

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

NANOCOMPÓSITOS À BASE DE Mg: PROCESSAMENTO,
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE NOVOS MATERIAIS
PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

Daniel Rodrigo Leiva

São Carlos
2006

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

**NANOCOMPÓSITOS À BASE DE Mg: PROCESSAMENTO,
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE NOVOS MATERIAIS
PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO**

Daniel Rodrigo Leiva

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

Orientador: Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
Co-orientador: Prof. Dr. Walter José Botta Filho
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2006

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

L533nb

Leiva, Daniel Rodrigo.

Nanocompósitos à base de Mg: processamento, estrutura e propriedades de novos materiais para armazenagem de hidrogênio / Daniel Rodrigo Leiva. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

86 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Metalurgia. 2. Armazenagem de hidrogênio. 3. Nanocompósitos. 4. Catalisadores. 5. Hidretos de magnésio. 6. Moagem de alta energia I. Título.

CDD: 669 (20^a)

DEDICATÓRIA

Ao pequeno Heitor e à Renata, com carinho.

CURRICULUM VITAE

Engenheiro de materiais pela UFSCar (2003)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

DANIEL RODRIGO LEIVA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 17 DE FEVEREIRO DE 2006.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

Orientador

PPGCEM/UFSCar



Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Junior

PPGCEM/UFSCar



Prof. Dr. Dilson Silva dos Santos

COPPE/UFRJ

AGRADECIMENTOS

A Deus, autor de todos os meus momentos.

À Renata e ao Heitor, que são minha inspiração para a vida e para o trabalho.

Aos meus pais, José Carlos e Ivani, por todo seu amor, dedicação e incentivo.

Aos caros professores Tomaz e Botta, pela orientação, apoio e confiança.

Ao Dr. José Fernando Ribeiro de Castro pela colaboração principalmente no início do desenvolvimento experimental do presente trabalho.

Aos estudantes de graduação Daniel Albuquerque Cardinali, Dailor Moreno Barberis Alves Lima e Mariana Maia de Miranda, alunos de iniciação científica do Laboratório de Hidrogênio em Metais.

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

À CAPES e ao povo brasileiro que financiaram a bolsa de mestrado que possibilitou a realização deste trabalho.

RESUMO

O magnésio é leve, abundante e pode armazenar até 7,6% em massa de hidrogênio sob a forma de MgH_2 , portanto é um material promissor para a armazenagem de H_2 para fins energéticos. Entretanto, as reações de absorção e dessorção de hidrogênio ocorrem em temperaturas relativamente altas e com cinética lenta. Além disso, as superfícies do Mg e do MgH_2 são muito reativas, formando facilmente camadas de óxido ou hidróxido que diminuem o nível das propriedades de armazenagem. Os nanocompósitos à base de magnésio têm sido estudados para superar essas limitações. A redução do tamanho de grão do Mg ou MgH_2 à escala nanométrica, e a adição de catalisadores como os metais de transição ou seus hidretos pode promover uma cinética rápida a temperaturas mais baixas. A formação de uma camada fluoretada na superfície do Mg aumenta a estabilidade da superfície frente aos ciclos de absorção/dessorção e à ação de impurezas. A moagem reativa sob atmosfera de H_2 é uma rota de processamento que tem sido pesquisada recentemente para a preparação de nanocompósitos à base de Mg, com a obtenção de resultados promissores. Neste trabalho, foram investigados os efeitos de diferentes aditivos nanocristalinos (MgF_2 , Fe, $NbH_{0,89}$, FeF_3 , VF_3) à moagem reativa do Mg. Os aspectos analisados foram a influência dos aditivos na síntese do MgH_2 durante a moagem e no comportamento de dessorção. Verificou-se que o Fe é um importante catalisador na dessorção de hidrogênio pelo magnésio. Observou-se um efeito catalítico combinado devido à ação do MgF_2 e do Fe ou ($NbH_{0,89}$) na síntese do MgH_2 durante o processamento. Os fluoretos de metais de transição também promovem a síntese de MgH_2 . Ocorre uma reação de transferência de flúor do fluoreto ao Mg durante a moagem reativa, gerando nanopartículas de MgF_2 e de um metal de transição ou seu hidreto na mistura.

Mg-BASED NANOCOMPOSITES: PROCESSING, STRUCTURE AND PROPERTIES OF NEW HYDROGEN STORAGE MATERIALS

ABSTRACT

Magnesium is light, abundant and it can store up to 7.6 wt. % of hydrogen forming the hydride MgH_2 and therefore it is a promising material for hydrogen storage. However, the H-sorption occurs at relatively high temperatures with slow kinetics. Beside this, Mg and MgH_2 surfaces are highly reactive, easily forming oxide or hydroxide layers that lower the level of storage properties. Mg-based nanocomposites have been studied in the last few years to overcome these limitations. The grain size reduction of Mg or MgH_2 to the nanometric scale and the addition of catalysts as transition metals or its hydrides can promote fast kinetics at lower temperatures. The formation of a fluorinated layer on Mg surface enhances its stability in the sorption cycles avoiding the usual contamination with oxygen. Reactive milling under H_2 atmosphere is one of the processing routes that has been recently investigated for the preparation of Mg-based nanocomposites, and promising results have been obtained. In the present work, the effects of different nanocrystalline additives (MgF_2 , Fe, $NbH_{0,89}$, FeF_3 , VF_3) into Mg processed by reactive milling were studied. The aspects analysed in this work were the influence of the additives in MgH_2 synthesis during milling and in the desorption behavior. A combined catalytic effect was observed due to the MgF_2 and Fe (or $NbH_{0,89}$) action in MgH_2 synthesis during processing. The transition metal fluorides also promote MgH_2 synthesis. A fluorine transfer reaction occurs from the fluoride to Mg, generating MgF_2 and transition metal (or its hydride) nanoparticles in the mixture. An important catalytic effect of Fe during H-desorption of MgH_2 was also observed.

PUBLICAÇÕES

LEIVA, D.R., CASTRO, J.F.R., ISHIKAWA, T.T., BOTTA FILHO, W.J. Hydrogen sorption properties of MgH₂-FeF₃ nanocomposite processed by conventional and reaction milling. In: 5th INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY. **Proceedings...** Costa do Saúpe - BA. Outubro, 2005.

LEIVA, D.R., CASTRO, J.F.R., ISHIKAWA, T.T., JORGE JUNIOR, A.M., BOTTA FILHO, W.J. Combined effect of MgF₂ and Fe on the improvement of H-sorption properties of Mg-based nanocomposites. In: IV ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS. **Proceedings...** Recife-CE. Outubro, 2005.

LEIVA, D.R., CASTRO, J.F.R., KIMINAMI, C.S., ISHIKAWA, T.T., BOTTA FILHO, W.J., YAVARI, A.R. Nanocompósitos à base de Mg para armazenagem de hidrogênio obtidos por moagem reativa. In: XIII JORNADAS DE JÓVENES INVESTIGADORES DE LA ASOCIACIÓN DE UNIVERSIDADES DEL GRUPO MONTEVIDEO. **Anais...** San Miguel de Tucumán - Argentina. Agosto, 2005

LEIVA, D.R., CASTRO, J.F.R., ISHIKAWA, T.T., BOTTA FILHO, W.J. Mg-based nanocomposites obtained trough reactive milling catalysed by FeF₃ additions. In: 12TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE AND NANOMATERIALS. **Book of Abstracts...** Paris - França. Julho, 2005.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Considerações iniciais	3
2.2 Ligas nanocristalinas armazenadoras de hidrogênio.....	6
2.3 Nanocompósitos armazenadores de hidrogênio.....	7
2.4 Metais de transição como catalisadores às reações com H ₂ em nanocompósitos à base de Mg.....	10
2.5 Proteção de superfície de ligas de Mg através de tratamento com flúor.....	13
2.6 Adições de sais inorgânicos à moagem de alta energia do Mg.....	14
2.7 Nanocompósitos à base de Mg para armazenagem de hidrogênio contendo fluoretos de metais de transição como catalisadores.....	16
2.8 Ligas e compósitos para armazenagem de hidrogênio processados por moagem reativa.....	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Reagentes utilizados	23
3.2 Processamento por moagem de alta energia sob atmosfera de hidrogênio ou argônio	23
3.3 Análises de difração de raios-X (DRX)	27
3.4 Cálculo de tamanhos médios de cristalito	28
3.5 Medidas do teor de hidrogênio absorvido durante a moagem	28
3.6 Medidas de área superficial específica pelo método de BET	29

3.7 Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	29
3.8 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura	30
3.9 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microanálise por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX)	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 Moagem reativa do magnésio comercialmente puro	31
4.2 Moagem reativa do magnésio com adições de fluoreto de magnésio nanocristalino	33
4.3 Moagem reativa do magnésio com adições de ferro nanocristalino ...	38
4.4 Moagem reativa do magnésio com adições simultâneas de fluoreto de magnésio e um metal de transição (ou seu hidreto) nanocristalinos ...	44
4.4.1 Moagem reativa do magnésio com adições simultâneas de fluoreto de magnésio e ferro nanocristalinos	44
4.4.2 Moagem reativa do magnésio com adições simultâneas de fluoreto de magnésio e hidreto de nióbio ($\text{NbH}_{0,89}$) nanocristalinos	50
4.5 Moagem reativa do magnésio com adições de um fluoreto de metal de transição nanocristalino	54
4.5.1 Moagem reativa do magnésio com adições de fluoreto de ferro (FeF_3) nanocristalino	54
4.5.2 Moagem reativa do magnésio com adições de fluoreto de vanádio (VF_3) nanocristalino	65
4.6 Comparação dos efeitos dos diferentes aditivos nanocristalinos utilizados.....	67
4.6.1 Comparação dos efeitos na síntese do MgH_2 por moagem reativa sob hidrogênio.....	68
4.6.2 Comparação dos efeitos no comportamento de dessorção de hidrogênio dos nanocompósitos preparados	70
5 CONCLUSÕES	73
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	75
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
APÊNDICE A	83

APÊNDICE B	85
APÊNDICE C	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Reagentes utilizados para a preparação dos nanocompósitos à base de Mg.....	23
Tabela 3.2 Parâmetros de processamento (tempo de moagem, atmosfera e pressão do gás) utilizados na preparação de aditivos nanocristalinos para moagem reativa com o magnésio.....	26
Tabela 3.3 Composição das misturas à base de magnésio contendo aditivos nanocristalinos	27
Tabela 4.1 Teores de hidrogênio absorvidos durante a moagem em relação às capacidades máximas teóricas das misturas de Mg e MgF ₂ nanocristalino.....	36
Tabela 4.2 Teores de hidrogênio absorvidos durante a moagem em relação às capacidades máximas teóricas das misturas de Mg e Fe nanocristalino.....	41
Tabela 4.3 Características estruturais e temperaturas de dessorção dos nanocompósitos à base de Mg contendo adições de FeF ₃ . Dados relativos ao Mg comercialmente puro moído sob hidrogênio estão incluídos para comparação.....	60
Tabela 4.4 Características estruturais de diferentes nanocompósitos à base de Mg preparados por moagem reativa.....	69
Tabela 4.5 Características de dessorção de H ₂ de diferentes nanocompósitos à base de Mg preparados por moagem reativa.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Absorção de hidrogênio pelo Mg ₂ Ni em função do tempo: (a) policristalino, (b) nanocristalino, (c) nanocristalino com catalisador (Pd). A temperatura é de 200°C e a pressão de 15 bar [15].....	8
Figura 2.2 Curvas cinéticas de (a) dessorção a 300°C e (b) absorção a 200°C dos nanocompósitos MgH ₂ -M (M = Ti, V, Mn, Fe, Ni) [28]	11
Figura 2.3 (a) Espectro de dessorção de hidrogênio obtido por análise térmica combinada à espectrometria de massa, obtido para o MgH ₂ moído com as adições de 1% em mol de nanopartículas dos metais de transição indicados. O resultado obtido com a utilização de micropartículas de Ni está incluído para comparação. (b) e (c): Mapeamento por raios-X (EDX) para o Mg e Ni, respectivamente, para o nanocompósito contendo MgH ₂ e 2% em mol de nanopartículas de Ni, moído por 15 min a 200 rpm [29].....	12
Figura 2.4 Modelos esquemáticos para as ligas fluoretadas: (a) LaNi _{4,7} Al _{0,3} [11] e (b) Mg ₂ Ni [33].....	13
Figura 2.5 Primeira absorção a 350°C e a 1,5 MPa de H ₂ . (a) Experimentos longos e (b) parte inicial das curvas de (a) 1: Mg com tamanho de partícula de 20 μm; 2: Mg-5MgF ₂ ; 3: Mg-5CrCl ₃ ; 4: Mg-5NaF; 5: Mg-5NaCl. Porcentagens em massa [37].....	15
Figura 2.6 Absorção a 310°C e a 1,6 MPa de H ₂ . 1, 3: Mg-1Ni; 2,4: Mg-1Ni-5NaF; 1,2: primeiro ciclo; 3,4: segundo ciclo. Porcentagens em massa [37].....	15
Figura 2.7 (a) Área superficial específica do Mg e das misturas Mg-x% mol KCl (x=1, 3 e 10) de acordo com o tempo de moagem. Imagens de MEV (microscopia eletrônica de varredura) dos pós moídos por 30 min: (b) Mg e (c) Mg-10% mol KCl [39]	16
Figura 2.8 Curvas cinéticas de (a) absorção e (b) dessorção de pós nanocristalinos de MgH ₂ contendo Nb ₂ O ₅ e FeF ₃ , à temperatura constante de 300°C [25].....	17

Figura 2.9 Imagens de MEV das amostras moídas sob 0,5 MPa de H ₂ por 29 h: (a) Mg-3Ni e (b) Mg-3Ni-1CrCl ₃ (porcentagens em massa) [46].....	21
Figura 2.10 Curvas de absorção de hidrogênio para as misturas moídas: (a) Mg-3Ni e (b) Mg-3Ni-1CrCl ₃ , a (1) 200°C, (2) 160°C e (3) 100°C [46]...	21
Figura 3.1 Representação esquemática da cuba de moagem para moagens sob atmosfera controlada.....	24
Figura 3.2 O moinho centrífugo FRISTCH P6 utilizado neste trabalho.....	25
Figura 3.3 Detalhe do sistema de evacuação e injeção de hidrogênio ou argônio na cuba de moagem.....	25
Figura 4.1 Padrão de DRX do Mg comercialmente puro moído sob hidrogênio.....	31
Figura 4.2 Curva de DSC do Mg comercialmente puro moído sob atmosfera de hidrogênio.....	32
Figura 4.3 Padrão de DRX do composto MgF ₂ moído sob argônio.....	34
Figura 4.4 Padrões de DRX das misturas de Mg com as adições indicadas de MgF ₂ nanocristalino (porcentagem molar) moídas sob hidrogênio.....	35
Figura 4.5 Curva de DSC da mistura de Mg contendo 5% em mol de MgF ₂ nanocristalino moída sob atmosfera de hidrogênio.....	37
Figura 4.6 Padrão de DRX do Fe após moagem sob hidrogênio.....	39
Figura 4.7 Gráfico de Hall-Williamson para o Fe nanocristalino, com a deformação interna e o tamanho de cristalito médio calculados indicados.	39
Figura 4.8 Padrões de DRX das misturas de Mg com as adições indicadas de Fe nanocristalino (porcentagem molar) moídas sob hidrogênio.....	40
Figura 4.9 Curva de DSC da mistura Mg contendo 5% em mol de Fe nanocristalino moída sob hidrogênio.....	
Figura 4.10 Padrões de DRX das misturas de Mg com as adições simultâneas indicadas de MgF ₂ e Fe nanocristalinos (porcentagem molar) moídas sob hidrogênio.....	43

Figura 4.11: Curva de DSC para a mistura moída contendo 2,5% em mol de MgF_2 e 5% em mol de Fe nanocristalinos.....	46
Figura 4.12 Imagem de MEV do nanocompósito contendo 2,5% de MgF_2 e 5% de Fe.....	47
Figura 4.13 Imagem de MET (campo claro) do nanocompósito contendo 2,5% de MgF_2 e 5% de Fe, com o padrão de difração de área selecionada (SAEDP) correspondente.....	48
Figura 4.14 (a) Imagem de campo claro e mapeamento por raios-X (EDX) do nanocompósito contendo 2,5% de MgF_2 e 5% de Fe, realizado no microscópio eletrônico de transmissão, dos elementos: (b) magnésio; (c) flúor; (d) ferro.....	49
Figura 4.15 Padrões de DRX do Nb antes e após a moagem reativa, mostrando os picos principais das fases presentes. O pico de Nb refere-se aos planos (110), e o pico de $NbH_{0,89}$, aos planos (200).....	50
Figura 4.16 Padrões de DRX do Mg moído sob hidrogênio com as adições indicadas de MgF_2 e $NbH_{0,89}$ nanocristalinos.....	51
Figura 4.17 Curva de DSC do Mg moído sob hidrogênio com adições de 3% de MgF_2 e 5% de $NbH_{0,89}$ nanocristalinos.....	52
Figura 4.18 Padrões de DRX mostrando a evolução das fases formadas durante a moagem de Mg sob hidrogênio com as adições indicadas de FeF_3	56
Figura 4.19 Padrões de DRX mostrando a evolução das fases formadas durante a moagem de Mg sob hidrogênio com as adições indicadas de FeF_3 . Detalhe do intervalo de 2θ que contém o pico principal de Fe e alguns picos devido às fases β - MgH_2 e MgF_2	57
Figura 4.20 Padrões de DRX mostrando a evolução das fases formadas durante a moagem de Mg sob hidrogênio com as adições indicadas de FeF_3 . Detalhes do intervalo de 2θ que contém os picos principais das fases FeF_3 , β - MgH_2 e MgF_2	58
Figura 4.21 Curvas de DSC dos nanocompósitos à base de Mg com as	59

adições indicadas de FeF_3 nanocristalino.....	
Figura 4.22 Micrografia eletrônica de transmissão (campo escuro) da mistura moída de Mg + 2,5% de FeF_3 , e padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAEDP) correspondente.....	61
Figura 4.23 Padrão de DRX da mistura moída de Mg contendo 7,5% de FeF_3 após dessorção de H_2	62
Figura 4.24 Imagem de MEV do nanocompósito preparado utilizando 5% de FeF_3	63
Figura 4.25 Imagem de MET (campo claro) do nanocompósito que continha inicialmente 5% de FeF_3 . Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAEDP) correspondente.....	63
Figura 4.26 (a) Imagem de campo claro e mapeamento por raios-X (EDX) do nanocompósito que continha inicialmente 5% de FeF_3 , realizado no microscópio eletrônico de transmissão, dos elementos: (b) magnésio; c) flúor; (d) ferro. Estão indicadas duas áreas selecionadas para comparação nos mapas (c) e (d).....	64
Figura 4.27 Padrões de DRX mostrando a evolução das fases formadas durante a moagem reativa de Mg com as adições indicadas de VF_3	66
Figura 4.28 Curvas de DSC para diversos nanocompósitos preparados com as adições indicadas em porcentagens molares.....	70
Figura A.1 (a) Estrutura tetragonal do MgH_2 . Existem 2 átomos de Mg nas posições (0,0,0) e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e 4 átomos de H em $\pm (x,x,0)$ $(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2})$ com $x = 0,30$. (b) Diagrama PCT para o sistema H-Mg para a faixa de pressão de 0 a 3 MPa [53].....	83

1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho, buscou-se o entendimento dos efeitos de diferentes aditivos nanocristalinos à moagem reativa do Mg sob hidrogênio. Foram estudados os efeitos dessas adições na síntese de MgH_2 durante o processamento e no comportamento de dessorção dos nanocompósitos preparados. Os aditivos utilizados foram: MgF_2 , Fe, $\text{NbH}_{0,89}$, FeF_3 e VF_3 .

Inicialmente, o Mg comercialmente puro foi processado por moagem reativa sob H_2 para que se avaliassem os efeitos dos parâmetros de processamento adotados na síntese do hidreto MgH_2 e na faixa de temperaturas de dessorção da mistura moída. A seguir, foram moídas misturas Mg- MgF_2 e Mg-Fe sob hidrogênio para verificar a atividade catalítica destes aditivos na síntese do MgH_2 neste tipo de processamento e no abaixamento da faixa de temperatura de dessorção dos nanocompósitos.

Nanocompósitos mais complexos, contendo adições simultâneas de MgF_2 e Fe (ou $\text{NbH}_{0,89}$), foram preparados na tentativa de combinar os efeitos destes aditivos na moagem reativa do Mg, e preparar misturas com propriedades de armazenagem mais interessantes.

Finalmente, foram investigados os efeitos de adições de fluoretos de metais de transição na moagem reativa do magnésio. Melhoramentos na absorção/dessorção de hidrogênio já foram observados na moagem de alta energia de pós de MgH_2 contendo estes aditivos, e atribuídos a uma reação de transferência de flúor que ocorre durante o processamento, gerando nanopartículas de Fe e de MgF_2 nas misturas [18].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Considerações iniciais

O interesse pela pesquisa e desenvolvimento de tecnologias baseadas no hidrogênio tem crescido, principalmente devido às preocupações com a poluição da atmosfera urbana, com as formas seguras de transporte e armazenagem de energia e com as mudanças climáticas. Estas tecnologias desempenham papel fundamental na transição para um sistema energético de geração distributiva e constituem uma resposta promissora às necessidades atuais de energia limpa e renovável. Assim, o hidrogênio aparece como um elemento-chave no desenvolvimento de estratégias eficientes contra os riscos ambientais enfrentados hoje em dia [1].

Os sistemas energéticos baseados no H_2 encontram inúmeras barreiras tecnológicas e econômicas que precisam ser superadas para que o hidrogênio torne-se competitivo enquanto um vetor de energia. Devem ser alcançados avanços na sua produção, armazenagem, transporte e utilização, assim como na integração desses componentes para a constituição de sistemas energéticos completos.

O desenvolvimento de materiais não-convencionais para a armazenagem do hidrogênio apresenta-se como uma questão importante de pesquisa aplicada. Os principais requisitos para os meios de armazenagem são a segurança e a eficiência, em termos volumétricos e gravimétricos.

Nos últimos anos, as chamadas ligas armazenadoras de hidrogênio ganharam atenção como alternativas interessantes para a armazenagem gasosa ou líquida. Estas ligas armazenam o hidrogênio sob a forma de hidretos metálicos, sendo esta uma maneira muito mais segura do que a armazenagem no estado líquido ou gasoso, e que proporciona uma alta eficiência volumétrica de armazenagem. Esta segurança se deve à estabilidade e facilidade de manuseio que os hidretos metálicos apresentam à temperatura ambiente. As ligas e compósitos que têm se destacado nas pesquisas sobre armazenagem de hidrogênio pertencem aos sistemas à base de Mg, de soluções sólidas

CCC, como o sistema Ti-Cr-V, de composto intermetálicos AB_5 , principalmente à base de $LaNi_5$, das fases de Laves AB_2 , como por exemplo o sistema $Zr(Ni,V)_2$, e os hidretos complexos, como os alanatos de lítio ou de sódio. Tais sistemas têm demonstrado um grande potencial para aplicações de interesse tecnológico. Dentre as aplicações, podem ser destacadas as utilizações em sensores de gases, em fixadores (*getters*) de hidrogênio, em eletrodos de baterias recarregáveis níquel-hidreto metálico (Ni-MH), na armazenagem e transporte de energia térmica, na armazenagem e transporte de hidrogênio em tanques maciços, além de usos nos processos de catálise heterogênea, de purificação do hidrogênio ou ainda de separação de seus isótopos [2;3].

O MgH_2 tem como principais atrativos a alta densidade volumétrica de energia que contém, de aproximadamente 1,6 kWh/l, enquanto um cilindro de hidrogênio tem em torno de 0,5 kWh/l, e o custo relativamente baixo do Mg, devido em parte à abundância deste elemento¹. Entretanto, o uso tecnológico do MgH_2 tem sido inviabilizado pela necessidade de altas temperaturas de absorção/dessorção e pela cinética lenta com que esses processos ocorrem. A hidrogenação do magnésio cristalino não ocorre em temperatura inferior a 300°C, e são necessárias temperaturas acima de 400°C para dessorção [3]. Além disso, as ligas armazenadoras de hidrogênio à base de Mg são geralmente muito reativas, formando facilmente camadas de óxidos ou hidróxidos em sua superfície, o que dificulta a absorção/dessorção do hidrogênio. Por essa razão é comum a necessidade de procedimentos de ativação de superfície, os quais costumam ser demorados e complexos [4; 5].

Materiais não-convencionais têm sido desenvolvidos para contornar os problemas de capacidade de armazenagem e de cinética de absorção/dessorção de hidrogênio, tais como ligas metálicas nanocristalinas e nanocompósitos. A pesquisa de ligas metálicas nanocristalinas para armazenagem de hidrogênio baseia-se no fato destas apresentarem maior área superficial e maior densidade de contornos de grão. Essas características estruturais favorecem a absorção/dessorção e difusão do hidrogênio [6;7]. Por outro lado, o estudo de compósitos para armazenagem de hidrogênio está

¹ O apêndice A apresenta um exame das fases de equilíbrio do sistema H-Mg.

baseado na sinergia entre os seus componentes, ou seja, o compósito deve possuir melhores propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio que a simples mistura de seus componentes individuais. Estes compósitos, em geral, são formados por dois componentes: um majoritário, com alta capacidade de absorção de hidrogênio, e um minoritário, com alta atividade superficial [4]. Em alguns casos, o componente minoritário também é um material com alta capacidade de absorção de hidrogênio [8]. Esta combinação de alta fração volumétrica de contornos com a ação de catalisadores de superfície faz que os nanocompósitos tenham propriedades atrativas para armazenagem de hidrogênio.

Os principais avanços recentes na tecnologia de hidretos à base de magnésio consistem na introdução de uma pequena fração volumétrica de nanopartículas de metais de transição [9] ou de seus óxidos como catalisadores [10]. A dessorção do H_2 por esses materiais ocorre com cinética bastante rápida, de 5 a 15 minutos à $300^\circ C$. Entretanto, esta temperatura continua ainda muito alta para a maioria das aplicações.

Pesquisadores da Universidade de Kogakuin, no Japão, desenvolveram um tratamento de fluoretação para melhorar as propriedades de superfície de ligas para armazenagem de hidrogênio [11]. A reação entre íons de fluoreto em solução aquosa e os átomos de metal produz uma superfície altamente reativa e com proteção de flúor, a qual inibe a corrosão e melhora a cinética de absorção e dessorção do H_2 pelo metal. Em hidretos tratados com F^- , uma fina camada de composto à base de fluoreto aumenta as características de ativação e evita a piroforicidade.

Em pedido de patente depositado no Brasil, Botta et al. [12] propuseram como inovação a introdução simultânea de nanopartículas de metal de transição e fluoreto em MgH_2 ultrafino. Tal procedimento consiste na adição de uma pequena porcentagem volumétrica de fluoreto de metal de transição ao MgH_2 , já na faixa de sub-mícron, durante a moagem de alta energia ou, alternativamente, a adição de fluoretos de metais de transição moídos na faixa sub-micrométrica ao pó de Mg, seguindo-se então de moagem de alta energia e carregamento com hidrogênio. O objetivo do procedimento é gerar

nanopartículas de metais de transição através de uma reação de transferência do flúor do fluoreto para o Mg. Uma dispersão fina de nanopartículas de metais de transição, assim como do composto protetor MgF_2 forma-se na superfície das partículas de Mg ou MgH_2 . As propriedades cinéticas de absorção e dessorção de H_2 dos nanocompósitos contendo fluoretos são superiores às obtidas para os materiais com metais de transição ou seus óxidos como catalisadores.

Uma rota de processamento interessante para a preparação de ligas ou compósitos nanocristalinos para a armazenagem de hidrogênio, que tem sido recentemente investigada, é a moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio [13-17]. Trata-se de uma moagem de alta energia dos elementos ou compostos que irão constituir a liga ou compósito realizada sob pressão de H_2 . A reação *in-situ* com o hidrogênio durante a moagem promove a fragilização das ligas ou compósitos, contribuindo para a redução do tamanho de partícula e aumentando a área superficial. Além disso, os hidretos metálicos são formados durante a moagem e em um estado ativado.

2.2 Ligas nanocristalinas armazenadoras de hidrogênio

As ligas e os compósitos nanocristalinos, graças à sua alta densidade de interfaces - cerca de 50% numa amostra de tamanho médio de grão de 3 nm [20] - possuem cinética superior de reação com o hidrogênio que a dos seus correspondentes cristalinos.

As ligas nanocristalinas são policristais monofásicos ou multifásicos, com tamanho de grão da ordem de nanômetros (até 100 nm). Estas ligas são constituídas por dois componentes estruturais principais: muitos cristalitos com ordem de longo alcance e diferentes orientações cristalográficas, constituindo o componente cristalino, e uma rede de regiões intercristalinas, os contornos de cristalitos, chamada de componente interfacial. Este componente interfacial tem uma densidade média de 10 a 30% menor do que a densidade do cristal, e tem

espaçamentos interatômicos variáveis, de maneira que ordenamentos de curto ou longo alcance não são identificados [20].

Ligas ou compostos convencionais como AB_5 , AB_2 , AB e à base de Mg têm sido processadas por moagem de alta energia, em um processo conhecido como elaboração mecânica de ligas, com o intuito de obtenção de estruturas nanocristalinas. Estes materiais nanocristalinos mostraram maior capacidade de absorção de hidrogênio e com cinética rápida em comparação com seus correspondentes cristalinos [21-25]. Estas melhorias são devido à cooperação entre os nanogrãos e a região interfacial, o que facilita a absorção e a dessorção de hidrogênio a baixas temperaturas [26].

2.3 Nanocompósitos armazenadores de hidrogênio

A idéia básica para a preparação de compósitos para armazenagem de hidrogênio é obter um material conjugado com melhores propriedades de absorção/dessorção de H_2 que os seus componentes individuais, devido à interação sinérgica entre os mesmos. Se o compósito é nanoestruturado, esta sinergia, combinada com a existência de elevada fração de contornos, que são caminhos efetivos para a difusão de átomos de H, produz um material de propriedades ainda mais elevadas para a armazenagem de hidrogênio.

A figura 2.1 mostra curvas de absorção de H_2 , à temperatura de 200°C e à pressão de 15 bar, de uma liga Mg_2Ni com estrutura: (a) policristalina, (b) nanocristalina e (c) nanocristalina com adição de um catalisador [27]. Observa-se que a absorção de H_2 a esta temperatura é muito superior na liga nanocristalina que em sua correspondente policristalina. Além disso, pode-se observar o efeito benéfico do catalisador de superfície (neste caso, Pd) na absorção de hidrogênio pela liga nanocristalina.

Zaluski et al. [22] obtiveram ótimos resultados de absorção/dessorção de hidrogênio ao elaborar compósitos adicionando paládio, em concentrações inferiores a 1% em peso, como catalisador às ligas nanocristalinas Mg_2Ni , $FeTi$ e $LaNi_5$. Os componentes majoritários foram processados por elaboração

mecânica de ligas, com a introdução de Pd nos estágios finais de moagem. Em todos os compósitos, observou-se uma aceleração da cinética de absorção de hidrogênio.

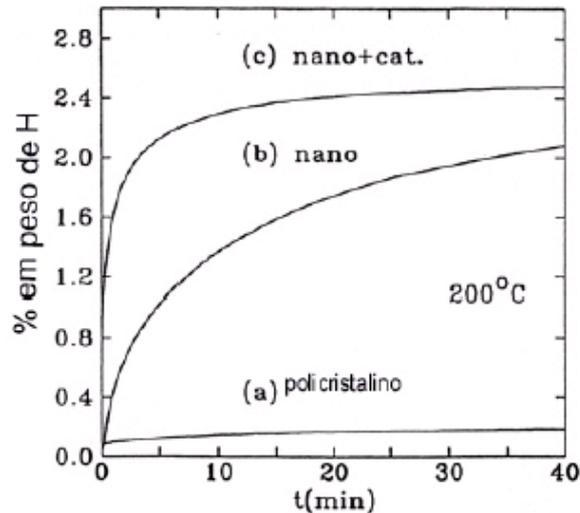


Figura 2.1 Absorção de hidrogênio pelo Mg₂Ni em função do tempo: (a) policristalino, (b) nanocristalino, (c) nanocristalino com catalisador (Pd). A temperatura é de 200 °C e a pressão de 15 bar [22].

No caso do Mg₂NiH_x, a liga nanocristalina com Pd absorveu hidrogênio mesmo à temperatura ambiente e a 12 atm, sem necessidade de utilização de processos de ativação ($x = 2,2$ em 60 min). Nas mesmas condições, a liga Mg₂Ni nanocristalina sem Pd absorveu $x = 1,6$ em 60 min. Em todos os compósitos, as características morfológicas são semelhantes: o Pd se distribui na forma de pequenas partículas aderidas à superfície das partículas maiores do componente majoritário (Mg₂Ni, FeTi ou LaNi₅), não havendo indícios de reação entre o Pd e as ligas. Os autores acreditam que a catálise da absorção de hidrogênio pelo Pd se deve ao mecanismo de *spillover*. Resultados semelhantes de melhoria da cinética de absorção/dessorção do hidrogênio foram encontrados processando-se compósitos contendo Mg nanocristalino como elemento majoritário e Pd ou Fe como catalisadores [20].

Zaluska et al. [8] estudaram o efeito da moagem de alta energia nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio nos hidretos MgH₂ e Mg₂NiH₄. Esses autores observaram que houve uma significativa diminuição na

temperatura de dessorção de hidrogênio desses hidretos, e que essa diminuição depende dos parâmetros de moagem utilizados (razão entre massa dos hidretos e massa das bolas e tempo de moagem). Essas mudanças ocorreram devido à inserção de defeitos nos hidretos durante a moagem e à alta atividade superficial dos hidretos moídos. As isotermas pressão-composição evidenciaram que não houve modificações nas propriedades termodinâmicas dos hidretos após a moagem. A dessorção de hidrogênio do compósito (65% em peso de MgH_2 e 35% em peso de Mg_2NiH_4) ocorreu entre 220-240°C, ou seja, na faixa de temperatura do Mg_2NiH_4 . A quantidade de hidrogênio dessorvida pela mistura foi maior que 5% em peso, comprovando que o hidreto MgH_2 participou dessa reação. Os autores atribuem este comportamento ao efeito sinérgico da mistura íntima entre as fases MgH_2 e Mg_2NiH_4 e pela dessorção do hidreto Mg_2NiH_4 que ocorre a uma temperatura mais baixa. Isso, segundo os autores, causa o surgimento de tensões na fase MgH_2 . Essas propriedades foram reproduzíveis e se mantiveram durante os ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio realizados (20 ciclos).

2.4 Metais de transição como catalisadores às reações com H_2 em nanocompósitos à base de Mg

Liang et al. [28] processaram misturas MgH_2 -M (M=Ti, V, Mn, Fe, Ni) por moagem de alta energia e observaram um forte efeito catalítico devido às adições desses metais de transição nas reações de absorção e dessorção de H_2 pelo Mg. A dessorção foi mais rápida para a mistura MgH_2 -V, seguida por MgH_2 -Ti, MgH_2 -Fe, MgH_2 -Ni e MgH_2 -Mn. O nanocompósito contendo Ti apresentou a cinética mais rápida de absorção, seguido por MgH_2 -V, MgH_2 -Fe, MgH_2 -Mn e MgH_2 -Ni. Todos os nanocompósitos contendo adições de metais de transição apresentaram melhor cinética de reação com hidrogênio do que o MgH_2 moído sem aditivos. A figura 2.2 apresenta as curvas de dessorção e absorção para as misturas MgH_2 -M moídas.

Segundo os autores, os metais de transição são bons catalisadores para a adsorção química do H_2 . Eles adsorvem o hidrogênio e o transferem à matriz de Mg. A interface entre o magnésio e o catalisador funciona como um ponto de nucleação para a fase hidreto, dessa forma a adição dos metais de transição reduz a barreira para a nucleação. De fato, não se pode observar a existência de um período de nucleação nas curvas de absorção. No caso da dessorção de H_2 por misturas MgH_2 -M, a etapa limitante deixa de ser a ocorrência dos fenômenos de nucleação e crescimento, observada para o MgH_2 puro, e passa a ser a ocorrência da difusão de hidrogênio através das interfaces entre as fases presentes.

O efeito catalítico de nanopartículas de metais de transição na dessorção de H_2 por nanocompósitos à base de Mg foi examinado por Hanada et al. [29]. As misturas moídas de MgH_2 com pequenos teores de nanopartículas de Fe, Co, Ni e Cu apresentaram cinética de dessorção superior à do MgH_2 comercialmente puro moído, como mostra a figura 2.3 (a). Os melhores resultados foram obtidos utilizando o Ni como catalisador. O mapeamento por raios-X (EDX, espectroscopia de dispersão de energia de raios-X) apresentado na figura 2.2 (b) e (c) mostra uma distribuição homogênea das nanopartículas de Ni na superfície de MgH_2 , mesmo utilizando um tempo curto e uma velocidade baixa de moagem. Esta estrutura favorece uma cinética rápida das reações de absorção e dessorção de H_2 .

Os autores propuseram a utilização de um modelo de primeira ordem modificado para o entendimento da cinética de dessorção para o MgH_2 moído com ou sem as adições das nanopartículas de Ni. Neste modelo modificado, a ativação de superfície é considerada.

Huot et al. [30, 31] constataram uma rápida cinética de dessorção dos nanocompósitos $MgH_2 + 5\% \text{ at.V}$ e $MgH_2 + 5\% \text{ at.Nb}$. O poder catalítico do V foi evidenciado na análise nas curvas de absorção de H_2 pelo nanocompósito $MgH_2 + 5\% \text{ at. V}$, pois foram necessários poucos minutos (tanto na absorção quanto na dessorção de H_2) a uma temperatura de 300°C para obter a capacidade máxima de armazenagem de hidrogênio de 6% em massa. O nanocompósito $MgH_2 + 5\% \text{ at. Nb}$ exibiu o mesmo comportamento, mas com

uma capacidade de absorção um pouco menor, em torno de 5% em massa de H. Por meio de uma seqüência de padrões de difração de raios-X (obtidos através da radiação synchrotron durante o aquecimento *in-situ* do compósito sob vácuo) verificou-se a presença de uma fase metaestável de baixa temperatura identificada como $\epsilon\text{-NbH}_x$. Segundo o autor, essa fase metaestável auxilia na decomposição da matriz de MgH_2 .

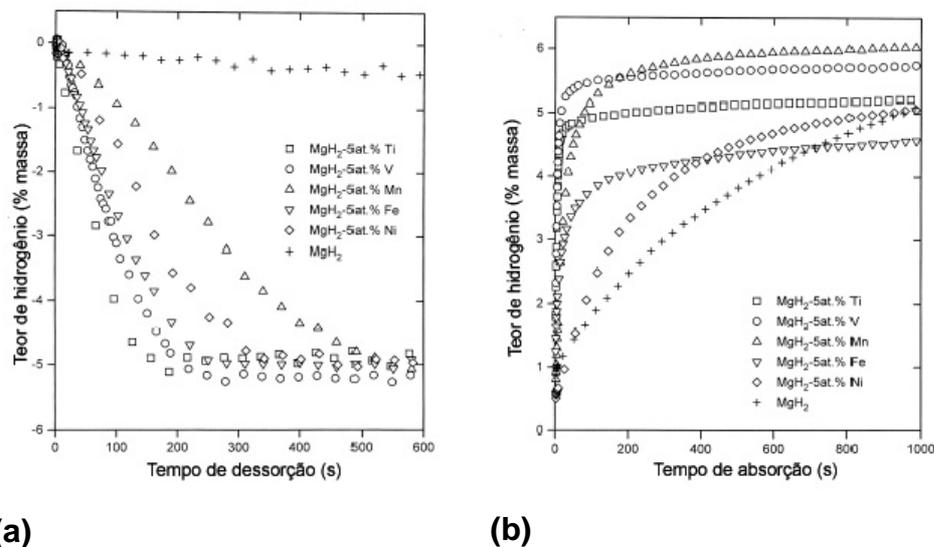


Figura 2.2 Curvas cinéticas de (a) dessorção a 300°C e (b) absorção a 200°C dos nanocompósitos $\text{MgH}_2\text{-M}$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$) [28].

Melhorias cinéticas também foram obtidas através da preparação de nanocompósitos à base de Mg contendo óxidos de metais de transição de valências múltiplas como catalisadores [32], como o Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , V_2O_5 e Nb_2O_5 . Esses óxidos provavelmente são reduzidos pelo Mg durante o processamento, formando partículas de metais transição ou de seu hidretos, de forma que o efeito catalítico pode ser o mesmo que o obtido na introdução direta de partículas de metais de transição.

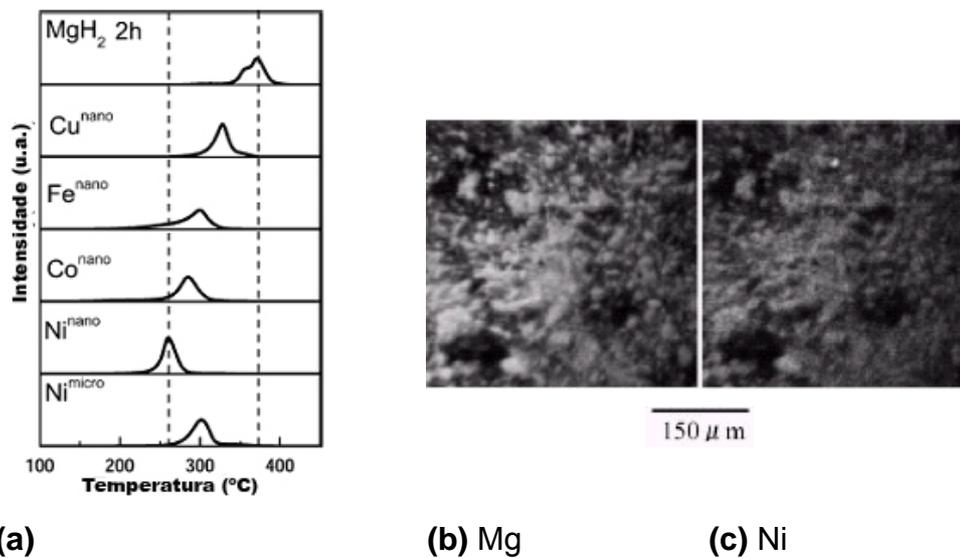


Figura 2.3 (a) Espectro de dessorção de hidrogênio obtido por análise térmica combinada à espectrometria de massa, obtido para o MgH₂ moído com as adições de 1% em mol de nanopartículas dos metais de transição indicados. O resultado obtido com a utilização de micropartículas de Ni está incluído para comparação. (b) e (c): Mapeamento por raios-X (EDX) para o Mg e Ni, respectivamente, para o nanocompósito contendo MgH₂ e 2% em mol de nanopartículas de Ni, moído por 15 min a 200 rpm [29].

2.5 Proteção de superfície de ligas de Mg através de tratamento com flúor

Desde o início dos anos 90, Suda et al. [11] desenvolvem e aprimoram técnicas de processamento envolvendo reações entre os íons F⁻ com ligas para armazenagem de hidrogênio, através da utilização de uma solução aquosa ácida. Neste tratamento, as camadas de óxidos ou hidróxidos que se formam na superfície das partículas das ligas são reduzidas e ocorre a formação de uma camada fluoretada na superfície, que protege da ação de contaminantes como água, ar e monóxido/dióxido de carbono, e apresenta excelente estabilidade frente aos ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio. A figura 2.4 mostra esquemas da estrutura da superfície de duas ligas tratadas com flúor, LaNi_{4,7}Al_{0,3} e Mg₂Ni.

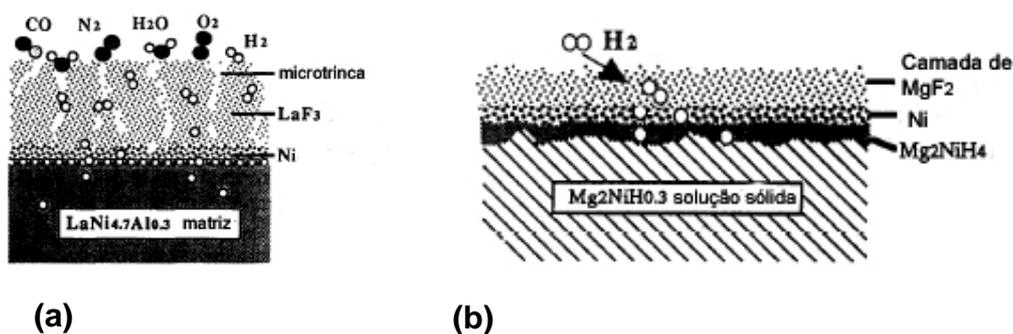


Figura 2.4 Modelos esquemáticos para as ligas fluoretadas: (a) $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ [11] e (b) Mg_2Ni [33].

No caso destas ligas, a camada fluoretada protege uma sub-camada rica em Ni metálico. Esta estrutura resulta em um aumento significativo da área superficial e na formação de uma sub-camada com atividade catalítica, e pode explicar a ativação fácil das ligas tratadas e sua capacidade de absorção parcial a temperaturas e pressões moderadas [34, 35].

A liga Mg_2Ni tratada com flúor exibe uma afinidade extremamente alta com hidrogênio, ao contrário da liga não tratada [36]. A liga fluoretada pode ser ativada e hidrogenada a 40°C sem nenhum tempo de incubação, e a capacidade de armazenagem não diminui com a repetição dos ciclos de absorção e dessorção. Em comparação, a liga sem a proteção de flúor não reage com hidrogênio sob as mesmas condições. Entretanto, o efeito benéfico do tratamento com flúor não se estende ao interior das partículas, ficando restrito à superfície. A quantidade máxima de hidrogênio absorvida não excede 30% da esperada para o Mg_2NiH_4 , que é de 3,6% em massa.

2.6 Adições de sais inorgânicos à moagem de alta energia do Mg

Ivanov et al. [37,38] estudaram a adição de sais inorgânicos (NaCl , NaF , CrCl_3 e MgF_2) à moagem de alta energia do Mg, e concluíram que estas adições promovem o aumento da área superficial do metal, e ao mesmo tempo, dependendo do sal adicionado, promovem modificações de superfície que

melhoram as características de armazenagem de hidrogênio do material obtido. Os autores verificaram a ausência de um período de incubação e uma taxa de reação melhorada ainda na primeira hidrogenação de cada material. Cada sal utilizado alterou o formato das curvas cinéticas da primeira hidrogenação de uma forma diferente, como mostra a figura 2.5. Entretanto, as adições de MgF_2 foram menos efetivas nas melhorias das propriedades cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio do que as dos outros sais utilizados. Os autores não atribuíram ao MgF_2 propriedades catalíticas, ao contrário do que fizeram para os outros sais estudados.

Os autores mostraram também que adições combinadas de um sal inorgânico e de um metal de transição podem melhorar ainda mais as características de armazenagem de hidrogênio do material obtido, como mostra a figura 2.6. A taxa inicial de reação da mistura moída Mg-1Ni-5NaF é a mesma da mistura Mg-1Ni, mas a primeira alcança uma capacidade muito maior. Nos ciclos subseqüentes, tanto a taxa de reação quanto a capacidade de armazenagem é superior no caso da mistura contendo NaF.

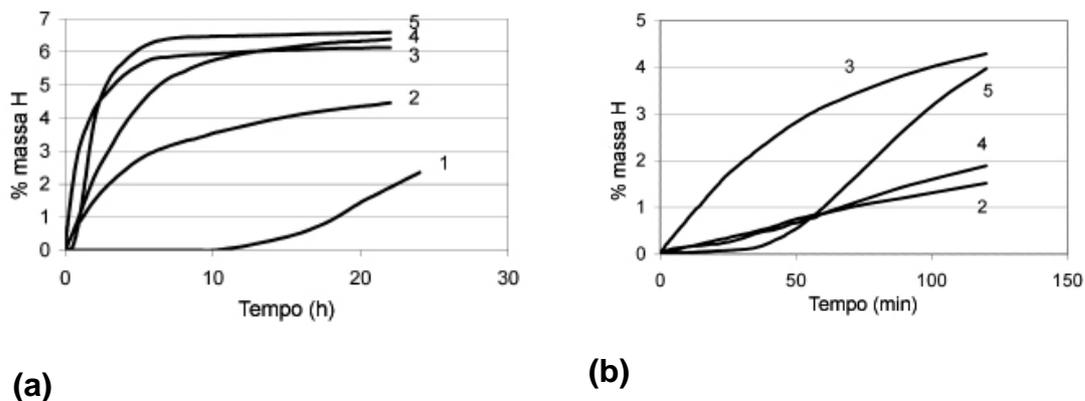


Figura 2.5 Primeira absorção a 350°C e a 1,5 MPa de H₂. (a) Experimentos longos e (b) parte inicial das curvas de (a). 1: Mg com tamanho de partícula de 20 μm ; 2: Mg-5MgF₂; 3: Mg-5CrCl₃; 4: Mg-5NaF; 5: Mg-5NaCl. Porcentagens em massa [37].

Grosjean e Roué [39] analisaram a influência de pequenas adições de sais inorgânicos à moagem de alta energia do magnésio. Os autores observaram que os sais agem impedindo o contato direto entre as partículas de

Mg, diminuindo a ocorrência de soldagem a frio, assim promovendo a fratura e cominuição do material.

Entretanto, se o tempo de moagem é prolongado e a quantidade de sal adicionado é pequena, a matriz de Mg pode envolver as partículas de sal, diminuindo sua concentração na superfície. Então, o contato direto entre as partículas de Mg pode predominar, favorecendo a ocorrência de soldagem a frio e a coalescência das partículas, como no caso da moagem do Mg puro. A figura 2.7 mostra a variação da área superficial das misturas de Mg e um sal inorgânico de acordo com o teor de aditivo e tempo de moagem.

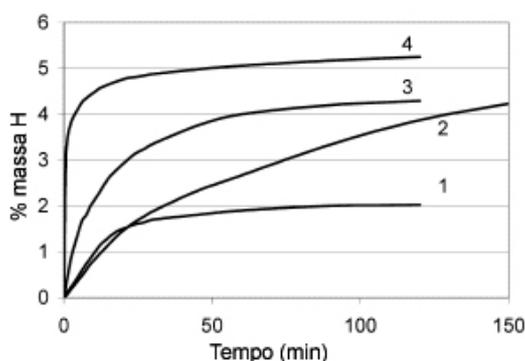
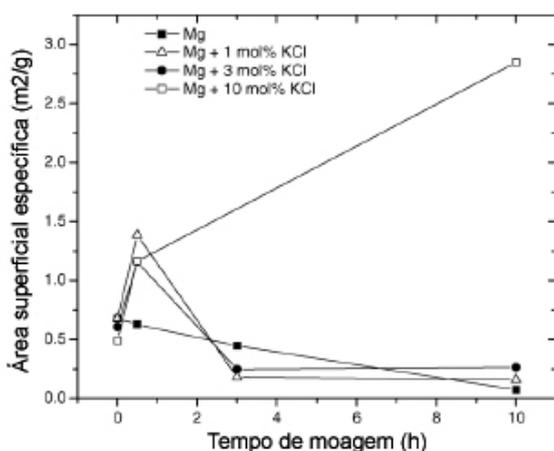
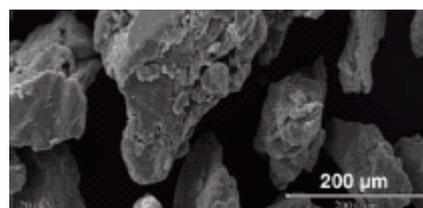


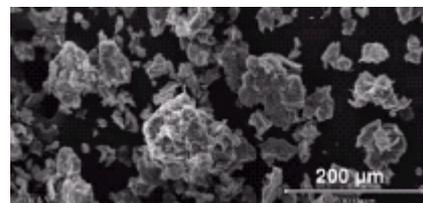
Figura 2.6 Absorção a 310°C e a 1,6 MPa de H₂. 1, 3: Mg-1Ni; 2,4: Mg-1Ni-5NaF; 1,2: primeiro ciclo; 3,4: segundo ciclo. Porcentagens em massa [37].



(a)



(b)



(c)

Figura 2.7 (a) Área superficial específica do Mg e das misturas Mg-x% mol KCl (x=1, 3 e 10) de acordo com o tempo de moagem. Imagens de MEV (microscopia eletrônica de varredura) dos pós moídos por 30 min: (b) Mg e (c) Mg-10% mol KCl [39].

2.7 Nanocompósitos à base de Mg para armazenagem de hidrogênio contendo fluoretos de metais de transição como catalisadores

Em pesquisas recentes, Yavari et al. [18, 19] mostraram que a moagem de alta energia de MgH_2 com uma pequena porcentagem de FeF_3 leva a uma reação de transferência de flúor do Fe ao Mg. Nesta reação, forma-se o composto MgF_2 protetor de superfície entre os grãos do hidreto de magnésio. Formam-se também nanopartículas de ferro sobre o pó nanoestruturado de MgH_2 . Esta transferência de flúor pode ser completada durante a moagem ou no primeiro ciclo de aquecimento. Os nanocompósitos preparados nestas condições apresentam uma cinética rápida de absorção/dessorção de hidrogênio à temperatura de 300°C , como mostra a figura 2.8. Além disso, a adição de FeF_3 leva a um abaixamento de pelo menos 50°C na faixa de temperatura de dessorção de hidrogênio em pós à base de MgH_2 , comparativamente aos outros catalisadores mais estudados atualmente.

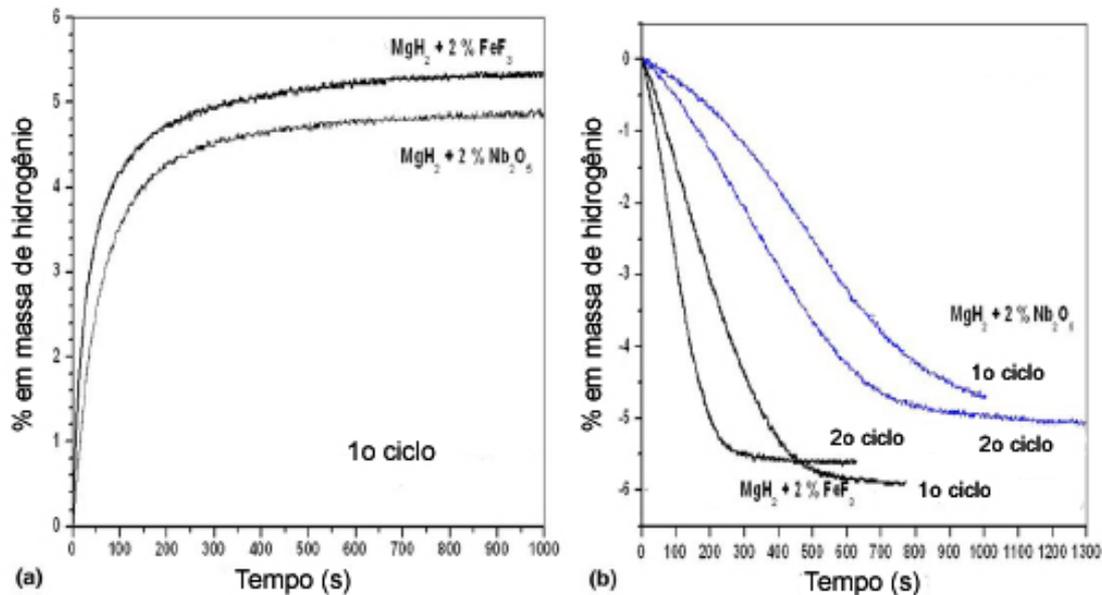


Figura 2.8 Curvas cinéticas de (a) absorção e (b) dessorção de pós nanocristalinos de MgH_2 contendo Nb_2O_5 e FeF_3 , à temperatura constante de 300°C [19].

Resultados similares foram obtidos para outros fluoretos de metais de transição, como o NiF_2 . Estes novos aditivos são promissores na preparação de nanocompósitos à base de Mg para armazenagem de H_2 .

Segundo os autores, o hidrogênio é atraído às interfaces Mg/Fe para reduzir a energia interfacial, idéia que tem suporte nos relatos de formação da fase metaestável Mg_2FeH_6 por *mechanical alloying* [40]. As nanointerfaces Fe/ MgH_2 podem funcionar como caminhos mais rápidos para a difusão ou curto-circuito difusionais. A combinação da atração termodinâmica do hidrogênio a essas interfaces e a cinética rápida de difusão ao longo dessas superfícies explica, pelo menos em parte, a aceleração da cinética de absorção e dessorção de H_2 nos nanocompósitos à base de Mg contendo Fe.

2.8 Ligas e compósitos para armazenagem de hidrogênio processados por moagem reativa

Diferentes tipos de processamento estão associados à utilização de uma moagem de alta energia (*high energy ball milling*): elaboração mecânica de ligas (*mechanical alloying*), moagem convencional (*mechanical milling* - cominuição ou amorfização, puramente mecânica), ou moagem reativa (*mecanochemistry* ou *reactive milling* - cominuição ou amorfização mecano-química). Esses processos são ativados mecanicamente, ao contrário de muitos processos convencionais que são termicamente ativados. Dependendo das variáveis de processamento, um ou mais dos processos citados acima podem ocorrer durante uma moagem de alta energia.

O processamento de pós por moagem de alta energia permite uma mistura a nível atômico, acompanhada por intenso trabalho mecânico dos materiais constituintes. Dessa forma, é possível produzir nanocompósitos ou ligas nanocristalinas a partir de misturas de pós elementares, compostos ou elementos reativos, ou ainda a partir de pós de ligas [41].

Uma rota de processamento investigada recentemente para a preparação de ligas e compósitos armazenadores de hidrogênio é a moagem

reativa sob atmosfera de hidrogênio. Este processo consiste numa moagem de alta energia dos elementos ou compostos puros que constituem a liga ou compósito, realizada sob atmosfera de hidrogênio [13-17]. Ocorre fragilização das ligas ou compósitos durante a moagem, devido à reação com hidrogênio, facilitando a diminuição do tamanho de partículas durante o processamento e, conseqüentemente, aumentando a área superficial. Os hidretos metálicos podem ser obtidos durante o processamento à temperatura ambiente e encontram-se em um estado ativado. Podem ser formados hidretos metaestáveis, como o Mg_2FeH_6 [42]. Aumenta também a quantidade de material recuperado após a moagem.

Os parâmetros controladores dos processos que podem estar associados a uma moagem de alta energia são essencialmente os mesmos. A maioria desses parâmetros está relacionada à eficiência da moagem, isto é, à quantidade de energia transferida pelo impacto das bolas para o material. Entre estes parâmetros, podem ser destacados [43]: tipo de moinho; velocidade ou frequência de moagem; quantidade, tamanho das bolas e distribuição desses tamanhos; tamanho, forma e dureza das partículas do material; massa de bolas em relação à de material (poder de moagem ou de micro-forjamento); volume preenchido do recipiente; temperatura; tempo de moagem e atmosfera no interior do recipiente. Além desses parâmetros, comuns aos demais processos promovidos por moagem de alta energia, a moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio também apresenta outros, que são característicos: a pressão e a quantidade disponível de hidrogênio durante a moagem.

Gennari et al. [44] produziram as fases β - MgH_2 (estável) e γ - MgH_2 (metaestável) por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio a partir de grânulos de Mg comercial. O material apresenta três tipos diferentes de comportamento de dessorção, de acordo com as fases formadas durante a moagem. Quando o β - MgH_2 é o único hidreto presente, apenas um pico endotérmico é observado na curva de DSC. Quando as fases β - MgH_2 e γ - MgH_2 estão presentes na mistura, dois picos endotérmicos que podem estar parcialmente sobrepostos são observados. O primeiro pico corresponde à

dessorção completa do γ -MgH₂, e dessorção de parte do β -MgH₂, enquanto o segundo pico corresponde à dessorção da fase β remanescente.

Castro et al. [13] investigaram a evolução estrutural do Mg, Nb e da mistura Mg+5% at. Nb durante a moagem reativa sob atmosfera de H₂, assim como o comportamento de dessorção dos nanocompósitos à base de Mg preparados. O Nb absorve rapidamente hidrogênio, formando o hidreto NbH_{0,89}. O Mg foi apenas parcialmente convertido a seus hidretos (β e γ), e a quantidade de Mg remanescente não variou com o aumento do tempo de moagem de 25 para 48 h. Por outro lado, a moagem reativa da mistura Mg-Nb levou a uma conversão quase total dos metais a seus hidretos. Apenas uma pequena fração de Mg permanecia na amostra após o processamento. As curvas de DSC indicaram um efeito catalítico do hidreto de Nb formado na dessorção de hidrogênio pelo Mg.

Um estudo de Bobet et al. [30] analisa a influência da adição de pequenos teores (10% em massa) dos metais de transição ferro, níquel e cobalto na síntese de MgH₂ por moagem reativa de Mg sob atmosfera de hidrogênio. Apenas para as misturas de Mg contendo Co foi observado um aumento da porcentagem em peso de MgH₂ formado durante o processamento, em comparação com o Mg puro moído sob H₂. Na verdade, as adições de Fe e de Ni diminuíram ou no máximo não aumentaram a fração transformada de Mg para MgH₂. Os autores sugeriram que o tamanho inicial das partículas dos metais de transição e sua área superficial poderiam fornecer mais informações sobre estes resultados. Entretanto, para todas as misturas moídas sob H₂, as partículas dos metais de transição estavam totalmente dispersas na matriz de magnésio, ao contrário da estrutura obtida para as mesmas misturas moídas sob Ar.

Zhenxing et al. [46] estudaram a influência da adição de 1% de CrCl₃ à moagem reativa sob hidrogênio da liga Mg-3%Ni (porcentagens em massa). Os autores demonstraram que a adição desse sal promove fortemente a conversão do Mg ao MgH₂ durante o processamento. O CrCl₃ atua reduzindo o tamanho médio de cristalito das fases Mg, MgH₂ e Ni presentes nas misturas (como calculado pela fórmula de Scherrer), e aumentando a área superficial

dos pós preparados, como mostram as imagens de MEV da figura 2.9. Pode-se observar que o tamanho médio dos aglomerados é muito menor no caso do nanocompósito contendo o cloreto.

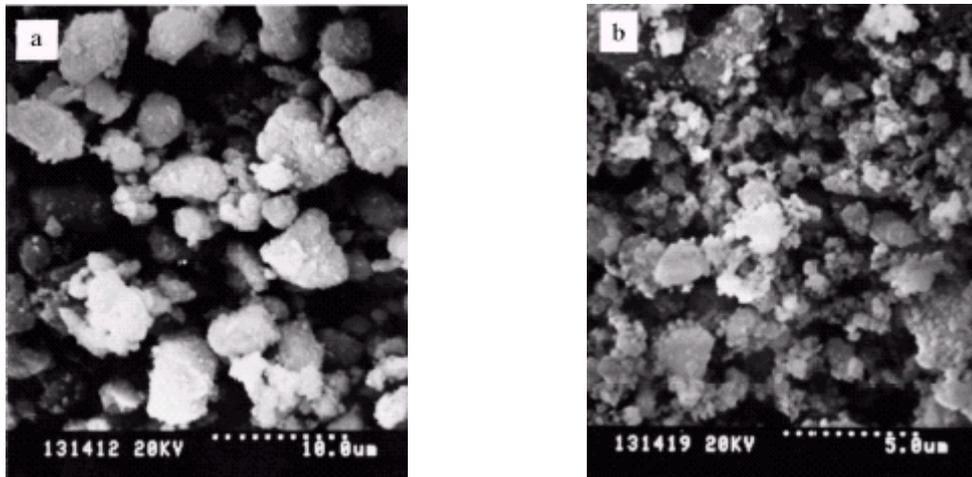
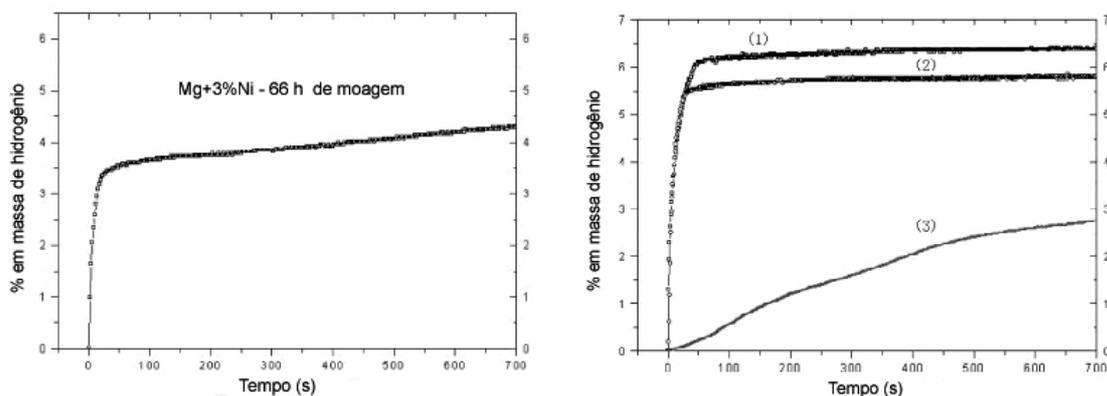


Figura 2.9 Imagens de MEV das amostras moídas sob 0,5 MPa de H_2 por 29 h: (a) Mg-3Ni e (b) Mg-3Ni-1CrCl₃ (porcentagens em massa) [46].

Um importante efeito catalítico devido à adição de CrCl₃ foi observado nas reações de absorção e dessorção de hidrogênio. A figura 2.10 mostra o efeito do catalisador CrCl₃ na absorção de H_2 em diversas temperaturas.



(a)

(b)

Figura 2.10 Curvas de absorção de hidrogênio para as misturas moídas: (a) Mg-3Ni e (b) Mg-3Ni-1CrCl₃, a (1) 200°C, (2) 160°C e (3) 100°C [46].

Os autores afirmam que o sal CrCl₃ é bastante efetivo no escamamento da superfície oxidada do Mg, o que favorece uma cinética mais rápida das

reações com H_2 . Eles acrescentam que os cátions Cr^{3+} têm efeito catalítico conhecido, e sua ação favoreceria a adsorção química de hidrogênio e estabeleceria um equilíbrio dinâmico entre as moléculas de H_2 e os átomos de H. Este equilíbrio promoveria a absorção e a dessorção com cinética superior. Outros cloretos de metais de transição como o $TiCl_4$, $FeCl_2$ e $NiCl_2$ foram testados e apresentaram atividade catalítica importante em nanocompósitos à base de Mg para armazenagem de hidrogênio [46].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes utilizados

A descrição dos reagentes utilizados está apresentada na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Reagentes utilizados para a preparação dos nanocompósitos à base de Mg.

Reagente	Forma	Pureza	Fornecedor
Mg	Grânulos, 20 mesh	98%	Aldrich Chemical
MgF ₂	Pedaços, 3-6 mm	99,9%	Aldrich Chemical
Fe	Grânulos, 1-2 mm	99,98%	Alfa Aesar
Nb	Pó	98,9%	CBMM
FeF ₃	Pó	98%	Aldrich Chemical
VF ₃	Pó	98%	Aldrich Chemical

Foram utilizados os gases argônio e hidrogênio, ambos de especificação 5.0 analítico, fornecidos pela AGA.

3.2 Processamento por moagem de alta energia sob atmosfera de hidrogênio ou argônio²

Uma cuba com volume interno de 160 ml foi fabricada para moagens sob atmosfera controlada de H₂ ou Ar. A cuba foi usinada em aço inoxidável ferrítico AISI 450 (1%C, 13%Cr) e a seguir temperada e revenida para atingir a dureza de 500 HB. Foram utilizadas 25 bolas de aço-cromo (10 bolas com 10 mm de diâmetro e 15 bolas com 8 mm de diâmetro), com massa total de 70,8

² A escolha inicial dos parâmetros de processamento do presente trabalho foi baseada no estudo das referências [13, 18, 19].

g. O poder de moagem ou micro-forjamento (razão da massa de bolas para a de material) foi fixado em 40:1. A figura 3.1 mostra uma representação esquemática da cuba de moagem.

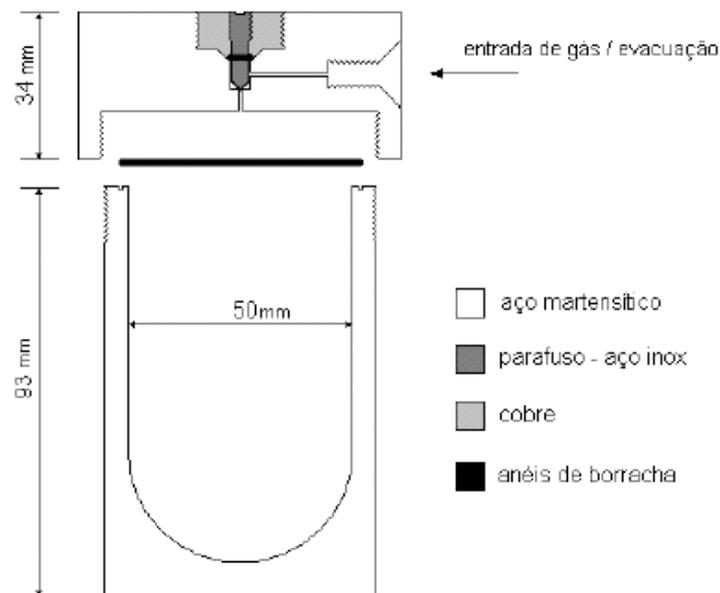


Figura 3.1 Representação esquemática da cuba de moagem para moagens sob atmosfera controlada.

As moagens foram realizadas em um moinho centrífugo de alta energia FRISTCH P6 (figura 3.2). A base giratória sobre a qual se fixa a cuba de moagem se movimenta com alta velocidade em uma trajetória elíptica, e muda de sentido de rotação em um intervalo de tempo selecionado. O movimento da base faz com que as bolas e o material no interior da cuba percorram uma trajetória circular em relação ao centro da cuba, ou seja, giram junto à parede do recipiente sob ação da força centrífuga. A velocidade de rotação do moinho utilizada foi de 600 rpm, e o sentido de rotação alternava a cada 1,5 min.

As moagens foram realizadas sob atmosfera controlada de hidrogênio ou argônio. O sistema para evacuação e introdução dos gases é mostrado na figura 3.3, e tem capacidade de até 10 MPa de H_2 . Foi utilizada uma bomba mecânica de duplo estágio, com vácuo na faixa de 10^{-2} a 10^{-3} Pa.

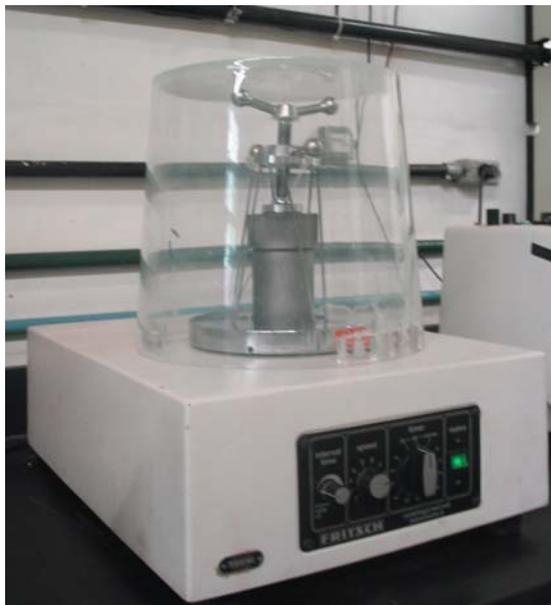


Figura 3.2 O moinho centrífugo FRISTCH P6 utilizado neste trabalho.

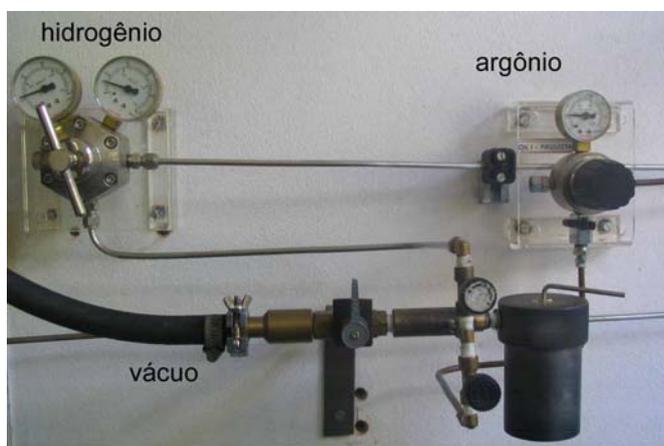


Figura 3.3 Detalhe do sistema de evacuação e injeção de hidrogênio ou argônio na cuba de moagem.

O procedimento de moagem compreendeu as seguintes etapas:

- Limpeza da cuba e das bolas com álcool e posterior secagem com ar quente soprado;
- Pesagem do material;
- Colocação do material e das bolas na cuba;

- Quatro seqüências de lavagem da cuba, consistindo de evacuação e introdução de argônio para garantir uma quantidade mínima de oxigênio dentro do recipiente;
- Evacuação e introdução de hidrogênio (ou argônio);
- Moagem por tempo contínuo e determinado;
- Abertura do recipiente em uma *glove-box* com atmosfera de argônio, para minimizar a oxidação do material.

A tabela 3.2 mostra o tempo de moagem e a pressão de gás utilizados na preparação de cada aditivo nanocristalino.

Tabela 3.2 Parâmetros de processamento (tempo de moagem, atmosfera, e pressão do gás) utilizados na preparação de aditivos nanocristalinos para moagem reativa com o magnésio.

Reagente utilizado	Tempo de moagem (h)	Atmosfera de moagem	Pressão do gás utilizado (MPa)
MgF ₂	36	Ar	0,1
Fe	36	H ₂	0,5
Nb	36	H ₂	0,5

Os aditivos nanocristalinos FeF₃ e VF₃ foram fornecidos pelo Dr. José Fernando Ribeiro de Castro. As amostras foram preparadas por moagem de alta energia dos pós comerciais por 72 h utilizando um moinho vibratório FRITSCH P0. O poder de moagem utilizado foi de 10:1.

Os nanocompósitos à base de Mg foram preparados juntando pequenos teores dos aditivos nanocristalinos ao magnésio comercial, e submetendo as misturas a 48h de moagem sob 3 MPa de hidrogênio. A tabela 3.3 mostra a composição das misturas utilizadas para a preparação dos nanocompósitos. O Mg comercialmente puro também foi submetido à moagem reativa sob H₂.

Tabela 3.3 Composição das misturas à base de magnésio contendo aditivos nanocristalinos.

Aditivos	Porcentagem molar adicionada
MgF ₂	2,5 e 5
Fe	2,5 e 5
MgF ₂ +Fe	1,25+1,25 e 2,5+5
MgF ₂ +NbH _{0,89}	1,25+1,25 e 3+5
FeF ₃	1; 2,5; 5 e 7,5
VF ₃	2,5 e 5

O apêndice B mostra um exemplo do cálculo das massas dos componentes de misturas a serem moídas.

3.3 Análises de difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para estudar a evolução das fases formadas durante a moagem e possibilitar o cálculo de tamanhos médios de cristalito. As análises de difração em amostras de Fe foram realizadas em um difratômetro Rigaku Geigerflex, equipado com monocromador de grafite. Nas demais análises, utilizou-se um difratômetro Siemens D5005. Nos dois equipamentos, utilizou-se a radiação K_α do cobre, e a contagem da intensidade difratada foi realizada por 5s a cada 2θ = 0,02°. A identificação das fases presentes foi realizada utilizando fichas do *Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS)* do *International Center for Diffraction Data* (versão de 1999).

3.4 Cálculo de tamanhos médios de cristalito

A partir de medidas de alargamento de picos nos padrões de DRX, foram calculados os tamanhos médios de cristalito dos aditivos, assim como da fase β -MgH₂ presente nos nanocompósitos. Utilizando essas medidas, foi calculada também a deformação interna do ferro nanocristalino. O procedimento de cálculo utilizado no presente trabalho está descrito no apêndice C, e é baseado na descrição de Lu e Lai [47].

3.5 Medidas do teor de hidrogênio absorvido durante a moagem

As medidas dos teores de hidrogênio absorvidos pelos nanocompósitos durante a moagem foram obtidas através de análise química por extração a quente, utilizando um determinador comercial de hidrogênio LECO RH 402. Este equipamento mede o teor de H em amostras metálicas através da diferença de condutividade térmica entre uma mistura de H₂ (gás da amostra) e N₂ (gás de arraste) e uma referência (N₂ puro).

Para cada composição estudada, três amostras com massa de cerca de 10 mg do pó foram seladas em cápsulas de Ni e submetidas a análise química. Calculou-se o teor médio de H₂ absorvido como a média aritmética das medidas. O equipamento operou com 85% da potência nominal do forno (5 kW) para a extração a quente, e 20% da potência para a desgaseificação do cadinho de grafite utilizado.

É importante observar que Bobet et al. [45] utilizaram análise química por extração a quente para estimar a porcentagem de MgH₂ formado durante a moagem reativa da mistura Mg-M (M=Co, Fe, Ni) sob H₂, e obtiveram resultados consistentes com os obtidos por análise de Rietveld. Dessa forma, os autores mostraram que a utilização de um determinador comercial de hidrogênio é uma técnica interessante para verificar a quantidade absorvida deste elemento durante a moagem reativa.

3.6 Medidas de área superficial específica pelo método de BET³

A área superficial específica dos nanocompósitos foi medida através da análise de adsorção do gás N₂ nos nanocompósitos a temperatura criogênica, utilizando um equipamento Micromeritics Gemini 2370. O método de BET de múltiplos pontos foi aplicado para a determinação da área. Essas medidas permitiram avaliar o nível de aglomeração dos pós obtidos por moagem reativa.

3.7 Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O material processado foi aquecido em um calorímetro Netzsch DSC 404, com uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min sob fluxo de argônio. As amostras foram preparadas colocando-se entre 20 e 30 mg de material em um cadinho de alumina. Foram observados os estágios de dessorção de hidrogênio pelos nanocompósitos, e determinadas as temperaturas de início e de pico dessas transformações.

3.8 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos nanocompósitos obtidos foi realizada por análises de MEV, utilizando um microscópio de emissão de campo Phillips XL 30. As amostras foram preparadas fixando-se uma pequena quantidade de pó sobre a superfície de um porta-amostra de alumínio recoberta com tinta prata. Os aspectos analisados foram a homogeneidade da mistura, o tamanho e superfície dos aglomerados de partículas.

³ A sigla BET deve-se às iniciais dos sobrenomes dos criadores do método: Brunauer, Emmett e Teller.

3.9 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microanálise por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX)

A estrutura do material em escala nanométrica foi observada por MET. Utilizou-se um microscópio Phillips CM 120, com tensão aplicada de 120 kV. Também foram feitas análises de MET e de EDX com a colaboração do Prof. Junji Saida, do centro para pesquisa Interdisciplinar da Universidade de Tohoku (Sendai, Japão). Nestes casos, utilizou-se um microscópio de emissão de campo JEOL JEM-3000F, operando com 300 kV de tensão. A microanálise por EDX foi realizada usando um feixe de elétrons de 0,5 nm de diâmetro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Moagem reativa do magnésio comercialmente puro

A figura 4.1 mostra o padrão de DRX do Mg comercialmente puro moído sob atmosfera de hidrogênio. Pode-se observar que, durante o processamento, o Mg (JCPDS 35-0821) foi parcialmente transformado nas fases nanocristalinas β -MgH₂ (tetragonal, JCPDS 12-0697) e numa menor quantidade da fase metaestável γ -MgH₂ (ortorrômbica, JCPDS 35-1184). O aparecimento desta fase de alta pressão durante a moagem reativa foi relatado inicialmente por Gennari et al. [44]. O tamanho de cristalito médio calculado para a fase β -MgH₂ através da fórmula de Scherrer é de 13 nm.

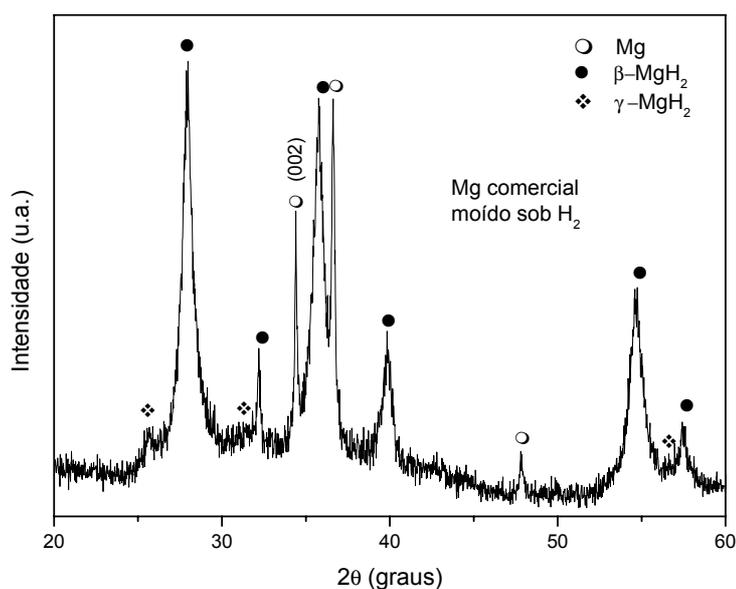


Figura 4.1 Padrão de DRX do Mg comercialmente puro moído sob hidrogênio.

O teor médio de hidrogênio absorvido pelo nanocompósito durante a moagem reativa, medido por análise química através de extração a quente, é de 5,0% em massa de hidrogênio. Este teor corresponde a 66% da capacidade teórica máxima de armazenagem do Mg puro, que é de 7,6% em massa.

O magnésio remanescente apresenta textura devido à moagem, como indica o aumento de intensidade do pico referente aos planos basais (002). Tal efeito é observado porque a deformação plástica ocorre preferencialmente nestes planos compactos.

A figura 4.2 mostra a curva de DSC do Mg moído sob hidrogênio. Pode-se observar uma sobreposição parcial de dois picos endotérmicos, que são associados à decomposição dos hidretos γ -MgH₂ e β -MgH₂ presentes na mistura. A temperatura de início da primeira transformação é de 321°C, e a temperatura de início da segunda é de 353°C, com temperatura de pico de 382°C.

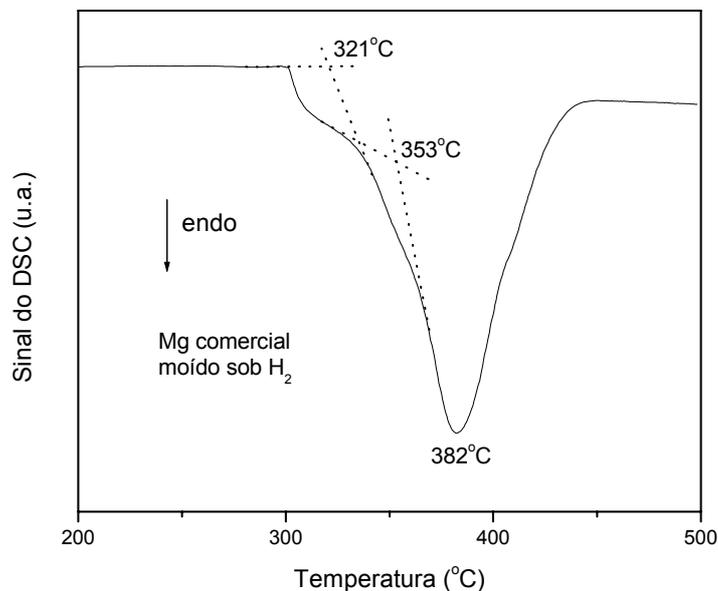


Figura 4.2 Curva de DSC do Mg comercialmente puro moído sob atmosfera de hidrogênio.

Gennari et al. [44] estudaram a dessorção de hidrogênio pelo Mg após moagem reativa, e observaram que a fase γ -MgH₂ é a primeira a se decompor. Esta decomposição gera deformações elásticas na mistura, devido ao decréscimo de volume ocasionado pela saída de hidrogênio. Segundo os autores, como as fases γ e β estão intimamente misturadas, estas deformações podem desestabilizar a fração do hidreto β -MgH₂ que se encontra em contato com a fase γ , diminuindo sua temperatura de dessorção.

Resultados de análises de DRX e de DSC bastante similares aos apresentados nesta seção foram relatados por de Castro et al. [13], que moeram Mg comercial sob hidrogênio utilizando parâmetros de processamento próximos aos utilizados deste trabalho. Os autores observaram que o aumento do tempo de moagem de 25 h para 48 h não acarretou em uma maior fração transformada de Mg para seus hidretos, conforme análise de intensidades relativas dos picos de difração de raios-X. Análise de MET da mistura moída por 25 h revelou um tamanho de cristalito médio de 15 nm, o que está de acordo com o tamanho médio de cristalito calculado no presente trabalho através da fórmula de Scherrer.

4.2 Moagem reativa do magnésio com adições de fluoreto de magnésio nanocristalino

O MgF_2 é um componente interessante para a preparação de nanocompósitos à base de magnésio, já que foram relatados benefícios nas propriedades superficiais de ligas de Mg para armazenagem de H_2 , os quais estão associados à presença deste sal inorgânico [21-23].

Além disso, a adição de sais inorgânicos como o MgF_2 à moagem de alta energia do magnésio sob argônio promove o escamamento e a cominuição das partículas metálicas [37, 39], e relatou-se a formação desse fluoreto na moagem de alta energia de misturas MgH_2-FeF_3 , que apresentam propriedades interessantes de armazenagem de hidrogênio [18, 19].

Neste trabalho, foram investigados os efeitos da adição de MgF_2 nanocristalino à moagem reativa do magnésio sob hidrogênio, tanto na síntese do MgH_2 durante o processamento, quanto no comportamento de dessorção dos nanocompósitos preparados.

A figura 4.3 mostra o padrão de DRX do composto MgF_2 moído sob atmosfera de argônio. O alargamento dos picos mostra que a moagem foi eficiente para a obtenção de material nanocristalino. O tamanho de cristalito do MgF_2 (JCPDS 41-1443) calculado pela fórmula de Scherrer é de 16 nm.

Na figura 4.4 são mostrados os padrões de DRX das misturas de Mg com pequenas adições de MgF_2 nanocristalino moídas sob hidrogênio. Os picos correspondentes ao MgF_2 se sobrepõem parcialmente aos picos do hidreto $\beta\text{-MgH}_2$. O fluoreto apresenta baixa densidade eletrônica, o que combinado à sua baixa fração volumétrica na mistura, dificulta sua detecção através de DRX. A fase $\gamma\text{-MgH}_2$ está presente em pequena quantidade, como mostra o sinal de difração de baixa intensidade ao lado esquerdo do primeiro pico do $\beta\text{-MgH}_2$.

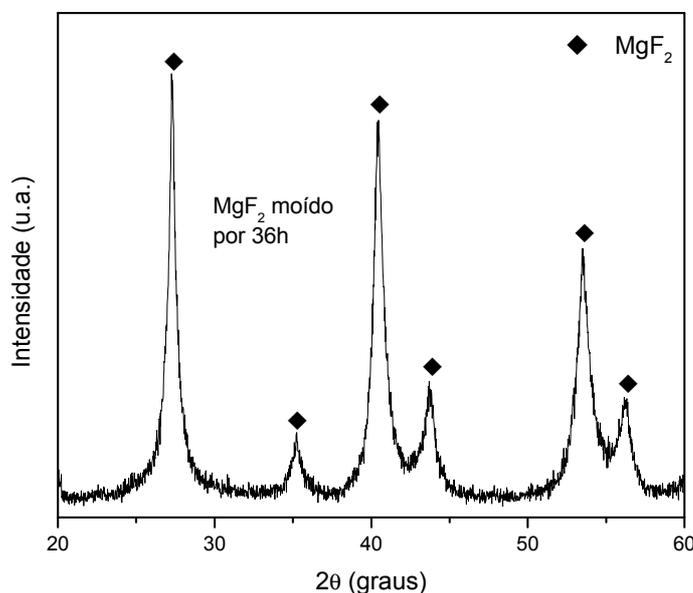


Figura 4.3 Padrão de DRX do composto MgF_2 moído sob argônio.

O tamanho de cristalito médio da fase $\beta\text{-MgH}_2$ calculado pela fórmula de Scherrer é de 10 nm para ambas as composições estudadas, valor inferior ao obtido para o Mg comercial puro moído sob H_2 . O efeito de textura devido à moagem no Mg remanescente continua presente.

A tabela 4.1 apresenta os teores médios de hidrogênio absorvidos durante a moagem para cada composição do sistema Mg- MgF_2 , medida através de análise química por extração a quente, e os compara com as capacidades máximas teóricas de armazenagem de cada mistura.

Pode-se observar que as adições de MgF_2 não promoveram uma maior absorção de hidrogênio durante a moagem, comparando com o Mg comercialmente puro moído sob H_2 . Os resultados obtidos utilizando o determinador de hidrogênio estão de acordo com os obtidos por DRX. Na figura 4.4, pode-se notar que com o aumento do teor de MgF_2 de 2,5% para 5%, ocorre um abaixamento de intensidade do pico principal do hidreto β - MgH_2 em relação ao do Mg, como mostra a figura 4.4.

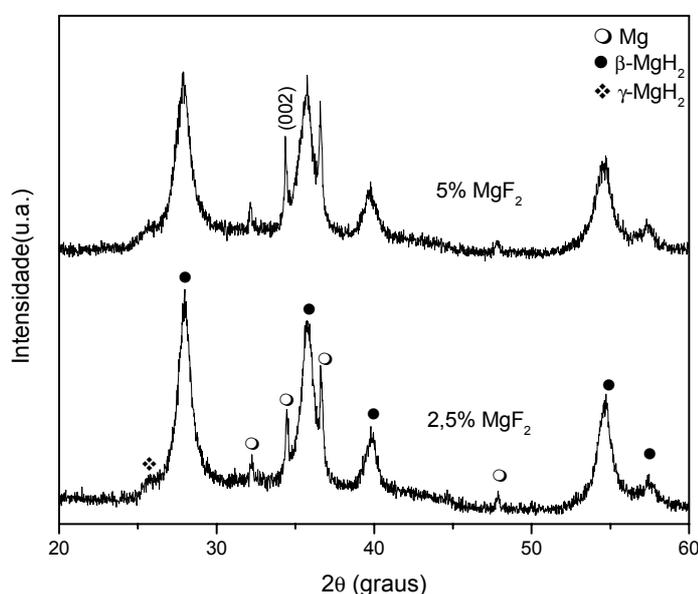


Figura 4.4 Padrões de DRX das misturas de Mg com as adições indicadas de MgF_2 nanocristalino (porcentagem molar) moídas sob hidrogênio.

Tabela 4.1 Teores de hidrogênio absorvidos durante a moagem em relação às capacidades máximas teóricas das misturas de Mg e MgF_2 nanocristalino.

Adição de MgF_2 nanocristalino (% molar)	Capacidade máxima teórica de armazenagem da mistura (% em massa)	Teor médio de hidrogênio armazenado (% em massa)	Porcentagem do teor medido em relação à capacidade máxima teórica
2,5	7,1	4,2	59
5	6,7	3,8	57

Grosjean e Roué [39] verificaram que, apesar das adições de sais inorgânicos à moagem do Mg sob Ar promoverem a fratura e cominuição das partículas metálicas, a utilização de um tempo longo de moagem e de concentrações baixas de sal podem suprimir esse efeito. O mesmo resultado foi observado no caso das moagens realizadas sob atmosfera de H_2 no presente trabalho, já que a área superficial específica do nanocompósito contendo 5% em mol de MgF_2 ($15,5 \text{ m}^2/\text{g}$) é comparável à obtida para o Mg comercialmente puro moído ($15,1 \text{ m}^2/\text{g}$). Além disso, não se verifica um maior teor de hidrogênio absorvido durante a moagem do Mg devido às adições de MgF_2 .

Os resultados aqui apresentados mostram que a ação do sal MgF_2 como controlador do processo de moagem, assim como a maior afinidade por hidrogênio esperada para a mistura contendo flúor, não são suficientes para proporcionar uma maior absorção de hidrogênio pelo Mg durante o processamento por moagem reativa.

A figura 4.5 mostra a curva de DSC para o nanocompósito contendo 5% de MgF_2 nanocristalino. A temperatura de início de dessorção, que ocorre em apenas um estágio, é de 348°C , e a temperatura de pico é de 384°C . Estes valores são bastante próximos aos obtidos para a decomposição da fase β - MgH_2 presente na mistura obtida após moagem reativa do Mg comercial (353°C e 382°C respectivamente), e indicam que a fase γ - MgH_2 não está presente em quantidade suficiente nestes nanocompósitos para promover a dessorção de H_2 a temperaturas mais baixas. Dessa forma, a utilização de MgF_2 como aditivo à moagem reativa do Mg sob hidrogênio leva a um aumento da temperatura de início de dessorção de H_2 pelos nanocompósitos obtidos.

Não foi verificada atividade catalítica devido às adições de MgF_2 nanocristalino à moagem reativa do Mg, tanto na síntese de MgH_2 durante o processamento quanto no abaixamento da faixa de temperatura de dessorção de hidrogênio. Os resultados aqui apresentados estão de acordo com os relatados por Ivanov et al. [37, 38] que estudaram a adição de diferentes sais inorgânicos à moagem do Mg e suas ligas sob Ar e não atribuíram atividade catalítica ao MgF_2 nos ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio.

Apesar disso, a ação do sal MgF_2 como protetor de superfície do Mg, assim como controlador do processo de moagem, promovendo a escamação e a cominuição das partículas metálicas, faz desse composto um aditivo interessante para a moagem reativa do magnésio.

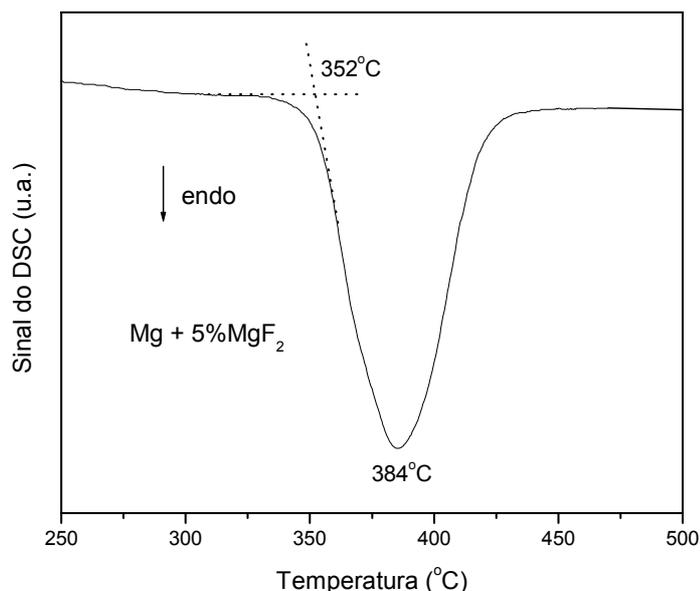


Figura 4.5 Curva de DSC da mistura de Mg contendo 5% em mol de MgF_2 nanocristalino moída sob atmosfera de hidrogênio.

A combinação do MgF_2 a outros aditivos com atividade catalítica nas reações entre Mg e H_2 pode produzir nanocompósitos de estrutura e propriedades interessantes para a armazenagem de hidrogênio, como será mostrado na seção 4.4 deste trabalho.

4.3 Moagem reativa do magnésio com adições de ferro nanocristalino

A cinética das reações de absorção ou dessorção de hidrogênio pelo magnésio pode ser acelerada pela ação de metais de transição [28] ou de seus óxidos como catalisadores [32]. Na busca de um substituto mais barato para o Pd, que é bastante efetivo como catalisador nas reações do magnésio

nanocristalino com H_2 , Zaluska et al. testaram a atividade de outros metais, e indicaram a utilização de nanopartículas de ferro, devido aos bons resultados encontrados [22]. Assim, o Fe mostra-se como um aditivo interessante para a preparação de nanocompósitos à base de Mg para armazenagem de hidrogênio.

Além disso, embora a eficiência do Nb como catalisador na síntese do MgH_2 por moagem reativa já tenha sido demonstrada [13], a atividade catalítica do Fe durante este processamento deveria ser investigada. Ao contrário do nióbio, o ferro é um representante dos elementos metálicos não formadores de hidreto, portanto apresenta um comportamento mecânico diferente durante a moagem.

Neste trabalho, foram estudados os efeitos da adição de Fe nanocristalino à moagem reativa do Mg sob hidrogênio na síntese do MgH_2 durante o processamento e no comportamento de dessorção dos nanocompósitos preparados.

A figura 4.6 apresenta o difratograma de raios-X do Fe (JCPDS 06-0696) moído sob atmosfera de hidrogênio. O alargamento dos picos indica que o material moído tem estrutura nanocristalina. A figura 4.7 mostra o gráfico de Hall-Williamson para este material, com a deformação interna e o tamanho médio de cristalito calculados indicados.

Os padrões de DRX das misturas moídas de Mg contendo pequenas adições de Fe nanocristalino estão apresentados na figura 4.8. As misturas são constituídas pelas fases nanocristalinas Mg, β - MgH_2 e Fe. Há um sinal de difração de baixa intensidade à esquerda do primeiro pico do hidreto β - MgH_2 devido à presença de uma pequena quantidade da fase nanocristalina γ - MgH_2 . Os tamanhos de cristalito calculados através da fórmula de Scherrer para a fase β - MgH_2 são de 9 nm e 10 nm para os nanocompósitos contendo 2,5% e 5% em mol de Fe nanocristalino, respectivamente.

As adições de Fe nanocristalino, assim como as de MgF_2 , não promoveram uma maior absorção de hidrogênio durante a moagem reativa do magnésio. Enquanto para a mistura contendo 2,5% em mol de Fe a porcentagem de hidrogênio armazenado em relação à capacidade teórica

máxima é comparável à obtida para o pó moído de Mg comercialmente puro, a mistura contendo 5% de Fe apresenta uma menor porcentagem, o que é consistente com os resultados da análise de DRX.

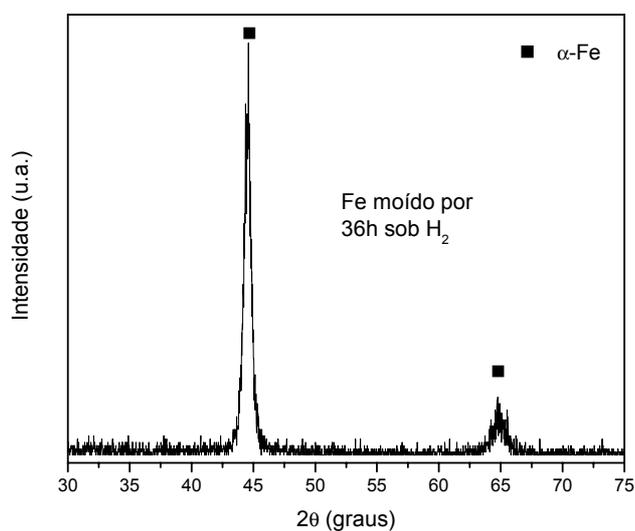


Figura 4.6 Padrão de DRX do Fe após moagem sob hidrogênio.

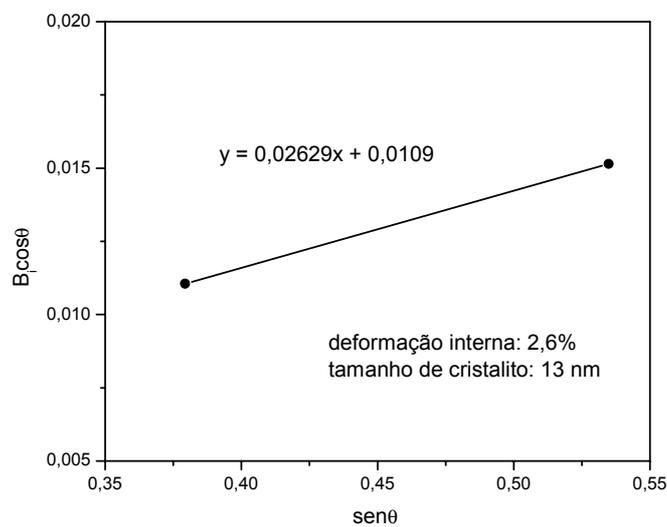


Figura 4.7 Gráfico de Hall-Williamson para o Fe nanocristalino, com a deformação interna e o tamanho de cristalito médio calculados indicados.

A tabela 4.2 apresenta os teores médios de hidrogênio absorvidos durante a moagem para cada composição contendo Fe e os compara com as capacidades máximas teóricas de armazenagem.

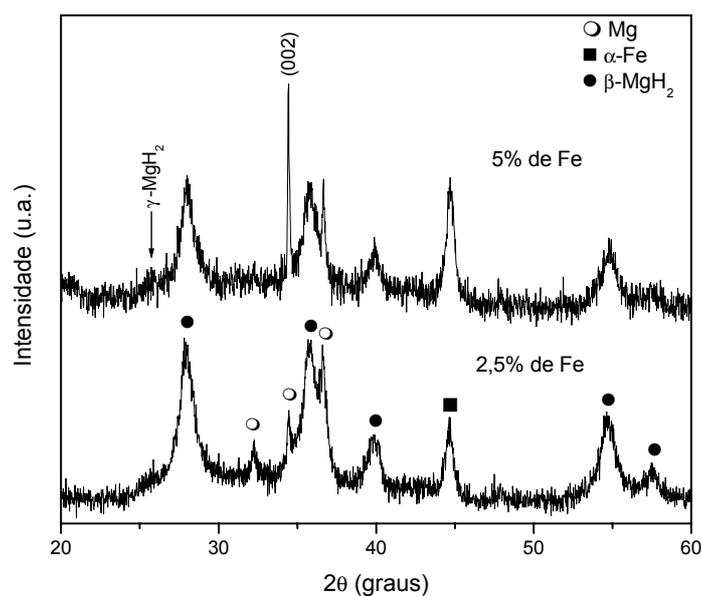


Figura 4.8 Padrões de DRX das misturas de Mg com as adições indicadas de Fe nanocristalino (porcentagem molar) moídas sob hidrogênio.

Tabela 4.2 Teores de hidrogênio absorvidos durante a moagem em relação às capacidades máximas teóricas das misturas de Mg e Fe nanocristalino.

Adição de Fe nanocristalino (% molar)	Capacidade máxima teórica de armazenagem da mistura (% em massa)	Teor médio de hidrogênio armazenado (% em massa)	Porcentagem do teor medido em relação à capacidade máxima teórica
2,5	7,2	4,9	68
5	6,8	3,6	53

Comparando os picos principais de difração da fase β -MgH₂ nos padrões de DRX de cada uma das misturas na figura 4.8, pode-se observar uma diminuição da intensidade difratada, a qual é atribuída a uma menor formação

do hidreto com o aumento do teor de ferro adicionado (considerando o aumento de tamanho de cristalito calculado). Os picos devido ao Mg estão melhor definidos na mistura com maior teor de ferro, o que também sugere uma menor concentração de hidreto.

A textura apresentada pelo magnésio remanescente no nanocompósito contendo 5% de Fe é bastante acentuada, como mostra o grande aumento de intensidade do pico referente aos planos (002). Isso se deve à ação mecânica do ferro, que é dúctil, portanto favorece a ocorrência de soldagem a frio e deformação plástica das partículas metálicas durante a moagem. As partículas de Mg apresentam grande deformação, a qual acontece preferencialmente nos planos (002), o que leva ao efeito intenso de textura observado.

As medidas de área superficial específica para os nanocompósitos contendo 2,5% e 5% em mol de Fe são de 15,4 m²/g (equivalente à obtida para o Mg comercialmente puro moído) e 12,9 m²/g, respectivamente, o que indica uma maior aglomeração das partículas de acordo com o aumento da porcentagem de ferro.

A correlação entre esses resultados apresentados para as misturas Mg-Fe moídas sob H₂ indicam que a introdução de adições de ferro na moagem reativa do magnésio, enquanto componente dúctil no sistema, favorece a ocorrência de soldagem a frio e a aglomeração das partículas metálicas, ocasionando um menor nível de transformação do Mg para seus hidretos durante o processamento, apesar da conhecida atividade catalítica do Fe na absorção e dessorção de H₂ pelo Mg [22, 28].

Estes resultados estão de acordo com os apresentados por Bobet et al. [30]. Utilizando um determinador de hidrogênio, os autores verificaram que pequenas adições de Fe à moagem reativa do magnésio não promovem uma maior transformação de Mg para MgH₂ durante o processamento. Ao contrário, os teores medidos de MgH₂ nas misturas Mg-Fe apresentados por Bobet são menores do que os obtidos para o Mg puro moído sob H₂.

A figura 4.9 mostra a curva de DSC do nanocompósito à base de Mg contendo 5% de Fe nanocristalino. A análise térmica revela que para os nanocompósitos à base de Mg com adições de Fe, a dessorção de hidrogênio

ocorre em apenas um estágio, o qual se inicia à temperatura de 273°C, e tem temperatura de pico de 314°C. Estes valores são bastante inferiores aos medidos para o Mg comercial moído sob H₂ (48°C e 68°C mais baixos, considerando a temperatura de início e de pico de dessorção, respectivamente).

Dessa forma, pode-se afirmar que embora as adições de pequenas quantidades de ferro nanocristalino à moagem reativa do magnésio não promovam uma maior absorção de hidrogênio pelo material, um efeito catalítico durante a dessorção de hidrogênio pode ser atribuído a essas adições, como esperado. As temperaturas medidas de início e de pico desta transformação são sensivelmente reduzidas em comparação às obtidas para o Mg comercial moído sob H₂.

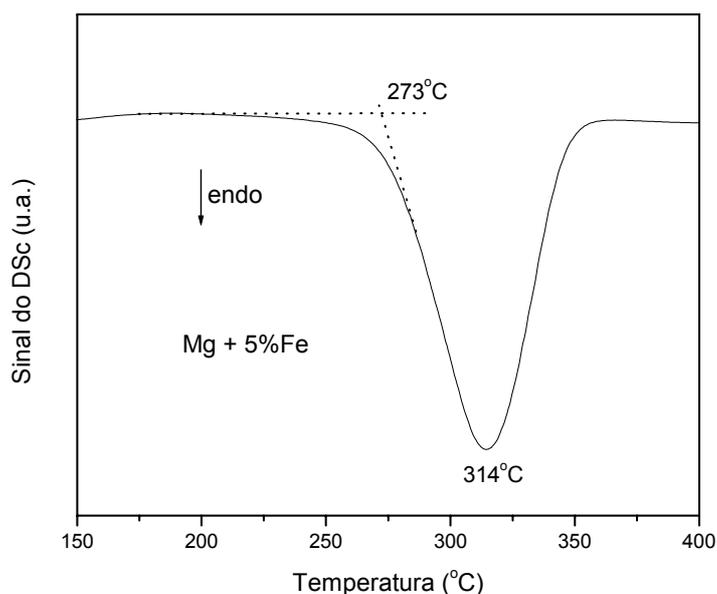


Figura 4.9 Curva de DSC da mistura Mg contendo 5% em mol de Fe nanocristalino moída sob hidrogênio.

Recentemente, Hanada et al. [29] processaram através de moagem de alta energia uma mistura de MgH₂ com nanopartículas de Fe e verificaram um abaixamento da temperatura de início de dessorção de H₂. As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de massa com análise térmica acoplada, e correspondem a 360°C para o MgH₂ puro moído e 300°C para o

hidreto moído com 1% em mol de Fe. Este abaixamento de temperatura é consistente com os resultados apresentados no presente trabalho.

4.4 Moagem reativa do magnésio com adições simultâneas de fluoreto de magnésio e um metal de transição (ou seu hidreto) nanocristalinos

Nanocompósitos à base de Mg mais complexos, contendo adições simultâneas de MgF_2 e de Fe (ou $NbH_{0,89}$), foram preparados na tentativa de combinar os efeitos benéficos de cada uma dessas adições na moagem reativa do magnésio sob hidrogênio. Buscou-se aliar a ação do fluoreto de magnésio como protetor de superfície e controlador do processo de moagem, à ação de um metal de transição ou seu hidreto, que apresentam atividade catalítica conhecida nas reações entre o magnésio e o hidrogênio.

4.4.1 Moagem reativa do magnésio com adições simultâneas de fluoreto de magnésio e ferro nanocristalinos

A figura 4.10 mostra os padrões de DRX das misturas obtidas pela moagem do Mg sob hidrogênio com adições simultâneas de MgF_2 e Fe nanocristalinos. O nanocompósito preparado adicionando-se ao mesmo tempo 1,25% de MgF_2 e 1,25% de Fe apresenta apenas picos referentes às fases β - MgH_2 , γ - MgH_2 e Fe. O tamanho de grão calculado pela análise de Scherrer foi de 9 nm para a fase β - MgH_2 neste nanocompósito. A capacidade máxima teórica de armazenagem da mistura é de 7,2% em massa de hidrogênio, valor próximo à capacidade teórica do MgH_2 , que é de 7,6%.

A moagem sob hidrogênio do Mg com 2,5% de MgF_2 e 5% de Fe promoveu intensamente a transformação do magnésio para seus hidretos. Existe uma pequena fração de Mg remanescente na mistura, o qual apresenta forte efeito de textura devido à moagem, já que apenas os picos referentes aos planos (002) podem ser claramente observados no padrão de DRX. Como já

mencionado essa textura acentuada é devida à ação mecânica do ferro na moagem, favorecendo a deformação plástica e soldagem a frio das partículas metálicas. O tamanho de cristalito calculado pelo método de Scherrer da fase β -MgH₂ nesta mistura é de 10 nm. A capacidade máxima teórica de armazenagem da mistura é de 6,4% em massa de hidrogênio.

Verificou-se que existe um importante efeito catalítico associado à adição combinada do MgF₂ e do Fe na síntese de MgH₂ por moagem reativa. Ao contrário das moagens realizadas nos sistemas Mg-MgF₂ e Mg-Fe, a adição simultânea de MgF₂ e de Fe promove a conversão total do Mg para seus hidretos durante o processamento. Este efeito pode ser relacionado à ação do composto MgF₂ no escamamento e cominuição das partículas metálicas durante a moagem. A geração de novas superfícies metálicas livres de óxidos ou hidróxidos, aliada à ação catalítica do ferro na reação *in-situ* do Mg com H₂ durante a moagem reativa, promove a completa transformação do Mg para seus hidretos durante o processamento.

A mistura contendo 2,5% de MgF₂ e 5% de Fe foi submetida a análise térmica por DSC, como mostra a figura 4.11. Foi observado um importante abaixamento da faixa de temperatura de dessorção, que ocorre também em apenas um estágio. A temperatura de início de dessorção é de 247°C e a temperatura de pico é de 308°C. Estes resultados significam um abaixamento de 74°C e de 72°C em relação às temperaturas de início e de pico de dessorção, respectivamente, medidas para o Mg comercialmente puro moído sob hidrogênio.

Dessa forma, verificou-se um efeito catalítico combinado das adições simultâneas de MgF₂ e Fe no abaixamento da temperatura de dessorção de H₂ pelos nanocompósitos obtidos. Este efeito catalítico combinado supera os alcançados utilizando pequenos teores de MgF₂ ou Fe adicionados separadamente.

Os resultados aqui apresentados podem ser comparados aos de Ivanov et al. [38], que, analisando curvas cinéticas de absorção/dessorção de H₂ de misturas processadas por moagem de alta energia, observaram melhores

propriedades de armazenagem de hidrogênio para a mistura de Mg + 1%Ni + 5%NaF do que para a mistura Mg + 1%Ni (porcentagens em massa).

Zhenxing et al. [46] também obtiveram resultados similares aos do presente estudo. A adição de 1% de CrCl_3 à moagem reativa sob hidrogênio da liga Mg + 3%Ni (porcentagens em massa) promove uma maior transformação para hidretos durante a moagem reativa do Mg, e também melhorias cinéticas de absorção e dessorção de H_2 .

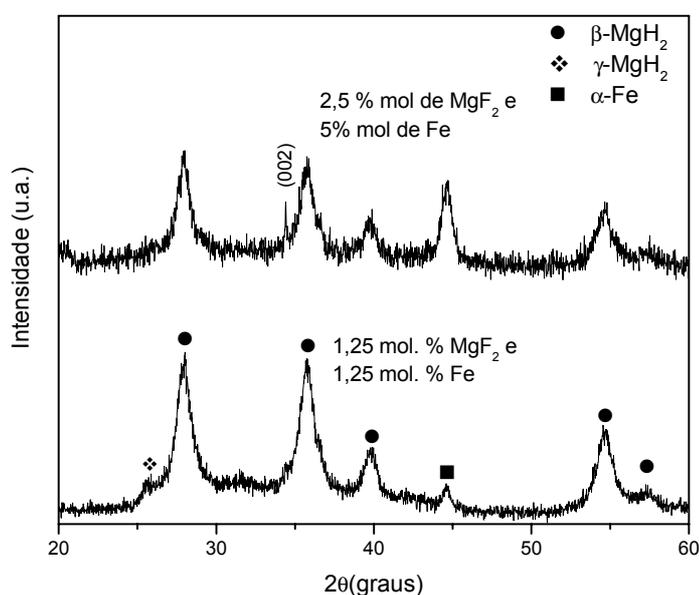


Figura 4.10 Padrões de DRX das misturas de Mg com as adições simultâneas indicadas de MgF_2 e Fe nanocristalinos (porcentagem molar) moídas sob hidrogênio.

A figura 4.12 mostra uma imagem de MEV do nanocompósito contendo 2,5% de MgF_2 e 5% de Fe. Pode-se observar uma variedade de tamanhos de aglomerados de partículas finas. Uma imagem obtida por MET (campo claro) para a mesma mistura é apresentada na figura 4.13. O pó apresenta elevada área superficial, o que favorece uma cinética rápida das reações de absorção e dessorção de hidrogênio. O SAEDP indica a presença de magnésio com tamanho de cristalito muito fino. Como demonstrado por Porcu et al. [49], o β-

MgH₂ rapidamente se decompõe sob a ação do feixe de elétrons, mas o tamanho de cristalito do Mg é praticamente igual ao do hidreto original.

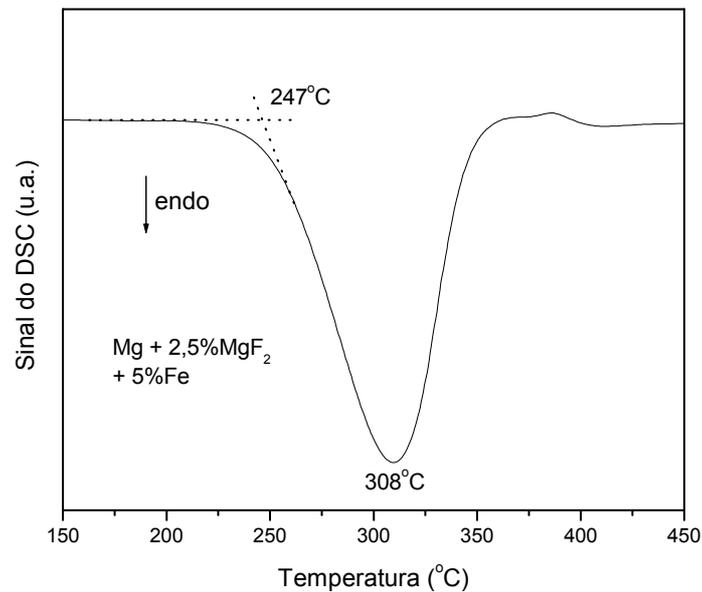


Figura 4.11: Curva de DSC para a mistura moída contendo 2,5% em mol de MgF₂ e 5% em mol de Fe nanocristalinos.

A figura 4.14 mostra o mapeamento por raios-X (EDX) de aglomerados de partículas observados no microscópio eletrônico de transmissão. Pode-se observar uma distribuição homogênea de nanopartículas de MgF₂ e de Fe na superfície dos aglomerados. A proteção proporcionada pela superfície fluoretada frente aos ciclos de absorção/dessorção de H₂ e à ação de impurezas [34, 48], combinada à atividade catalítica das nanopartículas de ferro nas reações do Mg com H₂ [15] indica que essa estrutura observada é bastante interessante para aplicações de armazenagem de hidrogênio.

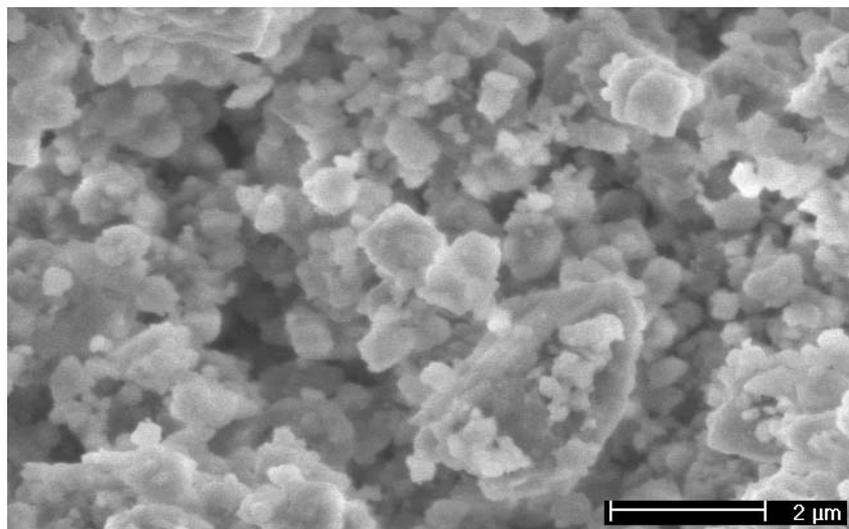


Figura 4.12 Imagem de MEV do nanocompósito contendo 2,5% de MgF_2 e 5% de Fe.

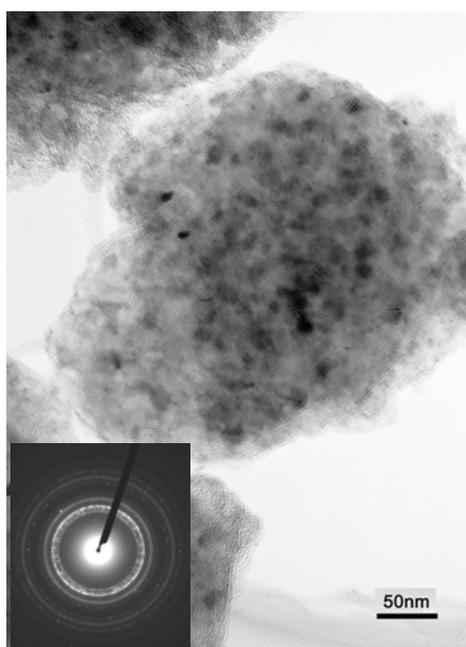


Figura 4.13 Imagem de MET (campo claro) do nanocompósito contendo 2,5% de MgF_2 e 5% de Fe, com o padrão de difração de área selecionada (SAEDP) correspondente⁴.

⁴ Os resultados de MET e EDX das figuras 4.13 e 4.14 foram obtidos em colaboração com o Prof. Junji Saida, do Centro para Pesquisa Interdisciplinar, da Universidade de Tohoku, Sendai, Japão.

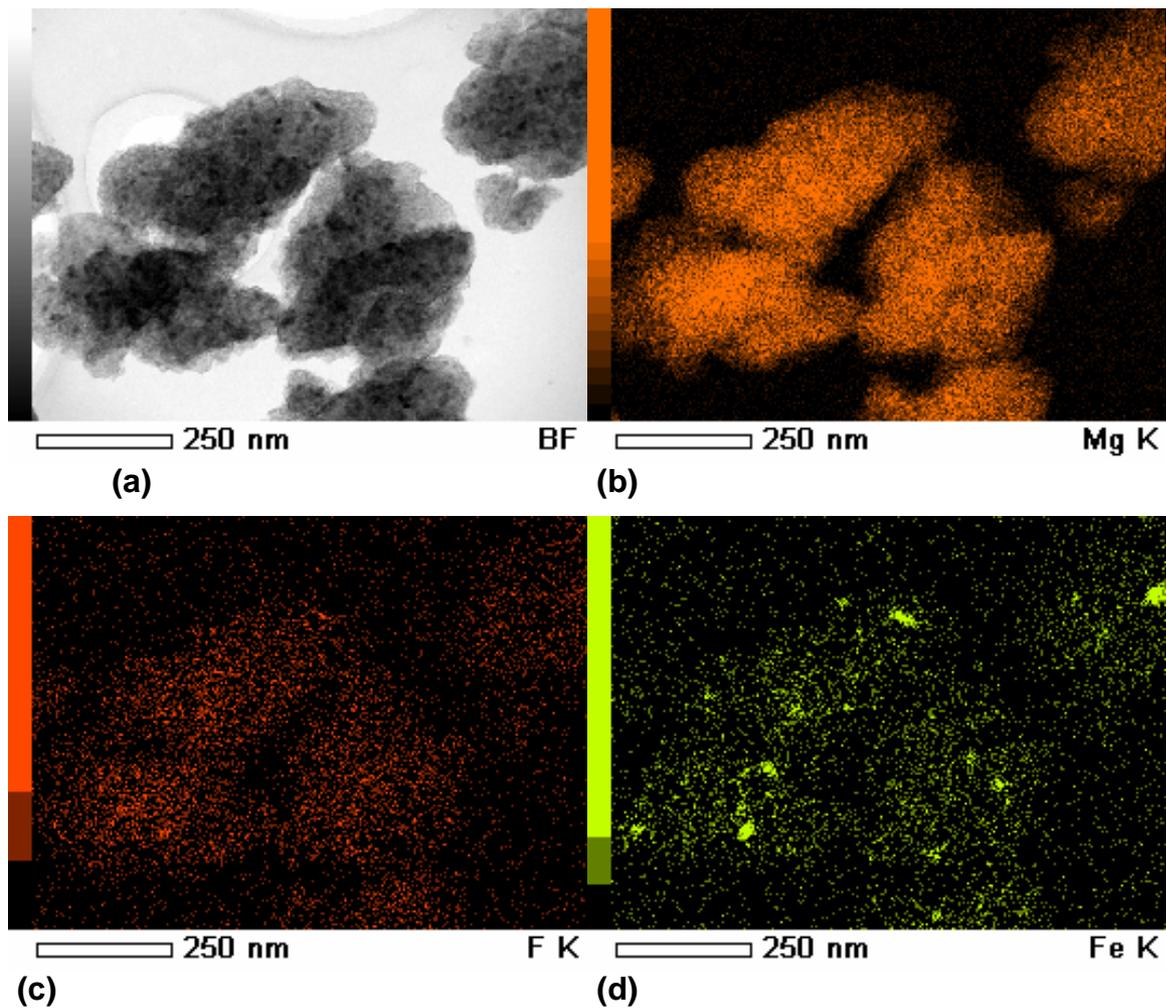


Figura 4.14 (a) Imagem de campo claro e mapeamento por raios-X (EDX) do nanocompósito contendo 2,5% de MgF_2 e 5% de Fe, realizado no microscópio eletrônico de transmissão, dos elementos: (b) magnésio; (c) flúor; (d) ferro.

De fato, os bons resultados apresentados por Suda et al. [34-36] na obtenção de ligas Mg_2Ni de superfície altamente estável e com grande afinidade por hidrogênio foram associados à estrutura da superfície, a qual não contém apenas MgF_2 , mas também partículas de Ni metálico, que apresenta alta atividade catalítica nas reações do magnésio com hidrogênio [29, 50].

4.4.2 Moagem reativa do magnésio com adições simultâneas de fluoreto de magnésio e hidreto de nióbio ($\text{NbH}_{0,89}$) nanocristalinos

A figura 4.15 mostra os padrões de DRX do Nb comercial (JCPDS 34-0370) antes e após moagem reativa sob atmosfera de H_2 . Pode-se observar que a fase nanocristalina $\text{NbH}_{0,89}$ (JCPDS 07-0263) foi formada durante a moagem, com tamanho de cristalito de 4 nm calculado pela fórmula de Scherrer. Resultados semelhantes foram observados por Castro et al. [13], com condições de processamento similares.

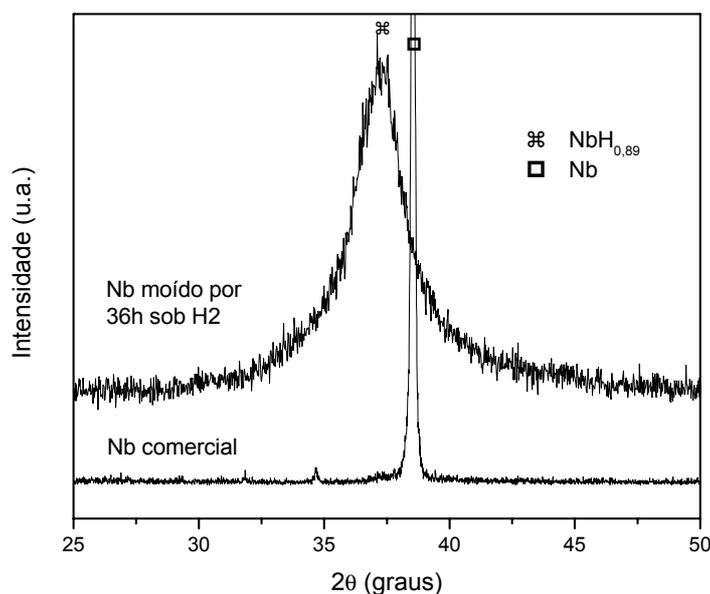


Figura 4.15 Padrões de DRX do Nb antes e após a moagem reativa, mostrando os picos principais das fases presentes. O pico de Nb refere-se aos planos (110), e o pico de $\text{NbH}_{0,89}$, aos planos (200).

A figura 4.16 mostra os padrões de DRX das misturas moídas de Mg contendo adições simultâneas de MgF_2 e $\text{NbH}_{0,89}$ nanocristalinos. O nanocompósito preparado com adições de 1,25% de MgF_2 e 1,25% de $\text{NbH}_{0,89}$ apresenta picos de difração devido às fases $\gamma\text{-MgH}_2$ e $\beta\text{-MgH}_2$. Não existem picos de difração devidos ao $\text{NbH}_{0,89}$, o que pode indicar que o Nb presente na mistura foi convertido a uma fase amorfa durante a moagem reativa com Mg. A

capacidade máxima teórica de armazenagem da mistura é de 7,2% em massa de hidrogênio, desconsiderando a capacidade de armazenagem do Nb.

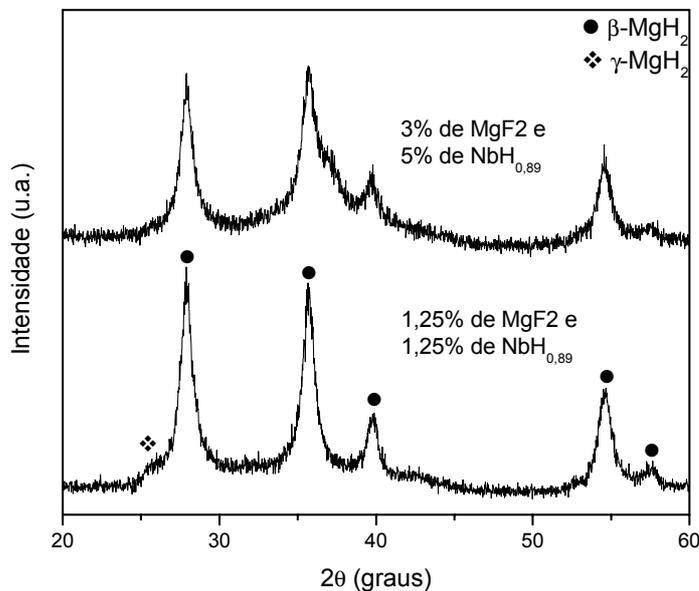


Figura 4.16 Padrões de DRX do Mg moído sob hidrogênio com as adições indicadas de MgF_2 e $\text{NbH}_{0,89}$ nanocristalinos.

A análise de DR-X do nanocompósito contendo 3% de MgF_2 e 5% de $\text{NbH}_{0,89}$ apresenta picos devido aos hidretos $\beta\text{-MgH}_2$ e $\gamma\text{-MgH}_2$. No difratograma, aparece um halo de difração característico de materiais amorfos, que pode ser observado para valores de 2θ entre 30° e 45° aproximadamente. Este sinal pode ser atribuído à formação de uma fase amorfa rica em Nb e H durante a moagem reativa. A capacidade máxima teórica de armazenagem da mistura é de 5,8% em massa de hidrogênio, desconsiderando a capacidade de armazenagem do Nb.

Os tamanhos de cristalito calculados pela fórmula de Scherrer são respectivamente de 10 nm e 9 nm para as misturas contendo 1,25% de MgF_2 e 1,25% de $\text{NbH}_{0,89}$ e para a mistura contendo 3% de MgF_2 e 5% de $\text{NbH}_{0,89}$.

Dessa forma, mostra-se que a adição simultânea de pequenas quantidades de MgF_2 e $\text{NbH}_{0,89}$ é eficiente na catálise da reação de formação de MgH_2 durante a moagem reativa do Mg. A possível formação de uma fase

amorfa rica em Nb e H durante a moagem mostra a eficiência do processamento para a obtenção de estruturas metaestáveis.

A figura 4.17 mostra a curva de DSC obtida para o nanocompósito contendo 3% de MgF_2 e 5% de $NbH_{0,89}$. A dessorção de hidrogênio se inicia a $293^\circ C$ e ocorre em dois estágios, que apresentam picos às temperaturas de $327^\circ C$ e $357^\circ C$. Esta faixa de temperatura é sensivelmente inferior à apresentada pelo Mg comercialmente puro moído, mas é superior à apresentada pela mistura moída de $Mg + 2,5\%MgF_2 + 5\%Fe$, a qual apresenta dessorção em apenas um estágio.

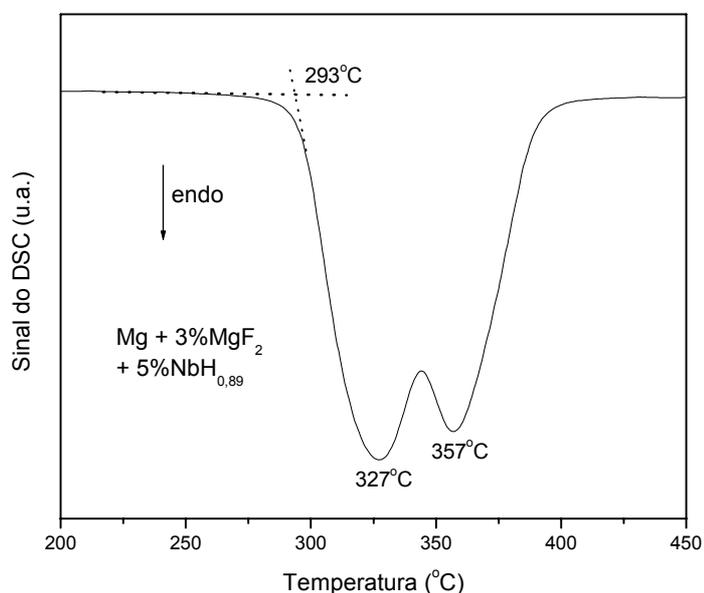


Figura 4.17 Curva de DSC do Mg moído sob hidrogênio com adições de 3% de MgF_2 e 5% de $NbH_{0,89}$ nanocristalinos.

A atividade catalítica do Nb ou de seus hidretos na absorção/dessorção de H_2 por nanocompósitos à base de Mg já é bastante conhecida [9, 21, 22]. O poder catalítico do Nb na moagem reativa do magnésio foi demonstrado por de Castro et al. [13]. Os autores detectaram a presença da fase NbH_2 no nanocompósito preparado pela moagem da mistura $Mg+5\%$ at. Nb moída sob hidrogênio, que não havia sido formada na moagem do Nb sob as mesmas condições, indicando um efeito catalítico do Mg na hidrogenação do Nb

durante o processamento. Neste mesmo estudo, os autores analisaram por DSC o comportamento de dessorção da mistura Mg + 5% at. Nb moída sob hidrogênio. Os resultados de análise térmica são bastante semelhantes aos apresentados no presente trabalho. O nanocompósito apresentou uma curva de DSC de dois estágios e temperaturas de início e de picos de transformação comparáveis às da mistura moída de Mg + 3%MgF₂ + 5%NbH_{0,89}.

A correlação entre os resultados obtidos para as misturas moídas Mg + 2,5%MgF₂ + 5%Fe (seção 4.4) e Mg + 3%MgF₂ + 5%NbH_{0,89} mostram que existe um importante efeito catalítico combinado entre um sal inorgânico e um metal de transição ou seu hidreto na síntese de MgH₂ por moagem reativa. Utilizando este procedimento podem ser obtidos nanocompósitos de alta capacidade de armazenagem de hidrogênio (teoricamente, acima de 7,0% em massa). A caracterização estrutural do nanocompósito contendo 2,5% de MgF₂ e 5% de Fe mostrou aglomerados de partículas muito finas, com uma distribuição homogênea de nanopartículas de MgF₂ e Fe na superfície.

A ação do sal MgF₂, que promove a fratura e cominuição das partículas de Mg, criando superfícies livres de óxidos e hidróxidos nas partículas metálicas, combinada à atividade catalítica do metal de transição na reação *in-situ* do Mg com H₂ durante a moagem, promove a transformação completa do magnésio para seus hidretos durante o processamento.

É interessante observar que a mistura Mg + 2,5%MgF₂ + 5%Fe apresenta dessorção de hidrogênio em uma faixa de temperatura inferior à da mistura Mg + 3%MgF₂ + 5%NbH_{0,89}. Esta diferença de comportamento pode estar relacionada ao comportamento mecânico distinto dos aditivos durante a moagem, o que deve acarretar mudanças estruturais nos nanocompósitos.

Como já mencionado anteriormente, além de efeitos de proteção de superfície e de controle do processo de moagem, já foi atribuída atividade catalítica a alguns sais inorgânicos (NaCl, NaF, CrCl₃) nas reações de absorção/dessorção de hidrogênio pelo Mg ou suas ligas [37, 38, 46].

Dessa forma, o estudo dessa nova família de nanocompósitos à base de Mg, contendo adições simultâneas de um sal inorgânico e de um metal de transição ou seu hidreto, constitui uma alternativa interessante para o

desenvolvimento de novos materiais para a armazenagem de hidrogênio. A investigação da ação combinada de diferentes aditivos salinos e metálicos pode levar à obtenção de propriedades catalíticas elevadas.

4.5 Moagem reativa do magnésio com adições de um fluoreto de metal de transição nanocristalino

Melhoramentos na absorção/dessorção de hidrogênio já foram observados na moagem de alta energia de pós de MgH_2 contendo estes aditivos, e atribuídos a uma reação de transferência de flúor que ocorre durante o processamento, gerando nanopartículas de Fe e de MgF_2 nas misturas [19]. Neste trabalho foram investigados os efeitos de adições de fluoretos de metais de transição na moagem reativa do magnésio.

4.5.1 Moagem reativa do magnésio com adições de fluoreto de ferro (FeF_3) nanocristalino

A figura 4.18 mostra os padrões de DRX das misturas moídas de Mg com os teores indicados de FeF_3 . Pode-se observar o efeito catalítico das adições de FeF_3 na síntese do MgH_2 , já que utilizando a partir de 2,5% do aditivo, não se observa a presença de Mg remanescente nas misturas moídas. Um pequeno pico devido ao hidreto γ - MgH_2 pode ser observado apenas no difratograma do nanocompósito contendo inicialmente 1% de FeF_3 . Nas demais misturas, verifica-se apenas a presença do hidreto β - MgH_2 . O efeito catalítico de fluoretos de metais de transição na moagem reativa de magnésio sob hidrogênio ainda não havia sido reportado, embora um estudo de Zhenxing et al. já tenha atribuído atividade catalítica a cloretos de metais de transição durante a moagem reativa da liga Mg + 3%Ni [46].

A análise de DR-X dos nanocompósitos preparados utilizando diferentes teores de FeF_3 permite acompanhar a ocorrência de uma reação de

transferência de flúor do Fe ao Mg, gerando partículas de Fe, que atua como catalisador para absorção/dessorção de hidrogênio, e de MgF_2 , agente protetor de superfície e controlador do processo de moagem.

O padrão de DRX da mistura contendo inicialmente 1% de FeF_3 não apresenta picos de difração devido ao fluoreto, mas pode-se observar um pequeno pico referente ao Fe. Isso indica que a reação de transferência se completou durante o processamento. O Mg remanescente apresenta forte textura (002), devido à ação mecânica do Fe durante a moagem, que favorece a soldagem a frio e a deformação plástica das partículas metálicas, o que leva à textura dos planos basais (compactos) do Mg.

Nos demais padrões de DRX, observam-se picos de difração devido ao FeF_3 e também devido ao Fe. Pode ser claramente observado que o pico de difração referente ao ferro aumenta de intensidade com o aumento do teor de fluoreto adicionado à moagem reativa do Mg. A figura 4.19 mostra detalhes dos padrões de DRX das misturas que continham inicialmente de 2,5% a 7,5% de FeF_3 , num intervalo de 2θ que contém o pico principal de difração do Fe.

A presença do outro produto da reação de transferência de flúor, o sal MgF_2 , também é confirmada por DRX. Como mencionado anteriormente, a detecção desta fase por essa análise é dificultada por sua pequena fração volumétrica, pela sobreposição de picos com os da fase β - MgH_2 e por sua baixa densidade eletrônica. Entretanto, os sinais de difração de MgF_2 se intensificam de acordo com aumento do teor de FeF_3 adicionado.

A presença de fluoreto de magnésio pode ser verificada no difratograma da mistura contendo inicialmente 7,5% de FeF_3 da figura 4.18. As figuras 4.19 e 4.20 mostram detalhes dos difratogramas em intervalos de 2θ que contêm picos devido ao MgF_2 , para teores de fluoreto de 2,5% a 7,5%. Nestas duas figuras pode-se observar o aumento do sinal de difração devido ao MgF_2 com o aumento do teor do aditivo.

Pode-se observar no padrão de DRX do nanocompósito preparado utilizando 5% de FeF_3 , em comparação com os das misturas contendo 2,5% e 7,5% de aditivo, que a intensidade difratada devido ao Fe é importante (figura 4.19), e a intensidade devida ao FeF_3 é baixa (figura 4.20). Isso indica que a

reação de transferência de flúor praticamente se completou durante a moagem nesta mistura.

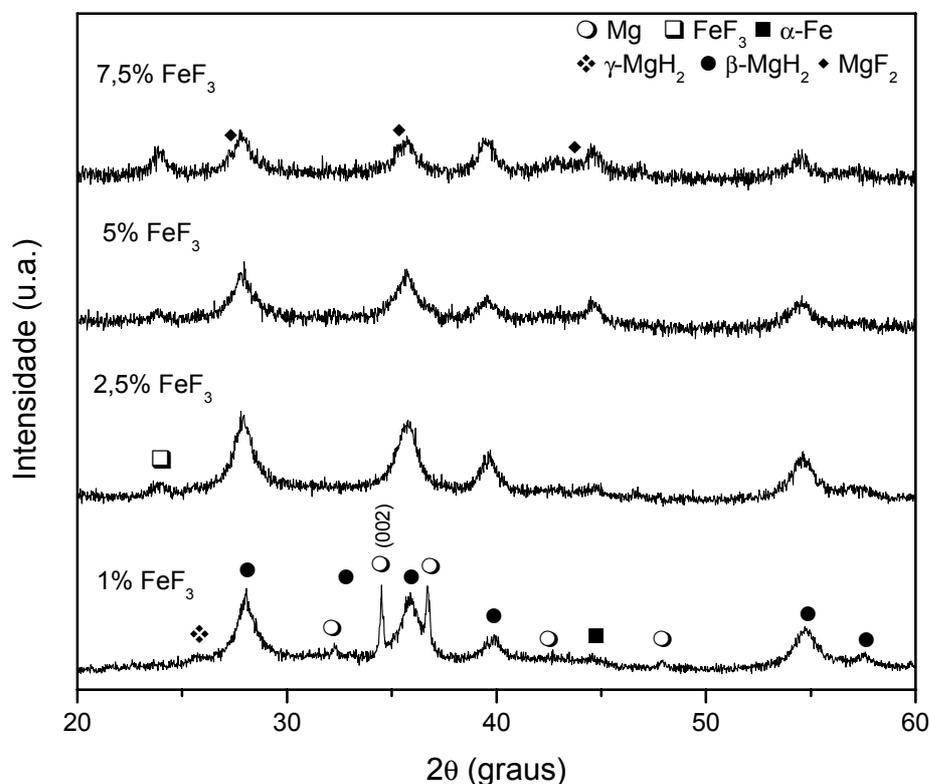


Figura 4.18 Padrões de DRX mostrando a evolução das fases formadas durante a moagem de Mg sob hidrogênio com as adições indicadas de FeF_3 .

Verificou-se que utilizando adições de FeF_3 nanocristalino à moagem reativa do Mg, ocorre uma reação de transferência de flúor do ferro ao magnésio, de maneira similar à verificada em misturas MgH_2 - FeF_3 moídas sob argônio [19].

O aditivo promove a transformação do Mg para β - MgH_2 durante a moagem. A ação dos sais inorgânicos FeF_3 e MgF_2 presentes na mistura aumenta a taxa de fratura das partículas de Mg, levando à sua diminuição e à formação de superfícies livres de óxidos ou hidróxidos. O Fe formado durante a moagem catalisa a reação *in-situ* do H_2 com o Mg nestas superfícies, levando à formação do MgH_2 . É possível que o composto FeF_3 , de forma semelhante a

outros sais inorgânicos [37, 38, 46], também presente atividade catalítica na absorção de H_2 pelo Mg durante a moagem.

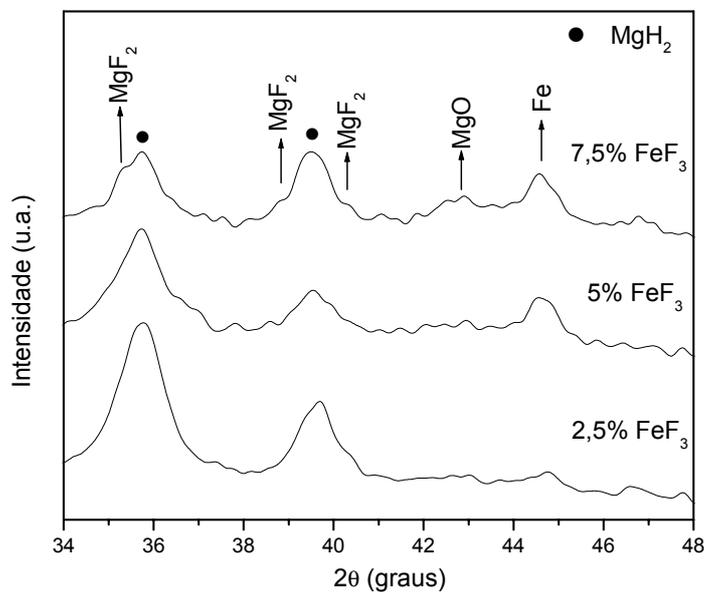


Figura 4.19 Padrões de DRX mostrando a evolução das fases formadas durante a moagem de Mg sob hidrogênio com as adições indicadas de FeF₃. Detalhe do intervalo de 2θ que contém o pico principal de Fe e alguns picos devido às fases β -MgH₂ e MgF₂.

Os nanocompósitos contendo adições de FeF₃ a partir de 2,5% em mol foram submetidos a análise térmica por DSC, como mostra a figura 4.21. As temperaturas de início e de pico de dessorção aparecem na tabela 4.3, juntamente com a capacidade de armazenagem de cada nanocompósito e do tamanho de cristalito da fase β -MgH₂ calculado através da fórmula de Scherrer.

Os nanocompósitos preparados utilizando adições de FeF₃ apresentam alto teor de hidrogênio absorvido durante a moagem, como mostra a tabela 4.3. Verifica-se uma tendência de diminuição do tamanho médio de cristalitos com o aumento da quantidade de FeF₃ adicionado.

As adições de FeF₃ à moagem reativa do Mg promovem um importante abaixamento da faixa de temperaturas de dessorção de hidrogênio pelos nanocompósitos preparados, e este abaixamento aumenta com a quantidade de FeF₃ adicionado, o que deve estar relacionado não apenas à maior fração

volumétrica de Fe na mistura, mas também à diminuição do tamanho médio de cristalito observada.

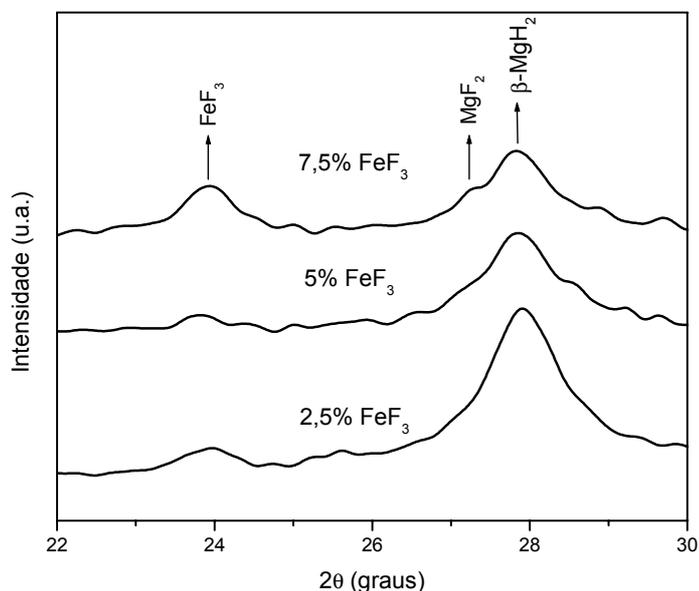


Figura 4.20 Padrões de DRX mostrando a evolução das fases formadas durante a moagem de Mg sob hidrogênio com as adições indicadas de FeF₃. Detalhes do intervalo de 2θ que contém os picos principais das fases FeF₃, β-MgH₂ e MgF₂.

O abaixamento da faixa de temperatura de dessorção em nanocompósitos à base de Mg devido às adições de FeF₃ já foi reportado para misturas à base de MgH₂ processadas por moagem de alta energia sob argônio [19]. Deledda et al. [21] também relataram este efeito para misturas moídas de MgH₂ + FeF₃ e MgH₂ + NiF₂, mas os nanocompósitos preparados pelos autores apresentavam tamanhos heterogêneos de cristalitos, o que ocasionou uma faixa de temperatura de dessorção excessivamente ampla.

Em ambos os trabalhos, as temperaturas de início de dessorção, medidas através de DSC, está em torno de 230°C para misturas moídas de MgH₂ + 5% em mol de FeF₃. Além disso, em ambos os casos observam-se dois picos de transformação, diferentemente dos resultados obtidos no presente trabalho. Assim, essa diferença de comportamento durante o primeiro

ciclo de aquecimento entre as misturas moídas sob Ar e H₂ pode ser atribuída à presença da fase γ -MgH₂, detectada por DR-X nas misturas moídas sob argônio.

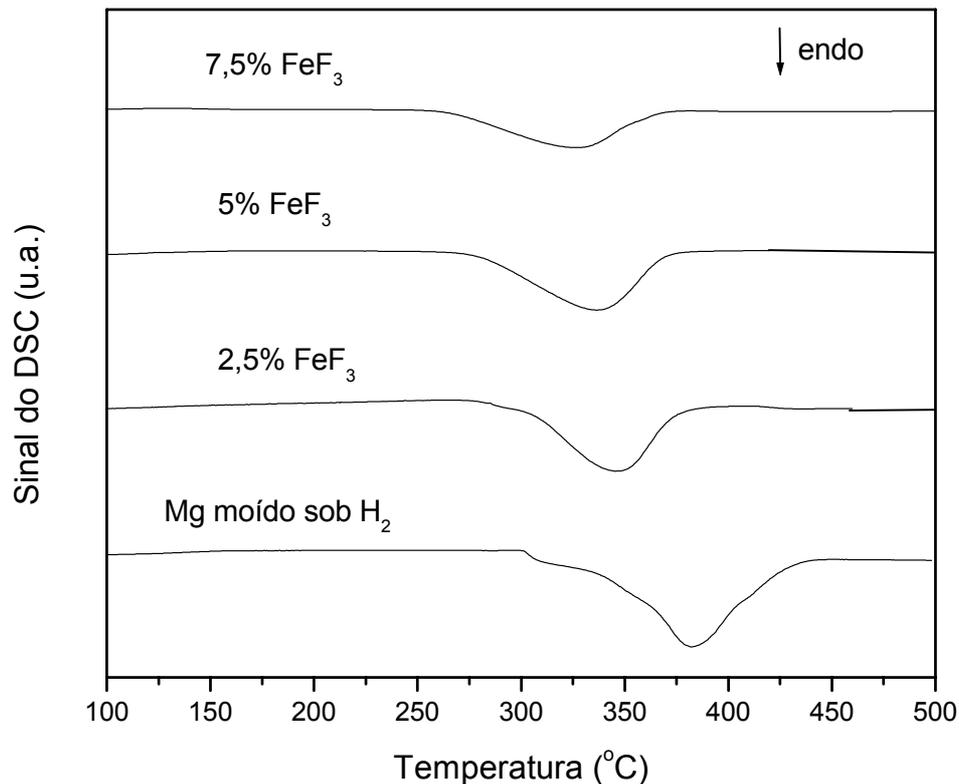


Figura 4.21 Curvas de DSC dos nanocompósitos à base de Mg com as adições indicadas de FeF₃ nanocristalino.

Na figura 4.22, mostra-se uma imagem de campo escuro de MET representativa da mistura de Mg + 2,5% de FeF₃ moída sob hidrogênio, com o padrão de difração de área selecionada (SAEDP) correspondente. A análise de difração revela a presença de Mg nanocristalino. Os anéis observados indicam o tamanho de cristalito reduzido do MgH₂. Como já mencionado, o β -MgH₂ rapidamente se decompõe sob a ação do feixe de elétrons, mas o tamanho de cristalito do Mg é praticamente igual ao do hidreto original, possibilitando a obtenção de informações indiretas sobre a estrutura do MgH₂.

Tabela 4.3 Características estruturais e temperaturas de dessorção dos nanocompósitos à base de Mg contendo adições de FeF_3 . Dados relativos ao Mg comercialmente puro moído sob hidrogênio estão incluídos para comparação.

Adição de FeF_3 (% em mol)	Quantidade de hidrogênio absorvido durante a moagem (% em massa)	Tamanho de cristalito (nm) da fase $\beta\text{-MgH}_2$	Temperatura de início de dessorção ^c (°C)	Temperatura de pico de dessorção (°C)
0	5,0 ^a	13	321	382
2,5	6,6 ^b	9	290	346
5	5,6 ^b	9	278	337
7,5	4,7 ^b	8	265	326

^a Medida através de análise química por extração a quente utilizando um determinador comercial de hidrogênio.

^b Calculada teoricamente, devido à ausência de Mg nas misturas.

^c Temperatura correspondente ao ponto de encontro das retas tangentes à linha base e ao primeiro pico de dessorção.

A micrografia foi obtida utilizando a difração do primeiro anel, o qual corresponde à reflexão dos planos (101) do Mg. O tamanho de cristalito observado por MET é menor do que 10 nm. Este resultado é consistente com o que foi obtido através do cálculo com a fórmula de Scherrer, o que mostra que o método utilizado é eficiente na avaliação de tamanho médio de cristalito dos nanocompósitos à base de Mg do presente trabalho.

O nanocompósito preparado utilizando 7,5% em mol de FeF_3 foi submetido a análise de DRX após dessorção sob fluxo de argônio, realizada no calorímetro diferencial de varredura. Durante o aquecimento, a reação de transferência de flúor do Fe ao Mg se completa, como mostra o padrão de DRX

da figura 4.23. Não há sinal de FeF_3 na mistura, que foi totalmente convertido a MgF_2 e Fe nanocristalinos. Este resultado é consistente com os relatados para misturas à base de MgH_2 contendo adições de fluoretos de metais de transição, moídas sob argônio [19, 51].

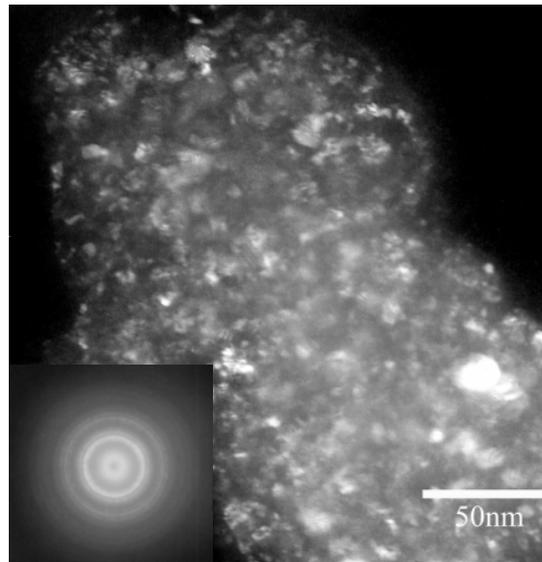


Figura 4.22 Micrografia eletrônica de transmissão (campo escuro) da mistura moída de Mg + 2,5% de FeF_3 , e padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAEDP) correspondente.

A figura 4.24 mostra uma imagem de MEV do nanocompósito contendo inicialmente 5% de FeF_3 . Pode-se observar aglomerados de partículas finas, a maior parte dos quais tem diâmetro abaixo de 500 nm. Uma imagem de MET (campo claro) desta mesma mistura é apresentada da figura 4.25. O pó apresenta elevada área superficial, o que favorece uma cinética rápida das reações de absorção e dessorção de hidrogênio.

O SAEDP indica a presença de magnésio com tamanho de cristalito muito fino. Como mencionado anteriormente, Porcu et al. [49], demonstraram que o $\beta\text{-MgH}_2$ se decompõe rapidamente sob a ação do feixe de elétrons no microscópio eletrônico de transmissão, mas o tamanho de cristalito do Mg é praticamente igual ao do hidreto original.

A figura 4.26 mostra o mapeamento por raios-X (EDX) de aglomerados de partículas observados no microscópio eletrônico de transmissão. As regiões ricas em Fe não coincidem com as regiões ricas em flúor, como mostra a comparação das áreas selecionadas indicadas. Isso confirma a ocorrência da reação de transferência de flúor durante a moagem, formando uma distribuição homogênea de nanopartículas de MgF_2 e de Fe na superfície dos aglomerados, que é interessante para armazenagem de hidrogênio. Estes resultados estão de acordo com os obtidos pela análise de DRX, que indicava que a reação de transferência de flúor havia praticamente se completado durante a moagem para a mistura $Mg + 5\%FeF_3$ moída sob H_2 .

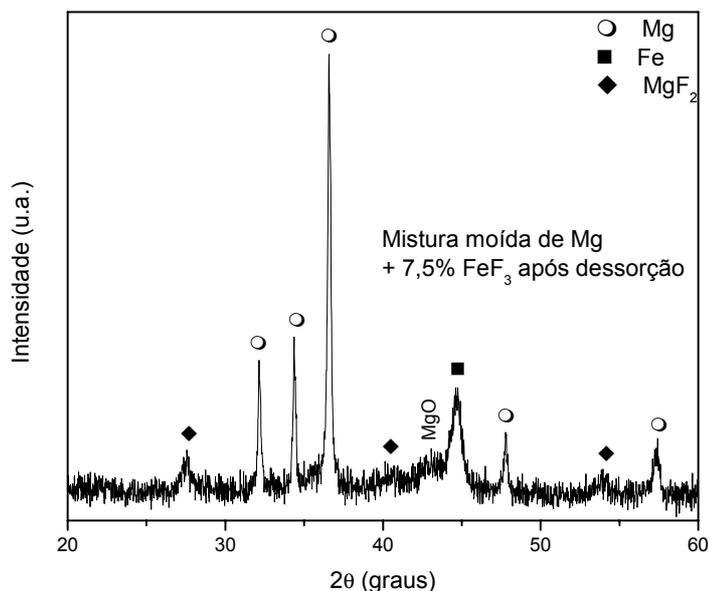


Figura 4.23 Padrão de DRX da mistura moída de Mg contendo 7,5% de FeF_3 após dessorção de H_2 .

Essa estrutura observada é bastante interessante para aplicações de armazenagem de hidrogênio, pela proteção proporcionada pela superfície fluoretada frente aos ciclos de absorção/dessorção de H_2 e à ação de impurezas [34, 48], e à atividade catalítica das nanopartículas de ferro nas reações do Mg com H_2 [15].

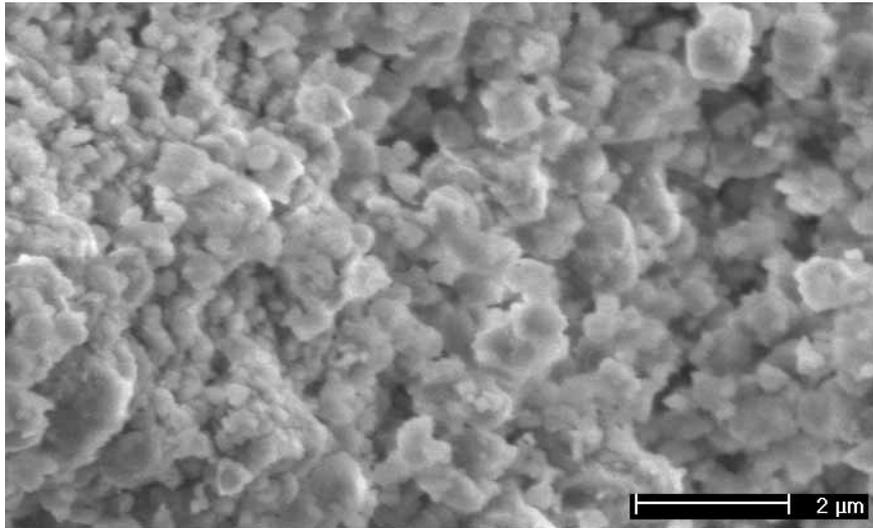


Figura 4.24 Imagem de MEV do nanocompósito preparado utilizando 5% de FeF_3 .

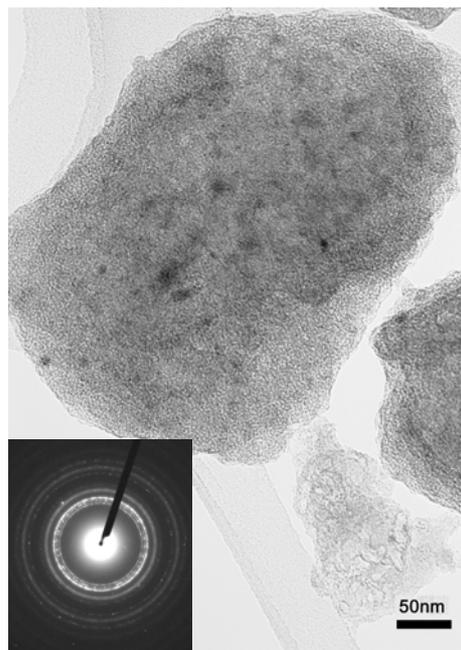


Figura 4.25 Imagem de MET (campo claro) do nanocompósito que continha inicialmente 5% de FeF_3 . Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAEDP) correspondente⁵.

⁵ Os resultados de MET e EDX das figuras 4.25 e 4.26 foram obtidos em colaboração com o Prof. Junji Saida, do Centro para Pesquisa Interdisciplinar, da Universidade de Tohoku, Sendai, Japão.

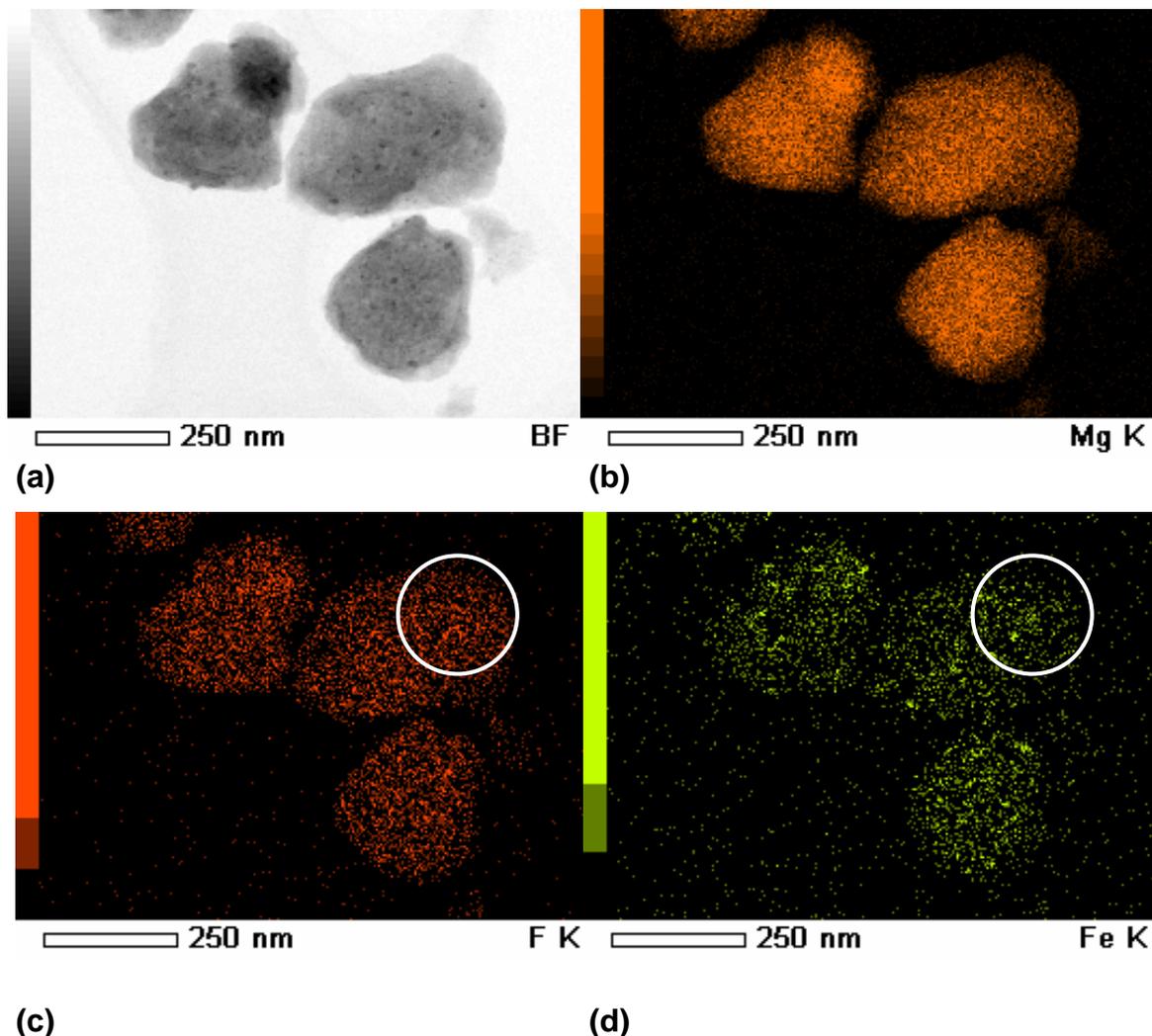


Figura 4.26 (a) Imagem de campo claro e mapeamento por raios-X (EDX) do nanocompósito que continha inicialmente 5% de FeF_3 , realizado no microscópio eletrônico de transmissão, dos elementos: (b) magnésio; (c) flúor; (d) ferro. Estão indicadas duas áreas selecionadas para comparação nos mapas (c) e (d).

Estes resultados são semelhantes aos obtidos para a mistura $\text{Mg} + 2,5\%\text{MgF}_2 + 5\%\text{Fe}$ moída sob H_2 e também podem ser correlacionados aos apresentados por Suda et al. [34-36] que obtiveram ligas Mg_2Ni de superfície altamente estável e com grande afinidade por hidrogênio, devido à presença de MgF_2 e de partículas de Ni metálico.

4.5.2 Moagem reativa do magnésio com adições de fluoreto de vanádio (VF₃) nanocristalino

A figura 4.27 mostra os padrões de DRX das misturas de moídas de Mg e VF₃ nanocristalino, com os teores de 2,5% e 5% em mol. Pode-se observar que a adição de VF₃ nanocristalino catalisa a síntese de MgH₂ durante a moagem, já que não são observados na figura picos de difração devido ao Mg. Também não são detectados nos difratogramas picos devido à presença de VF₃, mas pode-se observar um pico devido à presença do hidreto de vanádio β -VH_{0,81}. Liang et al. prepararam um nanocompósito contendo β -MgH₂, γ -MgH₂ e β -VH_{0,81} com boas propriedades de armazenagem de hidrogênio a partir da moagem de alta energia da mistura MgH₂-V sob argônio [28, 52].

Estes padrões de DRX evidenciam a ocorrência da reação de transferência de flúor do V para o Mg, assim como a hidrogenação do vanádio durante a moagem reativa. A reação de transferência se completa durante a moagem para as duas misturas preparadas. Os tamanhos de cristalitos da fase β -MgH₂ calculados através da fórmula de Scherrer são de 10 nm e 9 nm para os nanocompósitos contendo 2,5% e 5% de VF₃, respectivamente, enquanto a capacidade teórica de armazenagem destes nanocompósitos é de 6,8% e de 6,0% em massa de hidrogênio.

Mostrou-se que a adição de um fluoreto de metal de transição à moagem reativa do Mg produz materiais com características interessantes para armazenagem de hidrogênio.

O aditivo FeF₃ nanocristalino promove a síntese de β -MgH₂ durante a moagem, com tamanhos menores de cristalito. Durante o processamento, ocorre uma reação parcial de transferência de flúor do Fe ao Mg, gerando Fe e MgF₂ na mistura.

Na análise térmica, observou-se um importante abaixamento da faixa de temperatura de dessorção devido ao FeF₃, o qual aumenta com o teor de aditivo. A reação de transferência de flúor se completa durante o aquecimento. A caracterização estrutural da mistura moída mostrou uma distribuição

homogênea de nanopartículas de Fe e MgF_2 nos aglomerados de MgH_2 , que são compostos por partículas muito finas.

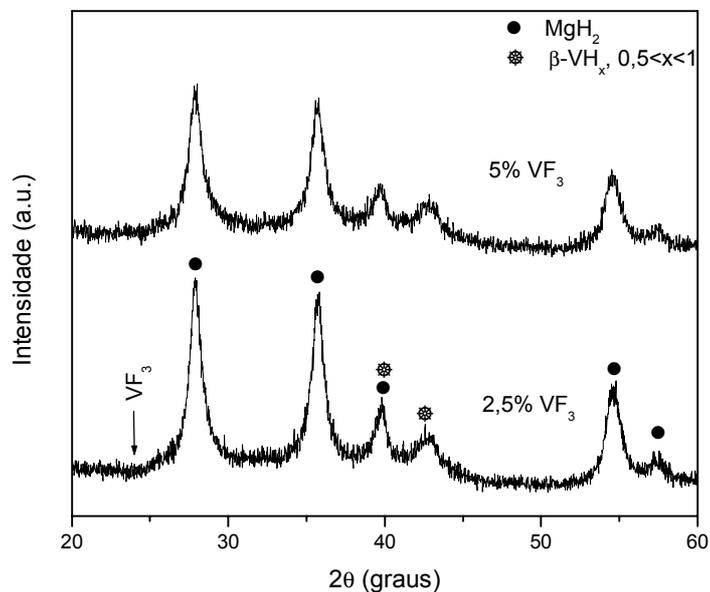


Figura 4.27 Padrões de DRX mostrando a evolução das fases formadas durante a moagem relativa de Mg com as adições indicadas de VF_3 .

Resultados semelhantes foram obtidos com a utilização de adições de VF_3 nanocristalino, o que mostra que os fluoretos de metais de transição são aditivos muito interessantes para a moagem relativa do Mg sob hidrogênio.

A atividade catalítica dos diferentes fluoretos de metais de transição deve ser investigada para o desenvolvimento de novos nanocompósitos à base de Mg com propriedades elevadas para aplicações de hidrogênio.

4.6 Comparação dos efeitos dos diferentes aditivos nanocristalinos utilizados

Nesta seção são comparados os efeitos das diferentes adições utilizadas à moagens relativa do Mg sob hidrogênio, tanto na síntese do MgH_2 durante o processamento, como no comportamento de dessorção dos nanocompósitos preparados.

4.6.1 Comparação dos efeitos na síntese do MgH_2 por moagem reativa sob hidrogênio

A tabela 4.4 apresenta algumas características estruturais dos diferentes nanocompósitos preparados no presente trabalho. A adição de MgF_2 nanocristalino não promove a síntese do MgH_2 por moagem reativa, mas a introdução simultânea deste sal com um aditivo que catalisa a reação *in-situ* do H_2 com o Mg durante o processamento promove a conversão total para seus hidretos.

Da mesma forma, o aditivo Fe nanocristalino não leva a uma maior proporção de hidretos após a moagem reativa do Mg, mas aliando a ação deste catalisador com a ação mecânica de um sal inorgânico durante a moagem, todo o magnésio na mistura é consumido para a formação de MgH_2 .

Como mostra a tabela 4.4, o efeito combinado dos sais inorgânicos e catalisadores na moagem reativa do magnésio produz nanocompósitos de alta capacidade de armazenagem de hidrogênio. Observou-se uma diminuição do tamanho médio de cristalito da fase $\beta\text{-MgH}_2$ para todas as adições utilizadas em relação ao obtido para o Mg comercialmente puro moído sob H_2 .

Tabela 4.4 Características estruturais de diferentes nanocompósitos à base de Mg preparados por moagem reativa.

Misturas moídas sob hidrogênio (aditivos nanocristalinos em porcentagem molar)	Fases formadas após a moagem	Quantidade de hidrogênio absorvido durante a moagem (% em massa)	Tamanho de cristalito da fase β -MgH ₂ (nm)
Mg	Mg, γ -MgH ₂ e β -MgH ₂	5,0 ^a	13
Mg + 5%MgF ₂	Mg, MgF ₂ , γ -MgH ₂ e β -MgH ₂	3,8 ^a	10
Mg + 5% Fe	Mg, Fe, γ -MgH ₂ e β -MgH ₂	3,6 ^b	10
Mg + 2,5%MgF ₂ + 5%Fe	MgF ₂ , Fe, γ -MgH ₂ e β -MgH ₂ ^c	6,4 ^b	10
Mg + 3%MgF ₂ + 5% NbH _{0,89}	MgF ₂ , γ -MgH ₂ , β -MgH ₂ e fase amorfa rica em Nb	5,8 ^b	9
Mg + 5%FeF ₃	MgF ₂ , Fe e β -MgH ₂	5,6 ^b	9
Mg + 5%VF ₃	MgF ₂ , β -VH _{0,81} e β -MgH ₂	6,0 ^b	9

^a Medida através de análise química por extração a quente utilizando um determinador comercial de hidrogênio.

^b Calculada teoricamente, devido à ausência de Mg nas misturas. O hidrogênio absorvido pelo V ou Nb não foi considerado.

^c Uma pequena quantidade de Mg remanescente também está presente na mistura.

4.6.2 Comparação dos efeitos no comportamento de dessorção de hidrogênio dos nanocompósitos preparados

A figura 4.28 mostra as curvas de DSC de diferentes nanocompósitos preparados neste trabalho. As características de dessorção observadas estão apresentadas na tabela 4.5.

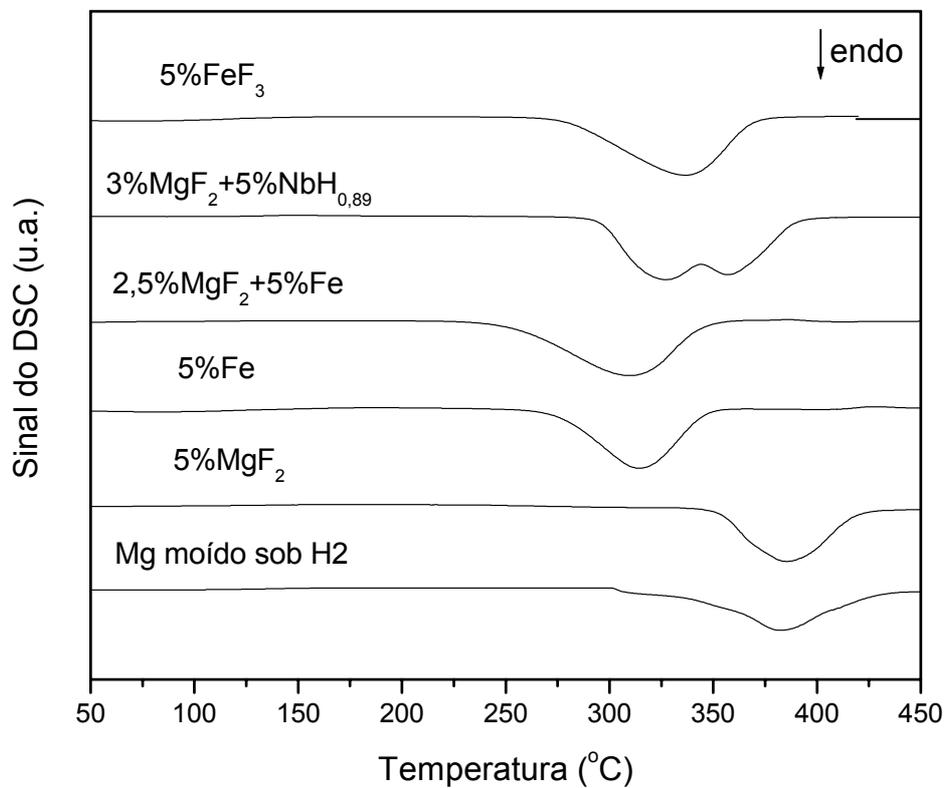


Figura 4.28 Curvas de DSC para diversos nanocompósitos preparados com as adições indicadas em porcentagens molares.

Nos nanocompósitos em que a fase γ -MgH₂ está presente em quantidade significativa, observam-se dois estágios de dessorção. Como explicado anteriormente, a fase γ é a primeira se decompor na mistura, gerando deformações elásticas que diminuem a temperatura de dessorção de uma fração da fase β .

Tabela 4.5: Características de dessorção de H₂ de diferentes nanocompósitos à base de Mg preparados por moagem reativa.

Misturas moídas sob hidrogênio (% em mol)	Temperatura de início de dessorção ^a (°C)	Número de estágios de dessorção (°C)	Temperatura dos picos de dessorção (°C)
Mg	321	2	382 ^b
Mg + 5%MgF ₂	352	1	384
Mg + 5% Fe	273	1	314
Mg + 2,5%MgF ₂ + 5%Fe	247	1	308
Mg + 3%MgF ₂ + 5% NbH _{0,89}	293	2	327 e 357
Mg + 5%FeF ₃	278	1	337

^a Temperatura correspondente ao ponto de encontro das retas tangentes à linha base e ao primeiro pico de dessorção.

^b A temperatura do primeiro pico de dessorção não pode ser determinada devido à sobreposição parcial com o segundo pico

Em comparação com o Mg comercialmente puro moído sob H₂, a adição de MgF₂ não leva a um abaixamento da faixa de temperatura de dessorção do MgH₂, ao contrário do que se obtém ao combinar deste aditivo com o Fe ou NbH_{0,89}. Os melhores resultados de dessorção do presente trabalho foram obtidos para a mistura moída de Mg + 2,5%MgF₂ + 5%Fe.

5 CONCLUSÕES

1. A ação do composto protetor de superfície MgF_2 na diminuição das partículas de Mg no estágio inicial da moagem sob hidrogênio não é suficiente para promover a síntese de MgH_2 durante o processamento. A temperatura de pico de dessorção das misturas moídas de Mg- MgF_2 é equivalente à do Mg comercialmente puro moído.
2. A adição de Fe à moagem reativa do Mg sob hidrogênio também não promove a síntese do MgH_2 , devido à ação mecânica do catalisador, que favorece a soldagem a frio e a aglomeração das partículas metálicas durante o processamento.
3. O Fe é um importante catalisador para a dessorção de hidrogênio em nanocompósitos à base de Mg.
4. A combinação dos aditivos MgF_2 e Fe à moagem reativa do Mg leva à completa formação de hidretos durante o processamento, produzindo nanocompósitos de estrutura e propriedades interessantes para a armazenagem de H_2 . Resultados semelhantes podem ser obtidos a partir da adição simultânea de MgF_2 e $NbH_{0,89}$. Aparece assim uma nova família de nanocompósitos à base de Mg, contendo como aditivos um sal inorgânico como o MgF_2 e um metal de transição ou seu hidreto. Estes materiais são promissores para aplicações de hidrogênio.
5. A adição de fluoretos de metais de transição à moagem reativa do Mg também tem efeitos catalíticos. Todo o Mg pode ser convertido a MgH_2 durante o processamento também nestas misturas. Ocorre uma reação de transferência de flúor para o magnésio, que pode ser completada durante a moagem ou no primeiro ciclo de aquecimento. Essa reação gera uma distribuição homogênea de nanopartículas de MgF_2 e do metal de transição ou de seu hidreto na superfície dos aglomerados de MgH_2 . Os materiais assim preparados também têm estrutura e propriedades interessantes para armazenagem de hidrogênio.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Obtenção de diferentes nanocompósitos à base de MgH_2 por moagem reativa contendo MgF_2 e diferentes metais de transição ou seu hidreto, ou alternativamente um fluoreto de um metal de transição. Análise estrutural destes materiais e estudo da cinética das reações de absorção e dessorção de hidrogênio.
2. Avaliação da estabilidade da superfície destes nanocompósitos frente aos ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio e à ação de impurezas.
3. Investigação do mecanismo de catálise do ferro nas reações do magnésio com hidrogênio em nanocompósitos à base de MgH_2 .
4. Preparação de nanocompósitos à base de Mg_2FeH_6 a partir da moagem reativa de misturas Mg-Fe sob H_2 e pesquisa do mecanismo de síntese envolvido.
5. Estudo da influência do aditivo MgF_2 na moagem reativa de misturas Mg-Fe para a obtenção do hidreto complexo Mg_2FeH_6 . Analisar os efeitos das adições na síntese desta fase, no comportamento de dessorção e na cinética e reversibilidade das reações com H_2 .

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DUNN, S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 235–264,
2. UEHARA, I.; SAKAI, T.; ISHIKAWA, H. The state of research and development for applications of metals hydrides in Japan. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 253-254, p. 635-641, 1997.
3. SCHULZ, R. et al. Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies. **Materials Science and Engineering A**, v. A267, p. 240-245, 1999.
4. ZALUSKI, L. et al. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg_2Ni , $LaNi_5$ and FeTi. **Journal of Alloys and Compounds**. 217, pp.295-300, 1995.
5. WANG, X.L.; SUDA, S. Surface characteristics of fluorinated hydriding alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 231, p.380-386, 1995.
6. LIANG, G.; SCHULZ, R. Mechanically alloyed nanocrystalline hydrogen storage materials. **Materials Transactions**, v. 42, p. 1593-1598, 2001.
7. YAVARI, A.R. et al. Structural evolution and metastable phase detection in MgH_2 -5%NbH nanocomposite during H-desorption by in-situ diffraction using synchrotron radiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 353, p.246-251, 2003.
8. ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J.O. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg_2Ni . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 289, p.197-206, 1999.
9. CHARBONNIER, J. et al. Structural analysis of activated $Mg(Nb)H_2$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404-406, p. 541-544, 2005.
10. FRIEDRICHS, O. et al. MgH_2 with Nb_2O_5 as additive for hydrogen storage: chemical, structural and kinetic behavior with heating. **Acta Materialia**, v. 54 , p. 105-110, 2006.
11. LIU, F.J.; SUDA, S. Properties and characteristics of fluorinated hydriding alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 231, p. 742-750, 1995.

12. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS; INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE. Botta Filho, W.J.; Yavari, A.R.; Castro, J.F.R., Ishikawa, T. T. **Processo de preparação de compósitos à base de hidretos metálicos nanocristalinos, compósitos assim preparados e uso dos mesmos.** Pedido nacional de patente PI0305917-0. 19 Dez. 2003. RPI – Revista de Propriedade Intelectual, n. 1832, Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, Brasil.
13. CASTRO, J.F.R. et al. Structural characterization and dehydrogenation behavior of Mg–5 at.%Nb nano-composite processed by reactive milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 376, p. 251- 256, 2004.
14. SANTOS, S.F. et al. Mechanical and reactive milling of a TiCrV BCC solid solution. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 20-21, p. 291- 296, 2004.
15. COSTA, A.L.M. et al. Hydride formation during reactive milling of Zr-Ni-V mixture. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 15-16, p. 563 – 568, 2003.
16. COSTA, A.L.M. et al. Mechanical alloying of Mg₅₀Ni₅₀ under hydrogen. **Materials Science Forum**, v. 403, p. 33-38, 2002.
17. CASTRO, J.F.R. et al. Two routes to process the Mg – 5%at. Nb nanocomposites. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 20-21, p. 349 – 354, 2004.
18. CASTRO, J.F.R. et al. Improving H-sorption in MgH₂ powders by addition of nanoparticles of transition metal fluoride catalysts and mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 389, p. 270-274, 2005.
19. YAVARI, A.R. et al Improvement in H-sorption kinetics of MgH₂ powders by using Fe nanoparticles generated by reactive FeF₃ addition. **Scripta Materialia**, v. 52, p. 719-724, 2005.
20. SURYANARAYANA, C. Nanocrystalline materials. **International Materials Reviews**, v. 40, n. 2, p. 1-64, 1995.
21. HUOT, J. et al. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball milled magnesium hydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293-295, p. 495-500, 1999.

22. ZALUSKI, L.; ZALUSKA, A.; STRÖM-OLSEN, J.O. Nanocrystalline metal hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 253-254, p. 70-79, 1997.
23. RIVOIRARD, S et al. Catalytic effect of additives on the hydrogen absorption properties of nano-crystalline $MgH_2(X)$ composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 356-357, p. 622-625, 2003.
24. ZALUSKI, L.; ZALUSKA, A.; STRÖM-OLSEN, J.O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 288, p. 217-225, 1999.
25. CUI, N.; HE, P.; LUO, J.L. Synthesis and characterization of nanocrystalline magnesium-based hydrogen storage alloy electrode materials. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 3549-3558, 1999.
26. ORIMO, S. et al. Hydriding properties of a nano-/amorphous-structured Mg-Ni-H system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 253-254, p. 94-97, 1997.
27. LIU, W. et al. Effects of substitution of others elements for nickel in mechanically alloyed $Mg_{50}Ni_{50}$ amorphous alloys used for nickel-metal hydrides batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v.261, p.289-294, 1997.
28. LIANG, G. et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2-Tm ($Tm=Ti, V, Mn, Fe$ and Ni) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 292, p. 247-252, 1999.
29. HANADA, N.; ICHIKAWA, T.; FUJI, H. Catalytic Effect of Nanoparticle 3d-Transition Metals on Hydrogen Storage Properties in Magnesium Hydride MgH_2 Prepared by Mechanical Milling. **Journal of Physics and Chemistry B**, v. 109, p. 7188-7194, 2005.
30. HUOT, J. et al. Structure of nanocomposite metal hydrides, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 330-332, p. 727-731, 2002.
31. HUOT, J. et al. Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH_2-Nb nanocomposites, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 348, p. 319-324, 2003.

32. 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 p. 237-242, 2001.
33. LIU, F.J.; SUDA, S. Hydriding behaviour of F-treated Mg₂Ni at moderate conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v.232, p. 212-217, 1996.
34. WANG, X.L.; SUDA, S. Surface characteristics of fluorinated hydriding alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v.231, p. 380-386, 1995.
35. WANG, X.L.; HARAICAWA, N.; SUDA, S. A study of the surface composition and structure of fluorinated Mg-based alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v.231, p. 397-402, 1995.
36. LIU, F.J.; SANDROCK, G.; SUDA, S. Hydriding characteristics of surface treated Mg₂Ni at ambient temperature. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, v.183, p. 163-167, 1994.
37. IVANOV, E. et al. Hydrogen interaction with mechanically alloyed magnesium–salt composite materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 359, p. 320 – 325.
38. IVANOV, E. et al. Comparative study of first hydriding of Mg–NaF and Mg–NaCl mechanical alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 360, p. 256–265, 2003.
39. GROSJEAN, M.H; ROUÉ, L. Hydrolysis of Mg–salt and MgH₂–salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production. **Journal of Alloys and Compounds**, 2005. In press.
40. HUOT, J. et al. Direct synthesis of Mg₂FeH₆ by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 280, p. 306-309, 1998.
41. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.
42. GENNARI, F.C.; CASTRO, F.J.; ANDRADE GAMBOA, J.J. Synthesis of Mg₂FeH₆ by reactive mechanical alloying: formation and decomposition properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 339, p. 261–267, 2002.

43. MURTY, B.S.; RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **International Materials Reviews**, v. 43, p. 101-141, 1998.
44. GENNARI, F.C.; CASTRO, F.J.; URRETAVIZCAYA, G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 321, p. 46 - 53, 2001.
45. BOBET, J.-L. et al. Synthesis of magnesium and titanium hydride via reactive mechanical alloying: Influence of 3d-metal addition on MgH₂ synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 298, p. 279, 2000.
46. ZHENXING, Y.; ZUYAN, L.; ERDE, W. Hydrogen storage properties of the Mg–Ni–CrCl₃ nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 333, p. 207-214, 2002.
47. LU, L.; LAI, M.O. **Mechanical Alloying**. EUA: Kluwer Academic Publishers, 1998, 296 p.
48. LIU, F.-J.; SANDROCK, G.; SUDA, S. Surface treatment effect on the low temperature hydriding behavior of Mg₂Ni. **Journal of Alloys and Compounds**, v.230, p. 58-62, 1995.
49. PORCU, M. et al. Electron diffraction characterisation of beam–induced decomposition of ball-milled magnesium hydride. **Ultramicroscopy**, 2005. In press.
50. TSUDA, M. et al. Mg–H dissociation of magnesium hydride MgH₂ catalyzed by 3d transition metals. **Thin Solid Films**, in press, 2005.
51. DELEDDA, S. et al. H-sorption in MgH₂ nanocomposites containing Fe or Ni with fluorine, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404–406, p. 409–412, 2005.
52. LIANG, G. et al. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH₂ –V nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 291, p. 295-299, 1999.
53. PEDERSEN, A.S. Magnesium (Beryllium) and Alkaline Earth (Calcium, Strontium and Barium) Hydrides. In: _____. Hydrogen Metal Systems I. Suíça: Trans Tech Publications Ltd, 1996. p. 40-70.

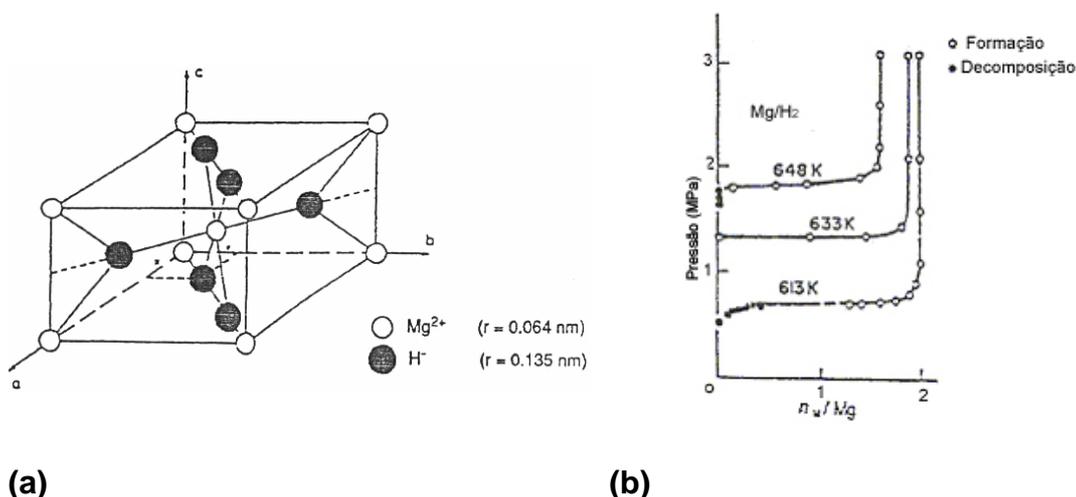
54. BASTIDE, J.P. et al. Polymorphisme de l'hydrure de magnésium sous haute pression. **Materials Research Bulletin**, v. 15, p. 1215-1224, 1980.

APÊNDICE A

Considerações sobre as fases de equilíbrio no sistema H-Mg⁶

A análise das fases conhecidas do sistema H-Mg pode auxiliar no entendimento das transformações que ocorrem durante a moagem de alta energia do MgH₂ sob argônio ou do Mg sob hidrogênio.

O diagrama PCT do sistema H-Mg mostra consiste de uma solução sólida intersticial, denominada fase α (hexagonal compacta) e uma fase β de estrutura tetragonal, com composição estequiométrica MgH₂ [53], como mostra a figura A.1.



(a) Estrutura tetragonal do MgH₂. Existem 2 átomos de Mg nas posições (0,0,0) e (1/2, 1/2, 1/2,) e 4 átomos de H em $\pm (x,x,0)$ (1/2+x, 1/2 -x, 1/2) com $x = 0,30$. **(b)** Diagrama PCT para o sistema H-Mg para a faixa de pressão de 0 a 3 MPa [53].

Bastide et al. estudaram as transformações de fase que ocorrem quando o MgH₂ é submetido a altas pressões [54]. Os autores observaram que a fase β submetida a altas pressões compressivas transforma-se parcialmente na fase metaestável γ -MgH₂, de estrutura ortorrômbica. A transição $\beta \rightarrow \gamma$ também foi observada à pressão de 2,5 GPa de H₂. Ambas as fases coexistem até a pressão de 8 GPa. Através de um processo exotérmico, a fase γ se transforma

⁶ Adaptado das referências [21, 44].

na fase β no aquecimento a 350°C . Outra fase metaestável, de estequiometria MgH_2 , é a fase δ , de estrutura hexagonal (pseudo-cúbica), que foi observada após tratamento da fase β de 2,8 a 8 GPa e entre 650 e 800°C . A análise térmica de misturas das fases β e δ mostrou uma transformação endotérmica entre as temperaturas de 350 e 400°C . Este efeito foi atribuído às transformações $\delta \rightarrow \gamma$ ou $\delta \rightarrow \beta$.

APÊNDICE B

Exemplo de cálculo de massas dos componentes das misturas a serem moídas.

Considere a mistura 92% Mg + 2,5% MgF₂ + 5%Fe (porcentagens molares).

Como a massa das bolas utilizadas totaliza 70,8 g, e a razão da massa de bolas para a de material é de 40:1, a massa total de material ser moído é de $(70,8 \text{ g})/40 = 1,77 \text{ g}$.

A massa molar de cada componente é de:

Mg: 24,3 g/mol

MgF₂: 62,3 g/mol

Fe: 55,8 g/mol

Considerando a porcentagem molar de cada um deles, pode-se obter as massas dos componentes que seguem a proporção desejada:

Mg: $0,92 \cdot 24,3 \text{ g/mol} = 22,4 \text{ g/mol}$

MgF₂: $0,025 \cdot 62,3 \text{ g/mol} = 1,6 \text{ g/mol}$

Fe: $0,05 \cdot 55,8 \text{ g/mol} = 2,8 \text{ g/mol}$

Os valores de massa assim calculados compõem uma mistura 92% Mg + 2,5% MgF₂ + 5%Fe (em mol), mas para uma massa total de material de 26,8 g ($22,4 \text{ g} + 1,6 \text{ g} + 2,8 \text{ g} = 26,8 \text{ g}$).

Como a massa de material a ser utilizada nas moagens é de 1,77 g, para calcular a massa de cada componente na mistura, utilizam-se as seguintes correções:

Mg: $22,4/26,8 \cdot 1,77 = 1,48 \text{ g}$

MgF₂: $1,6/26,8 \cdot 1,77 = 0,11 \text{ g}$

Fe: $2,8/26,8 \cdot 1,77 = 0,18 \text{ g}$

Note que a soma destas massas resulta em 1,77 g, como esperado.

APÊNDICE C

Método de cálculo de tamanhos de cristalitos e deformação interna utilizados no presente trabalho⁷.

Para separar a contribuição ao alargamento dos picos devido a fatores estruturais do alargamento devido a fatores instrumentais, admitiu-se a correção de Warren,

$$B_m^2 = B^2 + B_i^2 \quad (\text{C.1})$$

em que B_m é a largura a meia-altura do pico que está sendo medido, B é a largura devido ao pequeno tamanho de cristalito e deformação interna do material (fatores estruturais), e B_i é a largura devido às condições experimentais (fatores instrumentais).

Para obter a contribuição B_i ao alargamento dos picos de difração, foram feitas medidas de larguras de picos de uma amostra de referência, de quartzo, isenta de deformações e com tamanho de cristalito bem maior que 100 nm.

No caso das fases frágeis, o tamanho médio de cristalito t foi obtido desconsiderando a deformação interna e utilizando o alargamento do pico principal de difração na fórmula de Scherrer,

$$t = \frac{0,94\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{C.2})$$

na qual λ é o comprimento de onda da radiação K_α do cobre (0,1542 nm).

No caso do Fe nanocristalino, que é dúctil, a deformação interna também foi considerada. Neste caso, a largura B tem duas componentes: B_t (devido ao pequeno tamanho de cristalito) e B_d (devido à deformação interna), tal que

$$B = B_t + B_d \quad (\text{C.3})$$

O alargamento devido à deformação pode ser escrito como:

⁷ Baseado na descrição apresentada por Lu e Lai [47].

$$B_d = C \operatorname{tg} \theta \quad (\text{C.4})$$

em que C é a deformação interna do material.

Substituindo as equações 3.1 e 3.4 na equação 3.3, segue que

$$B \cos \theta = C \operatorname{sen} \theta + \frac{0,94\lambda}{t} \quad (\text{C.5})$$

A deformação e o tamanho de cristalito podem ser obtidos a partir da análise de um gráfico de $B \cos \theta$ *versus* $\operatorname{sen} \theta$ (gráfico de Hall-Williamson), que resulta em uma reta de coeficiente angular igual à deformação interna C , e coeficiente linear $\frac{0,94\lambda}{t}$.