

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

SÍNTESE POR MOAGEM REATIVA DE HIDRETOS COMPLEXOS
MULTICOMPONENTES À BASE DE MAGNÉSIO CONTENDO VANÁDIO:
ESTUDO EXPLORATÓRIO DE ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE
ABSORÇÃO/DESSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

Felipe Henrique Matheus

São Carlos

2025

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

SÍNTESE POR MOAGEM REATIVA DE HIDRETOS COMPLEXOS
MULTICOMPONENTES À BASE DE MAGNÉSIO CONTENDO VANÁDIO:
ESTUDO EXPLORATÓRIO DE ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE
ABSORÇÃO/DESSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

Felipe Henrique Matheus

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

Orientador: Dr. Daniel Rodrigo Leiva

Co-orientador: Dr. Guilherme Zepon

Agência financiadora: CNPq - Processos: 141018/2021-6 e 384252/2025-7

Agência financiadora: CAPES/PrInt - Processo: 88887.888606/2023-00

São Carlos

2025

VITAE

Mestre em Ciência e engenharia de Materiais pelo PPGCEM-UFSCar (2021).

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2017).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Felipe Henrique Matheus, realizada em 25/11/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva (UFSCar)

Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer (UFSCar)

Prof. Dr. Lucas Barcelos Otani (UFSCar)

Prof. Dr. Ricardo Floriano (UNICAMP)

Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto (IPEN)

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

AGRADECIMENTOS

À minha companheira, Helenira, pelo carinho e compreensão durante todo o período de doutoramento, em especial durante o período de intercâmbio em que ficamos separados.

Aos meus pais, Alexandre dos Santos Matheus e Vanilda das Neves Ferreira, pelo apoio, torcida e orações.

Ao meus orientadores brasileiros, Daniel Rodrigo Leiva e Guilherme Zepon, pela confiança, amizade e suporte.

Ao meu supervisor Canadense, Jacques Huot, pelos ensinamentos e oportunidades.

Aos colegas de LH2M e demais amigos que convivi na UFSCar e UQTR, pelas trocas, companhia e amizade.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com as bolsas de estudos, processo 141018/2021-6 e 384252/2025-7.

À CAPES/PrInt - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/Programa Institucional de Internacionalização pelo apoio financeiro para realização do estágio no exterior, processo nº 88887.888606/2023-00.

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

Por fim, agradeço ao povo brasileiro, que financiou este trabalho.

RESUMO

O armazenamento de hidrogênio em estado sólido via *hidretos de metal* (HMs) é uma alternativa promissora para sua utilização como um vetor energético sustentável, com destaque para os hidretos de Mg com metais de transição (MT): $Mg_2(MT)H_x$ (MT = Fe, Ni ou Co). No entanto, hidretos multicomponentes com múltiplos *MTs* principais, permaneciam pouco explorados. Esta tese objetivou a síntese e caracterização de novos hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes por *moagem reativa* com incorporação do *MT* vanádio. Uma tentativa de síntese utilizando os elementos Fe, Ni, Co, V, Cr, Mn e Ti demonstrou a formação inédita de hidretos multicomponentes se MT = Co, V, Fe e Ni. A partir disso, foi realizado um estudo sistemático de síntese de HMs de composições com esses *MTs* e caracterizações das transformações de fase durante a dessorção por DRX *in situ* utilizando radiação síncrotron. Finalmente, as composições $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ foram selecionadas para uma investigação aprofundada das suas propriedades de armazenagem. Os resultados revelaram boa cinética de absorção e dessorção de H_2 a 350°C. Contudo, a fase de hidreto (do tipo Mg_2FeH_6) com multi-elementos principais na posição MT mostrou-se pouco reversível durante a ciclagem. Verificou-se que, após a primeira dessorção, os metais de transição segregam-se em fases cúbicas (CCC) que não reconstituem a fase multicomponente original durante a absorção. Apesar desta irreversibilidade da fase multicomponente, o compósito resultante (a "mistura moída") manteve uma capacidade de armazenagem cíclica estável de $C_{H_{max}} \approx 3,3\%$ em peso, atribuída majoritariamente à reação reversível do Mg/MgH_2 segregado, além da fração (< 25% em peso) da fase $Mg_2(MT)H_6$ multicomponente que se forma novamente nas absorções de H_2 .

Palavras-chave: Absorção de hidrogênio; ligas multicomponentes; Mg; moagem de alta energia; moagem reativa; vanádio.

ABSTRACT

SYNTHESIS BY REACTIVE MILLING OF MULTICOMPONENT COMPLEX Mg-BASED HYDRIDES CONTAINING VANADIUM: EXPLORATORY STUDY OF STRUCTURE AND H₂ ABSORPTION/DESORPTION PROPERTIES

Solid-state hydrogen storage via *metal hydrides* (MHs) is a promising alternative for its utilization as a sustainable energy carrier, with particular emphasis on Mg hydrides with transition metals (TM): Mg₂(TM)H_x (TM = Fe, Ni or Co). However, multicomponent hydrides featuring multiple primary TMs remained largely unexplored. This thesis aimed at the synthesis and characterization of new Mg₂(TM)H_x multicomponent hydrides using *reactive milling* with the incorporation of the TM vanadium. An initial synthesis attempt involving the elements Fe, Ni, Co, V, Cr, Mn, and Ti demonstrated the unprecedented formation of multicomponent hydrides when TM = Co, V, Fe, and Ni. Following this discovery, a systematic study was performed on the synthesis of MHs with compositions using these TMs and the characterization of phase transformations during desorption by *in situ* XRD using synchrotron radiation. Finally, the compositions Mg₂(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x and Mg₂(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x were selected for an in-depth investigation of their storage properties. The results revealed good H₂ absorption and desorption kinetics at 350°C. However, the hydride phase (of the Mg₂FeH₆ type) with multi-principal elements in the TM position proved to be poorly reversible during cycling. It was found that, after the first desorption, the transition metals segregate into cubic phases (BCC) that do not reconstitute the original multicomponent phase during absorption. Despite this irreversibility of the multicomponent phase, the resulting composite (the "milled mixture") maintained a stable cyclic storage capacity of $C_{H_{\max}} \approx 3.3 \text{ wt}\%$, attributed mainly to the reversible reaction of the segregated Mg/MgH₂, in addition to the fraction (< 25 wt%) of the Mg₂(TM)H₆ multicomponent phase that forms during H₂ absorption.

Keywords: Hydrogen storage; multicomponent alloys; Mg; high-energy ball milling; reactive milling; vanadium.

PUBLICAÇÕES

ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO INTERNACIONAL

Matheus, F.H., Zepon, G., Oliveira, V.B., Leiva, D.R. HIGHLY REACTIVE HYDROGEN STORAGE Mg_2Ni ALLOY PREPARED BY MECHANOCHEMISTRY AND H-CYCLING. International Journal of Hydrogen Energy 2024;51:320–328.

URL: www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319923021250

doi:10.1016/j.ijhydene.2023.04.295.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES	v
SUMÁRIO	vi
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE ACRÔNIMOS E ABREVIATURAS	xviii
1 CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2 CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
2.1 Termodinâmica de hidretos de metal	9
2.2 Hidretos do tipo $Mg_2(MT)H_x$	12
2.2.1 O Hidreto de magnésio (MgH_2)	12
2.2.2 O hidreto de Mg-Fe (Mg_2FeH_6)	13
2.2.3 O hidreto de Mg-Co (Mg_2CoH_5)	14
2.2.4 O hidreto de Mg-Ni (Mg_2NiH_4)	15
2.3 A moagem reativa (MR)	17
2.4 Ligas e hidretos multicomponentes para armazenagem de hidrogênio	21
2.4.1 Magnésio em ligas e hidretos multicomponentes	24
2.5 Síntese de hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes	25

2.5.1	A Regra dos 18 Elétrons	32
2.5.2	A Aplicação em Hidretos Complexos à Base de Mg	34
3	CAPÍTULO 3 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRETOS MULTICOMPONENTES $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ COM DIFERENTES METAIS DE TRANSIÇÃO	36
3.1	Justificativa	36
3.2	Materiais e Métodos	36
3.2.1	Materiais	36
3.2.2	Síntese por MR	37
3.2.3	Análises por DRX	37
3.2.4	Análises térmicas	38
3.3	Resultados e Discussão	38
3.3.1	Análises por DRX	38
3.3.2	Análises térmicas	42
3.4	Conclusões	44
4	CAPÍTULO 4 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRETOS MULTICOMPONENTES $Mg_2(MT)H_x$: Composições com vanádio	46
4.1	Materiais e métodos	46
4.1.1	Síntese das novas composições	46
4.1.2	Análise por DRX in situ utilizando radiação síncrotron	46
4.1.3	Cálculo das energias de ativação	47
4.2	Resultados e Discussão	47
4.2.1	Análises por DRX	47
4.2.2	Análises térmicas e energia de ativação	50
4.2.3	Análise por DRX in situ utilizando radiação síncrotron	55
4.3	Conclusões	67
5	CAPÍTULO 5 - PROPRIEDADES DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO E MORFOLOGIA DE COMPOSIÇÕES $Mg_2(MT)H_x$	69
5.1	Justificativa	69

5.2	Materiais e métodos	69
5.2.1	Nova síntese das misturas moídas	69
5.2.2	Medições de propriedades de armazenamento em equipamentos Sieverts	69
5.2.3	Caracterização microestrutural	71
5.3	Resultados e discussão	71
5.3.1	Nova síntese das misturas moídas	71
5.3.2	Cinéticas de absorção e dessorção	72
5.3.3	Estabilidade cíclica	77
5.3.4	Curvas PCI	81
5.3.5	Caracterização por microscopia eletrônica	82
5.4	Conclusões	88
6	CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	91
6.1	Conclusões	91
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
	APÊNDICE A: Algoritmos em Python para Processamento de Dados Volumétricos	110
6.3	Introdução	110
6.4	Importação de Bibliotecas e Constantes	110
6.5	Cálculo do ponto de corte	113
6.6	Determinação do tempo inicial	116
6.7	Função de Cálculo do fator de compressibilidade Z e eliminação dos pontos anteriores ao ponto de corte	119
6.8	Cálculos e representação gráfica para cinética de absorção	121

LISTA DE TABELAS

2.1	Faixa de temperatura para ciclos de hidrogênio, Temperatura cuja pressão de equilíbrio é 1 bar de hidrogênio ($T_{1\text{bar}}$) e capacidade de absorção de hidrogênio ($C_{H_{\text{max}}}$) para MgH_2 e dos três principais hidretos $\text{Mg}_2(\text{MT})\text{H}_x$	16
2.2	Hidretos complexos $\text{Mg}_2(\text{MT})\text{H}_x$ sintetizados por moagem reativa (MR). São apresentados o equipamento utilizado, pressão inicial de hidrogênio $p(\text{H}_2)$, tempo total de moagem (TTM), velocidade de moagem (vel), razão em massa entre esferas e pó (poder de moagem), diâmetro das esferas (DE), rendimento da reação e produtos secundários formados. Adaptado de Huot et al. [54] e expandido. .	19
2.3	Cálculo do número de elétrons compartilhados v_c para os metais de transição geralmente usados em hidretos complexos à base de Mg.	34
2.4	Estequiometria dos complexos aniônicos de Ni, Co e Fe prevista pela regra dos 18 elétrons.	34
2.5	Estequiometria dos complexos aniônicos teóricos de Mn, Cr, V e Ti prevista pela regra dos 18 elétrons.	35
3.1	Fabricante e grau de pureza dos metais utilizados.	37
3.2	Parâmetro de rede e fração em massa da fase do tipo Mg_2FeH_6 das misturas moídas $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{M}_{1/3})\text{H}_x$	39
3.3	Parâmetros de rede da fase do tipo Mg_2FeH_6 e quantidade de segunda fase nas misturas moídas $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{M}_{1/3})\text{H}_x$, obtidos por refinamento de Rietveld.	41
3.4	Capacidade de dessorção estimada por TGA e temperaturas de início e pico de dessorção para as misturas moídas $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{M}_{1/3})\text{H}_x$	44
4.1	Novas composições $\text{Mg}_2(\text{MT})\text{H}_x$ sintetizadas por MR.	46

4.2	Teores das fases identificadas por DRX nas misturas moídas de composições com substituição por dois elementos pelo vanádio.	49
4.3	Energia de ativação para dessorção estimadas para as misturas moídas de composições indicadas.	55
4.4	Proporções das fases em porcentagem em massa para os hidretos estudados após a dessorção de hidrogênio.	64
4.5	Parâmetros de rede para os hidretos estudados.	65
4.6	Composição estimada da fase CCC dos hidretos após dessorção.	66

LISTA DE FIGURAS

1.1	Esquema de uma economia baseada em hidrogênio. Adaptado de DOE [4].	2
1.2	Representação da estrutura cristalina do hidreto Mg_2FeH_6 desenhada no VESTA.	4
2.1	Ilustração da reação de uma molécula H_2 com um metal: a) uma molécula H_2 se aproximando da superfície do metal, b) interação atrativa da molécula H_2 por forças de Van der Waals, c) quimissorção do hidrogênio após a dissociação da sua molécula de H_2 , e d) difusão do hidrogênio pelas posições intersticiais da estrutura cristalina do metal hospedeiro. Adaptado de Dornheim [20].	10
2.2	Representação da curva de energia potencial da reação de quimissorção.	11
2.3	Representação da célula unitária da estrutura cristalina tetragonal do MgH_2 , as esferas laranjas representam os átomos de Mg e as brancas os de H.	12
2.4	Esquema da célula unitária (a) e do cluster ao redor do complexo aniônico $[CoH_5]^{-4}$ (b) do Mg_2CoH_5 . Adaptado de Zhang et al. [10].	14
2.5	Esquemas da estrutura cristalina do Mg_2Ni (a) e da fase AT- Mg_2NiH_4 (b), estrutura cristalina (c) e célula unitária (d) da fase BT- Mg_2NiH_4 . Adaptado de Zhang et al. [9].	16
2.6	Esquematização da adsorção, difusão e absorção de hidrogênio em pós nanoestruturados. Os pontos representam átomos de hidrogênio e os triângulos representam as áreas preferenciais para reação com H. Adaptado de Varin e coautores [24].	18
2.7	Absorção de hidrogênio durante moagem reativa de Mg para os três principais hidretos $Mg_2(MT)H_x$. Adaptado de Zhang et al. [53].	20

2.8	Parâmetros calculados para o sistema $(\text{TiNb})_x(\text{AlMn})_y\text{Mg}_{1-x-y}$. (a) ϕ . A linha tracejada indica as composições com $\phi = 20$, (b) VEC, (c) $\overline{\Delta H_\infty}$ (kJ/mol H) e $\overline{\Delta H_\infty^o}$ (kJ/mol H). A estrela preta corresponde à liga equiatômica; a estrela branca indica a liga selecionada $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{11}\text{Ti}_{33}\text{Mn}_{11}\text{Nb}_{33}$. Adaptado de Strozi et al.[75].	25
2.9	Curvas de absorção de hidrogênio do hidreto $\text{Mg}_2(\text{Fe, Cr, Ni})\text{H}_x$. Adaptado de [15].	26
2.10	Análise de DRX do composto $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$ obtido por moagem reativa de alta energia. Os círculos sólidos representam os padrões observados e as linhas sólidas correspondem ao perfil calculado pelo refinamento de Rietveld. Adaptado de Deledda et al. [65].	27
2.11	Representação da estrutura cristalina do hidreto $\text{Mg}_2[\text{FeH}_6]_{0.5}[\text{CoH}_5]_{0.5}$ em uma célula derivada da supercélula $2 \times 2 \times 2$ da estrutura primitiva do Mg_2FeH_6 . Legenda: verde = Mg, azul = Co, vermelho = Fe, branco = H. Adaptado de Parker et al. [80].	28
2.12	(a) Análise de DRX de hidretos $\text{Mg}_2(\text{MT})\text{H}_x$ obtidas por RM. (b) Liberação de H_2 durante a dessorção com temperatura programada destes hidretos, reportada em % em peso. Adaptado de [81].	29
2.13	Curvas PCT medidas para hidretos de composições $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{H}_x$ (a), $\text{Mg}_3(\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4})\text{H}_x$ (b), $\text{Mg}_2(\text{Cr}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Ni}_{1/5})\text{H}_x$ (c) e $\text{Mg}_3(\text{Cr}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Ni}_{1/5})\text{H}_x$ (d). Adaptado de Pericoli et al. [81].	30
2.14	Representação da estrutura cristalina de um hidreto $\text{Mg}_2(\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni})\text{H}_x$. Adaptado de Pericoli et al. [81].	30
2.15	Análise de DRX de HMs armazenadores de composição $\text{Mg}_2(\text{MT})$ como obtidos (a) e após absorção de hidrogênio (b). Adaptado de Ruiz-Santacruz et al. [82].	31
2.16	Curvas de absorção (a) e dessorção (b) de hidrogênio para hidretos $\text{Mg}_2(\text{MT})\text{H}_x$. Adaptado de Rui-Santacruz e coautores [82].	31

2.17	Imagens de MEV sem (a) e com mapeamento químico por EDS (b) de misturas moídas com composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ após absorção de hidrogênio. Adaptado de Santa-Cruz et al. [82].	32
3.1	Análise de DRX de todas as misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ obtidos por MR.	39
3.2	Análise de DRX das misturas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (a) e $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ (b).	40
3.3	Análise de DRX das misturas moídas de composição $Mg_2(Fe,Ni,Cr)H_x$ (a), $Mg_2(Fe,Ni,Ti)H_x$ (b) e $Mg_2(Fe,Ni,Mn)H_x$ (c).	41
3.4	Análise DSC do hidreto de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ com TG (a) e QMS (b).	42
3.5	Gráfico de DSC de todos as misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ obtidas por MR.	43
4.1	Difratogramas de raios-X de todas as composições $Mg_2(MT)H_x$ obtidas por moagem reativa estudadas neste capítulo.	48
4.2	Análise de DRX das misturas moídas: (a) $Mg_2(V)H_x$; (b) $Mg_2(Fe_{1/2}V_{1/2})H_x$; (c) $Mg_2(Ni_{1/2}V_{1/2})H_x$ e (d) $Mg_2(Co_{1/2}V_{1/2})H_x$	49
4.3	Análise de DRX das misturas moídas de composições $Mg_2(Fe_{1/3}Co_{1/3}V_{1/3})H_x$ (a) e $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}V_{1/4}Co_{1/4})H_x$ (b).	50
4.4	Análise de DSC com TGA (a) e QMS (b) para a mistura de composição $Mg_2(V)H_x$	51
4.5	Análise de DSC para as misturas moídas de composições $Mg_2(Fe_{1/2}V_{1/2})H_x$, $Mg_2(Ni_{1/2}V_{1/2})H_x$ e $Mg_2(Co_{1/2}V_{1/2})H_x$	52
4.6	Análise de DSC para as misturas moídas de substituição por três elementos e por quatro elementos.	53
4.7	Curvas de DSC obtidas para as misturas moídas de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (a), $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ (b), $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (c) e $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}V_{1/4}Co_{1/4})H_x$ (d) em três diferentes rampas de aquecimento para o cálculo de energia de ativação para a dessorção.	54

4.8	Gráficos de Kissinger para estimativa da energia de ativação das misturas moídas de substituição por três elementos e quartenária.	55
4.9	Análises de DRX in situ por método de Rietveld realizadas no hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ em T.ambiente (a) e a 475°C (b) durante o experimento de DRX in situ com radiação síncrotron.	56
4.10	Difratogramas de raios-X in situ para o hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ obtidos em experimento com radiação síncrotron. As figuras mostram o gráfico em 3D do experimento completo (a), da reação de dessorção entre 300°C e 360°C (b), após a dessorção entre 360 e 475°C (c) e a visualização completa em gráfico estilo malha de cores com marcação das fases identificadas (d).	57
4.11	Análises de DRX por método de Rietveld realizadas no hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ em T.ambiente (a) e a 475°C (b) durante o experimento de DRX in situ com radiação síncrotron.	58
4.12	Difratogramas de DRX, obtidos durante o experimento de DRX in situ com radiação síncrotron, do hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$. Gráficos obtidos durante a dessorção em 3D (a) e do experimento completo em estilo malha de cores (b).	59
4.13	Análises de DRX por método de Rietveld realizadas no hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ em temperatura ambiente (a) e a 475°C (b) durante o experimento de DRX in situ com radiação síncrotron. . .	60
4.14	Gráficos dos difratogramas de DRX do hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ durante o DRX in situ em estilo 3D (a) e malha de cores (b)	61
4.15	Análises de DRX por método de Rietveld realizadas no hidreto $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}V_{1/4}Co_{1/4})H_x$ em temperatura ambiente (a) e a 475°C (b) durante o experimento de DRX in situ com radiação síncrotron.	61
4.16	Difratogramas de DRX obtidos, durante o experimento de DRX in situ com radiação síncrotron, do hidreto $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}V_{1/4}Co_{1/4})H_x$. Gráficos 3D obtido durante a dessorção (a) e do experimento completo em estilo malha de cores (b).	62

4.17	Gráficos dos difratogramas de DRX em síncrotron <i>in situ</i> dos hidretos de substituição por três elementos e por quatro elementos.	63
4.18	Difratogramas de DRX obtidos experimento de DRX <i>in situ</i> com radiação síncrotron de Mg_2FeH_6 (Adaptado de Polanski e colaboradores. [97]) (a), de Mg_2CoH_5 (Adaptado Zepon e colaboradores. [36]) (b) e para a mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (c).	67
5.1	Difratogramas de raios-X (Difração de Raios-X (DRX)) dos hidretos $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ (a) e $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (b).	72
5.2	Cinéticas de primeira dessorção (a) e absorção (b) da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ a 350 °C.	72
5.3	Curvas de DSC com TGA da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ como moída (a) e após um ciclo de dessorção/absorção (b).	73
5.4	Difratogramas de raios-X da mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ após dessorção (a) e após absorção (b) de hidrogênio.	74
5.5	Curva de DSC acoplada à TGA (a) e cinética de absorção de hidrogênio a 350 °C (b) da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$	75
5.6	Difratogramas de raios-X da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ após dessorção (a) e após absorção (b) de hidrogênio.	76
5.7	Ciclagem de absorção e dessorção de hidrogênio da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ a 350 °C (a) e difratograma de raios-X da mistura após a ciclagem (b).	77
5.8	Ciclagem de absorção e dessorção de hidrogênio da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ a 350 °C (a) e difratograma de raios-X da mistura após a ciclagem (b).	78
5.9	Comparação dos difratogramas de DRX entre as misturas como obtidas por RM, após a primeira absorção e após a ciclagem para as composições $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ (a) e $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (b).	79

5.10	Curvas PCI das misturas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$, apresentadas em conjunto com uma mistura Mg_2FeH_6 de referência (adaptado de Puskiel et al. [100]), todas a 350 °C.	81
5.11	Imagens de MEV obtidas usando contraste por elétrons secundários (SE) das misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ obtidos por RM com aumento nominal de 1000x (a) e de 5000x (c); após 10 ciclos de hidrogenação com aumento nominal de 1000x (b) e de 5000x (d).	83
5.12	Imagens de MEV com mapeamento químico por EDS com aumento nominal de 1000x da mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ obtida por MR: sem mapeamento (a); com mapeamento de todos os elementos (b); dos elementos Mg (c); Fe (d); Ni (e); e V (f). . . .	85
5.13	Imagens de MEV com mapeamento químico por EDS com aumento nominal de 1000x da mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ após ciclagem: sem mapeamento (a); com mapeamento de todos os elementos (b); dos elementos Mg (c); Fe (d); Ni (e); e V (f). . . .	85
5.14	Imagens de MEV com mapeamento químico por EDS com aumento nominal de 10000x de misturas com composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ obtidos por RM: sem mapeamento (a); com mapeamento de todos os elementos (b); dos elementos Mg (c); Fe (d); Ni (e); e V (f). . . .	86
5.15	Imagens de MEV com mapeamento químico por EDS com aumento nominal de 5000x de misturas moídas com composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ após ciclagem: sem mapeamento (a); com mapeamento de todos os elementos (b); dos elementos Mg (c); Fe (d); Ni (e); e V (f).	87
6.1	Representação gráfica da curva pressão x tempo durante o experimento de cinética de absorção de hidrogênio com o ponto de corte (P1) indicado pela linha vermelha tracejada.	117

6.2	Representação gráfica da curva pressão x tempo durante o experimento de cinética de absorção de hidrogênio. A área hachurada representa os dados experimentais que serão utilizados para os cálculos da cinética de absorção.	118
-----	---	-----

LISTA DE ACRÔNIMOS E ABREVIATURAS

AT de alta temperatura

BSE Elétrons retroespalhados

BT de baixa temperatura

CALPHAD diagrama de fases calculado

CCC cúbica de corpo centrado

CFC Cúbica de Face Centrada

CLS Canadian Light Source

DFT Teoria do funcional de densidade

DRX Difração de Raios-X

DSC Calorimetria diferencial de varredura

EDS Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

GSAS-II software General Structure Analysis System 2

HCS Síntese por combustão de hidretos

HM Hidretos de metal

LCE Laboratório de Caracterização Estrutural

LH2M Laboratório de Hidrogênio em Metais

LMC Ligas multicomponentes

MAE Moagem de alta energia

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

MM moagem mecânica

MR Moagem Reativa de alta energia

PCI Isotérmicas de Pressão-Composição

PCT Pressão-Composição-Temperatura

QMS Espectrometria de massa quadrupolo

SE Elétrons secundários

T1bar Temperatura cuja pressão de equilíbrio é 1 bar de hidrogênio

TGA Análise termogravimétrica

1 CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A demanda por energia limpa e renovável é crescente no mundo devido à tentativa de mitigar os efeitos do aquecimento global e mudanças climáticas que ocorrem devido, principalmente, a queima de combustíveis fósseis nos últimos dois séculos [1].

O hidrogênio possui grande potencial como vetor energético alternativo aos combustíveis fósseis devido a sua abundância na natureza, alta densidade energética por massa de 120 MJ/kg (para comparação, a gasolina possui 45 MJ/kg) e ao fato de que a sua reação de combustão ou oxidação em células eletroquímicas produzem apenas água, que é atóxica e não poluente. Atualmente o gás hidrogênio (H_2) produzido comercialmente é o chamado "hidrogênio cinza", que é obtido a partir de gás natural e emite CO_2 durante sua obtenção. Por outro lado, o hidrogênio pode ser obtido de maneira sustentável, na produção do chamado hidrogênio verde, que é obtido a partir da eletrólise da água utilizando fontes energéticas renováveis. Neste caso, o hidrogênio pode ser uma peça-chave para o desenvolvimento de uma economia mais sustentável e, com a crescente demanda mundial para isso, tem crescido o interesse na produção e utilização do hidrogênio verde [2, 3]. A Figura 1.1 ilustra uma economia integrada com hidrogênio, notamos que as fontes de energia renováveis podem ser utilizadas para geração de hidrogênio que poderia alimentar toda uma cadeia de consumo de energia e outras aplicações do H_2 [4].

Algumas fontes de energia renováveis, como solar e eólica, apresentam flutuações em sua produção pois estão sujeitas a variação da disponibilidade de sua fonte (como luz do sol ou vento) e o hidrogênio também pode ser utilizado nesses casos como armazenador (ou vetor) energético, estocando energia na forma de moléculas de H_2 obtidas por eletrólise da água em momentos de alta produção e pouca demanda energética e sendo queimado (ou oxidado) para gerar energia em momento de baixa produção [5, 6].

Entretanto, o armazenamento de hidrogênio ainda é um desafio tecnológico, com pesquisadores de todo mundo buscando opções mais eficientes, de baixo

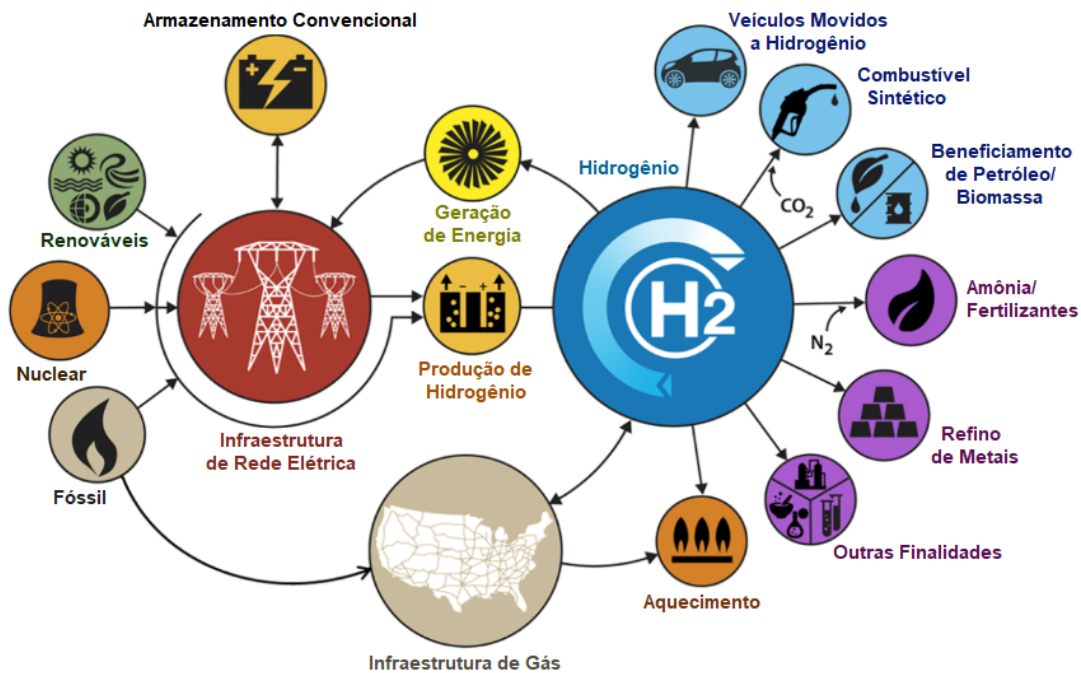


Figura 1.1: Esquema de uma economia baseada em hidrogênio. Adaptado de DOE [4].

custo e seguras. No momento, as formas mais comuns de se armazenar H_2 são em cilindros de gás comprimido e em tanques de hidrogênio líquido (criogênico), entretanto estas técnicas possuem limitações pois demandam tanques pesados que precisam ser resfriados ou cilindros de parede muito grossa que são pesados e com limitações de capacidade de armazenamento em termos de energia por volume pois o hidrogênio é um gás leve, o que torna estas modalidades de armazenamento pouco práticas para aplicações móveis e transporte, além de uma periculosidade considerável por se tratar de altas pressões ou baixíssimas temperaturas envolvidas [5, 7].

Uma possível solução para este problema é a armazenagem de hidrogênio em estado sólido, que pode ser feita utilizando materiais metálicos que formam Hidretos de metal (HM) e são capazes de armazenar e liberar hidrogênio sob determinadas condições, por meio das reações químicas de absorção e dessorção de hidrogênio. Este modo de armazenamento pode ser mais seguro, devido a menores pressões dentro do tanque, e eficiente devido aos HMs armazenarem maior quantidade de hidrogênio por volume, por exemplo, o hidreto Mg_2FeH_6

possui capacidade de armazenamento de hidrogênio por volume de 150 gH₂/l enquanto a densidade do hidrogênio líquido é de 71 gH₂/l [5, 7].

O desafio da armazenagem de hidrogênio no estado sólido permanece na busca de melhores materiais que atendam aos requisitos de sua aplicação, atualmente o departamento de energia dos Estados Unidos (DOE-USA) utiliza como meta para uso geral os requisitos: i) elevada capacidade volumétrica (> 30 kgH₂/m³ do sistema) e gravimétrica (> 0,045 kgH₂/kg do sistema) associada a baixas temperaturas de dessorção (-40 °C < T < 85 °C), ii) boa ciclabilidade (1500 ciclos) com uma eficiência de 90% e iii) boas taxas de carregamento / descarregamento (3-5 min) [4].

Apesar das metas gerais do DOE-USA, cada aplicação pode demandar um conjunto de propriedade que são obtidos por meio de um HM (ou outro armazenador em estado sólido) específico. As propriedades dos HMs, como capacidade de armazenamento, faixa de pressão-temperatura e estabilidade cíclica são bem influenciadas pela composição química e da estrutura cristalina do HM.

Dentre os HMs, os hidretos do tipo Mg₂(MT)H_x, onde MT representa metais de transição – como Mg₂NiH₄, Mg₂FeH₆ e Mg₂CoH₅ – são bem conhecidos por pesquisadores. Como é um metal leve, o magnésio contribui para que estes hidretos sejam leves enquanto ainda possuem alta capacidade de absorção em peso. Além disso, estes hidretos possuem uma alta capacidade de absorção em volume (possuem maior densidade de hidrogênio do que o H₂ líquido), tornando-os bons candidatos para aplicações estacionárias [8]. Estes Mg₂(MT)H_x são hidretos complexos que consistem de cátions Mg⁺² e complexos aniônicos [MTH_x]⁻⁴ e possuem estrutura cristalinas muito semelhantes entre si, sendo a estrutura do tipo K₂PtCl₆ o padrão, como ilustrado na Figura 1.2 para o caso da estrutura do Mg₂FeH₆. Os hidretos Mg₂NiH₄ e Mg₂CoH₅ possuem mudanças alotrópicas, em que apresentam uma fase do tipo K₂PtCl₆ distorcida tetragonalmente em baixa temperatura e uma estrutura cristalina idênticas as do Mg₂FeH₆ em altas temperaturas. Neste trabalho, essa fase será chamada de "do tipo Mg₂FeH₆" [9–11].

Por outro lado, está em ascensão as aplicações Ligas multicomponentes (LMC), que são ligas com três ou mais elementos principais para determinada(s) posi-

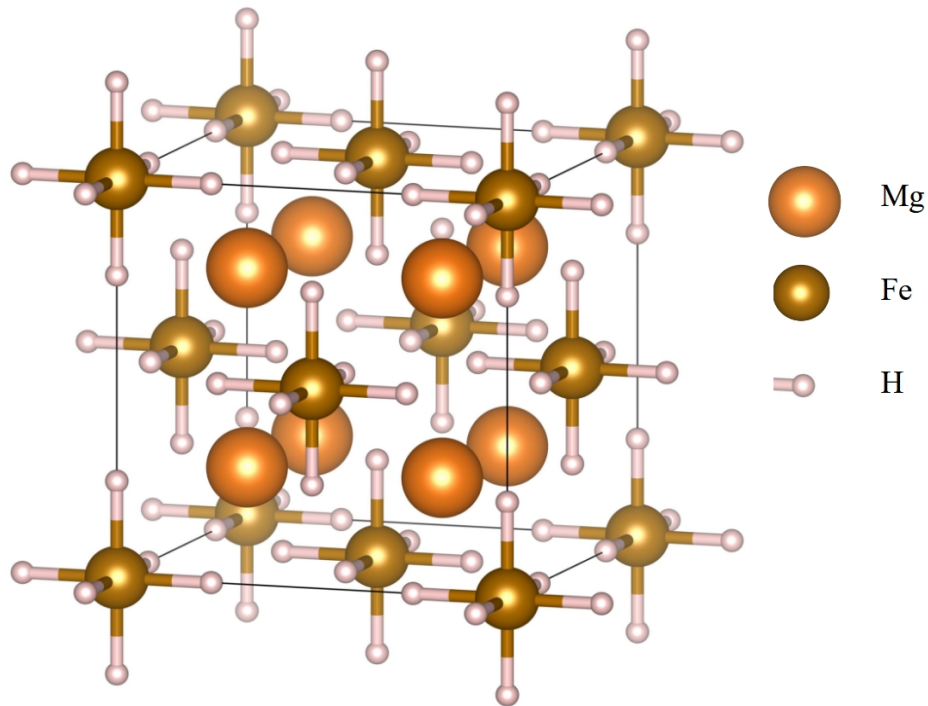


Figura 1.2: Representação da estrutura cristalina do hidreto Mg_2FeH_6 desenhada no VESTA.

ção(ões) atômica(s), para armazenagem de hidrogênio devido, principalmente, a avanços nas métodos computacionais de previsão de fases estáveis – como o método diagrama de fases calculado (CALPHAD) por exemplo – e isto trouxe atenção para o grande número de composições possíveis com formação de estruturas cristalinas simples nas LMCs, o que indica novas possibilidades para ajustar as propriedades dos materiais voltados ao armazenamento de hidrogênio [12]. Para explorar estas possibilidades, pesquisadores tem estudado diversas ligas e hidretos multicomponentes, como as ligas multi-elemento principal e ligas de alta entropia devido a sua ampla gama de composições químicas e propriedades que eles podem oferecer [13].

Existem alguns estudos sobre substituição parcial dos elementos MT nos hidretos do tipo $Mg_2(MT)H_x$, como por exemplo, os trabalhos de Rzeszotarska e coautores [14, 15] que sintetizaram um hidreto do tipo Mg_2FeH_6 utilizando aço

inoxidável rico em Cr e Ni (18 % e 12 % em peso respectivamente) como material de partida no lugar do *Fe* puro e Chen et al. [16] que obtiveram com sucesso um hidreto de composição $Mg_2Fe_{1/2}Co_{1/2}H_6$. Nestes trabalhos, os novos hidretos possuíam a estrutura cristalina do Mg_2FeH_6 e tiveram suas propriedades de armazenamento de hidrogênio caracterizadas.

Porém, apesar das possíveis vantagens de se trabalhar com LMCs (como a possibilidade de alterar propriedades variando proporções dos elementos principais por exemplo), não existiam estudos relatando a síntese com sucesso de hidretos deste tipo utilizando multi-elementos principais na posição *MT* (com três ou mais elementos principais nesta posição) até o início desta tese, o que nos motivou a investigar a síntese e caracterização de hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes.

Um método comum para síntese de hidretos do tipo $Mg_2(MT)H_x$ e também para obtenção diversas de ligas e hidretos multicomponentes para armazenagem de hidrogênio é a Moagem de alta energia (MAE), uma técnica de síntese que utiliza um moinho de bolas com alto poder de moagem e pode produzir pós nanocristalinos. A MAE pode ocorrer com ou sem transformação química e em atmosfera controlada, geralmente sob atmosfera inerte ou em alta pressão de hidrogênio. Se nenhuma mudança química ocorrer durante a MAE, ela é chamada de *moagem mecânica*, enquanto se ligas metálicas forem formadas ela é denominada *ligamento por moagem*, e, se for realizada sob atmosfera de hidrogênio – com intenção de se obter hidretos (absorver hidrogênio na síntese) – ela é chamada de Moagem Reativa de alta energia (MR) [13, 17]. A técnica de MR foi a escolhida para síntese de todos os hidretos deste trabalho devido alta eficiência desta técnica em obtenção de hidretos já ativados e a experiência prévia na obtenção de hidretos desta classe $Mg_2(MT)H_x$ com esta técnica, como demonstrada em 2019 no artigo de minha autoria "Highly reactive hydrogen storage Mg_2Ni alloy prepared by mechanochemistry and H-cycling" [18].

A regra dos 18 elétrons [19] é uma ferramenta da química inorgânica para prever a estabilidade e as potenciais fórmulas de compostos metálicos. Por exemplo, os complexos aniônicos $[FeH_6]^{-4}$, $[NiH_4]^{-4}$ e $[CoH_5]^{-4}$ dos hidretos clássicos são

previstos exatamente por esta regra. Neste trabalho, ela foi utilizada como um dos critérios de seleção de novos possíveis complexos aniônicos $[MTH_x]^{-4}$ de MT s candidatos a utilização na síntese de novos hidretos complexos multicomponentes. A estratégia utilizada foi tentar prever complexos aniônicos de novos MT s e – ainda que o hidreto $Mg_2(MT)H_x$ não seja estável para cada novo MT separadamente – tentar obter por MR um hidreto multicomponente utilizando os MT s clássicos e os novos MT s, utilizando-se do aumento da entropia da composição para estabilizar a fase de hidreto multicomponente.

Assim, foram selecionados os novos MT s V, Mn, Cr e Ti como candidatos a novos MT s em hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes. Estas novas misturas moídas obtidas possuem composições nominais $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$, com M sendo Co, V, Mn, Cr ou Ti. Foi identificada a formação de hidretos multicomponentes somente para as composições $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ na condição de síntese testada.

Entretanto, os MT s Fe, Co e Ni são os formadores clássicos de complexos aniônicos desta classe $Mg_2(MT)H_x$ e não há registros anteriores de incorporação de V em hidretos desta classe. Portanto, dado o ineditismo desta incorporação, foi decidido explorar mais composições de hidretos multicomponentes com vanádio e realizar um estudo sistemático de incorporação deste elemento em substituições com 1, 2, 3 e 4 elementos principais da posição do MT .

Portanto, o objetivo desta tese é a síntese e caracterização de novos hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes por *moagem reativa* com incorporação do MT vanádio.

No **Capítulo 2**, foi realizada uma extensa revisão bibliográfica sobre o tema, dividindo os assuntos em: termodinâmica de hidretos metálicos; hidretos do tipo $Mg_2(MT)H_x$; moagem reativa; ligas e hidretos multicomponentes para armazenagem de hidrogênio; e síntese de hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes.

No **Capítulo 3** foi realizada a tentativa de síntese de hidretos $Mg_2(MT)H_x$ por MR utilizando de composições $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ com o elemento M variando entre metais de transição com afinidade com Fe e Ni e que tiveram complexos aniônicos $[MTH_x]^{-4}$ previstos pela regra dos 18 elétrons. Neste caso,

utilizamos os elementos *Co*, *V*, *Cr*, *Mn* e *Ti* para obter hidretos com as cinco composições selecionadas nesta parte do trabalho. Foram utilizadas técnicas de caracterização estrutural por análises de DRX para verificar se a síntese das amostras gerou ou não um hidreto monofásico do tipo $Mg_2MT H_x$ e foi observado que apenas as misturas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ formaram hidretos multicomponentes com sucesso por esta rota de síntese. Como já era esperado que o elemento *Co* (assim como *Fe* e *Ni*) formasse solução sólida com sucesso, corroborando com os resultados de Chen e co-autores [16], que obtiveram com sucesso hidretos $Mg_2Fe_{1/2}Co_{1/2}H_x$ monofásicos, decidiu-se realizar, no próximo capítulo, um estudo sistemático sobre hidretos multicomponentes com vanádio em composição, sintetizando outros hidretos com composições químicas variadas e mantendo o vanádio.

Portanto, no **Capítulo 4**, foram sintetizadas oito misturas moídas de composição nominal $Mg_2(MT)H_x$ contendo vanádio associado a diferentes composições dos outros metais de transição *Fe*, *Ni*, e *Co*. Estas misturas foram analisadas por Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e DRX e se constatou que o grupo de misturas com 1 ou 2 elementos principais na posição *MT* não formou a fase hidreto multicomponente e outro grupo (com 3 ou 4 elementos principais) as formou. Após isto, para o grupo de hidretos multicomponentes obtidos com sucesso ($Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$, $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$, $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}V_{1/4}Co_{1/4})H_x$), foram realizadas análises de DRX *in situ*, utilizando radiação síncrotron em rampa de aquecimento, para observar as mudanças de fases ao longo da reação de dessorção e foram calculadas as energias de ativação pelo método de Kissinger utilizando curvas de DSC.

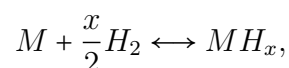
No **Capítulo 5** foram selecionadas as composições $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ para realizarmos uma caracterização mais completa de suas propriedades, como análises de microscopia eletrônica, determinação das curvas cinéticas de absorção e dessorção, ciclagem de absorção, curvas Isotérmicas de Pressão-Composição (PCI) e outras análises de DRX e DSC dos hidretos após as reações de dessorção e reabsorção(ões). Por fim, no **Capítulo 6**, foram feitas as conclusões desta tese de doutorado e, no **Capítulo 6.2**, foram feitas as

sugestões para trabalhos futuros

2 CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Termodinâmica de hidretos de metal

O hidrogênio reage de maneira reversível com uma variedade de metais, ligas e compostos intermetálicos para formar hidretos de metal (HM), como mostra a seguinte equação



em que M representa um metal, liga ou composto intermetálico enquanto MH_x representa o hidreto correspondente, sendo x a concentração de hidrogênio ($x = H/M$). O processo de formação de hidreto normalmente é exotérmico enquanto a liberação do hidrogênio é endotérmico. Isto se deve a entalpia de formação do hidreto ser menor em comparação ao conjunto do metal e hidrogênio em estado gasoso [20].

O processo de absorção de hidrogênio pelo metal é mostrado na Figura 2.1. Inicialmente, as moléculas de hidrogênio estão em estado gasoso longe da superfície do metal (como ilustrado na Figura 2.1, item a). A primeira interação das moléculas de hidrogênio e a superfície do metal é por meio de forças de *Van der Waals*, resultando em um estado de hidrogênio adsorvido ou aderido fisicamente na superfície (como ilustrado na Figura 2.1, item b). No próximo passo da interação metal-hidrogênio, a molécula de hidrogênio supera a barreira de energia de ativação e ocorre a formação da ligação metal-hidrogênio (como ilustrado na Figura 2.1, item c). Este processo é conhecido como absorção química e a magnitude da energia de ativação depende da superfície e dos elementos envolvidos. Após esta dissociação do hidrogênio na superfície do metal, o hidrogênio absorvido quimicamente se difunde pelas estrutura cristalina do metal em posições intersticiais para formar uma solução sólida metal-hidrogênio comumente referida como fase α (como ilustrado na Figura 2.1, item d) [20, 21]. Nesta fase, a estrutura cristalina do metal armazenador permanece inalterada, mas o parâmetro de rede se expande em proporção à concentração de hidrogênio (aproximadamente de 2 a 3 Å por átomo de hidrogênio). Em altas concentrações de hidrogênio no

metal armazenador, inicia-se a nucleação e crescimento da fase hidreto, comumente referida como fase β . A concentração de hidrogênio é usualmente entre $H/M = 1$ e $H/M = 2$ e corresponde a uma expansão de volume dentre 10 a 20 %. Esta expansão gera altos níveis de tensão interna no metal armazenador e causa fragmentação do mesmo após a absorção. Como resultado, um hidreto produzido por reação(ões) de absorção é tipicamente um pó fino, com tamanho de partícula entre 10 e 100 μm .

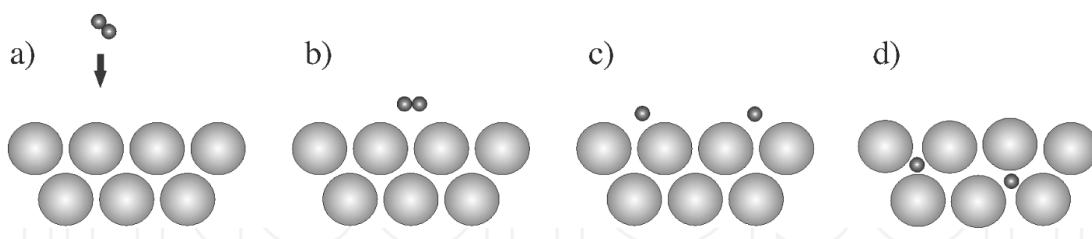


Figura 2.1: Ilustração da reação de uma molécula H_2 com um metal: a) uma molécula H_2 se aproximando da superfície do metal, b) interação atrativa da molécula H_2 por forças de Van der Waals, c) quimissorção do hidrogênio após a dissociação da sua molécula de H_2 , e d) difusão do hidrogênio pelas posições intersticiais da estrutura cristalina do metal hospedeiro. Adaptado de Dornheim [20].

Também podemos compreender estas reações até a etapa de quimissorção em termos de energia potencial. A Figura 2.2 representa as energias potenciais do hidrogênio na forma atômica e molecular se aproximando do metal hospedeiro. Vemos que o caminho de menor energia é a molécula de hidrogênio ser atraída por forças de Van der Waals e formar uma adsorção física e, antes da difusão pelo interior do metal, dissociar-se formando a adsorção química na superfície.

A reação de hidrogenação depende de fatores cinéticos e termodinâmicos. A cinética da reação é influenciada por vários fatores associados as etapas de descritas na Figura 2.1. O primeiro fator é a probabilidade de colisão da uma molécula H_2 com a superfície do metal. Esta probabilidade depende da temperatura (energia cinética das moléculas), área superficial do material e interações de dipolo elétrico entre os átomos do metal e as moléculas H_2 .

O segundo fator, é a energia de ativação, que depende de i) dissociação do hidrogênio na superfície do metal, ii) penetração nas camadas internas e iii) di-

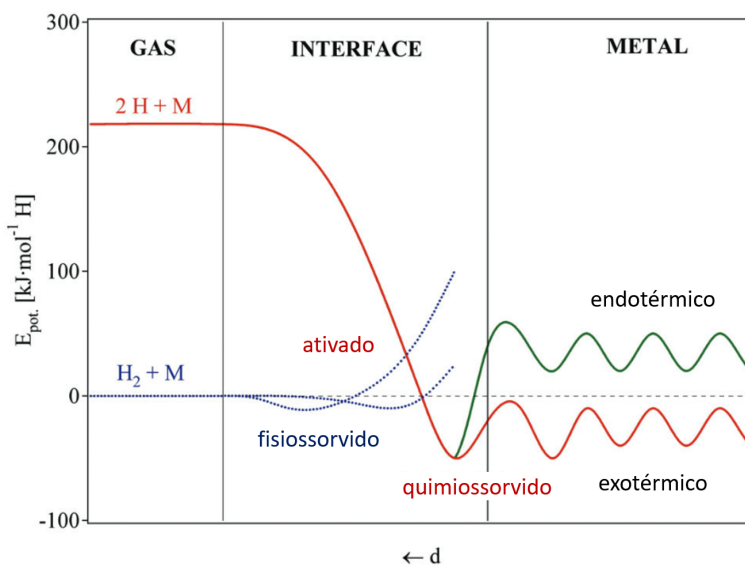


Figura 2.2: Representação da curva de energia potencial da reação de quimissorção.

fusão do hidrogênio pela estrutura, e influencia na cinética da adsorção química [6]. Este conjunto de fatores normalmente é simplificada pelas relações de Arrhenius, que pode ser representada pela Equação 2.1, em que k é a taxa da reação de hidrogenação em dada temperatura, E_a é a energia de ativação e A é um fator pré-exponencial empírico.

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.1)$$

De acordo com Flanagan e Oates [22], duas regiões de fase sólida em sistemas A-B-H podem existir em três situações diferentes: equilíbrio local (EL), para-equilíbrio (PE) e equilíbrio completo (EC). PE é normalmente observado em aplicações de armazenagem de hidrogênio em temperaturas de baixa a moderada. Nesta condição, a mobilidade dos átomos do metal é limitada e somente os átomos de hidrogênio são móveis, o que leva a um mesmo potencial químico do hidrogênio em todas as fases e ao mínimo de energia livre do sistema. No EL, os átomos do metal estão em equilíbrio na interface mas "congelados" no interior, semelhantemente ao PE, porém a os átomos de hidrogênio móveis estão em equilíbrio em todo o sistema.

Por outro lado, no EC – que normalmente ocorre em altas temperaturas –

todos os átomos do sistema possuem mobilidade suficiente para ajustar a composição química das fases e minimizar a energia livre de Gibbs do sistema [22]. Os hidretos do tipo $Mg_2(MT)H_x$ reagem em condição de equilíbrio completo.

2.2 Hidretos do tipo $Mg_2(MT)H_x$

2.2.1 O Hidreto de magnésio (MgH_2)

Magnésio é um metal amplamente estudado e vem sendo utilizado em aplicações de armazenagem de hidrogênio devido a sua baixa densidade, elevada capacidade gravimétrica, e elevadas reversibilidade e ciclabilidade. O hidreto simples de magnésio, MgH_2 , possui uma capacidade de absorção de 7,6 % em peso e uma capacidade volumétrica de 110 H_2/L . Como outros HMs, Mg precisa de uma morfologia bem refinada, com grãos micro ou nano-estruturados para apresentar cinéticas de absorção e dessorção favoráveis. Por ex, Mg com morfologia microcristalina dessorve H_2 à aproximadamente 400 °C e é possível reduzir esta temperatura para aproximadamente 350 °C reduzindo o tamanho de grãos para escala nanométrica [23, 24]. Este hidreto possui entalpia de formação $\Delta H_{MgH_2} = -75 \text{ kJ/molH}_2\text{K}$ a 298 K e temperatura de dessorção $\geq 350 \text{ °C}$ na prática (sem utilização de aditivos) [25, 26]. O Mg possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP) [27] e o $MgH_2 - \beta$ possui uma estrutura tetragonal que está representada na Figura 2.3, com $a = 4.5147 \text{ \AA} = b$ e $c = 3.01930 \text{ \AA}$ [28].

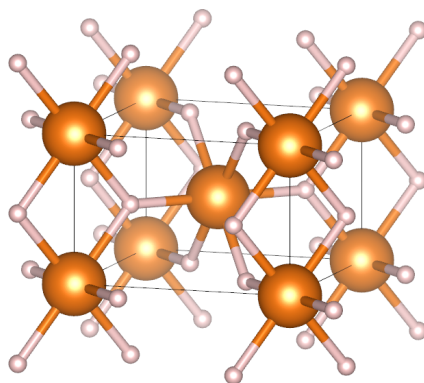


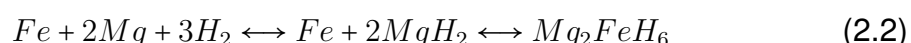
Figura 2.3: Representação da célula unitária da estrutura cristalina tetragonal do MgH_2 , as esferas laranjas representam os átomos de Mg e as brancas os de H.

Além disso, magnésio pode formar hidretos complexos do tipo $Mg_2(MT)H_x$, em que MT é um metal de transição. Estes hidretos são chamados de complexos porque consistem de cátions Mg^{+2} e ânions complexos $[MTH_x]^{-4}$. Os hidretos $Mg_2(MT)H_x$ mais conhecidos e estudados são os Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 e Mg_2NiH_4 , bem como seus compósitos $Mg_2(MT)H_x$ -HM com este HM podendo ser outro hidreto tipo $Mg_2(MT)H_x$, MgH_2 ou ainda outros hidretos [8, 24].

2.2.2 O hidreto de Mg-Fe (Mg_2FeH_6)

O hidreto complexo Mg_2FeH_6 possui uma entalpia de formação de $\Delta H_{Mg_2FeH_6} = -77,4$ kJ/mol H_2 , capacidade de absorção de 5,4 % em peso e Temperatura cuja pressão de equilíbrio é 1 bar de hidrogênio (T1bar) de 305 °C [29]. Esse hidreto apresenta uma estrutura cristalina do tipo K_2PtH_6 , ilustrada na Figura 1.2. Nessa estrutura, os complexos aniônicos $[FeH_6]^{-4}$ ocupam posições nos vértices e nos centros das faces do cubo, enquanto os cátions Mg^{+2} localizam-se nos sítios tetraédricos [8, 11]. Sua estrutura compacta confere uma densidade volumétrica de hidrogênio notável, de $d_{H_2} = 150$ kg/m³, a maior entre os materiais descritos nesta seção e aproximadamente o dobro da densidade do hidrogênio líquido. Não é surpresa, portanto, que o Mg_2FeH_6 tenha despertado grande interesse na área para aplicações estacionárias [8, 23, 30].

A reação de formação em, duas etapas, do Mg_2FeH_6 é dada pela Equação 2.2 [24, 31]:



Apesar da natureza imiscível entre os metais Mg e Fe – que impede a formação do composto intermetálico Mg_2Fe –, o hidreto Mg_2FeH_6 pode ser obtido por técnicas de moagens de alta energia. Para sua formação, é necessária uma mistura extremamente fina dos elementos Mg e Fe (ou MgH_2 e Fe [32]) em escala nanométrica. Técnicas como moagem de alta energia por mistura mecânica (MM) seguida de hidrogenação sob altas temperaturas e/ou pressões, MR e deformação plástica severa (DPS) podem ser utilizadas em rotas de síntese deste material [8, 23, 32–34].

Apesar de desorver hidrogênio em temperaturas entre 300 e 350 °C, este

hidreto costuma apresentar problemas de reversibilidade, pois os elementos Fe e Mg podem se segregar ao longo dos ciclos de absorção e dessorção, sendo necessário a aplicação de altas pressões de hidrogênio (de 20 a 80 bar) e altas temperaturas (de 400 a 550 °C) para formar o hidreto novamente após alguns ciclos, com reversibilidade da reação de absorção sendo observada somente em temperaturas superiores a 400 °C [35].

2.2.3 O hidreto de Mg-Co (Mg_2CoH_5)

O hidreto complexo Mg_2CoH_5 é formado por reação e métodos semelhantes aos do Mg_2FeH_6 [36]. Assim como o ferro, o cobalto também é imiscível e insolúvel no magnésio (mesmo em estado líquido). Entretanto, compostos intermetálicos metaestáveis como Mg_2Co , $MgCo$ e $MgCo_2$ já foram observados após a decomposição de hidretos ternários [8].

Esse hidreto possui uma estrutura tetragonal distorcida da anti-fluorita, representada na Figura 2.4 [8, 10]. Este hidreto também apresenta os mesmos problemas de reversibilidade do Mg_2FeH_6 , pois os elementos Co e Mg também se segregam ao longo dos ciclos e também é necessária a realização de ciclos em temperaturas superiores a 400 °C para se obter uma melhor reversibilidade [34].

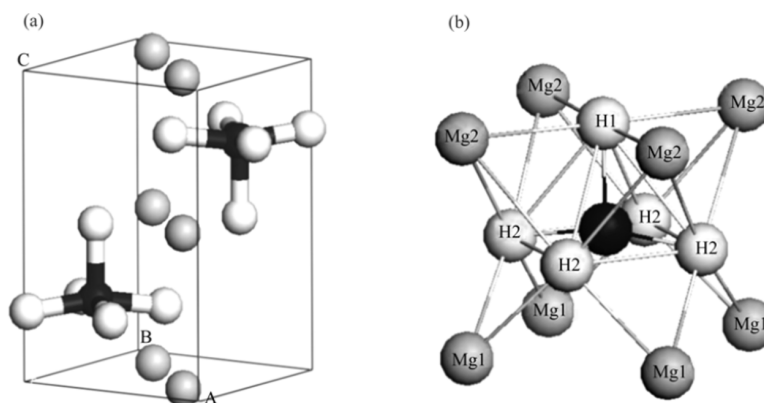


Figura 2.4: Esquema da célula unitária (a) e do cluster ao redor do complexo aniônico $[CoH_5]^{4-}$ (b) do Mg_2CoH_5 . Adaptado de Zhang et al. [10].

2.2.4 O hidreto de Mg-Ni (Mg_2NiH_4)

Dentre os hidretos do tipo $Mg_2(MT)H_x$, o Mg_2NiH_4 apresenta a menor entalpia padrão de formação (ΔH) a 298 K, com valor de -64 kJ/mol H_2 [24]. Essa característica permite a dessorção de hidrogênio em temperaturas mais baixas, por exemplo, sua temperatura cuja pressão de equilíbrio é 1 bar de hidrogênio (T1bar) é 247 °C [29]. Embora sua capacidade de absorção (3,6 % em peso) seja a menor entre os hidretos $Mg_2(MT)H_x$ mais conhecidos, o Mg_2NiH_4 é considerado promissor para diversas aplicações devido a sua menor estabilidade térmica [5, 17].

O Mg_2NiH_4 é geralmente obtido pela hidrogenação do intermetálico Mg_2Ni , que pode ser produzido por técnicas baseadas em moagem de alta energia [37, 38] ou processos de fusão [39]. A reação de formação desse hidreto é mostrada na Equação 2.3:



O Mg_2NiH_4 também pode ser obtido diretamente a partir dos metais puros e Mg e Ni (ou de MgH_2 e Ni) por meio de técnicas como MR [18, 40–43] ou Síntese por combustão de hidretos (HCS) [44–47]. Após a dessorção, o intermetálico Mg_2Ni é formado novamente [48].

O Mg_2NiH_4 sofre uma transformação alotrópica na faixa de temperatura de 210 °C $< T < 245$ °C. Abaixo dessa faixa, a fase de baixa temperatura (BT), cuja estrutura cristalina está mostrada no item *c* da Figura 2.5, é a fase estável. Acima dessa faixa, a fase de alta temperatura (AT) do tipo anti-fluorita, representada no item *b* da Figura 2.5, torna-se estável. A estrutura hexagonal do intermetálico Mg_2Ni é esquematizada no item *a* da Figura 2.5 [9, 48, 49].

O Mg_2NiH_4 pode apresentar duas fases polimórficas de baixa temperatura: as fases BT-1 e BT-2 [50]. A fase BT-1, estável, é aquela ilustrada na Figura 2.5(c), enquanto a fase BT-2 corresponde a uma distorção monoclínica metaestável da fase AT [24, 50, 51]. No entanto, a maioria dos estudos da literatura se referem a ambas simplesmente como "fase BT" [8, 48]. Apenas a fase de

alta temperatura é capaz de liberar hidrogênio, portanto os ciclos de absorção e dessorção devem ser realizados em temperaturas superiores a 245 °C [48].

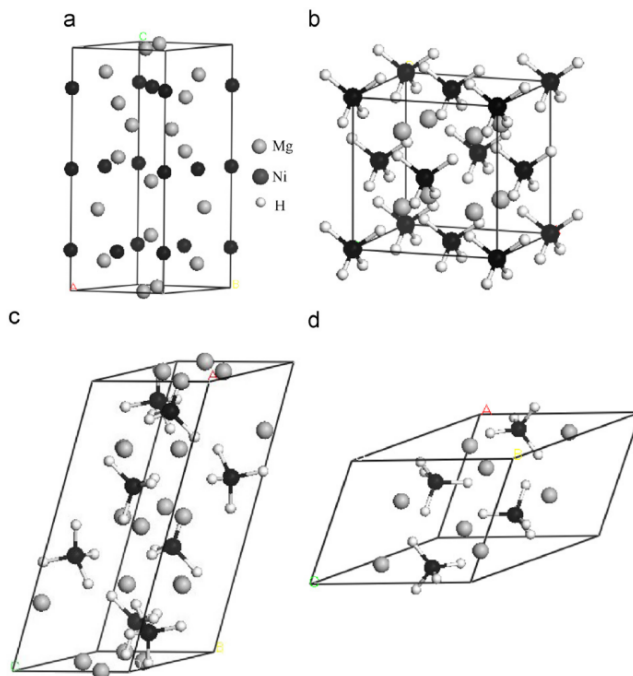


Figura 2.5: Esquemas da estrutura cristalina do Mg_2Ni (a) e da fase AT- Mg_2NiH_4 (b), estrutura cristalina (c) e célula unitária (d) da fase BT- Mg_2NiH_4 . Adaptado de Zhang et al. [9].

Este hidreto Mg_2NiH_4 apresenta uma excelente reversibilidade dos ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio devido a formação do intermetálico Mg_2Ni na reação de dessorção [18].

A Tabela 2.1 apresenta as principais propriedades do hidreto de magnésio e dos três principais hidretos tipo $Mg_2(MT)H_x$ [24, 29].

Tabela 2.1: Faixa de temperatura para ciclos de hidrogênio, Temperatura cuja pressão de equilíbrio é 1 bar de hidrogênio (T1bar) e capacidade de absorção de hidrogênio ($C_{H_{max}}$) para MgH_2 e dos três principais hidretos $Mg_2(MT)H_x$.

Hidreto	Faixa de temperatura do ciclo de H (°C)	T1bar (°C)	$C_{H_{max}}$ (% em peso)
MgH_2	350–450	282	7.6
Mg_2NiH_4	250–350	247	3.6
Mg_2FeH_6	400–550	305	5.4
Mg_2CoH_5	400–550	329	4.5

2.3 A moagem reativa (MR)

Ao contrário de muitos processos convencionais que são ativados termicamente, os processos baseados em MAEs são ativados mecanicamente. Nelas são permitidas uma mistura atômica por trabalho mecânico intenso sobre os materiais de partida e, como resultado, é possível produzir nanocompósitos, ligas ou hidretos nanocristalinos utilizando misturas de elementos puros, hidretos ou até mesmo ligas como materiais de partida. Os hidretos complexos $Mg_2(MT)H_x$ podem ser sintetizados por diversas técnicas de processamento, sendo que este trabalho emprega especificamente a moagem reativa de alta energia (MR).

A MR para metais armazenadores de hidrogênio é uma variante de moagem de alta energia realizada sob atmosfera de hidrogênio em alta pressão (>20 bar, usualmente), o que leva à formação de hidretos como produto, ou seja, a primeira hidrogenação já ocorre durante o processo de fabricação do material armazenador [8, 24].

Durante a moagem reativa, os reagentes (elementos ou ligas) sofrem fragilização devido à reação com hidrogênio. Essa reação facilita a redução de tamanho de partícula durante o processamento, aumentando assim a área superficial. Assim, a MR tem capacidade de produzir materiais com tamanho de grão em escala nanométrica (<100 nm), e a superfície altamente ativa resultante adsorve hidrogênio com facilidade. Essas condições criam um ambiente ideal para possibilitar cinéticas favoráveis de absorção e dessorção de H_2 , conforme ilustrado na Figura 2.6 [24].

Os parâmetros de controle dos processos da moagem de alta energia são relacionados à sua eficiência, principalmente à quantidade de energia transferida pelo impacto das esferas ao material ao longo do processamento. Entre esses parâmetros se destacam: o tipo de moinho; velocidade (ou frequência) da moagem; quantidade, tamanho e distribuição de tamanho das esferas; volume do recipiente preenchido; relação de massa entre esferas e materiais de partida (poder de moagem); tempo de moagem; temperatura; e atmosfera no interior do recipiente [52].

Diversos estudos na literatura que relatam a síntese dos três principais hidre-

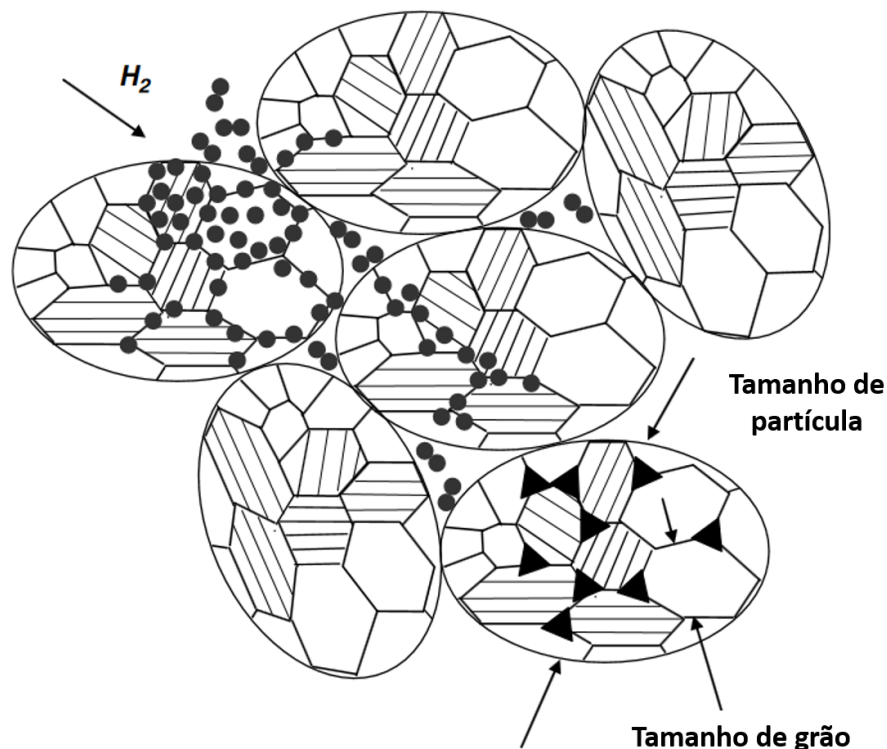


Figura 2.6: Esquemática da adsorção, difusão e absorção de hidrogênio em pós nanoestruturados. Os pontos representam átomos de hidrogênio e os triângulos representam as áreas preferenciais para reação com H. Adaptado de Varin e coautores [24].

tos $Mg_2(MT)H_x$ utilizando a técnica de MR e a Tabela 2.2 resume os principais resultados desses estudos.

Dentre eles, se destaca o trabalho de Zhang et al. [53] que produziram os três hidretos Mg_2FeH_6 , Mg_2NiH_4 e Mg_2CoH_5 utilizando os mesmos parâmetros de processo (descritos na Tabela 2.2) variando apenas o tempo de moagem. Com base neste trabalho, pode-se inferir que existem condições de moagem que resultam na formação praticamente completa de qualquer um desses hidretos, sendo essa a condição associada ao tempo mais longo entre os três hidretos. A Figura 2.7 mostra a absorção de hidrogênio durante a MR, que pode ser usada para calcular o rendimento. Observa-se que a formação do Mg_2FeH_6 requer mais tempo para atingir o patamar final de rendimento. Assim, a condição de moagem que leva à formação do Mg_2FeH_6 também resulta na formação de qualquer um dos três hidretos.

Tabela 2.2: Hidretos complexos $Mg_2(MT)H_x$ sintetizados por moagem reativa (MR). São apresentados o equipamento utilizado, pressão inicial de hidrogênio $p(H_2)$, tempo total de moagem (TTM), velocidade de moagem (vel), razão em massa entre esferas e pó (poder de moagem), diâmetro das esferas (DE), rendimento da reação e produtos secundários formados. Adaptado de Huot et al. [54] e expandido.

Composto	Equipamento	$p(H_2)$ (MPa)	TTM (h)	vel (rpm)	Poder de moagem	DE (mm)	Rendimento (% em peso)	Subprodutos formados	Ref.
Mg_2FeH_6	Spex 8000	0,1	60	–	10:1	10	0	Mg, MgO, Fe	[32]
Mg_2FeH_6	Fritsch P5	1	20	325	4:1	10	0	MgH_2 , Fe	[34]
Mg_2FeH_6	Spex 8000	3	12	–	40:1	–	79	–	[55]
Mg_2FeH_6	Fritsch P6	0,7	80	–	10:1	–	70	MgO	[56]
Mg_2FeH_6	Uni-Ball-Mill II	0,5	60	–	44:1	–	28	MgO, Fe	[57]
Mg_2FeH_6	Attritor Szegvari	1	20	400	20:1	6	63	Fe	[58]
Mg_2FeH_6	Retsch 2000	0,3	8	32 s ⁻¹	16:1	12	90	Fe	[59]
Mg_2FeH_6	Fritsch P4	7,5	12	400	60:1	12	77	MgO, Fe	[53]
Mg_2FeH_6	Fritsch P6	3	12–72	600	40:1	10–15	80	–	[33]
Mg_2CoH_5	Fritsch P6	3	6–24	600	40:1	10–15	80	–	[36]
Mg_2CoH_5	Fritsch P6	0,5	5	400	80:1	–	88	Co	[60]
Mg_2CoH_5	Moinho planetário Kurimoto	0,1	10	700	8:1	4	100	–	[61]
Mg_2CoH_5	Uni-Ball-Mill II	0,5	90	–	44:1	–	50	Co	[62]
Mg_2CoH_5	Fritsch P4	7,5	12	400	60:1	12	81	MgO	[53]
Mg_2NiH_4	Fritsch P5	0,5	22	325	4:1	10	0	Mg, MgH_2 , Ni	[63]
Mg_2NiH_4	Moinho planetário Kurimoto	1	10	885	5:1	7	70	anf- Mg_2Ni	[64]
Mg_2NiH_4	Retsch 2000	0,3	16	32 s ⁻¹	16:1	12	100	–	[59]
Mg_2NiH_4	Fritsch P4	7,5	12	400	60:1	12	79	MgO	[53]
$Mg_2(FeH_{6,0,5}(CoH_5)_{0,5})$	Fritsch P6	5	20	400	40:1	10	95	FeCo	[65]

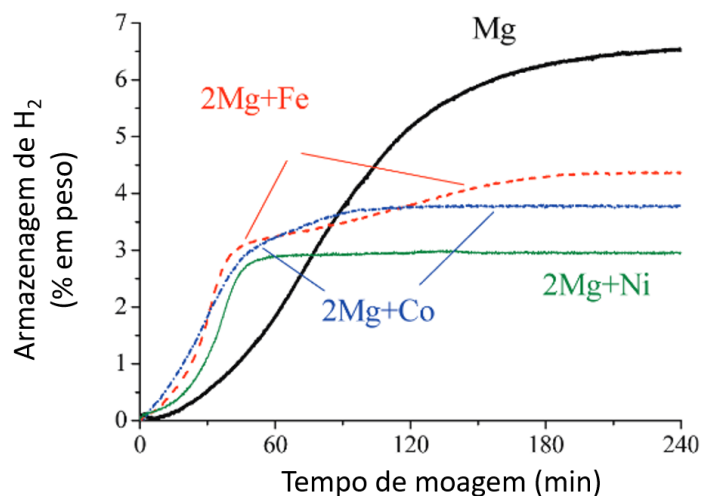


Figura 2.7: Absorção de hidrogênio durante moagem reativa de Mg para os três principais hidretos $Mg_2(MT)H_x$. Adaptado de Zhang et al. [53].

Leiva e colaboradores [33] realizaram um estudo sistemático com o objetivo de alcançar alto rendimento na síntese do hidreto complexo Mg_2FeH_6 . O estudo avaliou também diversos aditivos (Fe , Ni , Mn , Nb , Ti , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , FeF_3 , NiF_2 , NbF_5 , TiF_3 , MgF_2 , grafite) e investigou seus efeitos na síntese e nas faixas de temperatura de decomposição do Mg_2FeH_6 . Além disso, foram utilizados três tipos diferentes de moinhos: shaker (SPEX 8000), planetário (Fritsch P7, 600 rpm) e centrífugo (Fritsch P6, 600 rpm), variando o tempo de moagem de 1 a 72 horas, mantendo-se as demais condições fixas. Constatou-se que havia um limite para o rendimento do hidreto complexo e uma redução no tamanho de cristalito após certo tempo de moagem, e que ambos fatores dependem da taxa de transferência de energia e do tipo de moinho empregado. Também foi observado que o uso de reagentes com maior área superficial melhora a cinética de formação do Mg_2FeH_6 durante a moagem reativa. Grafite e fluoreto de magnésio também foram utilizados como aditivos, atuando como agentes de controle de processo e promovendo a síntese do Mg_2FeH_6 . Dentre os aditivos testados, grafite, manganês, níquel, óxido de ferro e ferro resultaram em menores faixas de temperaturas de dessorção.

2.4 Ligas e hidretos multicomponentes para armazenagem de hidrogênio

Ligas com alta entropia (LAEs), ligas com múltiplos elementos principais (LMEPs), ligas concentradas complexas (LCCs) ou, de forma mais genérica, ligas multicomponentes (LMCs), têm sido estudadas principalmente por suas propriedades mecânicas em aplicações estruturais. No entanto, há um interesse crescente em investigar suas propriedades funcionais nos últimos anos. Essas LMCs têm sido exploradas como barreiras de difusão, catalisadores, materiais para armazenagem de hidrogênio e outras aplicações [12].

No campo do armazenagem de hidrogênio em estado sólido, tem se tornado cada vez mais evidente que a adição de novos elementos pode alterar significativamente as propriedades de um material. A possibilidade do uso de LMC trouxe atenção para o grande número de composições inexploradas localizadas nas regiões centrais dos diagramas de fases multicomponentes. Isso levou a discussões sobre como explorar esse vasto domínio de composições desconhecidas que podem formar estruturas cristalinas simples. O amplo domínio composicional e a formação de estruturas cristalinas simples nas LMCs indicam novas possibilidades para ajustar as propriedades dos materiais voltados ao armazenagem de hidrogênio [12].

As propriedades de armazenagem de hidrogênio dos HMs são altamente dependentes de sua composição, e as ligas multicomponentes oferecem a oportunidade de ajustar essas propriedades explorando seu amplo espaço composicional. As ligas multicomponentes para aplicações em armazenagem de hidrogênio podem ser categorizadas em três grupos principais: ligas multicomponentes com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), ligas leves e ligas intermetálicas multicomponentes [12, 13]. A escolha dos elementos e da estequiometria (projeto de liga) pode ser orientada por fases desejadas, propriedades de armazenagem de hidrogênio ou ambas. As LMCs CCC e intermetálicas são nomeadas de acordo com a estrutura cristalina que formam, ou seja, soluções sólidas CCC e estruturas intermetálicas ordenadas, respectivamente. O terceiro grupo, LMCs leves, não está vinculado a uma estrutura cristalina específica, mas sim à incorporação de elementos leves na estrutura da LMC. As pesquisas com

LMCs leves focam em melhorar a capacidade de armazenamento de hidrogênio por meio da redução do peso molar das ligas. Como as LMCs leves não estão correlacionadas a uma estrutura cristalina específica, elas podem conter LMCs com estruturas CCC, Cúbica de Face Centrada (CFC) e intermetálicas (incluindo fases de Laves) [13, 66].

Entre os métodos desenvolvidos para o design composicional de LMCs, os mais relatados nos estudos para armazenamento de hidrogênio são o método de CALPHAD, métodos baseados em entalpia de formação e de mistura e métodos empíricos [67].

O método CALPHAD é uma abordagem baseada em termodinâmica que utiliza ferramentas computacionais para calcular diagramas de fase. Os diagramas de fase em equilíbrio são derivados por meio de modelos termodinâmicos que avaliam a energia livre de Gibbs-Helmholtz para todas as fases concorrentes esperadas. Esses modelos termodinâmicos são representados em forma polinomial, conhecidas como funções de Redlich-Kister, e seus parâmetros são ajustados com base em dados experimentais e teóricos que compõem os bancos de dados. Sistemas binários e ternários são comumente utilizados na construção desses bancos, com contribuições de sistemas de ordem superior sendo geralmente negligenciáveis. Uma vez que as aproximações da energia livre para cada fase concorrente em um sistema de ligas são identificadas (como função das variáveis de estado relevantes, geralmente concentração e temperatura a pressão constante), a fase de equilíbrio termodinâmico para cada temperatura pode ser calculada por minimização de energia, e o diagrama de fase pode ser construído. A confiabilidade do método CALPHAD é maior quando a interpolação é realizada com composições presentes no banco de dados, indicando que a extrapolação geralmente é necessária em sistemas de ordem superior (quaternários, quinários, etc.), o que pode reduzir a precisão das previsões do CALPHAD [13, 67].

Ponsoni et al. [66] empregaram o método CALPHAD para investigar a estabilidade de fase de ligas no sistema (Ti, Zr ou Nb)(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn)₂, resultando em 440 ligas propensas à solidificação na estrutura intermetálica tipo C14 Laves. Foi demonstrado, com a síntese e caracterização de

algumas das LMCs previstas, que é possível produzir ligas com fase de Laves C14 com uma ampla faixa de propriedades de armazenamento de hidrogênio. Assim, eles mostraram que essa estratégia permite projetar diversas ligas com propriedades adequadas para diferentes aplicações de armazenamento de hidrogênio. Floriano et al. [68] também utilizaram o método CALPHAD para projetar estruturas de Laves C14 no sistema Ti-Zr-Nb-Fe-Ni, investigando tanto a liga equiatômica quanto a composição $Ti_{20}Zr_{20}Nb_5Fe_{40}$. O método CALPHAD previu que $Ti_{20}Zr_{20}Nb_5Fe_{40}$ possui uma fase C14 mais estável, o que foi experimentalmente confirmado devido à sua melhor reversibilidade no ciclo de hidrogênio, apesar de apresentar uma capacidade de armazenamento de hidrogênio levemente inferior à liga equiatômica (1,38 % e 1,64 % em peso, respectivamente).

Strozi et al. [69, 70] empregaram o método CALPHAD para investigar a estabilidade de fase de ligas CCC com ampla faixa composicional no sistema TiVNbMT (MT = Cr, Mn, Fe, Co e Ni). Eles descobriram que ligas com teor de Cr entre 5 e 40 % em peso apresentam alta tendência à estabilização da fase CCC. Os autores então sintetizaram LMCs com composições $(TiVNb)_{x-1}Cr_x$ ($x = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$ and 40) por fusão por arco e descobriram que as composições $(TiVNb)_{70}Cr_{30}$ e $(TiVNb)_{65}Cr_{35}$ apresentam as melhores propriedades de armazenamento de hidrogênio a temperatura ambiente. Assim, esses resultados mostraram que essas ligas têm potencial para aplicações em armazenamento de hidrogênio.

Contudo, métodos empíricos de design composicional ainda têm grande importância neste campo de estudo, principalmente para os casos em que a base de dados para as utilização dos métodos CALPHAD são escassas ou não confiáveis. Por exemplo, Chanchetti et al. [71] utilizaram a estratégia de adicionar 5 at.% de elementos com baixa afinidade com o hidrogênio (Fe, Co e Ni) na liga quaternária $Ti_{0.325}V_{0.275}Nb_{0.275}Zr_{0.125}$, com o intuito de reduzir a temperatura de dessorção desta LMC. Eles observaram que as ligas obtidas apresentam microestruturas dendríticas compostas majoritariamente por fases CCC com pequenas quantidades de fases C14. Cada liga absorveu aproximadamente 1,9 H/M a temperatura ambiente com cinética rápida formando hidretos CFC + C14.

2.4.1 Magnésio em ligas e hidretos multicomponentes

O magnésio (*Mg*) é um elemento leve que pode reduzir a densidade das LMCs, aumentando sua capacidade gravimétrica de armazenamento de hidrogênio. No entanto, a pesquisa sobre LMCs contendo *Mg* para armazenamento de hidrogênio ainda está em estágios iniciais, com apenas alguns estudos baseados em métodos empíricos de design composicional [72–75]. Por exemplo, a liga $MgZrTiFe_{0.5}Co_{0.5}Ni_{0.5}$ foi produzida por MAE e formou uma estrutura monofásica CCC. Essa liga absorveu 1,2 % de hidrogênio em peso ($H/M \approx 0,7$) [74]. Em outro trabalho [72], a liga $MgTiNbCr_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{0.5}$ e sua derivada quaternária $Mg_{0.68}TiNbNi_{0.55}$ foram sintetizadas por MAE. Em ambas as amostras, foi formada uma mistura de fases, e a absorção de hidrogênio não ultrapassou $H/M \approx 1$.

Ainda não existem descrições termodinâmicas para LMCs contendo *Mg* para uso de métodos CALPHAD, assim sendo eles não são viáveis para prever LMCs contendo esse elemento. Como alternativa, Strozi et al. [75] propuseram uma nova abordagem para o design de LMCs CCC com *Mg*. Eles consideraram quatro parâmetros: o parâmetro adimensional ϕ^1 , proposto por Y. Ye et al. [76], foi utilizado para selecionar composições com alta tendência à formação de solução sólida monofásica; o cálculo da concentração de elétrons de valência (VEC) foi utilizado para indicar a tendência à formação de solução sólida CCC; e a afinidade das ligas com o hidrogênio foi avaliada por meio dos valores da entalpia média de solução do hidrogênio em diluição infinita ($\overline{\Delta H_\infty}$) e da entalpia média padrão de formação dos hidretos concentrados ($\overline{\Delta H_\infty^o}$). Este método foi aplicado com sucesso ao sistema Mg-Al-Ti-Mn-Nb, e a liga $Mg_{12}Al_{11}Ti_{33}Mn_{11}Nb_{33}$ foi selecionada entre 1326 composições calculadas. A Figura 2.8 mostra a faixa de composições em que estes parâmetros foram calculados.

¹O parâmetro ϕ funciona como um "indicador de entropia" usado para prever se uma liga formará uma solução sólida monofásica (geralmente o desejado em LMCs pois indica a obtenção de fase multicomponente) ou uma estrutura multifásica. É definido pela equação $\phi = \frac{S_c - S_H}{|S_E|}$ em que S_c é a entropia configuracional de mistura, S_H é a entropia complementar e $|S_E|$ é a magnitude do excedente da entropia de mistura.

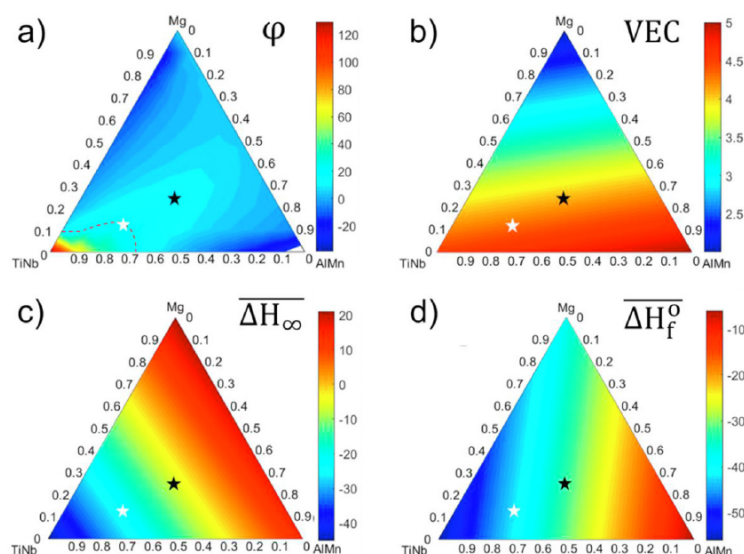


Figura 2.8: Parâmetros calculados para o sistema $(\text{TiNb})_x(\text{AlMn})_y\text{Mg}_{1-x-y}$. (a) ϕ . A linha tracejada indica as composições com $\phi = 20$, (b) VEC, (c) $\overline{\Delta H_\infty}$ (kJ/mol H) e $\overline{\Delta H_f^\circ}$ (kJ/mol H). A estrela preta corresponde à liga equiatômica; a estrela branca indica a liga selecionada $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{11}\text{Ti}_{33}\text{Mn}_{11}\text{Nb}_{33}$. Adaptado de Strozi et al.[75].

Essa liga foi produzida por MAE e sua caracterização estrutural revelou que uma liga multicomponente homogênea CCC foi produzida com sucesso, formando um hidreto com capacidade de absorção de 1,75 % em peso.

2.5 Síntese de hidretos $\text{Mg}_2(\text{MT})\text{H}_x$ multicomponentes

Existem estudos sobre hidretos complexos com Mg obtidos por substituições de elementos que não podem ser classificados como multicomponentes. Com base nesses estudos, identificamos elementos com potencial para formar complexos aniônicos estáveis em hidretos multicomponentes do tipo $\text{Mg}_2(\text{MT})\text{H}_x$, adotando uma abordagem orientada pela similaridade química. A partir dessa análise, projetamos composições candidatas à formação de novos hidretos $\text{Mg}_2(\text{MT})\text{H}_x$. A seguir, destacamos os principais trabalhos que fundamentaram e motivaram nossa investigação aprofundada sobre o tema.

Yang et al. [77] sintetizaram ligas ternárias $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}$ (em que $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ou Zn) por moagem de alta energia. A análise por DRX indicou que todas as ligas possuíam estrutura monofásica hexagonal, e seus hidretos apresentavam fases monoclínicas similares a do Mg_2NiH_4 -BT. Todas as ligas exibiram capacidade de armazenamento de hidrogênio de aproximada-

mente 3,3 % em peso e boa estabilidade cíclica a 250 °C. O estudo revelou que a substituição do Ni por Cr, Mn ou Co reduziu a pressão do de equilíbrio na dessorção. Por outro lado, Ti e Cu apresentaram efeito oposto (aumento da pressão de equilíbrio), enquanto Fe e Zn tiveram pouco impacto nas propriedades avaliadas.

Rzeszotarska e colaboradores [14, 15] utilizaram o aço inoxidável austenítico 316L, para substituir o Fe no hidreto Mg_2FeH_6 , na obtenção de um hidreto $Mg_2(Fe,Cr,Ni)H_x$ via MR. Como esse aço é rico em Cr e Ni (aproximadamente 18 at.% e 12 at.%, respectivamente) e possui pequenas quantidades de Mo, Mn e Si (2,5 at.%, 2 at.% e 1 at.%) [78], o hidreto resultante é praticamente multi-componente, ainda que a intenção dos autores não fosse essa. A análise por DRX revelou que esse hidreto apresenta estrutura tipo anti-fluorita semelhante à do Mg_2FeH_6 , com parâmetros de rede ligeiramente expandidos (de 6,444 Å para 6,476 Å). Os pesquisadores observaram que o hidreto obtido, quando comparado ao Mg_2FeH_6 preparado pelo mesmo método, apresentou capacidade de armazenamento de hidrogênio semelhante e foi capaz de absorver hidrogênio a temperaturas mais baixas, incluindo condições ambientes (como mostra a Figura 2.9).

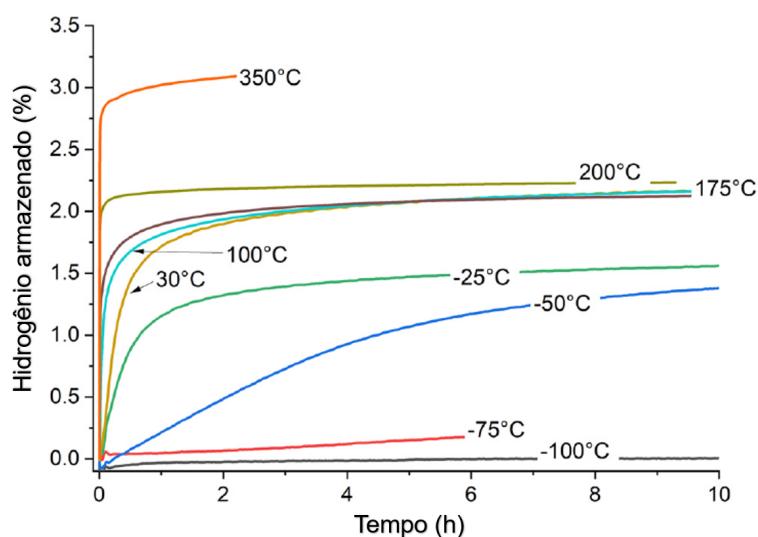


Figura 2.9: Curvas de absorção de hidrogênio do hidreto $Mg_2(Fe, Cr, Ni)H_x$. Adaptado de [15].

Chen et al. [16] sintetizaram um hidreto $Mg_2(Fe_{0,71}Ni_{0,29})H_x$ por moagem me-

cânica (MM), seguido de hidrogenação em altas temperaturas. Eles utilizaram um compósito nanoestruturado de Fe-Ni com 28,6 at.% de Ni e Mg puro como precursores. As análises de DRX revelaram que esse hidreto também apresentava uma estrutura semelhante à estrutura cristalina do Mg_2FeH_6 . Esse hidreto apresentou entalpia de formação de $\Delta H_{\text{Mg}_2(\text{Ni,Fe})\text{H}_x} = -68,8$ kJ/mol, capacidade de absorção de 4 % em peso a 350 °C e melhor cinética de dessorção em comparação ao Mg_2FeH_6 .

Deledda e Hauback [65] produziram o hidreto $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0,5}(\text{CoH}_5)_{0,5}$ via MR. A análise por DRX revelou que o hidreto apresentava a mesma estrutura cristalina do Mg_2FeH_6 , mas com a presença de uma pequena quantidade de solução sólida FeCo identificada no padrão de DRX (Figura 2.10). Os produtos de dessorção incluíam Mg e uma solução sólida FeCo. O pó obtido por moagem apresentou teor de hidrogênio de 4,8 % em peso, e o hidrogênio foi dessorvido por meio de uma reação em uma única etapa entre 225 e 325 °C.

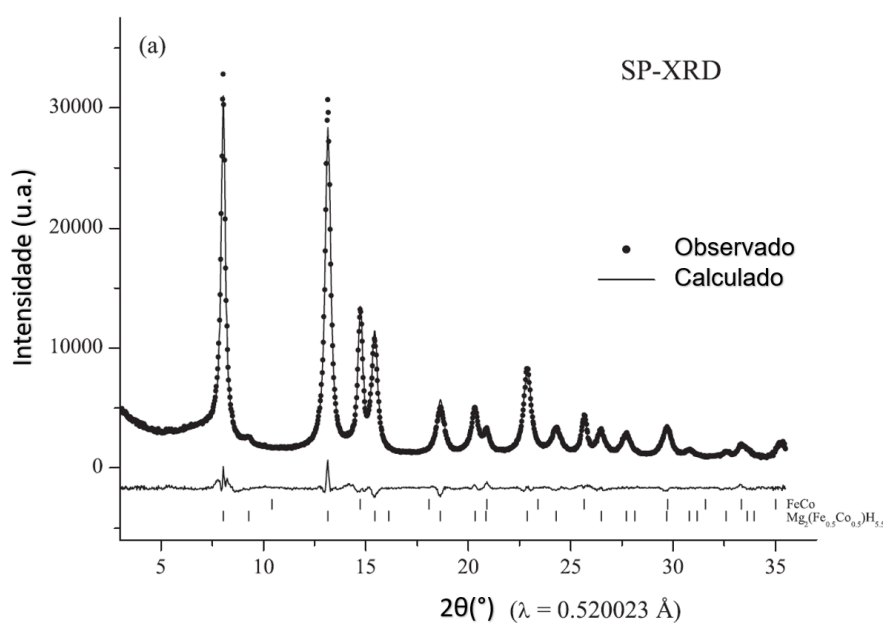


Figura 2.10: Análise de DRX do composto $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0,5}(\text{CoH}_5)_{0,5}$ obtido por moagem reativa de alta energia. Os círculos sólidos representam os padrões observados e as linhas sólidas correspondem ao perfil calculado pelo refinamento de Rietveld. Adaptado de Deledda et al. [65].

Barale et al. [79] expandiram o estudo de Deledda e Hauback, variando a proporção de $[\text{FeH}_6]^{-4}$ e $[\text{CoH}_5]^{-4}$ nos hidretos complexos. Eles sintetizaram deu-

teretos $Mg_2Fe_xCo_{1-x}D_y$ ($x = 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$ e $0,9$) por MR. Foi observado que esses deuteretos apresentaram estrutura cristalina do Mg_2FeH_6 para $x \geq 0,5$ e estrutura cristalina do Mg_2CoH_5 para $x < 0,3$. Para $x = 0,3$, foi identificada uma região de duas fases. A Figura 2.11 mostra a estrutura cristalina do hidreto $Mg_2(FeH_6)_{0,5}(CoH_5)_{0,5}$, obtida em um estudo de Teoria do funcional de densidade (DFT) conduzido por Parker e Deledda [80].

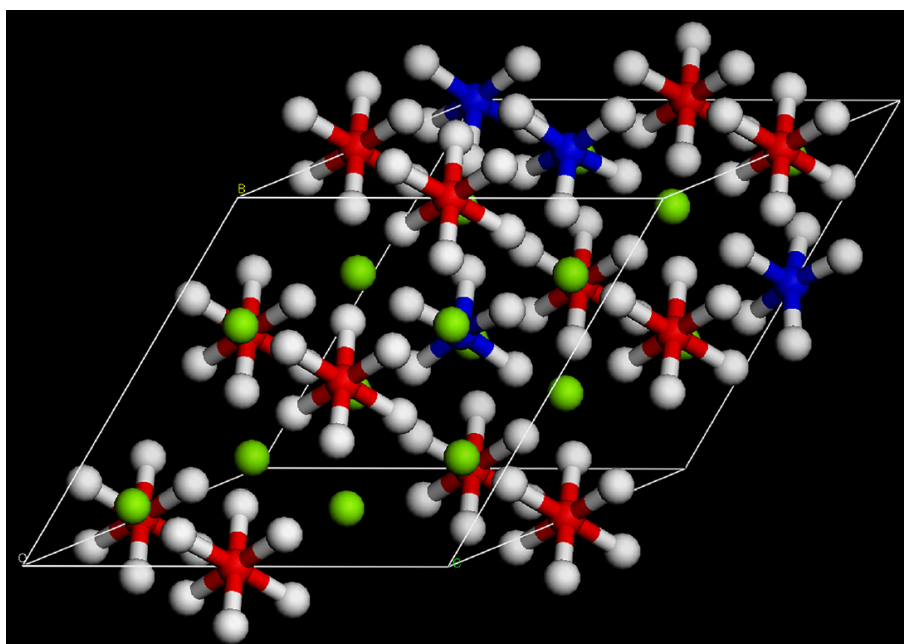


Figura 2.11: Representação da estrutura cristalina do hidreto $Mg_2[FeH_6]_{0,5}[CoH_5]_{0,5}$ em uma célula derivada da supercélula $2 \times 2 \times 2$ da estrutura primitiva do Mg_2FeH_6 . Legenda: verde = Mg, azul = Co, vermelho = Fe, branco = H. Adaptado de Parker et al. [80].

Por fim, dois outros grupos de pesquisa publicaram estudos explorando a síntese e caracterização de hidretos do tipo $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes, utilizando misturas equimolares contendo três ou mais metais de transição na posição MT.

Pericoli et al. [81] sintetizaram misturas moídas contendo hidretos $Mg_2(MT)H_x$ por MR utilizando composições com três (Fe, Ni e Co), quatro (Mn, Fe, Co e Ni) e cinco (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) elementos, e investigaram suas estruturas cristalinas.

Os autores reportaram que o processo de obtenção não resultou em hidretos multicomponentes monofásicos (conforme observado nas análises de DRX da Figura 2.12a), devido à segregação de elementos, o que indica que parte dos

elementos adicionados não comporam de fato o hidreto multicomponente. Apesar disso, o hidreto de estequiometria $Mg_2(MT)H_x$ ($MT = Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}$) apresentou capacidade de absorção inicial de aproximadamente 3,9% em peso, verificada por dessorção com temperatura programada (Figura 2.12b).

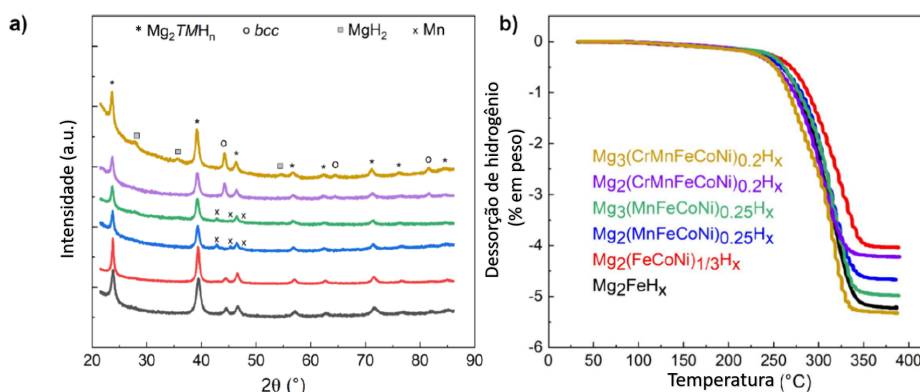


Figura 2.12: (a) Análise de DRX de hidretos $Mg_2(MT)H_x$ obtidas por RM. (b) Liberação de H_2 durante a dessorção com temperatura programada destes hidretos, reportada em % em peso. Adaptado de [81].

Contudo, ao investigar a estabilidade cíclica, notou-se uma redução na capacidade de absorção; o valor de $C_{H_{max}}$ estabilizado ciclicamente ficou abaixo de 3% em peso (Figura 2.13a). Notavelmente, mesmo com a perda de capacidade, os autores reportaram que uma proporção de 45% da fase do tipo Mg_2FeH_6 manteve-se estável ciclicamente para esta composição ternária.

O estudo também identificou que houve incorporação parcial de Cr e Mn juntamente com Fe, Ni e Co, especialmente na composição com cinco elementos, cuja estrutura cristalina teórica é representada na Figura 2.14.

Ruiz-Santacruz et al. [82] investigaram a síntese de hidretos contendo três e quatro metais de transição – nomeados $Mg_2(Co_{1/3}Fe_{1/3}Ni_{1/3})$, $Mg_2(Cu_{1/3}Fe_{1/3}Ni_{1/3})$, $Mg_2(Co_{1/3}Cu_{1/3}Fe_{1/3})$, $Mg_2(Co_{1/3}Cu_{1/3}Ni_{1/3})$ e $Mg_2(Co_{1/4}Cu_{1/4}Fe_{1/4}Ni_{1/4})$ – e caracterizaram suas propriedades de armazenamento de hidrogênio, estrutura cristalina e morfologia.

Os resultados de análises de DRX (mostrados na Figura 2.15) para as composições estudadas revelaram que não foram formados hidretos monofásicos na síntese dos hidretos, tendo sido formadas fases secundárias como MgH_2 ,

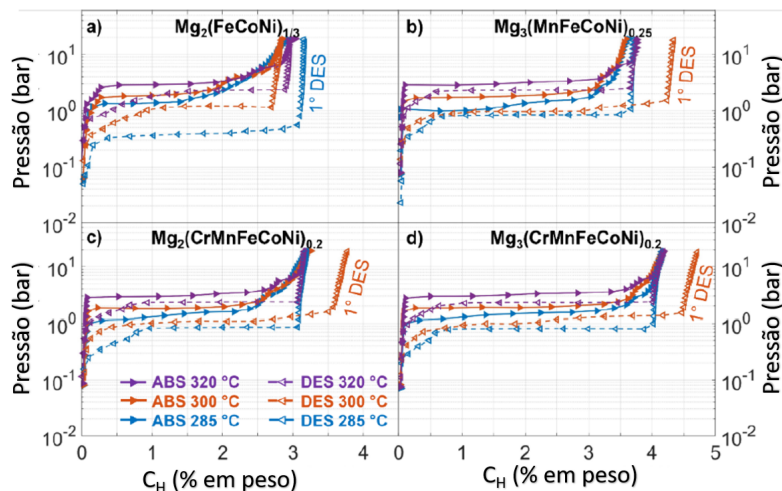


Figura 2.13: Curvas PCT medidas para hidretos de composições $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (a), $Mg_3(Mn_{1/4}Fe_{1/4}Co_{1/4}Ni_{1/4})H_x$ (b), $Mg_2(Cr_{1/5}Mn_{1/5}Fe_{1/5}Co_{1/5}Ni_{1/5})H_x$ (c) e $Mg_3(Cr_{1/5}Mn_{1/5}Fe_{1/5}Co_{1/5}Ni_{1/5})H_x$ (d). Adaptado de Pericoli et al. [81].

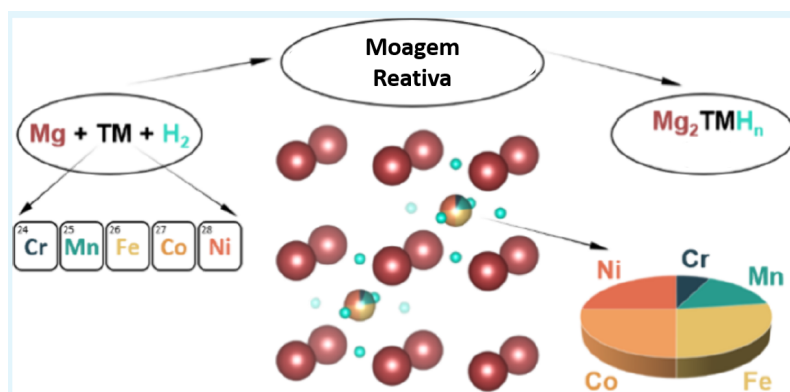


Figura 2.14: Representação da estrutura cristalina de um hidreto $Mg_2(Cr, Mn, Fe, Co, Ni)H_x$. Adaptado de Pericoli et al. [81].

$MgCu_2$ e CCC. Sendo assim, os autores não obtiveram hidretos multicomponentes verdadeiros e sim misturas moídas (ou compósitos) contendo hidretos e fases metálicas.

Os resultados das cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio das misturas estudadas por Ruiz-Santacruz et al. são mostrados na Figura 2.16. Nota-se que as capacidade de absorção de hidrogênio obtidas ficaram abaixo do potencial para hidretos $Mg_2(TM)H_x$ em que é esperado $C_{H_{max}} \geq 3,6\%$ em peso se $x \geq 4$. A formação de segundas fases não armazenadoras é uma possível explicação para isto.

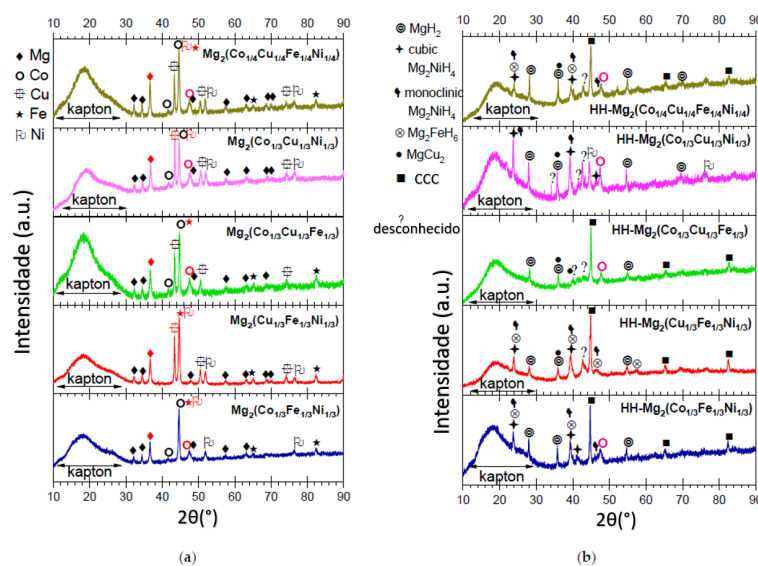


Figura 2.15: Análise de DRX de HMs armazenadores de composição $Mg_2(MT)$ como obtidos (a) e após absorção de hidrogênio (b). Adaptado de Ruiz-Santacruz et al. [82].

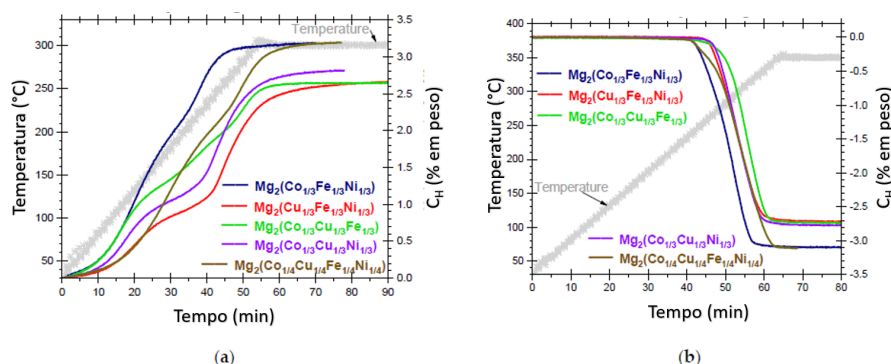


Figura 2.16: Curvas de absorção (a) e dessorção (b) de hidrogênio para hidretos $Mg_2(MT)H_x$. Adaptado de Rui-Santacruz e coautores [82].

Em adição, as análises microestruturais de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) reportadas (mostradas na Figura 2.17) corroboraram os achados do DRX. Para a mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ após absorção de hidrogênio, por exemplo, é visível a distribuição heterogênea dos elementos Mg, Fe e Co, confirmando a segregação de fases.

Os autores concluíram que o hidreto mais promissor foi o $Mg_2(Co_{1/3}Fe_{1/3}Ni_{1/3})H_x$ – que, coincidentemente, também foi sintetizado na presente tese – pois apresentou a menor temperatura de início da dessorção (243 °C).

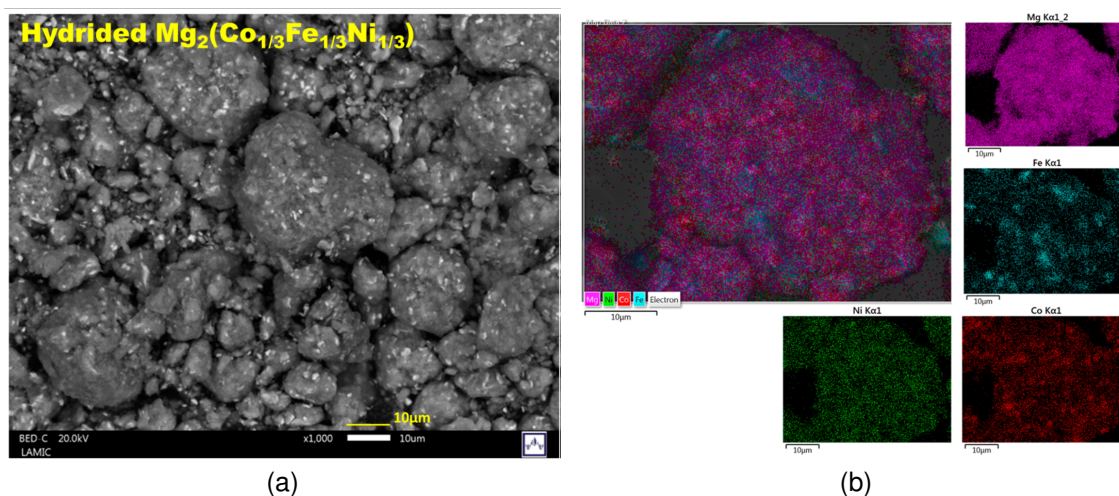


Figura 2.17: Imagens de MEV sem (a) e com mapeamento químico por EDS (b) de misturas moídas com composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ após absorção de hidrogênio. Adaptado de Santa-Cruz et al. [82].

Contudo, o campo de estudo de hidretos complexos multicomponentes $Mg_2(MT)H_x$ possui grandes lacunas de conhecimento, por exemplo, composições que possibilitem a síntese de hidretos multicomponentes, condições de processamento para tal, avaliação das propriedades de armazenamento de hidrogênio, como curvas PCI, cinéticas e ciclabilidade, e investigação das mudanças de fases que ocorrem durante as reações de absorção e dessorção de hidrogênio (condições de operação) destes hidretos. A presente tese busca contribuir para o preenchimento destas lacunas.

2.5.1 A Regra dos 18 Elétrons

A regra dos **18 elétrons** e a "contagem de elétrons" são ferramentas essenciais na química inorgânica para prever a estabilidade e as potenciais fórmulas de compostos metálicos. Irving Langmuir, da General Electric Company, desenvolveu um modelo de valência em 1921 para estender o modelo de átomo estático de Lewis além da regra do octeto. A equação de Langmuir relacionava a covalência de um dado átomo em um composto com a diferença entre o número de elétrons de valência no átomo neutro isolado e o número de elétrons de valência após a formação do composto. Para elementos do **bloco d**, a regra dos 18

elétrons é dada pela relação:

$$e + v_c = s = 18 \quad (2.4)$$

em que $s = 18$ é a soma dos elétrons de valência do metal, v_c é o número de elétrons compartilhados de um dado átomo em um composto e e é o número de elétrons de valência no átomo neutro isolado [19].

Outro modelo de contagem de elétrons, conhecido como a regra do **Número Atômico Efetivo (NAE)**, foi introduzido por Nevil Sidgwick, da Oxford University, em 1927. A regra do NAE focava não apenas no número de elétrons da camada de valência, mas na contagem total de elétrons do átomo central do composto. Para metais de transição (como Fe, Ni, Co, V, etc.), dizia-se que a regra do NAE era obedecida quando os compostos do bloco d obtinham valores de NAE iguais às configurações eletrônicas totais dos gases nobres Kr, Xe e Rn (ou seja, 36, 54 ou 86). Alcançar uma configuração de valência de 18 elétrons para metais de transição era, portanto, equivalente a alcançar a contagem total de elétrons ou o NAE do gás nobre mais próximo [19].

Os modelos de Langmuir e Sidgwick compartilham aspectos comuns, particularmente no que diz respeito ao bloco d . A combinação desses aspectos leva a uma afirmação geral de que um complexo metálico atinge uma configuração estável e de camada externa fechada de $ns^2(n-1)d^{10}np^6$ quando os orbitais de valência contêm **18 elétrons**. Essa relação fundamental é comumente conhecida como a "**regra dos 18 elétrons**", e serve como um princípio orientador na química inorgânica [19].

É importante notar, no entanto, que a regra dos 18 elétrons é uma **regra empírica** e apresenta algumas **exceções**. Uma exceção bem conhecida é o **manganês (Mn)**, que raramente segue essa regra (normalmente $s = 16$ ou 14 para o Mn) [83]. Embora existam métodos para prever a tendência de um metal de transição seguir a regra dos 18 elétrons, não vamos nos aprofundar neles aqui. Para os nossos propósitos, vamos assumir que os metais de transição utilizados em hidretos complexos geralmente seguem a regra dos 18 elétrons, com exceção do Mn, pois isso é tipicamente observado na prática.

2.5.2 A Aplicação em Hidretos Complexos à Base de Mg

Como abordado na Seção 2.2, os hidretos complexos à base de Mg consistem em um **complexo aniônico** $[\text{MTH}_x]^{-4}$ com ligações **covalentes** internamente e ligações **iônicas** externamente com cátions Mg^{+2} . A geometria do complexo aniônico muda com o valor de x : para $x = 4$, o complexo aniônico tem uma geometria **tetraédrica** (Figura 2.5) [9]; para $x = 5$, ele tem uma geometria **piramidal** (Figura 2.4) [10]; e para $x = 6$, ele tem uma geometria **octaédrica** (Figura 1.2) [11]. Esses valores de x podem ser previstos com precisão aplicando a regra dos 18 elétrons ao complexo aniônico correspondente [84, 85], conforme explicado abaixo.

A Tabela 2.3 exibe o número calculado de elétrons compartilhados v_c para Ni, Co e Fe em compostos antecipados pela regra dos 18 elétrons. Em hidretos complexos à base de Mg, as fases formadas possuem complexos aniônicos $[\text{MTH}_x]^{-4}$. Assim, a carga -4 representa **4 elétrons recebidos**, e x pode ser determinado pela equação $x = v_c - 4$. A Tabela 2.4 fornece os valores previstos de x usando essa regra e a estequiometria do ânion complexo para os metais de transição Ni, Co e Fe.

Tabela 2.3: Cálculo do número de elétrons compartilhados v_c para os metais de transição geralmente usados em hidretos complexos à base de Mg.

<i>MT</i>	Configuração Eletrônica	$e (ns^2[n-1]d^{10}np^6)$	$v_c = 18 - e$
<i>Ni</i>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$	$2 + 8 + 0 = 10$	8
<i>Co</i>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$	$2 + 7 + 0 = 9$	9
<i>Fe</i>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	$2 + 6 + 0 = 8$	10

Tabela 2.4: Estequiometria dos complexos aniônicos de Ni, Co e Fe prevista pela regra dos 18 elétrons.

<i>MT</i>	$x (v_c - 4)$	$[\text{TmH}_x]^{-4}$
<i>Ni</i>	4	$[\text{NiH}_4]^{-4}$
<i>Co</i>	5	$[\text{CoH}_5]^{-4}$
<i>Fe</i>	6	$[\text{FeH}_6]^{-4}$

É essencial reconhecer a existência de outras fases estáveis para hidretos

complexos à base de Mg, como Mg_3MnH_7 [86], embora sejam raramente obtidas. Embora nosso foco principal seja na síntese de hidretos complexos com uma fase antifluorita, podemos explorar a estabilidade e a estequiometria de outros complexos aniônicos com uma carga de -4 usando vários metais de transição.

Aplicando a regra dos 18 elétrons, a Tabela 2.5 prevê a estequiometria de complexos aniônicos teóricos usando os metais de transição $Tm = Mn, Cr, V$ e Ti . A julgar pelo número de hidrogênios ligados ao complexo, podemos inferir que esses complexos seriam consideravelmente **maiores** do que os ânions de Fe, Ni e Co [19]. É plausível que essa discrepância de tamanho seja um fator contribuinte para a ausência de hidretos Mg_2MTH_x para esses metais de transição.

Tabela 2.5: Estequiometria dos complexos aniônicos teóricos de Mn, Cr, V e Ti prevista pela regra dos 18 elétrons.

MT	Configuração Eletrônica	e	$v_c = 18 - e$	x	$[TmH_x]^{-4}$
Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	7	11	7	$[MnH_7]^{-4}$
Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	6	12	8	$[CrH_8]^{-4}$
V	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$	5	13	9	$[VH_9]^{-4}$
Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	4	14	10	$[TiH_{10}]^{-4}$

No entanto, apesar da instabilidade do hidreto Mg_2MTH_x para esses MT , foi almejado a síntese de hidretos complexos multicomponente à base de Mg usando esses elementos juntamente com Fe, Ni e Co , pois essa abordagem pode contribuir para a estabilização da estrutura do complexo aniônico no novo material, alinhando-se aos princípios observados em outros LMCs armazenadores de hidrogênio.

3 CAPÍTULO 3 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRETOS MULTICOMPONENTES $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ COM DIFERENTES METAIS DE TRANSIÇÃO

3.1 Justificativa

Foi decido explorar algumas composições inéditas¹ visando a obtenção de hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes com estrutura cristalina do tipo Mg_2FeH_6 utilizando o método empírico. Para isto, foi fixada uma composição inicial $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ alternando o metal de transição M entre Co , V , Cr , Ti e Mn , que foram selecionados com base na regra dos 18 elétrons e nos estudos apresentados na Seção 2.5 "Síntese de hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes". Em especial, o estudo de Chen et al. [16] mostrou que um hidreto de composição $Mg_2(Fe_{0,71}Ni_{0,29})H_x$ é estável e possui a mesma estrutura cristalina do Mg_2FeH_6 . Assim foram selecionadas composições $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ com teor de Ni próximo ao utilizado por Chen e colaboradores substituindo parcialmente o Fe por outros metais de transição M para as tentativas de síntese desses novos hidretos multicomponentes. Os metais M foram escolhidos com base na semelhança química com Fe e Ni , pela regra dos 18 elétrons e/ou na sua bem sucedida utilização em substituição parcial desses elementos em hidretos $Mg_2(MT)H_x$.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Materiais

Foram utilizados metais comercialmente puros (fabricante e grau de pureza descritos na Tabela 3.1) para síntese das misturas moídas de composição nominal $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$. Estes metais são armazenados e manipulados em glovebox com atmosfera de argônio e teores controlados de H_2O e O_2 (< 1 ppm).

¹Todas as composições são inéditas com exceção da $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ porque, tanto os autores Ruiz-Santacruz et al. [82] quanto Pericoli et al. [81], utilizaram esta composição em seus estudos recentes.

Tabela 3.1: Fabricante e grau de pureza dos metais utilizados.

Metal	Pureza (at.%)	Fabricante
Mg	99.8	Alfa Aesar
Fe	99	Alfa Aesar
Co	99.5	Alfa Aesar
Ni	99.7	Aldrich
Mn	99	Aldrich
Cr	99	Aldrich
V	99.5	Alfa Aesar
Ti	99.5	Alfa Aesar

3.2.2 Síntese por MR

O processo de moagem reativa de alta energia foi conduzido com o objetivo de obter todas as misturas moídas² utilizadas neste Capítulo (composição nominal): $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$, $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$, $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Cr_{1/3})H_x$, $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Ti_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3})H_x$. Para isso, empregou-se um moinho planetário Fritch Mono Mill PULVERISETTE 6. As moagens foram realizadas em cubas de aço inoxidável, com volume interno de 160 cm³, utilizando-se vinte e cinco esferas de aço cromo (sendo quinze esferas com diâmetro de 8 mm e dez esferas com diâmetro de 10 mm). As condições experimentais foram selecionadas com base em estudos prévios (presentes na Tabela 2.1) e na experiência prévia de nosso grupo na obtenção de Mg_2NiH_4 [18] e Mg_2FeH_6 [33, 55] por meio de MR. A razão entre a massa total de esferas e a massa de pó (poder de moagem) foi de 40:1, a velocidade de rotação adotada foi de 600 rpm, a pressão de H_2 utilizada foi de 28 bar e o tempo total de moagem foi de 24 horas, com interrupções programadas de 15 minutos a cada hora para evitar o superaquecimento do sistema.

3.2.3 Análises por DRX

As análises por difração de raios-X (DRX) foram realizadas utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance ECO, com radiação $Cu - K\alpha$. A caracterização das misturas moídas, que incluiu a identificação da estrutura cristalina, parâmetros de rede e frações das principais fases presentes nos difratogramas, foi rea-

²o resultado final pode ser um hidreto multicomponente (se os *MTs* se incorporam na fase do tipo Mg_2FeH_6) ou compósito, ambos chamados de misturas moídas neste trabalho.

lizada por meio de refinamentos de Rietveld [87] no software General Structure Analysis System 2 (GSAS-II) – sigla em inglês para "sistema geral de análise de estrutura", em tradução livre [88].

3.2.4 Análises térmicas

As análises simultâneas de DSC com Análise termogravimétrica (TGA) e Espectrometria de massa quadrupolo (QMS) das misturas moídas foram realizadas utilizando um calorímetro Jupiter STA-449, acoplado ao espectrômetro QMS-403C Aeolos (Netzsch GmbH). Para a execução das análises, as amostras foram aquecidas a uma taxa constante de 10 K/min, sob fluxo de Ar , desde a temperatura ambiente até 500 °C.

A análise por DSC possibilitou a caracterização das transformações de fase e a determinação das temperaturas de início (*onset*) e de pico de dessorção de H_2 , enquanto a análise por TGA permitiu a observação da perda de massa de cada mistura durante o ensaio. Ao monitorar os gases liberados pelas misturas durante o aquecimento (principalmente H_2) por meio da análise de QMS, foi possível combinar as análises de TGA e QMS para acompanhar de forma eficaz a faixa de temperatura de dessorção das misturas moídas.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Análises por DRX

Todos os difratogramas de raios-X das misturas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ tiveram sua curva base subtraída, foram normalizados e colocados juntos na Figura 3.1. Podemos observar que foi formada uma fase do tipo Mg_2FeH_6 em todas as misturas, mas em alguns deles foram identificadas fases secundárias. Detalhes sobre os parâmetros de rede e as frações em massa da fase do tipo Mg_2FeH_6 para cada composição podem ser encontrados na Tabela 3.2.

Na análise de Rietveld das misturas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (análise de DRX mostrada na Figura 3.2, item a), foi identificada uma fase Co-CCC com fração em massa de 3% e parâmetro de rede de 2,87172 Å. Essa fase CCC pode ser Fe ou uma solução sólida $Fe-Co$ rica em Fe (o parâmetro de rede padrão da fase Fe

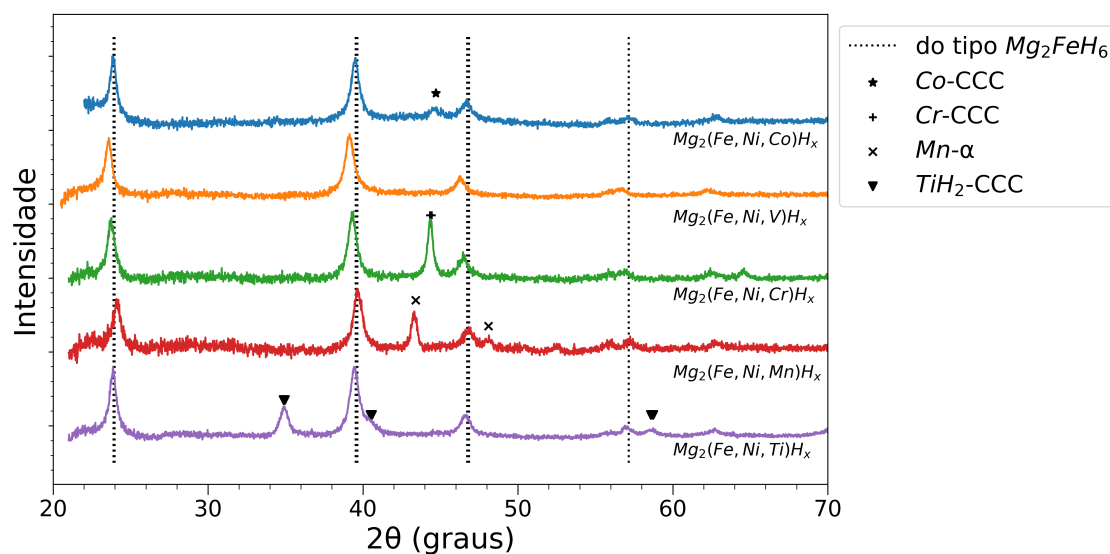


Figura 3.1: Análise de DRX de todas as misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ obtidos por MR.

Tabela 3.2: Parâmetro de rede e fração em massa da fase do tipo Mg_2FeH_6 das misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$.

Composição	Parâmetro de rede da fase Mg_2FeH_6	Fração em massa da fase Mg_2FeH_6
Mg_2FeH_6 (ref.)	6,442	—
$Mg_2(Fe,Ni,Co)H_x$	6,456	0,97
$Mg_2(Fe,Ni,V)H_x$	6,510	1
$Mg_2(Fe,Ni,Cr)H_x$	6,482	0,83
$Mg_2(Fe,Ni,Mn)H_x$	6,434	0,82
$Mg_2(Fe,Ni,Ti)H_x$	6,459	0,82

CCC é 2,84992 Å). Como apenas uma fração mínima dessa fase CCC foi identificada, ainda estamos considerando esta composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ como formadora de hidreto multicomponente.

Na análise de Rietveld da mistura de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ (Figura 3.2, item b), foi identificada apenas a fase do tipo Mg_2FeH_6 , portanto esta composição também formou hidreto multicomponente.

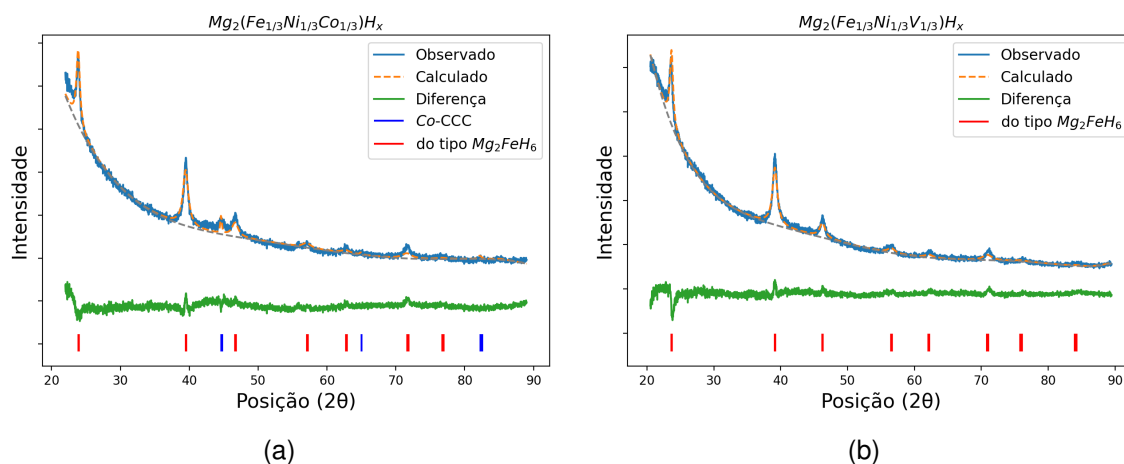


Figura 3.2: Análise de DRX das misturas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (a) e $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ (b).

Nas análises de DRX das outras três composições ($Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$, com $T = Cr, Mn$ e Ti), foram identificadas uma fase do tipo Mg_2FeH_6 com cerca de 82 ou 83% em massa, além de uma segunda fase (Figura 3.3). Para as misturas moídas de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Cr_{1/3})H_x$ $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3})H_x$, essas segundas fases corresponde aos próprios elementos Cr e Mn segregados na forma de Cr-CCC e Mn- α , enquanto para composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Ti_{1/3})H_x$ essa fase secundária corresponde ao hidreto TiH_2 (no gráfico de DSC mostrado na Figura 3.5, é possível ver seu pico associado no ombro em 440 °C). Estas segundas fases correspondem a praticamente toda (> 95 %) a fração dos respectivos elementos em composição, o que nos leva a concluir que os elementos Cr, Ti e Mn não foram incorporados à estrutura do tipo Mg_2FeH_6 nessas misturas utilizando essas condições de síntese e elas representam misturas moídas (ou compósitos).

A Tabela 3.3 resume os principais resultados da análise de DRX por Rietveld deste capítulo. Observou-se um aumento notável no parâmetro de rede para a mistura moída contendo vanádio ($Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$, $a = 6,501 \text{ \AA}$) em comparação com o valor típico do Mg_2FeH_6 ($a = 6,442 \text{ \AA}$). Por outro lado, a mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ apresentou um parâmetro de rede ($a = 6,456 \text{ \AA}$) praticamente idêntico ao do Mg_2FeH_6 .

Essa diferença pode ser atribuída ao maior raio atômico do vanádio (1,346 Å)

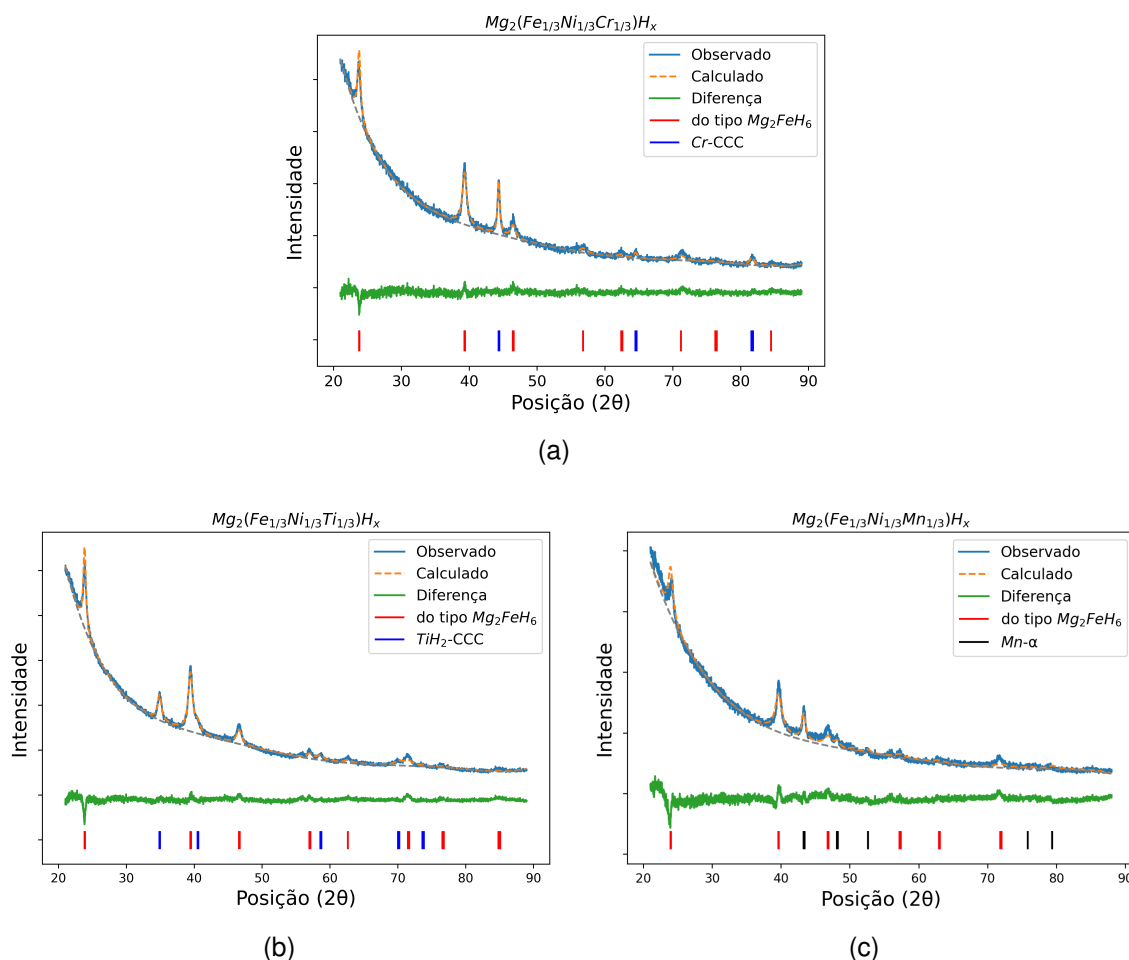


Figura 3.3: Análise de DRX das misturas moídas de composição $Mg_2(Fe,Ni,Cr)H_x$ (a), $Mg_2(Fe,Ni,Ti)H_x$ (b) e $Mg_2(Fe,Ni,Mn)H_x$ (c).

Tabela 3.3: Parâmetros de rede da fase do tipo Mg_2FeH_6 e quantidade de segunda fase nas misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$, obtidos por refinamento de Rietveld.

Composição	Parâmetro de rede da fase tipo Mg_2FeH_6 (Å)	Quantidade de segunda fase	χ^2
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$	$a = 6,456$	3% de CCC	3,10
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$	$a = 6,501$	—	2,11
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Cr_{1/3})H_x$	$a = 6,481$	17% de Cr	1,59
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3})H_x$	$a = 6,434$	17,5% de α -Mn	1,98
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Ti_{1/3})H_x$	$a = 6,459$	18 % de TiH_2	2,34
Mg_2FeH_6 (ref. [11])	$a = 6,442$		

em comparação com o do cobalto (1,252 Å) e do ferro (1,274 Å). Como resultado, o raio atômico médio no sítio do ferro é de 1,289 Å para o hidreto com V e de 1,257 Å para o hidreto com Co, representando uma diferença de aproximadamente 2,5%. Correspondentemente, a diferença observada nos parâmetros de

rede entre essas fases foi de aproximadamente 0,8%.

Assim, das cinco composições testadas neste capítulo, somente as $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ formaram hidretos multicomponentes.

3.3.2 Análises térmicas

Na análise de DSC combinada com TGA e QMS da mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ mostrada na Figura 3.4, podemos observar como o pico principal no gráfico de DSC está correlacionado com a perda de massa (análise TGA) e a liberação de hidrogênio (análise QMS). Esse fenômeno ocorreu de forma consistente em todas as análises térmicas das misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$. Conseqüentemente, não serão mostrados os gráficos de QMS e TG das demais misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ a partir deste ponto.

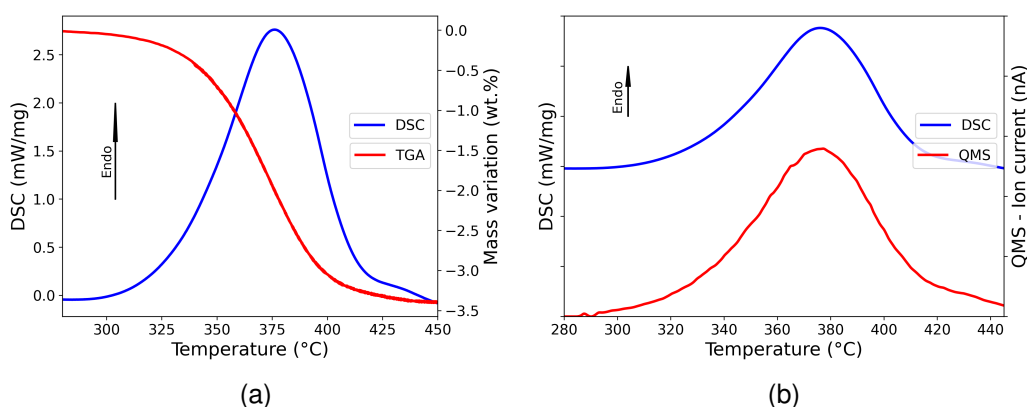


Figura 3.4: Análise DSC do hidreto de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ com TG (a) e QMS (b).

Todas as curvas de DSC para as misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ foram colocadas na Figura 3.5. Podemos observar que a mistura que inicia a dessorção na menor temperatura (aprox. 310 °C) é a de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (um hidreto), enquanto aquele que inicia na maior temperatura (cerca de 370 °C) é o de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ (também um hidreto). Para as três misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ com T = Ti, Cr e Mn, o comportamento de dessorção foi muito semelhante, iniciando em cerca de 350 °C, com pico em torno de 380 °C. A única diferença notável nesses

comportamentos é o ombro observado a 435 °C no gráfico de DSC da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Ti_{1/3})H_x$. Esse comportamento das misturas moídas em dessorção semelhantes são explicados pelo fato que as fases presentes que armazenam hidrogênio são praticamente as mesmas entre eles dado que, de acordo com as análises de DRX, os metais M não foram incorporados significativamente a estrutura dos hidretos com Mg presentes, formando fases diferentes e a composição das fases de hidreto são praticamente as mesmas entre as misturas moídas. Nota-se que, como a mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Ti_{1/3})H_x$ formou TiH_2 como segunda fase, a dessorção desse hidreto de titânio (que dessorve em temperaturas mais elevadas, $T > 400$ °C) explica o ombro mais pronunciado da curva de DSC para esta mistura.

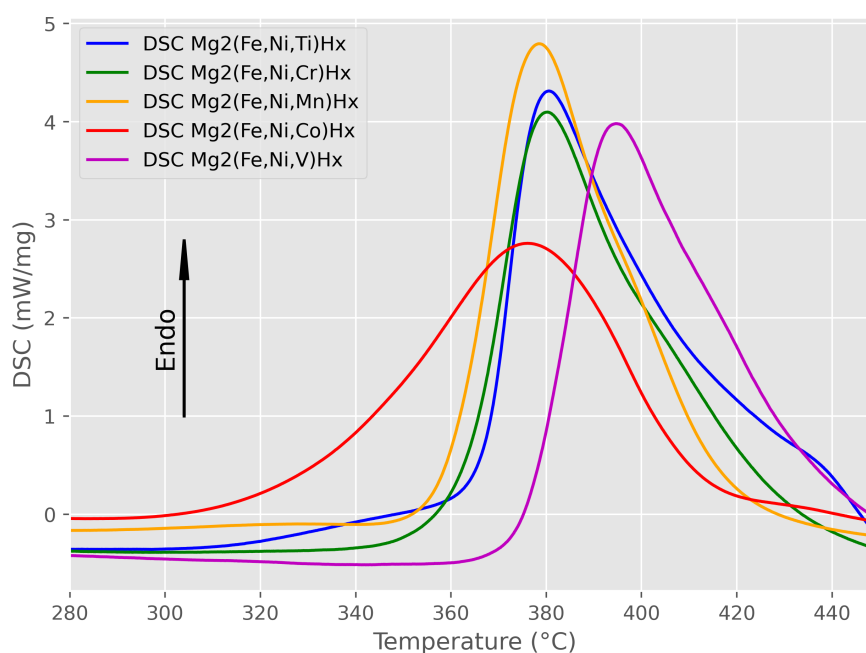


Figura 3.5: Gráfico de DSC de todas as misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ obtidas por MR.

Os valores de capacidade de absorção de hidrogênio através da perda de massa nas curvas TGA e as temperaturas de início e de pico de dessorção para as cinco misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$ estão presentes na Tabela 3.4. Nota-se que foram estimadas $C_{H_2} \approx 3,4$ % em peso para os hidretos multicomponentes, $C_{H_2} \approx 3,8$ % em peso para as misturas não monofásicas sem TiH_2 e $C_{H_2} \approx 4,04$ % em peso para as misturas com TiH_2 . Apesar das misturas

moídas não monofásicas terem apresentado maiores valores estimados de C_{H_2} , os valores de capacidade de absorção para as os hidretos multicomponentes ($Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$) também foram maiores que os obtidos para os hidretos multicomponentes estudados por Ruiz-Santacruz e coautores [82], possivelmente porque eles não obtiveram hidretos monofásicos (os *MTs* adicionados não adentraram totalmente a estrutura de hidreto do tipo Mg_2FeH_6).

Como o escopo desta tese é o estudo de hidretos multicomponentes, estas composições com Mn, Cr ou Ti, que não se incorporaram na fase do tipo Mg_2FeH_6 na condição de moagem empregada, não serão mais estudadas a partir de agora neste trabalho. É importante notar que pode ser possível a utilização dos *MTs* Mn, Cr e Ti em hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes a partir de uma rota de síntese diferente ou com outras composições, porém, como o V, Fe, Ni e Co foram incorporados com sucesso por esta rota, foi decido continuar trabalhando com esta rota e com estes elementos. De fato, Pericoli et al. [81] obtiveram sucesso na obtenção de hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes com Cr e Mn em seu trabalho deste ano (2025).

Tabela 3.4: Capacidade de dessorção estimada por TGA e temperaturas de início e pico de dessorção para as misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}M_{1/3})H_x$.

Composição	C_{H_2} (% em peso)	Dess. início (°C)	Dess. pico (°C)
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$	3,39	310	375
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$	3,36	370	395
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Cr_{1/3})H_x$	3,78	350	380
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Ti_{1/3})H_x$	4,04	360	380
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3})H_x$	3,78	350	380

3.4 Conclusões

Como discutido na Seção 2.5, era esperado que Co, Fe e Ni pudessem ser incorporados na estrutura do Mg_2FeH_6 como substituições parciais ao Fe [16, 65]. Entretanto, não existiam estudos prévios sobre a incorporação de V nessa estrutura, o que foi comprovado ser possível em nossos experimentos pela síntese do hidreto monofásico de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$. Assim, por meio da

análise combinada dos dados de análises térmicas e cristalográficas, os metais de transição Fe, Ni, V e Co mostraram grande potencial para utilização em hidretos multicomponentes à base de Mg. Por essa razão, optou-se por continuar investigando composições envolvendo esses elementos nos próximos capítulos desta tese, com ênfase na exploração de composições contendo vanádio dado o ineditismo da descoberta.

4 CAPÍTULO 4 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRETOS MULTICOMPONENTES $Mg_2(MT)H_x$: Composições com vanádio

4.1 Materiais e métodos

4.1.1 Síntese das novas composições

Neste capítulo foram mantidas as duas composições que formaram hidretos multicomponentes – $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ – e selecionamos outras possíveis composições de hidretos $Mg_2(MT)H_x$ visando explorar algumas combinações de vanádio com os elementos Fe, Ni e Co na posição do *MT* para obtenção via MR com posterior caracterização estrutural e determinação de propriedades. As composições estudadas estão descritas na Tabela¹ 4.1 e são divididas entre substituições por um elemento, por dois elementos, por três elementos e por quatro elementos na posição do *MT*. Os materiais de partida e as condições da MR foram as mesmas utilizadas no Capítulo anterior e descritos na seção 3.2: Materiais e Métodos.

Tabela 4.1: Novas composições $Mg_2(MT)H_x$ sintetizadas por MR.

1 elemento	2 elementos	3 elementos	4 elementos
$Mg_2(V)H_x$	$Mg_2(FeV)_{1/2}H_x$ $Mg_2(NiV)_{1/2}H_x$ $Mg_2(CoV)_{1/2}H_x$	$Mg_2(FeNiCo)_{1/3}H_x$ $Mg_2(FeNiV)_{1/3}H_x$ $Mg_2(FeCoV)_{1/3}H_x$	$Mg_2(FeNiCoV)_{1/4}H_x$

4.1.2 Análise por DRX *in situ* utilizando radiação síncrotron

Além da análise por DRX convencional para todas as oito composições como descrito no capítulo anterior, também foram utilizadas análises por DRX *in situ* utilizando radiação síncrotron no Canadian Light Source (CLS) [89] nas composições deste capítulo que formaram hidretos multicomponentes, que são as com três elementos na posição MT ($Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$, $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}Co_{1/3}V_{1/3})H_x$) e a com quatro elementos ($Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}Co_{1/3}V_{1/3})H_x$). Estas análises por DRX *in situ* foram realizadas com intuito de acompanhar as mudanças de fases que ocorrem durante a dessorção e quantificar as mesmas

¹Foram utilizadas notações alternativas para as composições das misturas moídas na Tabela 4.1 para facilitar a justificação da mesma na página.

por meio de análises de Rietveld [87] com uma precisão muito superior a feita por DRX convencional, dado que o feixe de raios-X nestes experimentos – gerado a partir de elétrons que são acelerados em velocidades próximas a da luz quando forçados a fazerem curva – é muito mais intenso (milhões de vezes), não gera efeitos de fluorescência e apresenta maior paralelidade em comparação com feixes de DRX de equipamentos convencionais que utilizam radiação $Cu - K\alpha$. Estes experimentos foram realizados à temperatura ambiente e em rampa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 225°C e 475°C com difratogramas sendo colhidos a cada 5°C . As análises de Rietveld para os DRX *in situ* também foram realizadas utilizando o software GSAS-II [88]. A identificação e quantificação das fases por análises de Rietveld foram feitas com os difratogramas colhidos à temperatura ambiente (como moídos) e em 475°C (estado dessorvido). Foram feitos gráficos em 3D e em estilo malha de cores dos difratogramas de DRX destas misturas moídas ao longo do experimento, para representar as mudanças de fases que ocorreram durante o aquecimento (Difratogramas x Temperatura).

4.1.3 Cálculo das energias de ativação

Além das análises térmicas (como descritas no capítulo anterior) em aparato DSC com QMS e TGA para as oito composições, foram realizadas outras análises de DSC em diferentes taxas de aquecimento (10 , 20 e 40°C) para estimar as energias de ativação das misturas moídas que formaram uma única fase de hidreto. Foi utilizado o método de Kissinger [90] para estimar a energia de ativação desses materiais por meio das relações de Arrhenius (Equação 2.1).

4.2 Resultados e Discussão

4.2.1 Análises por DRX

Todos os difratogramas de raios-X das oito composições tiveram sua curva base subtraída, foram normalizados e são apresentados juntos na Figura 4.1. Nela, podemos observar que foi identificada uma fase do tipo Mg_2FeH_6 em todas as composições com exceção da Mg_2VH_x (de substituição por um elemento), também foi identificada uma fase de hidreto MgH_2 nas misturas moídas de subs-

tuição por um elemento e por dois elementos ($Mg_2(Fe_{1/2}V_{1/2})H_x$, $Mg_2(Ni_{1/2}V_{1/2})H_x$ e $Mg_2(Co_{1/2}V_{1/2})H_x$). Assim sendo, as composições de substituição por um elemento e por dois elementos não são hidretos multicomponentes. As análises de Rietveld com identificação e quantificação das fases caso a caso serão detalhadas a seguir.

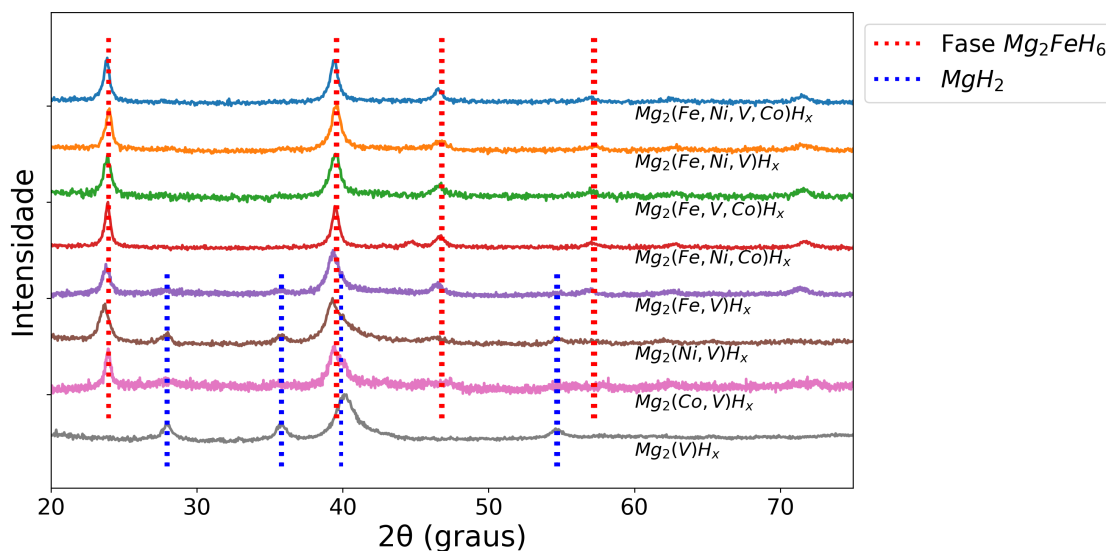


Figura 4.1: Difratogramas de raios-X de todas as composições $Mg_2(MT)H_x$ obtidas por moagem relativa estudadas neste capítulo.

Na análise de Rietveld da composição $Mg_2(V)H_x$, mostrada na Figura 4.2 item (a), foram identificadas as fases MgH_2 (53.5 % em peso) e V_2H (46.5 % em peso). Esta mistura moída foi a única das oito em que não foi identificada uma fase do tipo Mg_2FeH_6 .

Nas análises por DRX das composições de substituição por dois elementos – mostradas na Figura 4.2 para as composições: $Mg_2(Fe_{1/2}V_{1/2})H_x$ (item b); $Mg_2(Ni_{1/2}V_{1/2})H_x$ (item c); e $Mg_2(Co_{1/2}V_{1/2})H_x$ (item d) – foram identificadas as fases MgH_2 , V_2H e as correspondentes às fases de hidreto Mg_2MTH_x (com MT sendo Fe, Ni ou Co). As respectivas frações em peso das fases calculadas por refinamento de Rietveld para as composições de substituição por um e dois elementos são mostradas na Tabela 4.2. Podemos perceber que houve um alto índice de segregação do Vanádio na forma de V_2H – ou seja, sem formação de um hidreto multicomponente – em todas as misturas moídas de composição com substituição por dois elementos.

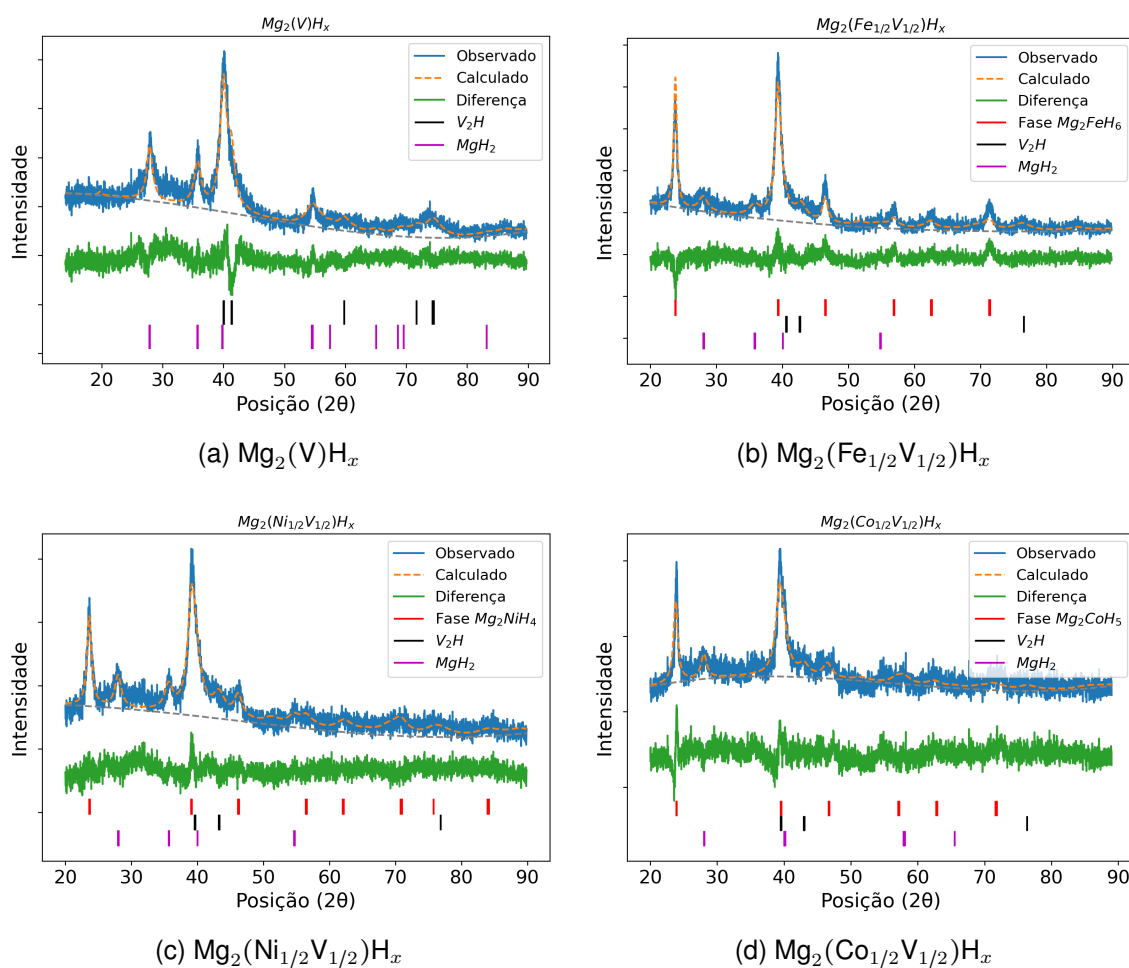


Figura 4.2: Análise de DRX das misturas moídas: (a) $Mg_2(V)H_x$; (b) $Mg_2(Fe_{1/2}V_{1/2})H_x$; (c) $Mg_2(Ni_{1/2}V_{1/2})H_x$ e (d) $Mg_2(Co_{1/2}V_{1/2})H_x$.

Tabela 4.2: Teores das fases identificadas por DRX nas misturas moídas de composições com substituição por dois elementos pelo vanádio.

Composição	Fase (% em peso)			χ^2
	V_2H	MgH_2	$Mg_2(MT)H_x$	
$Mg_2(V)H_x$	53,5	43,5	- -	2,8
$Mg_2(Fe_{1/2}V_{1/2})H_x$	26,9	21,9	51,2	1,48
$Mg_2(Ni_{1/2}V_{1/2})H_x$	31,2	29,7	39,1	1,44
$Mg_2(Co_{1/2}V_{1/2})H_x$	20,7	25,9	53,4	1,51

As análises de DRX das misturas moídas de composições $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ já foram apresentadas no Capítulo 3 e foram mostradas na Figura 3.2, tendo apresentado praticamente uma única fase do tipo Mg_2FeH_6 , com uma pequena quantidade (3% em peso, por refinamento de Rietveld) de uma fase CCC para a composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$.

As análises para as misturas $Mg_2(Fe_{1/3}Co_{1/3}V_{1/3})H_x$ ($\chi^2 = 1,35$) e $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}Co_{1/4}V_{1/4})H_x$ ($\chi^2 = 1,62$) são mostradas na Figura 4.3). Foi identificada apenas uma única fase do tipo Mg_2FeH_6 , portanto todas as quatro de composições de substituição por três e por quatro elementos obtidas por MR são hidretos multicomponentes.

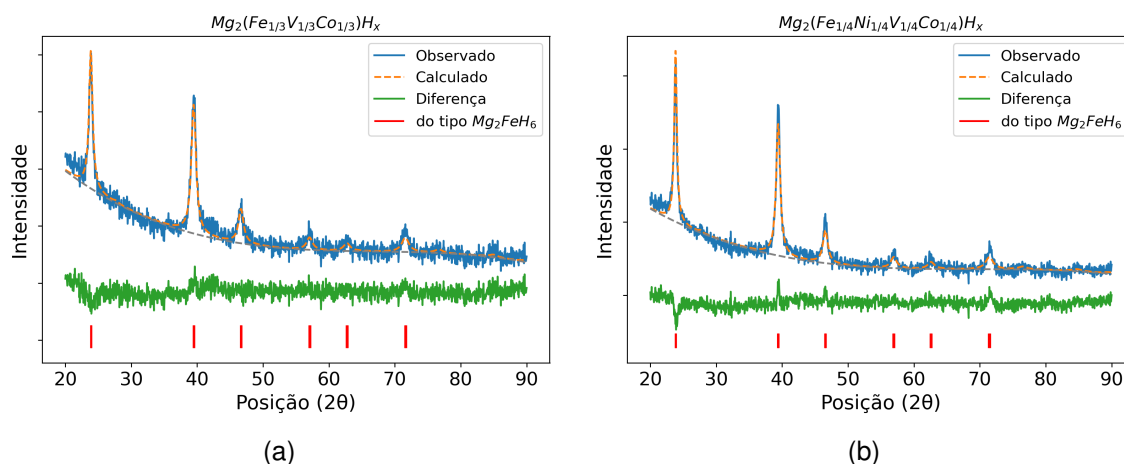


Figura 4.3: Análise de DRX das misturas moídas de composições $Mg_2(Fe_{1/3}Co_{1/3}V_{1/3})H_x$ (a) e $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}V_{1/4}Co_{1/4})H_x$ (b).

4.2.2 Análises térmicas e energia de ativação

Foram realizadas análises acopladas de DSC, QMS e TGA em todas as misturas moídas, como mostrado para a mistura moída $Mg_2(V)H_x$ na Figura 4.4. Foi constatado que, para todas as misturas estudadas neste capítulo, as análises de perda de massa em TGA e análises por QMS acompanharam o gráfico de DSC, indicando que os picos de DSC são somente relacionados a dessorção de hidrogênio – como podemos observar para a mistura $Mg_2(V)H_x$ no exemplo. Assim como foi feito no Capítulo 3, as análises de QMS e TGA para as outras misturas não serão mostradas por motivos de concisão. Somente as curvas de DSC serão mostradas a partir de agora.

Para esta composição $Mg_2(V)H_x$, a análise combinada de DSC com TGA mostra que a mistura possui somente um pico de dessorção que ocorre entre 300°C e 420°C (dessorção em uma etapa) e que houve uma perda de massa de 4% neste intervalo, portanto a quantidade de hidrogênio absorvida durante

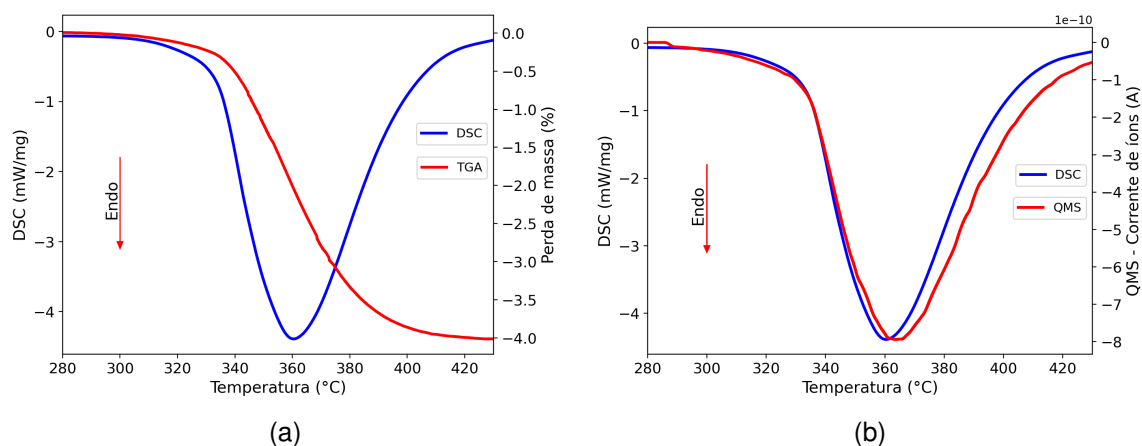


Figura 4.4: Análise de DSC com TGA (a) e QMS (b) para a mistura de composição $Mg_2(V)H_x$.

a moagem para esta mistura foi de 4% em peso. Este pico de dessorção foi associado a fase de hidreto MgH_2 identificado na análise de DRX (ver Figura 4.2) que possivelmente dessorve em conjunto com o Vanádio rico em hidrogênio em solução sólida V_2H .

As análises de DSC para as misturas moídas de substituição por dois elementos estão mostradas na Figura 4.5. Nela podemos observar que essas misturas apresentaram dois picos de dessorção relacionados as fases MgH_2 e $Mg_2(MT)H_x$, com MT sendo Fe, Ni ou Co. Para a mistura $Mg_2(Ni_{1/2}V_{1/2})H_x$ o primeiro pico pode estar relacionado a fase Mg_2NiH_4 pois sua temperatura de dessorção é menor do que a do MgH_2 (282 °C). Para as misturas de composições $Mg_2(Fe_{1/2}V_{1/2})H_x$ e $Mg_2(Co_{1/2}V_{1/2})H_x$ o primeiro pico pode ser relacionado às respectivas fases MgH_2 e o segundo às respectivas fases Mg_2FeH_6 e Mg_2CoH_5 , pois as temperaturas de dessorção do Mg_2FeH_6 e a do Mg_2CoH_5 são maiores que a do MgH_2 [24, 29]. Portanto, estas composições com dois elementos na posição MT são de fato compostos de hidretos e não hidretos multicomponentes de substituição por dois elementos como se pretendia. As capacidades de absorção medidas por TGA para as misturas $Mg_2(M_{1/2}V_{1/2})H_x$ foram 3,25% em peso para $M = Co$, 4,00% em peso para $M = Fe$ e 3,50% em peso para $M = Co$, 3,5 % em peso para $M = Ni$.

Foi mostrado pelas análises de DSC das composições de substituição por três

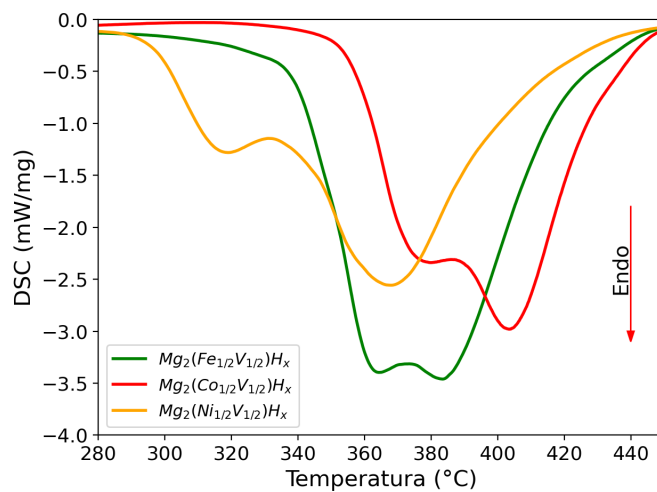


Figura 4.5: Análise de DSC para as misturas moídas de composições $Mg_2(Fe_{1/2}V_{1/2})H_x$, $Mg_2(Ni_{1/2}V_{1/2})H_x$ e $Mg_2(Co_{1/2}V_{1/2})H_x$.

elementos e por quatro elementos (Figura 4.6) que essas misturas moídas apresentam um único pico de dessorção de hidrogênio e este foi relacionado à decomposição da fase do tipo Mg_2FeH_6 que foi identificada nas análises de DRX. Apesar dessas composições serem monofásicas, algumas das curvas de DSC apresentaram um ombro, como no caso do hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ em temperaturas inferiores a 350 °C ou da composição $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}V_{1/4}Co_{1/4})H_x$ em temperaturas superiores a 420 °C, e isso pode ser explicado por não homogeneidades no tamanho de grãos desses materiais como obtidos em síntese, pois sabemos que grãos mais refinados melhoram a cinética de dessorção e o material dessorve em temperaturas menores enquanto grãos mais grosseiros retardam a cinética [91]. Com o passar dos ciclos de absorção e dessorção, espera-se que essas misturas moídas tenham grãos mais homogêneos e refinados (devido ao efeito de decrepitação [92]), eliminando ou suavizando esses ombros e isso será investigado no próximo capítulo.

Como essas quatro composições (os três de substituição por três elementos e a de subst. por quatro elementos) se mostraram promissoras, devido à reação em única etapa e serem obtidas monofásicas, decidimos investigá-las mais profundamente. Foram realizadas as estimativas de energia de ativação através do método de Kissinger, utilizando os valores de pico de absorção em diferentes

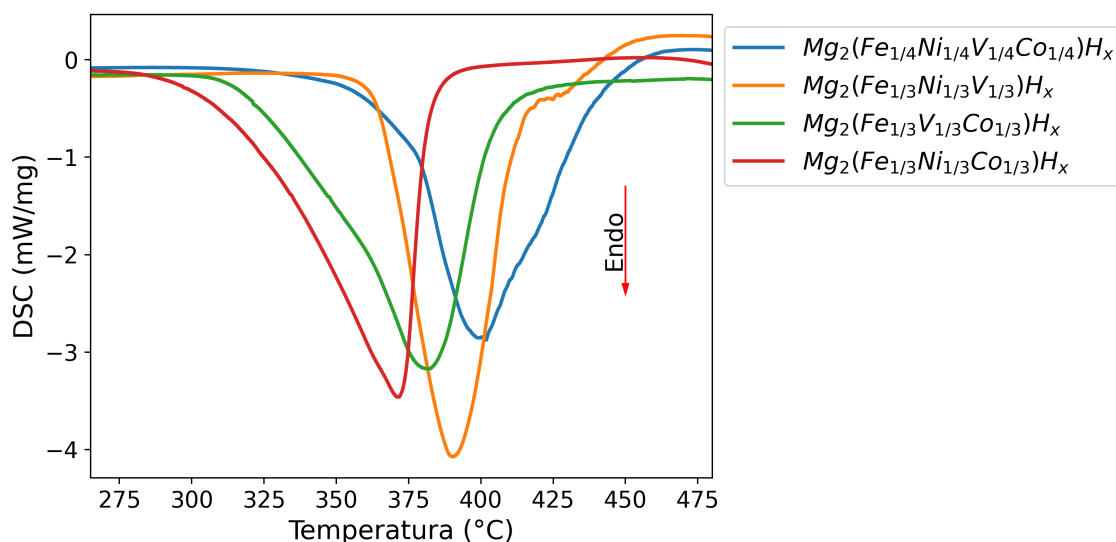


Figura 4.6: Análise de DSC para as misturas moídas de substituição por três elementos e por quatro elementos.

taxas de aquecimento (10 °C/min, 20 °C/min e 40 °C/min). As curvas de DSC utilizadas para o cálculo das energias de ativação são mostradas na Figura 4.7.

Os gráficos de Kissinger para estes hidretos foram agregados na Figura 4.8 e os respectivos valores calculados de energia de ativação para a dessorção (E_a) para cada hidreto são mostrados na Tabela 4.3. Considerando a margem de erro, os valores de energia de ativação encontrados para todos os hidretos são equivalentes ao encontrado por Gennari et al. (174 ± 36) para o hidreto Mg_2FeH_6 [57], sendo difícil estabelecer qual possui maior ou menor E_a , portanto é esperado um comportamento cinético em dessorção semelhante ao do hidreto Mg_2FeH_6 .

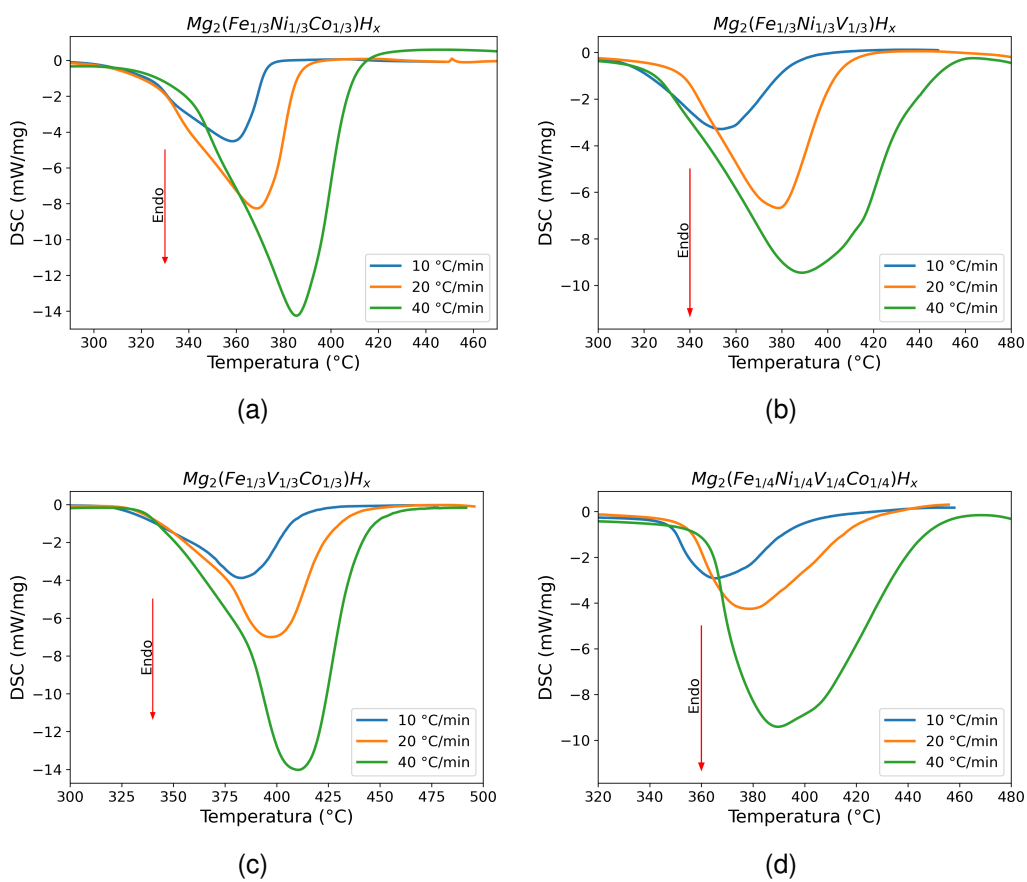


Figura 4.7: Curvas de DSC obtidas para as misturas moídas de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (a), $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ (b), $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (c) e $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}V_{1/4}Co_{1/4})H_x$ (d) em três diferentes rampas de aquecimento para o cálculo de energia de ativação para a dessorção.

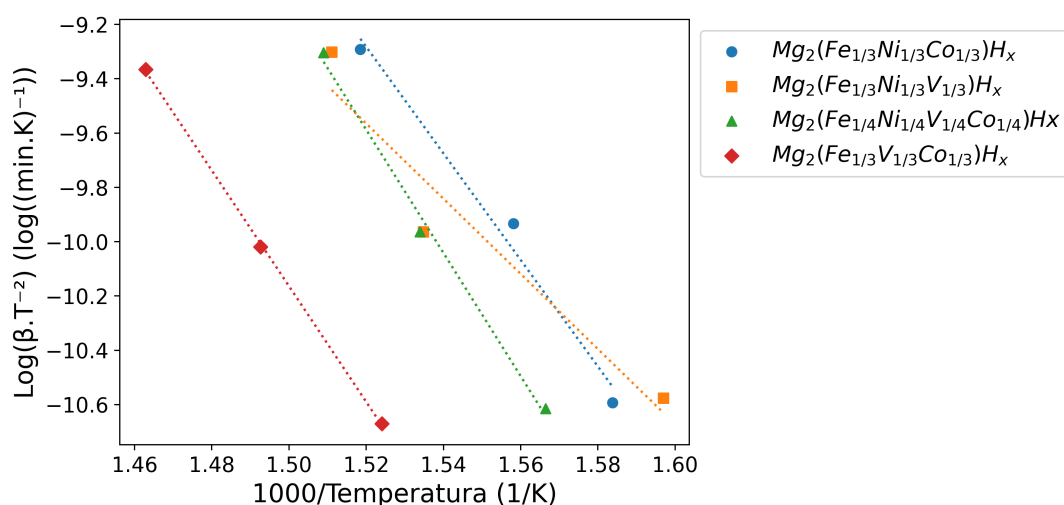


Figura 4.8: Gráficos de Kissinger para estimativa da energia de ativação das misturas moídas de substituição por três elementos e quartenária.

Tabela 4.3: Energia de ativação para dessorção estimadas para as misturas moídas de composições indicadas.

Composição	Energia de ativação
$Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$	177 ± 3
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$	145 ± 32
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$	163 ± 22
$Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}Co_{1/4}V_{1/4})H_x$	188 ± 15
Mg_2FeH_6 (ref. [57])	174 ± 36

4.2.3 Análise por DRX in situ utilizando radiação síncrotron

Foram feitos experimentos de difração de raios-X *in situ* no CLS (conforme descrito na Seção 4.1.2) nas misturas moídas de substituição por três elementos e por quatro elementos, que foram identificadas como hidretos multicomponentes e apresentaram um único pico de dessorção em DSC.

Para o hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$, nas análises de DRX por Rietveld a T. ambiente (Figura 4.9a), foram identificadas as mesmas fases do tipo Mg_2FeH_6 (89,5% em peso nesta análise) e CCC (3,5% em peso) identificadas anteriormente, além de uma outra fase de óxido MgO (7,0% em peso) que possivelmente foi formada entre a preparação da amostra de hidreto (feita ao ar) e o experimento.

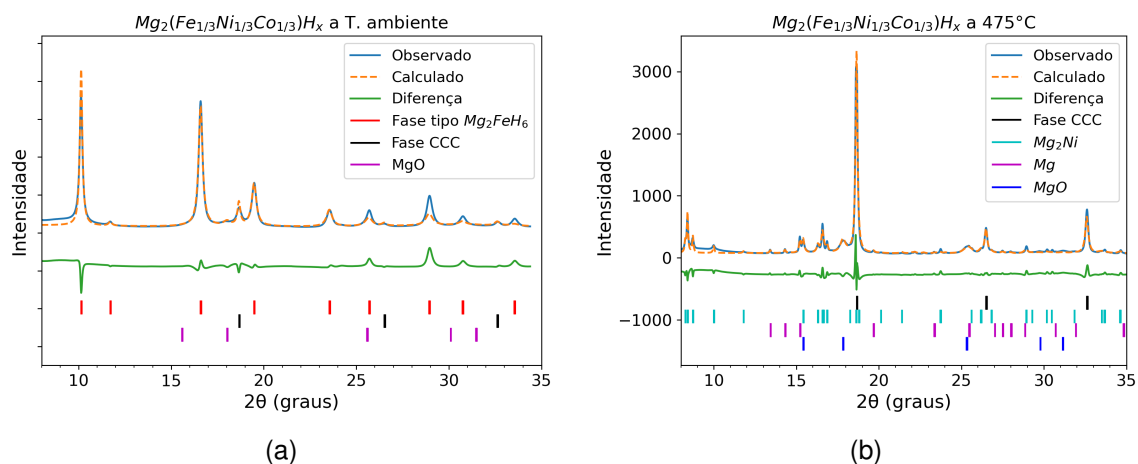


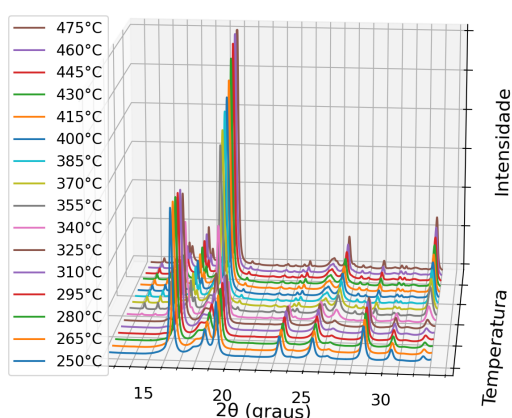
Figura 4.9: Análises de DRX in situ por método de Rietveld realizadas no hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ em T.ambiente (a) e a 475°C (b) durante o experimento de DRX in situ com radiação síncrotron.

Na análise de DRX por Rietveld deste hidreto a 475°C (Figura 4.9b) não foi identificada a fase do tipo Mg_2FeH_6 , o que indica que ocorreu uma dessorção completa neste experimento. Foram identificadas, além da fase MgO (8,5% em peso) que continuou presente, as fases Mg (8,9% em peso), Mg_2Ni (11,4% em peso) e CCC (71,2% em peso), indicando que a fase do tipo Mg_2FeH_6 se decompôs nestas durante a dessorção.

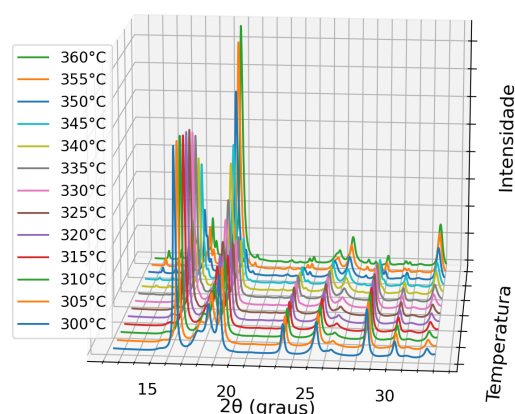
A variação dos difratogramas de DRX do hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ durante o experimento todo pode ser observada na Figura 4.10a, em que elas foram apresentadas em representação 3D. Analisando esses difratogramas no software GSAS-II (medidos a cada 5°C) foi possível identificar a temperatura de início da dessorção, onde os picos das novas fases começam a surgir, e de final da dessorção, onde os picos relacionados a fase do tipo Mg_2FeH_6 desaparecem por completo. Assim, foi identificado que a dessorção ocorreu na faixa de temperatura de 300°C a 360°C para este hidreto. Na Figura 4.10b, é mostrada a variação de difratogramas de DRX nesta faixa de temperatura em que ocorreu a dessorção.

Também foi identificado que, após o término da reação de dessorção do hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$, os picos relativos a fase CCC continuaram a crescer e estreitar (como mostrado na Figura 4.10c) e isto se deve, provavelmente, a

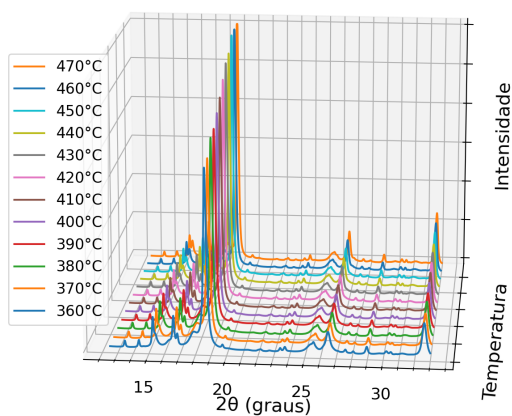
um crescimento de grão dessa fase durante o experimento. Foram postos todos os difratogramas de DRX em um gráfico no estilo malha de cores com a marcação da posição dos picos identificados (menos o MgO) na Figura 4.10d para melhor visualização do experimento como um todo.



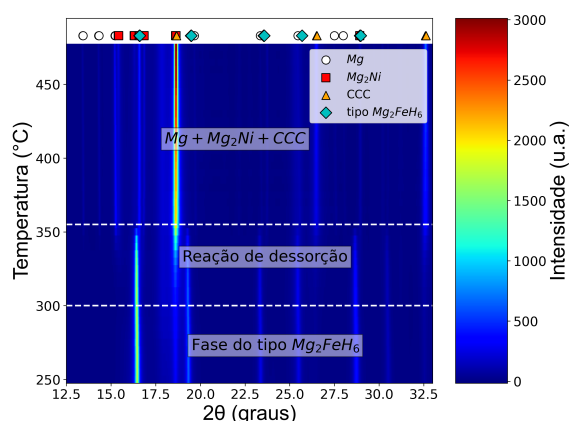
(a) DRX in situ durante todo o experimento



(b) DRX in situ entre 300°C e 360°C



(c) DRX in situ entre 360°C e 475°C



(d) DRX in situ em formato de malha de cor com marcação dos picos

Figura 4.10: Difratogramas de raios-X in situ para o hidreto $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{H}_x$ obtidos em experimento com radiação síncrotron. As figuras mostram o gráfico em 3D do experimento completo (a), da reação de dessorção entre 300°C e 360°C (b), após a dessorção entre 360 e 475°C (c) e a visualização completa em gráfico estilo malha de cores com marcação das fases identificadas (d).

Para o hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$, nas análises de DRX por Rietveld a T. ambiente (Figura 4.11a), foram identificadas as fase de óxido MgO (15,0% em peso), as Mg_2FeH_6 (81,8% em peso) e MgH_2 (3,2% em peso).

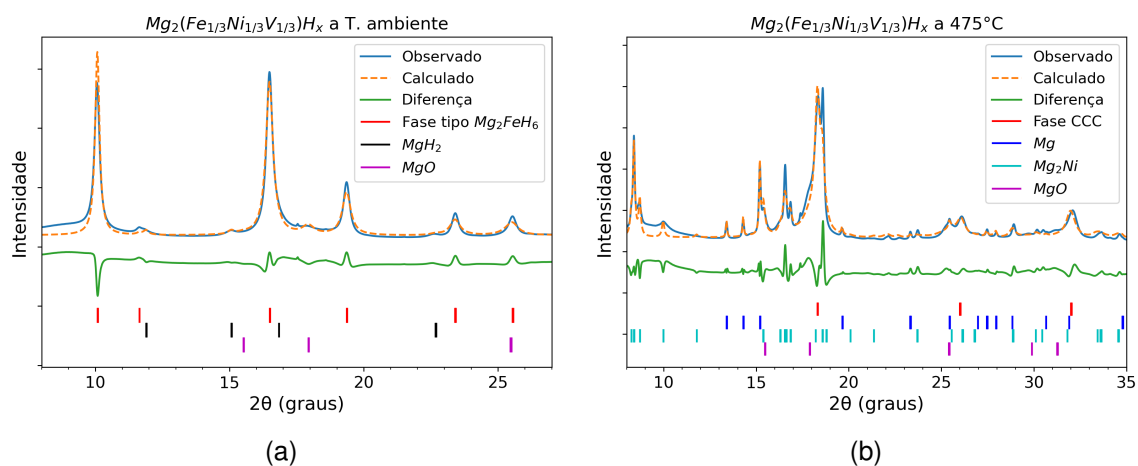


Figura 4.11: Análises de DRX por método de Rietveld realizadas no hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ em T.ambiente (a) e a 475°C (b) durante o experimento de DRX in situ com radiação síncrotron.

A análise de Rietveld deste hidreto a 475°C (Figura 4.11b) foi muito desafiadora – devido a limitação de se refinar mais de quatro fases com tantos picos ao mesmo tempo – e não há muita confiabilidade nos valores de fração em peso obtidos, com o software GSAS-II apresentando muitos erros quando foi tentado refinamentos com 5 ou mais fases e impossibilitando uma melhor análise. Foram quantificadas as fases Mg_2Ni , CCC, Mg e óxido MgO . Porém, existem fases presentes não quantificadas, pois há um pico estreito, que não foi refinado, em $2\theta = 18,65^\circ$. Este pico sai do ombro do pico principal da fase CCC e é provavelmente associado ao Fe puro. Também foi observado um "aumento" da proporção da fase MgO neste refinamento (de 15,0% para 26,0% em peso), que não é muito provável devido ao fato que, durante o experimento, o hidreto foi mantido sob vácuo e não deve ter ocorrido oxidação adicional. Esta medida do aumento da fase MgO seria devido a uma segregação de V , que possui o pico principal muito próximo ao do MgO . Levando estes fatores em consideração e o fato de o vanádio ser mais pesado que o MgO , foi realizado um cálculo aproximado das fases presentes e foi encontrado que é mais provável que existam $\approx 7\%$ em peso

de vanádio, Mg_2Ni com $\approx 16\%$ em peso, Mg com $\approx 5\%$ em peso, a fase CCC + Fe combinadas representarem $\approx 57\%$ em peso e a fase MgO estar presente nos mesmos 15% em peso, medido para este hidreto em T. ambiente.

Foi identificado que, para este hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$, a dessorção ocorreu na faixa de temperatura de 290 °C a 350 °C no experimento em síncrotron de DRX *in situ*. A variação dos difratogramas de DRX durante a dessorção é mostrada em gráfico 3D na Figura 4.12a e o gráfico do experimento completo em estilo malha de cores é mostrado na Figura 4.12b.

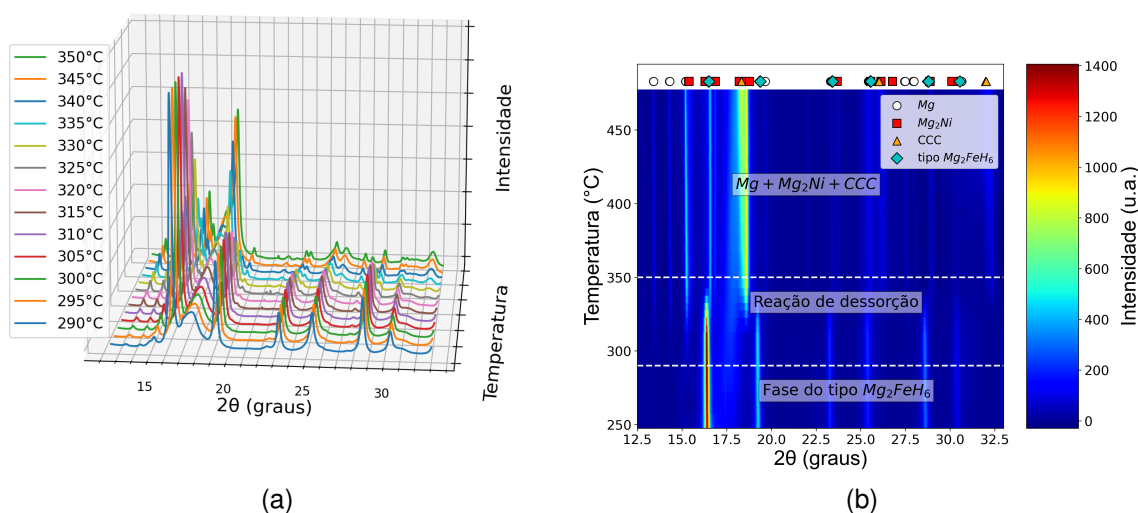


Figura 4.12: Difratogramas de DRX, obtidos durante o experimento de DRX *in situ* com radiação síncrotron, do hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$. Gráficos obtidos durante a dessorção em 3D (a) e do experimento completo em estilo malha de cores (b).

No experimento de DRX *in situ* do hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$, a análise de Rietveld foi bastante comprometida devido a uma forte presença do espectro de difração da fase vítrea do capilar onde foi preparado este hidreto. Este problema pode ter sido causado por bolha de ar na região em que o feixe de raios-X incidiu ou pelo feixe incidindo na lateral do capilar. Na análise de Rietveld deste hidreto em temperatura ambiente mostrada na Figura 4.13a, além dessa fase vítrea que pode ser observada na "linha" base, foi identificada apenas a fase do tipo Mg_2FeH_6 .

Na análise de DRX por Rietveld deste hidreto a 475 °C (Figura 4.13b) foram

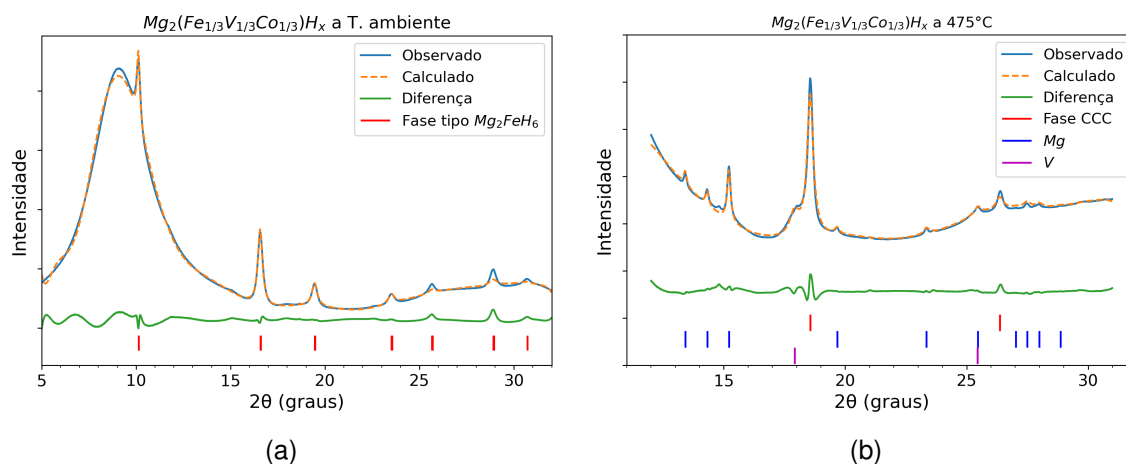


Figura 4.13: Análises de DRX por método de Rietveld realizadas no hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ em temperatura ambiente (a) e a 475°C (b) durante o experimento de DRX *in situ* com radiação síncrotron.

identificadas as fases *Mg* (28,0% em peso), *V* (12,7% em peso) e CCC (59,3% em peso), indicando que a fase do tipo Mg_2FeH_6 se decompôs nestas durante a dessorção. Não foi possível identificar alguma fase de *MgO* neste hidreto, mas – como existe uma imprecisão nesta medida – é bem provável que o espectro de DRX da fase *MgO* esteja completamente encoberto pelos espectros do *V* e da fase vítrea, dificultando a sua identificação.

Foi possível observar todas as mudanças de fase e também a grande influência do espectro de DRX da fase vítrea no gráficos 3D ao longo do experimento *in situ* para este hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (mostrado na Figura 4.14a). Foi possível identificar a temperatura de início e final de dessorção (310°C e 370°C, respectivamente), como mostrado no gráfico em estilo malha de cores (apresentado na Figura 4.14b)².

Finalmente, para o hidreto $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}V_{1/4}Co_{1/4})H_x$, na análise de Rietveld feita no DRX obtido na temperatura ambiente (mostrado na Figura 4.15a) foi identificada somente uma fase do tipo Mg_2FeH_6 (80,1% em peso) e óxido *MgO* (19,9% em peso).

Assim como discutido na análise de Rietveld para o hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ a 475°C, a análise nesta temperatura do hidreto $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}V_{1/4}Co_{1/4})H_x$ (mos-

²O gráfico em estilo malha de cores foi realizado com os difratogramas de DRX do hidreto após a subtração da linha base e da fase vítrea.

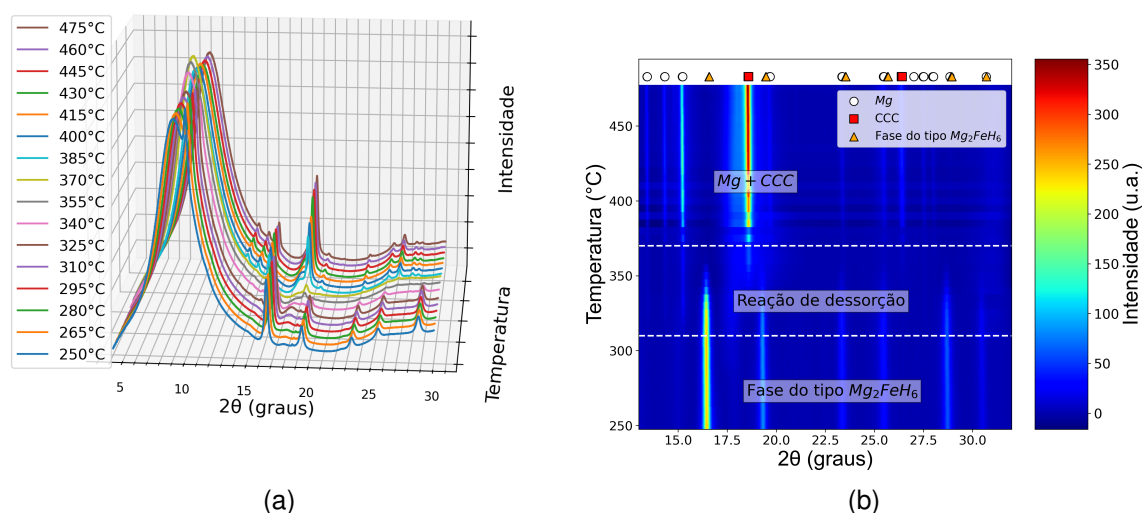


Figura 4.14: Gráficos dos difratogramas de DRX do hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ durante o DRX in situ em estilo 3D (a) e malha de cores (b)

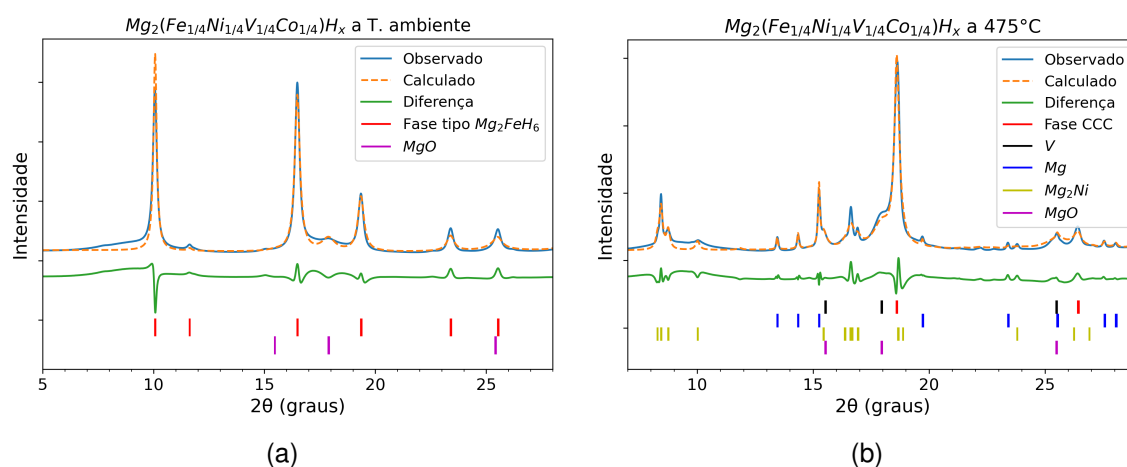


Figura 4.15: Análises de DRX por método de Rietveld realizadas no hidreto $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}V_{1/4}Co_{1/4})H_x$ em temperatura ambiente (a) e a 475°C (b) durante o experimento de DRX in situ com radiação síncrotron.

trada na Figura 4.15b) também apresentou problemas de limitação de quantidade de fases refinadas ao mesmo tempo. Também foram refinadas somente as fases Mg_2Ni (13,1% em peso), Mg (5,6% em peso), CCC (50,6% em peso) e MgO (30,7% em peso). Novamente, é improvável que a quantidade de óxido tenha sido alterada durante o experimento e este incremento da fase de óxido na realidade seja uma segregação de elemento V , que é lido como aumento da fase

MgO nas análises de Rietveld, pois os picos das mesmas são bem próximos. Na Figura 4.15b também foram indexados os picos do V -CCC – mesmo não tendo sido utilizados na análise por limitação técnica – para exemplificar este fenômeno. Considerando que o vanádio é mais denso que o MgO , uma estimativa mais realista das fases presentes seria $\approx 7\%$ em peso de vanádio, Mg_2Ni com $\approx 13\%$ em peso, Mg com $\approx 6\%$ em peso, a fase CCC com $\approx 54\%$ em peso e a fase MgO estar presente nos mesmos $\approx 20\%$ em peso, medido para este hidreto em temperatura ambiente.

Foi identificado que, para este hidreto $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}V_{1/4}Co_{1/4})H_x$, a dessorção ocorreu na faixa de temperatura de 300°C a 370°C no experimento em síncrotron de DRX *in situ*. A variação dos difratogramas de DRX durante a dessorção é mostrada em gráfico 3D na Figura 4.16a e o gráfico do experimento completo em estilo malha de cores é mostrado na Figura 4.16b.

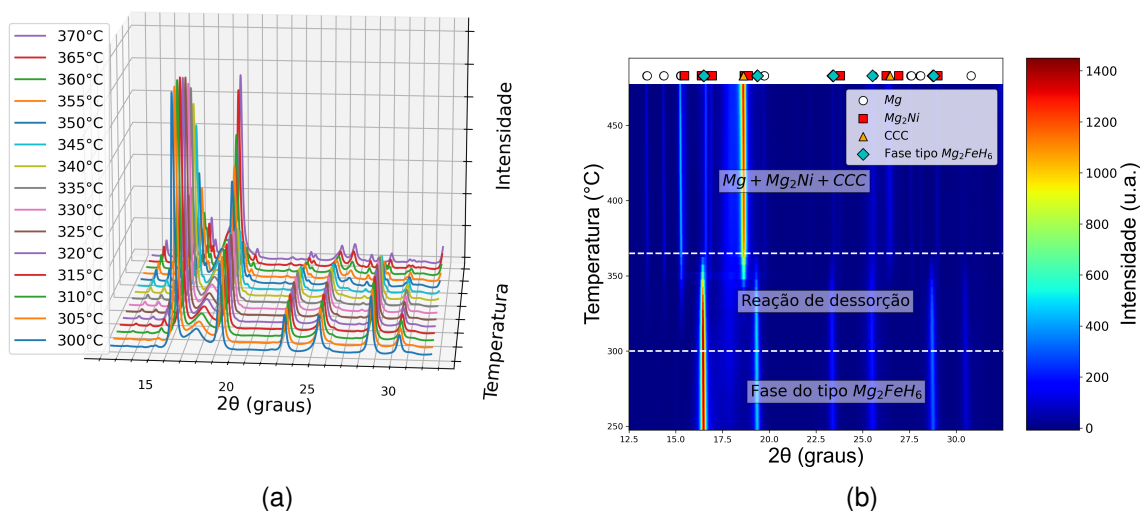


Figura 4.16: Difratogramas de DRX obtidos, durante o experimento de DRX *in situ* com radiação síncrotron, do hidreto $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}V_{1/4}Co_{1/4})H_x$. Gráficos 3D obtido durante a dessorção (a) e do experimento completo em estilo malha de cores (b).

As análises de DRX em *síncrotron in situ* durante a reação de dessorção dos hidretos com substituições por três elementos e por quatro elementos são apresentadas na Figura 4.17. Em suma, o comportamento de dessorção foi semelhante para todos os hidretos, com a fase do tipo Mg_2FeH_6 transformando-se

completamente em duas ou três fases (Mg , CCC e Mg_2Ni — esta última apenas para as composições contendo Ni). Os hidretos $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}Co_{1/4}V_{1/4})H_x$ provavelmente segregaram uma fração de vanádio durante a dessorção (aproximadamente 7% em peso em ambos os casos). Essas transformações iniciaram-se a $300^\circ C \pm 10^\circ C$ e foram completadas a $355^\circ C \pm 15^\circ C$. O intervalo de temperatura da reação de dessorção é marcado pelo início da dessorção – indicado pelo aparecimento dos picos de Mg e Mg_2Ni – e pelo término da dessorção, caracterizado pelo desaparecimento dos picos da fase do tipo Mg_2FeH_6 .

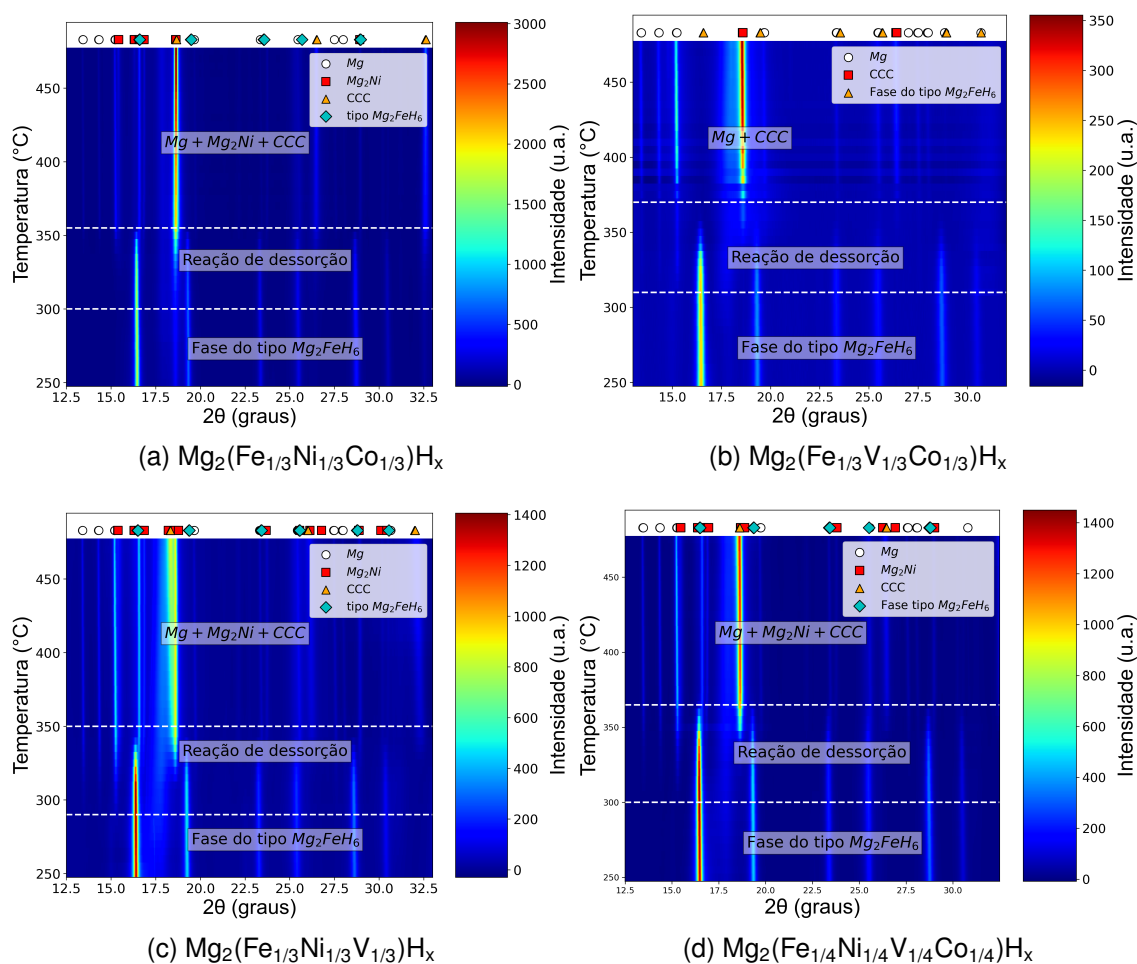


Figura 4.17: Gráficos dos difratogramas de DRX em síncrotron *in situ* dos hidretos de substituição por três elementos e por quatro elementos.

As proporções de fase desses hidretos após a dessorção estão resumidas na Tabela 4.4. Nestas análises de Rietveld, a quantidade de fase CCC identificada

foi maior do que o esperado com base apenas na presença de dois (ou três, no caso da composição por quatro elementos) metais de transição. Por exemplo, na composição $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}Co_{1/4}V_{1/4})H_x$, foram utilizados 8,35 at.% (aproximadamente 13 ± 1 % em peso) de cada metal de transição (Fe, Ni, Co e V) enquanto foi estimada uma quantidade de 54 % em peso.

Ao analisar os parâmetros de rede, resumidos na Tabela 4.5, torna-se evidente que os parâmetros da fase CCC de todos os hidretos são ligeiramente superiores aos comumente reportados na literatura para o *Fe* puro (e também não se trata de *V*, pois o *V* está presente em outra fase). Por exemplo, no hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$, o parâmetro de rede da fase CCC é 2,92 Å, enquanto o do *Fe* puro é $a = 2,85$ Å. Assim, é provável que essa fase CCC não seja *Fe* puro, mas sim uma solução sólida.

Tabela 4.4: Proporções das fases em porcentagem em massa para os hidretos estudados após a dessorção de hidrogênio.

Composição	Fases (% em peso)				
	CCC	Mg ₂ Ni	Mg	V	MgO
$Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}Co_{1/4}V_{1/4})H_x$	≈54	≈13	≈6	≈7	≈20
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$	71,2	11,4	8,9	- -	8,5
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$	≈57	≈16	≈5	≈7	≈15
$Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$	59,3	-	28,3	≈12	?

Na verdade, se considerarmos que todo o Ni estivesse presente na fase Mg₂Ni e todo o Fe, V e Co estivessem na fase CCC, o conteúdo esperado da fase CCC seria menor que 40% em peso na composição de substituição por quatro elementos e aproximadamente 36% em peso nas composições de substituições por três elementos. No entanto, estimou-se quantidades maiores que 50% em peso para a fase CCC em todos os hidretos. Portanto, a presença consistente e significativa da fase CCC em todos os hidretos ternários e quaternários dessorvidos sugere que ela provavelmente se forma como uma solução sólida contendo ao menos quatro elementos. Assim, assumindo que as fases Mg₂Ni, MgO, V e Mg são puras, é possível estimar algebricamente a composição dessas fases CCC em todos os hidretos dessorvidos. Essas estimativas são apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.5: Parâmetros de rede para os hidretos estudados.

Composição	Antes da dessorção de H		Após a dessorção de H	
	Fase tipo Mg ₂ FeH ₆	Fase CCC	Fase Mg ₂ Ni	Fase Mg
Mg ₂ (Fe _{1/4} Ni _{1/4} Co _{1/4} V _{1/4})H _x	a = 6.496	a = 2.879	a = 5.261, c = 13.414	a = 3.244, c = 5.270
Mg ₂ (Fe _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3})H _x	a = 6.454	a = 2.873	a = 5.273, c = 13.478	a = 3.252, c = 5.285
Mg ₂ (Fe _{1/3} Ni _{1/3} V _{1/3})H _x	a = 6.492	a = 2.926	a = 5.284, c = 13.486	a = 3.258, c = 5.290
Mg ₂ (Fe _{1/3} V _{1/3} Co _{1/3})H _x	a = 6.463	a = 2.886	–	a = 3.255, c = 5.285
Mg ₂ FeH ₆ (ref. [11])	a = 6.442	–	–	–
Fe e V (ref. [93, 94])	–	a = 2.85, 3.03	–	–
Mg ₂ Ni (ref. [95])	–	–	a = 5.21, c = 13.25	–
Mg (ref. [96])	–	–	–	a = 3.2, c = 5.2

Tabela 4.6: Composição estimada da fase CCC dos hidretos após dessorção.

Composição	Presença estimada na fase CCC (% atômica)					
	Mg	Ni	Fe	V	Co	erro (\pm)
$Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}Co_{1/4}V_{1/4})H_x$	58	7	14	6	14	2.2
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$	62	10	14	- -	14	3.2
$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$	60	9	18	13	- -	3.0
$Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$	51	0	21	7	21	0.7

Ao comparar as análises de DSC (Figura 4.6) com os resultados de DRX *in situ* (Figura 4.17), observa-se que as temperaturas de dessorção medidas durante os experimentos de DRX *in situ* foram mais baixas do que aquelas registradas nas análises de DSC conduzidas com a mesma taxa de aquecimento. Por exemplo, o início da dessorção para o hidreto $Mg_2Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3}H_x$ foi observado a 350 °C na análise de DSC e a 300 °C na análise de DRX *in situ*.

Essa discrepância de temperatura pode ser explicada pelo fato de que, no experimento de DRX *in situ*, o termopar estava posicionado fora do suporte do hidreto, resultando em uma temperatura registrada inferior à temperatura real do hidreto.

Portanto, as análises de DRX *in situ* desses hidretos revelaram que seu comportamento de dessorção – com decomposição em Mg e uma fase CCC (além de Mg_2Ni para composições que contenham Ni), em uma reação de etapa única – é semelhante aos hidretos complexos com um metal de transição Mg_2FeH_6 e Mg_2CoH_5 (se decompõe em Mg e metal(is) de transição de estrutura CCC). A Figura 4.18 traz a comparação entre os resultados de DRX *in situ* obtidos utilizando radiação síncrotron para o hidreto Mg_2FeH_6 obtido por Polanski et al. [97], para o hidreto Mg_2CoH_5 obtido por Zepon et al. [36] e do hidreto $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$, utilizado como exemplo.

Notavelmente, as temperaturas de início e término da reação para os hidretos de substituição por três elementos e por quatro elementos são comparáveis às reportadas por Polanski et al. [97] (mostrado na Figura 4.18a), que caracterizaram o Mg_2FeH_6 também utilizando DRX em síncrotron *in situ* com taxa de aquecimento de 5 °C/min e observaram temperaturas de início e término da des-

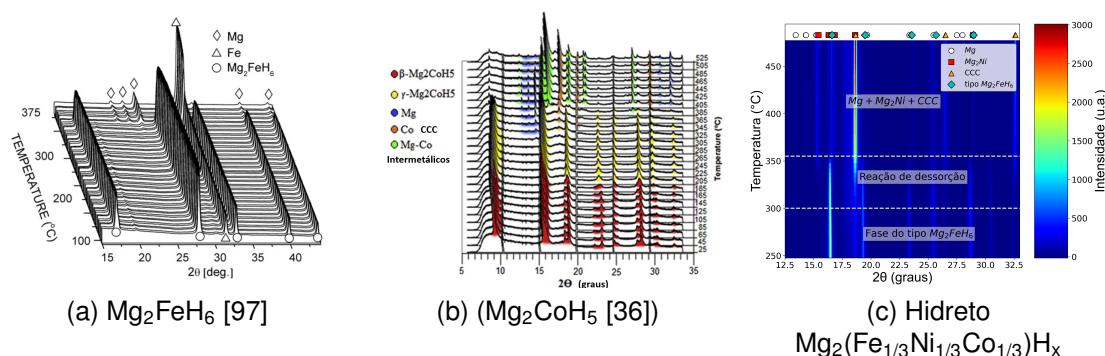


Figura 4.18: Difratogramas de DRX obtidos experimentalmente de DRX in situ com radiação síncrotron de Mg_2FeH_6 (Adaptado de Polanski e colaboradores. [97]) (a), de Mg_2CoH_5 (Adaptado Zepon e colaboradores. [36]) (b) e para a mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (c).

sorção de 307 °C e 340 °C, respectivamente. Esses valores são muito próximos dos observados neste estudo (300 °C \pm 10 °C e 355 °C \pm 15 °C) para os hidretos $Mg_2(MT)H_x$ com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Por sua vez, Zepon e coautores [36] encontraram que o hidreto Mg_2CoH_5 passa pela transformação alotrópica β - $Mg_2CoH_5 \rightarrow \gamma$ - Mg_2CoH_5 em 325 °C e inicia a dessorção (decomposição nas fases Mg, Co e intermetálicos Mg-Co) em temperaturas acima de 325 °C (Figura 4.18b), portanto, em temperaturas pouco acima das encontradas para os hidretos multicomponentes estudados neste trabalho. É destacado que não foram identificadas, nos hidretos multicomponentes estudados, transformações alotrópicas – como as transformações BT - $Mg_2NiH_4 \rightarrow AT$ - Mg_2NiH_4 (ver seção 2.2.4) à 225 °C ou β - $Mg_2CoH_5 \rightarrow \gamma$ - Mg_2CoH_5 à 325 °C – que ocorrem nos hidretos Mg_2NiH_4 e Mg_2CoH_5 , sendo apresentados comportamentos de dessorção mais semelhantes aos do hidreto Mg_2FeH_6 , com decomposição direta sem transformação alotrópica e praticamente nas mesmas faixas de temperaturas.

4.3 Conclusões

Neste capítulo sintetizamos por MR e caracterizamos novos hidretos multicomponentes $Mg_2(MT)H_x$ (sendo MT uma mistura equimolar de metais de transição, com composições envolvendo Fe, Ni, Co e V). Os resultados demonstraram que essas misturas moídas de substituição por três elementos e por quatro

elementos (contendo três ou quatro metais de transição em sua composição) podem formar uma única fase do tipo Mg_2FeH_6 . Especificamente, os hidretos $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$, $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$, $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/4}Ni_{1/4}Co_{1/4}V_{1/4})H_x$ apresentaram uma estrutura estável de fase única, ressaltando o potencial dos sistemas multicomponentes no desenvolvimento de novas composições de hidretos para armazenamento de hidrogênio.

O comportamento de decomposição desses hidretos foi investigado detalhadamente por meio de análises de DRX em síncrotron *in situ* e DSC. Durante a dessorção de hidrogênio, a fase tipo Mg_2FeH_6 se decompôs em duas ou três fases (*Mg*, CCC e *Mg₂Ni*, esta última apenas nos hidretos contendo Ni) e não foram identificadas transformações alotrópicas no processo. Esse comportamento é semelhante à decomposição do Mg_2FeH_6 em Fe (CCC) e Mg, mas com a inclusão do Mg_2Ni entre os produtos de decomposição.

As energias de ativação para a dessorção de hidrogênio, calculadas pelo método de Kissinger, mostraram-se comparáveis às do Mg_2FeH_6 . Isso é particularmente promissor para aplicações em altas temperaturas (>300 °C) que exijam taxas de liberação de hidrogênio rápidas.

Os resultados também destacam o papel do vanádio na composição dos hidretos $Mg_2(MT)H_x$, evidenciado pela formação bem-sucedida de hidretos de fase única nas composições contendo V, algo que não tinha sido encontrado na literatura até o momento.

Em conclusão, neste capítulo foi sintetizada com sucesso uma série de novos hidretos multicomponentes $Mg_2(MT)H_x$ por moagem reativa de alta energia, estimadas as energias de ativação para dessorção e foram feitas suas caracterizações estruturais durante a dessorção de hidrogênio por meio de análise de DRX síncrotron *in situ*. No próximo capítulo serão avaliadas, entre outras, as propriedades de armazenamento de hidrogênio – capacidade de absorção de hidrogênio, reversibilidade, estabilidade em ciclos e curvas PCIs – para dois hidretos escolhidos entre estes.

5 CAPÍTULO 5 - PROPRIEDADES DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO E MORFOLOGIA DE COMPOSIÇÕES $Mg_2(MT)H_x$

5.1 Justificativa

Considerando o ineditismo na obtenção de hidretos multicomponentes do tipo $Mg_2(MT)H_x$ contendo vanádio, foi priorizada a caracterização detalhada composições de hidretos multicomponente com V. Foram novamente sintetizadas misturas moídas de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ para caracterizações complementares, incluindo a avaliação das propriedades de armazenamento de hidrogênio por volumetria de Sieverts, bem como análises estruturais e morfológicas, realizadas antes e após ciclos de dessorção e absorção. Estas composições foram escolhidas devido a primeira apresentar a fase Mg_2Ni quando dessorvida e a segunda não, portanto é de interesse a comparação da ciclabilidade e reversibilidade destas duas composição entre elas e com outros hidretos $Mg_2(MT)H_x$ conhecidos.

5.2 Materiais e métodos

5.2.1 Nova síntese das misturas moídas

As misturas moídas de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ foram sintetizadas por MR com condições de moagem idênticas às aplicadas em todas as misturas deste trabalho e que foram descritas na Seção 3.2 "Materiais e métodos", do capítulo 3.

5.2.2 Medições de propriedades de armazenamento em equipamentos Sieverts

Para a avaliação das propriedades de armazenamento de hidrogênio, foram conduzidas medições de cinética de absorção (com pressão inicial de 25 bar) e dessorção (com pressão inicial de aproximadamente 1,2 bar) de H_2 em isotermas, ciclagem e curvas PCI, todas a 350°C. Os experimentos foram realizados em três equipamentos de volumetria do tipo Sieverts de acordo com a disponibilidade: dois de construção própria e um modelo comercial Setaram PCT-Pro.

As medições isotérmicas da cinética de absorção e dessorção de hidrogênio nos equipamentos do tipo Sieverts – cujo princípio baseia-se no monitoramento da variação de pressão após uma perturbação (aumento ou retirada da pressão de H_2) – são realizadas utilizando as relações da lei dos gases (Equação 5.1) aplicadas para gases reais [98]:

$$\partial H_{mol} = \frac{V_{res}}{R} \frac{\partial P_{H_2}}{\partial^2 Z_{amb}} + \frac{V_E}{\partial^2 Z_{man}} \quad (5.1)$$

em que H_{mol} é a quantidade de gás hidrogênio absorvida ou dessorvida em mols, P_{H_2} a pressão de hidrogênio (em bar), V_{res} o volume do reservatório (em cm^3), V_E o volume do porta-amostra (em cm^3), e Z_{amb} e Z_{man} os fatores de compressibilidade do hidrogênio no interior do reservatório e do porta-amostra, calculados em função da pressão e das temperaturas medidas ambiente (no reservatório) e da amostra, para pequenas variações que são monitoradas durante o experimento [98].

Os equipamentos Sieverts de fabricação própria foram utilizados para a medição de isotermas de cinética de absorção e dessorção, bem como para ciclagens de hidrogênio. Já o equipamento Setaram PCT-Pro foi empregado para a realização de ciclagens adicionais e para a obtenção das curvas PCI. O princípio fundamental do experimento de medição das curvas PCI é semelhante ao das isotermas cinéticas; no entanto, em vez de uma única perturbação da P_{H_2} do sistema, são realizadas pequenas variações (incrementos ou decréscimos) na pressão de hidrogênio, aguardando-se a estabilização da P_{H_2} antes de cada nova variação. Dessa forma, é determinada a relação entre a concentração de hidrogênio e a P_{H_2} de equilíbrio para a mistura estudada, tanto na absorção quanto na dessorção de H_2 [99]. Para a realização das PCI foram feitos procedimentos de dessorção sob vácuo dinâmico por uma hora à 350 °C antes do início dos experimentos.

Para os experimentos nos equipamentos Sievert de fabricação própria, foram realizadas as calibrações de volume efetivo do porta amostra ($V_{porta amostra} - V_{amostra}$) utilizando as relações da Equação 5.1 (nos experimentos no Setaram™

esses cálculos são feitos automaticamente). Além disso, nesses experimentos nos equipamentos de fabricação própria, o cálculo efetivo dos fatores de compressibilidade (pelo método proposto por Zheng et al. [98]), assim como a elaboração dos gráficos, foram realizados, utilizando Python, a partir dos dados medidos de pressão e temperatura no equipamento, utilizando especificamente as bibliotecas matplotlib, numpy e pandas. Os algoritmos utilizados encontram-se apresentados no Apêndice 6.2 desta Tese. Para os experimentos conduzidos no equipamento Setaram, uma vez que o software do equipamento realiza todos os cálculos quantitativos de absorção e desorção, a linguagem Python foi utilizada exclusivamente para a elaboração dos gráficos.

5.2.3 Caracterização microestrutural

As caracterizações microestruturais da mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ foram realizadas por meio de equipamentos de MEV. Um equipamento TESCAN MIRA foi utilizado para caracterização morfológica em escala submicrométrica, empregando os sinais de Elétrons secundários (SE) e Elétrons retroespalhados (BSE). Adicionalmente, foi utilizado o sistema de microanálise por EDS para quantificação e mapeamento dos elementos químicos desta mistura.

Foram utilizadas as técnicas de preparação de material por deposição em fita de carbono e dispersão em alumínio, ambas seguidas por recobrimento com ouro, para as análises de MEV.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Nova síntese das misturas moídas

Observou-se que as misturas moídas de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$, sintetizadas novamente para este capítulo, foram praticamente monofásicas, portanto a foram obtidos como hidretos multicomponentes. Os difratogramas de DRX obtidos são mostrados na Figura 5.1. Identificou-se, como segunda fase, uma pequena fração de fase CCC (aproximadamente 3% em peso) para a mistura

$Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ (Figura 5.1a), a qual é atribuída a uma pequena parcela dos elementos *MT* que não reagiram durante o processo de moagem reativa.

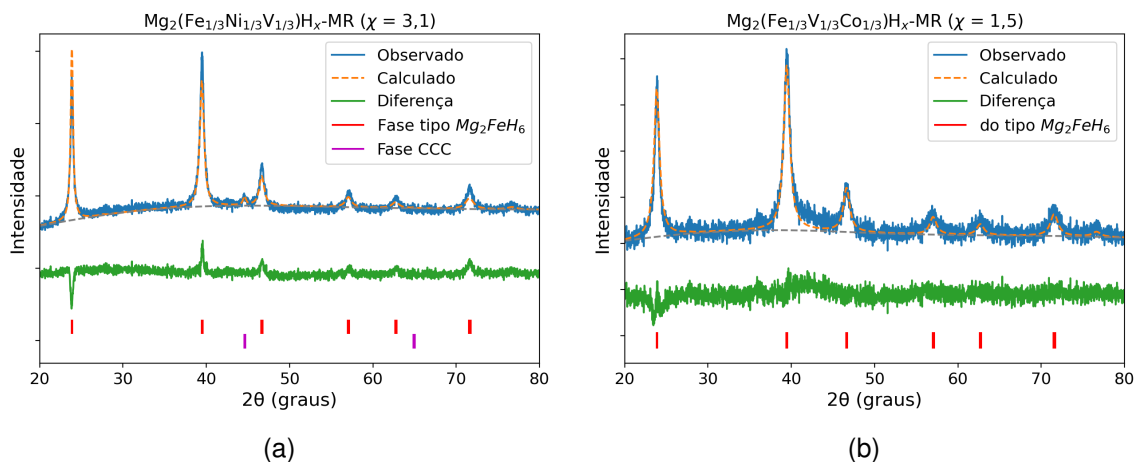


Figura 5.1: Difratogramas de raios-X (DRX) dos hidretos $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{V}_{1/3})\text{H}_x$ (a) e $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{V}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{H}_x$ (b).

5.3.2 Cinéticas de absorção e dessorção

Uma vez que as misturas foram obtidas hidrogenadas, as cinéticas foram iniciadas pela primeira dessorção de hidrogênio¹. Para a composição $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{V}_{1/3})\text{H}_x$, as primeiras cinéticas de dessorção e absorção de hidrogênio a 350 °C estão representadas na Figura 5.2.

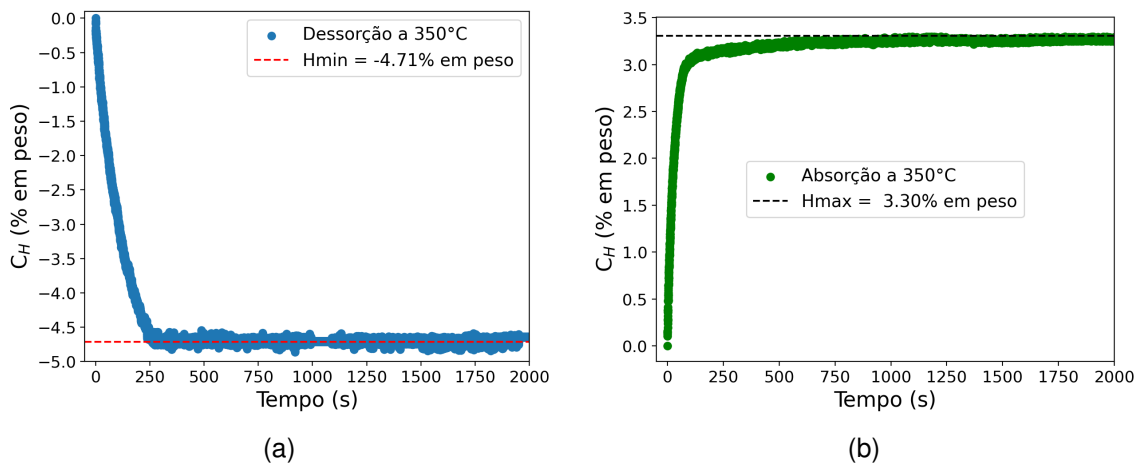


Figura 5.2: Cinéticas de primeira dessorção (a) e absorção (b) da mistura $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{V}_{1/3})\text{H}_x$ a 350 °C.

Observou-se uma perda significativa na capacidade de absorção após a primeira dessorção para esta composição (de 4,7% para 3,3% em peso). Os va-

¹O experimento foi planejado de forma que houvesse 15 bar de P_{H_2} no porta amostra durante o aquecimento para que, desta forma, não houvesse dessorção durante o aquecimento

lores absolutos de C_H medidos em cinéticas de dessorção nos equipamentos Sieverts de fabricação própria podem apresentar discrepâncias. Isso ocorre em função do desenho experimental, pois a calibração de volume do equipamento é realizada com precisão apenas para o volume menor, utilizado nos experimentos de absorção. Durante a dessorção, o gás é expandido para um volume maior, que não possui a mesma calibração precisa, a fim de reduzir a pressão do sistema. Essa incerteza no volume maior resulta em um erro sistemático que, tipicamente, superestima o valor da capacidade máxima de dessorção. Por esta razão, o valor fidedigno da capacidade de armazenamento nos ciclos é considerado o valor medido durante a absorção. Dessa forma, tornou-se necessária a utilização de técnicas complementares para confirmação desses valores, sendo realizado um experimento de DSC acoplado à TGA (mostrado na Figura 5.3) para medição da capacidade de absorção desta mistura, tanto no estado como obtida quanto após um ciclo de dessorção/absorção.

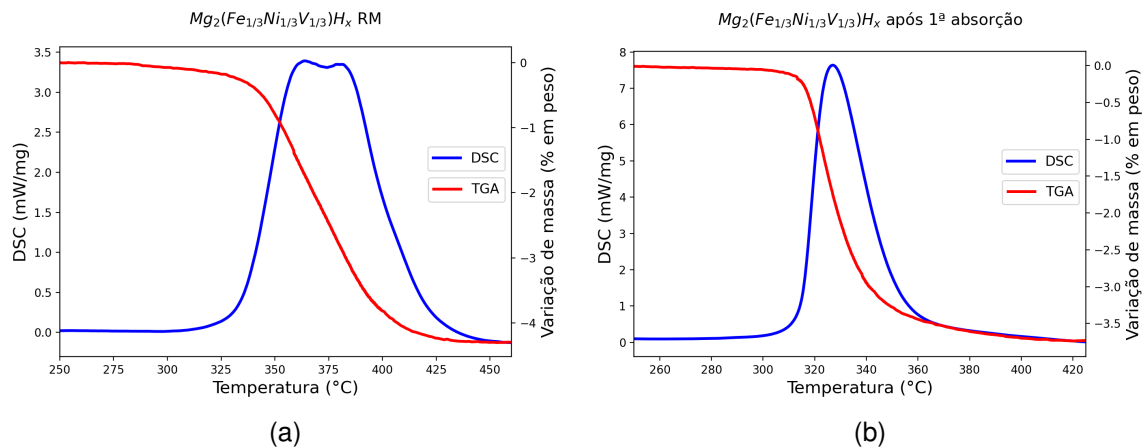


Figura 5.3: Curvas de DSC com TGA da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ como moída (a) e após um ciclo de dessorção/absorção (b).

A curva de DSC para esta mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ como moída apresentou dois picos desta vez, isso deve ter sido obtido graças a heterogeneidades de tamanhos de grãos da mistura [91], pois na análise de DRX foi identificada apenas uma fase monohidreto. A $C_{H_{max}}$ medida por TGA para esta mistura no estado como obtida foi de 4,3% em peso, enquanto para a mistura após um ciclo de dessorção/absorção foi de 3,4% em peso. Portanto, o valor medido na

cinética dessorção foi superior ao medido por TGA (4,7% contra 4,3% em peso), enquanto o medido na absorção foi praticamente equivalente (3,3% contra 3,4% em peso). Nota-se que, utilizando a estimativa por DSC para dessorção (mais conservadora), houve uma perda de $C_{H_{max}}$ de 1,0% em peso após o primeiro ciclo de absorção. Adicionalmente, observou-se que as temperaturas de início e de pico de dessorção diminuíram após um ciclo de absorção.

As análises de DRX nesta mistura moída após a dessorção e após a absorção são mostradas na Figura 5.4). No refinamento de Rietveld desta mistura após a dessorção (item a da Figura 5.4), foram identificadas as mesmas fases observadas anteriormente nas análises de DRX em síncrotron *in situ* (Seção 4.2.3): Mg (26,5% em peso), Mg_2Ni (31,6% em peso), V (15,8% em peso) e CCC (26,1% em peso). Observou-se uma maior proporção das fases Mg_2Ni , Mg e V em detrimento da fase CCC, quando comparado com as proporções medidas no experimento de DRX *in situ* em síncrotron (apresentadas na Tabela 4.4 daquela seção). O motivo desta discrepância ainda necessita ser investigado, mas neste caso a quantidade estimada da fase V -CCC foi consideravelmente mais próxima do valor utilizado na composição (15,8% dos 18,8% em peso), indicando uma maior segregação desse elemento durante a decomposição da fase do tipo Mg_2FeH_6 .

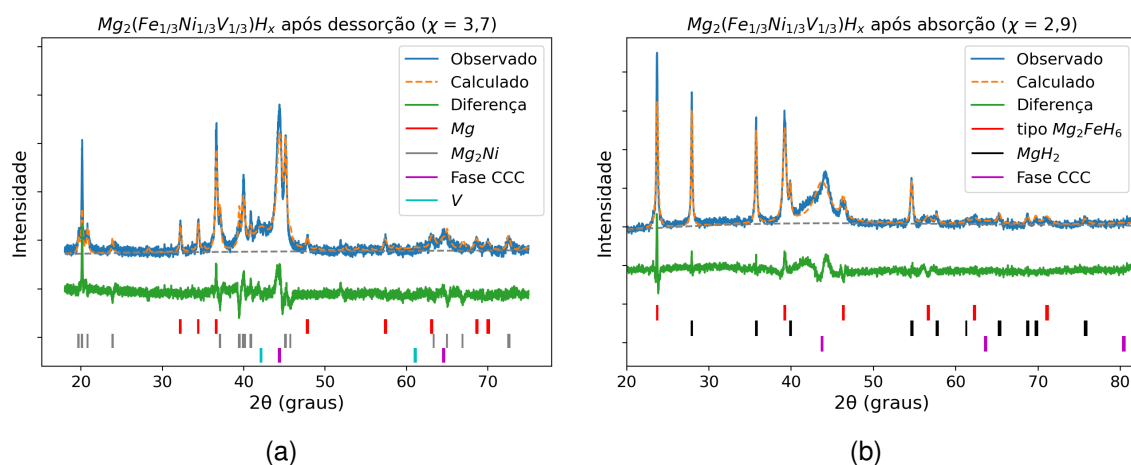


Figura 5.4: Difratogramas de raios-X da mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ após dessorção (a) e após absorção (b) de hidrogênio.

A análise de DRX desta mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ após a absorção de

hidrogênio (item b da Figura 5.4) foi de grande utilidade para a compreensão da perda de capacidade de absorção após o primeiro ciclo. Neste refinamento de Rietveld, foram quantificadas as fases CCC (45,4% em peso), MgH_2 (25,6% em peso) e do tipo Mg_2FeH_6 (29,0% em peso). Estes valores de proporções de fases sugerem que apenas aproximadamente $1/3$ dos átomos de elementos utilizados na posição MT formaram novamente a fase do tipo Mg_2FeH_6 durante a absorção de hidrogênio, enquanto $2/3$ formaram a(s) fase(s) CCC. Embora este refinamento tenha sido realizado com apenas uma fase CCC, é possível observar um ombro em $2\theta \approx 42$ no pico principal dessa fase que não foi adequadamente ajustado no refinamento, o qual deve estar relacionado a uma segregação de V -CCC que não foi refinada devido à limitação de refinar múltiplas fases com picos próximos no software GSAS-II. Portanto, a perda de capacidade de absorção deve estar associada aos $\approx 2/3$ dos elementos da posição MT que não participaram da reação de absorção de hidrogênio durante esta cinética. Também é importante notar que a fração em massa identificada nessa fase CCC são menores que as medidas no experimento de DRX *in situ* (mostradas na Seção 4.2.3) e correspondem a fração em massa menor do que os MT s adicionados, o que sugere que nas condições de absorção e dessorção empregadas o elemento Mg não mais se incorpora a fase CCC, como ocorreu na condição do DRX *in situ*.

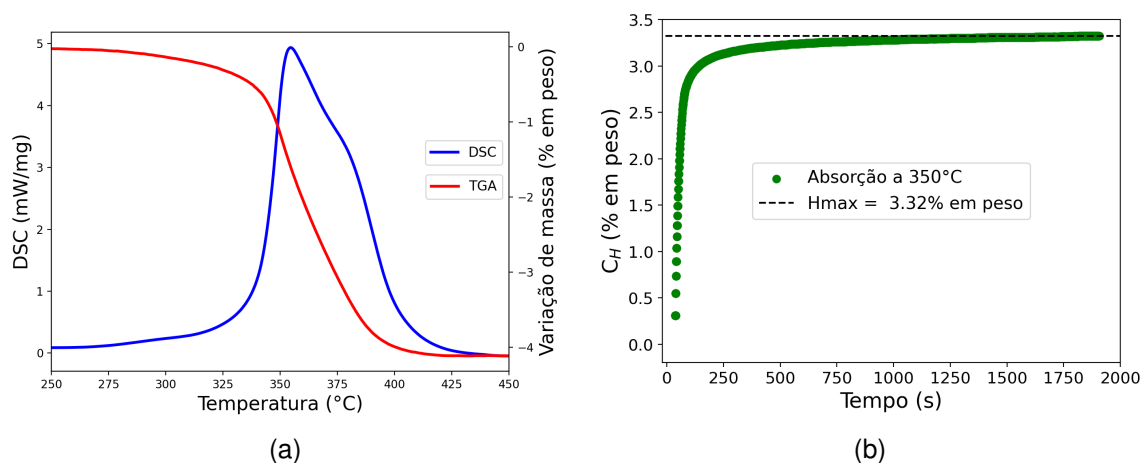


Figura 5.5: Curva de DSC acoplada à TGA (a) e cinética de absorção de hidrogênio a 350 °C (b) da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$.

Para a mistura $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$, a análise por DSC com TGA (no es-

tado como obtida por MR) e a cinética de absorção isotérmica são apresentadas na Figura 5.5. A capacidade de dessorção medida por análise de TGA (item a da Figura 5.5) para desta mistura foi de $C_{H_{max}} = 4,1\%$ em peso, tendo sido reabsorvidos 3,3% em peso durante a cinética de absorção isotérmica (item b da Figura 5.5).

Na análise de Rietveld do difratograma de DRX desta mistura após a dessorção, mostrada na Figura 5.6a, foram identificadas as mesmas fases observadas no experimento de DRX *in situ* em síncrotron: *Mg* (47,4% em peso), CCC-1 (27,0% em peso) e CCC-2 (25,7% em peso). As frações em massa dessas duas fases CCC superam os valores utilizados de *Fe*, *Co* e *V* individualmente (aproximadamente 18-19% em peso cada), portanto ambas as fases CCC devem corresponder a soluções sólidas com dois ou três destes elementos, sendo a fase CCC-1 rica em *Fe* e a CCC-2 rica em *V*, considerando as semelhanças de seus respectivos parâmetros de rede ($a_{CCC-1} = 2,86 \text{ \AA}$, $a_{CCC-2} = 2,98 \text{ \AA}$, $a_{Fe} = 2,85 \text{ \AA}$ e $a_V = 3,03 \text{ \AA}$, ref. [93, 94]).

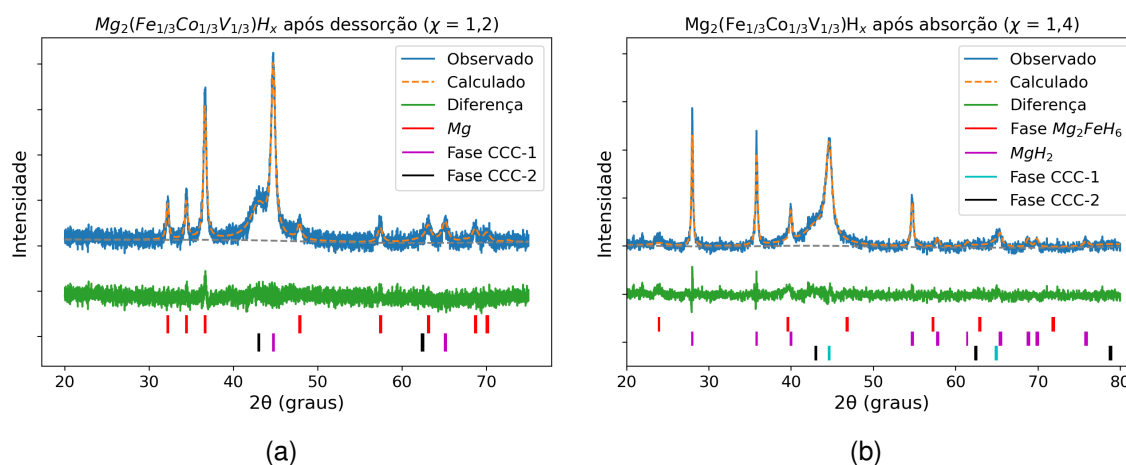


Figura 5.6: Difratogramas de raios-X da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ após dessorção (a) e após absorção (b) de hidrogênio.

Na análise de Rietveld desta mistura após a primeira absorção, mostrada na Figura 5.6b, observou-se que as fases CCC-1 e CCC-2, de forma análoga ao verificado para a mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$, não participaram integralmente do ciclo de absorção, permanecendo presentes em quantidades significativas após o processo. As frações em peso medidas para as fases foram: 17,5%

para CCC-1, 40,6% para CCC-2, 6,3% para a fase do tipo Mg_2FeH_6 e 35,6% para MgH_2 . Portanto, verifica-se que esta mistura $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ formou quantidade insignificante da fase do tipo Mg_2FeH_6 durante a primeira absorção.

5.3.3 Estabilidade cíclica

Os experimentos de ciclagem de absorção e dessorção de hidrogênio da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ são apresentados na Figura 5.7a. Observou-se que esta mistura moída apresentou boa estabilidade cíclica, com capacidade de absorção constante de $C_{H_{max}} = 3,30\%$ em peso. Na análise de Rietveld desta mistura após a ciclagem (Figura 5.7b), foram identificadas as fases do tipo Mg_2FeH_6 (25,5% em peso), CCC (48,7% em peso) e MgH_2 (25,7% em peso).

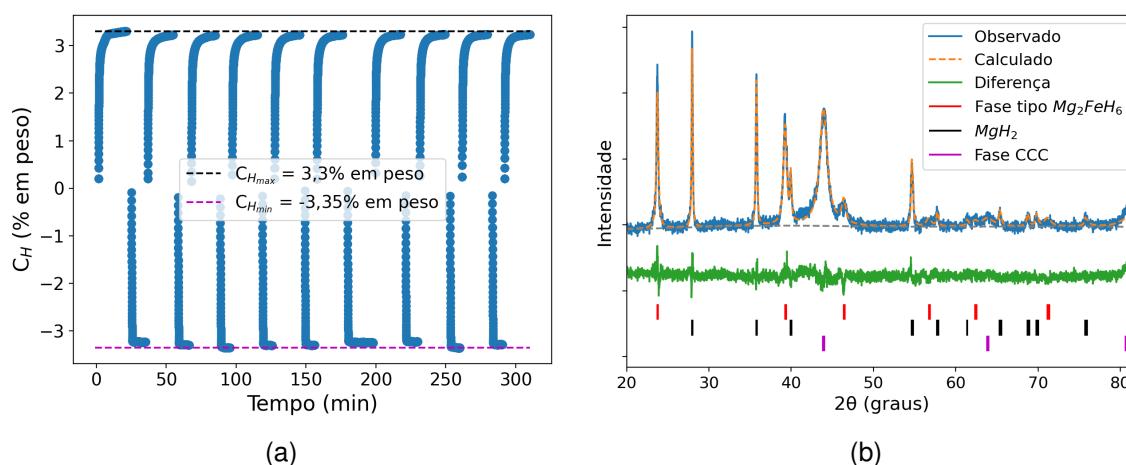


Figura 5.7: Ciclagem de absorção e dessorção de hidrogênio da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ a 350 °C (a) e difratograma de raios-X da mistura após a ciclagem (b).

Os experimentos de ciclagem de absorção e dessorção de hidrogênio da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ são apresentados na Figura 5.8a. Constatou-se que esta mistura apresentou boa estabilidade cíclica, com capacidade de absorção oscilando em torno de $C_{H_{max}} = 3,24 \pm 0,11\%$ em peso. Na análise de Rietveld desta mistura após a ciclagem (Figura 5.8b), de forma análoga ao observado para esta mistura após a primeira absorção (Figura 5.6b), foram identificadas as fases MgH_2 (40,4% em peso) e duas fases CCC com parâmetros de rede distintos: CCC-1 (43,3% em peso) e CCC-2 (16,3% em peso). Esta última fase provavelmente corresponde a V-CCC ou a uma solução sólida rica em vanádio,

considerando a similaridade dos parâmetros de rede e a quantidade medida com o teor de V utilizado na composição (18,4% em peso). Verificou-se que a fase de interesse (do tipo Mg_2FeH_6) não foi reconstituída nesta mistura durante a ciclagem, sendo o elemento Mg o único responsável pelo armazenamento de hidrogênio nesta mistura.

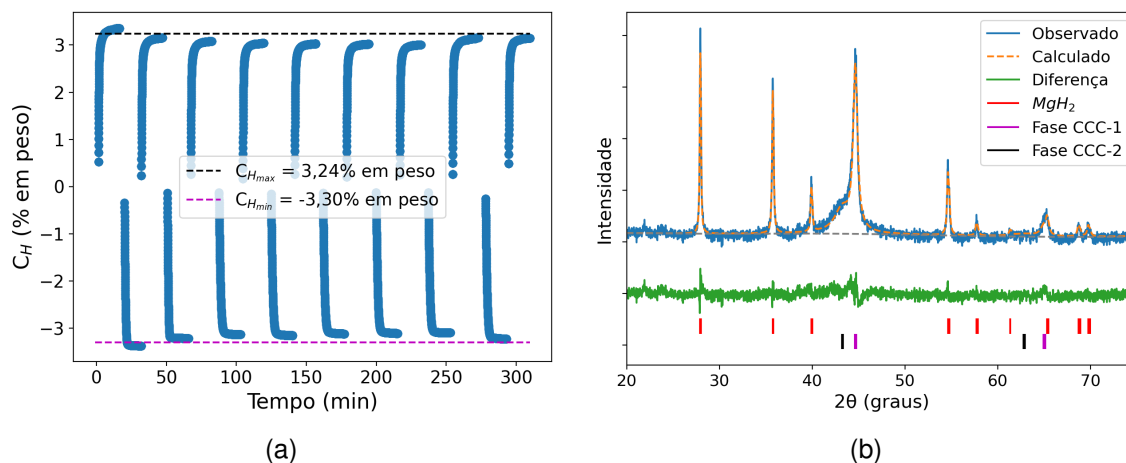


Figura 5.8: Ciclagem de absorção e dessorção de hidrogênio da mistura $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ a $350^\circ C$ (a) e difratograma de raios-X da mistura após a ciclagem (b).

A comparação dos difratogramas de DRX entre as misturas moídas obtidas por RM, após a primeira absorção e após a ciclagem para as composições $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ é apresentada na Figura 5.9². Nesta figura, pode-se observar que a fase do tipo Mg_2FeH_6 – que constituía a única fase das misturas quando obtidas por MR – não apresenta estabilidade cíclica.

Na mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$, a fase do tipo Mg_2FeH_6 não é reconstituída durante as absorções de hidrogênio. Por sua vez, na mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ (na qual foi identificado 31,6% em peso de Mg_2Ni no estado dessorvido), foi quantificada apenas 25,5% em peso da fase do tipo Mg_2FeH_6 , indicando que apenas uma parcela da fase Mg_2Ni forma ciclicamente a fase do tipo Mg_2FeH_6 . Em ambos os casos, as fases CCC não participam ativamente da reação de absorção de hidrogênio. Estudos adicionais seriam

²as indexações dos picos $2\theta \geq 60$ não estão mostradas na Figura 5.9 para não haver sobreposição das legendas da imagem.

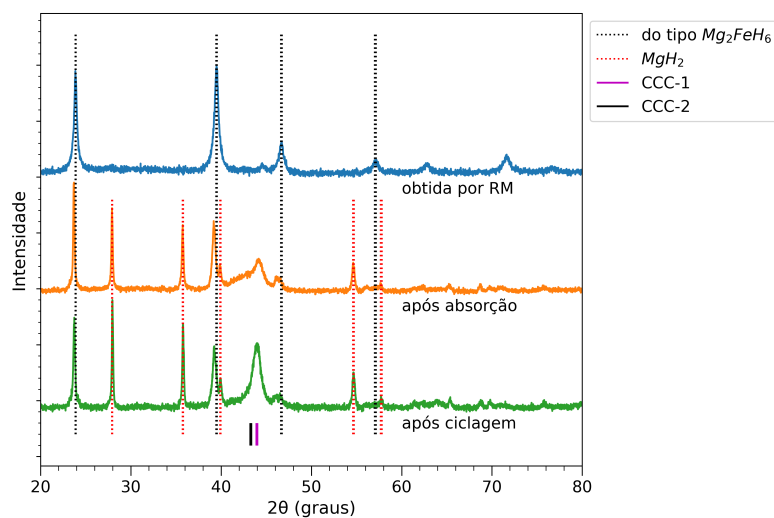
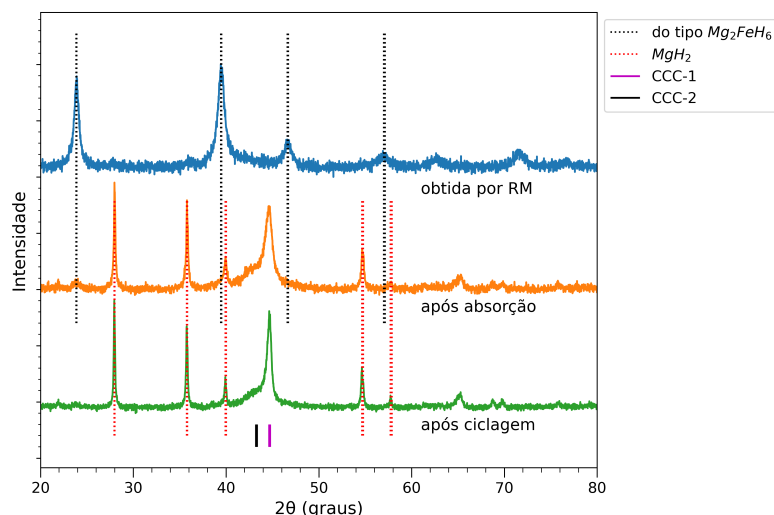
(a) $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{V}_{1/3})\text{H}_x$ (b) $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{V}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{H}_x$

Figura 5.9: Comparação dos difratogramas de DRX entre as misturas como obtidas por RM, após a primeira absorção e após a ciclagem para as composições $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{V}_{1/3})\text{H}_x$ (a) e $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{V}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{H}_x$ (b).

necessários para investigar se a presença dessas fases poderia modificar a cinética ou outras propriedades de interesse desses materiais armazenadores de hidrogênio.

É importante destacar que as propriedades medidas para estas misturas moídas estão em consonância com as reportadas em publicações recentes (de 2025) para outras misturas moídas multicomponentes do tipo $\text{Mg}_2(\text{MT})\text{H}_x$, como o estudo de Pericoli et al. [81], detalhado na Seção 2.5.

Conforme apresentado na Figura 2.13a, a mistura moída $Mg_2(MT)H_x$ ($MT = Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}$) reportada por eles apresentou uma capacidade cíclica de $C_{H_{max}}$ inferior a 3% em peso. Este valor é ligeiramente inferior aos $\approx 3,2-3,3\%$ em peso obtidos ciclicamente para as misturas com vanádio desta tese (mostradas nas Figuras 5.7a e 5.8a).

Entretanto, um ponto crucial da comparação é que Pericoli et al. reportaram uma proporção superior da fase do tipo Mg_2FeH_6 estável ciclicamente (45% em peso) para a composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (sem vanádio). Isso reforça a hipótese levantada por este trabalho de que o V (presente nas composições estudadas nesta tese) pode ser um elemento que desestabiliza a fase de hidreto $Mg_2(MT)H_2$, ou seja, que dificultaria sua nova formação durante as absorções de hidrogênio.

Por sua vez, Ruiz-Santacruz e coautores [82], em seu trabalho com as misturas moídas $Mg_2(Co_{1/3}Fe_{1/3}Ni_{1/3})$, $Mg_2(Cu_{1/3}Fe_{1/3}Ni_{1/3})$, $Mg_2(Co_{1/3}Cu_{1/3}Fe_{1/3})$, $Mg_2(Co_{1/3}Cu_{1/3}Ni_{1/3})$ e $Mg_2(Co_{1/4}Cu_{1/4}Fe_{1/4}Ni_{1/4})$, obtiveram um valor de $C_{H_{max}} = 2,9 \pm 0,3\%$ em peso para essas composições (conforme pode ser observado na Figura 2.16 da Seção 2.5). Embora não tenham reportado a quantidade da fase do tipo Mg_2FeH_6 que se manteve estável ciclicamente em suas misturas, foram identificadas fases CCC e MgH_2 em suas análises de DRX (apresentadas na Figura 2.15b). Portanto, em seu trabalho, também não foram observados misturas moídas $Mg_2(MT)H_x$ que mantivessem a estrutura cristalina predominantemente do tipo Mg_2FeH_6 após os ciclos de absorção e dessorção.

Por fim, podemos concluir que – de maneira muito semelhante ao hidreto convencional Mg_2FeH_6 – os hidretos multicomponentes estudados nesta tese apresentaram uma pobre reversibilidade a 350 °C devido a decomposição com segregação dos *MTs*. Portanto, uma alternativa para se obter hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes no futuro seria os projetar para que forme uma grande quantidade da fase de intermetálico $Mg_2(MT)$ na dessorção, pois a formação desse intermetálico para o hidreto convencional Mg_2NiH_4 é o que confere as boas propriedades de reversibilidade deste armazenador.

5.3.4 Curvas PCI

Uma vez que as misturas moídas foram sintetizadas por MR, elas foram obtidas inicialmente na forma hidrogenada. No entanto, como a realização das curvas PCI no equipamento SETARAM™ requer que o processo seja iniciado pela absorção, procedeu-se à dessorção prévia das misturas mediante aplicação de vácuo antes do início dos experimentos.

As curvas de pressão-composição isotérmicas para as misturas moídas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ são apresentadas na Figura 5.10, juntamente com os dados de uma mistura Mg_2FeH_6 obtido por Puskiel et al. [100] por meio de MAE seguida de hidrogenação por sinterização, com a finalidade de comparação.

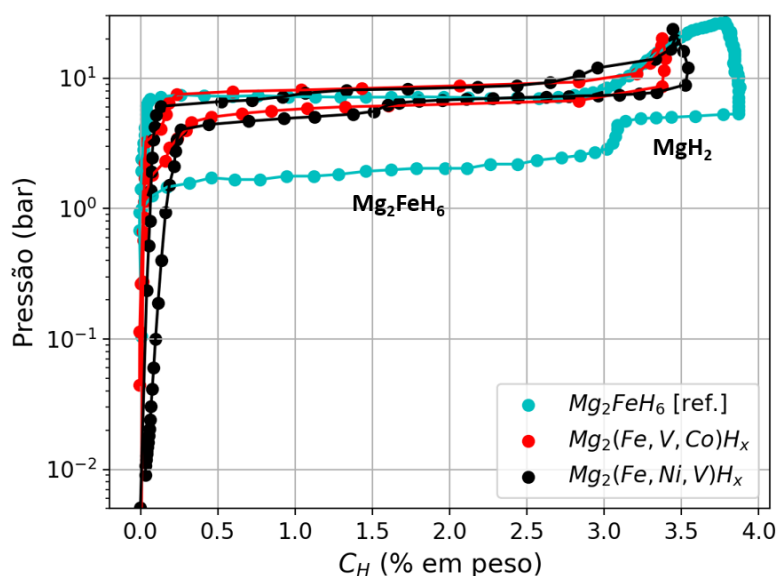


Figura 5.10: Curvas PCI das misturas $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$, apresentadas em conjunto com uma mistura Mg_2FeH_6 de referência (adaptado de Puskiel et al. [100]), todas a 350°C.

É importante notar que, como foi mostrado na Seção anterior, após a primeira dessorção o que se forma na absorção é majoritariamente hidreto MgH_2 , portanto, o comportamento das PCIs que estamos medindo é mais influenciado por este hidreto de magnésio do que pelo hidreto multicomponente de interesse (que é formado em baixa quantidade para a composição com Ni e não é formado

novamente para composição sem Ni).

Observou-se que ambas as misturas apresentaram comportamento bastante semelhante, com capacidades de absorção de hidrogênio de 3,55% em peso para a $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e 3,39% em peso para a $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ nestes experimentos.

Ao comparar o comportamento das curvas PCI destas misturas com a Mg_2FeH_6 de referência, observou-se que as misturas moídas apresentaram uma capacidade máxima de absorção de hidrogênio ($C_{H_{max}}$) inferior à da referência (que apresentou $C_{H_{max}} \approx 3,8\%$ em peso), uma pressão de platô durante a absorção bastante semelhante (entre 8 e 9 bar) e uma histerese menor. Isto é, os platôs de pressão das misturas deste trabalho, durante a dessorção, são superiores às da mistura Mg_2FeH_6 de referência. Essa característica implica que as pressões de equilíbrio na dessorção são mais elevadas, o que é desejável, uma vez que a força motriz para a dessorção está relacionada à diferença entre a P_{H_2} aplicada e a P_{H_2} de equilíbrio. Dessa forma, seria esperado que as composições utilizadas neste trabalho apresentassem cinéticas de dessorção mais rápidas que as da mistura Mg_2FeH_6 de referência. Esta histerese menor é uma característica conhecida dos hidretos MgH_2 , que é a fase de hidreto formada em maior quantidade nestas composições.

5.3.5 Caracterização por microscopia eletrônica

Dado que a mistura moída de composição $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ não formou a fase multicomponente durante a absorção de hidrogênio, as análises morfológicas concentraram-se exclusivamente na composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$. Essas análises, realizadas por MEV e EDS, abrangeram o material no estado de síntese (ou “como moído”) e após a ciclagem de H_2 .

A Figura 5.11 apresenta micrografias obtidas por SE para a mistura com essa composição, depositado em fita de carbono, comparando o estado antes e após dez ciclos de absorção de hidrogênio, com aumentos nominais de 1000× e 5000×.

Visto que as imagens foram obtidas por SE, a principal informação extraída é a morfologia das misturas moídas. Nos itens (a) e (b) da Figura 5.11 (aumento de

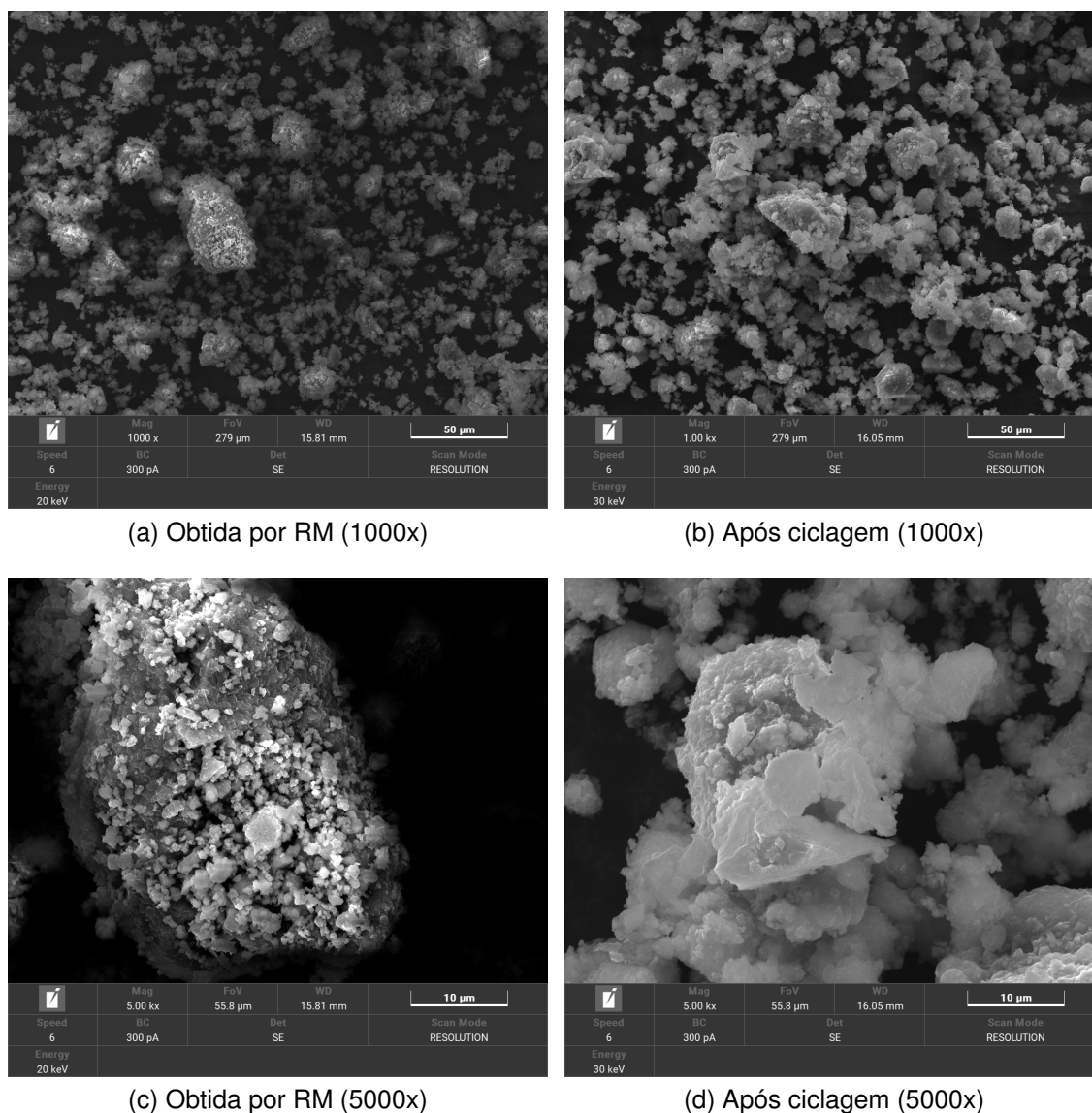


Figura 5.11: Imagens de MEV obtidas usando contraste por elétrons secundários (SE) das misturas moídas $\text{Mg}_2(\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{V}_{1/3})\text{H}_x$ obtidos por RM com aumento nominal de 1000x (a) e de 5000x (c); após 10 ciclos de hidrogenação com aumento nominal de 1000x (b) e de 5000x (d).

1000 \times), observa-se que o material consiste em pós ultrafinos que formam aglomerados de tamanhos variados, com os maiores atingindo cerca de 50 μm . Em contraste, as imagens de maior magnificação (5000 \times , itens c e d) revelam que esses aglomerados são predominantemente constituídos por partículas submicro-métricas (da ordem de 100 nm), com as maiores partículas na faixa de 3–7 μm . Existem diferenças notáveis entre as morfologias das partículas antes e depois da ciclagem, sendo que na amostra como moída as partículas são mais arren-

donadas, apresentam maior distribuição de tamanho e uma presença maior de partículas maiores que $5 \mu\text{m}$, enquanto as partículas após ciclagem apresentam superfícies mais planas com bordas poligonais e distribuição de tamanho mais estreita. Esta diferença de morfologia se deve ao fenômeno de decrepitação que ocorre durante a ciclagem de HMs [101]

Essa morfologia de partículas refinadas, resultante da moagem de alta energia, é considerada ideal para se obter cinéticas rápidas de absorção e dessorção de hidrogênio, uma vez que proporciona uma elevada área superficial. Essa característica morfológica, portanto, está em concordância com as propriedades cinéticas medidas nas seções anteriores [102].

As misturas foram submetidas a análises microestruturais com mapeamento de elementos químicos por MEV/EDS.

Inicialmente, a Figura 5.12 apresenta o mapeamento elementar da mistura moída obtida por MR com aumento nominal de 1000x. Embora a distribuição revele uma considerável homogeneidade geral, é possível observar heterogeneidades pontuais, como pequenas partículas ricas em V (Figura 5.12f) e outras com baixo teor de Mg (Figura 5.12c), provavelmente correspondentes à fase CCC identificada por DRX.

Em contrapartida, a Figura 5.13 apresenta a mistura após a ciclagem, no mesmo aumento (1000x). Neste caso, a heterogeneidade é visivelmente mais pronunciada, evidenciando uma clara segregação de fases, o que corrobora as análises de DRX. De fato, as análises de DRX (discutidas anteriormente) indicaram que a mistura moída ciclada sofreu segregação de Mg e metais de transição, resultando na formação das fases do tipo Mg_2FeH_6 , MgH_2 e CCC. Observam-se grandes regiões ricas em Mg (Figura 5.13c) e outras ricas nos metais de transição (Figuras 5.13d-f), que correspondem a essas fases segregadas.

Para uma análise mais detalhada (com maior aumento), a Figura 5.14 foca em uma região representativa da mistura obtida por MR. O mapeamento químico revela uma alta homogeneidade na distribuição dos elementos. A estequiometria quantificada nessa região foi $Mg_{60}Fe_{13}Ni_{13}V_{14}$ (o hidrogênio não é detectável pela técnica), que está próxima da composição nominal ($Mg_{67}Fe_{11}Ni_{11}V_{11}H_x$)

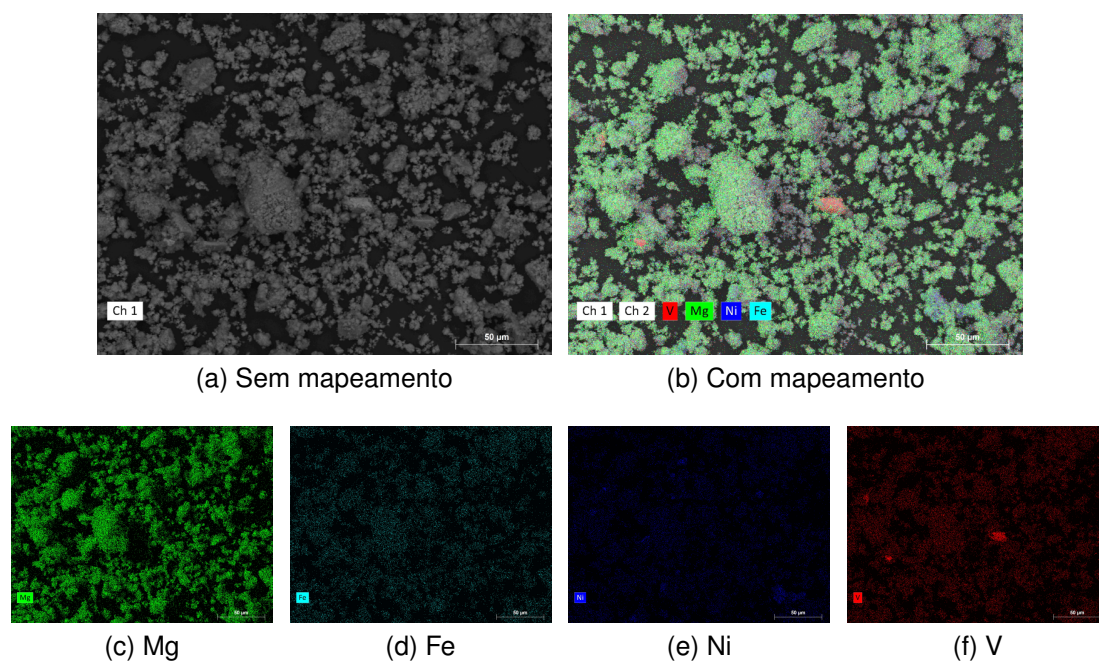


Figura 5.12: Imagens de MEV com mapeamento químico por EDS com aumento nominal de 1000x da mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ obtida por MR: sem mapeamento (a); com mapeamento de todos os elementos (b); dos elementos Mg (c); Fe (d); Ni (e); e V (f).

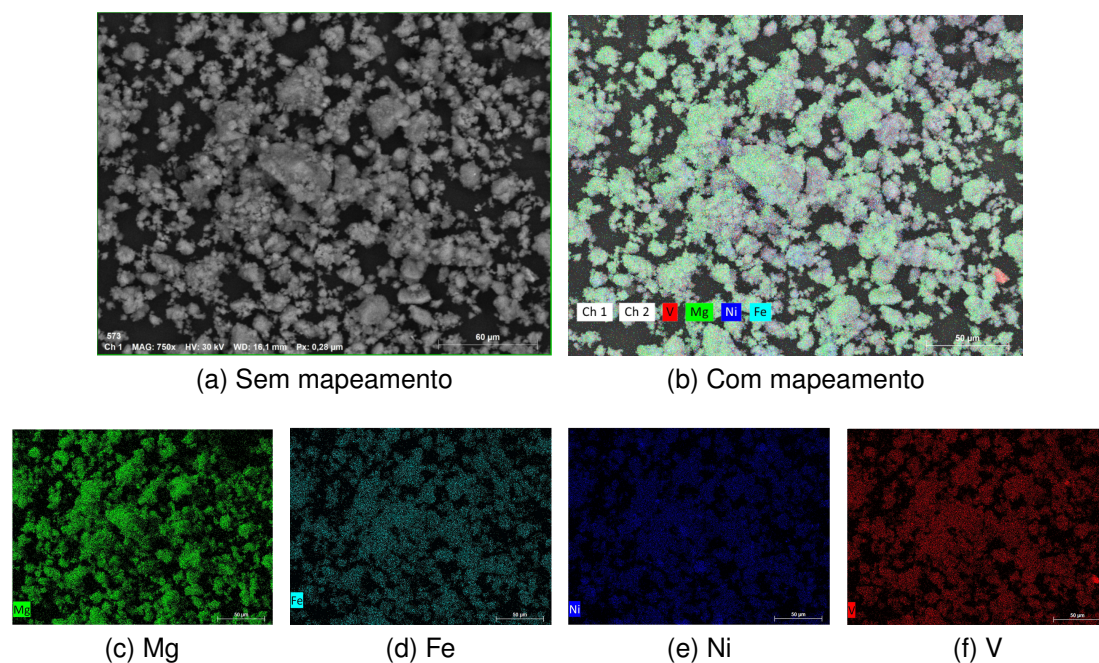


Figura 5.13: Imagens de MEV com mapeamento químico por EDS com aumento nominal de 1000x da mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ após ciclagem: sem mapeamento (a); com mapeamento de todos os elementos (b); dos elementos Mg (c); Fe (d); Ni (e); e V (f).

utilizada na síntese. Essa pequena diferença de composição pode ser atribuída à menor concentração de Mg em algumas partículas, como as evidenciadas pela elipse A na Figura 5.14b.

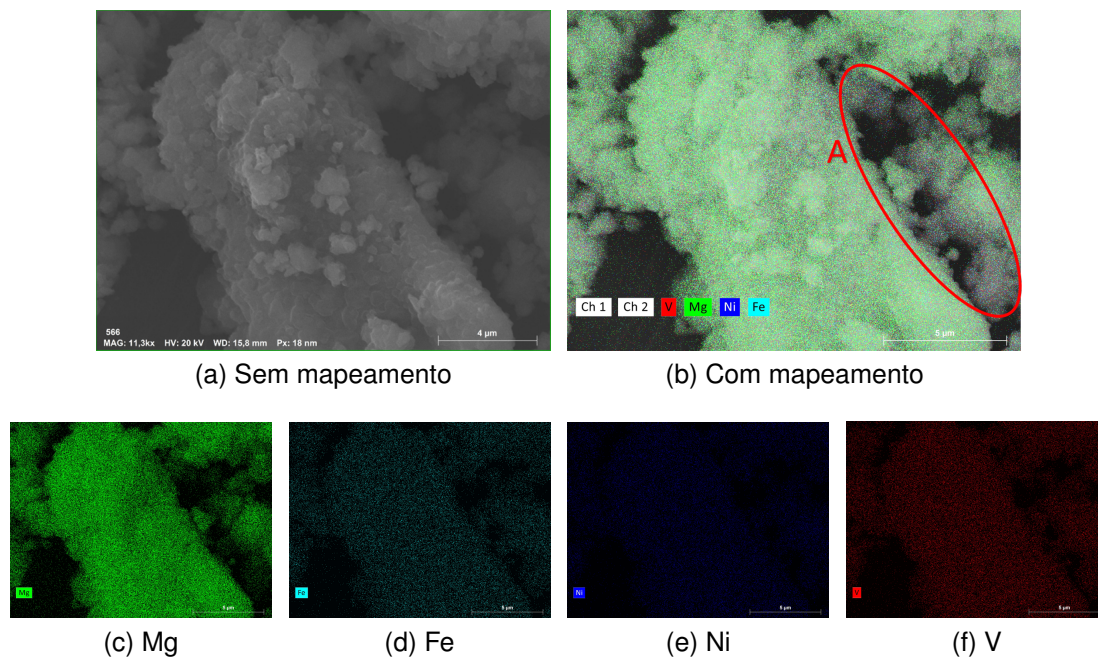


Figura 5.14: Imagens de MEV com mapeamento químico por EDS com aumento nominal de 10000x de misturas com composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ obtidos por RM: sem mapeamento (a); com mapeamento de todos os elementos (b); dos elementos Mg (c); Fe (d); Ni (e); e V (f).

De forma análoga, a Figura 5.15 detalha uma região heterogênea da mistura após a ciclagem, com aumento de 5000x. Observam-se regiões ricas (região A) e pobres (região B) em Mg, o que evidencia a acentuada heterogeneidade composicional do pó. É esperado que as partículas e aglomerados pobres em Mg apresentem maior concentração da fase CCC, enquanto as regiões ricas em Mg devem ser majoritariamente constituídas pelas fases Mg e Mg_2Ni . A região C da Figura 5.15e aponta para uma partícula não reagida ou segregada de Ni (ou muito rica em Ni). Tais partículas de metais de transição (principalmente V e Ni) foram observadas por EDS tanto no hidreto obtido por MR quanto no ciclado (conforme visto nas Figuras 5.12 e 5.13). Embora o Ni seja o único a formar o intermetálico Mg_2Ni com o Mg, não foi observada uma maior afinidade dele para formar as misturas $Mg_2(MT)H_x$. Isso é sustentado pelo fato de não

haverem diferenças significativas de concentração e proporção entre Fe, Ni e V nas regiões ricas ou pobres em Mg. Conseqüentemente, não foi confirmada a hipótese de que a fase $Mg_2(MT)H_x$ seria composta basicamente por Mg_2NiH_4 , o que exigiria uma diferença de concentração de Ni entre as fases que não se manifestou.

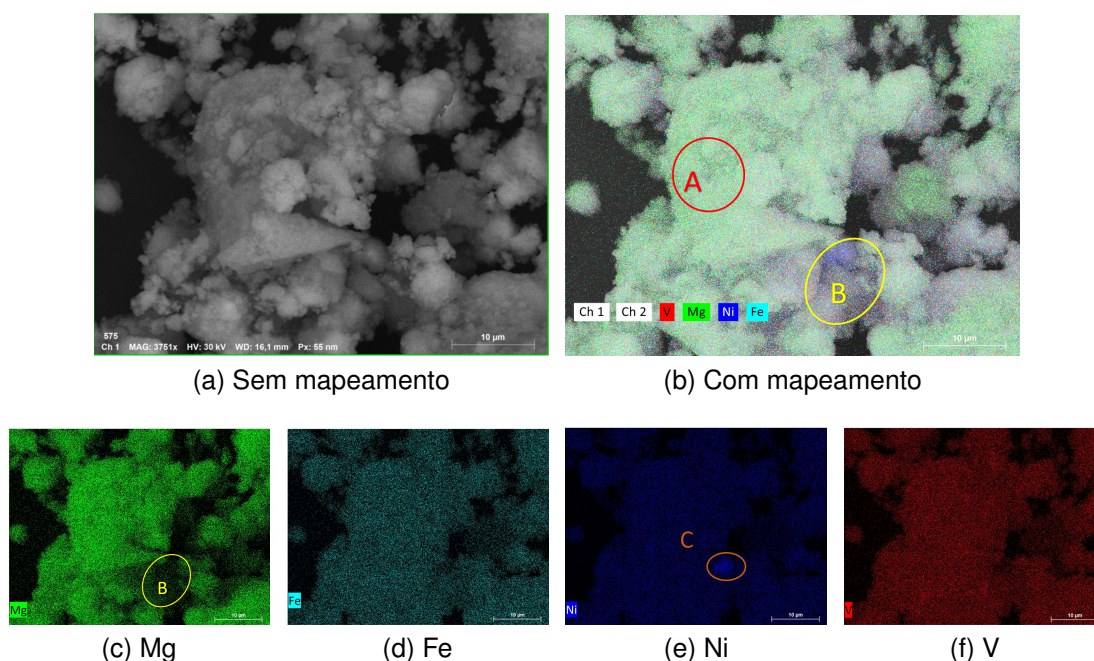


Figura 5.15: Imagens de MEV com mapeamento químico por EDS com aumento nominal de 5000x de misturas moídas com composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ após ciclagem: sem mapeamento (a); com mapeamento de todos os elementos (b); dos elementos Mg (c); Fe (d); Ni (e); e V (f).

Essa marcada heterogeneidade composicional observada na mistura moída ciclada (Figura 5.15) não é uma particularidade dos hidretos contendo vanádio, mas parece ser uma característica de outros hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes. Conforme apresentado na Fundamentação Teórica (Seção 2.5), o trabalho de Ruiz-Santacruz e coautores [82] demonstrou um comportamento similar. A análise de MEV/EDS da composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ (Figura 2.17) também revelou uma segregação acentuada dos elementos Mg, Fe e Co após a absorção, corroborando os achados deste trabalho.

5.4 Conclusões

O Capítulo 5 teve como objetivo principal a caracterização detalhada das propriedades de armazenamento de hidrogênio, bem como a investigação microestrutural dos inéditos hidretos multicomponentes $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$, obtidos por moagem reativa (MR).

As principais conclusões alcançadas a partir das análises realizadas são:

1. **Propriedades cinéticas e termodinâmicas:** Ambas misturas moídas demonstraram cinéticas de absorção e dessorção rápidas, em consonância com a morfologia de pós ultrafinos e nanoparticulados revelada pelas análises de MEV.
2. **Perda de capacidade após o primeiro ciclo:** Ambas misturas sofreram uma perda significativa na capacidade máxima de armazenamento após o primeiro ciclo. Por exemplo, a mistura de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ sofreu uma perda de $C_{H_{max}} \approx 4,3\%$ para $3,4\%$ em peso. Essa perda está associada ao fenômeno de segregação e à não reconstituição integral da fase de hidreto multicomponente.
3. **Irreversibilidade da fase do tipo Mg_2FeH_6 :** A análise de DRX após a ciclagem revelou o achado mais crítico do capítulo: a fase do tipo Mg_2FeH_6 , que era predominante no estado como moído, não apresenta reversibilidade nas composições estudadas após a ciclagem, sendo totalmente perdida na mistura de composição $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ e mantida em 25% em peso na mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$. Em trabalhos recentes, foram sintetizados composições $Mg_2(MT)H_x$, e o máximo de fase do tipo Mg_2FeH_6 estável após a primeira absorção foi de 46% em peso para uma mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$ [82] (não foram feitos estudos de ciclagem). Porém, as misturas moídas apresentaram estabilidade cíclica quanto a capacidade absorção, pois, mesmo com a fase multicomponente do tipo Mg_2FeH_6 sendo instável, as misturas (que se tornaram compósitos de hidretos) absorvem e dessorvem hidrogênio de maneira estável, a partir do segundo ciclo.

4. Segregação e formação de fases secundárias:

- Na mistura moída $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$, a fase de interesse (do tipo Mg_2FeH_6) não foi reconstituída em quantidade significativa durante a absorção, sendo o armazenamento de hidrogênio após a ciclagem majoritariamente atribuído à formação de MgH_2 . Os elementos de transição (Fe, V, Co) segregaram em fases CCC que não participam ativamente do ciclo, ainda que possam atuar como aditivos ao MgH_2 (são necessários mais estudos para afirmar se isso ocorre de fato).
- Na mistura $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$, uma pequena fração (25% em peso) da fase multicomponente foi ciclicamente reversível devido ao elemento Ni. Portanto o MT Ni é um agente formador de hidretos $Mg_2(MT)H_x$ reversíveis e outras composições com este elemento podem ser exploradas na busca por hidretos multicomponentes desta classe com uma melhor reversibilidade.

5. **Heterogeneidade composicional:** As análises microestruturais por MEV/EDS corroboraram a segregação de fases, evidenciando uma acentuada heterogeneidade composicional na mistura moída ciclada ($Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$), com regiões ricas e pobres em Mg. A mistura obtida por MR, embora não perfeitamente homogêneo, mostrou-se significativamente mais uniforme.

6. **Impacto do vanádio (V):** A comparação com trabalhos recentes da literatura, que utilizaram composições análogas sem o elemento V, sugere que a presença do vanádio pode atuar como um fator desestabilizador da fase $Mg_2(MT)H_x$, dificultando sua nova formação e aumentando a proporção de elementos de transição segregados nas fases CCC.

Em suma, embora os hidretos inéditos tenham apresentado boas propriedades cinéticas e potencial termodinâmico inicial, a investigação microestrutural revelou a falta de estabilidade estrutural cíclica da fase multicomponente do tipo Mg_2FeH_x . O mecanismo de decomposição leva à segregação dos metais de transição em fases CCC não reativas, limitando a capacidade de arma-

zenamento de hidrogênio e direcionando o armazenamento para o hidreto de magnésio (MgH_2) formado. Identificou-se que o caminho para se produzir hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes reversíveis é a formação de intermetálicos $Mg_2(MT)$ durante a dessorção, portanto se deve buscar outras composições ou condições de ciclagem que permitam isto.

6 CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 Conclusões

O presente trabalho de tese propôs a síntese e caracterização de novos hidretos complexos multicomponentes $Mg_2(MT)H_x$ (em que MT representa misturas de metais de transição) obtidos por MR. O objetivo central foi explorar o impacto da substituição parcial por Vanádio (V) na estrutura cristalina, nas propriedades cinéticas, termodinâmicas e na estabilidade cíclica desses materiais, visando aplicações de armazenagem de hidrogênio.

Os resultados obtidos, apresentados nos Capítulos 3, 4 e 5, permitiram alcançar os objetivos – de síntese e caracterização de novos hidretos $Mg_2(MT)H_x$ multicomponentes por *moagem reativa* com incorporação do *MT* vanádio – e levaram às seguintes conclusões principais.

Primeiramente, a estratégia de síntese via MR mostrou-se eficaz para produzir uma série de hidretos multicomponentes. Obteve-se sucesso notável na síntese de hidretos multicomponentes com fase do tipo Mg_2FeH_6 com com três ou quatro elementos na posição do *MT* (envolvendo Fe, Ni, Co e V), com rendimentos acima de 95% em peso. Isso indica que a estabilidade da fase $Mg_2(MT)H_x$ com adição inédita de V é favorecida pela presença de múltiplos metais de transição.

Na sequência, os hidretos multicomponentes com V foram submetidos a uma caracterização estrutural mais detalhada. As energias de ativação para a dessorção, calculadas pelo método de Kissinger, resultaram em valores próximos aos do Mg_2FeH_6 , sugerindo que estes novos hidretos podem apresentar cinéticas de dessorção semelhantes ao Mg_2FeH_6 clássico. Os experimentos de DRX *in situ* utilizando radiação síncrotron elucidaram o mecanismo de dessorção, comprovando que a fase multicomponente $Mg_2(MT)H_x$ se decompõe totalmente em múltiplas fases (Mg metálico, fases CCC segregadas e/ou Mg_2Ni) em uma única etapa. Notou-se também uma diferenciação de temperaturas de dessorção (via análises de DSC), onde as composições com vanádio (e.g., $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$, $T_{pico} \approx 370^\circ C$) apresentaram temperaturas de pico de

dessorção mais altas que a mistura sem vanádio (e.g., $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})H_x$, $T_{pico} \approx 310^\circ C$), sugerindo maior estabilidade termodinâmica conferida pelo V.

Por fim, o estudo da estabilidade cíclica e microestrutural das composições $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ e $Mg_2(Fe_{1/3}V_{1/3}Co_{1/3})H_x$ – que é o primeiro estudo sobre estabilidade cíclica de hidretos multicomponentes $Mg_2(MT)H_x$ documentado – revelou o principal desafio desses materiais. Verificou-se uma perda irreversível de capacidade após o primeiro ciclo, ligada diretamente à segregação dos *MT* em fases CCC não armazenadoras. A análise (DRX, MEV/EDS) demonstrou que, após a dessorção, os metais de transição Fe, V e Co segregam nestas fases CCC, o que impede a reconstituição integral do hidreto complexo. Com isso, o armazenamento de hidrogênio após o primeiro ciclo é majoritariamente associado ao MgH_2 – na primeira composição após a ciclagem é formada 25% em peso da fase multicomponente, na segunda composição a fase multicomponente desaparece completamente com a ciclagem – e a mistura ciclada passa a atuar como um compósito armazenador de H_2 . A análise comparativa sugere que o vanádio atua como um elemento desestabilizador da reversibilidade cíclica, intensificando a segregação dos metais de transição.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

A partir das descobertas e limitações identificadas neste estudo, sugerem-se as seguintes direções para pesquisas futuras:

1. **Otimização de composições:** Explorar a síntese de hidretos $Mg_2(MT)H_x$ em condições não-equiatômicas na posição *MT*, com maior proporção de metais de transição que formam intermetálicos na dessorção (como o Ni) para se obter hidretos complexos reversíveis, a fim de mitigar a segregação e promover a nucleação da fase do tipo Mg_2FeH_6 durante a reabsorção e se obter hidretos multicomponentes reversíveis para posterior caracterização/otimização de seus propriedades.
2. **Estudos por métodos computacionais:** utilizar métodos computacionais (*first-principles* ou CALPHAD) para modelar a termodinâmica de formação de fases intermetálicas $Mg_2(MT)$ multicomponentes, para prever composi-

ções com maior reversibilidade para estudos sugeridos no item anterior.

3. **Análise in situ da reabsorção:** Utilizar técnicas avançadas (DRX *in situ* sob pressão de H_2) para monitorar o processo de reabsorção de hidrogênio após a síntese por MR seguida por dessorção, a fim de identificar as barreiras cinéticas e termodinâmicas que impedem a reconstituição completa da fase complexa multicomponente a partir dos produtos segregados.
4. **Composições com outros elementos:** Investigar a substituição/acrécimo de Fe/Ni/Co/V por/com outros metais de transição (como Mn, Ti, Cu e Cr), a fim de formar intermetálicos durante a dessorção diminuir a tendência de segregação durante os ciclos de absorção/dessorção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] York, R., Bell, S.E.. Energy transitions or additions?: Why a transition from fossil fuels requires more than the growth of renewable energy. *Energy Research & Social Science* 2019;51:40–43. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214629618312246>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.erss.2019.01.008>.
- [2] Wappler, M., Unguder, D., Lu, X., Ohlmeyer, H., Teschke, H., Lueke, W.. Building the green hydrogen market—current state and outlook on green hydrogen demand and electrolyzer manufacturing. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022;doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.253>.
- [3] Atilhan, S., Park, S., El-Halwagi, M.M., Atilhan, M., Moore, M., Nielsen, R.B.. Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry. *Current Opinion in Chemical Engineering* 2021;31:100668. doi:<https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.100668>.
- [4] of Energy, U.D.. Doe hydrogen and fuel cell perspectives and overview of the international partnership for hydrogen and fuel cells in the economy (iphe). Tech. Rep.; U.S. Department of Energy; 2021.
- [5] Møller, K.T., Jensen, T.R., Akiba, E., Li, H.w.. Hydrogen-a sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International* 2017;27(1):34–40. doi:<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.014>.
- [6] Lai, Q., Sun, Y., Wang, T., Modi, P., Cazorla, C., Demirci, U.B., et al. How to design hydrogen storage materials? fundamentals, synthesis, and storage tanks. *Advanced Sustainable Systems* 2019;3(9):1900043. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adsu.201900043>. doi:<https://doi.org/10.1002/adsu.201900043>. arXiv:<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adsu.201900043>.
- [7] Dunn, S.. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International journal of hydrogen energy* 2002;27(3):235–264. doi:[https://doi.org/10.1016/S0360-3186\(02\)00001-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3186(02)00001-1).

[//doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00131-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00131-8).

- [8] Baran, A., Polański, M.. Magnesium-based materials for hydrogen storage—a scope review. *Materials* 2020;13(18):3993. doi:<https://doi.org/10.3390/ma13183993>.
- [9] Zhang, J., Zhou, D., He, L., Peng, P., Liu, J.. First-principles investigation of Mg₂Ni phase and high/low temperature Mg₂NiH₄ complex hydrides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2009;70(1):32–39. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.09.018>.
- [10] ZHANG, J., ZHOU, D.w., LIU, J.s.. First-principles investigation of Mg₂CoH₅ complex hydride. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2009;19(1):205–209. doi:[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60253-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60253-8).
- [11] Zareii, S., Sarhaddi, R.. Structural, electronic properties and heat of formation of Mg₂FeH₆ complex hydride: an ab initio study. *Physica Scripta* 2012;86(1):015701. doi:<https://doi.org/10.1088/0031-8949/86/01/015701>.
- [12] Miracle, D., Senkov, O.. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia* 2017;122:448–511. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645416306759>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [13] Marques, F., Balcerzak, M., Winkelmann, F., Zepon, G., Felderhoff, M.. Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage. *Energy & Environmental Science* 2021;14(10):5191–5227. doi:<https://doi.org/10.1039/D1EE01543E>.
- [14] Rzeszotarska, M., Czujko, T., Polański, M.. Mg₂(Fe, Cr, Ni)H_x complex hydride synthesis from austenitic stainless steel and magnesium hydride. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020;45(38):19440–19454. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031992031658X>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020>.

04.247.

- [15] Rzeszotarska, M., Dworecka-Wójcik, J., Dębski, A., Czujko, T., Polański, M.. Magnesium-based complex hydride mixtures synthesized from stainless steel and magnesium hydride with subambient temperature hydrogen absorption capability. *Journal of Alloys and Compounds* 2022;901:163489. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838821048994>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163489>.
- [16] Chen, X., Zou, J., Zeng, X., Ding, W.. Hydrogen storage in $Mg_2Fe(Ni)H_6$ nanowires synthesized from coarse-grained Mg and nano sized γ -Fe(Ni) precursors. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016;41(33):14795–14806. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916318365>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.024>.
- [17] Varin, R., Czujko, T.. Overview of processing of nanocrystalline hydrogen storage intermetallics by mechanical alloying/milling. *Materials and manufacturing processes* 2002;17(2):129–156. doi:<https://doi.org/10.1081/AMP-120003525>.
- [18] Matheus, F.H., Zepon, G., Oliveira, V.B., Leiva, D.R.. Highly reactive hydrogen storage Mg_2Ni alloy prepared by mechanochemistry and h-cycling. *International Journal of Hydrogen Energy* 2024;51:320–328. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319923021250>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.295>.
- [19] Rasmussen, S.C.. The 18-electron rule and electron counting in transition metal compounds: theory and application. *Chem-Texts* 2015;1(1):10. URL: <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0010-4>. doi:10.1007/s40828-015-0010-4.
- [20] Dornheim, M.. Thermodynamics of metal hydrides: Tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials. In: Moreno-Pirajan, J.C., editor. *Thermodynamics*; chap. 33. Rijeka: IntechOpen; 2011, p. 891–918. URL: <https://doi.org/10.5772/21662>. doi:10.5772/21662.

- [21] Züttel, A.. Materials for hydrogen storage. *Materials today* 2003;6(9):24–33. doi:[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00922-2).
- [22] Flanagan, T., Oates, W.. Some thermodynamic aspects of metal hydrogen systems. *Journal of alloys and compounds* 2005;404:16–23. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.108>.
- [23] Leiva, D.R.. SÍNTESE E PROCESSAMENTO MECÂNICO DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE MAGNÉSIO PARA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO. Doutorado; UFSCar; 2009.
- [24] Varin, R.A., Czujko, T., Wronski, Z.S.. *Nanomaterials for solid state hydrogen storage*. Springer Science & Business Media; 2009. doi:https://doi.org/10.1007/978-0-387-77712-2_3.
- [25] Dornheim, M., Doppiu, S., Barkhordarian, G., Boesenberg, U., Klassen, T., Gutfleisch, O., et al. Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. *Scripta Materialia* 2007;56(10):841 – 846. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.01.003>.
- [26] Ouyang, L., Liu, F., Wang, H., Liu, J., Yang, X.S., Sun, L., et al. Magnesium-based hydrogen storage compounds: A review. *Journal of Alloys and Compounds* 2020;832:154865. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154865>.
- [27] Callister, W.D., Rethwisch, D.G., et al. *Materials science and engineering: an introduction*; vol. 7. John Wiley & Sons New York; 2007.
- [28] Novaković, N., Novaković, J.G., Matović, L., Manasijević, M., Radisavljević, I., Mamula, B.P., et al. Ab initio calculations of MgH₂, MgH₂: Ti and MgH₂: Co compounds. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35(2):598–608. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.003>.
- [29] Reiser, A., Bogdanović, B., Schlichte, K.. The application of mg-based metal-hydrides as heat energy storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 2000;25(5):425 – 430. doi:[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(99\)00057-9](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00057-9).

- [30] Polanski, M., Płociński, T., Kuncze, I., Bystrzycki, J.. Dynamic synthesis of ternary Mg_2FeH_6 . *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35(3):1257 – 1266. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.010>.
- [31] Polanski, M., Nielsen, T., Cerenius, Y., Bystrzycki, J., Jensen, T.. Synthesis and decomposition mechanisms of Mg_2FeH_6 studied by in-situ synchrotron X-ray diffraction and high-pressure DSC. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35(8):3578–3582. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.144>.
- [32] Huot, J., Boily, S., Akiba, E., Schulz, R.. Direct synthesis of Mg_2FeH_6 by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 1998;280(1-2):306–309. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00725-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00725-7).
- [33] Leiva, D.R., Zepon, G., Asselli, A.A.C., Fruchart, D., Miraglia, S., Ishikawa, T.T., et al. Mechanochemistry and H-sorption properties of Mg_2FeH_6 -based nanocomposites. *International Journal of Materials Research* 2012;103(9):1147–1154. URL: <https://doi.org/10.3139/146.110806>. doi:doi:10.3139/146.110806.
- [34] Huot, J., Hayakawa, H., Akiba, E.. Preparation of the hydrides Mg_2FeH_6 and Mg_2CoH_5 by mechanical alloying followed by sintering. *Journal of Alloys and Compounds* 1997;248(1-2):164–167. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)02009-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)02009-6).
- [35] Thiangviriyaya, S., Plerdsranoy, P., Hagenah, A., Le, T.T., Kidkhunthod, P., Utke, O., et al. Effects of ni-loading contents on dehydrogenation kinetics and reversibility of Mg_2FeH_6 . *International Journal of Hydrogen Energy* 2021;46(63):32099–32109. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921024897>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.206>.
- [36] Zepon, G., Leiva, D., Kaufman, M., Figueroa, S., Floriano, R., Lamas, D., et al. Controlled mechanochemical synthesis and hydrogen desorption mechanisms of nanostructured Mg_2CoH_5 . *International Journal of Hydrogen Energy* 2015;40(3):1504–1515. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.088>.

- [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914032194](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914032194).
doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.085>.
- [37] Gennari, F.C., Esquivel, M.R.. Structural characterization and hydrogen sorption properties of nanocrystalline Mg₂Ni. *Journal of Alloys and Compounds* 2008;459:425–432. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.283>.
- [38] Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg₂Ni formed by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 1995;217:245–249. doi:[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01348-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01348-9).
- [39] Fadonougbo, J.O., Kim, H.J., Suh, B.C., Suh, J.Y., Lee, Y.S., Shim, J.H., et al. Kinetics and thermodynamics of near eutectic Mg-Mg₂Ni composites produced by casting process. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020;45(53):29009–29022. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920327919>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.181>.
- [40] Orimo, S., Fujii, H.. Hydriding properties of the Mg₂Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding. *Journal of Alloys and Compounds* 1996;232:L16–L19. doi:[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02079-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02079-9).
- [41] Orimo, S., Ikeda, K., Fujii, H., Fujikawa, Y., Kitano, Y., Yamamoto, K.. Structural and hydriding properties of the Mg₂NiH system with nano- and/or amorphous structures. *Acta Materialia* 1997;45:2271–2278. doi:[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00357-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00357-6).
- [42] Orimo, S., Fujii, H., Ikeda, K.. Notable hydriding properties of a nanostructured composite material of the Mg₂Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding. *Acta Materialia* 1997;45:331–341. doi:[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00158-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00158-9).
- [43] Orimo, S., Fujii, H.. Effects of nanometer-scale structure on hydriding properties of Mg-Ni alloys: a review. *Intermetallics* 1998;6:185–192. doi:[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(97\)00064-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00064-2).

- [44] Saita, I., Li, L., Saito, K., Akiyama, T.. Hydriding combustion synthesis of Mg_2NiH_4 . *Journal of Alloys and Compounds* 2003;356-357:490–493. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00230-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00230-5); proceedings of the Eighth International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2002).
- [45] Akiyama, T., Isogai, H., Yagi, J.. Hydriding combustion synthesis for the production of hydrogen storage alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 1997;252:L1–L4. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02674-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02674-6).
- [46] Li, L., Akiyama, T., Kabutomori, T., Terao, K., Yagi, J.. In situ X-ray diffraction study of the hydriding combustion synthesis of Mg_2NiH_4 . *Journal of Alloys and Compounds* 1998;281:175–180. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00797-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00797-X).
- [47] Li, L., Akiyama, T., Yagi, J.. Hydrogen storage alloy of Mg_2NiH_4 hydride produced by hydriding combustion synthesis from powder of mixture metal. *Journal of Alloys and Compounds* 2000;308:98–103. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00906-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00906-3).
- [48] Polanski, M., Nielsen, T., Kuncce, I., Norek, M., Płociński, T., Jaroszewicz, L., et al. Mg_2NiH_4 synthesis and decomposition reactions. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013;38(10):4003–4010. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913002280>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.119>.
- [49] Noreus, D., Werner, P.E.. The structure of the low temperature phase Mg_2NiH_4 (It). *Materials Research Bulletin* 1981;16(2):199–206. doi:[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(81\)90082-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(81)90082-9).
- [50] Hayakawa, H., Ishido, Y., Nomura, K., Uruno, H., Ono, S.. Phase transformations among three polymorphs of Mg_2NiH_4 . *Journal of the Less Common Metals* 1984;103:277–283. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90251-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90251-0).
- [51] Zaluska, A., Zaluski, L., Ström-Olsen, J.O.. Synergy of hydro-

- gen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni. *Journal of Alloys and Compounds* 1999;289:197–206. doi:[https://doi.org/10.1016/S0166-0462\(99\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S0166-0462(99)00013-7).
- [52] Suryanarayana, C.. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* 2001;46(1):1–184. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642599000109>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- [53] Zhang, J., Cuevas, F., Zaidi, W., Bonnet, J.P., Aymard, L., Bobet, J.L., et al. Highlighting of a single reaction path during reactive ball milling of Mg and TM by quantitative H₂ gas sorption analysis to form ternary complex hydrides (TM= Fe, Co, Ni). *The Journal of Physical Chemistry C* 2011;115(11):4971–4979. doi:<https://doi.org/10.1021/jp2005293>.
- [54] Huot, J., Ravnsbæk, D., Zhang, J., Cuevas, F., Latroche, M., Jensen, T.. Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials. *Progress in Materials Science* 2013;58(1):30–75. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642512000497>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.07.001>.
- [55] Leiva, D.R., De Souza Villela, A.C., Paiva-Santos, C.d.O., Fruchart, D., Miraglia, S., Ishikawa, T.T., et al. High-Yield Direct Synthesis of Mg₂FeH₆ from the elements by reactive milling. In: *Solid Compounds of Transition Elements I*; vol. 170 of *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications Ltd; 2011, p. 259–262. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.170.259.
- [56] Herrich, M., Ismail, N., Lyubina, J., Handstein, A., Pratt, A., Gutfleisch, O.. Synthesis and decomposition of Mg₂FeH₆ prepared by reactive milling. *Materials Science and Engineering: B* 2004;108(1):28–32. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510703005300>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.10.031>; eMRS 2003, Symposium C, Nanoscale materials for Energy Storage.
- [57] Gennari, F., Castro, F., Andrade Gamboa, J.. Synthesis of Mg₂FeH₆ by reactive mechanical alloying: formation and decomposition properties.

- Journal of Alloys and Compounds 2002;339(1):261–267. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838801020096>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)02009-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)02009-6).
- [58] Sai Raman, S., Davidson, D., Bobet, J.L., Srivastava, O.. Investigations on the synthesis, structural and microstructural characterizations of Mg-based K_2PtCl_6 type (Mg_2FeH_6) hydrogen storage material prepared by mechanical alloying. Journal of Alloys and Compounds 2002;333(1):282–290. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838801017297>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01729-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01729-7).
- [59] Baum, L.A., Meyer, M., Mendoza-Zélis, L.. Complex Mg-based hydrides obtained by mechanosynthesis: Characterization and formation kinetics. International Journal of Hydrogen Energy 2008;33(13):3442–3446. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031990700643X>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.10.045>; 2nd National and 1st Latin American Congress, Hydrogen and Sustainable Energy Sources.
- [60] Verón, M., Condó, A., Gennari, F.. Effective synthesis of Mg_2CoH_5 by reactive mechanical milling and its hydrogen sorption behavior after cycling. International Journal of Hydrogen Energy 2013;38(2):973–981. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991202410X>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.086>.
- [61] Chen, J., Takeshita, H.T., Chartouni, D., Kuriyama, N., Sakai, T.. Synthesis and characterization of nanocrystalline Mg_2CoH_5 obtained by mechanical alloying. Journal of Materials Science 2001;36(24):5829–5834. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1012960206480>. doi:10.1023/A:1012960206480.
- [62] Fernández, I.G., Meyer, G., Gennari, F.. Hydriding/dehydriding behavior of Mg_2CoH_5 produced by reactive mechanical milling. Journal of Alloys and Compounds 2008;464(1):111–

117. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838807019159>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.102>.
- [63] Huot, J., Akiba, E., Takada, T.. Mechanical alloying of MgNi compounds under hydrogen and inert atmosphere. *Journal of Alloys and Compounds* 1995;231(1):815–819. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092583889501764X>. doi:[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01764-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01764-X).
- [64] Tessier, P., Enoki, H., Bououdina, M., Akiba, E.. Ball-milling of Mg₂Ni under hydrogen. *Journal of Alloys and Compounds* 1998;268(1):285–289. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838897005859>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00585-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00585-9).
- [65] Deledda, S., Hauback, B.C.. The formation mechanism and structural characterization of the mixed transition-metal complex hydride Mg₂(FeH₆)_{0.5}(CoH₅)_{0.5} obtained by reactive milling. *Nanotechnology* 2009;20(20):204010. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/20/204010>. doi:10.1088/0957-4484/20/20/204010.
- [66] Ponsoni, J.B., Aranda, V., da Silva Nascimento, T., Strozi, R.B., Botta, W.J., Zepon, G.. Design of multicomponent alloys with C14 laves phase structure for hydrogen storage assisted by computational thermodynamic. *Acta Materialia* 2022;240:118317. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645422006966>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118317>.
- [67] George, E.P., Raabe, D., Ritchie, R.O.. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials* 2019;4(8):515–534.
- [68] Floriano, R., Zepon, G., Edalati, K., Fontana, G.L., Mohammadi, A., Ma, Z., et al. Hydrogen storage in TiZrNbFeNi high entropy alloys, designed by thermodynamic calculations. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020;45(58):33759–33770. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920334649>.

- doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.047>.
- [69] Strozi, R., Silva, B., Leiva, D., Zlotea, C., Botta, W., Zepon, G.. Tuning the hydrogen storage properties of Ti-V-Nb-Cr alloys by controlling the Cr/(TiVNb) ratio. *Journal of Alloys and Compounds* 2023;932:167609. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838822040002>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167609>.
- [70] Strozi, R.B., Leiva, D.R., Zepon, G., Botta, W.J., Huot, J.. Effects of the Chromium Content in (TiVNb)_{100-x}Cr_x Body-Centered Cubic High Entropy Alloys Designed for Hydrogen Storage Applications. *Energies* 2021;14(11). URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/11/3068>. doi:10.3390/en14113068.
- [71] Chanchetti, L.F., Hessel Silva, B., Montero, J., Zlotea, C., Champion, Y., Botta, W.J., et al. Structural characterization and hydrogen storage properties of the Ti₃₁V₂₆Nb₂₆Zr₁₂M₅ (M = Fe, Co, or Ni) multi-phase multicomponent alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* 2023;48(6):2247–2255. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319922047048>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.060>.
- [72] Marques, F., Pinto, H.C., Figueroa, S.J.A., Winkelmann, F., Felderhoff, M., Botta, W.J., et al. Mg-containing multi-principal element alloys for hydrogen storage: A study of the MgTiNbCr_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{0.5} and Mg_{0.68}TiNbNi_{0.55} compositions. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020;45(38):19539–19552. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920318462>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.069>.
- [73] Cermak, J., Kral, L., Roupčova, P. A new light-element multi-principal-elements alloy AlMg₂TiZn and its potential for hydrogen storage. *Renewable Energy* 2022;198:1186–1192. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148122012836>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.08.108>.

- [74] Zepon, G., Leiva, D., Strozi, R., Bedoch, A., Figueroa, S., Ishikawa, T., et al. Hydrogen-induced phase transition of $\text{MgZrTiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ high entropy alloy. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43(3):1702–1708. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917344865>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.106>.
- [75] Strozi, R., Leiva, D., Huot, J., Botta, W., Zepon, G.. An approach to design single BCC Mg-containing high entropy alloys for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021;46(50):25555–25561. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921018413>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.087>.
- [76] Ye, Y., Wang, Q., Lu, J., Liu, C., Yang, Y. Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule. *Scripta Materialia* 2015;104:53–55. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646215001335>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.03.023>.
- [77] Yang, H., Yuan, H., Ji, J., Sun, H., Zhou, Z., Zhang, Y.. Characteristics of $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0.75}\text{M}_{0.25}$ (M=Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) alloys after surface treatment. *Journal of Alloys and Compounds* 2002;330-332:640–644. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838801015353>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01535-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01535-3); proceedings of the International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2000).
- [78] Stainless Steel 316L / 1.4404. <https://www.thyssenkrupp-materials.co.uk/stainless-steel-316l-14404.html>; 2023. Accessed: March 14, 2023.
- [79] Barale, J., Deledda, S., Dematteis, E.M., Sørby, M.H., Baricco, M., Hauback, B.C.. Synthesis and characterization of magnesium-iron-cobalt complex hydrides. *Scientific Reports* 2020;10(1):9000. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65774-8>. doi:10.1038/s41598-020-65774-8.

- [80] Parker, S.F., Deledda, S.. Periodic-DFT of a disordered system: $\text{Mg}_2(\text{FeH}_6)_{0.5}(\text{CoH}_5)_{0.5}$. *J Phys Chem C* 2012;116(48):25206–25212.
- [81] Pericoli, E., Barzotti, A., Mazzaro, R., Moury, R., Cuevas, F., Pasquini, L.. Synthesis and hydrogen storage properties of mg-based complex hydrides with multiple transition metal elements. *ACS Applied Energy Materials* 2025;8(8):4993–5003. URL: <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c02871>. doi:10.1021/acsaem.4c02871.
- [82] Ruiz-Santacruz, E.D., Núñez, P.d.C.C., García, N.L.T., Suárez-Alcántara, K.. $\text{Mg}_2(\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})$, $\text{Mg}_2(\text{Cu}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})$, $\text{Mg}_2(\text{Co}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})$, $\text{Mg}_2(\text{Co}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})$, and $\text{Mg}_2(\text{Co}_{1/4}\text{Cu}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Ni}_{1/4})$ Materials for Hydrogen Storage. *Inorganics* 2025;13(5). URL: <https://www.mdpi.com/2304-6740/13/5/135>. doi:10.3390/inorganics13050135.
- [83] Layfield, R.A.. Manganese(ii): the black sheep of the organometallic family. *Chem Soc Rev* 2008;37:1098–1107. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/B708850G>. doi:10.1039/B708850G.
- [84] Yvon, K., Schefer, J., Stucki, F.. Structural studies of the hydrogen storage material Mg_2NiH_4 . 1. cubic high-temperature structure. *Inorganic Chemistry* 1981;20(9):2776–2778.
- [85] Didisheim, J., Zolliker, P., Yvon, K., Fischer, P., Schefer, J., Gubelmann, M., et al. Dimagnesium iron (ii) hydride, Mg_2FeH_6 , containing octahedral FeH_6^{4-} anions. *Inorganic Chemistry* 1984;23(13):1953–1957.
- [86] Gupta, M., Singh, D.J., Gupta, R.. Origin of the 20-electron structure of Mg_3MnH_7 : Density functional calculations. *Phys Rev B* 2005;71:092107. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.092107>. doi:10.1103/PhysRevB.71.092107.
- [87] RunCevski, T., Brown, C.M.. The rietveld refinement method: Half of a century anniversary. *Crystal Growth E Design* 2021;21(9):4821–4822. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00854>. doi:10.1021/acs.cgd.1c00854.
- [88] Toby, B.H., Von Dreele, R.B.. *Gsas-ii*: the genesis of a modern

- open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography* 2013;46(2):544–549. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S0021889813003531>. doi:<https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>. arXiv:<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1107/S0021889813003531>.
- [89] Canadian Light Source, . Spectroscopy techniques at cls beamlines. url<https://www.lightsource.ca/facilities/beamlines/techniques/spectroscopy.php>; 2025. Acesso em 24 de julho de 2025.
- [90] Vyazovkin, S.. Kissinger method in kinetics of materials: Things to beware and be aware of. *Molecules* 2020;25(12). URL: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/12/2813>. doi:10.3390/molecules25122813.
- [91] Yao, X., Zhu, Z., Cheng, H., Lu, G.. Hydrogen diffusion and effect of grain size on hydrogenation kinetics in magnesium hydrides. *Journal of Materials Research* 2008;23(2):336–340. doi:10.1557/JMR.2008.0063.
- [92] Saito, T., Suwa, K., Kawamura, T.. Influence of expansion of metal hydride during hydriding–dehydriding cycles. *Journal of Alloys and Compounds* 1997;253-254:682–685. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838896028939>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02893-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02893-9).
- [93] Saitoh, H., Machida, A., Iizuka-Oku, R., Hattori, T., Sano-Furukawa, A., Funakoshi, K.i., et al. crystal and magnetic structures of double hexagonal close-packed iron deuteride. *Scientific reports* 2020;10(1):1–8.
- [94] Karen, P., Suard, E., Fauth, F.. Crystal Structure of Stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$. *Inorganic Chemistry* 2005;44(23):8170–8172. URL: <https://doi.org/10.1021/ic048746b>. doi:10.1021/ic048746b. arXiv:<https://doi.org/10.1021/ic048746b>; PMID: 16270946.
- [95] Bobet, J.L., Lesportes, P., Roquefere, J.G., Chevalier, B., Asano, K., Sakaki, K., et al. A preliminary study of some “pseudo- AB_2 ” compounds: RENi_4Mg with $\text{RE}=\text{La}$, Ce and Gd . Structural and hydrogen sorption properties. *International Jour-*

- nal of Hydrogen Energy 2007;32(13):2422–2428. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319906005787>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.031>; iCHS-2005.
- [96] Chen, H., Xiao, H., Wang, Y., Liu, J., Yang, Q., Feng, X.. Insight into the energy conversion and structural evolution of magnesium hydride during high-energy ball milling for its controllable synthesis. *Journal of Alloys and Compounds* 2020;836:155312. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838820316753>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155312>.
- [97] Polanski, M., Nielsen, T., Cerenius, Y., Bystrzycki, J., Jensen, T.. Synthesis and decomposition mechanisms of Mg_2FeH_6 studied by in-situ synchrotron X-ray diffraction and high-pressure DSC. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35(8):3578–3582. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910002430>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.144>.
- [98] Zheng, J., Zhang, X., Xu, P., Gu, C., Wu, B., Hou, Y.. Standardized equation for hydrogen gas compressibility factor for fuel consumption applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016;41(15):6610–6617. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915310181>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.004>.
- [99] Voskuilen, T., Zheng, Y., Pourpoint, T.. Development of a sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35(19):10387–10395. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991001596X>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.169>; indo-French Workshop on Biohydrogen: from Basic Concepts to Technology.
- [100] Puszkiel, J., Arneodo Larochette, P., Gennari, F.. Thermodynamic–kinetic characterization of the synthesized Mg_2FeH_6 – MgH_2 hydrides mixture. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33(13):3555–3560. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.004>.

[//doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.11.030](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.11.030); 2nd National and 1st Latin American Congress, Hydrogen and Sustainable Energy Sources.

- [101] Dehouche, Z., Djaozandry, R., Huot, J., Boily, S., Goyette, J., Bose, T., et al. Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride. *Journal of Alloys and Compounds* 2000;305(1):264–271. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838800007180>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00718-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00718-0).
- [102] Luo, Q., Li, J., Li, B., Liu, B., Shao, H., Li, Q.. Kinetics in mg-based hydrogen storage materials: Enhancement and mechanism. *Journal of Magnesium and Alloys* 2019;7(1):58–71. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.12.001>.

APÊNDICE A: Algoritmos em Python para Processamento de Dados Volumétricos

6.3 Introdução

Conforme detalhado na metodologia, este apêndice apresenta o algoritmo, desenvolvido em linguagem Python, utilizados para o processamento dos dados brutos de pressão e temperatura obtidos nos aparatos Sieverts de fabricação própria para cálculo e representação gráfica das curvas cinéticas de absorção e dessorção das misturas moídas deste trabalho. Foi adotado como exemplo o algoritmo utilizado para os cálculos e elaboração dos gráficos da cinética de absorção da mistura moída de composição $Mg_2(Fe_{1/3}Ni_{1/3}V_{1/3})H_x$ (a Figura 5.2b foi obtida utilizando este algoritmo). Para os experimentos dessorção, o código é análogo.

As rotinas implementadas realizam o cálculo efetivo dos fatores de compressibilidade (Z-factor), de acordo com o método proposto por Zheng et al. [98], bem como a manipulação dos dados e a geração dos gráficos de cinética e curvas PCI. As principais bibliotecas utilizadas para estas tarefas foram `numpy`, `pandas` e `matplotlib`.

6.4 Importação de Bibliotecas e Constantes

O trecho de código 6.1 é feito para importação das bibliotecas utilizadas, correções matemáticas para as medidas de tempo, importação dos dados do experimento (formato "tdms") e declaração de algumas constantes utilizadas.

Listing 6.1: Importação de bibliotecas e definição de constantes.

```
import os
import re
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import pandas as pd
import math
```

```
from math import asin
from datetime import datetime, timedelta
from nptdms import TdmsFile
from numpy import exp
from numpy import log as ln

base_date = datetime(1903,12,31,21,59,59)
#pasta = 'PCIS_Sierverts'
my_path = 'resultados'
data = {}

pasta = "C:\\Users\\fhmat\\Documents\\Doutorado\\
Cineticas\\2025\\feniv\\Cod_Felipe\\abs_feniv_20-1\\tdms" #
pasta dos dados

# Volume de reservatorio utilizado Sieverts 2
#V1 = 34.258; V2 = 37.3426; V3 = 56.7168; V4 = 59.8014;
V5=186.8708; V6 = 189.9554; V7 = 209.3296; V8 = 212.4142
# VolR = 34.258 #Mudar aqui o volume para o do
reservatorio utilizado
# VolE = 7.273 # Volume efetivo medido. (V_porta-amostra
- V_amostra)
R = 83.14462 #bar.cm3/Kmol

#colocar em ordem de organizacao dos arquivos os volumes
de reservatorio e aparente para cada cinetica a ser tratada
, separado por virgula
# Volume de reservatorio utilizado Sieverts 2 - volsR
#V1 = 34.258; V2 = 37.3426; V3 = 56.7168; V4 = 59.8014;
V5=186.8708; V6 = 189.9554; V7 = 209.3296; V8 = 212.4142
```

```

VolR = 31.906 #
VolE = 3.936 #volume aparente calibrado
massa = 401.5-152 #em miligramas (depois retirei 152)

for diretorio, subpastas, arquivos in os.walk(pasta):
    for arquivo in arquivos:
        if not "tdms_index" in arquivo:
            print(arquivo)
            tdms_file = TdmsFile(os.path.join(diretorio,
arquivo))
            for group in tdms_file.groups():
                data[arquivo] = group.as_dataframe()

for key,value in data.items():
    value["Time_GMT"] = value["Time"].apply(lambda x:
base_date + timedelta(seconds=x))
    value["Hour"] = value["Time_GMT"].apply(lambda x: x.
strftime('%H:%M:%S'))
    value["Day"] = value["Time_GMT"].apply(lambda x: x.
strftime('%d/%m/%Y'))

for P, P_data in data.items():
    # Calcular o tempo relativo para cada dataframe
individualmente
    time = np.zeros(len(P_data['Time']))
    time[1:] = np.array(P_data['Time'])[1:] - P_data['
Time'][0]

    # Adicionar a nova coluna ao dataframe
    P_data['Tempo[s]'] = time

isoterma_df = data['Abs_mg2feniv_20250226_134833.tdms']

```

6.5 Cálculo do ponto de corte

No trecho 6.2, o código realiza um cálculo para determinação da pressão inicial – ou ponto de corte – do experimento (P1), após a abertura da válvula manual com variação de pressão quase instantânea. A Figura 6.1 ilustra a posição do ponto de corte calculado para o experimento usando como exemplo.

Listing 6.2: Calculo da pressao inicial

```

i=0
cin = 0

for P,P_data in data.items():
    time = np.zeros(len(P_data['Time']))
    time[1:] = np.array(P_data['Time'])[1:] - P_data['
Time'] [0]
    pressure = np.array(P_data['Pressao_P2[bar]'])

    while True:
        # Identificar o indice do valor maximo
        max_idx = P_data['Pressao_P2[bar]'].idxmax()

        # Verificar se ha elementos antes e depois do
maximo
        if max_idx > 0 and max_idx < len(P_data) - 1:
            # Calcular a diferenca entre os valores
adjacentes ao maximo
            print(type(P_data['Pressao_P2[bar]']))
            diff_before = abs(P_data['Pressao_P2[bar]'].
iloc[max_idx - 1] - P_data['Pressao_P2[bar]'].iloc[max_idx
])

            diff_after = abs(P_data['Pressao_P2[bar]'].
iloc[max_idx + 1] - P_data['Pressao_P2[bar]'].iloc[max_idx
])

```

```

elif max_idx == 0:
    # Caso especial: maximo eh o primeiro
    elemento
        diff_before = float('inf') # Infinito para
    garantir que seja considerado outlier
        diff_after = abs(P_data['Pressao_P2[bar]'].
iloc[max_idx + 1] - P_data['Pressao_P2[bar]'].iloc[max_idx
])
    else:
        # Caso especial: maximo eh o ultimo elemento
        diff_before = abs(P_data['Pressao_P2[bar]'].
iloc[max_idx - 1] - P_data['Pressao_P2[bar]'].iloc[max_idx
])
        diff_after = float('inf') # Infinito para
    garantir que seja considerado outlier

    # Determinar se eh um outlier
    outlier = not (diff_before < 0.1 and diff_after <
0.1)

    #print(outlier, max_idx, P_data['Pressao_P2[bar
]'].iloc[max_idx])

    if not outlier:
        break

    # Remover o outlier (valor maximo)
    P_data = P_data.drop(index=max_idx).reset_index(
drop=True)

#Calculo P0

```

```

P_reservatorio= np.mean(P_data['Pressao_P2[bar]'] [abs(
P_data['Pressao_P2[bar]']-P_data['Pressao_P2[bar]'].max())
<0.05])

Tgas = np.mean(P_data['Temp_Ambiente[oC]'] [abs(P_data['
Pressao_P2[bar]']-pressure.max())<0.05])

Tforno = np.mean(P_data['Temp_Forno[oC]'] [abs(P_data['
Pressao_P2[bar]']-pressure.max())<0.05])

if cin ==0:
    Peq = 0.1
    P0 = P_reservatorio*(VolR/((VolR+VolE)))
    #P1 = (P_reservatorio+Peq)*(VolR/((VolR+VolE)))#*(
Tforno/Tgas)
    P1 = (P_reservatorio*VolR+Peq*VolE)/((VolR+VolE))
if cin!=0:
    Tr = Tgas
    Pr = P_reservatorio
    Tf = Tforno
    P0 = exp((Tr/Tf)*ln(Pr)+ln(Peq))
    #P1 = (P_reservatorio+Peq)*(VolR/((VolR+VolE)))#*(
Tforno/Tgas)
    P1 = (P_reservatorio*VolR+Peq*VolE)/((VolR+VolE))
    Peq = np.mean(P_data['Pressao_P2[bar]'] [-200:-1])

mask1 = P_data['Pressao_P2[bar]']<P1
mask2 = P_data.index >= P_data['Pressao_P2[bar]'].argmax
()

time = P_data['Time']#[mask1&mask2] #Filtra os dados para
o tempo zero ser onde começa a pressao
#time2 = P_data['Time'][mask1]
#print(time2)

time = time - time.iloc[0] #Subtrai o tempo zero de todos
os valores do dataframe

```

```

#P_data['Pressao_P2[bar]']#[mask1&mask2]
fig = plt.figure()
axes = fig.add_axes([0.1, 0.1, 0.8, 0.8]) # left, bottom,
width, height (range 0 to 1)
axes.scatter(time, P_data['Pressao_P2[bar]'])#[mask1&mask2
])
axes.hlines(P1, xmin=-50, xmax=max(time), color='red',
linestyles='--', label=f"P1□=□{P1}")
axes.set_ylabel('Pressure□(bar)')
axes.set_xlabel('Time□(s)')
axes.set_title(f'{P}')

#     print(i+1)
#     i=i+1
cin = cin+1
# except:
#     cin = cin+1

display(P1)

```

6.6 Determinação do tempo inicial

No trecho 6.3 é determinado manualmente o tempo inicial do ponto de corte por método visual. É necessário colocar o valor de tempo inicial (ST) para que o ponto de corte parta da origem do gráfico. Foi escolhido fazer dessa maneira para que se conferir se a pressão inicial calculada faz sentido físico, nos poucos casos contrários pode-se determinar o tempo e a pressão inicial manualmente por método visual (detecção do ponto de corte). A Figura 6.2 representa os gráficos utilizados para visualização do ponto de corte.

Listing 6.3: Importação de bibliotecas e definição de constantes.

```

plt.style.use('default')
plt.style.use('bmh')

```

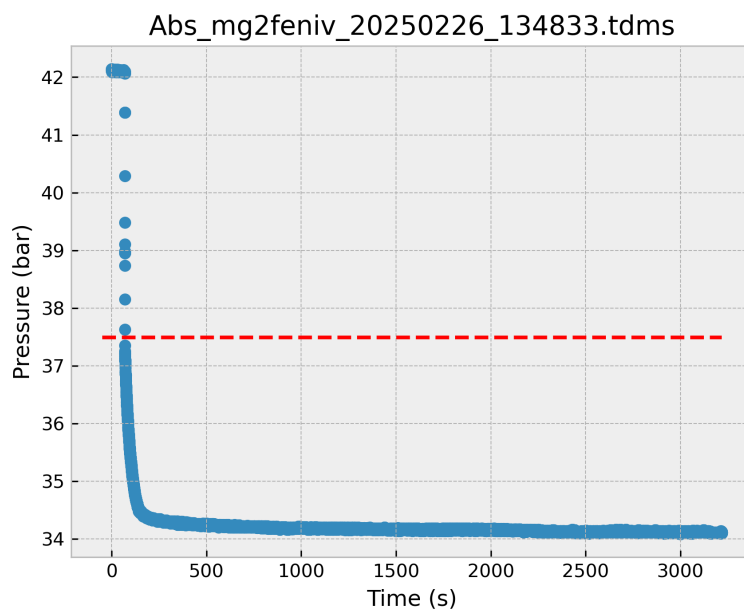


Figura 6.1: Representação gráfica da curva pressão x tempo durante o experimento de cinética de absorção de hidrogênio com o ponto de corte (P1) indicado pela linha vermelha tracejada.

```
# START PRESSURE IS "SP" AND START TIME IS "ST" // MUITO
  IMPORTANTE AJUSTAR SP E ST OLHANDO O GRAFICO

SP = P1 #P1
ST = 70

# CODIGO PARA COMECAR EM T=0
time = isoterma_df['Tempo_[s]']
time_shifted = [t - ST for t in time]

P = isoterma_df['Pressao_P2[bar]']
roomT = isoterma_df['Temp_Ambiente[oC]']
T2 = isoterma_df['Temp_Manifold[oC]']

# CODIGO PARA PLOTAR AS ISOTERMAS

fig, (ax, bx) = plt.subplots(nrows=1, ncols=2, figsize=(12,3))
```

```

)
fig.suptitle('Pressure x Time isotherms')

ax.plot(time_shifted, P, label='Zoom in')
ax.legend()
ax.fill_between(time_shifted, P, SP, interpolate = True,
               alpha=0.25, where=(P < SP))
ax.set_ylabel('Pressure (bar)')
ax.set_xlabel('Time (s)')
ax.set_xlim(-20, 30) # AJUSTAR VALORES DA ESCALA PARA
                     VISUALIZAR BEM O "PONTO DE CORTE"
#ax.set_ylim(0, 2)

bx.plot(time_shifted, P, label='Zoom out', color = 'r')
bx.legend()
bx.fill_between(time_shifted, P, SP, interpolate = True,
               alpha=0.25, where=(P < SP), color = 'purple')
bx.set_xlabel('Time (s)')

plt.tight_layout()
#plt.savefig('pressure_isotherms.svg')
plt.show()
plt.savefig("T1", dpi = 300)

```

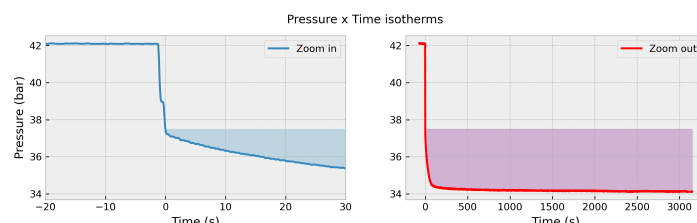


Figura 6.2: Representação gráfica da curva pressão x tempo durante o experimento de cinética de absorção de hidrogênio. A área hachurada representa os dados experimentais que serão utilizados para os cálculos da cinética de absorção.

6.7 Função de Cálculo do fator de compressibilidade Z e eliminação dos pontos anteriores ao ponto de corte

No trecho 6.4 é definida a função de determinação do fator de compressibilidade Z para cálculo da cinética utilizando a lei dos gases reais e o algoritmo para eliminação dos pontos anteriores ao ponto de corte no experimento.

Listing 6.4: Cálculo do fator de compressibilidade Z e eliminação dos pontos.

```
def Calculo_Za(Temperatura, varPressao):

    R = 83.14462 #bar.cm3/Kmol
    R_Pa = R*100 # (kPa.cc/K.mol)
    R_N = R/10 # (kJ-m/kgmole-K)
    T_K = [t + 273.15 for t in Temperatura] # transforma T
amb de C para K
    M_H = 2.016 # massa molar H2
    TcK = 273.15 - 240.005 # Temperatura critica
    Pc = 12.964 # Pressao critica (atm)

    Patm = [p*0.98692 for p in varPressao] # obtem pressao em
atm
    P_Pa = [p*100 for p in varPressao] # obtem pressao em kPa

    TR = [t/TcK for t in T_K] # Reduced Temperature //
Dimensionless
    PR = [p/Pc for p in Patm] # Reduced Pressure
    PTaux = np.divide(PR, TR)
    PT = [a*2 for a in PTaux] # PR/(0.5TR)
    B = [a*0.08664 for a in PTaux] # Equation Constant B
    TR2 = [a ** (2.5) for a in TR]
```

```

A2aux = np.divide(PR, TR2)
A2 = [a*0.42747 for a in A2aux] # Equation Constant A2
r = np.multiply(A2, B) # Equation Constant r
qaux = [((b**2)+b) for b in B]
q = np.subtract(qaux, A2) # Equation Constant q
f = [(((-3)*x)-1)/3 for x in q] # Equation Constant f
r_inverso = [0-x for x in r]
gaux = [((9*x)+2)/27 for x in q]
g = np.subtract(r_inverso, gaux) # Equation Constant g
Caux1 = [(x/3)**3 for x in f]
Caux2 = [(y/2)**2 for y in g] # tambem usa para phi
C = np.add(Caux1, Caux2) # Calculated Value of C

index = np.arange(0, len(C), 1)

phi = [0]*len(C)
Zaux = [0]*len(C)
Z1 = [0]*len(C)
Z2 = [0]*len(C)
Z3 = [0]*len(C)
Za = [0]*len(C) # Calculated Value of Compressibility
Factor Za
GD = [0]*len(C) # Gas density
IGD = [0]*len(C) # Ideal Gas density
for i in index:
    if C[i] < 0:
        phi[i] = math.acos(math.sqrt(Caux2[i]/(-Caux1[i])))
        Zaux[i] = 2*(math.sqrt(-(f[i])/3))
        Z1[i] = (1/3) + (Zaux[i]*(math.cos((phi[i]/3)+(2*math
.pi*(1-1)/3))))
        Z2[i] = (1/3) + (Zaux[i]*(math.cos((phi[i]/3)+(2*math
.pi*(2-1)/3))))
        Z3[i] = (1/3) + (Zaux[i]*(math.cos((phi[i]/3)+(2*math

```

```

.pi*(3-1)/3))))
    Za[i] = max(Z1[i], Z2[i], Z3[i])
else:
    Za[i] = (((-g[i]/2)+(C[i]**(1/2)))**(1/3)) + (((-g[i]
]/2)-(C[i]**(1/2)))**(1/3)) + (1/3)
    GD[i] = (M_H*P_Pa[i])/(Za[i]*R_N*T_K[i])
    IGD[i] = (M_H*P_Pa[i])/(R_N*T_K[i])

return Za, T_K

# JOGANDO FORA OS DADOS DE ANTES DE ABRIR A VALVULA
Troom = [T for T in roomT]
Tmanifold = [T for T in T2]
P2 = [p for p in P]

index = np.arange(0, len(P2), 1)
j=0
for i in index:
    if time_shifted[i] < 0:
        j=i+1

del time_shifted[0:j]
del Troom[0:j]
del Tmanifold[0:j]
del P2[0:j]

print("0 numero de linhas excluidas foi de", j)

```

6.8 Cálculos e representação gráfica para cinética de absorção

Por fim, no trecho 6.5, o código realiza os cálculos dos pontos C_H x tempo e a elaboração do gráfico para cinética de absorção.

Listing 6.5: Cálculo da cinetica e elaboracao dos graficos.

```

Zamb = Calculo_Za(Troom, P2)
Zmanifold = Calculo_Za(Tmanifold, P2)

Hmol = [0]*len(P2)
DeltaH = [0]*len(P2)
M_H2 = [0]*len(P2) # em (mg)
Hwt = [0]*len(P2) # em porcentagem em peso
index = np.arange(0, len(P2), 1)
for i in index:
    Hmol[i] = (P2[i]/R)*((VolR/(Zamb[0][i]*Zamb[1][i]))+(VolE
/(Zmanifold[0][i]*Zmanifold[1][i])))
    if i != 0:
        DeltaH[i] = DeltaH[i-1] + (Hmol[i-1] - Hmol[i])
        M_H2[i] = DeltaH[i]*2.016*1000
        Hwt[i] = (M_H2[i]*100)/(M_H2[i]+massa)

Hmax = np.mean(Hwt[-200:-1])
maxTime = max(time_shifted)

# plot do grafico

plt.style.use('default')

plt.scatter(time_shifted, Hwt, label='Absorcao_a_350C', color
= 'green')
plt.ylabel('C$_H$ (% em peso)', fontsize = 17)
plt.xlabel('Tempo (s)', fontsize = 17)
#plt.title('Mg2(Fe,Ni,Co)Hx sample\'s 1st absorption',
    fontsize = 15)

```

```
plt.xlim(-50,2000) # LIMITES EIXO X
#plt.ylim(0,4)
#plt.yticks(hticks)
plt.tick_params(axis='both', which='both', labelsiz=13) #
    Ajuste o valor de 'labelsiz' conforme necessario
plt.hlines(Hmax, xmin=-50, xmax=maxTime, color='k',
    linestyle='--', label=f"Hmax_{Hmax:.2f}%em_{peso}")
plt.legend(loc='center', fontsize = 14)

plt.tight_layout()
plt.savefig('abs1_feniv', dpi=200)
#plt.savefig('Hwt_plot_presentRG.svg')
plt.show()
```