

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

LAMINAÇÃO SOB ATMOSFERA CONTROLADA DOS SISTEMAS MgH_2 E
 $MgH_2 - LaNi_5$ PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

Jose Jaime Marquez Coavas

São Carlos
2016

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

LAMINAÇÃO SOB ATMOSFERA CONTROLADA DOS SISTEMAS MgH_2 E
 $MgH_2 - LaNi_5$ PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

Jose Jaime Marquez Coavas

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

Orientador: Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

Coorientador: Dr. Daniel Rodrigo Leiva

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos - SP

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M357L Marquez Coavas, Jose Jaime
Laminação sob atmosfera controlada dos sistemas
MgH₂ e MgH₂ - LaNi₅ para armazenagem de hidrogênio /
Jose Jaime Marquez Coavas. -- São Carlos : UFSCar,
2016.
100 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2016.

1. Laminação a frio. 2. Atmosfera controlada. 3.
Parâmetros de processamento. 4. Nanofases. I. Título.

DEDICATÓRIA

A meus pais Marcial e Maria por me darem força, e minha namorada Lilibeth pelo amor incondicional e o apoio em todos os momentos.

CURRICULUM VITAE

Bacharel em Química pela Universidade de Córdoba - Colômbia (2012)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

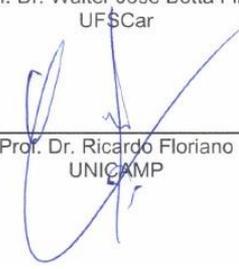
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Jose Jaime Marquez Coavas, realizada em 04/08/2016:



Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
UFSCar



Prof. Dr. Walter José Botta Filho
UFSCar



Prof. Dr. Ricardo Floriano
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

A elaboração deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração, estímulo e empenho de diversas pessoas. Gostaria de expressar toda a minha gratidão e apreço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, auxiliaram na execução do presente trabalho. A todos quero manifestar os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar, a Jeová Deus, por me dar abrigo na tempestade, por criar saídas onde parecia não haver escapatória e pelas pessoas que o Senhor colocou em meu caminho.

Aos meus pais, Marcial José e María Del Carmen, e a minha namorada Lilibeth Llorente por todo seu amor, dedicação e apoio.

Aos caros professores Dr. Tomaz T. Ishikawa e Dr. Daniel R. Leiva, pela orientação, apoio e cordialidade com que sempre me receberam e também pela liberdade de ação que me permitiram, que foi decisiva para que este trabalho contribuísse para meu desenvolvimento pessoal. Como amigos são o que todos desejamos, estão sempre ao nosso lado sem precisarmos pedir o que quer que seja.

Ao Dr. Rafael Silva pela colaboração principalmente no início do desenvolvimento experimental do presente trabalho e a todo o pessoal do Laboratório de Hidrogênio em Metais e do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), ao Victor, Michel, Renato e demais.

Ao PPGCEM, ao DEMa, ao departamento de letras pelos cursos de português para estrangeiros oferecidos e à UFSCar pela formação profissional.

À fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao povo brasileiro que financiaram a bolsa de mestrado que possibilitou a realização deste trabalho.

RESUMO

O Mg é um material promissor para a armazenagem de hidrogênio, pela sua baixa densidade, abundância, custo relativamente baixo e capacidade de armazenagem de até 7,6 % p. No entanto, sua cinética de absorção/dessorção de H₂ é lenta, e ocorre em temperaturas superiores a 300°C. Além disso, as superfícies do Mg e do MgH₂ são susceptíveis à oxidação, gerando assim camadas de MgO ou ainda Mg(OH)₂ que atuam como barreiras nos processos de absorção/dessorção do hidrogênio. É descrito na literatura que a rota de processamento utilizando a deformação plástica severa, assim como a incorporação de aditivos como o LaNi₅ melhoram o desempenho dos nanocompósitos à base de Mg. Neste trabalho MgH₂ e MgH₂ + LaNi₅ foram preparados utilizando a laminação a frio (CR, do inglês Cold Roll) em atmosfera controlada. Os aspectos analisados foram os parâmetros do processo de CR (número de passes e frequência dos cilindros). Os efeitos da adição do LaNi₅ durante o processamento e no comportamento de absorção/dessorção de H₂. A caracterização micro e nanoestrutural dos nanocompósitos obtidos, através da difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, e sua correlação com a rota de processamento; demonstrou que um elevado número de passes de CR a elevadas frequências produz nanocompósitos com propriedades atrativas para armazenagem de hidrogênio. Além disso, observou-se um efeito catalítico com a adição do LaNi₅ ao MgH₂, devido a formação de novas fases durante as etapas de absorção e dessorção de H₂. As melhores características de armazenagem de hidrogênio foram obtidas para a mistura MgH₂+1,50 mol.% LaNi₅ na qual as medidas foram realizadas a baixas temperaturas, fato importante para o MgH₂.

Palavras-chave: Laminação a frio; atmosfera controlada; parâmetros de processamento; nanofases.

COLD ROLLING UNDER INERT ATMOSPHERE OF THE SYSTEM MgH_2 AND MgH_2 - $LaNi_5$ FOR HYDROGEN STORAGE

ABSTRACT

Magnesium hydride is a promisor candidate for H_2 storage, mainly due to its high hydrogen gravimetric capacity (7.6% wt), low density, abundance and low cost. However, its H-absorption/desorption occurs only at temperatures around 673 K with slow kinetics. Moreover, Mg and MgH_2 surfaces are highly reactive, easily forming MgO and/or $Mg(OH)_2$ layers that lower the level of the hydrogen storage properties. It is described in the literature that the use of the severe plastic deformation technique or the incorporation of additives such as $LaNi_5$ improve the hydriding/dehydriding kinetics and lower the dehydrogenation temperature of Mg-based composites. In the present study, Mg-based hydrogen storage alloys have been developed in the following systems: MgH_2 and $MgH_2 + LaNi_5$ using the cold rolling (CR) under inert atmosphere. The aspects analyzed in this study were the processing parameters (number of passes and roll rotation frequency) and the additive incorporation ($LaNi_5$) during the processing and H-abs/des behavior. The micro and nanostructural characterization for the obtained materials were made by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), and the correlation of results obtained with the process route, showed that a larger number of rolling passes and high frequency produces nanocomposites with great improvements in the hydrogen storage properties. Furthermore, a catalytic effect was observed with the addition of $LaNi_5$ to MgH_2 , due to the formation of new phases in the hydriding/dehydriding process. The best results for hydrogen storage were obtained for the system $MgH_2 + 1.50$ mol.% $LaNi_5$ with low H-absorption/desorption temperatures, an aspect interesting for MgH_2 .

Keywords: Cold rolling; protective atmosphere; rolling parameters; nanophases.

PUBLICAÇÕES

JOSE J. MÁRQUEZ, RAFAEL DE A. SILVA, JULIANO SOYAMA, DANIEL R. LEIVA, RICARDO FLORIANO, TOMAZ T. ISHIKAWA, CLAUDIO S. KIMINAMI, WALTER J. BOTTA. Processing of MgH₂ by extensive cold rolling under protective atmosphere. **International Journal of Hydrogen Energy** (2016). *Artigo submetido para publicação.*

JOSE J. MÁRQUEZ, DANIEL R. LEIVA, RICARDO FLORIANO, WÁGNER B. SILVA, TOMAZ T. ISHIKAWA, CLAUDIO S. KIMINAMI, WALTER J. BOTTA. Nanocompósitos MgH₂ – LaNi₅ armazenadores de hidrogênio produzidos por laminação a frio sob atmosfera inerte. **22 - Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais – CBECIMAT**. Novembro, 2016. *Artigo submetido para publicação.*

JOSE J. MÁRQUEZ, DANIEL R. LEIVA, R. FLORIANO, TOMAZ T. ISHIKAWA, CLAUDIO S. KIMINAMI, WALTER J. BOTTA. Processamento do hidreto de magnésio por laminação a frio sob atmosfera inerte. **22 - Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais – CBECIMAT**. Novembro, 2016. *Artigo submetido para publicação.*

SUMARIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo geral.....	5
2.2 Objetivos específicos	5
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
3.1 Considerações iniciais.....	7
3.2 O hidrogênio como combustível.....	8
3.3 Formas de armazenagem de hidrogênio	10
3.4 Os hidretos.....	14
3.4.1 Definição.....	14
3.4.2 Formação de hidretos	15
3.4.3 Classificação.....	16
3.5 Hidretos à base de Mg para o armazenamento de hidrogênio	17
3.6 O sistema LaNi ₅ para armazenamento de hidrogênio.....	22

3.7	Estratégias empregadas para melhorar as propriedades de absorção e dessorção de H ₂ em ligas à base de Mg	30
3.7.1	Estruturas nanocristalinas	30
3.7.2	Compósitos nanoestruturados à base de Mg: O sistema Mg/MgH ₂ + LaNi ₅	32
3.7.3	Processos de deformação plástica severa	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	Materiais selecionados e manipulação	49
4.2	Processamento por laminação a frio em atmosfera inerte	49
4.3	Análise estrutural	50
4.5	Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	51
4.6	Determinação das propriedades de armazenagem de hidrogênio	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1	Laminação a frio sob atmosfera controlada do hidreto de magnésio comercialmente puro	53
5.1.1	Caracterização estrutural e morfológica do MgH ₂ processado por laminação sob atmosfera controlada	53
5.1.2	Propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio do MgH ₂ processado por CR sob atmosfera controlada	62
5.2	Laminação a frio sob atmosfera controlada do sistema MgH ₂ + X mol.% LaNi ₅ (X= 0,67; 1,50 e 2,54)	66
5.2.1	Caracterização estrutural e morfológica da mistura MgH ₂ + X mol.% LaNi ₅ processada por CR sob atmosfera controlada	67
5.2.2	Propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio do MgH ₂ + X mol.% LaNi ₅ processado por CR sob atmosfera controlada	71
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	85

7	CONCLUSÕES	87
8	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	89
9	REFERÊNCIAS.....	91
	APÊNDICE A	99

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 Parâmetros envolvidos nos diferentes métodos de armazenamento do hidrogênio (densidade gravimétrica $[\rho_m]$, densidade volumétrica $[\rho_v]$, T e P são temperatura e pressão de trabalho respectivamente).	11
Tabela 4.1 Reagentes utilizados no processo de laminação sob atmosfera inerte.	49
Tabela 5.1 Influência das condições de laminação no tamanho médio dos cristalitos.	55
Tabela 5.2 Imagens de MEV mostrando a redução do tamanho de partículas e a porosidade do MgH_2 depois de diferentes números de passes de CR a 50 rpm.	59
Tabela 5.3 Imagens de MEV mostrando a morfologia das partículas de MgH_2 laminado com diferentes frequências.	60
Tabela 5.4 Absorção teórica do MgH_2 nas misturas $MgH_2 + LaNi_5$	67

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 Toneladas equivalentes de petróleo (TEP), no período de 1989-2014 [1].	7
Figura 3.2 Distribuição global de matérias primas para a produção de H ₂ .	9
Figura 3.3 Densidade volumétrica de H ₂ nos sistemas de cilindros sob alta pressão, a diferentes condições.	12
Figura 3.4 Volume de 4 kg de hidrogênio compactadas de quatro maneiras diferentes (de esquerda a direita: hidretos complexos, hidretos metálicos, tanques criogênicos e cilindros sob alta pressão) em relação ao tamanho de um carro [38].	14
Figura 3.5 Modelo esquemático da formação de um hidreto metálico. Do lado esquerdo, é representada a hidrogenação gasosa (H ₂ adsorvido) e do lado direito a hidrogenação eletrolítica.	16
Figura 3.6 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio obtidas a 350 °C (a,c) e 325 °C (b, d) sob 20 (a,b) e 0,4 (c,d) bar de pressão de H ₂ para o MgH ₂ puro e contendo 2 % mol dos aditivos Fe, Nb, Fe ₂ O ₃ , FeF ₃ processados por laminação.	18
Figura 3.7 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio obtidas a 350 °C sob 20 (a,c) e 0,35 (b,d) bar de pressão de H ₂ , para o MgH ₂ puro e contendo 2 % at. dos aditivos Cr, Fe e V processados por CR e MAE.	20
Figura 3.8 Curvas cinéticas de (a) dessorção a 250°C e 0,15 bar, e (b) absorção a 100°C e 10 bar dos nanocompósitos MgH ₂ - MT (MT=Ti, V, Mn, Fe, Ni) processados por moagem [47].	21
Figura 3.9 Isotermas P-C do sistema LaNi ₅ H _x . Note que a histerese diminui com a diminuição da temperatura [58].	23
Figura 3.10 Curvas de histerese, mostrando log P versus H/M, de duas ligas, A e B. Os símbolos referem-se a: liga A: (○) primeiro ciclo, (▼) quarto ciclo; Liga B: (●), primeiro ciclo, (□) segundo ciclo, (▲), terceiro ciclo, (∇) quarto ciclo.	24
Figura 3.11 (a) Tempo necessário para 90% de hidrogenação do LaNi ₅ à temperatura ambiente versus os ciclos de: (-●-) do pó moído-5h, (-○-) pó não	

moído. (b) dependência do tamanho médio de partícula como uma função do tempo de moagem [65].....	26
Figura 3.12 Isotérmicas P-C de LaNi_5 com o tamanho de partícula inicial de 150-300 μm , para os primeiros cinco ciclos de absorção/dessorção de H_2	26
Figura 3.13 MET de uma amostra de LaNi_5 submetido a um ciclo de absorção/dessorção de H_2 . A imagem foi tirada com g (vetor de reflexão) = 1210 e as direcções cristalográficas estão indicadas na figura.	28
Figura 3.14 Cinética de ativação a 50 °C: (a) absorção a 15 bar e (b) dessorção a menos de 0,05 kPa.....	29
Figura 3.15 Efeitos do tamanho de cristalito na cinética de absorção de H_2 em pós de Mg obtidos por moagem [72].	32
Figura 3.16 Quantidade de hidrogênio absorvido em função do tempo durante o segundo ciclo de hidrogenação de ligas de MgH_{2-x} p.% LaNi_5 ($x=10 - 60$) a 300 °C.	33
Figura 3.17 Curvas de absorção/dessorção de hidrogênio a várias temperaturas, do composto de Mg-50 p.% LaNi_5 moído por 20 h	35
Figura 3.18 a) Curvas de absorção de hidrogênio a 150 °C sob uma pressão de hidrogênio de 10 bar. b) curvas de dessorção de hidrogênio a 300 °C sob uma pressão de hidrogênio de 0,15 bar [55].	37
Figura 3.19 Curvas de absorção de hidrogênio a 345 °C e sob 30 bar de H_2 , de diversas ligas à base magnésio. (Mg-20 p.% X, X = FeTi, Ti, V, Pd, LaNi_5).....	38
Figura 3.20 Cinética de absorção (a 20 bar) e dessorção (sob vácuo) de hidrogênio a ~285 ° C, das amostras MgH_2 -X p.% LaNi_5 (X = 5, 15 e 35) moído 20 e 40 h.....	39
Figura 3.21 Cinética de absorção (a 2 Mpa e 300 °C) de amostras de Mg, Mg- LaNi_5 e Mg - LaNi_5 - C procesados por ARB (30 passes).....	41
Figura 3.22 Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio sob 3,0 MPa a 100, 150 e 200 °C para o Mg - 30% LaNi_5 em peso, preparados por diferentes métodos: (a) HCS; (b) MM; (c) HCS + MM.	41

Figura 3.23 (a). Curvas cinéticas de absorção (1,0 MPa) e dessorção (0,06 MPa) de H ₂ a 623 K para o compósito Mg-2,5% at Pd, moído e laminado a frio, (b). Curvas de ativação a 623 K e 1,3 MPa [4].....	45
Figura 5.1 Padrões de DRX do MgH ₂ (a) laminado com diferentes números de passes a uma frequência fixa de 50 rpm (b) laminado com 35 passes a diferentes frequências (10, 30 e 50 rpm).	54
Figura 5.2 Imagens de MET do MgH ₂ depois de 35 passes de CR a 50 rpm: a) campo escuro e padrão de difração de elétrons da área selecionada correspondente, b) campo escuro evidenciando a presença da fase γ -MgH ₂ . 56	56
Figura 5.3 Variação do tamanho médio do cristalito com o tempo de processamento para duas rotas de processamento, moagem (linha -■-) e laminação (linha -★-).	57
Figura 5.4 Distribuição do tamanho de partículas e imagens de microscopia eletrônica de varredura para ligas Ni ₅₀ Ta ₅₀ , após de diferentes tempos de moagem.	62
Figura 5.5 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio em amostras de MgH ₂ como recebido e laminado com 10, 20, 35 e 50 passes a 50 rpm. T _{abs/des} = 330 °C, P _{abs} = 1,5 MPa e P _{des} = 0,013 Mpa.....	64
Figura 5.6 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio em MgH ₂ laminado com 35 passes e frequências de 10, 30 e 50 rpm. T _{abs/des} = 330 °C, P _{abs} = 1,5 MPa e P _{des} = 0,013 MPa.....	65
Figura 5.7 Padrões de DRX do MgH ₂ como recebido, do LaNi ₅ e das misturas MgH ₂ + X mol.% LaNi ₅ (X = 0,67; 1,50 e 2,54) laminadas com 35 passes a uma frequência de 50 rpm.	68
Figura 5.8 Imagens de MEV obtidas em modo BSE das misturas MgH ₂ + LaNi ₅ processadas por laminação a frio (35 passes a 50 rpm) sob atmosfera controlada	69
Figura 5.9 Espectros EDS obtidos das micrografias de MEV com aumento de 1000 X, para as misturas MgH ₂ –X mol.% LaNi ₅ processadas por laminação a frio sob atmosfera inerte.	70

Figura 5.10	Curvas cinéticas de absorção obtidas a 200 °C sob 1,5 MPa de pressão inicial de H ₂ para o MgH ₂ como recebido (curva feita a 330 °C) e contendo 0,67; 1,50 e 2,54 mol. % do aditivo LaNi ₅ e processados por laminação a frio (35 passes a 50 rpm), (a) do primeiro e (b) segundo ciclo.	71
Figura 5.11	Curvas cinéticas de dessorção obtidas a 300 °C sob 0,013 MPa de pressão inicial de H ₂ para o MgH ₂ como recebido (curva feita a 330 °C) e contendo 0,67; 1,50 e 2,54 mol. % do LaNi ₅ e processados por laminação a frio (35 passes a 50 rpm).....	73
Figura 5.12	Padrões de DRX das misturas MgH ₂ + X mol.% LaNi ₅ (X = 0,67; 1,50 e 2,54) após os processos de absorção-dessorção-absorção (DRX das amostras no estado hidrogenado).	74
Figura 5.13	Curvas cinéticas de (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio para a mistura MgH ₂ +1,50 mol.% LaNi ₅ laminada com 35 passes e frequências de 50 rpm. P _{abs} = 1,5 MPa e P _{des} = 0,013 MPa.	79
Figura 5.14	Representação esquemática do mecanismo de dessorção de hidrogênio nas misturas MgH ₂ + LaNi ₅ processadas pela laminação a frio (35 passes a 50 rpm).....	80
Figura 5.15	Ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio para a mistura MgH ₂ + 1,5 Mol.% LaNi ₅ laminada ao frio com 35 passes e com uma frequência nos cilindros de 50 rpm.	81
Figura 5.16	Padrões de DRX da mistura MgH ₂ + 1,50 mol.% de LaNi ₅ , laminada ao frio, 35 passes com frequências de rotação dos cilindros de 50 rpm. (a) após um aquecimento a 350 °C por 1h, (b) após dez ciclos de absorção-dessorção (finalizando no estado absorvido) e (c) depois de um ciclo de absorção _{100 °C} /dessorção _{280 °C}	82
Figura 5.17	Curvas de DSC do MgH ₂ como recebido, MgH ₂ laminado (35 passes e frequência de 50 rpm em argônio) e MgH ₂ + 1,50 mol.% de LaNi ₅ laminado (35 passes e frequência de 50 rpm em argônio) após um ciclo de desorção/absorção.	83
Figura 5.18	representação dos processos que acontecem durante o processamento e a ciclagem da mistura MgH ₂ + 1,50 mol. % LaNi ₅	84

Figura A.1 Gráfico de Williamson-Hall para o cálculo do tamanho médio de cristalito e da microdeformação.	100
--	-----

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da humanidade tem sido possível também pelos avanços na geração de energia, a qual é sustentada atualmente pelos combustíveis fósseis. No entanto, estes combustíveis são recursos não renováveis, ocasionando impactos negativos ao meio ambiente. Isso tem motivado em nível mundial pesquisas sobre novas tecnologias que possam sustentar mudanças nos paradigmas de geração e consumo de energia. Neste contexto o hidrogênio é considerado o vetor energético ideal [2-4], por ter o maior valor de energia por quantidade de massa do que qualquer outra substância presente na natureza, por sua possibilidade de utilização em células a combustível, e por ter como subproduto da sua combustão a água, além de pode ser produzido a partir de fontes renováveis ou não renováveis, utilizando energia elétrica ou solar.

Entretanto, para que o hidrogênio se torne uma alternativa tecnologicamente viável para o aproveitamento de energia mais limpa, diversos avanços científicos têm sido realizados nas últimas décadas em diversos âmbitos, como na sua produção, armazenagem, distribuição e utilização. O desenvolvimento de soluções efetivas para o armazenamento de hidrogênio é considerado como um dos principais desafios neste contexto [2].

Nos últimos anos, muita atenção tem sido voltada para as pesquisas sobre a armazenagem de hidrogênio em materiais sólidos como os hidretos metálicos, devido à sua alta capacidade de armazenagem, em termos gravimétricos e volumétricos, e segurança de operação advindo da reversibilidade nas reações e ao fato de ser a decomposição do hidreto metálico um processo endotérmico que faz com que o armazenamento no estado sólido seja o método mais eficaz. Estas características colocam em vantagem a armazenagem de hidrogênio em sólidos ao invés das formas alternativas de hidrogênio gasoso sob altas pressões ou hidrogênio líquido em temperaturas criogênicas [5].

Ao longo do tempo, diversas ligas metálicas têm sido propostas para o armazenamento do hidrogênio, tais como compostos intermetálicos do tipo AB_5 (e.g., $LaNi_5$) que tem sido objeto de muitas pesquisas. Esta liga como principal

representante deste tipo de compostos tem demonstrado resultados promissores para aplicações estacionárias ou móveis apesar de não apresentar vantagens relativas à elevada capacidade de conter o hidrogênio [5-8] mas se apresenta cinéticas rápidas a baixas temperaturas. Por outro lado, os hidretos metálicos à base de Mg apresentam como principais vantagens sua elevada capacidade gravimétrica, de 7,6% em massa, comparada com LaNi_5 que apresenta uma capacidade de 1,4%, custo relativamente baixo, boa reversibilidade e estabilidade cíclica, razão pela qual tem sido objeto de intensa pesquisa. No entanto a cinética de absorção/dessorção para os hidretos à base de magnésio mostra-se menos atrativa, sendo que o MgH_2 tem temperaturas para absorção/dessorção de hidrogênio acima de 400 °C enquanto o LaNi_5 tem uma cinética favorável de absorção/dessorção de hidrogênio mesmo à temperatura ambiente [9].

Com o objetivo de melhorar a cinética de absorção/dessorção de hidrogênio no Mg ou suas ligas, pesquisadores dos diversos grupos tem intensificado pesquisas nas diferentes rotas de processamento mecânico baseadas em moagem de alta energia e/ou técnicas de deformação plástica severa (SPD, *severe plastic deformation*) [10-18], com uma forma efetiva para obter estruturas extremamente refinadas e, portanto, mais reativas com o hidrogênio. Uma estratégia complementar é a geração de nanocompósitos, combinando diferentes hidretos ou ainda um hidreto e aditivos ditos catalisadores, visando a obtenção de propriedades de armazenagem mais elevadas.

As recentes pesquisas envolvem rotas alternativas de processamento em conjunto com adições de catalisadores e outros elementos, visando baixar a temperatura de absorção/dessorção do hidrogênio e evitar problemas com a contaminação da superfície; melhorando assim a cinética de reação do H_2 [19-23].

Diante deste contexto, realizou-se o presente trabalho, no qual se há usado a laminação extensiva realizada sob atmosfera inerte, técnica ainda pouco explorada. Esta rota de processamento apresenta potencial de utilização

prática, visto que um elevado refino microestrutural e um aumento da concentração de defeitos podem ser obtidos como resultados do trabalho a frio, os quais podem ser combinados à geração de superfícies livres de contaminantes e por tanto mais reativas, benefício decorrente da utilização de atmosfera inerte [14]. Além disso, o material pode ser produzido em tempos curtos de processamento e utilizando baixo consumo de energia, ao contrário da utilização de moagem de alta energia, que normalmente emprega atmosfera protetora e longo tempo de processamento.

No presente trabalho, a laminação sob atmosfera foi usada no processamento do hidreto de magnésio e de misturas de $\text{MgH}_2 + X \text{ mol.}\% \text{ LaNi}_5$ ($X = 0,67; 1,50 \text{ e } 2,54$), visando a obtenção de um nanocompósito com propriedades de absorção/dessorção de H_2 promissoras, através da combinação de características de seus componentes individuais [12, 13]. Foram investigados os efeitos dos principais parâmetros de processamento nas microestruturas e propriedades de armazenagem de hidrogênio (capacidade, cinética e temperatura das transformações de fases), visando o estabelecimento de correlações entre processamento, estrutura e propriedade.

Os dois sistemas aqui selecionados (MgH_2 e $\text{MgH}_2 + X \text{ mol.}\% \text{ LaNi}_5$) foram escolhidos com base numa cuidadosa revisão bibliográfica, na qual observou-se que a laminação a frio do MgH_2 assim como a adição de LaNi_5 fazem com que a reação com o hidrogênio seja rápida em condições moderadas de temperatura e pressão, como consequência da formação de hidretos de baixa estabilidade, porém o mecanismo exato pelo qual o LaNi_5 acelera a velocidade de hidrogenação não é completamente esclarecida [24, 25].

Os resultados aqui apresentados aliados a uma extensa revisão da literatura, possuem no caso específico das misturas $\text{MgH}_2 + X \text{ mol.}\% \text{ LaNi}_5$ uma contribuição para o entendimento da catálise na absorção do H_2 , além de fornecerem um melhor entendimento das correlações processamento-estrutura-propriedades.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Avaliar as propriedades de armazenagem de hidrogênio nos sistemas MgH_2 e $MgH_2 + X \text{ mol.\% LaNi}_5$ ($X = 0,67; 1,50$ e $2,45$) processados por laminação a frio sob atmosfera controlada utilizando diferentes parâmetros de processamento, buscando as melhores condições de processamento e uma melhoria na cinética e capacidade das reações de absorção/dessorção de H_2 , visando às aplicações de armazenagem de hidrogênio.

2.2 Objetivos específicos

- Otimizar as propriedades de armazenagem de H_2 do MgH_2 através da variação dos parâmetros de laminação sob atmosfera controlada, tais como: a) o número de passes de laminação; b) frequência de rotação dos cilindros do laminador.
- Obter por laminação a frio nanocompósitos do tipo $MgH_2 + X \text{ mol.\% LaNi}_5$ ($X = 0,67; 1,50$ e $2,54$), e neste contexto, os melhores parâmetros de processamento encontrados serão usados, e será estudado o efeito do aditivo nas propriedades de armazenagem de hidrogênio.
- Formular correlações processamento, estrutura e propriedade e sugerir mecanismos de absorção/dessorção envolvidos na presença do $LaNi_5$ em ligas à base de MgH_2 , além de demonstrar o grande potencial da técnica de laminação sob atmosfera controlada na obtenção de compósitos nanoestruturados de grande interesse para a armazenagem de hidrogênio.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Considerações iniciais

O Consumo mundial de energia aumentou de 5×10^{12} kWh/ano em 1860 para $1,2 \times 10^{14}$ kWh/ano em 2004, e grande parte desta energia consumida (80%) é baseada em combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) [5], como mostra a Figura 3.1. Além dos problemas ambientais associados nesta matriz energética, sendo o principal o efeito estufa, prevê-se que, em termos de consumo de energia, a demanda excederá a oferta em breve [1].

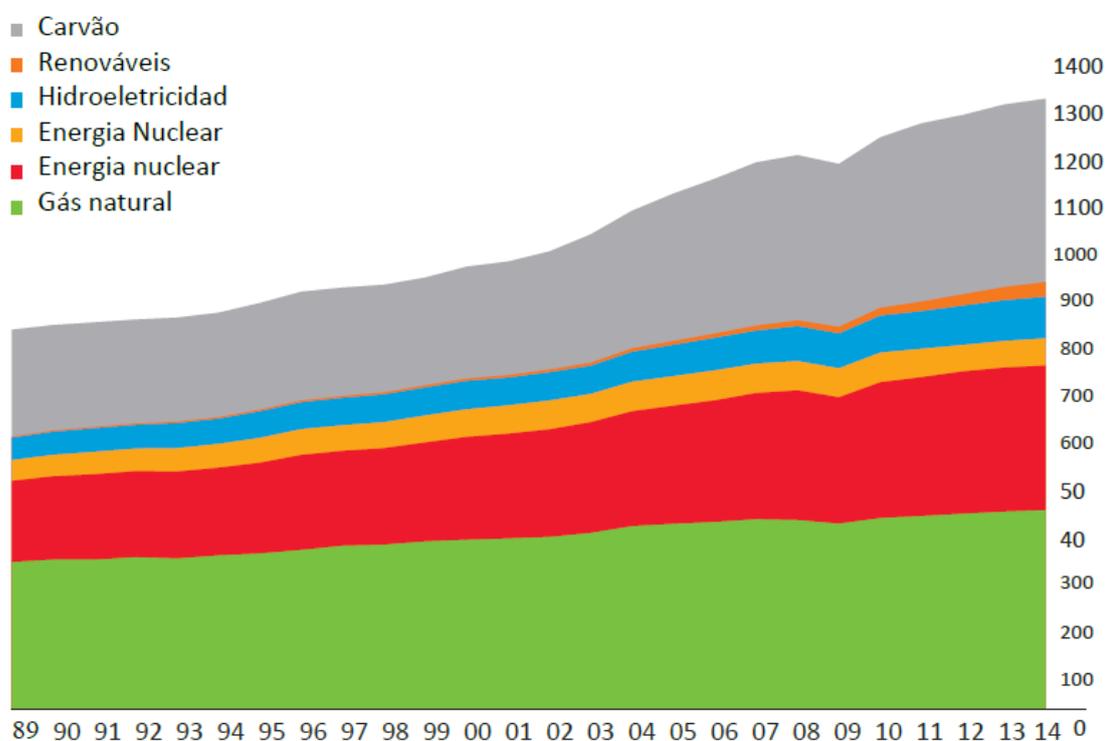


Figura 3.1 Toneladas equivalentes de petróleo (TEP), no período de 1989-2014 [1].

Por estas razões, estão sendo pesquisadas novas possibilidades de geração, distribuição e consumo de energia que sejam mais limpas. Com relação às mudanças na geração, busca-se diversificar a matriz incluindo uma maior participação de fontes de energia renováveis, tais como: eólica, maremotriz, biocombustíveis, biomassas, etc. De modo geral, a principal desvantagem associada ao uso de tais fontes é a flutuação na oferta, já que a

geração depende do comportamento do recurso natural, que é em função do tempo.

3.2 O hidrogênio como combustível

Desde meado dos anos 70 quando o conceito do hidrogênio como energia limpa foi introduzido, este vem ganhando impulso como o único remédio viável para os problemas energéticos mencionados anteriormente, neste contexto o hidrogênio é atrativo por oferecer uma solução as necessidades globais de energia mediante a redução de CO₂ e de outros gases de efeito estufa. O hidrogênio é um vetor energético muito atraente, já que sua energia química por massa é três vezes maior do que a de outros combustíveis (39,4 kWh.kg⁻¹), ele é limpo, eficiente, e além disso pode ser produzido de maneira direta de fonte renováveis, através da luz solar ou de maneira indireta mediante o uso da eletricidade obtida de fontes energéticas renováveis, como por exemplo energia eólica. Quando o hidrogênio é queimado, seja em um motor de combustão interna ou o baseado em células de combustíveis, ele produz água e energia na forma de calor, segundo a reação:



Uma vez que nenhum composto contendo carbono está presente nesta reação, e usando o hidrogênio produzido a partir de energia renovável; o processo torna-se amigável com o meio ambiente, isso deve-se à não emissão de gases de efeito estufa, no entanto, se o ar é utilizado para a combustão do H₂, pequenas quantidades de NO_x pode ser produzido devido à presença de nitrogênio no ar, e mesmo assim, em quantidades dez vezes inferiores às quantidades de óxido produzidas na combustão da gasolina [26]. A água, resultado da queima do hidrogênio na reação anterior, volta à atmosfera fechando o ciclo.

Assim, o hidrogênio tem potencial para se tornar o vetor energético mais sustentável do futuro [27]. No entanto, para que o mundo diminua o uso dos combustíveis fósseis e comece a utilizar o H_2 , torna-se necessário superar entraves que ainda existem na sua utilização e é necessário desenvolver tecnologias considerando fatores tais como: produção, utilização e armazenamento. Com respeito à produção busca-se baixar o custo da produção segura e eficiente; atualmente, a produção de hidrogênio aparentemente ainda depende dos combustíveis fósseis (Figura 3.2) que dão como subprodutos gases de efeito estufa como por exemplo CO_2 [28]. No entanto, os processos à base de combustíveis fósseis são muito mais baratos do que a eletrólise da água; processo no qual os esforços estão centrados para reduzir o preço de produção de hidrogênio.

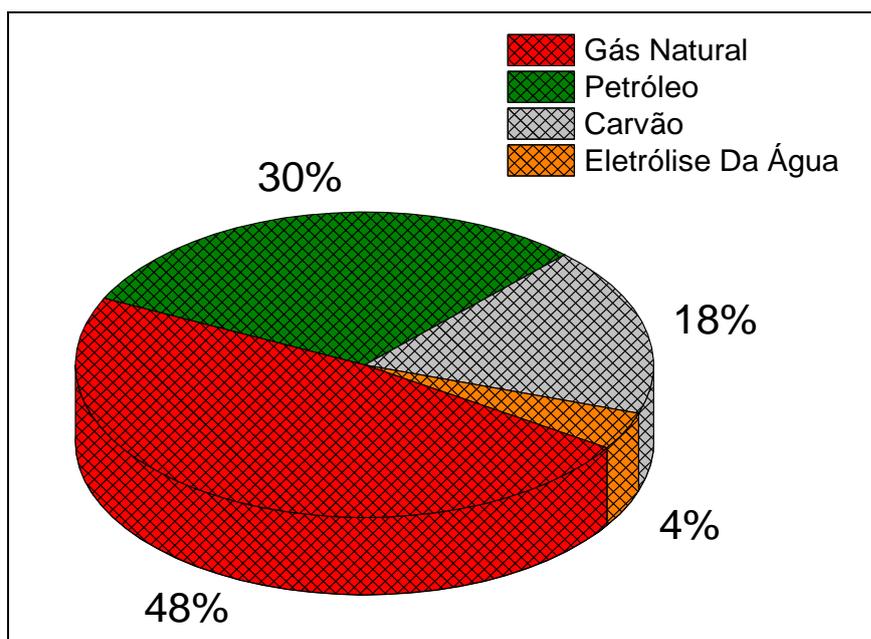


Figura 3.2 Distribuição global de matérias primas para a produção de H_2 .

O segundo obstáculo é o desenvolvimento de tecnologias para sua utilização, neste contexto surgem as chamadas células de combustível, que é o sistema mais apropriado para o transporte, sendo que as pesquisas estão mais

centradas na extensão da vida útil do serviço por um preço justo. O terceiro obstáculo é o armazenamento de hidrogênio, sendo um dos principais desafios no desenvolvimento da tecnologia do hidrogênio [7]. Um dos desafios enfrentados pelos desenvolvedores de veículos a hidrogênio nos sistemas de cilindros sob alta pressão (sistema mais usado no armazenamento de H₂) é o baixo valor energético por unidade de volume quando comparado à gasolina. Sandi confirma que mesmo a pressões elevadas (70 a 80 MPa) a densidade energética de hidrogênio comprimido é significativamente menor do que para a gasolina: 4,4 MJ/L (a 70 MPa) para o hidrogênio comprimido com 31,6 MJ/L para a gasolina [29].

3.3 Formas de armazenagem de hidrogênio

Como já foi mencionado, o alto valor energético do hidrogênio (142 MJ/kg) comparado ao valor de 47 MJ/kg dos hidrocarbonetos líquidos; torna mais atraente este gás para usá-lo como combustível. O problema é que, ao contrário dos hidrocarbonetos líquidos, o hidrogênio a condições ambientais existe na forma de um gás de baixa densidade, o qual a temperatura ambiente e pressão de uma atmosfera ocupa um volume de 11 m³/kg [5].

Diferentes métodos podem ser usados para o armazenamento de hidrogênio com a finalidade de atingir densidades energéticas práticas [30]. O H₂ pode-se armazenar a temperaturas criogênicas como um líquido, ou a altas pressões como um gás à temperatura ambiente. Alternativamente, ele pode ser armazenado sob a forma química em líquidos e sólidos, ou na forma molecular ou atômica absorvido ou adsorvido em matérias sólidos. Andreas Züttel, em seu *Review Hydrogen storage methods* [5], descreve seis métodos de armazenagem, os quais são especificados na Tabela 3.1.

O armazenamento de hidrogênio comprimido em tanques sob alta pressão pode atingir capacidades de armazenamento úteis. O estado atual dos cilindros sob alta pressão pode conter hidrogênio a pressões de até 70 MPa, o que permite, por exemplo, o armazenamento de 6 kg de H₂ em 260 L. No

entanto, este valor é bastante alto. Na realidade, o volume deve ser ainda maior, uma vez que os volumes adicionais do cilindro e componentes (ou seja, linhas de abastecimento, reguladores de pressão, válvulas, sensores, etc.) são considerados, o qual acaba limitando este tipo de armazenamento, principalmente para qualquer aplicação de transporte [31].

Tabela 3.1 Parâmetros envolvidos nos diferentes métodos de armazenamento do hidrogênio (densidade gravimétrica $[\rho_m]$, densidade volumétrica $[\rho_v]$, T e P são temperatura e pressão de trabalho respectivamente).

Método de Armazenamento	ρ_m (% em massa)	ρ_v ($kg\ H_2m^{-3}$)	T (°C)	P (MPa)
Cilindros sob alta pressão	13	<40	25	80
Tanques criogênicos	Depende do tamanho	70.8	-252	0,1
Hidrogênio adsorvido	≈2	20	-80	10
Hidretos metálicos	≈2	150	25	0,1
Hidretos complexos	<18	150	>100	0,1
Reação da água	<40	>150	25	0,1

Na Figura 3.3 pode-se observar que aumentando a pressão obtém-se um sistema com capacidades de armazenamento mais alta [30]. A pressões de 70 MPa os sistemas ainda são aceitáveis comercialmente, no entanto a pressões mais elevadas o preço de compressão do H_2 nos cilindros aumenta notavelmente junto com os problemas de segurança decorrentes das altas pressões às que tem que submeter-se o material do tanque.

De outro lado como pode-se observar na Tabela 3.1, a armazenagem de hidrogênio em estado líquido, mediante o uso de tanques criogênicos requer baixas temperaturas (- 252 °C) dado o baixo ponto de ebulição do H_2 (20 K) e de sua temperatura crítica, 32,9 K, (temperatura acima da qual só pode existir como um gás). Além de isso, de acordo Von Helmholt [32] durante o processo

de liquefação uma quantidade de energia é consumida, isto é, 30 % da energia química armazenada em comparação ao 15 % do gás hidrogênio comprimido a 70 MPa. Também há perdas significativas durante a refrigeração e o armazenamento, devido a uma série de mecanismos chamados de *boil-off* [33] o qual acaba restando viabilidade ao processo.

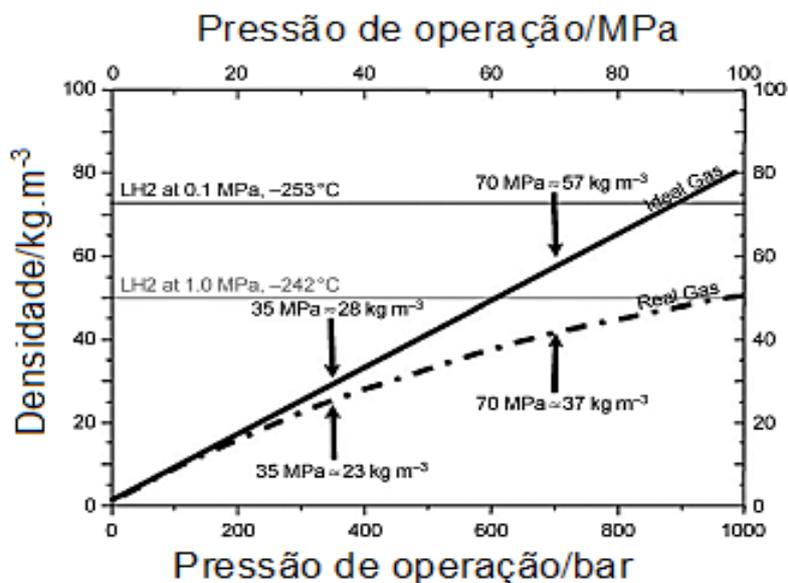


Figura 3.3 Densidade volumétrica de H₂ nos sistemas de cilindros sob alta pressão, a diferentes condições.

Outra opção de obter hidrogênio é através de compostos que reagem com água. Supostamente a experiência mais comum deste processo - mostrada em muitas aulas de química, onde um pedaço de sódio flutuando na água produz hidrogênio. Nesta reação dois átomos de sódio reagem com duas moléculas de água para produzir uma molécula de hidrogênio. A molécula de hidrogênio produz novamente uma molécula de água na combustão, que pode ser reciclada para gerar mais gás hidrogênio. No entanto, a segunda molécula de água necessária para a oxidação dos dois átomos de sódio tem que ser adicionada. Portanto, o sódio tem uma densidade gravimétrica de hidrogênio de 3% em massa. O principal desafio com este método de armazenamento é a

reversibilidade e o controle do processo de redução térmica [5]. Embora seja atualmente uma área ativa de pesquisa, os problemas de reversibilidade permitem concluir que não é um método de armazenamento de hidrogênio viável [32]. Exemplos de outros materiais e líquidos nesta categoria de armazenagem não reversível incluem os compostos à base de boro, tais como tetra-hidrobórato de sódio (NaBH_4) e amônia-borano (NH_3BH_3) [34], e os líquidos orgânicos, tais como ciclo-hexano [34-36].

Assim chegamos finalmente ao armazenamento de hidrogênio em matérias em estado sólido, no qual um material que pode absorver ou adsorver hidrogênio na forma atômica (H) ou molecular (H_2) é usado para comprimir o hidrogênio (química ou fisicamente) com densidades de armazenagem elevadas [37]. De todos os métodos de armazenagem em estado sólido (hidrogênio adsorvido, hidretos metálicos e hidretos complexos) apresentados na Tabela 3.1, a armazenagem de H_2 em hidretos metálicos (na forma MH_x) e em hidretos complexos mostram-se uma maneira muito segura e eficiente para a armazenagem do H_2 , do que armazenagem no estado líquido ou gasoso. Esta segurança e eficiência devem-se à densidade em que os átomos de hidrogênio podem ser comprimidos, a estabilidade e facilidade de manuseio que estes hidretos apresentam à temperatura ambiente, a Figura 3.4 representa a eficiência deste tipo de armazenagem em comparação ao armazenagem no estado líquido e em tanques sob altas pressões [38]. As ligas e compósitos, que têm destacado-se nesses tipos de armazenagem de hidrogênio, pertencem aos sistemas à base de Mg e composto intermetálicos do tipo AB_5 , principalmente à base de LaNi_5 , do tipo AB_2 como por exemplo os sistemas ZrV_2 , ZrMn_2 , TiMn_2 , os do tipo AB como por exemplo TiFe , ZrNi e finalmente os hidretos complexos, como os alanatos de sódio e lítio (NaAlH_4 e LiAlH_4) [5, 6, 39, 40].

Os hidretos de metais, tais como, LaNi_5H_x e PdH_x , por exemplo, são mostrados que podem armazenar hidrogênio a uma densidade atômica muito maior do que a observada em sua forma líquida, sem a necessidade de temperaturas criogênicas e a liquefação. O problema com estes dois exemplos

aqui mencionados, e muitos outros elementos e compostos formadores de hidreto, é de que a massa da unidade de armazenamento formada (metal + H intersticial) é simplesmente demasiado pesada para aplicações móveis. No entanto, hidretos como estes não são a única opção de armazenamento no estado sólido [37]. Nas próximas seções vamos expandir sobre as diversas classes de materiais de armazenamento que estão sendo considerados.

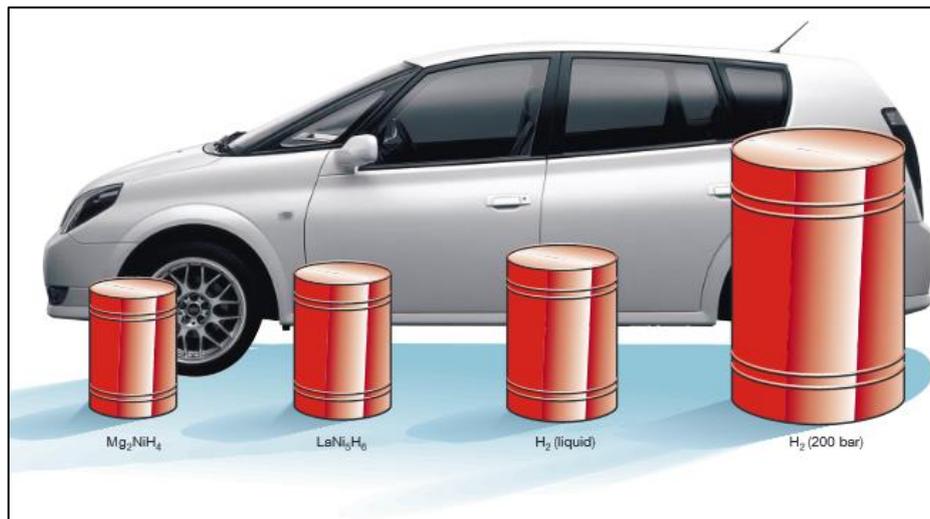


Figura 3.4 Volume de 4 kg de hidrogênio compactadas de quatro maneiras diferentes (de esquerda a direita: hidretos complexos, hidretos metálicos, tanques criogênicos e cilindros sob alta pressão) em relação ao tamanho de um carro [38].

3.4 Os hidretos

3.4.1 Definição

Denomina-se hidreto os compostos com fórmula geral RH_x , sendo R um elemento (Mg; O; F; etc.) ou um complexo (Mg_2Ni ; $FeTiMn$; etc.), H o átomo de hidrogênio e x o número de átomos de hidrogênio por fórmula. De um modo mais restrito pode-se usar o termo hidreto quando a rede do elemento R é alterada devido a absorção de hidrogênio. De uma forma ainda mais

abrangente, pode-se definir um hidreto como os casos onde não ocorre solução sólida desordenada de hidrogênio na rede do elemento R. Neste caso pode ser considerado um hidreto metálico uma solução sólida ordenada, decorrente do abaixamento de temperatura, num sistema metal- H_x que sofra transformação ordem – desordem [41].

Nos metais e ligas cristalinos, pode-se então dizer, que o hidreto se caracteriza pela ocupação ordenada de sítios intersticiais do metal o liga pelos átomos de hidrogênio. A estrutura ordenada destes hidretos é razoavelmente estável em uma certa faixa em torno da estequiometria do hidreto, decorrente da natureza metálica da ligação química. Os sítios ocupados pelo hidrogênio na rede cristalina dos metais e ligas são do tipo tetraedral e/ou octaedral, dependendo de cada sistema em específico [41].

3.4.2 Formação de hidretos

O hidrogênio é muito reativo e pode formar hidretos com muitos metais ou ligas em meio gasoso ou líquido. Na Figura 3.5 estão representadas as principais etapas na formação de um hidreto metálico. Primeiramente uma molécula de H_2 é adsorvida na superfície do metal seguida pela dissociação em dois átomos de hidrogênio que posteriormente são absorvidas na rede do metal formando uma solução sólida de hidrogênio no metal. Como consequência do aumento da pressão e da concentração de hidrogênio no material, as interações entre os átomos de hidrogênio no metal se tornam importante localmente, e começa a ver nucleação e crescimento da fase hidreto (fase- β) [38].

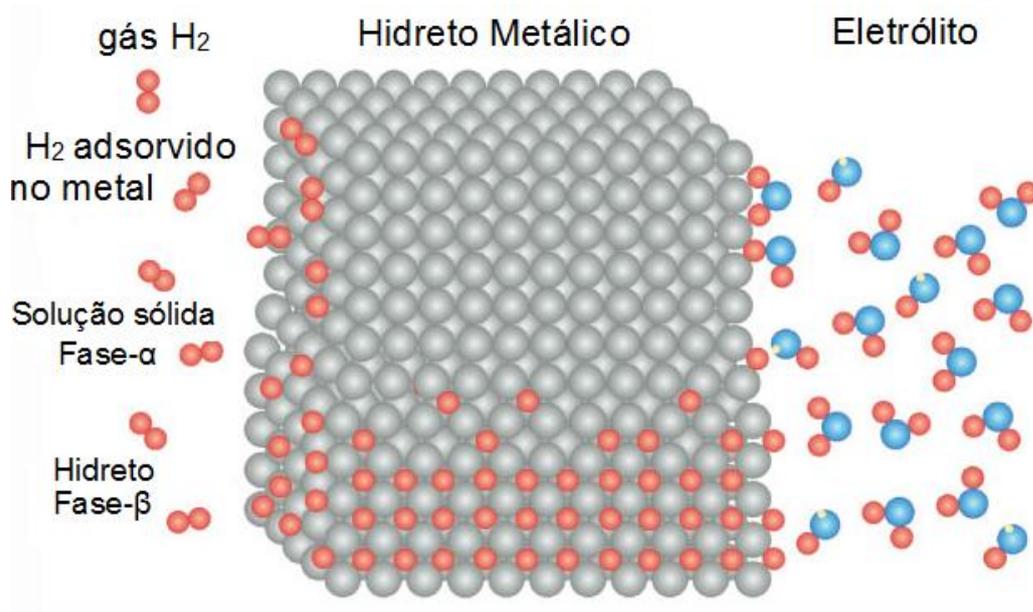


Figura 3.5 Modelo esquemático da formação de um hidreto metálico. Do lado esquerdo, é representada a hidrogenação gasosa (H_2 adsorvido) e do lado direito a hidrogenação eletrolítica.

3.4.3 Classificação

Metais, compostos intermetálicos e ligas geralmente reagem com o hidrogênio para formar um composto sólido, metal-hidrogênio [5]. A demarcação entre os vários tipos de hidretos não é totalmente clara. No entanto, desde o século XIX é bem conhecido que os hidretos podem-se classificar em: primários, secundários, ternários, etc. dependendo do número de elementos ligados ao hidrogênio. Embora de forma mais geral, os hidretos podem ser classificados, quanto ao grupo da tabela periódica em: metálicos (metais de transição, lantanídeos e actinídeos), iônicos (formados pelos elementos da família 1A e 2A, alcalinos e alcalinos terrosos), covalentes (formados pelos elementos do bloco p e do grupo 4-7 e berílio). Também quando um complexo é unido ao metal o hidreto formado recebe o nome de hidreto complexo.

3.5 Hidretos à base de Mg para o armazenamento de hidrogênio

Nos sistemas à base de Mg, os principais atrativos baseiam-se no fato de o Mg ser um elemento leve, com uma capacidade de absorção de até 7,6 % em massa de H₂, além disso o custo relativamente baixo deste, devido em parte à abundância fazem com que seja um elemento-chave no desenvolvimento de estratégias eficientes contra os riscos ambientais enfrentados hoje em dia no armazenamento do H₂ [42], mas a desvantagem deste material é a cinética lenta e no equilíbrio termodinâmico a uma pressão de platôs de 0,1 MPa, temperaturas por acima de 300 °C são necessárias para a absorção e dessorção. Além disso as ligas à base de Mg são geralmente muito reativas, formando facilmente camadas de óxidos e/ou hidróxidos, o que dificulta a absorção e dessorção do H₂. Por essa razão é necessário fazer processo de ativação de superfície os quais resultam ser demorados e/ou complexos [43].

Com a finalidade de melhorar as propriedades de armazenagem de hidrogênio nos sistemas à base de Mg, rotas de processamento baseadas em moagem de alta energia (MAE) vêm sendo pesquisadas [44] em conjunto com a adição de catalizadores. Os principais sistemas à base de Mg baseiam-se principalmente em três grupos de aditivos: metais/intermetálicos, óxidos e compostos químicos que incluem hidretos. A continuação analisaremos alguns destes sistemas que são de grande interesse prático, e que em sua maioria são trabalhados por moagem de alta energia e mais recentemente por rotas de deformação plástica severa, especificamente por laminação a frio.

Floriano et al. [20] obtiverem ótimos resultados de absorção/dessorção de hidrogênio ao elaborar compósitos MgH₂ + 2 % mol x (x = Fe, Nb, Fe₂O₃, Nb₂O₅ e FeF₃) por laminação a frio. A Figura 3.6 (a-d) mostra as curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio às temperaturas de 350 °C e 325 °C, e às pressões de 20 e 0,4 bar de Hidrogênio. Observa-se nesta Figura 3.6 (c e d) que a cinética de dessorção de hidrogênio nas duas temperaturas são superiores para as amostras contendo aditivos em comparação à amostra pura.

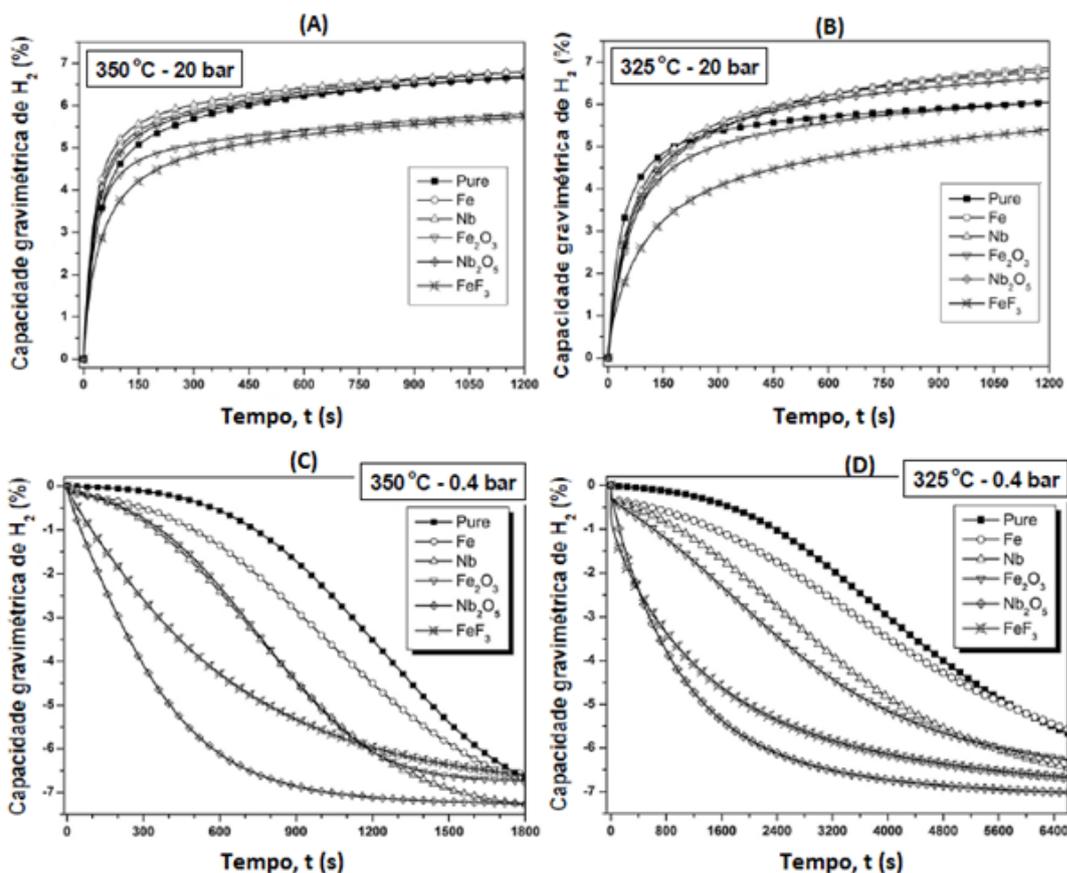


Figura 3.6 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio obtidas a 350 °C (a,c) e 325 °C (b, d) sob 20 (a,b) e 0,4 (c,d) bar de pressão de H₂ para o MgH₂ puro e contendo 2 % mol dos aditivos Fe, Nb, Fe₂O₃, FeF₃ processados por laminação.

Os autores afirmam que, embora o fato de todas as amostras apresentarem uma estrutura nanocristalina que foi confirmada pela análise de Rietvel do tamanho de cristalito, a presença de nanogrãos parece não exercer papel tão relevante entre as amostras. Enquanto que os autores propõem como possíveis mecanismos responsáveis pelas melhorias cinéticas, a presença de fases metaestáveis, a presença de novos sítios ativos de nucleação e a presença de estrutura cristalográfica. Não obstante, o desempenho dos aditivos sobre a mistura rica em Mg, também mostra de

acordo aos autores um ponto muito positivo para as melhorias cinéticas observadas.

Huot et al. [45] fizeram estudos comparativos de duas rotas de processamento, na incorporação de aditivos ao hidreto de magnésio. Neste trabalho os autores estudaram a habilidade dos processos de CR (cinco passes de laminação em ar) e MAE (30 min de moagem em atmosfera de argônio) na síntese de nanocompósitos $MgH_2 + 2 \% \text{ mol } x$ ($x = \text{Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Nb, Ni, Ti, V}$). Aqui os autores observaram que ambos processos possuem igual habilidade na incorporação dos metais de transição estudados. A Figura 3.7 mostra as propriedades cinéticas das três melhores amostras processadas pelas duas rotas. Observa-se nas Figura 3.7 (a-d) que as propriedades cinéticas de um modo geral são superiores para as amostras contendo aditivos em comparação à amostra pura. Além disso pode-se observar que os resultados foram bastante semelhantes para as amostras processadas por CR e MAE, embora o processo de laminação foi efetuado ao ar e limitado apenas a 5 passes de laminação. Isso mostra que a laminação pode ser usada de forma sucedida na incorporação de catalizadores ao hidreto de magnésio. No entanto os autores propõem que melhores resultados podem ser obtidos se o processo de laminação é realizado em atmosfera inerte [46].

Liang et al. [47] também estudaram o efeito da adição de alguns metais de transição ao hidreto de magnésio. Os autores processaram misturas MgH_2 -MT (MT=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 hidrogênio pelo Mg. A velocidade de dessorção seguiu a seguinte ordem $MgH_2\text{-V} > MgH_2\text{-Ti} > MgH_2\text{-Fe} > MgH_2\text{-Ni} > MgH_2\text{-Mn}$. Já enquanto a cinética de absorção, a ordem foi a seguinte $MgH_2\text{-V} > MgH_2\text{-Fe} > MgH_2\text{-Mn} > MgH_2\text{-Ni}$. A Figura 3.8 apresenta as curvas de dessorção e absorção para as misturas MgH_2 -MT moídas. Como pode-se observar, os nanocompósitos contendo adições de metais de transição apresentaram melhor cinética de reação com hidrogênio do que a amostra pura.

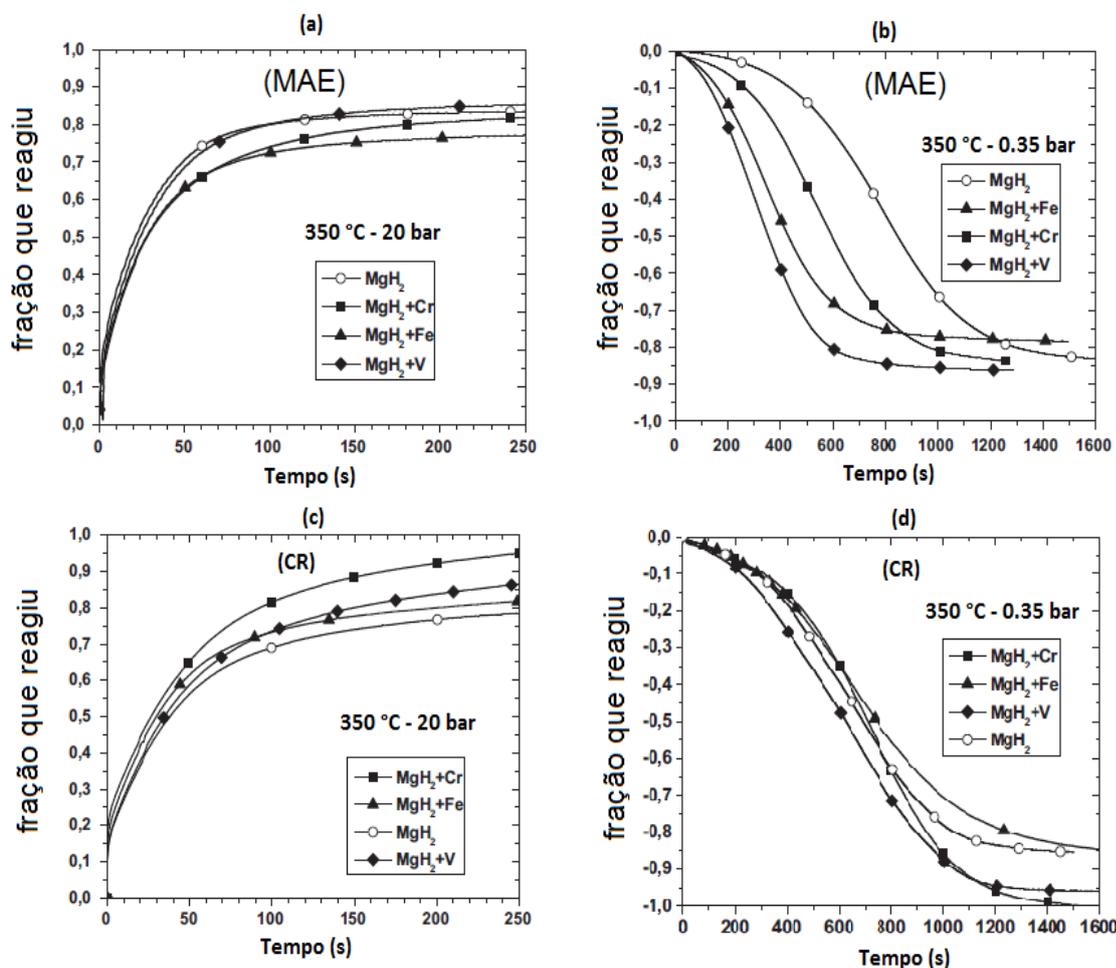


Figura 3.7 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio obtidas a 350 °C sob 20 (a,c) e 0,35 (b,d) bar de pressão de H₂, para o MgH₂ puro e contendo 2 % at. dos aditivos Cr, Fe e V processados por CR e MAE.

Segundo os autores as melhorias na cinética de absorção dos nanocompósitos MgH₂-MT, baseia-se no fato dos metais de transição (MT) 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 MT reduz a barreira para a nucleação. Isso explica o porquê não se pode observar a existência de um período de nucleação nas curvas de absorção e o porquê das baixas energias de ativação para a dessorção nos nanocompósitos MgH₂-MT (71,1; 62,3; 104,6; 67,6 e 88,1 kJ.mol⁻¹ para MgH₂-Ti, MgH₂-V, MgH₂-Mn, MgH₂-Fe e MgH₂-Ni

respectivamente) quando comparado à do MgH_2 moído sem aditivos ($120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [48]. No caso da dessorção de H_2 por misturas MgH_2 -MT, 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.

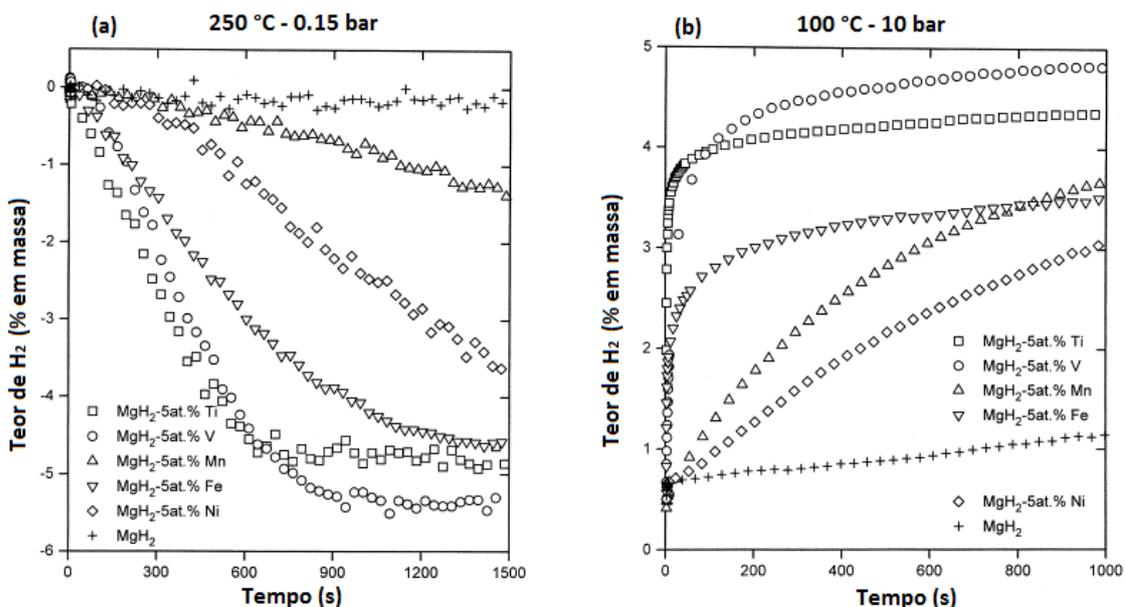


Figura 3.8 Curvas cinéticas de (a) dessorção a 250°C e 0,15 bar, e (b) absorção a 100°C e 10 bar dos nanocompósitos MgH_2 - MT (MT=Ti, V, Mn, Fe, Ni) processados por moagem [47]

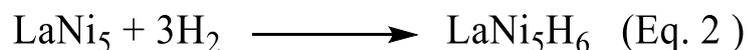
Melhorias cinéticas também foram obtidas através da preparação de nanocompósitos à base de Mg contendo óxidos de metais de transição assim como também pela adição de alguns compostos intermetálicos a matriz do magnésio como por exemplo nos trabalhos de Bobet et al. (YNi) [49], Hu et al. ($\text{TiMn}_{1,5}$ e $\text{Ti}_{37,5}\text{V}_{25}\text{Cr}_{37,5}$) [50, 51], Skripnyuk et al. (Mg_2Ni) [52], Yonkeu et al. ($\text{TiV}_{1,1}\text{Mn}_{0,9}$) [53] e Fu et al. (LaNi_5) [54]. Para alguns dos compostos intermetálicos adicionados as temperaturas de dessorção estavam abaixo do intervalo de temperaturas de 250 – 270 °C ($\text{TiMn}_{1,5}$ e $\text{Ti}_{37,5}\text{V}_{25}\text{Cr}_{37,5}$) e para o

caso específico da adição do LaNi_5 as temperaturas de dessorção foram de $\sim 250^\circ\text{C}$ [54, 55].

Liang et al. [55] observou que a moagem da mistura mecânica de $\text{Mg}+30\% \text{LaNi}_5$ em peso, transforma em $\text{MgH}_2+\text{LaH}_3+\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ enquanto que a moagem mecânica direta do $\text{MgH}_2+30\% \text{LaNi}_5$ em peso, transforma em $\text{MgH}_2+\text{LaH}_3+\text{Mg}_2\text{NiH}_4+\text{Mg}$. Isso significa que o LaNi_5 intermetálico é um aditivo instável, que reage com as fases presentes na mistura já seja durante a hidrogenação ou na moagem mecânica. Nesta pesquisa os autores concluíram que o LaNi_5 não tem um efeito catalítico directo no MgH_2 . Em vez disso, os autores consideram que o LaH_3 tem um forte efeito catalisador na absorção de hidrogênio pelo Mg , mas efeitos fracos na dessorção. Os pesquisadores encontraram também que a fase Mg_2Ni tem melhor efeito catalítico do que a fase LaH_3 a temperaturas acima de 100°C .

3.6 O sistema LaNi_5 para armazenamento de hidrogênio

As ligas do tipo AB_5 em geral apresentam pressões e temperaturas de operação próximas as condições atmosféricas, tem boa cinética de dessorção do hidrogênio, baixa histerese, são relativamente tolerantes as impurezas e não requerem de processos complexos de ativação. No entanto apresentam como desvantagem uma densidade gravimétrica baixa, $\approx 1,5 \text{ p.}\%$ [56]. O composto mais estudado dos intermetálicos do tipo AB_5 é o LaNi_5 o qual reage com o hidrogênio de acordo com a seguinte reação:



O LaNi_5 têm demonstrado propriedades muito promissoras, tais como absorção rápida e reversível com pouca histerese, pressão de platôs de $\approx 2 \text{ bar}$ à temperatura ambiente e boa ciclagem [57]. A Figura 3.9 mostra uma gráfica PCT deste material [58]. A partir da isoterma, um calor de reação de $\approx -7,2 \text{ kcal (mol H}_2\text{)}^{-1}$ pode ser determinado com uma pressão de platôs à

temperatura ambiente igual a $\approx 2,23$ bar. A composição máxima a que se chegou é $\text{LaNi}_5\text{H}_{8.35}$ a uma pressão de H_2 de 1,672 kbar [59].

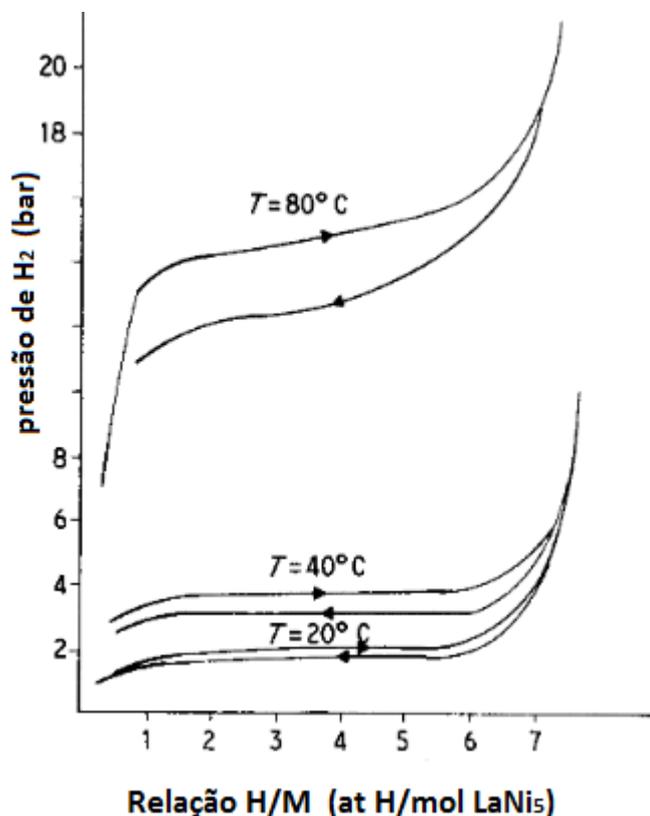


Figura 3.9 Isotermas P-C do sistema LaNi_5H_x . Note que a histerese diminui com a diminuição da temperatura [58].

As limitações mais importantes do sistema LaNi_5H para aplicações móveis e/ou estacionárias estão relacionadas ao alto valor de densidade e à baixa capacidade de absorção. Além disso o LaNi_5 degrada-se lentamente quando é submetido a ciclos de carga e descarga [60, 61], no entanto esta situação pode-se reverter através de um tratamento térmico a uma temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ e uma pressão de $2,7 \times 10^{-3}$ mbar durante 3 h [62]. Outro inconveniente encontrado neste sistema refere-se à contaminação com o oxigênio, já que se podem formar óxidos (La_2O_3) e/ou hidróxidos ($\text{La}(\text{OH})_3$) que dificultam o processo de hidrogenação [57]. Para obter melhorias nas

propriedades cinéticas e de reversibilidade do sistema LaNi_5 vários trabalhos vêm sendo feitos com a aplicação de diferentes rotas de processamento e a incorporação de vários aditivos.

Kise et al. [63] encontraram que a criação de defeitos bidimensionais na liga LaNi_5 levam a uma diminuição da histereses do material assim como também um aumento na taxa de formação do hidreto após o processo de ativação. Em outro estudo o mesmo autor e colaboradores estudaram o efeito da fratura nas propriedades de hidrogenação do LaNi_5 [64]. A Figura 3.10 mostra as curvas de histereses de dois ligas (A e B). Pode-se observar que a liga B exibe maior histerese que a liga A durante o primeiro ciclo, mas ambos chegam a condições semelhantes de estado estacionário, após o quarto ou quinto ciclo (ver Figura 3.10).

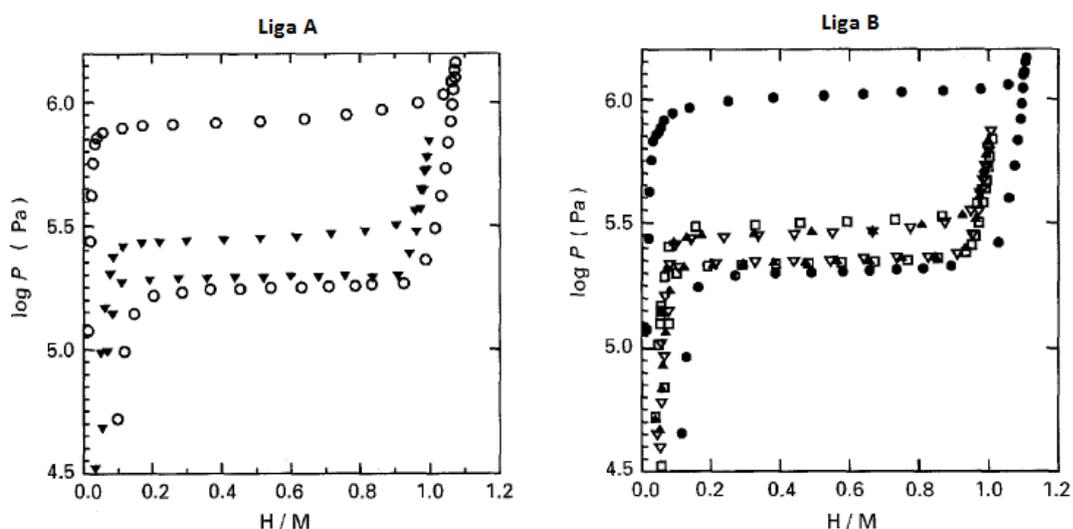


Figura 3.10 Curvas de histerese, mostrando $\log P$ versus H/M , de duas ligas, A e B. Os símbolos referem-se a: liga A: (\circ) primeiro ciclo, (\blacktriangledown) quarto ciclo; Liga B: (\bullet), primeiro ciclo, (\square) segundo ciclo, (\blacktriangle), terceiro ciclo, (∇) quarto ciclo.

Isto sugere que as diferenças na histerese de pressão entre as duas ligas durante os primeiros ciclos estão relacionadas com a presença de inclusões planares na liga A, e sua ausência na liga B. A presença de inclusões

planares na liga A, de acordo aos autores reduz a resistência da liga de absorver hidrogênio durante o ciclo inicial, se as inclusões forem os locais de iniciação de fratura a baixas tensões. Assim, a promoção da fratura pode resultar numa maior absorção de hidrogênio, devido a maior área superficial específica exposta ao hidrogênio (efeito cinético); a fratura também pode influenciar a concentração de defeitos e, portanto, uma histerese inferior. Depois da ativação, ou seja, do primeiro ciclo, as duas ligas apresentam uma histerese similar. Sugerindo que a maior barreira microestrutural é superada durante o ciclo inicial. Em conclusão os autores propõem que moldar de forma controlada a microestrutura de um material pode mudar a estrutura da fase inicial e assim melhorando as características de hidrogenação, o qual é visto como uma área promissora de investigação.

Em 1999, Stéphanie et al. [65] estudaram os efeitos da moagem mecânica nas propriedades de armazenamento de hidrogênio e eletroquímicas do LaNi_5 . Enquanto as propriedades de armazenamento de hidrogênio os autores encontraram que as amostras moídas apresentam um tempo menor em atingir 90% da capacidade de absorção máxima deste composto (1,4 p.%) em todos os ciclos de absorção como é mostrado na Figura 3.11 a. A cinética de hidrogenação foi medida a temperatura ambiente e o tempo para a primeira absorção foi 30% menor para a amostra moída quando comparado a amostra não moída, além disso, a amostra moída apresentou ativação completa depois do sétimo ciclo de absorção enquanto que a amostra não moída precisou de dez ciclos para a ativação completa. A absorção final foi alcançada em 118 s e 129 s para 90 % de reação na amostra moída e não moída respectivamente; isto é decorrente das novas superfícies formadas durante a moagem e a ativação. Depois da moagem o tamanho das partículas é reduzido (Figura 3.11 b) e estas são limpadas de qualquer camada de óxido, assim a superfície ativa é maior, incrementando a reação cinética.

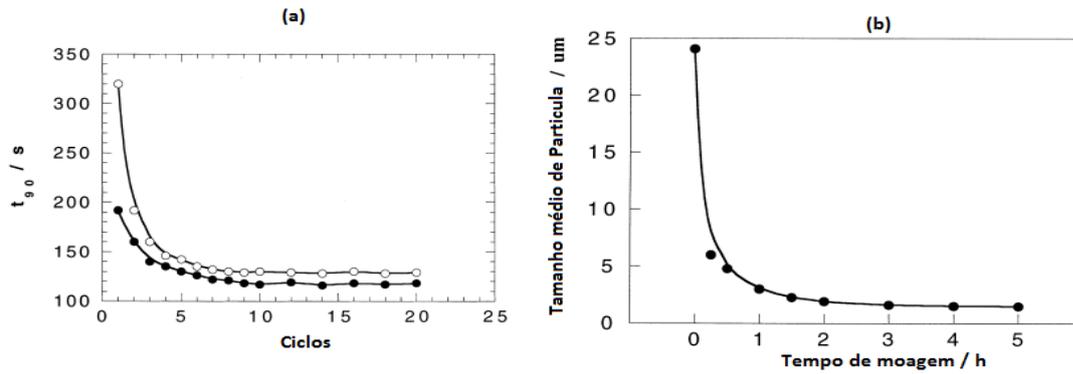


Figura 3.11 (a) Tempo necessário para 90% de hidrogenação do LaNi_5 à temperatura ambiente versus os ciclos de: (-●-) do pó moído-5h, (-○-) pó não moído. (b) dependência do tamanho médio de partícula como uma função do tempo de moagem [65].

Haruyuki et al. [66] estudaram as influências dos defeitos de rede nas pressões de absorção/dessorção de hidrogênio em ligas de LaNi_5 preparadas por fundição a arco e posterior recozimento sob vácuo a 1000°C durante 48 h. Os pesquisadores encontraram que enquanto a pressão de dessorção não depende significativamente do número de ciclos, a pressão de absorção diminui à medida que o número de ciclos aumenta com uma diminuição mais significativa entre o primeiro e segundo ciclos (ver Figura 3.12).

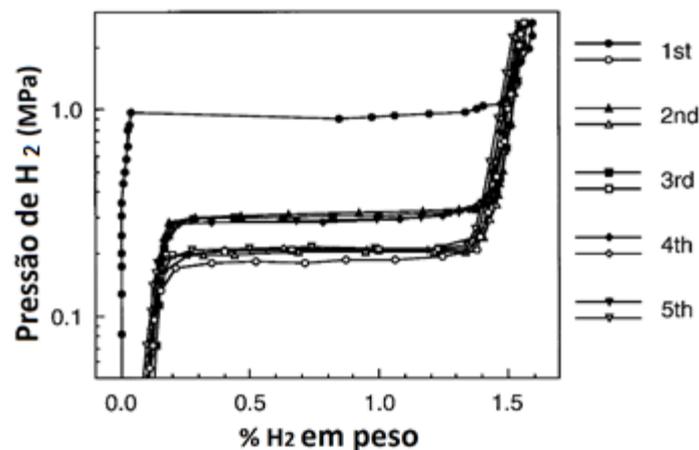


Figura 3.12 Isotérmicas P-C de LaNi_5 com o tamanho de partícula inicial de 150-300 μm , para os primeiros cinco ciclos de absorção/dessorção de H_2 .

Na Figura 3.12 pode-se observar que a pressão de absorção diminui drasticamente de 0,9 MPa durante o primeiro ciclo a 0,3 MPa durante o segundo ciclo. A fim de avaliar-se a diminuição significativa na pressão de absorção é decorrente da limpeza das superfícies, a primeira amostra foi sujeita a três ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio e em seguida, a amostra foi exposta ao ar durante 48 h. Então, a pressão de absorção para o quarto ciclo foi medido. Como resultado, a pressão de absorção aumentou apenas um pouco, de 0,3 MPa durante o terceiro ciclo a 0,35 MPa durante o quarto ciclo. O aumento da pressão de absorção, neste caso, é consideravelmente menor do que a redução que ocorre entre o primeiro e segundo ciclos. Isto indica que a mudança de propriedades de superfície não desempenha um papel decisivo em diminuir significativamente a pressão de absorção entre o primeiro e segundo ciclos, assim os autores sugerem que algumas modificações fisicamente importantes devem ocorrer em grandes quantidades de partículas LaNi_5 durante o primeiro ciclo de absorção/dessorção de hidrogênio. A fim de ter uma visão sobre o que está ocorrendo nas partículas do LaNi_5 durante o primeiro ciclo de absorção/dessorção, os pesquisadores fizeram observações por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as amostras submetidas a um ciclo absorção/dessorção de H_2 e o resultado obtido é mostrado na Figura 3.13.

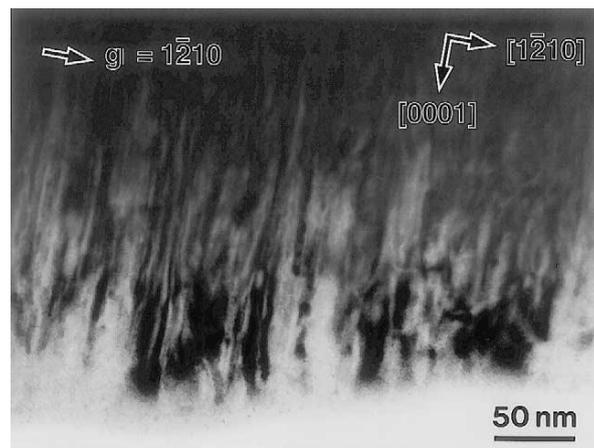


Figura 3.13 MET de uma amostra de LaNi_5 submetido a um ciclo de absorção/dessorção de H_2 . A imagem foi tirada com g (vetor de reflexão) = $1\bar{2}10$ e as direcções cristalográficas estão indicadas na figura.

Uma alta densidade de deslocamentos com vetores de Burger paralelo ao eixo a são observadas para alinhar paralelamente ao eixo c . Isto indica que defeitos de rede, tais como numerosas deslocações, introduzidos durante o primeiro ciclo é principalmente responsável pela redução significativa da pressão de absorção entre o primeiro e segundo ciclos e que as características reversíveis e estáveis de LaNi_5 pode ser alcançada apenas quando estes defeitos de rede são introduzidos no material.

Joseph et al. [67] fizeram estudos de moagem mecânica em ligas de LaNi_5 . Os autores encontraram que um tempo de moagem prolongado causa a formação de um estado anômalo, que é muito resistente à absorção de hidrogênio, além da criação de defeitos de rede e a redução do tamanho de partícula. Este estado anormal é encontrado para causar uma descarga na capacidade de armazenamento de hidrogênio da liga LaNi_5 a pressões sob as quais a liga não moída transforma completamente em LaNi_5H_6 . A pressão de platôs na dessorção da amostra moída 100 h e recozido foi significativamente maior em comparação com as amostras não moídas. Isto indica que o estado anômalo formado nas amostras moídas por um longo tempo é bastante estável. Os autores sugerem uma caracterização microscópica das nanoestruturas produzidas nas amostras moídas por 100 h para compreender

os resultados observados. Em pesquisas conjuntas Saini et al. [68] demonstraram que efetivamente um longo tempo de moagem incrementa o comprimento das ligações, indicando assim um aumento na desordem atômica, com o tempo de moagem.

Manuel et al. [69] relataram os efeitos da laminação a frio sobre as propriedades de absorção de hidrogênio no LaNi_5 . Os pesquisadores descobriram que a laminação a frio do LaNi_5 reduz o tamanhos de partículas e o tamanhos dos cristalitos. Depois da laminação a frio, a cinética de ativação foi altamente reforçada com tempo mais curto para atingir a capacidade máxima de hidrogênatação. Neste estudo mostra-se que cinco passes de laminação a frio oferece o melhor compromisso entre alta capacidade e cinética rápida, ver Figura 3.14. Neste mesmo estudo os autores fizeram uma comparação da laminação a frio com moagem de alta energia (15 e 60 min sob uma atmosfera de argônio). Os resultados mostraram que 15 minutos de moagem teve um efeito positivo no tempo da primeira absorção, mas também foi observada uma perda de capacidade (Figura 3.14). Além disso, 60 minutos de moagem resultou numa importante degradação das propriedades de dessorção de hidrogênio como relatado por Joseph et al. [67]. Em conclusão, os investigadores propõem que a laminação a frio é um método eficiente e simples para melhorar as propriedades de absorção de hidrogênio no LaNi_5 .

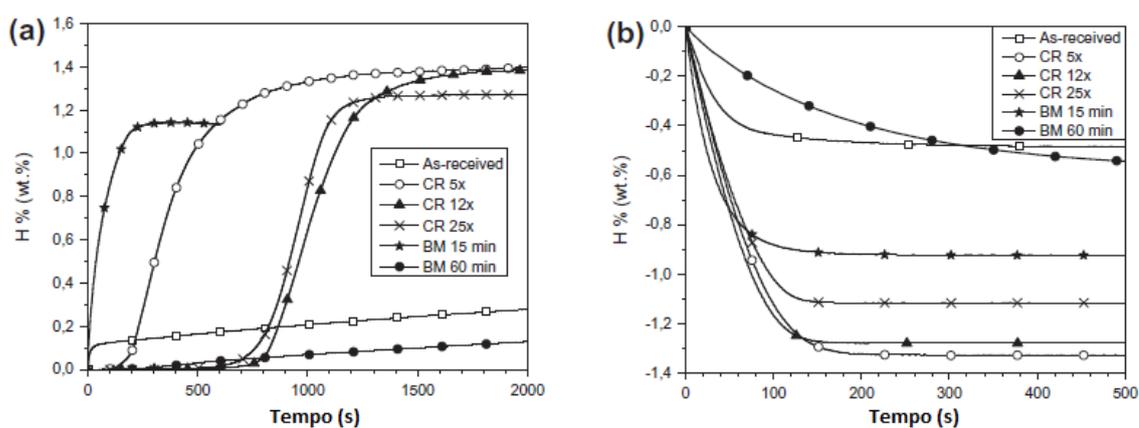


Figura 3.14 Cinética de ativação a 50 °C: (a) absorção a 15 bar e (b) dessorção a menos de 0,05 kPa.

3.7 Estratégias empregadas para melhorar as propriedades de absorção e dessorção de H₂ em ligas à base de Mg

Diferentes tipos de processamentos estão sendo investigados para a preparação de ligas e compósitos armazenadores de hidrogênio. Trabalhos recentes têm mostrado que as técnicas de SPD aplicadas aos materiais armazenadores de hidrogênio são promissoras [14, 15, 23, 70]. As principais vantagens das técnicas de deformação plástica severa, em comparação a moagem de alta energia, são resumidas em: maior resistência às ações de impurezas no ar, menores tempos de processamento e pouca incorporação de impurezas.

Jacques Huot, propõem que os hidretos metálicos obtidos pelas técnicas de SPD são atrativos em termos de propriedades para a armazenagem de hidrogênio, já que os defeitos gerados durante o processamento podem de alguma maneira atuar como pontos de nucleação no processo de hidrogenação, mostrando que os contornos de grão podem servir como rotas rápidas de difusão [71]. Simultaneamente a obtenção de nanocompósitos à base de Mg, ou seja, com a adição de aditivos/catalizadores como os metais de transição, óxidos e compostos intermetálicos (que podem ser ou não materiais armazenadores de H₂) na matriz do Mg processados por técnicas de SPD e MAE, tem demonstrado melhoras superiores na cinética de absorção/dessorção de H₂. Em alguns casos, o efeito dos aditivos estende-se positivamente na redução do tamanho de partícula e do cristalito e na produção de fases metaestáveis que favorecem os processos de hidrogenação.

3.7.1 Estruturas nanocristalinas

Os materiais que vêm se destacando a nível estrutural como candidatos promissores para o armazenamento de hidrogênio, são as ligas e compostos nanocristalinos. As ligas nanocristalinas dado seu elevado refino de grão (grãos menores a 100 nm) e elevada densidade de contorno de grão possuem

características que favorecem as propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio no material, já que as baixas densidades de empacotamento dos átomos, assim como a elevada densidade de contornos de grão fazem com que a difusão do hidrogênio seja mais rápida no material, favorecendo a formação da fase hidreto [71].

Convencionalmente a moagem de alta energia tem sido a rota de processamento mais utilizada na produção de ligas nanoestruturadas do tipo AB_5 , AB_2 , AB e à base de Mg , o uso desta rota de processamento em uma liga produz as estruturas nanocristalinas, e constantemente produzem-se superfícies limpas decorrentes dos processos de soldagem a frio e fratura, que levam a uma maior relação superfície/volume. As ligas para o armazenamento de hidrogênio com estruturas nanocristalinas apresentam cinéticas mais rápidas em comparação a seus correspondentes cristalinos (Figura 3.15) [72]. Essas melhorias cinéticas observadas na Figura 3.15 são decorrentes da geração de grandes quantidades de contornos de grão e defeitos próximos a superfície, o qual faz com que a difusão do H_2 seja mais rápida, o que também facilita a absorção e dessorção de hidrogênio a baixas temperaturas. Além disso a maior relação superfície/volume, produz um aumento na taxa de reação de superfície com o H_2 , e as superfícies limpas criadas levam a um processo de ativação mais fácil.

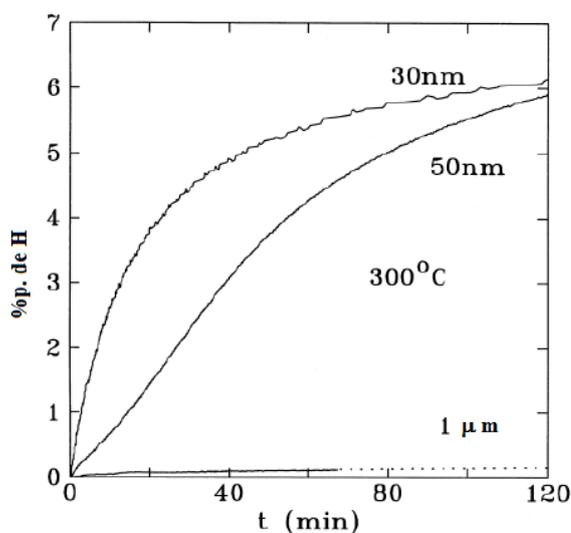


Figura 3.15 Efeitos do tamanho de cristalito na cinética de absorção de H₂ em pós de Mg obtidos por moagem [72].

3.7.2 Compósitos nanoestruturados à base de Mg: O sistema Mg/MgH₂ + LaNi₅

O interesse em compósitos nanoestruturados para o armazenamento de H₂, está na mistura sinérgica entre seus componentes, ou seja, o compósito deve possuir melhores propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio que a simples mistura de seus componentes individuais [73]. Estes compósitos, em geral, são formados pela combinação de um metal majoritário com elevada fração de contornos de grão, (alta capacidade de absorção de hidrogênio), e um aditivo minoritário (catalizador), com alta atividade superficial e que também pode possuir alta capacidade de absorção de hidrogênio [74]. Em resumo a funcionalidade deste aditivo ou catalizador é acelerar a reação de superfície metal-hidrogênio. Ademais disperso na matriz do material, o catalizador pode agir como centros de nucleação para a fase hidreto à fase metal. Desde início da década de 90, os diversos compostos nanocristalinos que têm atraído maior atenção são aqueles que empregam como matriz o magnésio ou seu hidreto (MgH₂). Nesta seção falaremos dos sistemas que empregam o Mg ou MgH₂ como matriz principal em conjunto com o LaNi₅.

Desde o primeiro estudo satisfatório sobre armazenagem de hidrogênio no LaNi_5 , publicado por Boser [75] em 1976, muitos estudos subsequentes têm sido realizados neste intermetálico e também nos sistemas $\text{Mg}/\text{MgH}_2 - \text{LaNi}_5$, pelo fato de que compostos como o LaNi_5 têm demonstrado modificarem a reatividade do magnésio com o hidrogênio [76, 77].

Hiroshi et al. [25] reportaram resultados da pesquisa do processo de hidrogenação e as características do armazenamento de hidrogênio em compósitos de $\text{Mg-x p.}\% \text{LaNi}_5$ ($x=10 - 60$) sintetizados, em comparação ao magnésio puro, Mg_2Ni e LaMg_{12} . Os autores obtiveram ótimos resultados com a adição do LaNi_5 na diminuição da temperatura a qual inicia o processo da primeira hidrogenação do magnésio. A subsequente hidrogenação também foi acelerada com a adição do LaNi_5 . No entanto acima de um 30 p.% de LaNi_5 se encontrou que a velocidade de hidrogenação decresce abruptamente como pode ser observado na Figura 3.16.

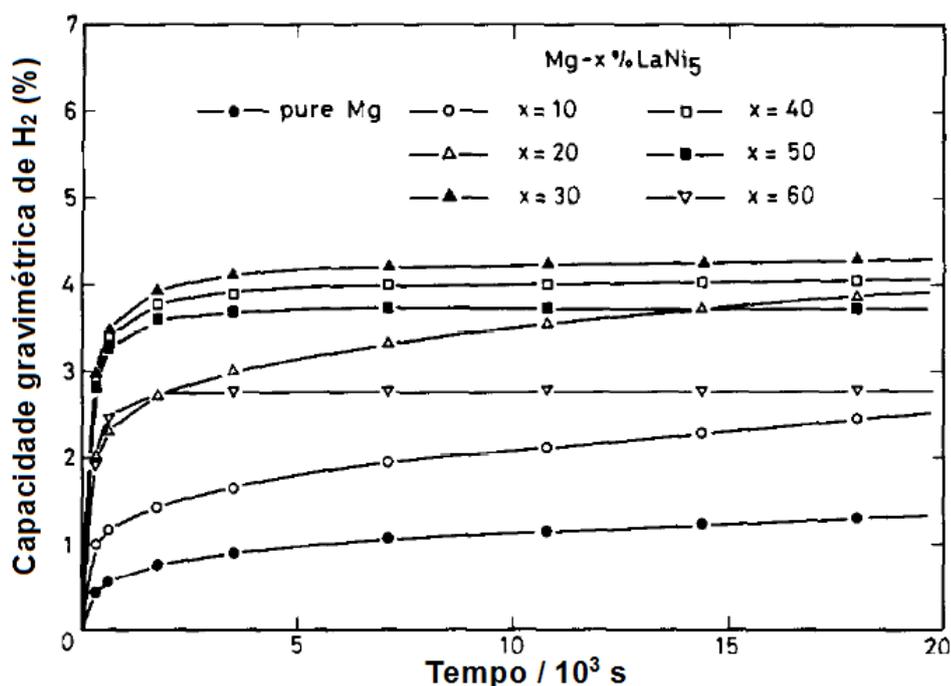


Figura 3.16 Quantidade de hidrogênio absorvido em função do tempo durante o segundo ciclo de hidrogenação de ligas de $\text{MgH}_2\text{-x p.}\% \text{LaNi}_5$ ($x=10 - 60$) a 300°C .

A caracterização estrutural das ligas Mg-x p.% LaNi₅ sintetizadas revelou que para $x \leq 25,6$ as fases presentes correspondem a essas de: Mg primário, e Mg-Mg₂Ni eutético, enquanto que para $25,6 \leq x \leq 44,7$ as fases que apresentam são: Mg₂Ni primário, LaMg₁₂, e Mg-Mg₂Ni eutético. Enquanto que as ligas com $x \geq 44,7$ consistem de: Mg₂Ni, LaMg₁₂ e LaNi₅. Os autores encontraram que as hidrogenações iniciais e subsequentes têm uma dependência da microestrutura e da fase presente na liga. Para o processo inicial de hidrogenação os pesquisadores observaram que a presença do LaNi₅ e da fase Mg₂Ni agem como um papel fundamental na aceleração do processo de hidrogenação, enquanto que para a subsequente hidrogenação a velocidade depende provavelmente da quantidade de Mg-Mg₂Ni eutético presente na liga, o qual dificulta a hidrogenação. Os autores concluem que Mg-30 p.% LaNi₅ pode ser o melhor material para o armazenamento de hidrogênio dos materiais estudados.

Liang et al. [78] processaram compósitos de Mg - 50 p.% LaNi₅ por moagem mecânica de alta energia dos componentes puros, por tempos de 2 e 20 h. Depois de 20 h de moagem, os autores encontraram que além das fases, Mg e LaNi₅ uma nova fase estava presente correspondente ao Mg₂Ni. Além disso os picos de difração do Mg e o LaNi₅ foram alargados indicando a natureza nanométrica destes componentes. As curvas cinéticas de absorção/dessorção de H₂ do nanocompósito Mg - 50 p.% LaNi₅ preparado após de 2 h de moagem são mostradas na Figura 3.17. Para várias temperaturas.

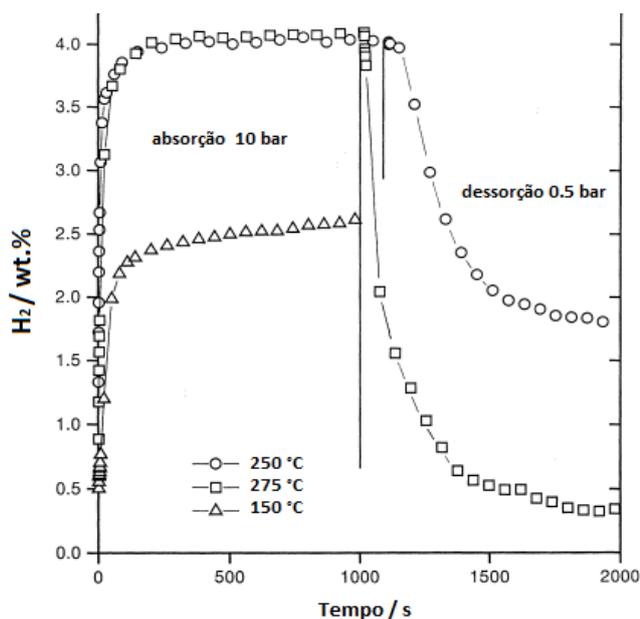


Figura 3.17 Curvas de absorção/dessorção de hidrogênio a várias temperaturas, do composto de Mg-50 p.% LaNi₅ moído por 20 h

Observa-se que o compósito absorveu ≈ 4 p.% de H₂ em 250 s a 250 °C sob 10 bar de pressão. A taxa de absorção a esta temperatura é melhor do que a de outros compostos à base de Mg reportados na literatura [79-86]. No entanto a dessorção a 250 °C foi incompleta, porque MgH₂ não pode dessorver hidrogênio a esta temperatura, enquanto que a 275 °C a dessorção foi rápida e quase completa. Em resumo os pesquisadores mostram que as propriedades atraentes do presente material é sua boa cinética de absorção mesmo à temperatura ambiente, onde ele absorve 2,5 p.% de hidrogênio em 500 s sob pressão de 15 bar a 29 °C. Os autores encontraram que com a ciclagem a fase LaNi₅ vai desaparecendo e só pequenas partículas de LaNi₅ estão presentes na matriz eutética Mg–Mg₂Ni. Após os ciclos de absorção/dessorção, o compósito Mg–LaNi₅ transforma-se em: Mg + LaH_x + Mg₂Ni no qual mostra que o Mg-50 wt% LaNi₅ não é estável durante os ciclos de Absorção/dessorção. Os pesquisadores também encontraram que um tratamento térmico das amostras durante 5 h a 300 °C sob vácuo leva à decomposição do Mg–LaNi₅ em La₂Mg₁₇

+ Mg₂Ni. O La₂Mg₁₇ submetido a reação de hidrogenação leva a produção das seguintes fases.



Diante disso deduz-se que se o compósito Mg - 50 p.% LaNi₅ é completamente hidrogenado, o produto da reação deve ser de 21,9 p.% MgH₂, 16 p.% LaH₃, 62,1 p.% Mg₂NiH₄, e a capacidade teórica de absorção de H₂ seria de 4,3 p.%. Neste trabalho verificou-se que a dessorção sob vácuo durante um longo período de tempo (300 °C, 0,1 bar, 2h) pode recuperar parcialmente a fase La₂Mg₁₇. No entanto, para medições práticas de PCT, apenas os hidretos de Mg e Mg₂Ni são reversíveis. Em resumo as transformações de fases junto com a morfologia mais porosa do material durante os ciclos de absorção/dessorção foram consideradas pelos autores como responsável da melhoria da cinética apresentada pelo compósito.

Liang et al. [55] novamente no ano 2000 fizeram estudos nos sistemas (Mg/MgH₂)-LaNi₅ processados por moagem para fazer ligas ternárias Mg-Ni-La para o armazenamento de hidrogênio, neste estudo eles encontraram que depois da moagem mecânica no MgH₂-LaNi₅ e no Mg-LaNi₅ e após o ciclo de absorção/dessorção de hidrogênio, uma mistura das fases de Mg, LaH₃ e Mg₂Ni é obtida em ambos casos, mas com tamanhos de partículas diferentes. Os autores encontraram que o tamanho de partícula é grandemente reduzido pelo uso de MgH₂ em vez de Mg no processo de moagem (20 h em atmosfera de argônio). Isto leva a uma cinética de absorção mais rápida no sistema MgH₂-LaNi₅ quando comparado ao sistema Mg-LaNi₅ como pode ser observado na Figura 3.18a.

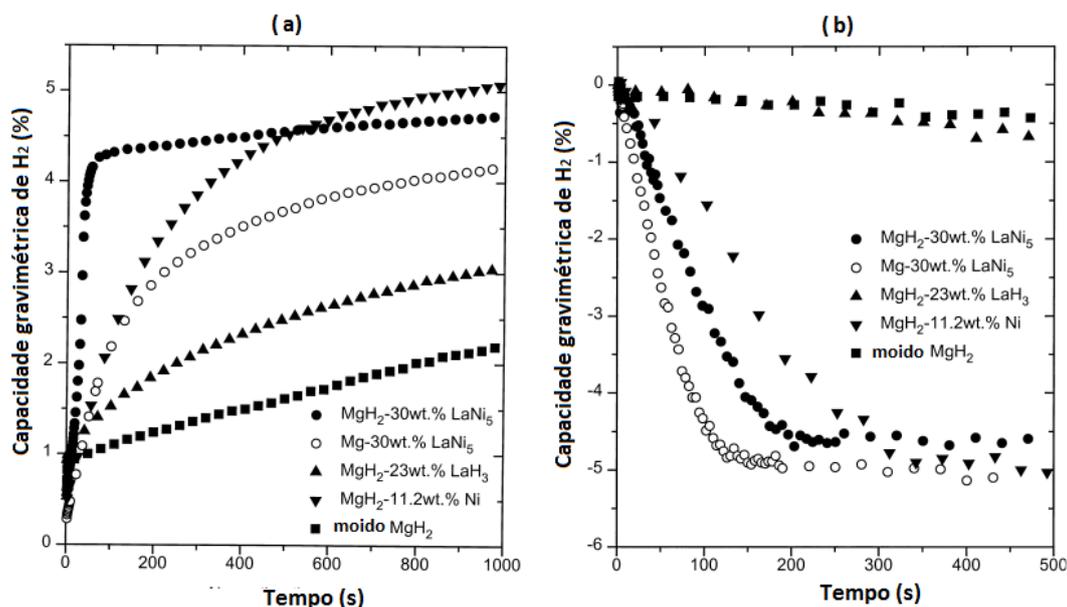


Figura 3.18 a) Curvas de absorção de hidrogênio a 150 °C sob uma pressão de hidrogênio de 10 bar. b) curvas de dessorção de hidrogênio a 300 °C sob uma pressão de hidrogênio de 0,15 bar [55].

A fim de diferenciar o efeito do LaH₃ e Mg₂Ni, os investigadores prepararam compósitos de MgH₂ - 23,1 p.% LaH₃, e MgH₂ - 11,2 p.% Ni utilizando o mesmo método de processamento. Após a dessorção a 300 °C sob vácuo, um composto de Mg-Mg₂Ni foi obtido no caso de MgH₂ - 11,2 p.% Ni. De outro lado como o LaH₃ não pode ser decomposto sob condições de dessorção moderadas, por conseguinte, um composto de Mg-LaH₃ foi obtido no sistema MgH₂ - 23,1 p.% LaH₃. As cinéticas de absorção e dessorção dos sistemas MgH₂ - 23,1 p.% LaH₃, MgH₂ - 11,2 p.% Ni são dadas também nas Figura 3.18a e 2.18b respectivamente. Pode-se observar que o Mg₂Ni produz efeitos catalíticos muito melhores do que o hidreto de lantânio a temperaturas elevadas (acima de 150 °C), como visto na Figura 3.18a. No entanto, o Mg₂Ni cria efeitos catalíticos muito fracos sobre a absorção de hidrogênio no Mg, à temperatura ambiente. Também pode-se observar que a liga ternária de Mg-Ni-La tem um efeito sinérgico em comparação com o binário de Mg-Ni e Mg-La. E

que o hidreto de lantânio tem fortes efeitos catalisadores na absorção H_2 pelo Mg, mas efeitos fracos na dessorção.

Liu et al. [87] Prepararam por sinterização a laser compósitos de Mg-20 p.% $LaNi_5$ e encontraram que o compósito possui em sua maioria as fases Mg, Mg_2Ni e $LaMg_{12}$, onde as partículas Mg estão rodeando a rede conformada pelas camadas do eutético Mg+ Mg_2Ni e os pequenos blocos de $LaMg_{12}$, de acordo com os autores esta configuração estrutural melhora as propriedades de ativação. Tanguy et al. [24] também mostraram que a adição de $LaNi_5$ ao magnésio aumenta a taxa de hidrogenação em comparação à adição de outros elementos e compósitos (Figura 3.19), pelo fato do $LaNi_5$ reagir rapidamente com o hidrogênio à temperatura ambiente e formar hidretos de baixa estabilidade. Porém, o mecanismo detalhado de ação do $LaNi_5$ no aumento da velocidade de reação do magnésio com o hidrogênio ainda não foi bem esclarecido e mais estudos precisam ser feitos [80].

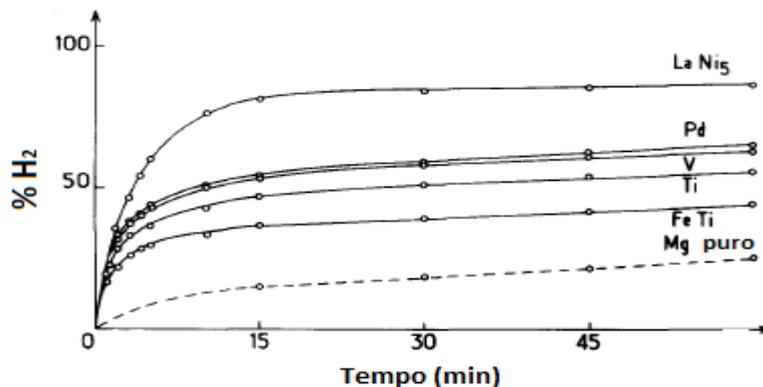


Figura 3.19 Curvas de absorção de hidrogênio a 345 °C e sob 30 bar de H_2 , de diversas ligas à base magnésio. (Mg-20 p.% X, X = FeTi, Ti, V, Pd, $LaNi_5$).

Fu Y, et al. [54] Estudaram os efeitos do $LaNi_5$ e $LaNi_5-X$ (X = V, Ti) nas propriedades de armazenagem de hidrogênio do MgH_2 . Os nanocompósitos MgH_2-X p.% $LaNi_5$ (X = 5, 15 e 35) e MgH_2-5 p.% $LaNi_5-5$ p.% A (A = Ti, V) foram sintetizados por moagem sob 1 bar de pressão de hidrogênio, empregando tempo de moagem de 20 e 40 h. Os autores encontraram que para a amostra de MgH_2-35 p.% $LaNi_5$ moída 40 h um pico de Mg_2Ni no padrão

de difração de Raios-X foi observado, enquanto que para as outras amostras a existência da fase Mg_2Ni não conseguiu-se observar por DRX, mas sim pelos platôs das curvas nos gráficos de PCI no caso da amostra MgH_2 -35 p.% $LaNi_5$; o qual deixa claro que a quantidade de fase formada não é suficiente para ser determinada por DRX. A Figura 3.20 mostra a cinética de adsorção e dessorção para as diferentes amostras a 285 °C. pode-se observar que a cinética de absorção é significativamente melhorada com o aumento do tempo de moagem só para a amostra com 5 p.% $LaNi_5$. Enquanto que a cinética de absorção foi dificilmente melhorada com o aumento do tempo de moagem para as amostras com 15 p.% $LaNi_5$ e 35 p.% $LaNi_5$.

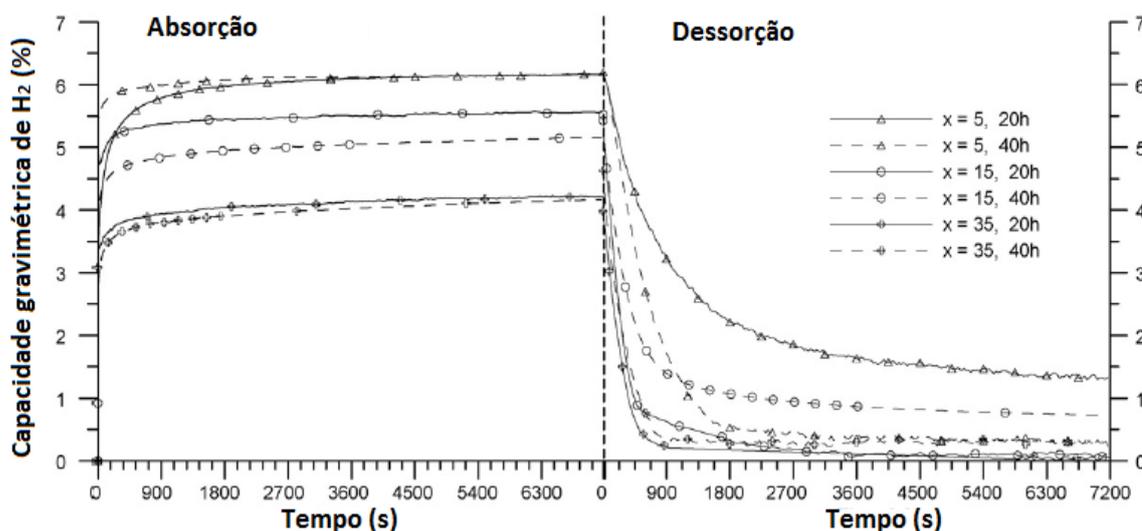


Figura 3.20 Cinética de absorção (a 20 bar) e dessorção (sob vácuo) de hidrogênio a ~285 ° C, das amostras MgH_2 -X p.% $LaNi_5$ (X = 5, 15 e 35) moído 20 e 40 h.

No caso da taxa de dessorção, encontrou-se que esta foi reforçada pelo aumento do conteúdo de $LaNi_5$. No entanto, o efeito positivo do tempo de moagem pode ser observado somente no material contendo 5 p.% $LaNi_5$. Os pesquisadores atribuem a baixa dessorção com o aumento do tempo de moagem na amostra contendo 15 p.% $LaNi_5$ ao menor reservatório que foi utilizado para a medição da dessorção da amostra com 40 h de moagem. Para

o MgH_2 -35 p.% LaNi_5 a deficiência na dessorção, de acordo aos autores pode ser devida às propriedades do Ni, já que com prolongado tempo de moagem o Ni tende a formar aglomerados, o qual torna o tamanho das partículas maior. Isso foi confirmado pela mudança na cor da amostra de cinza-escuro (20 h) para castanho (40 h). Outra razão pode ser a formação da fase Mg_2Ni . Desse modo, a energia do processo de moagem foi provavelmente usada para formar fase ao invés de reduzir o tamanho de partícula. Os pesquisadores também obtiveram que o maior conteúdo de LaNi_5 no processo de absorção se torna mais favorável a temperaturas próximas aos 180 °C e que a cinética de absorção e dessorção podem ser melhoradas com adição do Ti ou V, com o Ti mostrando um melhor efeito catalítico.

Como pode-se notar nos trabalhos resumidos anteriormente, os métodos empregados para a formação da mistura entre o Mg ou MgH_2 e o LaNi_5 , são baseados majoritariamente em fundição à arco, moagem de alta energia, ou ainda sinterização; e em resumo os principais resultados encontrados pelos métodos de mistura mencionados são melhorias nas propriedades de absorção e dessorção de H_2 pelo magnésio, devido à formação de fases com baixa estabilidade e alta área específica, diminuição do tamanho dos grãos e à geração de defeitos estruturais [55, 78, 81, 87]. Faisal M. et al. [88] em estudos publicados em 2015 mostraram que misturas de Mg- LaNi_5 (~8 p.%) - C (~1,25 p.%) obtidas por laminação acumulativa (ARB, do inglês accumulative roll bonded) atingem uma porcentagem de absorção de H_2 de 4,7 %p (Figura 3.21) em 5 min a 2 MPa de pressão de H_2 e 300 °C, esta porcentagem de absorção compara-se de forma satisfatória às obtidas para nanacompostos Mg- LaNi_5 processados por moagem.

Liquan Li et al. [89] prepararam composto de Mg-30 p.% LaNi_5 pelas sínteses por combustão (HCS) seguido por moagem mecânica (MM) e compararam as propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio deste composto com aqueles obtidos só por HCS e MM. Os resultados mostraram que esses compostos obtidos por HCS+MM apresentam melhores propriedades cinéticas quando comparados aos obtidos por HCS e MM,

mesmo a diferentes temperaturas como pode-se observar na Figura 3.22 (a, b, c). De acordo aos autores essas melhorias são devidas as características estruturais e não a termodinâmica, já que as entalpias de hidrogenação não indicam um decréscimo significativo (72,40 e 49,61 kJ/mol para o Mg e Mg₂Ni respectivamente).

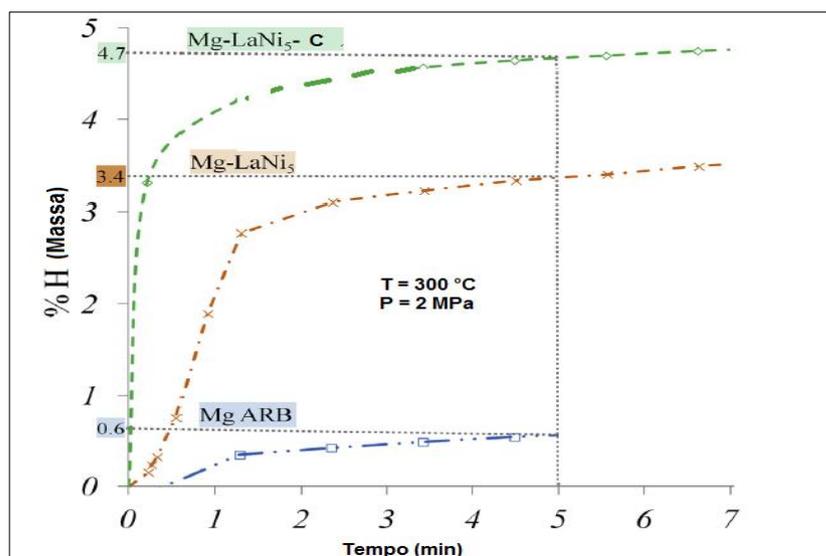


Figura 3.21 Cinética de absorção (a 2 Mpa e 300 °C) de amostras de Mg, Mg-LaNi₅ e Mg - LaNi₅ - C procesadas por ARB (30 passes).

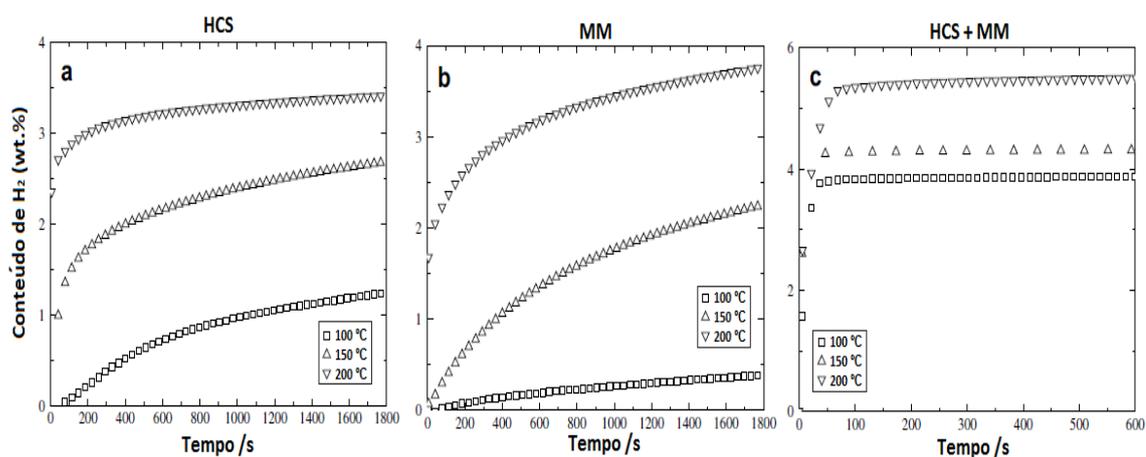


Figura 3.22 Curvas cinéticas de absorção de hidrogênio sob 3,0 MPa a 100, 150 e 200 °C para o Mg - 30%LaNi₅ em peso, preparados por diferentes métodos: (a) HCS; (b) MM; (c) HCS + MM.

Os pesquisadores encontraram também que o processo de HCS é eficiente na produção das fases Mg_2Ni e LaH_3 , para as quais mostra-se que o Mg_2Ni tem efeitos catalíticos na absorção e dessorção devido as propriedades eletrônicas do Ni, enquanto que o LaH_3 tem efeitos catalíticos na absorção. No entanto o mecanismo exato dos efeitos catalíticos do LaH_3 não é bem esclarecido até o momento. Em pesquisas diferentes Spassov T, et al. [90] encontraram que para amostras de Mg/MgH_2 -10 p.% $LaNi_5$ obtidas por moagem a diferentes condições a presença da fase Mg_2Ni e o $LaNi_5$ remanescentes atribuem efeitos catalíticos aos processos de absorção/dessorção de H_2 .

Qian Li, et al. [91] aplicaram o modelo matemático de Chou para avaliar as influências do teor de $LaNi_5$, o método de preparação, a pressão inicial de H_2 e a temperatura na cinética de hidrogenação de compósitos $Mg-LaNi_5$. Os resultados desta pesquisa mostraram que o aumento do teor de $LaNi_5$ melhora a cinética de hidrogenação do Mg, e que o mecanismo de hidrogenação é a difusão do H_2 para os três métodos de preparação empregados (sinterização por micro-ondas (MS), sínteses por combustão -- (HCS) e moagem mecânica (MM)). As melhorias cinéticas com o maior teor de $LaNi_5$ em compósitos $Mg-LaNi_5$ foi explicado no fato que uma maior quantidade de Mg_2Ni é produzida com o aumento do teor de $LaNi_5$, e a presença da fase de Mg_2Ni desempenha um papel crucial em acelerar a difusão de hidrogênio através do Mg e seu hidreto. Enquanto isso, o hidreto de lantânio, também pode melhorar a cinética de hidrogenação [55].

No entanto, se a quantidade de Mg no compósito é pequena, a queda na capacidade de absorção de hidrogênio é grande, portanto uma proporção adequada de Mg para $LaNi_5$ no sistema $Mg-LaNi_5$ é necessário para obter boas propriedades de hidrogenação, isto é, cinética rápida e grande teor de hidrogênio. Tendo em conta estes fatores, os autores reportaram que o compósito Mg -30 p.% $LaNi_5$ tem o melhor desempenho global em todos os compósitos, já que tem a melhor proporção de fases. Para este compósito os pesquisadores demonstraram que o aumento da temperatura de 29 a 300 °C

pode acelerar a velocidade da reação, mas o passo que limita a velocidade de hidrogenação continua sendo a difusão [55].

Em anos mais recentes Tong Liu, et al. [92] prepararam por ultrassom nanocompósito de Mg-5 p.% LaNi₅ a partir do Mg (200 nm) e LaNi₅ (25 nm) obtidos por HPMR (hydrogen plasma-metal reaction). Os autores mostraram que após o processo de absorção/dessorção de H₂ o Mg-5 p.% LaNi₅ descompõe em nanocompósitos de Mg-Mg₂Ni-LaH₃, e as nanopartículas de LaH₃ e Mg₂Ni atuam como catalisadores para diminuir a energia de dissociação do H₂ por efeito de transbordamento, melhorando assim a cinética de absorção de hidrogênio do Mg. Em segundo lugar os pesquisadores mostraram que as nanoestruturas desempenham um papel importante no processo de dessorção, em comparação com as partículas na escala micro, já que as nanopartículas têm distâncias de difusão curtas e também proporcionar mais locais de dissociação, o que leva às melhorias na cinética de absorção. Além do mais, sabe-se que a camada de MgO dificulta a hidrogenação.

Os autores acima conseguiram neste trabalho diminuir o teor de óxido devido a dispersão de LaH₃ e Mg₂Ni na superfície do Mg, o que também acelera a absorção de H₂ na superfície das partículas de Mg. Pode-se notar dos trabalhos citados anteriormente que os efeitos benéficos do LaNi₅ nos compostos à base do Mg são atribuídos geralmente as fases que são formadas, sendo estas principalmente Mg₂Ni e LaH₃ as quais mostraram ter efeitos catalíticos muito importante no processo de absorção de H₂. No entanto uma elevada quantidade destas fases pode levar a um decaimento na capacidade da absorção devido a diminuição da quantidade de Mg livre, por isso uma adequada proporção Mg/LaNi₅ no sistema (Mg/MgH₂) - LaNi₅ é necessária, além disso as propriedades estruturais das fases mostraram ser um fator importante [92].

3.7.3 Processos de deformação plástica severa

Um dos primeiros processos de SPD aplicados para desenvolver ligas para armazenagem de hidrogênio foi feito por Ueda et al. no ano 2005 [93]. Eles utilizaram laminação a frio no sistema Mg/Ni. O resultado foi um material com tamanho de grão manométrico, que atingiu a capacidade teórica de absorção em um tempo curto. Assim, criou-se uma expectativa de que as nanoestruturas obtidas pela laminação poderiam melhorar a reatividade e a cinética de absorção/dessorção do hidrogênio. Isso levou nos últimos anos o uso crescente das técnicas de deformação plástica severa, como a torção sob alta pressão (HPT-High Pressure Torsion) [94] e [95], a extrusão em canal angular (ECAP- Equal Channel Angular Pressing) [96] e [97], forjamento a frio (CF-Cold Forging) e a mesma laminação a frio [23], [98], [93], [99], [100], [101] e [4] para processar ligas à base de Mg. Estes métodos mostraram ser propícios na obtenção de nanoestruturas com tempos de processamento muito mais curtos (com menor custo energético) quando comparado ao processo de MAE. Além disso, as melhorias notáveis nas propriedades de armazenamento de hidrogênio também têm sido relatadas devido em grande parte à presença de elevada densidade de defeitos, alta resistência à contaminação pelo ar e a modificação da textura dos materiais processados por estas técnicas de SPD.

Takeichi e colaboradores no 2007 conseguiram obter nanocompósitos de Mg/Pd e Mg/Cu depois de 20 passes de CR. A principal característica desses compósitos foi o aumento da densidade de defeitos, o que contribui a um aumento nas velocidades de absorção/dessorção e uma diminuição na temperatura de esses processos [100].

Em 2007, Huot e Dufour [4] mostraram que para compósitos de Mg-2,5% at Pd preparados pelas rotas de processamento de moagem e laminação a frio, a cinéticas dos processos de absorção/dessorção foram comparáveis para as duas rotas de processamento, como pode ser observado na Figura 3.23 a. Além disso os autores também mostraram que os compósitos laminados apresentam um menor tempo de ativação como apresentado na Figura 3.23b.

Outra característica interessante encontrada pelos pesquisadores nos compostos laminados, é a alta resistência à contaminação pelo ar, atribuída essencialmente à menor relação área superficial/volume quando comparado à dos compostos moídos.

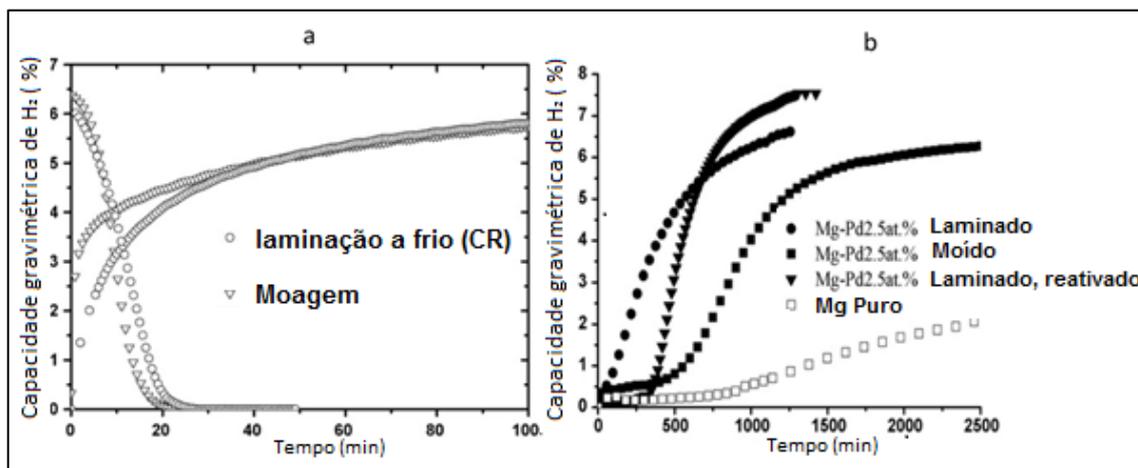


Figura 3.23 (a). Curvas cinéticas de absorção (1,0 MPa) e dessorção (0,06 MPa) de H₂ a 623 K para o composto Mg-2,5% at Pd, moído e laminado a frio, (b). Curvas de ativação a 623 K e 1,3 MPa [4].

Em trabalhos mais recentes Lang e Huot [102] e Leiva et al. [23] reportaram resultados muito promissores de maneira simultânea na laminação do hidreto comercial MgH₂ sendo que os principais resultados são resumidos em: rápida cinética de absorção/dessorção para o MgH₂ processado com 5 passes de laminação, refino do tamanho médio do cristalito (15-20 nm), forte textura para a fase β -MgH₂ na direção (011) e uma forte resistência à contaminação pelo ar foi encontrada para o pó consolidado.

Em outro estudo Lang e Huot [45] mostraram estudos comparativos de 30 min de MAE e CR (5 passes em ar) na preparação de nanocompósitos MgH₂-2% at X (X = Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Nb, Ni, Ti e V). As propriedades cinéticas encontradas destes nanocompósitos preparados por moagem, foram superiores as misturas processadas com 5 passes de laminação, mas não por uma grande diferença. Entretanto, mostrou-se que o processo de laminação a frio realizado ao ar, quando aplicado ao hidreto de magnésio, pode limitar o

número de passes de laminação por efeitos de oxidação das amostras, Huot et al. sugerem fazer laminação sob atmosfera protetora para obter melhores propriedades cinéticas [45, 103]

Em 2013 Huot et al. [104] mostraram que para o processamento de amostras de Mg e MgH₂ comercial, pela rota de processamento de laminação a frio sob atmosfera controlada (concentração de O₂ de ~100 ppm e umidade de 1000 ppm) e laminação ao ar, as amostras de Mg após um passe de laminação resultou em um material com alta texturização ao longo do plano (002), apresentando uma cinética muito rápida em comparação ao material sem laminação; para as amostras de MgH₂, uma grande mudança na cinética de absorção foi obtida após 5 passes de laminação, essas melhorias são atribuídas ao refinamento estrutural e ao número de defeitos criados. No entanto, após de 75 passes de laminação, os autores encontraram que as amostras de MgH₂ laminadas ao ar e sob atmosfera de argônio, apresentam uma queda na capacidade de absorção atribuída à formação de óxidos, embora essas amostras processadas ao ar apresentem uma melhor cinética, os autores propõem que um estudo mais detalhado do controle da atmosfera precisa ser feito.

Em estudos mais recentes R. Floriano et al. [14] em anos recentes mostraram resultados de uma nova rota para o processamento do Mg: essa nova rota é a laminação a frio sob atmosfera inerte, seguida de tempo curtos de moagem (CR+BM). Esta rota de processamento foi apresentada como uma ferramenta poderosa para reduzir o tempo de ativação para as amostras de Mg sem necessidade de introduzir aditivos. As amostras de Mg processados pela rota CR+BM apresentaram microestrutura refinada (granulometrias cerca de 4-7 nm), forte texturização ao longo do plano (002) e as amostras, certamente são, livres de camadas de óxidos. Estas condições levaram a uma cinética de ativação relativamente rápida e um comportamento cinético melhorado.

Em anos posteriores o mesmo autor R. Floriano et al. [21] já tinha relatado que a rota de processamento contrária (BM+CR) é uma rota chave na obtenção de melhorias nas propriedades cinéticas de amostras de MgH₂.

Assim sendo, torna-se importante o fato de fazerem laminações sob atmosfera ainda mais controlada, o que para o caso de LaNi_5 mostrou-se ser também um processamento promissor. Tousignant et al. [69] mostraram que após 5 passes de laminação no LaNi_5 existe uma forte diminuição no tamanho das partículas assim como também no tamanho médio dos cristalitos, o qual refletem em uma cinética muito rápida e alta capacidade de absorção. Em comparação os autores encontraram que 15 min e 60 min de MAE ocasionam uma diminuição na capacidade de absorção. Em resumo os autores propõem que CR é um método eficaz e simples para melhorar as propriedades de absorção de hidrogênio do LaNi_5 .

Todos os argumentos encontrados nos trabalhos citados anteriores, sobre o efeito da laminação nas propriedades cinéticas dos compostos à base Mg e das misturas (Mg/MgH_2) - LaNi_5 são bastante compreensíveis, no entanto, os parâmetros controladores dos processos não foram levados em consideração, isto é, frequência do laminador e atmosfera (com teores de O_2 ultra baixos) no interior do laminador, pois, neste último caso ao trabalhar com teores de oxigênio menores aos 100 ppm trabalhados por Huot et al.[104] um maior número de passes poderão ser feitos, por isso os resultados produzidos por um laminador sob atmosfera controlada deverá ser avaliado.

Neste trabalho a laminação a frio será empregada no processamento de nanocompósitos de MgH_2 comercial e um estudo da influência dos parâmetros de laminação (número de passes, frequência, atmosfera protetora) será feito. A laminação a frio será também usada na mistura de compósitos MgH_2+x p.% LaNi_5 a qual ainda tem sido pouca estudada pelas rotas de laminação a frio, e que tem se mostrado promissora para a armazenagem de hidrogênio pelos resultados obtidos por moagem.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais selecionados e manipulação

Todos os reagentes usados neste trabalho foram comercialmente adquiridos e suas especificações estão resumidas na Tabela 4.1. Toda a manipulação destes materiais antes, durante e após o processamento por laminação a frio foram realizados dentro da glove-box (caixa-seca) sob atmosfera controlada de argônio, com teores de oxigênio e umidade abaixo de 0.1 ppm a fim de minimizar a contaminação das amostras (oxidação).

Tabela 4.1 Reagentes utilizados no processo de laminação sob atmosfera inerte.

Reagente	Forma	Pureza	Fornecedor
MgH ₂	Pó	98 %	Alfa Aesar
LaNi ₅	Pedaços 2-5 mm	99,5 %	Alfa Aesar

Foi utilizado argônio (99,999%) como atmosfera inerte, fornecido pela AGA

4.2 Processamento por laminação a frio em atmosfera inerte

A escolha da rota de processamento foi baseada em resultados preliminares, obtidos em várias ligas, de nosso grupo de pesquisa [13-15, 23]. A laminação do MgH₂ e da mistura MgH₂ + X mol.% LaNi₅ (X= 0,67; 1,50; 2,54 e 3,90) foi feita em um laminador vertical com diâmetro e altura dos cilindros de 6,4 cm e 8,0 cm respectivamente. No caso do MgH₂ + X mol.% LaNi₅ as misturas iniciais (2,5 g) foram obtidas manualmente e em seguida submetidas ao processo de laminação a frio. A fim de trabalhar sob atmosfera controlada, o laminador foi mantido dentro de uma glove box com concentrações de oxigênio e umidade abaixo de 0,1 ppm. Para otimizar os parâmetros da laminação, ela foi feita inicialmente com o MgH₂, fixando a frequência e mudando o número de passes e de maneira contrária. Com isto, espera-se aumentar a densidade de defeitos e induzir refino de grão até a escala nanométrica, para assim poder

acelerar a difusão do hidrogênio dentro do material e obter assim uma melhoria nas propriedades de armazenagem de H₂.

4.3 Análise estrutural

Com a finalidade de avaliar as mudanças da estrutura com o processamento, foi realizada a caracterização estrutural das amostras antes e após o processamento de laminação através das técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão. As medidas de difração de raios-X foram realizadas utilizando um difratômetro Siemens Modelo D5005 usando radiação K_α do Cu com contagem da intensidade difratada a cada 2 s, entre 20 e 80 graus, em um intervalo de 0.02°; a difração de raios-X foi seguida pela análise do tamanho médio do cristalito. A abordagem usada para o cálculo do tamanho de cristalito através do software X'Pert HighScore Plus é detalhada no apêndice A deste documento.

A caracterização morfológica em amostras selecionadas foi realizada por MEV, com o uso do microscópio Philips XL-30-FEG acoplado com um sistema de microanálise de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X para o caso específico das misturas MgH₂ + X mol.% LaNi₅. Nestas análises, observou-se a homogeneidade das misturas e a composição química local.

A caracterização nanoestrutural em amostras de maior interesse foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão, usando um microscópio de alta resolução TECNAI G² F20 200kV situado no LCE do DEMA. As amostras foram inicialmente preparadas desaglomerando-se as partículas de pó em álcool, e depositando a suspensão obtida em uma grade de cobre de 3 mm de diâmetro recoberta com filme de carbono. Nestas análises, buscou-se obter informações da microestrutura e subestrutura dos materiais, dos contornos de grão e das regiões interfaciais, além de permitir investigar detalhes da dispersão dos aditivos após o processamento nas amostras do MgH₂ + X mol.% LaNi₅.

4.5 Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Medidas de calorimetria diferencial de varredura para o estudo das temperaturas de dessorção do hidrogênio das misturas $\text{MgH}_2 + X \text{ mol.}\% \text{ LaNi}_5$ foram empregadas, usando um calorímetro Netzsch DSC 404, com uma taxa de aquecimento constante de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de argônio de alta pureza. As amostras foram preparadas colocando-se entre 20 e 30 mg de material em um cadinho de alumina. A análise termogravimétrica foi obtida simultaneamente e finalmente foram observados os estágios de dessorção de hidrogênio pelos nanocompósitos, e determinadas a temperatura de início de reação e a temperatura de pico.

4.6 Determinação das propriedades de armazenagem de hidrogênio

As curvas de absorção/dessorção de hidrogênio em função do tempo foram coletadas num dispositivo volumétrico empregando o método de Sievert. Esses resultados foram fornecidos usando uma massa de amostras de aproximadamente 150 mg. As medidas cinéticas no MgH_2 foram feitas a temperatura de 330°C e pressões iniciais de 1,5 MPa e 0,013 MPa para a absorção e dessorção respectivamente. No sistema $\text{MgH}_2 + X \text{ mol.}\% \text{ LaNi}_5$, as medidas de absorção foram testadas a duas temperaturas: 200°C e 100°C a pressão inicial de hidrogênio de 1,5 Mpa. Já a dessorção foi realizada a temperaturas de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $280 \text{ }^\circ\text{C}$ com pressão inicial de H_2 de 0,013 Mpa. Para as amostras já hidrogenadas, a primeira dessorção foi desprezada, incluso para o MgH_2 como recebido. Estas análises permitiram avaliar as capacidades de armazenagem de hidrogênio e os tempos envolvidos nos processos de absorção e dessorção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Visando identificar quais eram as melhores condições de laminação, inicialmente foram avaliadas as propriedades cinéticas e estruturais do sistema MgH_2 , processado com 10, 20, 35 e 50 passes a uma frequência dos cilindros do laminador fixa (50 rpm). Também foram avaliadas as propriedades para amostras de MgH_2 processadas com 35 passes e frequências dos cilindros de 10, 30 e 50 rpm.

5.1 Laminação a frio sob atmosfera controlada do hidreto de magnésio comercialmente puro

Com a finalidade de avaliar as influências dos parâmetros de laminação, isto é frequência dos cilindros do laminador e número de passes, foram realizadas laminações no MgH_2 , inicialmente a uma frequência fixa (50 rpm) nos cilindros. Neste caso ≈ 10 g do MgH_2 comercialmente puro foram inseridas no laminador e processadas com até 50 passes; pegando amostras de aproximadamente 2 g cada 10, 20, 35 e 50 passes para a respectiva caracterização e estudo cinético. Depois foram laminadas amostras de MgH_2 (2,5 g) com 35 passes a diferentes frequências (10, 30 e 50 rpm). Os resultados da caracterização e da propriedade de absorção de hidrogênio nestas amostras é mostrado a seguir.

5.1.1 Caracterização estrutural e morfológica do MgH_2 processado por laminação sob atmosfera controlada

A Figura 5.1 (a, b) apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de MgH_2 processadas com diferentes números de passes e diferentes frequências, respectivamente. Em ambos casos, pode-se observar que o aumento, tanto do número de passes como da frequência, provoca uma diminuição da intensidade dos picos de difração que é acompanhado por um aumento na largura quando comparado à amostra do MgH_2 como recebida, o

que é um bom indicativo da característica nanométrica dos cristalitos das amostras processadas por CR, mostrando que a laminação a frio é eficiente na produção de nanopartículas e acumulação de defeitos.

Outro aspecto a observar é a ocorrência de textura cristalográfica na direção [101] e a presença da fase metastável γ -MgH₂ cuja formação foi já reportada em rotas de processamento de SPD [18, 23, 45, 102, 103]. A formação da fase metaestável ortorrômbica γ -MgH₂ nos processos de MAE tem sua explicação fundamentada no excesso de energia produzida no material (decorrente da geração de deformações e defeitos na rede cristalina do material) o qual é responsável pela quebra da barreira de energia de ativação para a formação de fases metaestáveis [48, 105-107]. Neste trabalho pode-se observar que a laminação a frio também é capaz de introduzir deformação e um acúmulo de defeitos na rede do material o que poderia facilitar a formação da fase γ -MgH₂.

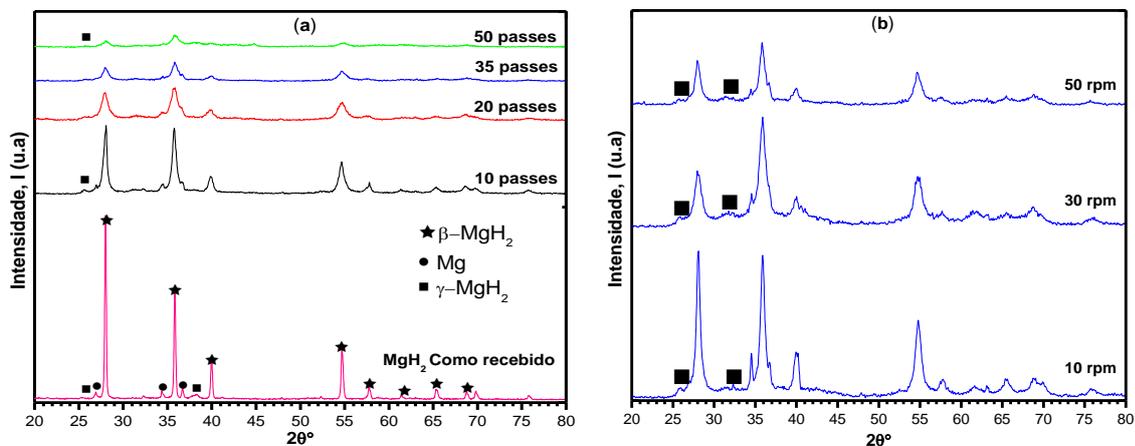


Figura 5.1 Padrões de DRX do MgH₂ (a) laminado com diferentes números de passes a uma frequência fixa de 50 rpm (b) laminado com 35 passes a diferentes frequências (10, 30 e 50 rpm).

O tamanho médio dos cristalitos da fase β -MgH₂ foi estimado através do método de Williamson-Hall e os valores são apresentados na Tabela 5.1, da qual deduz-se que a alteração das condições de laminação tem forte influência

na variação do tamanho médio dos cristalitos, ocorrendo uma diminuição com o aumento do número de passes e da frequência. Os tamanhos médios dos cristalitos apresentados aqui são coerentes com os investigados por MET (~25 nm), Figura 5.2 a, da qual observa-se um padrão de difração de elétrons com anéis parcialmente contínuos o que indica uma redução significativa no tamanho médio dos grãos, evidenciado na imagem de campo escuro.

A presença da fase metaestável γ -MgH₂ também foi constatada nas imagens de MET de campo escuro, Figura 5.2b. Os anéis de difração na Figura 5.2a evidenciam a estrutura nanocristalina das fases MgH₂ e γ -MgH₂ a qual foi claramente evidenciada nos padrões de difração de raios-X. Isto sugere que o aumento da frequência dos cilindros do laminador é mais eficiente do que o aumento do número de passes em aumentar a energia livre do sistema pela acumulação de defeitos estruturais, o que permite a superação da barreira de energia de ativação para assim formar uma maior quantidade da fase metaestável.

Tabela 5.1 Influência das condições de laminação no tamanho médio dos cristalitos.

Número de passes de CR	Frequência dos cilindros (rpm)	Tamanho médio (nm)
MgH ₂ como recebido	-	130
10 passes	50	91
20 passes	50	45
	10	48
35 passes	30	36
	50	24
50 passes	50	15

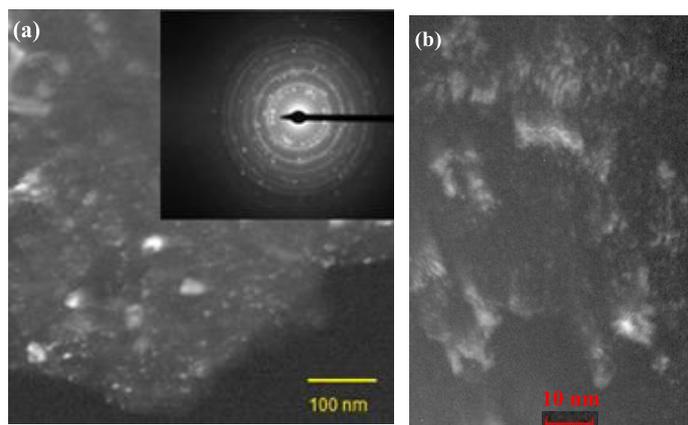


Figura 5.2 Imagens de MET do MgH_2 depois de 35 passes de CR a 50 rpm: a) campo escuro e padrão de difração de elétrons da área selecionada correspondente, b) campo escuro evidenciando a presença da fase $\gamma\text{-MgH}_2$.

Uma comparação entre os valores obtidos dos tamanhos médios dos cristalitos apresentados na Tabela 5.1, com os valores encontrados na literatura [108] para amostras de MgH_2 moídas é mostrada na Figura 5.3, na qual observa-se que sob as condições de laminação aplicadas neste trabalho, um material com tamanho médio do cristalito de 15 nm é obtido após de 50 passes de laminação e que é comparável aos valores obtidos por MAE após 10, 50 e 75 h (14 nm, 13 nm e 11 nm respectivamente) de processamento. Esses resultados mostram que a laminação a frio sob atmosfera controlada é muito eficiente para produzir materiais nanoestruturados com mínima influência de contaminação, em tempo relativamente menor e com custo energético muito mais baixo quando comparado com a rota de MAE.

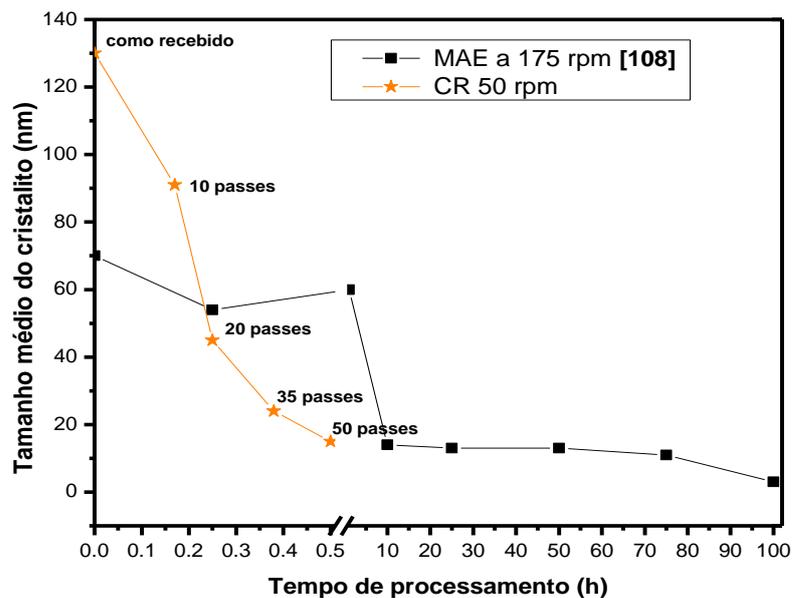


Figura 5.3 Variação do tamanho médio do cristalito com o tempo de processamento para duas rotas de processamento, moagem (linha -■-) e laminação (linha -★-).

Com todos estes resultados pode-se afirmar que existe uma equivalência energética entre as duas rotas de processamento, laminação e MAE como reportado na literatura [20]. Além disso, outro ponto interessante que diferencia e justifica grande parte dos resultados expostos aqui com os da literatura, está no fato de fazer a laminação em uma atmosfera controlada, com teores de oxigênio e umidade < 0.1 ppm o qual permite obter amostras com concentrações de oxigênio depreciables, embora sejam usados elevados passes de laminação. Huot et al. [46, 104] encontraram que $[O_2]$ próximo a 100 ppm limita o número de passes de CR em amostras de MgH_2 e Mg ; o qual impossibilita à obtenção de materiais com tamanhos de grãos ainda menores. Por outro lado nós mostramos que ao trabalhar em uma atmosfera controlada não há um limite prático no número de passes a serem feitos para evitar os problemas de oxidação nas amostras como tinha sido sugerido por J. Huot et al. [45].

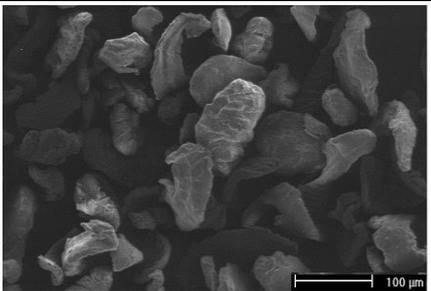
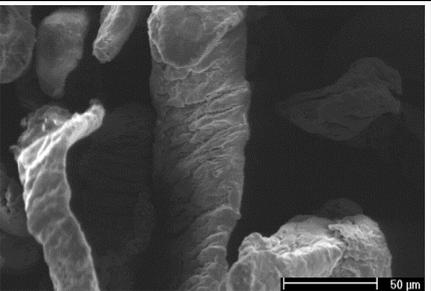
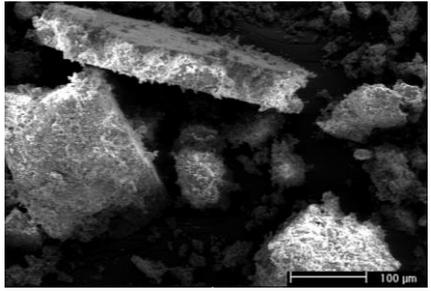
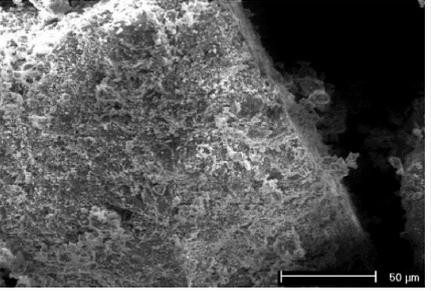
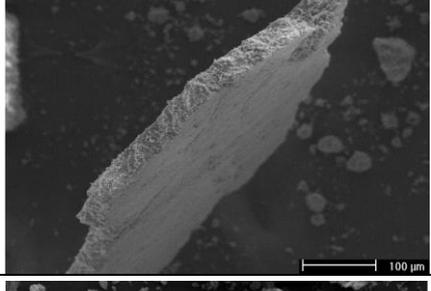
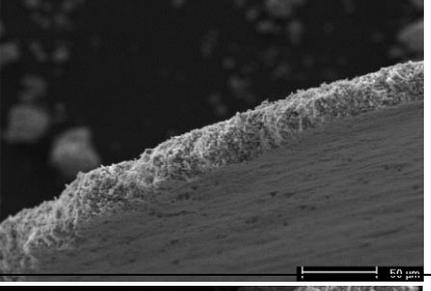
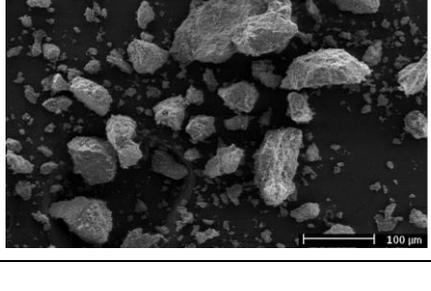
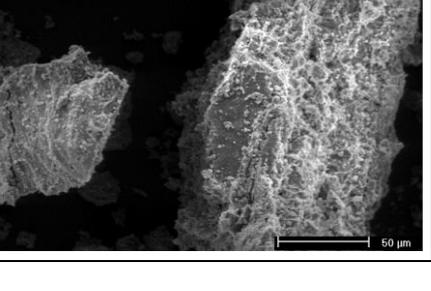
A morfologia das amostras como recebida e laminadas com diferentes números de passes de laminação, a uma frequência de 50 rpm, foi investigada por MEV e os resultados são apresentados na Tabela 5.2. A amostra como recebida consiste de aglomerados com tamanho médio de partícula maiores a 100 μm . Depois de 10 e 20 passes de laminação, as amostras apresentam consolidação do pó em pequenas placas porosas [14], e, com o subsequente aumento dos passes de laminação (até 50 passes), estas placas são quebradas em partículas com um tamanho médio de $\sim 10 \mu\text{m}$. O papel da frequência dos cilindros na morfologia do MgH_2 foi também estudada e é apresentada na Tabela 5.3.

Pode-se observar que, a maiores frequências, a amostra é transformada num pó com elevada área superficial específica. Novamente o processo de consolidação pode-se observar com os primeiros passes de laminação. Os resultados aqui apresentados, acerca da evolução da morfologia com o aumento do número de passes de laminação e da frequência, não tinham sido reportados até o presente momento para o sistema MgH_2 . Pode-se observar ainda que estes resultados são análogos aos obtidos por Lee et al. [109] para amostras de $\text{Ni}_{50}\text{Ta}_{50}$ processadas por MAE, Figura 5.4. Os autores propõem que o processo de fabricação da liga $\text{Ni}_{50}\text{Ta}_{50}$ pela rota de moagem consiste de três etapas, uma primeira etapa (0 – 1 h) na qual ocorre a soldagem do material, seguida da etapa em que o material sofre fratura e finalmente a etapa do estado estável (5 – 20 h) na qual o equilíbrio entre a soldagem das amostras e a fratura é alcançado, o qual leva a partícula a manter tamanho relativamente constante.

Nossos resultados mostraram pela, primeira vez, que o aumento do número de passes de laminação e da frequência dos cilindros do laminador provocam efeitos morfológicos similares aos efeitos produzidos para diferentes tempos de moagem; como vê-se da análise das Tabela 5.2 e 5.3, onde observa-se que o subsequente aumento dos passes de laminação e da frequência ocasionam inicialmente a consolidação do pó em pequenas placas de espessuras da ordem de 25 μm (20 passes) e finalmente o rompimento do

material em partículas de superfície arredondada com uma elevada área superficial.

Tabela 5.2 Imagens de MEV mostrando a redução do tamanho de partículas e a porosidade de MgH_2 depois de diferentes números de passes de CR a 50 rpm.

Nº de passes	Aumento	
	200x	500x
0		
10		
20		
35		

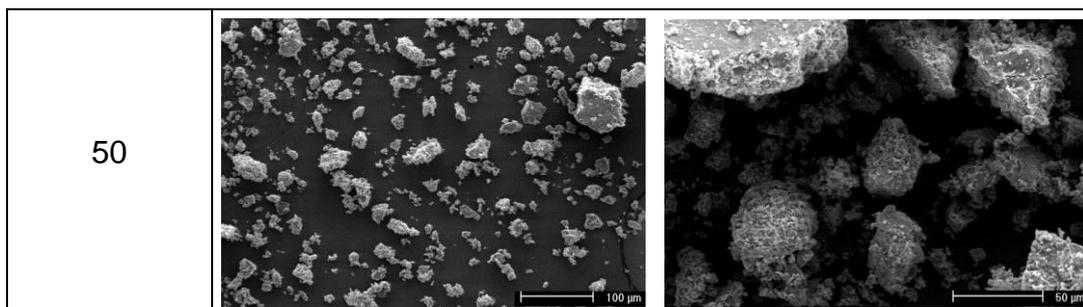


Tabela 5.3 Imagens de MEV mostrando a morfologia das partículas de MgH_2 laminado com diferentes frequências.

Frequência (rpm)	Aumento	
	50x	500x
10		
30		
50		

A variação do tamanho médio de cristalito e as mudanças na morfologia das amostras com o aumento da frequência dos cilindros do laminador pode

ser explicado com fato de que, ao subir a frequência cresce a taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) o qual muda a sollicitação mecânica do sistema, ou seja eleva a tensão, por isto o aumento da frequência a um número de passes fixo traduz-se em uma maior deformação. Asselli et al. [11] já tinham mostrado que o uso de rotas de processamento empregando energias maiores leva a melhorias nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio pelo MgH_2 , o qual na rota de processamento usada pelos pesquisadores (forjamento a frio) foi testado com o aumento do número de passes de forjamento e com o aumento da altura do martelo usado neste tipo de processamento.

No presente trabalho, temos aplicado um raciocínio semelhante para a obtenção de materiais com propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio promissoras. Aqui nós temos trabalhado até obter elevados números de passes de laminação e elevadas frequências nos rolos do laminador com o intuito de conseguir modificações estruturais que levem a um bom desempenho do material nas propriedades de armazenagem do hidrogênio.

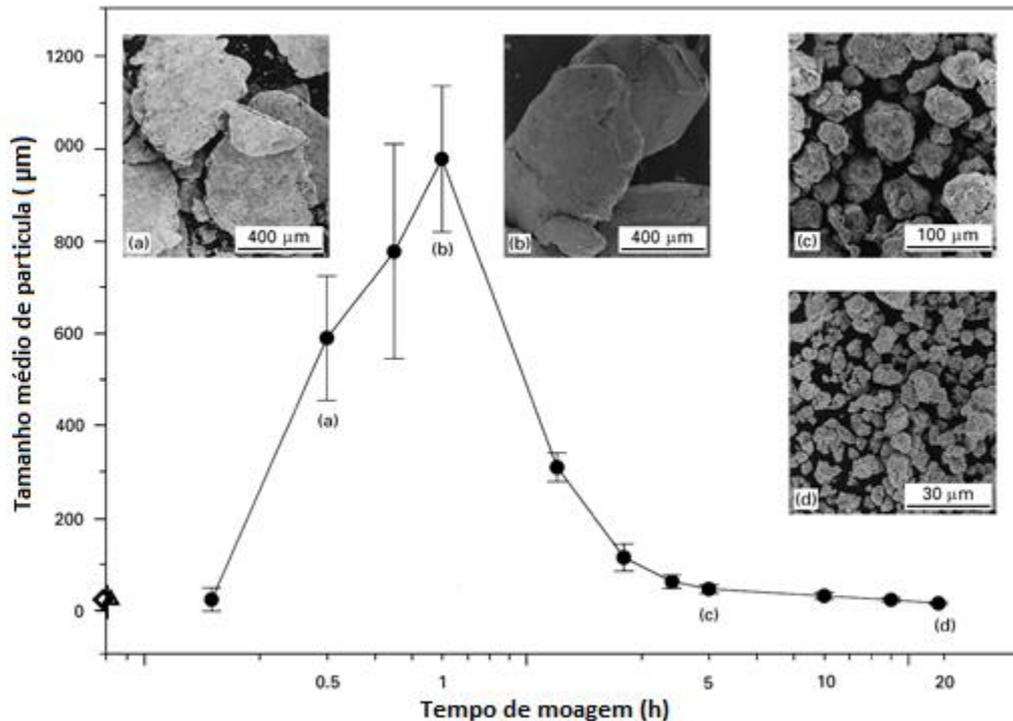


Figura 5.4 Distribuição do tamanho de partículas e imagens de microscopia eletrônica de varredura para ligas Ni₅₀Ta₅₀, após de diferentes tempos de moagem.

5.1.2 Propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio do MgH₂ processado por CR sob atmosfera controlada

A Figura 5.5 mostra as curvas cinéticas de absorção a 1,5 MPa de H₂ e dessorção a 0,013 MPa, sendo os dois processos realizados a 330°C, para amostras de MgH₂ laminadas sob atmosfera protetora, com diferentes números de passes (10, 20, 35 e 50), a uma frequência fixa de 50 rpm. Observa-se claramente que o processamento por laminação leva a melhorias nas capacidades e nas cinéticas tanto na absorção quanto na dessorção de hidrogênio em relação à amostra não processada, o que é resultado do menor tamanho médio dos cristalitos, o que facilita a difusão do hidrogênio na matriz. Pode-se observar, ainda que as melhorias nas capacidades de absorção são mais pronunciadas na absorção que na dessorção, observa-se também que as

amostra processadas com 35 e 50 passes de laminação possuem capacidades de absorção de hidrogênio semelhantes ($\approx 5,5\% p H_2$) o qual pode ser atribuído a pouca diferença nos tamanhos médios de cristalito calculados para estas duas amostras (24 e 15 nm respectivamente) quando comparado ao resto de amostras.

Na Figura 5.5b observa-se que as amostras processadas com 20 e 35 passes de laminação apresentam pouca diferença na cinética de dessorção o qual é atribuído aos efeitos de aglomeração nestas duas amostras como apresentados nas imagens de MEV da Tabela 5.2, enquanto que a amostra processada com 50 passes de laminação apresenta uma cinética de dessorção extremadamente rápida atribuída a elevada área superficial específica, como pode-se observar da Tabela 5.2. Tudo isto, mostra que embora todas as amostras apresentaram uma estrutura nanocristalina, que foi confirmada pelo cálculo dos tamanhos médios de cristalitos apresentados na Tabela 5.1, a presença de nano grãos mostram no ter efeitos tão relevantes na dessorção de hidrogênio das amostras. Enquanto que a presença da elevada área superficial, parece exercer papel mais importante nas melhorias das propriedades cinéticas das amostras laminadas pelo fato de aumentar a densidade de sítios de nucleação e redução do tamanho dos caminhos de difusão do hidrogênio, ou seja que não apenas o tamanho do cristal e das partículas são importantes e sim também a morfologia destas [21, 48, 110].

Huot et al. [104] encontraram que para amostras de MgH_2 laminadas ao ar e em atmosfera protetora ($[O_2] \approx 100$ ppm), uma redução na capacidade de absorção foi observada depois de elevados números de passes de laminação (75 passes). De fato, as capacidades de absorção das amostras laminadas ao ar e em argônio são menores as da amostra como recebida, com valores de $\approx 2,8\%$ e $\approx 3,4\% p H_2$ respectivamente, para temperaturas de $350^\circ C$ e pressão de absorção de 2 Mpa. Esse resultado foi atribuído a presença de uma camada de MgO formada nas amostras laminadas tanto ao ar como as amostras laminadas na atmosfera com 100 ppm de oxigênio. Não impeditivo, nossos resultados mostraram que para laminações realizadas sob atmosfera de

argônio com teores de oxigênio menores a 0,1 ppm, não é observado diminuição alguma na capacidade de absorção para elevados números de passes de laminação. Na Figura 5.5 vê-se que a amostra processada com 50 passes atingiu capacidades de absorção e dessorção de $\approx 5,5\%$ em apenas 15 min (900 s) à temperatura de 330 °C. Estes resultados apresentados aqui mostram a importância de realizar o processamento de materiais sensíveis a oxidação, em atmosferas bem controladas.

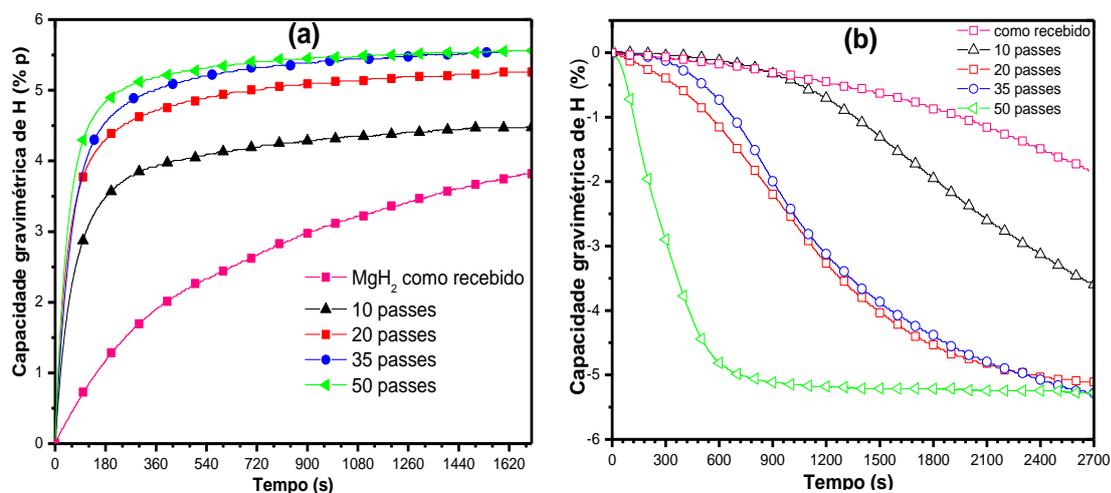


Figura 5.5 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio em amostras de MgH₂ como recebido e laminado com 10, 20, 35 e 50 passes a 50 rpm. $T_{\text{abs/des}} = 330\text{ °C}$, $P_{\text{abs}} = 1,5\text{ MPa}$ e $P_{\text{des}} = 0,013\text{ Mpa}$.

Avaliou-se também o efeito da frequência dos cilindros no processo de laminação. Para isso, usou-se um número de passes fixo (35 passes) e a frequência foi variada desde 10 até 50 rpm; as curvas cinéticas apresentam-se na Figura 5.6. Observa-se, que as amostras processadas com frequência de rotação dos cilindros elevada apresentam cinética e capacidade de absorção consideravelmente maior quando comparado as amostras processadas com frequência menor; já na dessorção, observou-se que os efeitos da frequência são menos pronunciados que na absorção, sendo que as amostras processadas com 35 passes às frequências de 30 e 50 rpm não apresentam diferencia razoável entre si em termos cinéticos e de capacidade. Destes

resultados conclui-se de modo geral, que existe um aumento nas capacidades de absorção e dessorção com o aumento na frequência. É fácil perceber que quanto mais rápido os cilindros do laminador rodam maior é a transferência de energia no pó (maior taxa de deformação), de forma similar como acontece com a velocidade de rotação do moinho, o qual leva a um maior refinamento da estrutura do material, e por consequência uma maior difusão do H_2 dentro da matriz [111]. Nesse ponto, a laminação sob atmosfera controlada apresenta-se como uma técnica de processamento com vantagens frente à moagem; já que é bem notório que no processo de moagem existe uma velocidade limite de rotação, por acima da qual as bolas do moinho ficam pressas as paredes internas da cuba e não ocasionam mais força de impacto no material; por sua vez a laminação pode ser feita a elevadas velocidades de rotação dos cilindros, o qual levaria a uma maior energia de colisão material-cilindro (assim como também uma maior $\dot{\epsilon}$) e consequentemente uma maior geração de defeitos e um menor tamanho do cristalito.

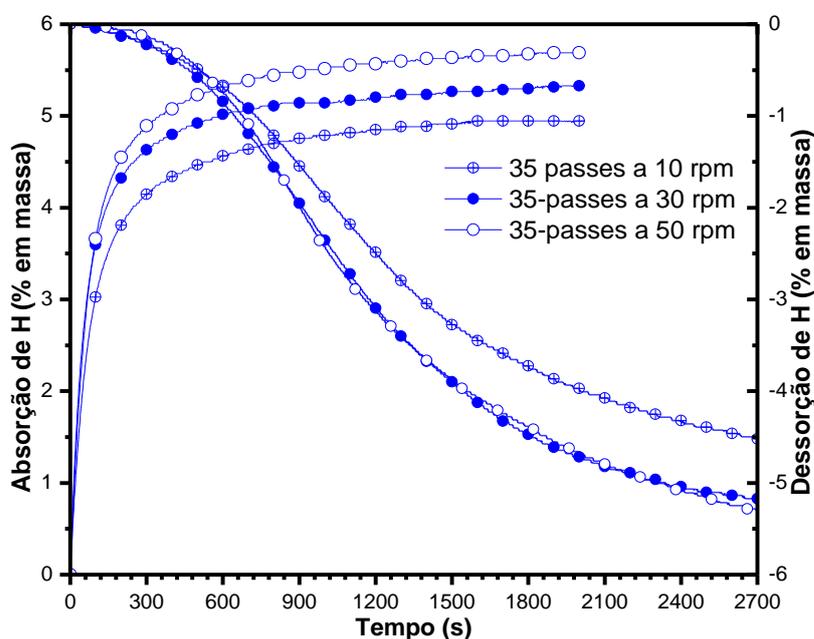


Figura 5.6 Curvas cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio em MgH_2 laminado com 35 passes e frequências de 10, 30 e 50 rpm. $T_{abs/des} = 330\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{abs} = 1,5\text{ MPa}$ e $P_{des} = 0,013\text{ MPa}$.

Os resultados das medidas aqui apresentadas são interessantes, pois revelam uma influência positiva do processo de laminação com elevados números de passes à altas frequências e sob atmosfera controlada. R. Floriano, et al. [14] tinham relatado já os efeitos benéficos do processo de laminação extensiva a frio em amostras de Mg os quais podem ser resumidos em: microestrutura refinada com grande introdução de defeitos, texturização e não formação de óxidos ou camadas de hidróxidos. Esta rota de processamento seguida de curtos tempos de MAE (o qual intruduzem uma maior área superficial) mostrou-se capaz de produzir um material com propriedades de armazenamento de hidrogênio muito atraente, no sentido de uma redução acentuada do tempo de ativação sem a adição de qualquer catalisadores e uma melhoria cinética.

Por outro lado, podemos observar que os resultados apresentados neste trabalho são comparáveis com os resultados obtidos por outras técnicas de processamento como, por exemplo MAE [48] e forjamento a frio [23]. Botta et al. [11] mostraram que para amostras de MgH_2 processadas por forjamento a frio, são atingidas porcentagens de absorção e dessorção de H_2 na faixa de 5,5 a 6,5% em massa, para diferentes parâmetros de processamento usados. As condições utilizadas pelos autores para as medidas cinéticas foram: $T=350^\circ C$, $P_{abs} = 2 \text{ MPa}$ e $P_{des} = 0,1 \text{ MPa}$. Tudo isto leva a pensar na laminação a frio, como uma rota de processamento com grandes vantagens a um nível industrial, já que é capaz de produzir um grande volume de material em um curto tempo quando comparado a outras rotas de processamento tais como MAE, forjamento a frio etc.

5.2 Laminação a frio sob atmosfera controlada do sistema $MgH_2 + X$ mol.% $LaNi_5$ ($X= 0,67; 1,50$ e $2,54$)

Neste trabalho, foram investigados os efeitos da adição de $LaNi_5$ à laminação do MgH_2 sob atmosfera controlada, tanto na microestrutura, quanto

no comportamento de absorção/dessorção de hidrogênio das misturas preparadas. A Tabela 5.4 mostra a porcentagem molar e em peso de LaNi_5 adicionado em cada mistura juntamente com sua porcentagem de absorção teórica, considerando absorção unicamente pelo Mg.

Tabela 5.4 Absorção teórica do MgH_2 nas misturas $\text{MgH}_2 + \text{LaNi}_5$.

Misturas	[Mol %]	Percentagem de absorção teórica
		Considerando a formação do MgH_2
MgH_2 -10 p.% LaNi_5	0,67	6,9
MgH_2 -20 p.% LaNi_5	1,50	6,1
MgH_2 -30 p.% LaNi_5	2,54	5,3

5.2.1 Caracterização estrutural e morfológica da mistura $\text{MgH}_2 + X$ mol.% LaNi_5 processada por CR sob atmosfera controlada

A Figura 5.7 apresenta os difratogramas de raios-X das misturas $\text{MgH}_2 + X$ mol.% LaNi_5 preparadas mecanicamente após o processamento por laminação a frio sob atmosfera controlada (35 passes a 50 rpm). Para fins de comparação, o padrão de difração do MgH_2 como recebido e do LaNi_5 foram inseridos com os demais difratogramas. Algumas características importantes podem ser observadas nos difratogramas nesta Figura 5.7.

i) observa-se que após o processamento das misturas $\text{MgH}_2 + X$ mol.% LaNi_5 , as fases predominantes presentes continuam sendo MgH_2 e LaNi_5 com pequenas quantidades da fase metaestável ortorrômbica de alta pressão γ - MgH_2 , e há presença de Mg remanescente proveniente do material de partida. Tudo isto revela que o processo de laminação a frio não produz quantidades de novas fases detectáveis à DRX para as misturas aqui preparadas, caso contrário ao processo de MAE como reportado por G. Liang et al. [55] em que após o processo de moagem a fases $\text{MgH}_2 + \text{LaH}_3 + \text{Mg}_2\text{NiH}_4 + \text{Mg}$ estão presentes. Hiroshi et al. [25] também reportaram que para misturas de Mg + x

p.% LaNi_5 ($x = 10 - 60$) preparadas pela técnica convencional de metalurgia de pó, duas fases foram ao menos identificadas das curvas PCT, nas que duas curvas de platôs foram identificadas no processo de absorção, correspondentes às fases Mg, e Mg_2Ni . No entanto, os autores mostraram pelas análises de MEV, que para 20 % em massa de LaNi_5 , quatro fases estavam presentes: (1) Mg primário; (2) LaMg_{12} ; (3) Mg eutético e (4) Mg_2Ni eutético. Enquanto que para a mistura com 40 % em massa de LaNi_5 , as fases presentes correspondem a: (1) Mg_2Ni ; (2) LaMg_{12} ; (3) Mg- Mg_2Ni eutético. Assim, nossos resultados mostram que o processo de laminação a frio sob as condições realizadas não gerou energia suficiente para produzir a reação entre o MgH_2 e o LaNi_5 . Isto pode ser favorável para o primeiro ciclo de absorção em comparação ao processo de MAE, se for levado em conta que fases como LaH_3 , que tem sido reportada na literatura que diminui a capacidade de absorção e têm pouco efeito catalítico na dessorção [55, 112, 113], não é formada durante o processamento.

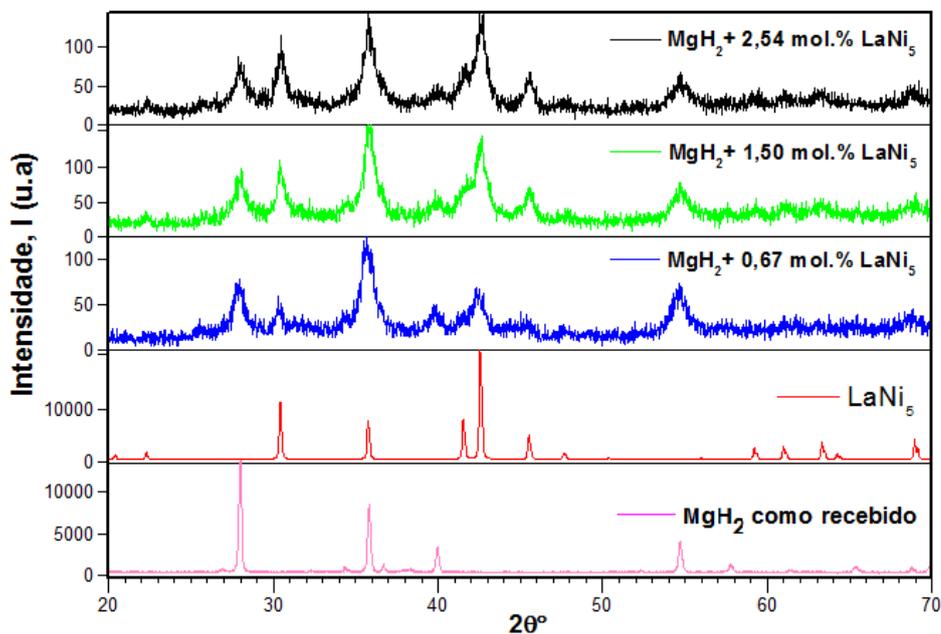


Figura 5.7 Padrões de DRX do MgH_2 como recebido, do LaNi_5 e das misturas $\text{MgH}_2 + X$ mol.% LaNi_5 ($X = 0,67; 1,50$ e $2,54$) laminadas com 35 passes a uma frequência de 50 rpm.

ii) os picos de difração da fase predominante β -MgH₂ e LaNi₅ apresentam alargamento e possuem baixas intensidade relativas quando comparados as amostras de MgH₂ como recebido e ao LaNi₅, o qual é indicativo da redução do tamanho médio de cristalito e da formação de defeitos na rede do material com o processo de laminação a frio.

iii) observa-se que a intensidade dos picos de difração do MgH₂ e do LaNi₅ diminuem e aumentam respectivamente, à medida que a fração volumétrica do LaNi₅ aumenta na mistura, como esperado.

A Figura 5.8 mostra as imagens de MEV das misturas MgH₂+X mol.% LaNi₅ obtidas usando-se o sinal de elétrons retroespalhados (BSE), o que permite revelar contraste da composição das misturas através da dependência direta com o número atômico (Z) dos elementos presentes.

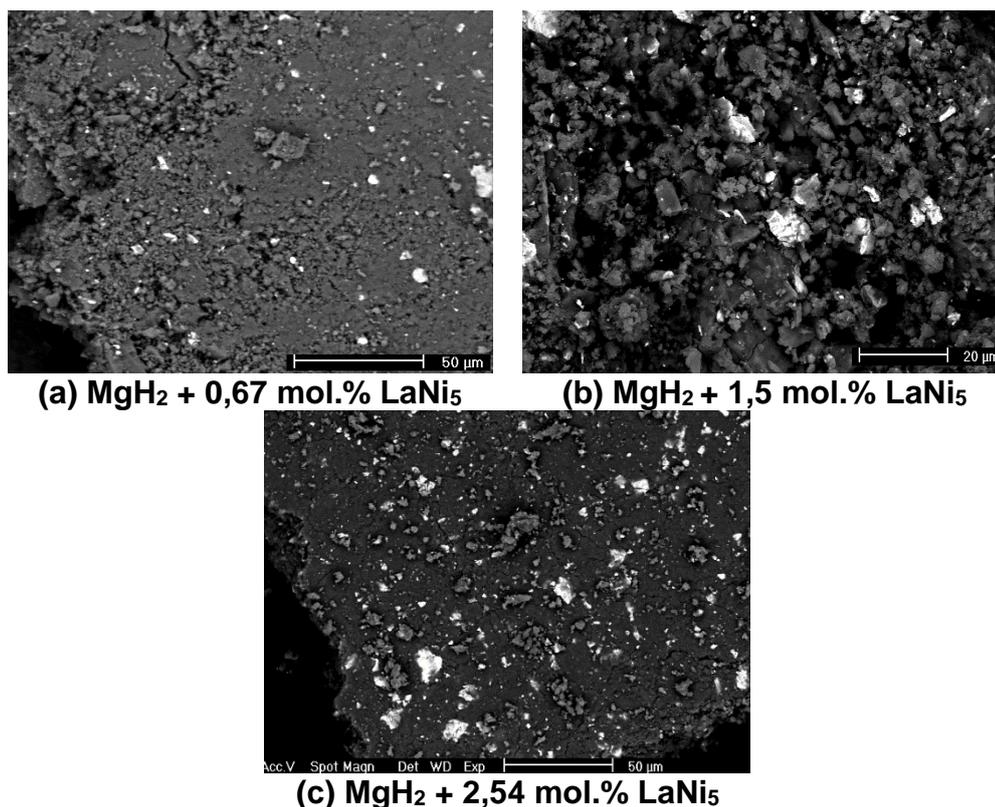


Figura 5.8 Imagens de MEV obtidas em modo BSE das misturas MgH₂ + LaNi₅ processadas por laminação a frio (35 passes a 50 rpm) sob atmosfera controlada

As imagens revelam que a matriz do MgH_2 é recoberta por uma dispersão de partículas muito finas e mais claras, que é devido ao contraste de composição usado e ao elevado número atômico dos elementos La ($Z = 57$) e Ni ($Z = 28$) comparada à matriz, Mg ($Z = 12$). Estas partículas mais claras foram atribuídas inicialmente ao aditivo LaNi_5 , e foi posteriormente confirmado ao empregar a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS – do inglês energy-dispersive X-ray spectroscopy) como pode-se observar na Figura 5.9. Estes espectros foram obtidos para as micrografias no modo SE e são indicadas junto com cada espectro. As análises de EDS mostraram que a mistura $\text{MgH}_2 + X \text{ mol.} \% \text{LaNi}_5$ é formada pelos elementos La (L), Ni (K) e Mg (K), corroborando assim que as partículas mais claras na Figura 5.9 são correspondentes ao aditivo LaNi_5 o qual está em acordo com os padrões de DRX.

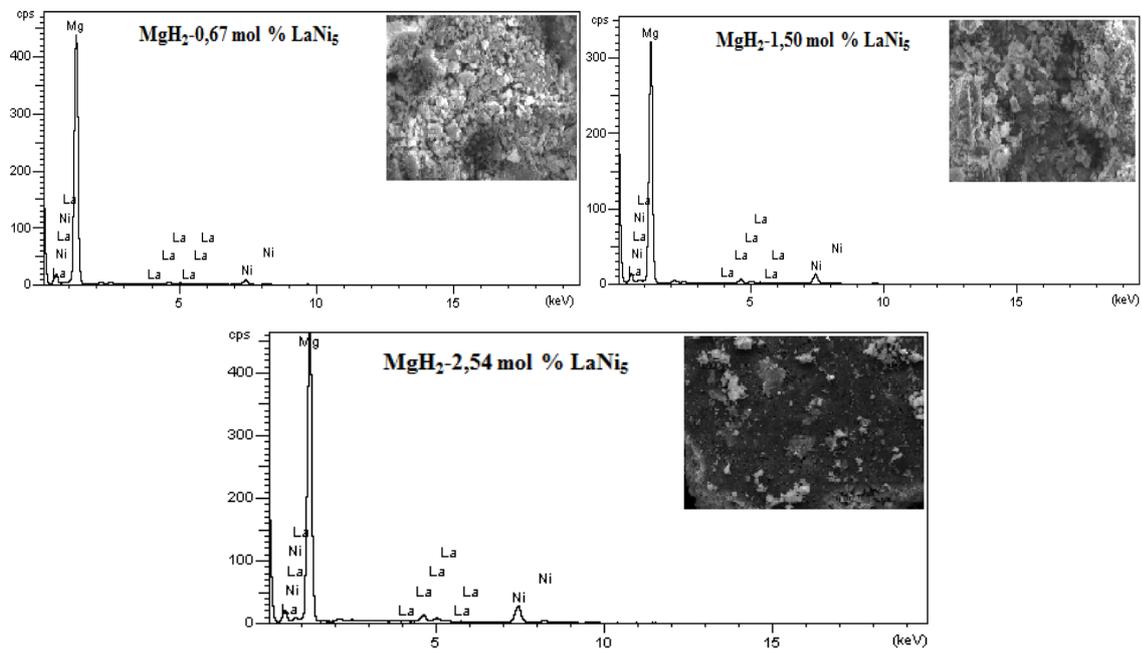


Figura 5.9 Espectros EDS obtidos das micrografias de MEV com aumento de 1000 X, para as misturas $\text{MgH}_2 - X \text{ mol.} \% \text{LaNi}_5$ processadas por laminação a frio sob atmosfera inerte.

As características morfológicas das imagens de MEV apresentadas, ajudam a entender melhor o comportamento cinético das amostras, o qual será discutido no item seguinte. A dispersão relativamente homogênea do LaNi_5 na matriz do MgH_2 combinada com a elevada área superficial específica das amostras, são fatores que favorecem a cinética dos processos de absorção/dessorção.

5.2.2 Propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio do $\text{MgH}_2 + X$ mol.% LaNi_5 processado por CR sob atmosfera controlada

Com o intuito de tentar demonstrar os efeitos do aditivo nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio pelas misturas, foram realizadas inicialmente curvas cinéticas de absorção a 200 °C e pressões iniciais de hidrogênio de 1,5 MPa, e dessorção a 300 °C e 0,013 MPa. A Figura 5.10 apresenta as curvas cinéticas da absorção: (a) do primeiro e (b) segundo ciclo.

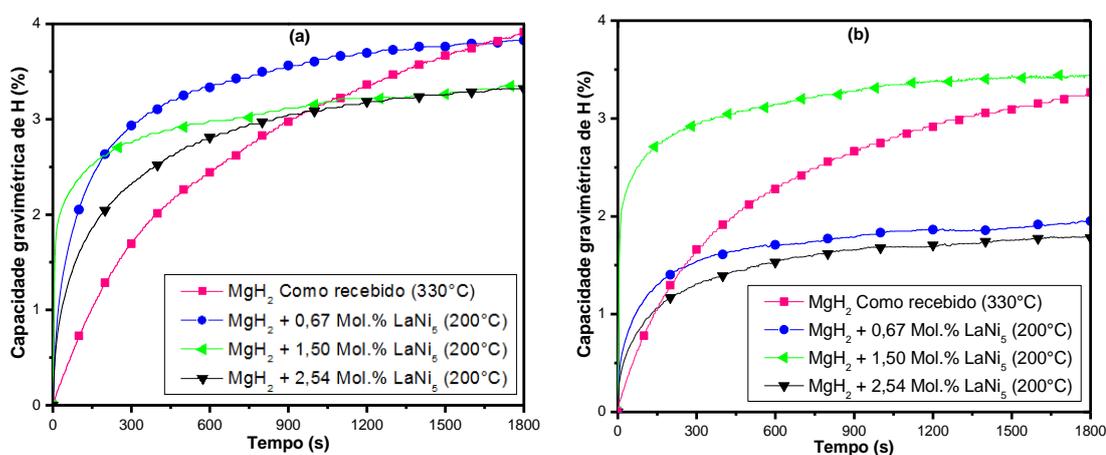


Figura 5.10 Curvas cinéticas de absorção obtidas a 200 °C sob 1,5 MPa de pressão inicial de H_2 para o MgH_2 como recebido (curva feita a 330 °C) e contendo 0,67; 1,50 e 2,54 mol. % do aditivo LaNi_5 e processados por laminação a frio (35 passes a 50 rpm), (a) do primeiro e (b) segundo ciclo.

Analisando-se a cinética de absorção do primeiro ciclo (Figura 5.10a) medida logo após de um processo de aquecimento a 350 °C durante 1h 40 min; podemos notar que as amostras contendo o aditivo apresentaram cinética mais rápida em comparação à amostra do MgH₂ como recebido (Nota: as curvas do MgH₂ como recebido foram medidas a 330 °C, já que é sabido que a 200 °C o processo de absorção não ocorre), mesmo sendo a curva do MgH₂ medida a 330 °C. O efeito cinético do aditivo neste primeiro ciclo de absorção é mais pronunciado para a amostra com teores de LaNi₅ de 1,50 mol.%, seguido da amostras contendo 0,67 mol.% LaNi₅ a qual mostrou a melhor capacidade de absorção (≈ 4 p.% de H₂).

Estes comportamentos citados acima dos primeiros ciclos de absorção, podem ser atribuídos a efeitos estruturais produzidos na matriz do MgH₂ durante o processo de laminação a frio e a presença do LaNi₅ na mistura o qual tem mostrado acelerar a hidrogenação inicial do Mg [25]. Por outro lado, as baixas capacidades de absorção das misturas em relação a porcentagem teórica dada na Tabela 5.4, é atribuído ao fato das absorções serem feitas à temperatura de 200 °C, a qual o MgH₂ mostra não absorver hidrogênio [78]. Após o primeiro ciclo de absorção, foi medida a dessorção e os resultados são apresentados na Figura 5.11.

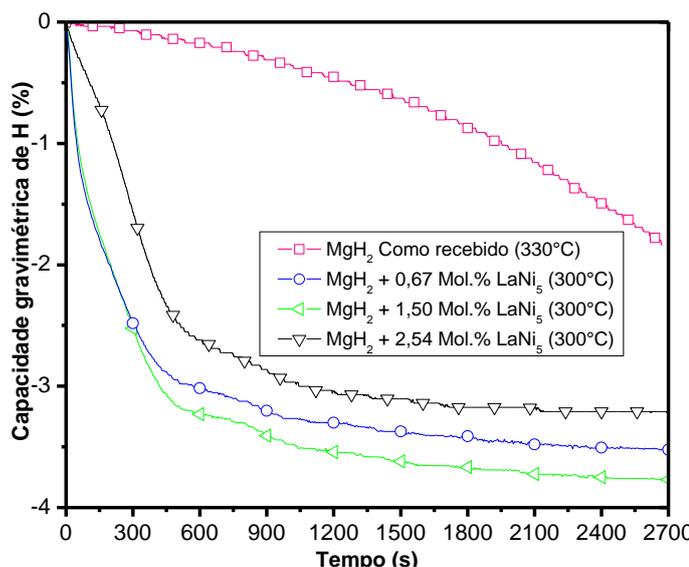


Figura 5.11 Curvas cinéticas de dessorção obtidas a 300 °C sob 0,013 MPa de pressão inicial de H₂ para o MgH₂ como recebido (curva feita a 330 °C) e contendo 0,67; 1,50 e 2,54 mol. % do LaNi₅ e processados por laminação a frio (35 passes a 50 rpm).

Na Figura 5.11, percebe-se que a presença do LaNi₅ mostra efeitos catalíticos na dessorção quando comparado a amostra sem aditivo. Este efeito catalítico na dessorção pode ser decorrente da microestrutura obtida pela rota de processamento e/ou da formação de novas fases produzidas durante o primeiro ciclo de absorção. Para ter um melhor entendimento do comportamento das curvas anteriores, foi medido o segundo ciclo de absorção e foi realizado a análise estrutural das amostras no estado hidretado (absorvido). Os resultados do segundo ciclo de absorção são apresentados na Figura 5.10b. Pode-se observar que o efeito catalítico é mantido para a amostra contendo 1,50 mol.% de LaNi₅. No entanto, uma forte diminuição das capacidades de absorção é observada para as amostras com concentrações de LaNi₅ de 0,67 e 2,54 mol.%. Esta diminuição nas capacidades de absorção e melhorias cinéticas podem ser explicadas através dos resultados de DRX apresentados na Figura 5.12.

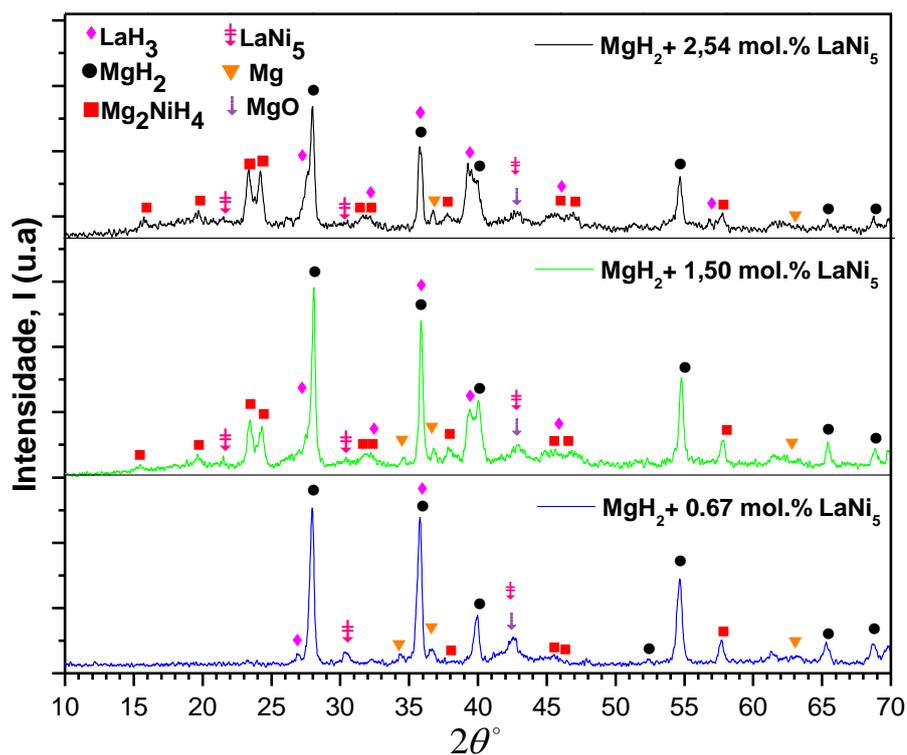


Figura 5.12 Padrões de DRX das misturas $\text{MgH}_2 + X \text{ mol.\% LaNi}_5$ ($X = 0,67$; $1,50$ e $2,54$) após os processos de absorção-dessorção-absorção (DRX das amostras no estado hidrogenado).

Os picos de difração mostrados na Figura 5.12 confirmam em sua grande maioria as fases especificadas, a presença do MgO nestes difratogramas é atribuída à contaminação com o oxigênio durante o tempo de espera para a análise de difração, já que nossos resultados no sistema MgH_2 mostraram que a laminação a frio sob atmosfera controlada não introduz quantidades de MgO significativas. Também pode-se observar a presença do LaNi_5 o qual é devido à não formação de LaNi_6 , já que a decomposição deste hidreto ocorre abaixo da temperatura usada [92, 114]. A presença das fases MgH_2 , LaH_3 , Mg_2NiH_4 nas três misturas podem ajudar a entender melhor o comportamento dos processos de absorção/dessorção obtidos para estas misturas. Pode-se observar que para a mistura $\text{MgH}_2 + 0,67 \text{ mol.\% LaNi}_5$, há uma maior proporção da fase MgH_2 e uma menor das fases LaH_3 e Mg_2NiH_4 (isto é baseado na intensidade dos picos), quando comparado ao resto das

misturas; grande parte deste MgH_2 pode se proveniente do primeiro ciclo de absorção, Já que a dessorção do hidrogênio não foi completa para esta amostra durante o primeiro ciclo de dessorção, talvez devido à pouca presença das fases LaH_3 e Mg_2NiH_4 formadas na primeira absorção, além da temperatura de usada na dessorção, isso explica a baixa capacidade de absorção desta amostra no segundo ciclo.

Zhu et al. [112] mostraram que a adição do LaH_3 ao MgH_2 reduz as entalpias dos processos de absorção/dessorção, sendo a entalpia para o processo de dessorção correspondentemente maior do que para a reação de absorção, o que indica que os compósitos de MgH_2 contendo LaH_3 são mais fáceis de absorver H_2 do que para dessorver. De acordo com os autores, à presença do LaH_3 no MgH_2 aumenta a área da superfície reativa e diminui o comprimento dos caminhos de difusão do hidrogênio dramaticamente. Além disso, o LaH_3 é benéfico para a dispersão uniforme do MgH_2 ativado, além de alterar a etapa que controla o processo de hidrogenação de uma reação interfacial tridimensional para o caso do MgH_2 puro para um processo de difusão unidimensional para as misturas MgH_2+LaH_3 .

Por outro lado, Zaluska et al. [73] estudaram os efeitos sinérgicos na absorção/dessorção de H_2 dos hidretos de Mg e Mg_2Ni processados por moagem. Os pesquisadores encontraram melhorias do desempenho das misturas dos hidretos após o processamento, essas melhorias foram atribuídas a modificações na cinética ao invés de mudanças substanciais na termodinâmica. Segundo os autores, o aumento da cinética (em especial para a dessorção de H_2) é causado por uma combinação de modificação de superfície e introdução de defeitos estruturais durante o processamento. Os pesquisadores explicam que a sinergia é o resultado de uma interação entre os vizinhos mais próximos de MgH_2 e Mg_2NiH_4 . Antes da moagem, o material é constituído por uma mistura solta de partículas de MgH_2 e Mg_2NiH_4 , que após o processamento, os pós são ambos refinados e remisturados formando

partículas novamente. Estas novas partículas resultam da soldagem a frio dos dois hidretos, causada pelo impacto contínuo com as esferas. Quando o Mg_2NiH_4 libera hidrogênio, sofre uma contração significativa, a qual por sua vez aplica tensão para as partículas vizinhos do MgH_2 e, portanto, facilita a sua dessorção de hidrogênio.

Para nossas misturas, sugere-se que a presença da fase Mg_2NiH_4 tem um papel similar na dessorção do H_2 . Deve salientar-se, que uma grande quantidade de Mg_2NiH_4 não é necessária na mistura, já que como pode-se observar dos difratogramas da Figura 5.12, a mistura com maior quantidade da fase Mg_2NiH_4 ($MgH_2 + 2,54$ mol.% de $LaNi_5$) apresenta a mais baixa capacidade de dessorção e absorção de hidrogênio (segundo ciclo) como mostrado na Figura 5.11 e Figura 5.10b. Para o hidreto de Mg_2Ni provocar um efeito sinérgico, o MgH_2 não pode estar fechado ou encapsulado pelo Mg_2NiH_4 . Isso sugere que o Mg_2NiH_4 deve ser suficiente como para localmente induzir ou provocar a dessorção do MgH_2 ,

Zaluska et al. [73] indicaram que existe uma relação clara entre a sinergia e a composição da mistura de hidretos; eles encontraram que aparentemente a composição de 65 p.% MgH_2 e 35 p.% Mg_2NiH_4 corresponde aproximadamente ao conteúdo mínimo de Mg_2NiH_4 necessário para afetar toda a quantidade de magnésio na mistura. Concentrações mais baixas de Mg_2NiH_4 , sempre uma certa quantidade de magnésio fica "inalterado" o qual libera hidrogênio em seus habituais, temperaturas elevadas. Isto explica porquê para nossa composição de 99,33 mol.% MgH_2 e 0,67 mol.% $LaNi_5$ não foi observada uma melhoria nas capacidades de absorção/dessorção de hidrogênio às temperaturas de trabalho. Liang et al. [78] mostraram que a proporção das fases Mg , Mg_2Ni e LaH_x são importantes nas propriedades de armazenagem de hidrogênio dos compósitos $Mg-LaNi_5$. Uma alta fração volumétrica da fase nanocristalina Mg_2Ni é benéfica para a quimissorção e difusão do hidrogênio. No entanto, a capacidade de absorção será baixa e a cinética será lenta a

baixas temperaturas, porque a cinética de fase Mg_2Ni é lenta à temperatura ambiente. Os autores também mostraram que se a quantidade de Mg_2Ni nos compósitos é pequena, a cinética de absorção torna-se lenta também, como é no caso de misturas Mg-11.2 p.% de Ni, pelo qual os autores propõem que deve haver uma proporção ótima das fases $Mg/Mg_2Ni/LaH_x$ para poder obter as melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio.

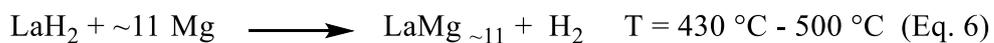
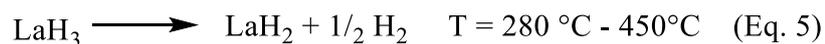
O mesmo autor, Liang et al. [55] em anos mais recentes, mostraram que a moagem dos sistemas $Mg-LaNi_5$ e MgH_2-LaNi_5 para fazer ligas ternárias do tipo Mg-Ni-La para o armazenamento de hidrogênio, após uma hidrogenação completa conduz aos compostos $MgH_2+LaH_3+Mg_2Ni$, os quais com as ciclagens de absorção/dessorção de hidrogênio produz as fases $Mg+LaH_3+Mg_2Ni$, sendo os tamanhos de partículas menores para as amostras de MgH_2-LaNi_5 . Em conclusão os autores mostraram que a adição do La e Ni as ligas à base do Mg produzem um efeito sinérgico sobre a absorção/dessorção de hidrogênio, o que levou as ligas ternárias Mg-Ni-La mostrarem um efeito cinético muito melhor do que as ligas binárias Mg-Ni e Mg-La. Estes resultados da literatura apresentados aqui ajudam a entender ainda melhor nossos resultados.

Zhu et al. [112] mostraram que o efeito catalítico do LaH_3 na absorção/dessorção de hidrogênio pelo MgH_2 é análogo ao mecanismo exposto anteriormente para o hidreto de Mg_2Ni . Os autores mostraram por análises de MET nas amostras dessorvidas, que cristais de Mg são incorporados na matriz $LaH_{2,3}$, O qual poderia desempenhar um papel fundamental na cinética de dessorção do MgH_2 . Em primeiro lugar, segundo os autores, os hidretos de Lantânio fornecem abundantes vias de difusão do hidrogênio ao longo das fronteiras das fases LaH_3/MgH_2 . Em segundo lugar, a fase LaH_3 poderia liberar H_2 de modo simultâneo com a fase MgH_2 , o que produz uma contração de volume significativo e provoca uma tensão evidente no MgH_2 , facilitando sua dessorção. Os autores também mostraram que a adição de LaH_3 melhora de maneira significativa a propriedade de

armazenamento de hidrogênio do MgH_2 a baixa temperatura, especialmente para a mistura $MgH_2 + 20$ p.% LaH_3 para a qual encontraram que podia dessorver de maneira reversível 5,1 p% de H_2 a 275 °C. Neste trabalho, para a mistura $MgH_2 + 1,50$ mol.% $LaNi_5$, uma excelente cinética e capacidade de absorção/dessorção são obtidas a temperaturas mais baixas com pode-se observar na

Figura 5.13(a, b). A melhor capacidade à temperatura de 100 °C pode ser explicada pelo fato de que às temperaturas mais baixas oferecem maior possibilidade que os hidretos de Mg, La e Mg_2Ni podem-se formar de maneira simultânea, enquanto que, a temperaturas mais elevadas a formação de um hidreto pode ser mais favorecida que a de outro, como do MgH_2 o que leva a uma diminuição nas cinéticas de absorção e dessorção.

Denys et al. [115] mostraram que para compósitos MgH_2 contendo LaH_3 (preparados por moagem reativa durante 2h) a dessorção de hidrogênio (estudada com uma taxa de aquecimento 2 °C/min, sob vácuo dinâmico) pelo hidreto de lântano pode ser iniciada a temperaturas acima dos 280 °C, para dar origem ao LaH_2 , o qual para se transformar em um composto termodinamicamente favorável do tipo $LaMg_{12-x}$, requer altas temperaturas segundo as seguintes reações:



Isto pode justificar porque trabalhar a baixas temperaturas para manter a fase LaH_3 estável pode ser favorável para os processos de absorção/dessorção de H_2 .

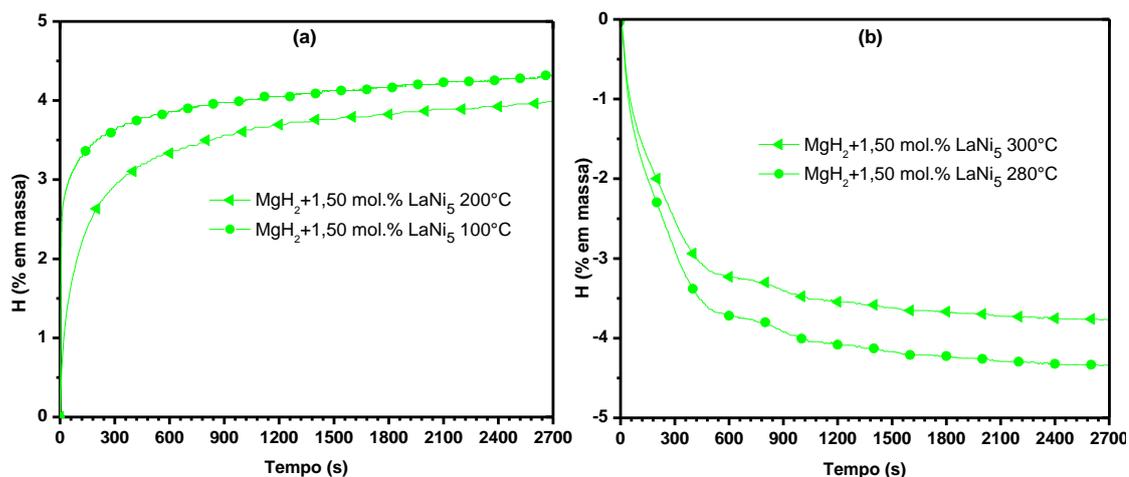


Figura 5.13 Curvas cinéticas de (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio para a mistura MgH₂+1,50 mol.% LaNi₅ laminada com 35 passes e frequências de 50 rpm. $P_{abs} = 1,5$ MPa e $P_{des} = 0,013$ MPa.

A Figura 5.14 mostra um esquema do mecanismo para a dessorção da mistura MgH₂+ 1,50 mol.% LaNi₅. Considerando que o hidreto de Mg₂Ni possui uma maior influência na cinética de dessorção, então em um primeiro estágio, as partículas de Mg₂NiH₄ se decompõem, contraindo seu volume (parte branca circundada pela linha tracejada indicado pelas setas). Essa contração causa fortes tensões na vizinhança, o que desestabiliza as partículas vizinhas, iniciando assim a decomposição das partículas de MgH₂ a condições menos drásticas dos habituais para este composto; uma vez que a dessorção do MgH₂ é iniciada, mais liberação de hidrogênio irá prosseguir ao longo do mesmo mecanismo no interior dos grãos de MgH₂. Em um segundo estágio, o hidrogênio dessorvido das partículas de Mg₂NiH₄ e MgH₂ pode utilizar as interfaces LaH₃/ Mg₂Ni/MgH₂ como caminho de alta difusividade (setas onduladas em vermelho indicando a migração do hidrogênio para as interfaces) e logo em seguida difundindo para fora da mistura. Este mecanismo explica de forma clara porque usando Mg₂NiH₄ como um gatilho, estamos simplesmente aumentando ainda mais a taxa de dessorção já melhorada do MgH₂ durante o processo de laminação a frio, conforme descrito na seção 4.1.

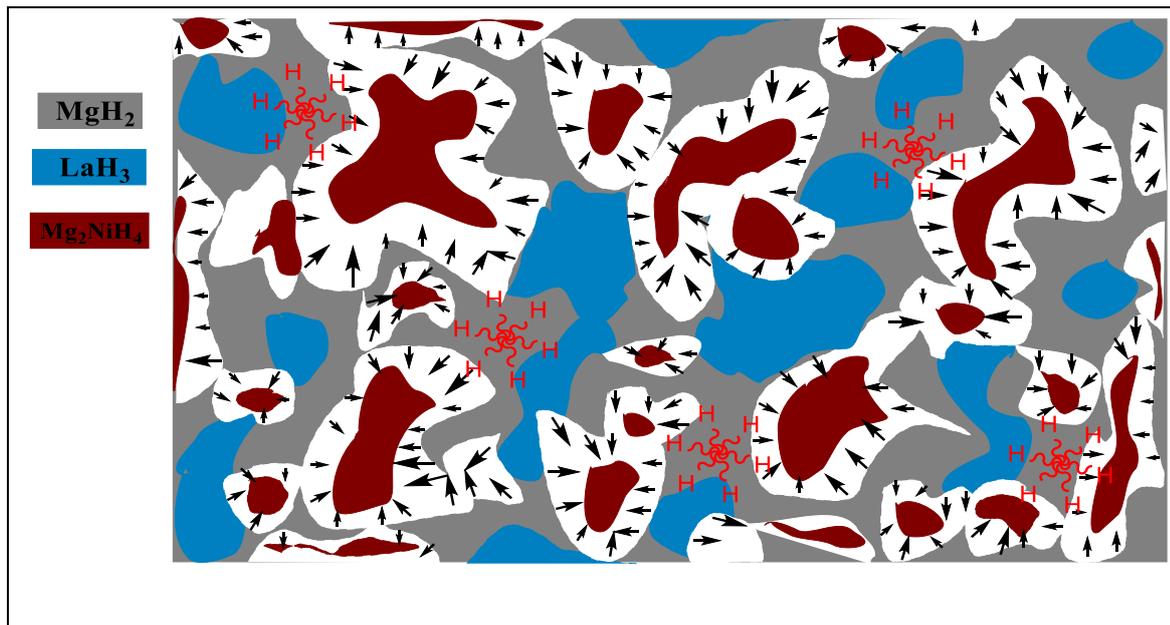


Figura 5.14 Representação esquemática do mecanismo de dessorção de hidrogênio nas misturas MgH₂+ LaNi₅ processadas pela laminação a frio (35 passes a 50 rpm)

Com a finalidade de avaliar a estabilidade da mistura MgH₂ + 1,50 mol.% LaNi₅ com os ciclos de absorção/dessorção foram medidas dez absorções e nove dessorções. Esses resultados são apresentados na Figura 5.15. É importante destacar que as excelentes propriedades de absorção/dessorção da mistura foram razoavelmente reprodutíveis e não mostraram mudanças significativas nos teores de H₂ absorvido e dessorvido com a ciclagem (pelo menos até 10 ciclos). Zaluska et al. [73] mostraram também que para a mistura MgH₂ + 35 p.% Mg₂NiH₄ o comportamento das curvas de absorção/dessorção de hidrogênio é mantido após 20 ciclos.

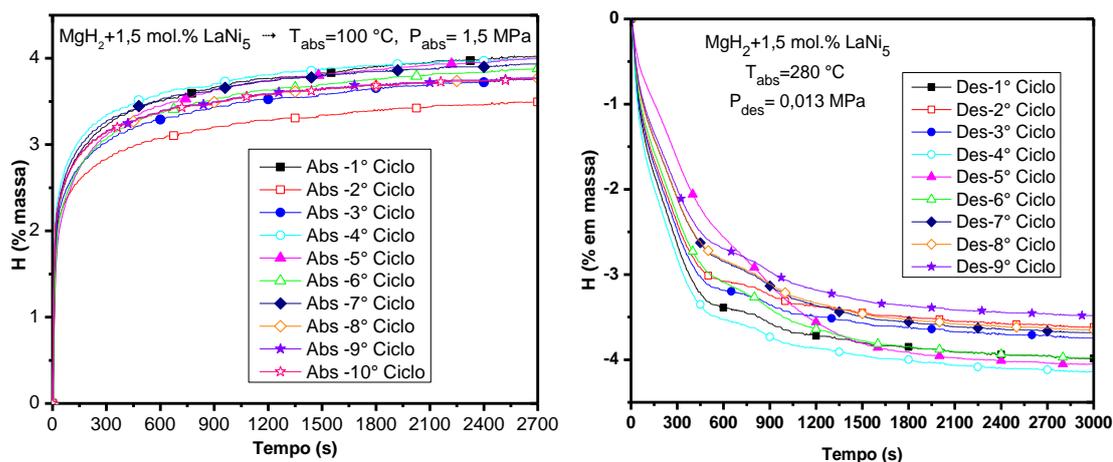


Figura 5.15 Ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio para a mistura $MgH_2 + 1,5 \text{ Mol.}\% \text{ LaNi}_5$ laminada ao frio com 35 passes e com uma frequência nos cilindros de 50 rpm.

Após os dez ciclos de absorção, foi analisada uma amostra por DRX (no estado absorvido) e o resultado é apresentado na Figura 5.16. Do difratograma (b) pode-se notar que os picos presentes continuam sendo os mesmos apresentados na Figura 5.12 para a amostra contendo 1,50 mol.% de $LaNi_5$. Com a finalidade de comprovar se todo o MgH_2 é capaz de dessorver hidrogênio a 350 °C, foi realizado um aquecimento a esta temperatura para a mistura $MgH_2 + 1,50 \text{ mol.}\% \text{ LaNi}_5$. O difratograma desta amostra também foi inserido na Figura 5.16. Como é possível notar no difratograma (a) após o aquecimento aos 350 °C, uma pequena quantidade de hidreto de magnésio está presente na amostra, indicando que nesta temperatura a dessorção do hidrogênio pelo MgH_2 é incompleta. Isto poderia justificar junto a alta estabilidade do hidreto de lântano, a diferença nas capacidades de absorção teórica e experimentais apresentadas neste trabalho. Também foi realizada uma análise de DRX da melhor amostra após o processo de dessorção de hidrogênio a 280 °C, conforme mostrado na Figura 5.16 (difratograma c). Observa-se que após o processo de dessorção, os picos de difração presentes são os referentes às fases MgH_2 , Mg, LaH_x , Mg_2Ni , $LaNi_5$ e MgO, o que mostra que à temperatura de 280 °C a fase hidreto de lantânio consegue-se manter

praticamente estável. Novamente neste difratograma a presença do MgO é atribuída à oxidação da amostra durante o tempo de espera para a análises de difração de raios-X, e os pequenos picos do MgH₂ são atribuídos ao hidreto de magnésio que não consegue decompor à temperatura de 280 °C.

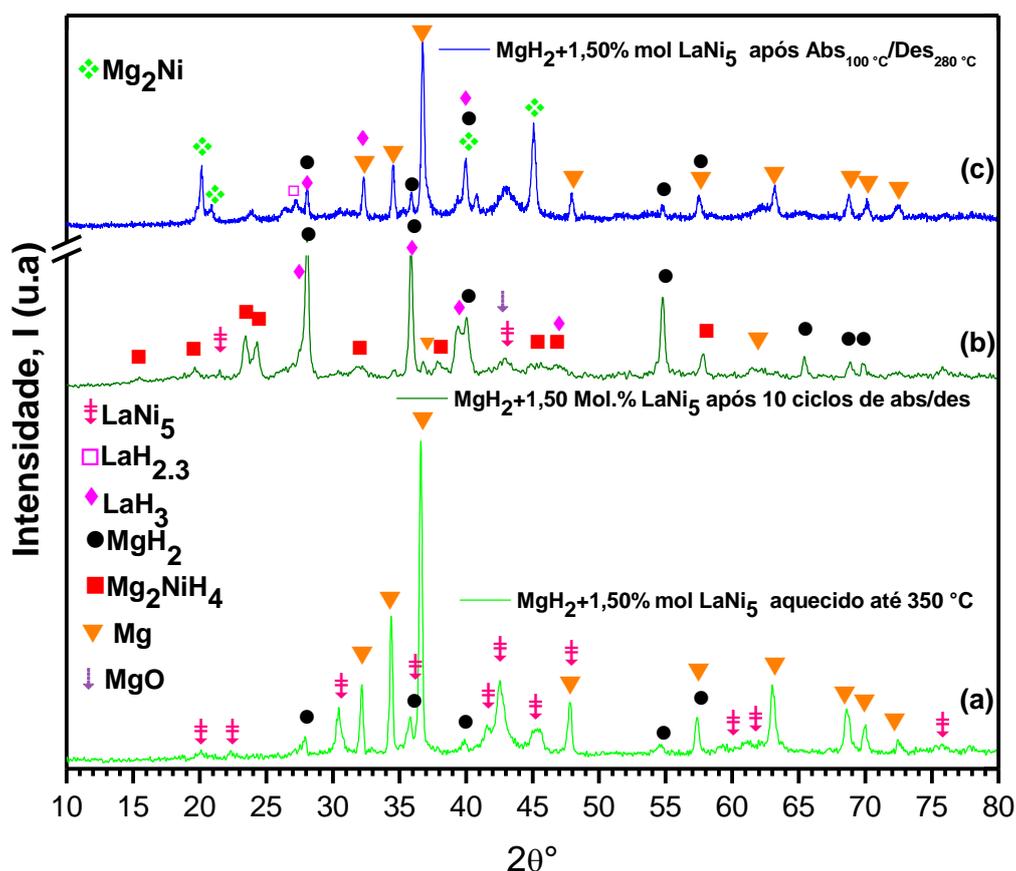


Figura 5.16 Padrões de DRX da mistura MgH₂ + 1,50 mol.% de LaNi₅, laminada ao frio, 35 passes com frequências de rotação dos cilindros de 50 rpm. (a) após um aquecimento a 350 °C por 1h, (b) após dez ciclos de absorção-dessorção (finalizando no estado absorvido) e (c) depois de um ciclo de absorção_{100 °C}/dessorção_{280 °C}.

A Figura 5.17 mostra as curvas de DSC para a dessorção do MgH₂ como recebido, laminado (35 passes) e MgH₂ + 1,50 mol. % LaNi₅ laminados a frio (35 passes e 50 rpm). Três picos endotérmicos estão presentes, um pico anterior a 280 °C, outro posterior a 325 °C e um pico ao redor a 400 °C, na

curva de DSC do $\text{MgH}_2 + 1,50 \text{ mol. \% LaNi}_5$. O primeiro pico pode-se associar principalmente à decomposição do Mg_2NiH_4 , enquanto que o segundo pico é atribuído à transição de fase $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$ e finalmente o pico anterior aos $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pode-se associar à transição de fase $\text{LaH}_3 \rightarrow \text{LaH}_{2,3}$ como reportado na literatura [73, 112]. Para o MgH_2 como recebido, observa-se só um pico a $330 \text{ }^\circ\text{C}$. Pode-se dizer então que a adição do LaNi_5 diminui a temperatura na qual inicia dessorção do MgH_2 laminado por aproximadamente $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

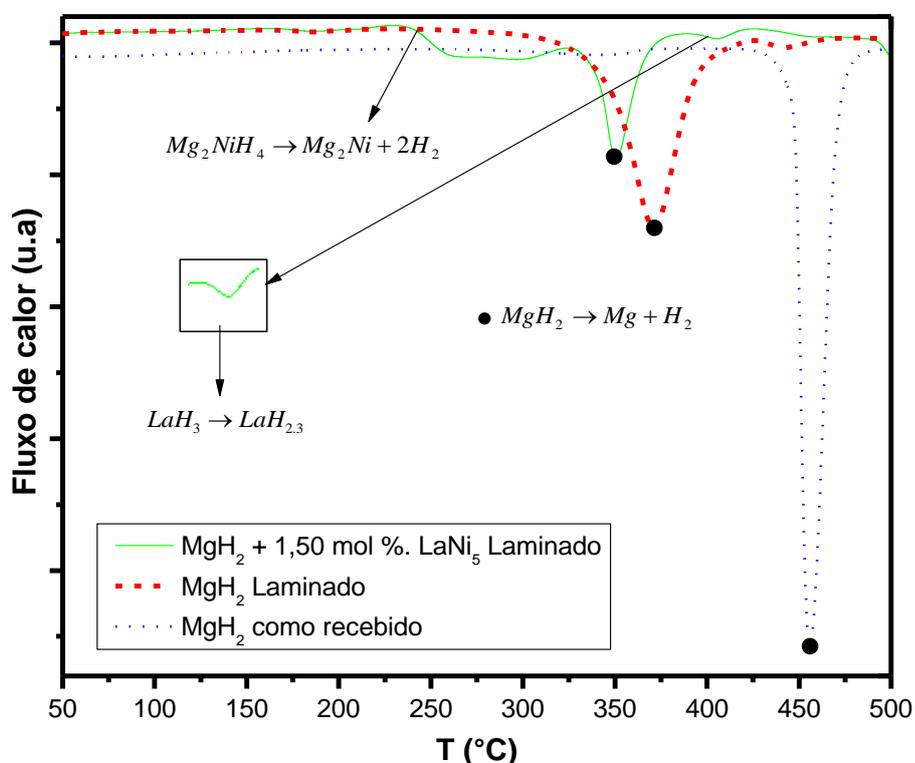


Figura 5.17 Curvas de DSC do MgH_2 como recebido, MgH_2 laminado (35 passes e frequência de 50 rpm em argônio) e $\text{MgH}_2 + 1,50 \text{ mol. \%}$ de LaNi_5 laminado (35 passes e frequência de 50 rpm em argônio) após um ciclo de dessorção/absorção.

A

Figura 5.18 mostra um resumo dos processos que acontecem durante o processamento e a ciclagem da mistura $\text{MgH}_2 + 1,50 \text{ mol. \% LaNi}_5$.

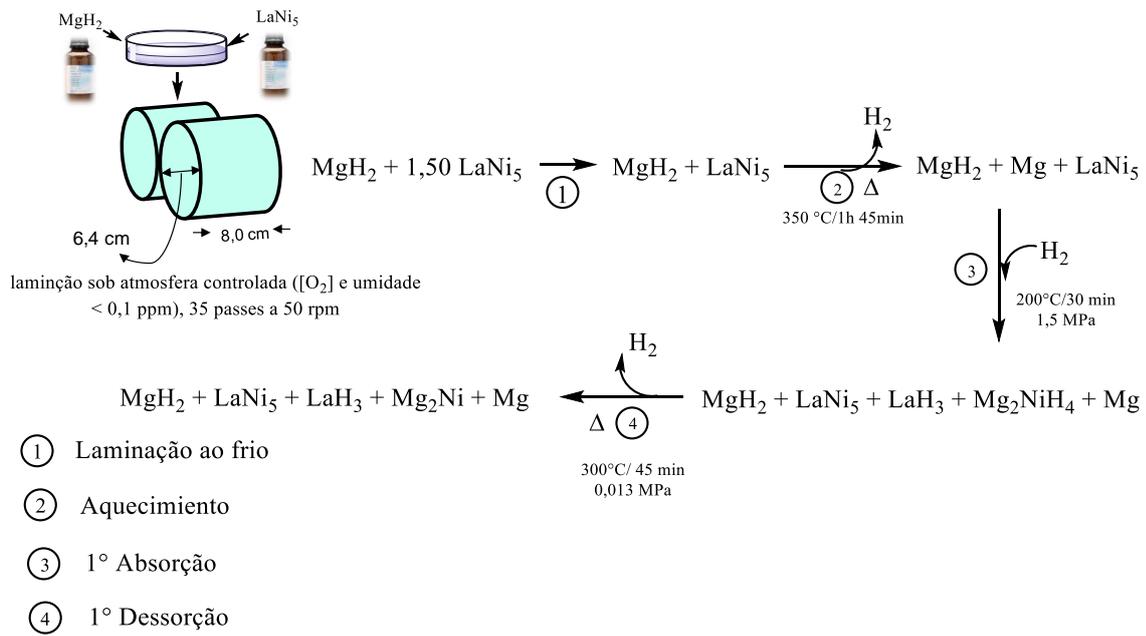


Figura 5.18 representação dos processos que acontecem durante o processamento e a ciclagem da mistura $\text{MgH}_2 + 1,50 \text{ mol. \% LaNi}_5$.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As tecnologias de armazenagem de hidrogênio em hidretos metálicos visam a obtenção de ligas ou compósitos por rotas de processamento que sejam escaláveis a nível industrial, e onde a cinética dos processos de absorção/dessorção de hidrogênio seja rápida, totalmente reversível, a pressões e temperaturas moderadas, e com uma alta capacidade de armazenagem que seja mantida durante a ciclagem.

Como foi discutido ao longo deste trabalho, alguns dos resultados promissores reportados na literatura para compósitos à base de Mg refere-se a compósitos do tipo Mg-Ni [73] onde foi possível atingir capacidades de armazenagem de hidrogênio de 5,8 % p. Este compósito utilizou a sinergia do compósito Mg_2NiH_4 para desencadear a dessorção do MgH_2 à temperatura de 230 °C.

No presente trabalho houve basicamente dois enfoques:

(i) Processamento e caracterização estrutural/microestrutural do MgH_2 , onde foram estudadas as influências dos parâmetros de processamento (número de passes e frequência dos cilindros do laminador) da laminação a frio sob atmosfera controlada, nas propriedades de armazenagem de hidrogênio. No qual, encontrou-se que com as primeiras passagens de laminação, as amostras mostraram consolidação do pó em pequenas placas porosas. Durante os passes de laminação subsequentes, as placas de MgH_2 foram constantemente quebradas em pequenas partículas com superfícies redondas, o que levou a um aumento significativo da área superficial específica. Um comportamento semelhante foi encontrado com o aumento da frequência dos cilindros do laminador. Sendo assim, os melhores parâmetros de processamento foram 50 passes de laminação com frequência de rotação dos cilindros de 50 rpm.

(ii) O estudo dos efeitos da adição do $LaNi_5$ ao hidreto de magnésio, depois do processamento por laminação a frio (35 passes e $f_{cilindros} = 50$ rpm) em atmosfera controlada. Encontrou-se que o melhor resultado foi para a mistura

MgH₂ + 1,5 mol. % LaNi₅ sendo que, os processos de absorção/dessorção de hidrogênio iniciaram às temperaturas de 100 e 280 °C respectivamente, com capacidade de 4,25 % p. Este estudo contribuiu para um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na presença do LaNi₅ em ligas à base de MgH₂, podendo obter correlações processamento, estrutura e propriedade. Além de demonstrar o grande potencial da técnica de laminação a frio sob atmosfera controlada na obtenção de compósitos nanoestruturados de grande interesse para a armazenagem de hidrogênio.

Assim os resultados obtidos contribuíram de forma decisiva para o desenvolvimento das ligas armazenadoras de hidrogênio e as pesquisas devem continuar para esclarecer melhor os aspectos ainda pouco explorados neste trabalho.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, os efeitos da laminação a frio na estrutura cristalina, morfologia e absorção/dessorção de hidrogênio pelo MgH_2 foram investigados, utilizando atmosfera controlada, com níveis de oxigênio e umidade abaixo de 0,1 ppm. Contrariamente aos estudos reportados na literatura, em que nenhum ou inferior controle da atmosfera foi utilizado, foi possível neste trabalho a utilização de grande número de passes (por exemplo, 50), a fim de atingir um material com uma elevada reatividade com o H_2 , não mostrando perdas importantes nas capacidades de abs/des do H_2 . Além do número de passes, um outro parâmetro importante durante o processamento de laminação a frio é a frequência dos cilindros, e foi investigado pela primeira vez, para MgH_2 neste trabalho. Do mesmo modo, foi estudada também pela primeira vez, a influência da adição do $LaNi_5$ ao MgH_2 no processo de laminação a frio em atmosfera controlada, onde mostrou-se que 1,5 mol.% de $LaNi_5$ na matriz do MgH_2 é capaz de produzir a melhor quantidade de fases para o favorecimento dos processos de absorção e dessorção do hidrogênio a temperaturas moderadas.

(i) Verificou-se que o processo de laminação a frio em atmosfera controlada resultou em menores tempos de processamento do que a MAE, na obtenção de materiais nanoestruturados livres de contaminação, com a possibilidade de utilização de muitos passes de laminação a elevadas velocidades de rotação dos cilindros.

(ii) As amostras de MgH_2 processadas neste estudo, mostraram resultados comparáveis, em termos de capacidade, cinética e estabilidade à ciclagem aos resultados relatados na literatura para o mesmo tipo de amostras processadas por MAE.

(iii) A adição do $LaNi_5$ à laminação a frio sob atmosfera controlada do MgH_2 levou à formação de hidretos durante a abs/des de H_2 , com estrutura e propriedades interessantes para a armazenagem de H_2 .

(iv) Verificou-se que 1,5 mol.% de LaNi_5 na matriz de MgH_2 durante a laminação a frio, produziu uma mistura de fases que alcançaram capacidade de absorção/dessorção de H_2 de 4,0 % massa, em 15 minutos a temperaturas de 100 e 280 °C respectivamente. Resultado que mostrou ser melhor que para o MgH_2 laminado (abs/des \cong 5,5 % em massa de H_2 a 330 °C)

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O processamento via laminação das misturas $MgH_2 + LaNi_5$ sob atmosfera inerte inclui muitos aspectos ainda não explorados. A partir do presente trabalho, alguns tópicos de pesquisa puderam ser identificados como fundamentais para o entendimento dos mecanismos dos processos de absorção e dessorção do hidrogênio assim como das transformações de fases que ocorrem durante estes processos.

- (i) Laminação sob atmosfera controlada de misturas de $MgH_2 + x \text{ p\% } LaNi_5$ ($x = 15 - 25$), ou alternativamente $Mg + x \text{ p.\% } LaNi_5$. Análise estrutural destes materiais e estudo da cinética das reações de absorção e dessorção de hidrogênio.
- (ii) Laminação sob atmosfera controlada das misturas $Mg/MgH_2 + x \text{ p \% } LaNi_5$ ($x =$ ao melhor do item anterior) seguida de tempos curtos de moagem. Análise estrutural destes materiais e estudo da cinética das reações de absorção e dessorção de hidrogênio.
- (iii) Avaliação da estabilidade da superfície destes nanocompósitos frente aos ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio.
- (iv) Investigação do mecanismo de catálise do $LaNi_5$ nas reações do magnésio com hidrogênio em nanocompósitos à base de MgH_2 ou Mg .
- (v) Preparação de nanocompósitos à base de Mg a partir da laminação a frio + moagem reativa (CR + MAE) de misturas $MgH_2/Mg+LaH_3+Mg_2NiH_4$ e pesquisar os mecanismo de absorção/dessorção de H_2 envolvido.
- (vi) Estudo de DRX in situ do comportamento da cinética das reações de absorção e dessorção de hidrogênio das amostras MgH_2+LaNi_5 da melhor relação estequiométrica.

9 REFERÊNCIAS

- [1] Statistical Review of World Energy 2015 | About BP | BP Global. Available at: <http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>. Accessed 21 of June, **(2015)**.
- [2] Edwards, P. et al. Hydrogen energy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 365, 1043-1056 **(2007)**.
- [3] Winter, C. Hydrogen energy — Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, S1-S52, **(2009)**.
- [4] Dufour, J; Huot, J. Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg–Pd 2.5 at.%. *Journal of Alloys and Compounds* 439, L5-L7, **(2007)**.
- [5] Züttel, A. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften* 91, 157-172, **(2004)**.
- [6] Sandrock, G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds* 293–295, 877-888, **(1999)**.
- [7] Robert A. Varin. Et al. *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage – Springer*, **(2009)**.
- [8] Chen, P; Zhu, M. Recent progress in hydrogen storage. *Materials Today* 11, 36-43, **(2008)**.
- [9] Luo, S. et al. Further studies of the isotherms of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x\text{-H}$ for $x=0-0.5$. *Journal of Alloys and Compounds* 267, 171-181, **(1998)**.
- [10] Amira, S; Huot, J. Effect of cold rolling on hydrogen sorption properties of die-cast and as-cast magnesium alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 520, 287-294, **(2012)**.
- [11] Asselli, A. et al. Hydrogen storage properties of MgH_2 processed by cold forging. *Journal of Alloys and Compounds* 615, Supplement 1, S719-S724, **(2014)**.
- [12] Aoyagi, H; Aoki, K; Masumoto, T. Effect of ball milling on hydrogen absorption properties of FeTi, Mg_2Ni and LaNi_5 . *Journal of Alloys and Compounds* 231, 804-809, **(1995)**.
- [13] Botta, W. J. et al. H-sorption properties and structural evolution of Mg processed by severe plastic deformation. *Journal of Alloys and Compounds* 580, S187-S191, **(2013)**.
- [14] Floriano, R. et al. Cold rolling under inert atmosphere: A powerful tool for Mg activation. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 4959-4965, **(2014)**.

- [15] Floriano, R; et al. MgH₂-based nanocomposites prepared by short-time high energy ball milling followed by cold rolling: A new processing route. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 4404-4413, **(2014)**.
- [16] Leiva, D. et al. Mg alloy for hydrogen storage processed by SPD. *International Journal of Materials Research* 100, 1739-1746, **(2009)**.
- [17] Lang, J; Asselli, A; Hebert, N; Huot, J. In *Advanced Materials Research* Vol. 922 400-405 **(2015)**.
- [18] Leiva, D. R. et al. Nanoscale Grain Refinement and H-Sorption Properties of MgH₂ Processed by High-Pressure Torsion and Other Mechanical Routes. *Advanced Engineering Materials* 12, 786-792 **(2010)**.
- [19] Leiva, D. R. et al. Exploring several different routes to produce Mg-based nanomaterials for Hydrogen storage. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 63, **(2014)**.
- [20] Floriano, R. et al. Cold rolling of MgH₂ powders containing different additives. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 16193-16198, **(2013)**.
- [21] Floriano, R. et al. Nanostructured MgH₂ Obtained by Cold Rolling Combined with Short-time High-energy Ball Milling. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* 16, 158-163, **(2013)**.
- [22] Floriano, R. et al. MgH₂-based nanocomposites prepared by short-time high energy ball milling followed by cold rolling: A new processing route. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 4404-4413, **(2014)**.
- [23] Leiva, D. R. et al. Nanostructured MgH₂ prepared by cold rolling and cold forging. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, Supplement 1, S444-S448, **(2011)**.
- [24] Tanguy, B. et al. Amelioration des conditions de synthese de l'hydrure de magnesium a l'aide d'adjuvants. *Materials Research Bulletin* 11, 1441-1447, **(1976)**.
- [25] Nagai, H. et al. Hydriding characteristics of Mg-xwt.%LaNi₅ sintered alloys. *Journal of the Less Common Metals* 157, 15-24, **(1990)**.
- [26] Finegold, J. et al. 1st World hydrogen Energy Conference, Vol. III, T. Nejat Veziroglu, ed., plenum press, new york, pp. 6C-97, **(1976)**.
- [27] R.C. Weast, M. J. A., W.H. Beyer. *CRC handbook of chemistry and physics*. 64 ed, **(1983)**.
- [28] Fukunaga, T. Invention of Hydrogen Absorbed Nano-Graphite and its Structure. *Nihon Kessho Gakkaishi* 46, 32-37, **(2004)**.
- [29] Majer, G; Stanik, E; Orimo, S. NMR studies of hydrogen motion in nanostructured hydrogen-graphite systems. *Journal of Alloys and Compounds* 356-357, 617-621, **(2003)**.

- [30] Eberle, U., Felderhoff, M. & Schüth, F. Chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Angew Chem Int Ed Engl* 48, 6608-6630, **(2009)**.
- [31] Klebanoff, L. *Hydrogen Storage Technology: Materials and Applications*. Vol. 1 100, **(2016)**.
- [32] Von Helmolt, R; Eberle, U. Fuel cell vehicles: Status 2007. *Journal of Power Sources* 165, 833-843 **(2007)**.
- [33] Sherif, S. A; Zeytinoglu, N; Veziroğlu, T. N. Liquid hydrogen: Potential, problems, and a proposed research program. *International Journal of Hydrogen Energy* 22, 683-688, **(1997)**.
- [34] Biniwale, R. B., Rayalu, S., Devotta, S. & Ichikawa, M. Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 360-365, **(2008)**.
- [35] Wang, P; Kang, X. Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage. 1, 5400-5413, **(2008)**.
- [36] Crabtree, R. H. Hydrogen storage in liquid organic heterocycles. *Energy Environ. Sci* 1, 134-138, **(2008)**.
- [37] Broom, D. P. *Hydrogen Storage Materials-The Characterisation of Their Storage Properties*. 1 ed, Vol. 1, **(2011)**.
- [38] Schlapbach, L. & Züttel, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 414, 353-358 **(2001)**.
- [39] Makihara, Y., Umeda, K., Shoji, F., Kato, K. & Miyairi, Y. Cooperative dehydriding mechanism in a mechanically milled Mg–50 mass% ZrMn₂ composite. *Journal of Alloys and Compounds* 455, 385-391, **(2008)**.
- [40] Agata, Et al. *Hydrogen Storage Technologies: New Materials, Transport, and Infrastructure*. **(2012)**.
- [41] Cotts, R. the Metal hydrogen system. Vol. 261 pp. 1063 **(1993)**.
- [42] Dunn, S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy* 27, 235-264, **(2002)**.
- [43] Schulz, R. et al. Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies. *Materials Science and Engineering: A* 267, 240-245, **(1999)**.
- [44] Liang, G; Schulz, R. Mechanically Alloyed Nanocrystalline Hydrogen Storage Materials. *Materials Transactions* 42, 1593-1598, **(2001)**.
- [45] Vincent, S. D; Lang, J; Huot, J. Addition of catalysts to magnesium hydride by means of cold rolling. *Journal of Alloys and Compounds* 512, 290-295, **(2012)**.
- [46] Bellemare, J. & Huot, J. Hydrogen storage properties of cold rolled magnesium hydrides with oxides catalysts. *Journal of Alloys and Compounds* 512, 33-38, **(2012)**.

- [47] Liang, G. et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled $\text{MgH}_2\text{-Tm}$ ($\text{Tm}=\text{Ti, V, Mn, Fe}$ and Ni) systems. *Journal of Alloys and Compounds* **292**, 247-252, (1999).
- [48] Huot, J., Liang, G., Boily, S., Van Neste, A. & Schulz, R. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds* **293–295**, 495-500, (1999).
- [49] Bobet, J. L. et al. Hydrogen sorption of Mg-based mixtures elaborated by reactive mechanical grinding. *Journal of Alloys and Compounds* 336, 292-296, (2002).
- [50] Hu, Y. et al. Preparation and hydriding/dehydriding properties of mechanically milled Mg–30 wt% $\text{TiMn}_{1.5}$ composite. *Journal of Alloys and Compounds* 354, 296-302, (2003).
- [51] Hu, Y. Q. et al. Preparation and hydrogenation characteristics of Mg–30 wt.% $\text{Ti}_{37.5}\text{V}_{25}\text{Cr}_{37.5}$ composite. *Journal of Alloys and Compounds* 375, 265-269, (2004).
- [52] Skripnyuk, V. et al. The effect of equal channel angular pressing on hydrogen storage properties of a eutectic Mg–Ni alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 436, 99-106, (2007).
- [53] YONKEU et al. Kinetic investigation of the catalytic effect of a body centered cubic-alloy $\text{TiV}_{[1.1]}\text{Mn}_{[0.9]}$ (BCC) on hydriding/dehydriding properties of magnesium. Vol. 460 ,(2008).
- [54] Fu, Y. et al. Effect of LaNi_5 and additional catalysts on hydrogen storage properties of Mg. *Journal of Alloys and Compounds* 460, 607-613, (2008).
- [55] Liang, G. et al. Hydrogen storage in mechanically milled Mg- LaNi_5 and $\text{MgH}_2\text{-LaNi}_5$ composites. *Journal of Alloys and Compounds* 297, 261-265, (2000).
- [56] Singh, A. et al. Studies on improvement of hydrogen storage capacity of AB_5 type: $\text{MmNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}$ alloy. *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 1151-1156, (2004).
- [57] Ivey, D. G. & Northwood, D. O. Storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy. *Journal of Materials Science* 18, 321-347, (1983).
- [58] Van Vucht, et al. 133 *Bruning Philips Res. Rep.*, (1970).
- [59] Lakner, J. F; Uribe, F; Steward, S. Hydrogen and deuterium sorption by selected rare earth intermetallic compounds at pressures up to 1500 atm. *Journal of the Less Common Metals* 72, 87-105, (1980).
- [60] Cohen, R. L; West, K. W; Wernick, J. H. Degradation of LaNi_5 by temperature-induced cycling. *Journal of the Less Common Metals* 73, 273-279, (1980).

- [61] Cohen, R. L; West, K. W; Wernick, J. H. Degradation of LaNi_5 hydrogen-absorbing material by cycling. *Journal of the Less Common Metals* 70, 229-241, **(1980)**.
- [62] Cohen, R. L; West, K. W. Intrinsic cycling degradation in LaNi_5 and annealing procedures for re-forming the material. *Journal of the Less Common Metals* 95, 17-23, **(1983)**.
- [63] Kisi, E. H., Buckley, C. E. & Gray, E. M. The hydrogen activation of LaNi_5 . *Journal of Alloys and Compounds* 185, 369-384, **(1992)**.
- [64] Kastrissios, T; Kisi, E; Myhra, S. Hydrogen activation of LaNi_5 : Implications of fracture mechanisms on hydriding properties. *Journal of Materials Science* 30, 4973-4979, **(1995)**.
- [65] Corre, S. et al. Effects of mechanical grinding on the hydrogen storage and electrochemical properties of LaNi_5 . *Journal of Alloys and Compounds* 292, 166-173, **(1999)**.
- [66] Yamamoto, T; Inui, H; Yamaguchi, M. Effects of lattice defects on hydrogen absorption–desorption pressures in LaNi_5 . *Materials Science and Engineering: A* 329–331, 367-371, **(2002)**.
- [67] Joseph, B; Schiavo, B. Effects of ball-milling on the hydrogen sorption properties of LaNi_5 . *Journal of Alloys and Compounds* 480, 912-916, **(2009)**.
- [68] Joseph, B. et al. Local structure of ball-milled LaNi_5 hydrogen storage material by Ni K-edge EXAFS. *Journal of Solid State Chemistry* 183, 1550-1554, **(2010)**.
- [69] Tousignant, M; Huot, J. Hydrogen sorption enhancement in cold rolled LaNi_5 . *Journal of Alloys and Compounds* 595, 22-27, **(2014)**.
- [70] Leiva, D. et al. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 012115 (IOP Publishing).
- [71] Huot, J. Nanocrystalline Metal Hydrides Obtained by Severe Plastic Deformations. *Metals* 2, 22 **(2012)**.
- [72] Zaluska, A; Zaluski, L; Ström–Olsen, J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* 288, 217-225, **(1999)**.
- [73] 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* 289, 197-206, **(1999)**.
- [74] 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, 295-300, **(1995)**.
- [75] Boser, O. Hydrogen sorption in LaNi_5 . *Journal of the Less Common Metals* 46, 91-99, **(1976)**.

- [76] Reilly, J; Wiswall, R. H. Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 . *Inorganic Chemistry* 7, 2254-2256, **(1968)**.
- [77] Eisenberg, F. G; Zagnoli, D. A; Sheridan Iii, J. J. The effect of surface nickel on the hydriding-dehydriding kinetics of MgH_2 . *Journal of the Less Common Metals* 74, 323-331, **(1980)**.
- [78] Liang, G. et al. Hydrogen absorption properties of a mechanically milled Mg–50 wt.% $LaNi_5$ composite. *Journal of Alloys and Compounds* **268**, 302-307, **(1998)**.
- [79] Song, M. Y. Improvement in hydrogen storage characteristics of magnesium by mechanical alloying with nickel. *Journal of Materials Science* **30**, 1343-1351, **(1995)**.
- [80] Dutta, K; Srivastava, O. N. Synthesis, structural characterization and hydrogenation behaviour of the new hydrogen storage composite alloy La_2Mg_{17-x} wt% $LaNi_5$. *Journal of Materials Science* 28, 3457-3462, **(1993)**.
- [81] Terzieva, M. et al. Hydriding and dehydriding characteristics of mixtures with a high magnesium content obtained by sintering and mechanical alloying. *International Journal of Hydrogen Energy* 20, 53-58, **(1995)**.
- [82] Sai Raman, S. S; Srivastava, O. N. Hydrogenation behaviour of the new composite storage materials Mg-x wt.% CFMm Ni_5 . *Journal of Alloys and Compounds* 241, 167-174, **(1996)**.
- [83] Guoxian, L; Erde, W; Shoushi, F. Hydrogen absorption and desorption characteristics of mechanically milled Mg-35 wt.% $FeTi_{1.2}$ powders. *Journal of Alloys and Compounds* 223, 111-114, **(1995)**.
- [84] Yamamoto, K. et al. Influence of elemental diffusion on low temperature formation of MgH_2 in $TiMn_{1.3}T_{0.2}$ -Mg (T = 3d-transition elements). *Journal of Alloys and Compounds* 243, 144-150, **(1996)**.
- [85] Ye, Z., Erickson, L. & Hjörvarsson, B. Hydride formation in Mg-Zr $Fe_{1.4}Cr_{0.6}$ composite material. *Journal of Alloys and Compounds* 209, 117-124, **(1994)**.
- [86] Darriet, B., Pezat, M., Hbika, A. & Hagenmuller, P. Application of magnesium rich rare-earth alloys to hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 5, 173-178, **(1980)**.
- [87] Liu, D. et al. Phase component, microstructure and hydrogen storage properties of the laser sintered Mg–20 wt.% $LaNi_5$ composite. *Scripta Materialia* 57, 389-392, **(2007)**.
- [88] Faisal, M. et al. Enhanced hydrogen storage in accumulative roll bonded Mg-based hybrid. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 11498-11505, **(2014)**.

- [89] Gu, H; Zhu, Y; Li, L. Hydrogen storage properties of Mg–30 wt.% LaNi₅ composite prepared by hydriding combustion synthesis followed by mechanical milling (HCS + MM). *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 1405-1410, **(2009)**.
- [90] Spassov, T. et al. Hydrogen storage in Mg–10at.% LaNi₅ nanocomposites, synthesized by ball milling at different conditions. *Journal of Alloys and Compounds* 495, 149-153, **(2010)**.
- [91] Pan, B; Wu, F; Li, Q. Modeling and analyzing the hydriding kinetics of Mg–LaNi₅ composites by Chou model. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 12892-12901, **(2011)**.
- [92] Liu, T. et al. Improved hydrogen storage properties of Mg-based nanocomposite by addition of LaNi₅ nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 18273-18279, **(2014)**.
- [93] Ueda, T. et al. Preparation and hydrogen storage properties of Mg–Ni–Mg₂Ni laminate composites. *Journal of Alloys and Compounds* 386, 253-257, **(2005)**.
- [94] Kusadome, Y. et al. Hydrogen storage capability of MgNi₂ processed by high pressure torsion. *Scripta Materialia* 57, 751-753, **(2007)**.
- [95] Edalati, K. et al. High-pressure torsion of pure magnesium: Evolution of mechanical properties, microstructures and hydrogen storage capacity with equivalent strain. *Scripta Materialia* 64, 880-883, **(2011)**.
- [96] Skripnyuk, V. M. et al. The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg-4.95 wt% Zn-0.71 wt% Zr (ZK60) alloy. *Acta Materialia* 52, 405-414, **(2004)**.
- [97] Skripnyuk, V. et al. The effect of equal channel angular pressing on hydrogen storage properties of a eutectic Mg-Ni alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 436, 99-106, **(2007)**.
- [98] Zhang, L. T. et al. Hydrogen absorption and desorption in a B₂ single-phase Ti-22Al-27Nb alloy before and after deformation. *Acta Materialia* 49, 751-758, **(2001)**.
- [99] Tanaka, K. et al. Investigation of micro-structural transition through disproportionation and recombination during hydrogenation and dehydrogenation in Mg/Cu super-laminates. *Journal of Materials Science* 43, 3812-3816, **(2008)**.
- [100] Takeichi, N. et al. Hydrogen storage properties of Mg/Cu and Mg/Pd laminate composites and metallographic structure. *Journal of Alloys and Compounds* 446–447, 543-548, **(2007)**.
- [101] Suganuma, K. et al. In *Advanced Materials Research*. 857-860 (Trans Tech Publ).

- [102] Lang, J; Huot, J. A new approach to the processing of metal hydrides. *Journal of Alloys and Compounds* 509, L18-L22, **(2011)**.
- [103] Vincent, S. D; Huot, J. Effect of air contamination on ball milling and cold rolling of magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds* 509, L175-L179, **(2011)**.
- [104] Lang, J. et al. Microstructure of Cold Rolled Magnesium and Magnesium Hydrides for Hydrogen Storage Applications. *Chemistry for Sustainable Development* 21, 1-8 **(2013)**.
- [105] Bastide, J., Bonnetot, B., Létouffé, J. & Claudy, P. Polymorphisme de l'hydruure de magnesium sous haute pression. *Materials Research Bulletin* 15, 1215-1224, **(1980)**.
- [106] Nayeb-Hashemi, A. A., Clark, J. International, A. S. M. Phase diagrams of binary magnesium alloys. ASM International, **(1988)**.
- [107] Chen, Y; Williams, J. S; Wang, G. M. High-temperature phase transformations of iron anhydrous ammonia system realized by ball milling at room temperature. *Journal of Applied Physics* 79, 3956-3962, **(1996)**.
- [108] Wronski, Z; Robert, V; Tomasz, C. Particle size, grain size and γ -MgH₂ effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling. *Nanotechnology* 17, 3856, **(2006)**.
- [109] Lee, P; Yang, J; Lin, H. Amorphization behaviour in mechanically alloyed Ni-Ta powders. *Journal of Materials Science* **33**, 235-239, **(1998)**.
- [110] Klyamkin, S. N. Metal hydride compositions on the basis of magnesium as materials for hydrogen accumulation. *Russian Journal of General Chemistry* 77, 712-720, **(2007)**.
- [111] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* 46, 1-184, **(2001)**.
- [112] Zhu, X. et al. The catalysis mechanism of La hydrides on hydrogen storage properties of MgH₂ in MgH₂ + x wt.% LaH₃ (x = 0, 10, 20, and 30) composites. *Journal of Alloys and Compounds* 577, 64-69, **(2013)**.
- [113] Dong, H., Ouyang, L., Sun, T. & Zhu, M. Effect of ball milling on hydrogen storage of Mg₃La alloy. *Journal of Rare Earths* 26, 303-306, **(2008)**.
- [114] Suzuki, Y; Haraki, T; Uchida, H. Effect of LaNi₅H₆ hydride particles size on desorption kinetics. *Journal of Alloys and Compounds* 330–332, 488-491, **(2002)**.
- [115] Denys, R. et al. LaMg₁₁ with a giant unit cell synthesized by hydrogen metallurgy: Crystal structure and hydrogenation behavior. *Acta Materialia* 58, 2510-2519, **(2010)**

APÊNDICE A

Método de cálculo de tamanhos de cristalitos utilizado no presente trabalho

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

$$\beta_0^2 = \beta_m^2 + \beta_i^2 \rightarrow \sqrt{\beta_0^2 - \beta_i^2} = \beta_m \quad \text{Eq. 1}$$

Em que β_0 é a largura a meia-altura do pico que está sendo observado, β_m é a largura devido ao pequeno tamanho de cristalito e deformação interna do material, e β_i é a largura devido aos fatores instrumentais. Para obter a contribuição β_i ao alargamento dos picos de difração, foram feitas medidas de larguras de picos de uma amostra de referência, de SiO₂, isenta de deformações e com tamanho de cristalito bem maior que 100 nm.

A largura devido ao pequeno tamanho de cristalito e deformação interna do material, β_m , pode ser escrita como:

$$\beta_m = \beta_t + \beta_d \quad \text{Eq. 2}$$

De acordo à equação de Scherrer, o alargamento devido ao pequeno tamanho de cristalito, pode-se escrever como:

$$\beta_t = \frac{k\lambda}{t\cos\theta} \quad \text{Eq. 3}$$

Na qual β_t , é agora o alargamento devido unicamente ao pequeno tamanho do cristalito; λ é o comprimento de onda da radiação K α do cobre (0,1542 nm); k é uma constante cujo valor depende da forma da partícula e geralmente toma o valor de um; t é o tamanho do cristalito em nanômetro e θ é o ângulo de Bragg.

Similarmente de acordo a Williamson, o alargamento devido à microdeformação pode ser expressado pela relação:

$$\beta_d = \eta \tan \theta \quad \text{Eq. 4}$$

Em que η é a deformação interna do material.

Substituindo as equações 3 e 4 na equação 2, segue que:

$$\beta_m = \frac{k\lambda}{t \cos \theta} + \eta \tan \theta \quad \text{ou} \quad \beta_m = \frac{k\lambda}{t \cos \theta} + \eta \frac{\sin \theta}{\cos \theta}$$

O que é igual a:

$$\beta_m \times \cos \theta = \eta \sin \theta + \frac{k\lambda}{t} \quad \text{Eq. 5}$$

A deformação e o tamanho de cristalito podem ser obtidos a partir da análise de um gráfico de $\beta_m \times \cos \theta$ contra $\sin \theta$ (gráfico de Hall-Williamson, Figura A.0.1), que resulta em uma reta de coeficiente angular igual à deformação interna η , e coeficiente linear $\frac{k\lambda}{t}$.

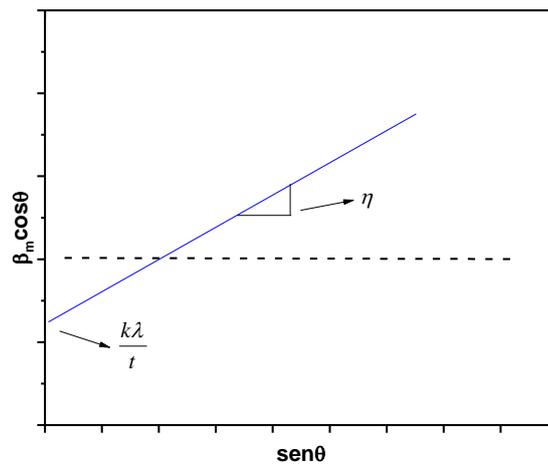


Figura A.0.1 Gráfico de Williamson-Hall para o cálculo do tamanho médio de cristalito e da microdeformação.