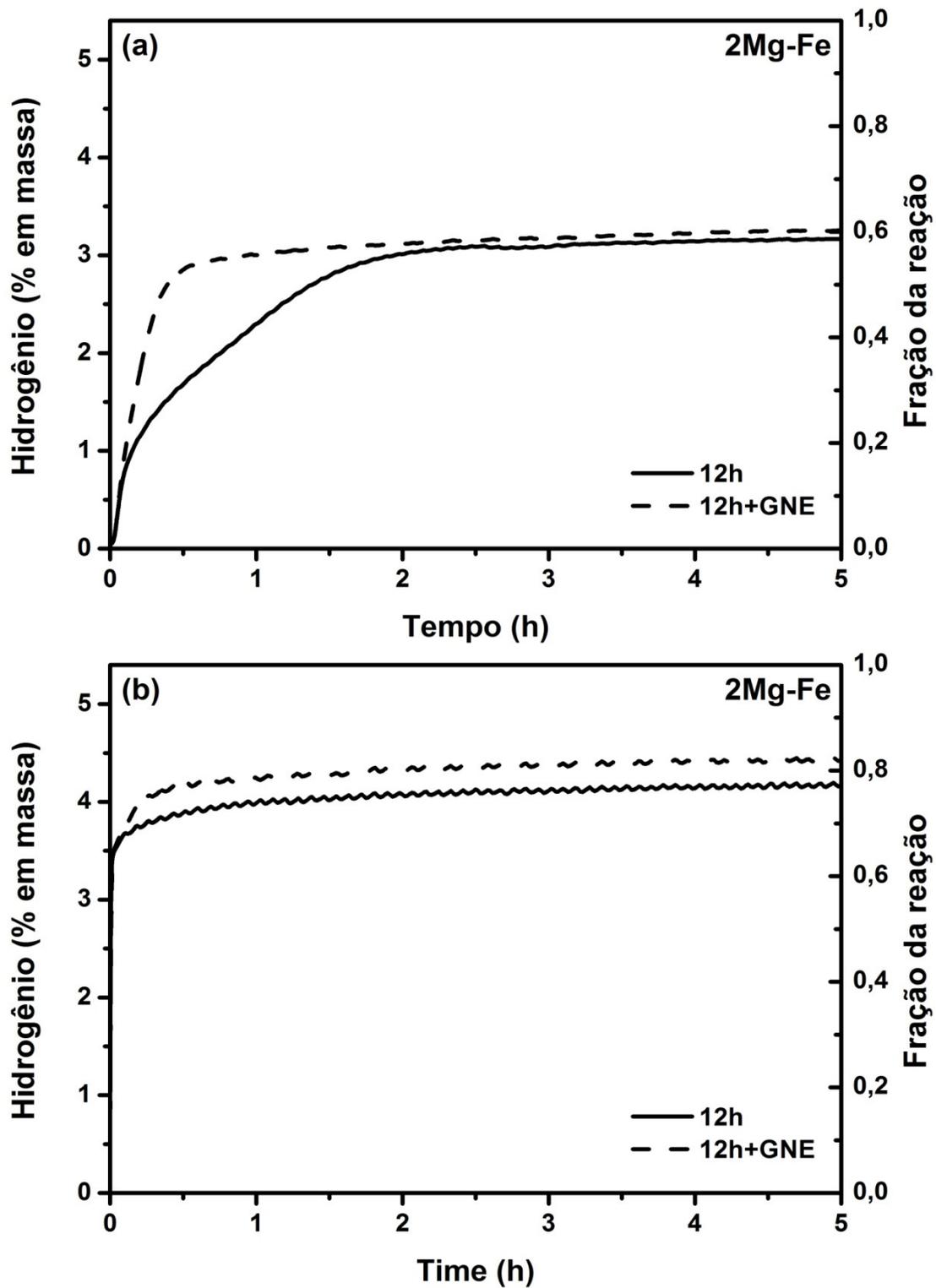


Figura 40 Curvas de cinética de absorção de hidrogênio a 400 °C da amostra 2Mg-Fe preparada por MR durante 12 horas e 12 horas+30 minutos com adição de GNE. A pressão de H<sub>2</sub> utilizada foi (a) 16 e (b) 40 bar.

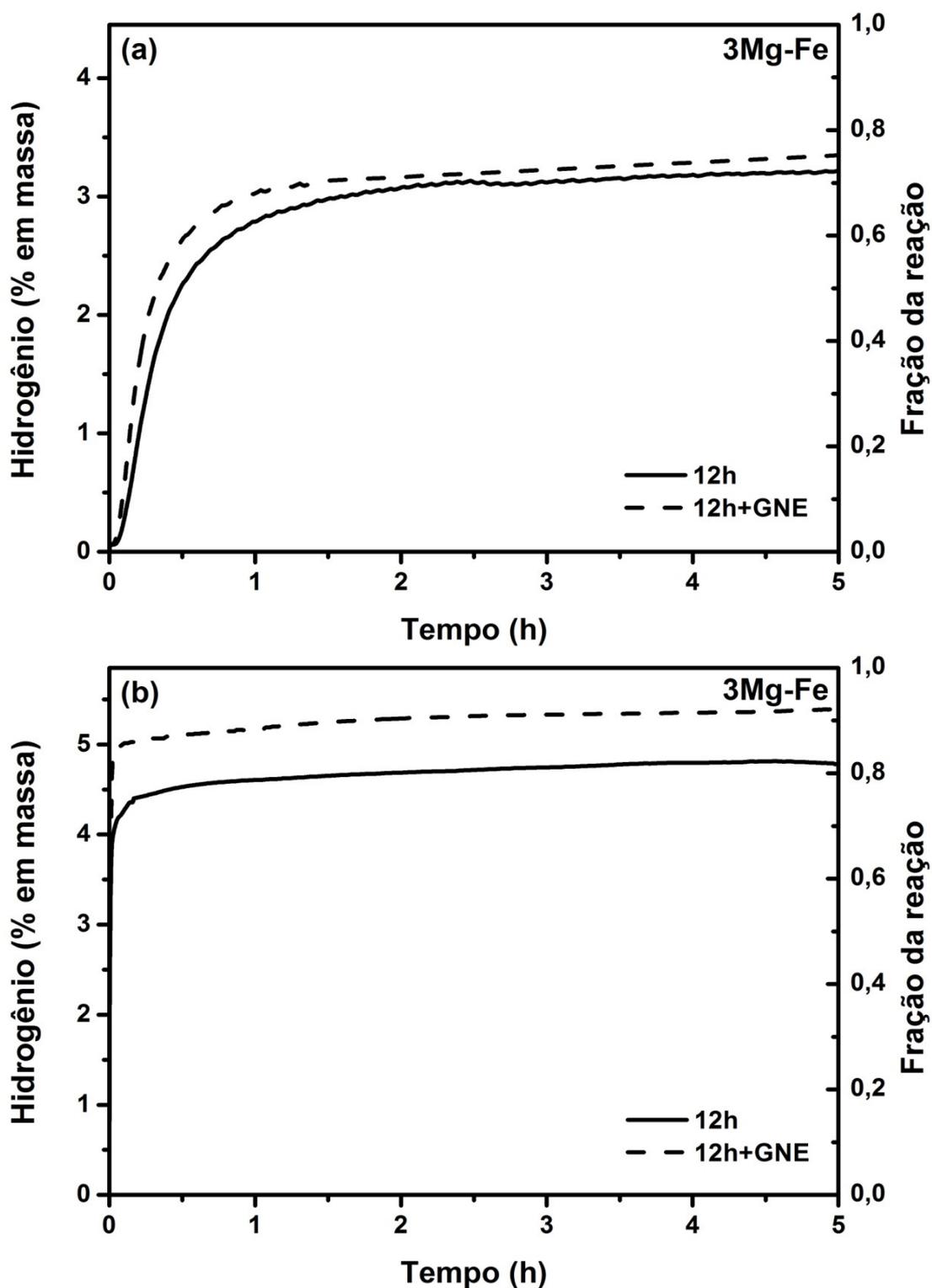


Figura 41 Curvas de cinética de absorção de hidrogênio a 400 °C da amostra 3Mg-Fe preparada por MR durante 12 horas e 12 horas+30 minutos com adição de GNE. A pressão de H<sub>2</sub> utilizada foi (a) 16 e (b) 40 bar.

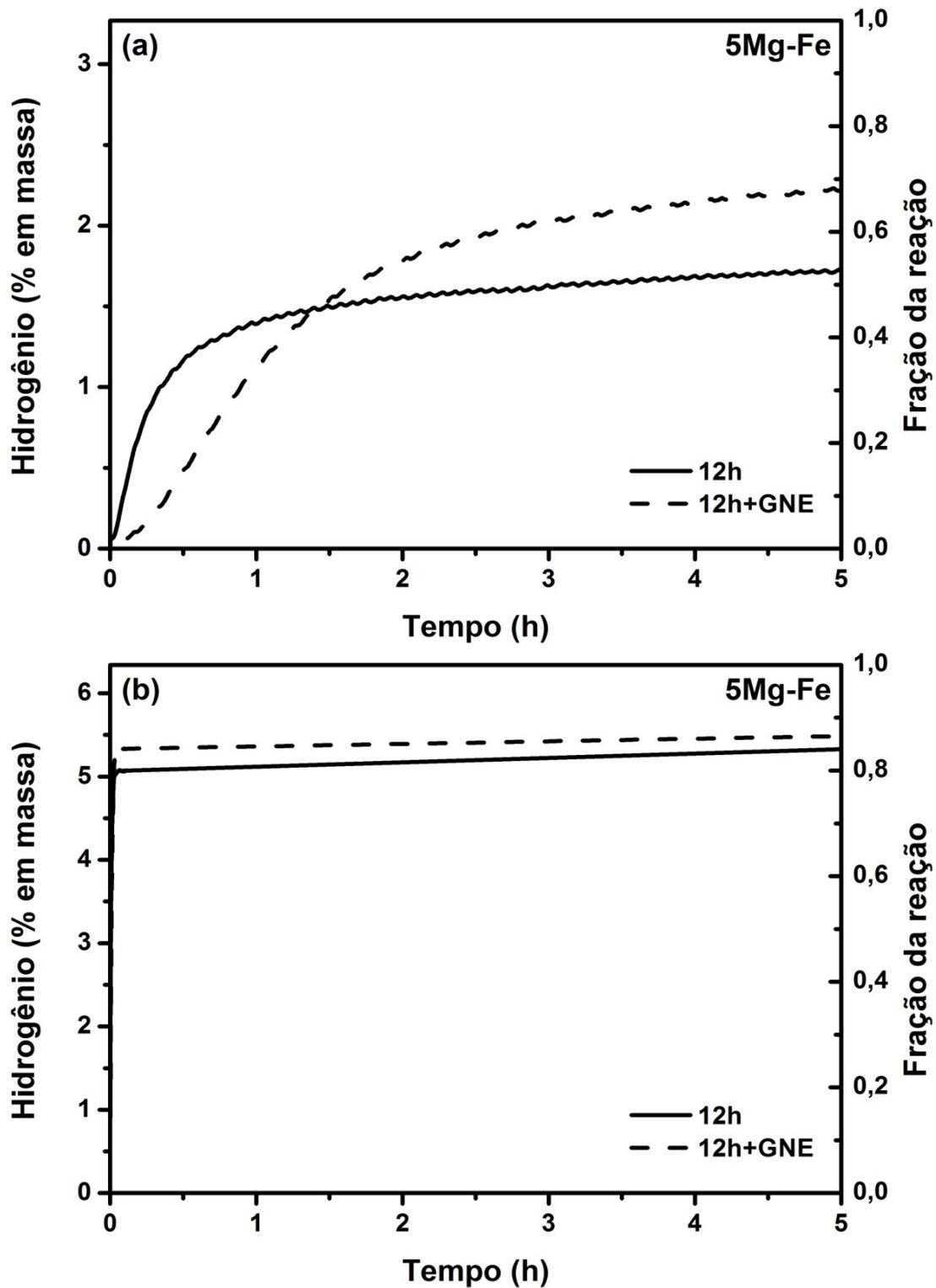


Figura 42 Curvas de cinética de absorção de hidrogênio a 400 °C da amostra 5Mg-Fe preparada por MR durante 12 horas e 12 horas+30 minutos com adição de GNE. A pressão de H<sub>2</sub> utilizada foi (a) 16 e (b) 40 bar.

#### **4.4 Técnicas de deformação plástica severa**

Os resultados apresentados até aqui mostraram que a moagem de alta energia é efetiva para sintetizar o hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  e compósitos à base de  $Mg_2FeH_6$  e  $MgH_2$ . Porém, a síntese desses materiais necessita de um longo tempo de processamento e requer uma estação de trabalho com atmosfera inerte para armazenar e manipular os pós moídos. Como mostrado e discutido nas seções anteriores, a exposição ao ar desses materiais pode comprometer as suas propriedades de armazenagem de hidrogênio e levar a perda permanente da capacidade de armazenagem. Além disso, devido à extensa área superficial específica dos pós processados por moagem de alta energia, cuidados extras em relação a segurança devem ser tomados pois os materiais à base de magnésio são pirofóricos.

Nesta seção serão apresentados os resultados de amostras à base de Mg e Fe processadas por técnicas de deformação plástica severa. A composição 3Mg-Fe foi utilizada nestes testes pois ela apresentou os melhores resultados em termos de propriedades de armazenagem de hidrogênio entre as outras composições preparadas por MAE.

As técnicas de processamento utilizadas foram: torção sob alta pressão, laminação e forjamento a frio. Todos os procedimentos de processamento e manipulação destas amostras foram realizados ao ar. A técnica de torção sob alta pressão já foi reportada para a preparação de amostras de composição 2Mg-Fe para armazenagem de hidrogênio [77], porém as amostras praticamente não absorveram hidrogênio.

Pela técnica de torção sob alta pressão, a amostra foi processada por 10 voltas sob 5 GPa de pressão. A amostra forjada foi processada por 15 passes, sendo que em cada passe o martelo de forjamento foi liberado de uma altura de 1,5 m. No caso da laminação a frio, foram utilizados 25 passes com aproximadamente 50 % de redução de espessura em cada passe. Entre cada passe as amostras eram dobradas ao meio e laminadas novamente sem alterar a distância entre os rolos do laminador. Após o processamento mecânico, as amostras foram pulverizadas com um almofariz e pistilo. Este procedimento foi utilizado para aumentar a área superficial destes materiais.

A morfologia das amostras pulverizadas foi estudada por microscopia eletrônica de varredura utilizando um detector de elétrons secundários. Os resultados de MEV são apresentados na Figura 43. As amostras processadas por torção sob alta pressão e posteriormente pulverizadas possuíam uma morfologia de placas com dimensões entre 150 e 500  $\mu\text{m}$  (Figura 43a). A imagem ampliada da superfície destas placas é exibida em (b). Partículas menores de tamanhos na faixa de 10  $\mu\text{m}$  foram identificadas ao longo de toda a superfície das placas maiores. No caso da amostra de forjamento pulverizada, partículas de morfologia globular com dimensões de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  e placas bem menores (200  $\mu\text{m}$ ) foram encontradas (c). Na superfície destas partículas globulares foram identificadas partículas com tamanhos menores que 10  $\mu\text{m}$ , como mostrado em (d). A pulverização da amostra laminada resultou em partículas na forma de placas entre 100 e 300  $\mu\text{m}$  (e) com superfície repleta de trincas e partículas na faixa de 10  $\mu\text{m}$  (f).

Após o processamento mecânico das amostras de composição 3Mg-Fe, a primeira absorção de hidrogênio desses materiais foi estudada a 400  $^{\circ}\text{C}$  e 40 bar de  $\text{H}_2$ . A duração dos testes de absorção de hidrogênio foi de 5 horas. Após este teste, a cinética de dessorção de hidrogênio foi estudada a 400  $^{\circ}\text{C}$  sob 1 bar de  $\text{H}_2$ . Uma amostra de composição 3Mg-Fe sem nenhum processamento também foi estudada como referência. A preparação desta amostra consistiu na mistura manual dos elementos metálicos Mg e Fe na proporção desejada.

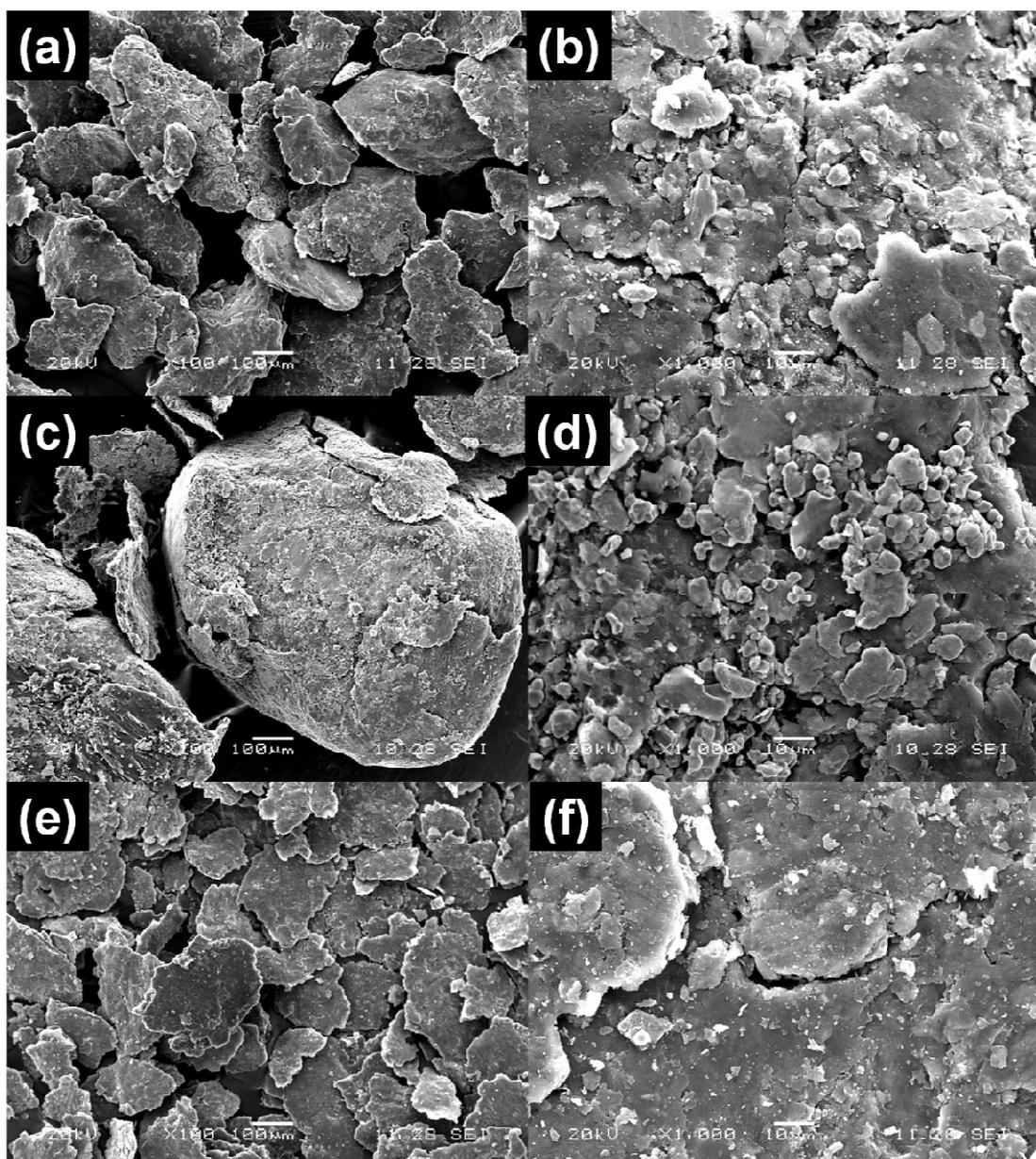


Figura 43 Imagens de MEV de elétrons secundários das amostras de 3Mg-Fe preparadas por (a; b) torção sob alta pressão, (c; d) forjamento a frio; e (e; f) laminação a frio. As amostras foram pulverizadas com auxílio de um almofariz e pistilo.

As curvas de cinética de absorção e dessorção de hidrogênio das amostras 3Mg-Fe preparadas pelas técnicas de deformação plástica severa são apresentados na Figura 44 (a) e (b), respectivamente. A curva de cinética de absorção de hidrogênio da amostra misturada manualmente (denominada

"Mistura"), apresentada na Figura 44a, mostra que esta amostra não absorveu hidrogênio durante as 5 horas de teste. No caso das amostras processadas mecanicamente, a amostra forjada apresentou a cinética mais lenta de reação e a menor capacidade de hidrogênio absorvida em 5 horas (1,9 %). As amostras preparadas por laminação e torção sob alta pressão apresentaram a mesma cinética de absorção até os 8 primeiros minutos. A partir de ponto, a velocidade da reação de absorção da amostra preparada por torção tornou-se mais lenta, alcançando uma capacidade de 3,93 % em massa de hidrogênio ao final de 5 horas. O melhor resultado de ativação apresentado foi o da amostra laminada. Em apenas 1 hora a amostra absorveu 4,47 % de hidrogênio, o qual representa 77 % da sua capacidade teórica de hidrogênio. Ao final do teste de absorção de hidrogênio a amostra tinha absorvido 5 % de hidrogênio ou 86 % da sua capacidade máxima.

Comparando a quantidade máxima de hidrogênio absorvida pela amostra laminada com os resultados de absorção das amostras preparadas por moagem reativa (Figura 37b), a amostra laminada absorveu mais hidrogênio em 5 horas do que todas as amostras preparadas por moagem reativa, com exceção da amostra moída por 48 horas que absorveu 5,2 % em massa de hidrogênio. É importante ressaltar que todos os procedimentos de manipulação e processamento da amostra laminada foram realizados ao ar, enquanto que as amostras preparadas por moagem reativa tiveram que ser manipuladas somente sob atmosfera controlada de argônio. Além disso, o tempo de processamento de cada técnica é incomparável. Enquanto que cada passe de laminação leva 2 segundos, ou seja, a amostra pode ser processada por 25 passes em menos de um minuto; o tempo mínimo de moagem reativa utilizado para obter uma alta fração de hidretos foi de 12 horas.

As curvas de dessorção de hidrogênio na Figura 44b mostram que a cinética é muito rápida na condição estudada. Todas as amostras liberaram completamente hidrogênio em 6 minutos. A curva de dessorção da amostra misturada manualmente não é apresentada na Figura 44b pois esta amostra não absorveu hidrogênio.

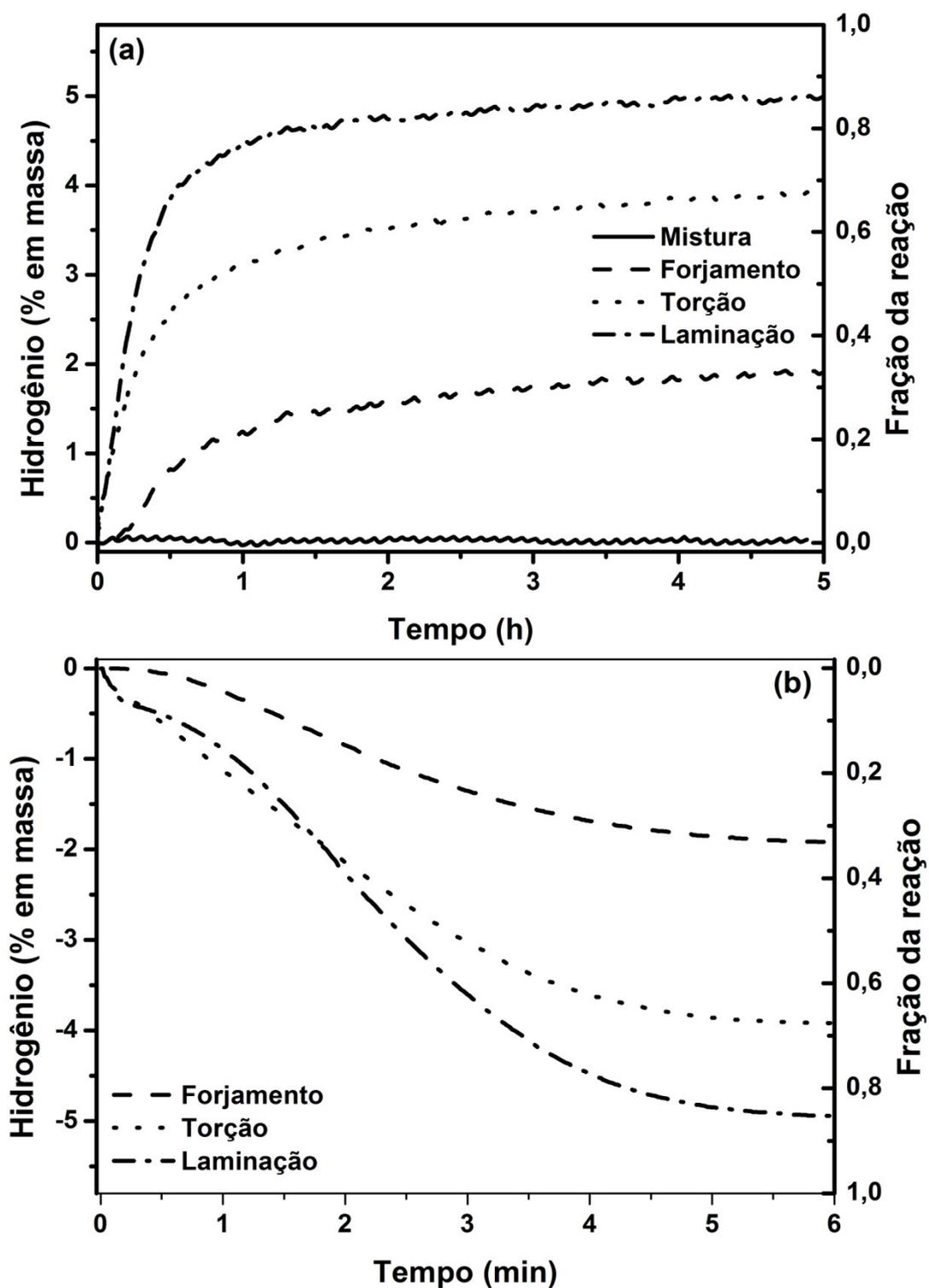


Figura 44 Curvas de cinética de (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio das amostras 3Mg-Fe preparadas pelas técnicas de torção sob alta pressão, forjamento e laminação a frio. Absorção: 400 °C e 40 bar de H<sub>2</sub>. Dessorção: 400 °C e 1 bar de H<sub>2</sub>.

Como os melhores resultados de cinética da reação e de capacidade de armazenagem de hidrogênio foram obtidas através do processamento mecânico de laminação a frio, esta técnica foi selecionada para preparar a composição 3Mg-Fe com adição de grafite natural expandido (GNE). A amostra foi laminada 25 vezes com 5 % em massa de GNE em relação a composição 3Mg-Fe. A redução de espessura utilizada em cada passe foi 50 %.

As curvas de cinética de absorção e dessorção das amostras 3Mg-Fe laminadas sem e com GNE são mostradas na Figura 45. Como a capacidade teórica de armazenagem de hidrogênio das duas amostras são diferentes, as curvas de absorção e dessorção de hidrogênio foram normalizadas em relação a capacidade gravimétrica máxima de hidrogênio de cada amostra, sendo 5,85 % para a composição 3Mg-Fe e 5,56 % para a composição 3Mg-Fe com 5 % em massa de GNE. O efeito da adição do GNE na cinética de absorção de hidrogênio, apresentado na Figura 45a, é evidente. O uso de GNE acelerou drasticamente a cinética da reação de absorção de hidrogênio. Enquanto que para a amostra sem adição de GNE foi necessário 1 hora para absorver 76,3 % da sua capacidade de teórica de hidrogênio; o mesmo percentual foi atingido em menos de 13 minutos para a amostra 3Mg-Fe com 5 % em massa de GNE. Não somente a cinética de absorção, mas também a cinética da reação de dessorção de hidrogênio foi mais rápida com a adição de GNE, como mostrado na Figura 45b.

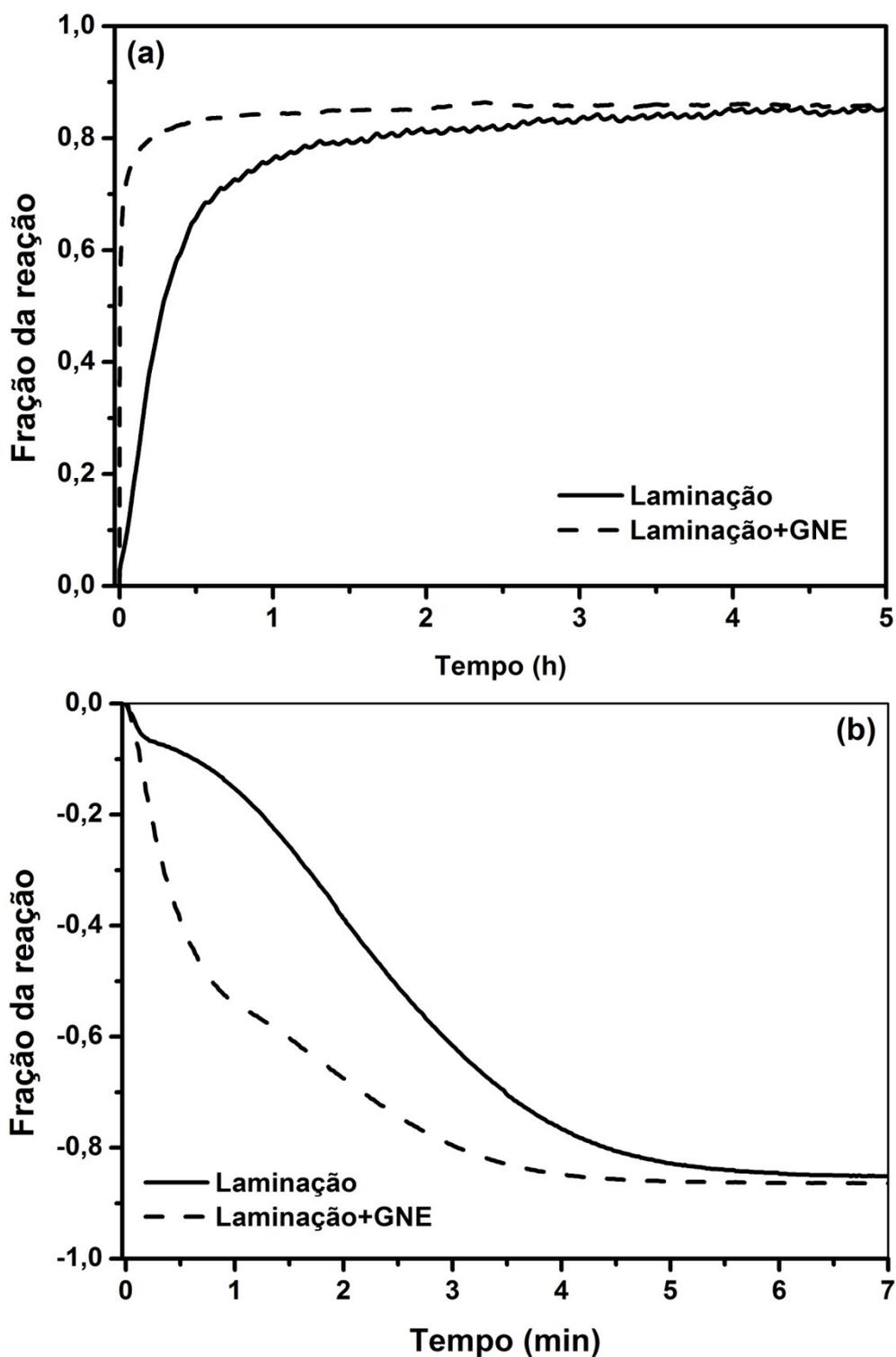


Figura 45 Curvas normalizadas de cinética de (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio das amostras 3Mg-Fe sem e com adição de GNE preparadas por laminação a frio. Absorção: 400 °C e 40 bar de H<sub>2</sub>. Dessorção: 400 °C e 1 bar de H<sub>2</sub>.



## 5 CONCLUSÕES

Nesta tese de doutorado foram apresentados os resultados das propriedades de armazenagem de hidrogênio de materiais à base de magnésio e ferro preparados por moagem de alta energia e técnicas de deformação plástica severa. Baseado nos resultados obtidos foi concluído que:

1. O hidreto complexo  $Mg_2FeH_6$  apresenta uma cinética de formação bem mais lenta do que o hidreto de magnésio  $MgH_2$ .
2. A formação do  $Mg_2FeH_6$  pode ocorrer por duas rotas: (1) a partir da reação dos elementos metálicos Mg e Fe com  $H_2$ ; (2) a partir da reação de  $MgH_2$  com Fe.
3. A fase Mg é formada juntamente com  $Mg_2FeH_6$  durante a moagem de  $MgH_2$  e Fe sob atmosfera inerte de argônio.
4. A caracterização microestrutural mostrou que a formação do  $Mg_2FeH_6$  durante a absorção térmica de  $H_2$  ocorre através da nucleação e crescimento desta fase com uma morfologia colunar, resultante do fluxo direcional de hidrogênio atômico a partir das partículas catalíticas de Fe.
5. A moagem reativa foi eficiente para a preparação de materiais à base de magnésio e ferro para armazenagem de hidrogênio. Porém, longos tempos de processamentos foram necessários para obter os materiais completamente hidrogenados. Além disso, esses materiais devem ser manipulados sob atmosfera inerte.
6. O grafite natural expandido foi um aditivo eficiente para acelerar a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio dos materiais à base de Mg e Fe.
7. Entre as técnicas de deformação plástica severa estudadas, os melhores resultados foram obtidos por laminação a frio.
8. As propriedades de armazenagem de hidrogênio dos materiais laminados foram similares as dos materiais preparados por moagem reativa.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Caracterização microestrutural da formação do  $Mg_2FeH_6$  exclusivamente a partir dos elementos magnésio e ferro.
2. Estudo da relação entre processamento mecânico, microestrutura e propriedades de armazenagem de hidrogênio de amostras processadas por técnicas de deformação plástica severa.
3. Avaliação do efeito da adição de grafite natural expandido aos materiais à base de magnésio e ferro em termos de condutividade térmica e cinética de absorção e dessorção de hidrogênio.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DUNN, S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 3, p. 235-264, mar. 2002.
- [2] ZÜTTEL, A. Materials for hydrogen storage. **Materials Today**, v. 6, n. 9, p. 24-33, set. 2003.
- [3] SCHULZ, R. et al. Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies. **Materials Science and Engineering: A**, v. 267, n. 2, p. 240-245, jul. 1999.
- [4] GENNARI, F.; CASTRO, F.; ANDRADE GAMBOA, J. J. Synthesis of  $Mg_2FeH_6$  by reactive mechanical alloying: formation and decomposition properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 339, n. 1-2, p. 261-267, jun. 2002.
- [5] LI, S. et al. Controlled mechano-chemical synthesis of nanostructured ternary complex hydride  $Mg_2FeH_6$  under low-energy impact mode with and without pre-milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 384, n. 1-2, p. 231-248, dez. 2004.
- [6] SAI RAMAN, S. S. et al. Investigations on the synthesis, structural and microstructural characterizations of Mg-based  $K_2PtCl_6$  type ( $Mg_2FeH_6$ ) hydrogen storage material prepared by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 333, n. 1-2, p. 282-290, fev. 2002.
- [7] HUOT, J. et al. Direct synthesis of  $Mg_2FeH_6$  by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 280, n. 1-2, p. 306-309, out. 1998.
- [8] HERRICH, M. et al. Synthesis and decomposition of  $Mg_2FeH_6$  prepared by reactive milling. **Materials Science and Engineering B**, v. 108, n. 1-2, p. 28-32, 25 abr. 2004.
- [9] ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J. . Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 288, n. 1-2, p. 217-225, jun. 1999.
- [10] DORNHEIM, M. et al. Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 10, p. 841-846, maio. 2007.
- [11] UEDA, T. T. et al. Preparation and hydrogen storage properties of Mg-Ni- $Mg_2Ni$  laminate composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 386, n. 1-2, p. 253-257, jan. 2005.

- [12] DUFOUR, J.; HUOT, J. Study of Mg<sub>6</sub>Pd alloy synthesized by cold rolling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 446-447, p. 147-151, 31 out. 2007.
- [13] WANG, J.-Y. et al. Improving the hydrogen absorption properties of commercial Mg–Zn–Zr alloy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 3, p. 1250-1256, fev. 2010.
- [14] DANAIE, M. et al. Hydrogen storage in bulk Mg–Ti and Mg–stainless steel multilayer composites synthesized via accumulative roll-bonding (ARB). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 4, p. 3022-3036, fev. 2011.
- [15] LANG, J.; HUOT, J. A new approach to the processing of metal hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 3, p. L18-L22, jan. 2011.
- [16] VINCENT, S. D.; HUOT, J. Effect of air contamination on ball milling and cold rolling of magnesium hydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 19, p. L175-L179, maio. 2011.
- [17] LEIVA, D. R. et al. Nanostructured MgH<sub>2</sub> prepared by cold rolling and cold forging. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. S444-S448, jun. 2011.
- [18] AMIRA, S.; HUOT, J. Effect of cold rolling on hydrogen sorption properties of die-cast and as-cast magnesium alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 520, p. 287-294, abr. 2012.
- [19] VINCENT, S. D.; LANG, J.; HUOT, J. Addition of catalysts to magnesium hydride by means of cold rolling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 512, n. 1, p. 290-295, jan. 2012.
- [20] LEIVA, D. R. et al. Nanoscale Grain Refinement and H-Sorption Properties of MgH<sub>2</sub> Processed by High-Pressure Torsion and Other Mechanical Routes. **Advanced Engineering Materials**, v. 12, n. 8, p. 786-792, 20 ago. 2010.
- [21] SKRIPNYUK, V. . et al. The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg–4.95 wt% Zn–0.71 wt% Zr (ZK60) alloy. **Acta Materialia**, v. 52, n. 2, p. 405-414, jan. 2004.
- [22] SKRIPNYUK, V. et al. The effect of equal channel angular pressing on hydrogen storage properties of a eutectic Mg–Ni alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 436, n. 1-2, p. 99-106, jun. 2007.
- [23] SKRIPNYUK, V. M. et al. Improving hydrogen storage properties of magnesium based alloys by equal channel angular pressing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 15, p. 6320-6324, ago. 2009.

- [24] LEIVA, D. R. et al. Mg alloy for hydrogen storage processed by SPD. **International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)**, v. 100, n. 12, p. 1739-1747, 2009.
- [25] KRYSZTYAN, M. et al. Hydrogen storage properties of bulk nanostructured ZK60 Mg alloy processed by Equal Channel Angular Pressing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. S449-S455, jun. 2011.
- [26] CHAISE, A. et al. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 12, p. 6311-6322, jun. 2010.
- [27] FUKAI, Y. **The Metal-Hydrogen System**. Springer S ed. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. v. 21
- [28] SAKINTUNA, B.; LAMARIDARKRIM, F.; HIRSCHER, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review☆. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 9, p. 1121-1140, jun. 2007.
- [29] 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, maio. 1997.
- [30] SANDROCK, G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293-295, n. 1-2, p. 877-888, 20 dez. 1999.
- [31] GROSS, K. J.; THOMAS, G. J.; JENSEN, C. M. Catalyzed alanates for hydrogen storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 330-332, p. 683-690, jan. 2002.
- [32] BLOCH, J.; MINTZ, M. H. Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation—a review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 253-254, p. 529-541, maio. 1997.
- [33] GÜTHER, V.; OTTO, A. Recent developments in hydrogen storage applications based on metal hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293-295, p. 889-892, dez. 1999.
- [34] ZALUSKI, L.; ZALUSKA, A.; STRÖM-OLSEN, J. . Hydrogenation properties of complex alkali metal hydrides fabricated by mechano-chemical synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 290, n. 1-2, p. 71-78, ago. 1999.
- [35] BOGDANOVIĆ, B.; SCHWICKARDI, M. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 253-254, p. 1-9, maio. 1997.

- [36] BUSCHOW, K. H. J. Materials Science and Technology—A Comprehensive Treatment. In: BUSCHOW, K. H. J. (Ed.). **Materials Science and Technology—A Comprehensive Treatment**. Weinheim: VCH, 1993. v. 7p. 625.
- [37] SCHLAPBACH, L. **Hydrogen in intermetallic compounds II: surface and dynamic properties, applications**. New York: Springer, 1992. p. 328
- [38] LOTOTSKY, M. V. et al. Modelling of phase equilibria in metal–hydrogen systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 356-357, p. 27-31, ago. 2003.
- [39] PARK, C.-N.; LUO, S.; FLANAGAN, T. B. Analysis of sloping plateaux in alloys and intermetallic hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 384, n. 1-2, p. 203-207, dez. 2004.
- [40] LUO, S.; PARK, C.-N.; FLANAGAN, T. B. Analysis of sloping plateaux in alloys and intermetallic hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 384, n. 1-2, p. 208-216, dez. 2004.
- [41] LIANG, G. et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH<sub>2</sub>–Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 292, n. 1-2, p. 247-252, nov. 1999.
- [42] OELERICH, W.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 315, n. 1-2, p. 237-242, fev. 2001.
- [43] WANG, X.-L.; SUDA, S. Surface characteristics of fluorinated hydriding alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 231, n. 1-2, p. 380-386, dez. 1995.
- [44] ZALUSKI, L. et al. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg<sub>2</sub>Ni, LaNi<sub>5</sub> and FeTi. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 217, n. 2, p. 295-300, fev. 1995.
- [45] IRISSOU, E. et al. Plasma-sprayed nanocrystalline Ti–Ru–Fe–O coatings for the electrocatalysis of hydrogen evolution reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 345, n. 1-2, p. 228-237, out. 2002.
- [46] BHAT, V. V. et al. High surface area niobium oxides as catalysts for improved hydrogen sorption properties of ball milled MgH<sub>2</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1-2, p. 507-512, jul. 2008.
- [47] CHAISE, A. et al. Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 20, p. 8589-8596, out. 2009.

- [48] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, jan. 2001.
- [49] HUOT, J.; LIANG, G.; SCHULZ, R. Mechanically alloyed metal hydride systems. **Applied Physics A Materials Science & Processing**, v. 72, n. 2, p. 187-195, fev. 2001.
- [50] YAVARI, A. . et al. Structural evolution and metastable phase detection in MgH<sub>2</sub>-5%NbH nanocomposite during in-situ H-desorption in a synchrotron beam. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 353, n. 1-2, p. 246-251, abr. 2003.
- [51] ASSELLI, A. A. C. et al. Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>-based nanocomposites with high capacity of hydrogen storage processed by reactive milling. **Materials Research**, v. 15, n. 2, p. 229-235, abr. 2012.
- [52] LEIVA, D. R. et al. Mechanochemistry and H-sorption properties of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>-based nanocomposites. **International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)**, v. 103, n. 9, p. 1147-1154, 17 set. 2012.
- [53] JAIN, I. P.; LAL, C.; JAIN, A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 5133-5144, maio. 2010.
- [54] LIANG, G. et al. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH<sub>2</sub>-V nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 291, n. 1-2, p. 295-299, set. 1999.
- [55] HUOT, J.; TREMBLAY, M.-L.; SCHULZ, R. Synthesis of nanocrystalline hydrogen storage materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 356-357, p. 603-607, ago. 2003.
- [56] DIETER, G. **Mechanical Metallurgy**. 3. ed. New York: McGraw-Hill Science, 1986. p. 800
- [57] ZHILYAEV, A.; LANGDON, T. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 6, p. 893-979, ago. 2008.
- [58] REISER, A. The application of Mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, n. 5, p. 425-430, 1 maio. 2000.
- [59] DIDISHEIM, J. J. et al. Dimagnesium iron(II) hydride, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, containing octahedral FeH<sub>6</sub><sup>4-</sup> anions. **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 13, p. 1953-1957, jun. 1984.

[60] BOGDANOVIĆ, B. et al. Thermodynamics and dynamics of the Mg–Fe–H system and its potential for thermochemical thermal energy storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 345, n. 1-2, p. 77-89, out. 2002.

[61] MASSALSKI, T. B. et al. **Binary Alloy Phase Diagrams**. 2nd. ed. Ohio, USA: ASM International, 1990. v. 3p. 3589

[62] SELVAM, P.; YVON, K. Synthesis of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, Mg<sub>2</sub>CoH<sub>5</sub> and Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> by high-pressure sintering of the elements. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, n. 9, p. 615-617, 1991.

[63] HUOT, J.; HAYAKAWA, H.; AKIBA, E. Preparation of the hydrides Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> and Mg<sub>2</sub>CoH<sub>5</sub> by mechanical alloying followed by sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 248, n. 1-2, p. 164-167, fev. 1997.

[64] CASTRO, F. .; GENNARI, F. . Effect of the nature of the starting materials on the formation of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 375, n. 1-2, p. 292-296, jul. 2004.

[65] VARIN, R. A. et al. The effect of sequential and continuous high-energy impact mode on the mechano-chemical synthesis of nanostructured complex hydride Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 390, n. 1-2, p. 282-296, mar. 2005.

[66] VARIN, R. A. et al. Nanocrystalline and non-crystalline hydrides synthesized by controlled reactive mechanical alloying/milling of Mg and Mg–X (X = Fe, Co, Mn, B) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404-406, p. 494-498, dez. 2005.

[67] ZHOU, D. W. et al. Mechanical alloying and electronic simulations of 2Mg–Fe mixture powders for hydrogen storage. **Materials Science and Engineering: A**, v. 427, n. 1-2, p. 306-315, jul. 2006.

[68] RIKTOR, M. D. et al. Hydride formation in ball-milled and cryomilled Mg–Fe powder mixtures. **Materials Science and Engineering: B**, v. 158, n. 1-3, p. 19-25, fev. 2009.

[69] LEIVA, D. R. et al. High-Yield Direct Synthesis of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> from the Elements by Reactive Milling. **Solid State Phenomena**, v. 170, p. 259-262, abr. 2011.

[70] SHANG, C.; BOUOUDINA, M.; GUO, Z. Direct mechanical synthesis and characterisation of Mg<sub>2</sub>Fe(Cu)H<sub>6</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 356-357, p. 626-629, ago. 2003.

[71] PUSZKIEL, J. A.; ARNEODO LAROCLETTE, P.; GENNARI, F. C. Hydrogen storage properties of Mg<sub>x</sub>Fe (x: 2, 3 and 15) compounds produced by

reactive ball milling. **Journal of Power Sources**, v. 186, n. 1, p. 185-193, jan. 2009.

[72] WANG, Y. et al. Preparation and characterization of nanocrystalline  $Mg_2FeH_6$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 508, n. 2, p. 554-558, 22 out. 2010.

[73] PUSZKIEL, J. A.; LAROCLETTE, P. A.; GENNARI, F. C. Thermodynamic and kinetic studies of Mg–Fe–H after mechanical milling followed by sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 463, n. 1-2, p. 134-142, set. 2008.

[74] ASSELLI, A. A. C. et al. Synthesis and hydrogen sorption properties of  $Mg_2FeH_6$ – $MgH_2$  nanocomposite prepared by reactive milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, p. S250-S254, set. 2012.

[75] POLANSKI, M. et al. Synthesis and decomposition mechanisms of  $Mg_2FeH_6$  studied by in-situ synchrotron X-ray diffraction and high-pressure DSC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 8, p. 3578-3582, abr. 2010.

[76] PUSZKIEL, J.; ARNEODOLAROCLETTE, P.; GENNARI, F. Thermodynamic–kinetic characterization of the synthesized  $Mg_2FeH_6$ – $MgH_2$  hydrides mixture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 13, p. 3555-3560, jul. 2008.

[77] LIMA, G. F. et al. Severe plastic deformation of Mg–Fe powders to produce bulk hydrides. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 144, p. 012015, 1 jan. 2009.

[78] LIMA, G. F. et al. Microstructural characterization and hydrogenation study of extruded MgFe alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, p. S299-S301, ago. 2010.

[79] DE LIMA, G. F. et al. 2Mg–Fe alloys processed by hot-extrusion: Influence of processing temperature and the presence of MgO and  $MgH_2$  on hydrogenation sorption properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. S460-S463, jun. 2011.

[80] DE LIMA, G. F. et al. 2Mg–Fe Alloy Processed by Hot Extrusion: Influence of Particle Size and Extrusion Reduction Ratio on Hydrogenation Properties. **Materials Science Forum**, v. 691, p. 3-9, jun. 2011.

[81] DUFOUR, J.; HUOT, J. Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg–Pd 2.5at.%. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, n. 1-2, p. L5-L7, jul. 2007.

- [82] PEDNEAULT, S.; HUOT, J.; ROUÉ, L. Nanostructured Mg<sub>2</sub>Ni materials prepared by cold rolling and used as negative electrode for Ni–MH batteries. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 1, p. 566-569, out. 2008.
- [83] HUOT, J.; SKRYABINA, N. Y.; FRUCHART, D. Application of Severe Plastic Deformation Techniques to Magnesium for Enhanced Hydrogen Sorption Properties. **Metals**, v. 2, n. 4, p. 329-343, 31 ago. 2012.
- [84] HUOT, J. Nanocrystalline Metal Hydrides Obtained by Severe Plastic Deformations. **Metals**, v. 2, n. 4, p. 22-40, 10 jan. 2012.
- [85] BRUKER AXS. **TOPAS - Total Pattern Analysis Solutions** Karlsruhe, Germany, 2008.
- [86] LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)** Los Alamos, NM, USA Los Alamos National Laboratory, , 2004. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>>
- [87] TOBY, B. H. EXPGUI , a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 1 abr. 2001.
- [88] DANAIE, M.; MITLIN, D. TEM analysis and sorption properties of high-energy milled MgH<sub>2</sub> powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, n. 1-2, p. 590-598, maio. 2009.
- [89] EGERTON, R. F. **Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope**. Third ed. Boston, MA: Springer US, 2011. p. 503
- [90] POLANSKI, M. et al. Dynamic synthesis of ternary Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 3, p. 1257-1266, fev. 2010.
- [91] DANAIE, M. et al. Analysis of deformation twins and the partially dehydrogenated microstructure in nanocrystalline magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>) powder. **Acta Materialia**, v. 58, n. 8, p. 3162-3172, maio. 2010.
- [92] POLANSKI, M. et al. Rapid hydrogenation at 30 °C of magnesium (Mg) and iron (Fe) nanocomposite obtained through a decomposition of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> precursor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 1059-1065, jan. 2011.
- [93] BOUARICHA, S. et al. Activation characteristics of graphite modified hydrogen absorbing materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 325, n. 1-2, p. 245-251, jul. 2001.