

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

Armazenagem de hidrogênio em nanocompósitos MgH₂-aditivos
à base de Fe e Nb, produzidos por moagem de alta energia e laminação a frio.

Ricardo Floriano

São Carlos - SP
2012

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

Armazenagem de hidrogênio em nanocompósitos MgH₂-aditivos
à base de Fe e Nb, produzidos por moagem de alta energia e laminação a frio.

Ricardo Floriano

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

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

São Carlos - SP
2012

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

F635ah

Floriano, Ricardo.

Armazenagem de hidrogênio em nanocompósitos MgH₂-
aditivos à base de Fe e Nb, produzidos por moagem de alta
energia e laminação a frio / Ricardo Floriano. -- São Carlos :
UFSCar, 2013.

134 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2012.

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

CDD: 669 (20^a)

DEDICATÓRIA

A minha esposa Gabriela, pelo amor incondicional em todos os momentos e
companheirismo.

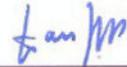
Aos meus pais por me darem força e estarem sempre ao meu lado.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Física pela Universidade Estadual de Londrina (UEL) (2009),
Licenciado em Física pela UEL (2009), Bacharel em Física pela UEL (2007).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
RICARDO FLORIANO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 03 DE DEZEMBRO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. Walter José Botta Filho
Orientador
PPG-CEM/UFSCar



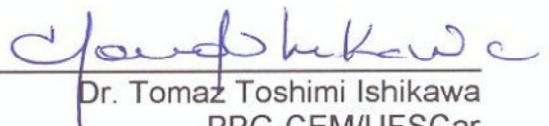
Dr. Dilson Silva dos Santos
COPPE/UFRJ



Dr. Ricardo Mendes Leal Neto
IPEN



Dr. Claudemiro Bolfarini
PPG-CEM/UFSCar



Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Walter José Botta Filho e Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva, primeiramente pela oportunidade de realização deste trabalho, pelo grande auxílio durante a minha formação, pela confiança depositada, pelos incentivos, discussões e amizade.

Aos meus orientadores do *Institute for Energy Technology* (IFE) na Noruega, Prof. Bjorn C. Hauback e Dr. Stefano Deledda pela oportunidade de estágio sanduíche, pela hospitalidade, suporte e confiança.

A todos os integrantes do Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM) pelas discussões e amizade, em especial: Dr. Gisele Ferreira Lima e Msc. Alexandre Augusto Cesário Asselli.

Aos meus colegas de doutorado, em especial: Armando Antonialli e Márcio Batista Mendes pela grande amizade e companheirismo.

Aos meus amigos do "*Physics Departament*" do IFE pela hospitalidade, suporte, companheirismo, e por partilharem das mais diversas experiências.

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa e ao Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Júnior.

Ao PPGCEM pelo suporte, em especial ao Geraldo pela rapidez e agilidade.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida durante a realização do trabalho.

“Para realizar grandes conquistas, devemos não apenas agir, mas também sonhar; não apenas planejar, mas também acreditar.”

Anatole France

RESUMO

Nanocompósitos a base de magnésio são considerados materiais muito promissores para a armazenagem de hidrogênio em estado sólido. No presente trabalho, nanocompósitos à base de magnésio contendo aditivos a base de Ferro (Fe, Fe₂O₃, FeF₃) e Nióbio (Nb, Nb₂O₅, NbF₅) foram processados por diferentes rotas de processamento envolvendo técnicas de moagem de alta energia (MAE) e deformação plástica severa (SPD). As técnicas de MAE são representadas aqui pela moagem reativa (MR) sob atmosfera de hidrogênio e pela moagem criogênica (MC) enquanto que a técnica de SPD é representada pela laminação a frio (CR). Uma nova rota alternativa de processamento composta por uma etapa prévia curta de moagem antes do processo de laminação foi avaliada. O estudo da influência de aditivos conforme a rota de processamento empregada e a intensa caracterização das propriedades de armazenagem de hidrogênio permitiu um melhor entendimento sobre os mecanismos responsáveis pelas melhorias cinéticas relacionadas com as particularidades microestruturais. Os materiais preparados pelos diferentes técnicas de processamento foram caracterizados através de técnicas de análise micro e nanoestrutural, incluindo, entre outras, difração de raios-X (DRX) seguida pelo método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura e transmissão. O comportamento durante a dessorção foi estudado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a cinética das reações foram investigadas através de ciclos de absorção/dessorção de H₂. A correlação entre os resultados obtidos com as diferentes rotas de processamento demonstraram que o efeito benéfico dos aditivos em promover a cinética das reações com o H₂ se estende de maneira muito positiva independentemente da rota de processamento usada, porém, os mecanismos de atuação dependem estritamente dos métodos de preparação e da combinação de um ou mais fatores relacionados à microestrutura. Além disso, as técnicas de SPD demonstraram um grande potencial frente às técnicas de MAE no processamento de nanocompósitos à base de magnésio, resultando em materiais com ótimas propriedades de armazenagem de hidrogênio.

HYDROGEN STORAGE IN MgH₂-ADDITIVES (ADDITIVES: Fe, Nb, Fe₂O₃, Nb₂O₅, FeF₃, NbF₅) NANOCOMPOSITES PRODUCED BY HIGH ENERGY BALL MILLING AND SEVERE PLASTIC DEFORMATION

ABSTRACT

Mg-based nanocomposites are considered promising materials for hydrogen storage in the solid state. In this work, Mg-based nanocomposites containing iron-based (Fe, Fe₂O₃, FeF₃) and niobium-based (Nb, Nb₂O₅, NbF₅) additives were processed by different processing routes involving high energy ball milling and severe plastic deformation techniques. The high energy ball milling techniques are represented here by the reactive milling under hydrogen atmosphere and by the cryogenic milling while the severe plastic deformation technique is represented here by extensive cold rolling. An alternative processing route including a previous short ball milling step before the cold rolling processing was evaluated. The study of the effect of additives according to the chosen processing routes and an extensive characterization of the hydrogen storage properties allowed a better understanding on the mechanisms which are responsible by the kinetics improvements related to the microstructural particularities. The materials prepared by the different processing techniques were characterized by micro and nanostructural analysis techniques such as, among others, x-ray diffraction followed by the Rietveld method, scanning and transmission electron microscopy. The desorption behavior was studied by differential scanning calorimetry and the kinetic behavior was investigated by absorption and desorption cycles. The correlation of the results obtained with the different processing routes showed that the beneficial effect of the additives in promoting the H-sorption kinetics is positively extended independently of the processing route; however, the acting mechanisms depend on strictly on the preparation methods and the combination of one or more factor related to the microstructure. Furthermore, the severe plastic deformation techniques showed a very good potential in comparison with the high energy ball milling techniques in processing Mg-based nanocomposites, resulting in materials with good hydrogen storage properties.

PUBLICAÇÕES

FLORIANO, R.; LEIVA, D. R.; BOTTA FILHO, W. J.; JORGE JUNIOR, A. M.; HAUBACK, B. C.; DELEDDA, S. Cold rolling of MgH₂ powders containing different additives (Fe, Nb, Fe₂O₃, Nb₂O₅ and FeF₃). In: NANOMAT 2012. **Proceedings...**São Carlos – SP. Outubro, 2012.

FLORIANO, R.; LEIVA, D. R.; DELEDDA, S.; HAUBACK, B. C.; BOTTA FILHO, W. J. Nanostructured MgH₂ obtained by cold rolling combined with short-time high-energy ball milling. **Materials Research** (2012). Manuscript ID: 1339-12.R1. *Artigo aceito para publicação.*

FLORIANO, R.; LEIVA, D. R.; BOTTA FILHO, W. J.; JORGE JUNIOR, A. M.; HAUBACK, B. C.; DELEDDA, S. Laminação a frio de pós de hidreto de Magnésio (MgH₂) contendo diferentes aditivos (Fe, Nb, Fe₂O₃, Nb₂O₅, FeF₃). In: I - ENCONTRO ANUAL DE USUÁRIOS DO LABORATÓRIO DE RAIOS-X DA UEL. **Proceedings...**Londrina – PR. Agosto, 2012.

FLORIANO, R.; LEIVA, D. R.; JORGE JUNIOR, A. M.; ISHIKAWA, T. T.; KIMINAMI, C. S. ; BOLFARINI, C.; BOTTA FILHO, W. J. Nanocrystalline Magnesium Hydride Produced by Cold Rolling. In: 18TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS – ISMANAM 2011. **Proceedings...**Gijón, Spain. Junho, 2011.

LEIVA, D. R.; **FLORIANO, R.**; HUOT, J.; JORGE JUNIOR, A. M. ; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C. S.; ISHIKAWA, T. T.; BOTTA FILHO, W. J. Nanostructured MgH₂ prepared by cold rolling and cold forging. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. S444-S448, 2011.

FLORIANO, R.; LEIVA, D. R.; LAGO, M. L.; ISHIKAWA, T.T.; BOTTA FILHO, W. J.; DELEDDA, S.; HAUBACK, B. C. MgH₂-based nanocomposites produced by cold rolling. In: 14TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAPIDLY

QUENCHED AND METASTABLE MATERIALS - RQ14 2011.
Proceedings...Salvador - BA, Brazil. Agosto, 2011.

FLORIANO, R.; LEIVA, D. R.; BOTTA FILHO, W. J. Mg-based nanocomposites produced for hydrogen storage: Effect of additives and alternative processing routes. In: ESCOLA SÃO PAULO DE CIÊNCIA AVANÇADA – ESPCA 2011.
Proceedings...Campinas - SP, Brazil. Janeiro, 2011.

FLORIANO, R.; LEIVA, D. R.; TONUCCI, S. M.; JORGE JUNIOR, A. M.; BOTTA FILHO, W. J. Processamento de hidreto de magnésio nanocristalino por laminação e forjamento a frio. In: 19 – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECIMAT. **Proceedings...** Campos do Jordão – SP, Novembro, 2010.

FLORIANO, R.; LEIVA, D. R.; BOTTA FILHO, W. J.; ISHIKAWA, T. T. Studies of the addition of the Nb-based nanocomposites in the matrix of Mg processed by reactive milling (MR). In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM METAL-HYDROGEN SYSTEMS. FUNDAMENTS AND APPLICATIONS (MH2010).
Proceedings...Moscow, Rússia, Julho, 2010.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	vii
ABSTRACT.....	ix
PUBLICAÇÕES.....	xi
SUMÁRIO	xiii
INDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	7
3. REVISÃO DA LITERATURA	9
3.1 Nanocompósitos a base de magnésio para armazenagem de hidrogênio	9
3.2 Moagem de alta energia (MAE) aplicada ao processamento de nanocompósitos a base de magnésio.....	12
3.3 Estudo dos Mecanismos: Efeito dos aditivos em nanocompósitos a base de Mg produzidos por MAE.....	16
3.4 Moagem criogênica (MC) aplicada ao processamento de materiais para fins de armazenagem de H ₂	25
3.5 Técnicas de SPD aplicadas ao processamento de nanocompósitos à base de magnésio para fins de armazenagem de H ₂	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 Materiais e manipulação.....	35
4.2 Moagem reativa (MR) sob atmosfera de H ₂	35
4.3 Moagem criogênica (MC)	37
4.4 Laminação a frio (CR)	39
4.5 Técnicas de caracterização.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43

5.1	Nanocompósitos a base de Mg processados por moagem reativa (MR) sob atmosfera de H ₂	43
5.2	Nanocompósitos a base de MgH ₂ processados por moagem criogênica (MC)	65
5.3	Nanocompósitos a base de MgH ₂ processados por Laminação (CR) .	79
5.4	Produção de nanocompósitos a base de MgH ₂ por laminação envolvendo etapa curta de moagem (BM+CR)	94
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	109
7.	CONCLUSÕES.....	115
8.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	117
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
	APÊNDICE A	125

INDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Dados da cinética de absorção/dessorção do $MgH_2 + Nb_2O_5$, $MgH_2 + Cr_2O_3$ e $MgH_2 + Fe_3O_4$ a $T = 300$ e 250 °C.....	20
Tabela 5.1 Proporção relativa de fases (%peso) e os tamanhos de cristalitos (D) obtidos pelo método de Rietveld para os difratogramas de DRX da Figura 5.3.....	52
Tabela 5.2 Tamanhos de cristalitos (D) da fase β - MgH_2 obtidos pelo método de Rietveld para os padrões de DRX-AR da Fig. 5.14.....	74
Tabela 5.3 Proporção relativa das fases (% peso) e os seus tamanhos de cristalitos (D) obtidos pelo Método de Rietveld para os difratogramas de DRX da Fig. 5.17.....	86
Tabela 5.4 Comparação entre os valores obtidos pelo método de Rietveld para as amostras submetidas à etapa de moagem com as amostras somente laminadas.....	99
Tabela A Funções freqüentemente usadas para descrever matematicamente o perfil dos picos em um espectro de difração.....	128

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Absorção de hidrogênio pelo Mg ₂ Ni em função do tempo: (a) policristalino, (b) nanocristalino, (c) nanocristalino com catalisador (Pd). A temperatura é de 200 °C e a pressão de 15 bar de H ₂ [4].	11
Figura 3.2 Imagens de microscopia eletrônica do nanocompósito MgH ₂ +2%mol Ni preparado por MAE. a) Imagem de MEV com contraste de elétrons secundários (SE). b) mesma região de a) obtida com elétrons retroespalhados (BSE). A região mais clara revela a distribuição das partículas de níquel. Adaptado de Hanada <i>et al.</i> [30].	12
Figura 3.3 Variação da pressão e da temperatura da cuba durante a moagem reativa do Mg puro e da mistura Mg ₉₉ Ni. Adaptado de Dopiu <i>et al.</i> [36].	16
Figura 3.4 Comparação entre as taxas de dessorção do MgH ₂ com diferentes adições de óxidos metálicos a T = 300 °C em vácuo. Adaptado de [16].	20
Figura 3.5 Curvas cinéticas de (a) absorção e (b) dessorção de pós nanocristalinos de MgH ₂ contendo Nb ₂ O ₅ e FeF ₃ , à temperatura constante de 300 °C . Adaptado de [20].	23
Figura 3.6 Curvas PCT para o compósito laminado Mg/Ni=2, comparado com o Mg ₂ Ni em pó comercial preparado por processo de fundição convencional. Adaptado de Ueda <i>et al.</i> [42].	28
Figura 3.7 (a) Curvas cinéticas de absorção (10 bar) e dessorção (vácuo) de hidrogênio à 350 °C para o nanocompósito de Mg – 2,5% Pd, moído e laminado a frio; (b) Curvas de ativação à 350 °C e 13 bar de H ₂ . Adaptado de Huot e Dufour [44].	29
Figura 3.8 Curvas cinéticas de dessorção a 350 °C do MgH ₂ puro e contendo 2% Mol dos aditivos: Ti, Nb, Co, Cu, Mn, Ni, V, Fe, Cr processados por laminação [48].	32
Figura 4.1 Foto ilustrativa da cuba de alta pressão e do sistema de aquisição de dados usados na MR.	36
Figura 4.2 a) Foto do moinho vibracional criogênico SPEX 6770 Freezer Mill e da b) cuba de aço inoxidável (15 cm de comprimento) usados no presente trabalho.	38

Figura 4.3 Figura esquemática demonstrando o processo de moagem criogênica.	38
Figura 5.1 Pressão de hidrogênio e a temperatura da cuba em função do tempo de moagem durante a síntese do Mg por MR.	45
Figura 5.2 (a) Pressão de hidrogênio em função do tempo de moagem durante a síntese do Mg puro e dos nanocompósitos de Mg contendo 2% em mol. dos aditivos à base de Ferro (Fe, Fe ₂ O ₃ , FeF ₃) e (b) à base de Nióbio (Nb, Nb ₂ O ₅ , NbF ₅). 45	45
Figura 5.3 a) Difractogramas de raios-X do Mg puro e dos nanocompósitos de Mg contendo 2 % Mol. dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe ₂ O ₃ e FeF ₃) e b) a base de Nb (Nb, Nb ₂ O ₅ , NbF ₅) processados por MR sob atmosfera de hidrogênio.....	49
Figura 5.4 (a) Curvas de DSC obtidas para o Mg puro e para os nanocompósitos de Mg contendo 2% mol dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe ₂ O ₃ e FeF ₃) e (b) a base de Nb (Nb, Nb ₂ O ₅ , NbF ₅) produzidos por MR, (c) Análise termogravimétrica para os dois grupos de aditivos usados.....	56
Figura 5.5 (a) Curvas cinéticas de absorção de H ₂ do Mg puro e dos nanocompósitos de Mg contendo 2% mol dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe ₂ O ₃ e FeF ₃) e (b) a base de Nb (Nb, Nb ₂ O ₅ e NbF ₅) processados por MR.....	61
Figura 5.6 (a) Curvas cinéticas de dessorção de H ₂ do Mg puro e dos nanocompósitos de Mg contendo 2% mol dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe ₂ O ₃ e FeF ₃) e (b) a base de Nb (Nb, Nb ₂ O ₅ e NbF ₅) processados por MR.....	61
Figura 5.7 Imagens de MEV obtidas dos nanocompósitos de (a) Mg + FeF ₃ e (b) Mg + Nb ₂ O ₅ preparados por MR. As imagens de MEV foram obtidas no modo BSE em diversos aumentos: 50.000X, 25.000X, 10.000X e 1.000X.	63
Figura 5.8 Espectros de EDS para os nanocompósitos de (a) Mg + FeF ₃ e (b) Mg + Nb ₂ O ₅ obtida da micrografia de MEV com aumento de 50.000 X.	64
Figura 5.9 (a) Difractogramas de DRX do MgH ₂ puro e dos nanocompósitos de MgH ₂ contendo 2 % Mol. dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe ₂ O ₃ , FeF ₃) e (b) a base de Nb (Nb, Nb ₂ O ₅ , NbF ₅) processados por moagem criogênica.....	68

Figura 5.10 Comparação entre os difratogramas de DRX mostrados na Figura 4.9 (a) e (b) para as amostras processadas por moagem criogênica no intervalo 2θ de 27.4 – 28.4 graus.	70
Figura 5.11 Curvas de DSC obtidas para o MgH_2 como recebido e para os nanocompósitos de MgH_2 puro e contendo 2% Mol. dos aditivos (a) a base de Ferro (Fe, Fe_2O_3 e FeF_3) e (b) a base de Nióbio (Nb, Nb_2O_5 e NbF_5) processados por moagem criogênica.	70
A cinética de absorção observada para as amostras contendo os fluoretos processados por MC são plenamente comparáveis às amostras de mesma composição processadas por MR.	71
Figura 5.12 (a) Curvas cinéticas de absorção de H_2 do MgH_2 puro e dos nanocompósitos de MgH_2 contendo 2% mol dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe_2O_3 e FeF_3) e (b) a base de Nb (Nb, Nb_2O_5 e NbF_5) processados por moagem criogênica.....	72
Figura 5.13 (a) Curvas cinéticas de dessorção de H_2 do MgH_2 puro e dos nanocompósitos de MgH_2 contendo 2% mol dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe_2O_3 e FeF_3) e (b) a base de Nb (Nb, Nb_2O_5 e NbF_5) processados por moagem criogênica.....	72
Figura 5.14 Difratogramas de raios-x de alta resolução (DRX-AR) para o MgH_2 puro e para o MgH_2 contendo 2% mol. de FeF_3 e NbF_5 processados por moagem criogênica.....	74
Figura 5.15 Imagens de MEV no modo BSE, espectro de EDS e os mapas elementais do Mg, Fe e F^- para a amostra de $MgH_2+2\%mol.FeF_3$ processada por moagem criogênica.....	77
Figura 5.16 Imagens de MEV no modo BSE, espectro de EDS e os mapas elementais do Mg, Nb e F^- para a amostra de $MgH_2+2\%mol.NbF_5$ processada por moagem criogênica.....	78
Figura 5.17 a) Difratogramas de DRX do MgH_2 puro e das amostras de MgH_2 contendo 2% Mol dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe_2O_3 e FeF_3) e b) a base de Nb (Nb, Nb_2O_5) processados por laminação.....	82
Figura 5.18 Difratograma de DRX do MgH_2 puro laminado após a 4 ciclos de absorção/dessorção.....	83

- Figura 5.19** Difratoograma de DRX em alta resolução (14h) da amostra $MgH_2 + Nb$ processado por laminação. 83
- Figura 5.20** Curvas de DSC obtidas para o MgH_2 como recebido e para as amostras de MgH_2 puro e contendo 2% Mol. dos aditivos **a)** a base de Fe (Fe, Fe_2O_3 , FeF_3) e **b)** a base de Nb (Nb, Nb_2O_5) processados por laminação. 87
- Figura 5.21** Curvas cinéticas de absorção obtidas a 350 °C **(a)** e 325 °C **(b)** sob 20 bar de pressão de H_2 para o MgH_2 puro e contendo 2% Mol. dos aditivos Fe, Nb, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 e FeF_3 processados por laminação. 90
- Figura 5.22** Curvas cinéticas de dessorção obtidas a 350 °C **(a)** e 325 °C **(b)** sob 0,4 bar de pressão de H_2 para o MgH_2 puro e contendo 2% Mol. dos aditivos Fe, Nb, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 e FeF_3 processados por laminação. 90
- Figura 5.23** Imagens TEM obtidas da amostra $MgH_2 + FeF_3$ laminada. **a)** campo claro com o padrão de difração de área selecionada SAEDP, **b)** campo escuro usando o primeiro anel de difração do SAEDP, **c)** imagem HAADF. 93
- Figura 5.24** Imagens STEM obtidas da amostra $MgH_2 + FeF_3$ laminada. **a)** campo escuro mostrando a área selecionada para mapeamento de raios-X. Mapas elementais: **b)** Magnésio (Mg), **c)** Ferro (Fe), **c)** Flúor (F^-). 94
- Figura 5.25** Micrografias de MEV no modo BSE obtidas da mistura laminada (CR) de $Mg+FeF_3$ em diferentes aumentos: a) 10.000 X, b) 8.000 X, c) 6.500 X e d) 1.500 X. 95
- Figura 5.26** Micrografias de MEV obtidas da mistura moída+laminada (BM+CR) de $Mg+FeF_3$ no modo SE em diferentes aumentos: a) 10.000 X, b) 8.000 X, c) 1.200 X e d) 1.000 X. 95
- Figura 5.27** Difratoogramas de DRX das amostras de MgH_2 puro e $MgH_2 + 2\%$ Mol. FeF_3 processados por laminação (CR) e moagem+laminação (BM+CR). 97
- Figura 5.28** Curvas de DSC obtidas para o MgH_2 como recebido e para as amostras de MgH_2 puro e contendo 2% Mol. do aditivo FeF_3 , processadas por laminação (CR) e moagem + laminação (BM+CR). 101
- Figura 5.29** Capacidade de H_2 obtidas pela análise termogravimétrica das amostras mostradas na Figura 5.28. 101

- Figura 5.30** Curvas cinéticas de absorção obtidas a 350 °C (a) e 325 °C (b) sob 20 bar de H₂ para as amostras de MgH₂ puro e MgH₂ +2% Mol. FeF₃ processados por laminação (CR) e moagem+laminação (BM+CR)..... 103
- Figura 5.31** Curvas cinéticas de dessorção obtidas a 350 °C (a) e 325 °C (b) sob 0,4 bar de H₂ para as amostras de MgH₂ puro e MgH₂ + 2% Mol. FeF₃ processados por laminação (CR) e moagem+laminação (BM+CR)..... 103
- Figura 5.32** Imagens no modo STEM, em (a) campo claro e em (b) campo escuro obtidas da mistura MgH₂ + FeF₃ BM+CR. 105
- Figura 5.33** Espectro de EDS obtido da imagem 4.32. 105
- Figura 5.34** Imagens STEM obtidas da mistura BM+CR: a) campo claro mostrando a região do “aglomerado” selecionada para mapeamento, b) campo escuro mostrando a região selecionada de modo amplificado. Mapas elementais do: c) Magnésio, d) Ferro e e) Flúor. 106
- Figura 5.35** Imagens TEM obtidas da mistura BM+CR. a) campo claro com área selecionada SAEDP do padrão de difração, b) campo escuro 107

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

MAE – Moagem de Alta energia

SPD – *Severe plastic deformation* (Deformação Plástica Severa)

MR – Moagem Reativa

MC – Moagem Criogênica

CR – *Cold rolling* (Laminação a frio)

BM+CR – Moagem seguida de laminação

MT – Metais de transição

OMT – Óxidos de metais de transição

FMT – Fluoretos de metais de transição

DRX – Difração de raios-X

DRX-AR – Difração de raios-x de alta resolução

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

1. INTRODUÇÃO

O hidrogênio é um vetor energético alternativo muito atrativo, considerando-se seu elevado poder calorífico, sua possibilidade de utilização em células a combustível, e por ter como subproduto da sua utilização a água [1,2]. Por essas razões, ele é apontado por muitos pesquisadores como o combustível do futuro.

Um dos principais desafios para o desenvolvimento de uma economia sustentável a base de hidrogênio é o seu armazenamento. O armazenamento no estado sólido sob a forma de hidretos metálicos é a forma mais eficiente, armazenando mais hidrogênio em massa e volume que os métodos de armazenamento nos estados gasoso ou líquido; as reações com o hidrogênio são reversíveis e na decomposição do hidreto a reação endotérmica faz com que seja este o método mais seguro e eficaz; e o hidrogênio liberado é de alta pureza, podendo ser prontamente utilizado [3].

Atualmente, diversas ligas metálicas são propostas para uso como armazenadoras de hidrogênio, entretanto, muitas delas não apresentam vantagens relativas à elevada capacidade de conter o hidrogênio como, custo elevado, alta densidade (material pesado), estabilidade do hidreto e/ou degradação durante os ciclos de uso. Dentre estas ligas podemos citar os compostos intermetálicos com estruturas do tipo AB_5 ($LaNi_5$: capacidade de ~1,3 % peso de H), estruturas do tipo AB_2 , que são as fases de Laves à base de Zr e de Ti ($V-7,4\%Zr-7,4\%Ti-7,4\%Ni$: capacidade de ~2 % peso de H), estruturas do tipo AB ($TiFe$: capacidade de ~1.9 % peso de H), e compostos de estrutura CCC à base de Ti (ligas $Ti-V-Cr-Mn$: capacidade de ~3 % peso de H).

Entre os materiais mais promissores, destacam-se as ligas metálicas à base de magnésio (Mg), os hidretos complexos (como os alanatos e borohidretos, $LiBH_4$: capacidade de ~18 %p de H), pois são leves e possuem uma capacidade de armazenagem de H_2 relativamente alta, e vêm sendo intensamente estudados. A desvantagem dos hidretos complexos é que são compostos que possuem fortes ligações do tipo covalente e/ou iônica entre o metal e o hidrogênio na estrutura cristalina; e, por não serem metálicos, são

muito estáveis, o que faz com que as temperaturas de decomposição sejam muito elevadas (acima de 600 °C) e a sua reversibilidade ainda é pouco conhecida (reações de formação/decomposição muito complexas) [4]. Deste modo, os materiais à base de Mg se tornam os grandes candidatos para o armazenamento de hidrogênio.

Neste contexto, o hidreto de magnésio MgH_2 destaca-se pela sua alta capacidade gravimétrica em torno de 7,6 % em peso (a maior entre os hidretos metálicos), boa reversibilidade (~7%) e boa estabilidade cíclica [5,6]. A sua densidade volumétrica também é elevada, de 101 kg de H_2/m^3 , além de ser um elemento leve com densidade de 1,7 g/cm³. Entretanto, alguns fatores têm inviabilizado sua aplicação, tais como: a necessidade de altas temperaturas para absorção/dessorção de H_2 (acima de 600 °C), lenta cinética de formação e decomposição da fase hidreto MgH_2 . Além disso, a alta reatividade do Mg com o ar torna necessários processos de ativação complicados [2,3]. Uma das soluções de melhoria dos materiais a base de Mg visando às aplicações para a armazenagem de hidrogênio é a de se realizar modificações na sua microestrutura que acelerem a difusão do hidrogênio, que diminua a temperatura de dessorção e que reduza a estabilidade da fase principal β - MgH_2 (ou seja, redução das energias entre as ligações com o H_2).

Entre as diferentes ações tomadas, progressos significantes foram alcançados na década de 90, com a obtenção de materiais nanoestruturados a base de Mg por moagem de alta energia (MAE), que resultou em cinética rápida de absorção/dessorção a temperaturas mais baixas em torno de 300 °C. Tais melhorias foram atribuídas à microestrutura refinada do material, a elevada densidade de contornos de grãos e de área superficial, que favorecem a cinética de absorção/dessorção e a difusão do H_2 [7, 8]. Simultaneamente, a obtenção de nanocompósitos a base de Mg, ou seja, com a adição de pequenas proporções de aditivos/catalisadores como os metais de transição (MT), seus óxidos (OMT) e fluoretos (FMT) na matriz destes materiais processados por MAE, tem demonstrado melhoras superiores na cinética de absorção/dessorção [9-24]. Em alguns casos, o efeito dos aditivos se estende

positivamente na redução do tamanho de partícula e na ativação de fases metaestáveis que favorecem os processos de catálise.

Porém, no que tange os nanocompósitos a base de Mg, o esclarecimento dos mecanismos envolvidos na ação destes aditivos na matriz de Mg, chamado de “efeito catalítico”, que são os responsáveis pelos avanços superiores na cinética de absorção/dessorção, ainda não são claramente entendidos e uma série de fatores ainda deve ser examinada, pois a compreensão de tais mecanismos está diretamente ligada ao aprimoramento das propriedades dos materiais e a seleção de aditivos mais eficientes.

Outro fator questionável, diz respeito à rota de processamento principal destes materiais, pois o escalonamento das técnicas de MAE para níveis de produção industrial poderá envolver custos muito elevados de operação e de infraestrutura, já que os tempos de processamento são relativamente elevados e os materiais resultantes (pós altamente reativos) devem ser manipulados e armazenados em atmosfera controlada, pois, sofrem contaminação com exposição ao ar (formação de óxidos e hidróxidos indesejáveis além de serem pirofóricos). Consequentemente, há uma grande necessidade e demanda pelo estudo de diferentes rotas de processamento que poderiam satisfazer a grande gama de requisitos que envolvem um material com boas condições para a armazenagem.

Neste cenário, as técnicas de deformação plástica severa (SPD) como HPT (do inglês: *High Pressure Torsion*), ECAP (do inglês: *Equal Channel Angular Pressing*), Laminação a frio (do inglês: *Cold Rolling (CR)*) e Forjamento a frio (do inglês: *Cold Forging (CF)*) tem sido recentemente exploradas para a ativação e processamento de materiais a base de Mg na forma de “bulks”, e vêm resultando em materiais com ótimas propriedades de armazenagem de H₂ [25]. Tais melhorias devem-se, a microestrutura refinada do material (nanoestrutura), grande acúmulo de defeitos, pronunciada textura e elevada resistência a contaminação quando expostos ao ar (menor razão entre superfície/volume). Além disto, uma série de vantagens estão associadas ao processamento destes materiais via técnicas de SPD frente as técnicas de MAE que as tornam ainda mais atrativas, tais como: menores tempos de

processamento (escala de minutos, segundos), baixo custo (de produção e infraestrutura) e da já consolidação destas técnicas na indústria. Mais recentemente (a partir de 2011), a laminação e o forjamento direto do hidreto comercial MgH_2 (consolidação do pó) tem sido aplicada e bons resultados de cinética bem próximos aos materiais processados por MAE foram reportados [26, 27].

No presente trabalho de tese, nanocompósitos à base de Mg/MgH_2 contendo aditivos a base de Ferro (Fe , Fe_2O_3 , FeF_3) e Nióbio (Nb , Nb_2O_5 , NbF_5) foram preparados por diferentes rotas de processamento envolvendo técnicas de MAE e de SPD. O estudo da influência destes aditivos conforme a rota de processamento empregada, e a intensa caracterização das propriedades de armazenagem de hidrogênio, permitirá um melhor entendimento sobre os mecanismos responsáveis pelas melhorias cinéticas relacionadas com as particularidades microestruturais.

Os dois grupos de aditivos aqui selecionados para este estudo foram escolhidos com base numa profunda revisão da literatura, na qual se observou serem estes os aditivos mais estudados desde o início da década de 90. Muito embora os aditivos à base Fe não formarem fases metaestáveis intermediárias durante o processamento por MAE, como ocorre com os aditivos a base de Nb , os efeitos na promoção da cinética das reações de catálise mostram-se muito semelhantes. Entretanto, dada às diferentes particularidades de cada grupo de aditivos, diferentes mecanismos de atuação são encontrados e discutidos na literatura.

A MAE é representada aqui pela: moagem reativa (MR) sob atmosfera de hidrogênio e a moagem criogênica (MC). A técnica de SPD usada é representada aqui pela laminação (CR), e neste contexto, uma nova rota alternativa de processamento envolvendo uma etapa curta de moagem antes do processo por laminação foi investigada, e esta nova rota de processamento será denominada por BM+CR.

Os resultados aqui apresentados, aliados a uma extensa revisão da literatura, possuem expressiva relevância na seleção, aprimoramento, estabelecimento e consolidação de rotas de processamento para os materiais

armazenadores de hidrogênio e para a escolha de aditivos. Além de fornecerem o melhor entendimento das correlações entre processamento, estrutura e propriedade.

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho tem por objetivo principal o estudo de nanocompósitos à base de Mg/MgH₂ processados por MR, MC e CR, buscando melhores condições de processamento e desempenho cinético, visando às aplicações de armazenagem de hidrogênio. Dois grupos de aditivos serão estudados: à base de Ferro (Fe, Fe₂O₃, FeF₃) e à base de Nióbio (Nb, Nb₂O₅, NbF₅). Os efeitos da presença de diferentes aditivos durante e após a síntese dos nanocompósitos juntamente com uma extensa caracterização das propriedades de armazenagem de hidrogênio permitirão um melhor entendimento dos mecanismos responsáveis pelas melhorias da cinética de absorção e dessorção de hidrogênio.

O potencial da MC na obtenção de nanocompósitos a base de MgH₂ será investigado e os resultados aqui obtidos serão comparados com a MR. Vale salientar que na literatura específica, a MC tem sido muito pouco explorada para o processamento de materiais para fins de armazenagem de hidrogênio.

Um laminador horizontal de alta potência será utilizado no processamento dos nanocompósitos por CR, e neste contexto, alguns aspectos relevantes desta rota de processamento serão avaliados, tais como: a) o potencial da CR como uma rota alternativa de processamento para os materiais a base de magnésio; b) a incorporação dos aditivos na matriz do MgH₂ e a sua influência nas propriedades cinéticas.

Uma nova rota de processamento baseada na moagem prévia da mistura (MgH₂+Aditivo) antes do processo de CR será avaliada e comparada com as amostras somente laminadas. Esta nova rota de processamento (BM+CR) nos dará indícios de como a distribuição e homogeneidade da mistura podem interferir nas propriedades de cinética do material.

A originalidade do trabalho está na contribuição simultânea, para o estudo dos mecanismos envolvidos na presença de aditivos em ligas à base de Mg/MgH₂, além de demonstrar o grande potencial das técnicas de SPD na

obtenção de materiais nanoestruturados de interesse para a armazenagem de hidrogênio.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Nanocompósitos a base de magnésio para armazenagem de hidrogênio

Ligas metálicas e compósitos, ambos nanocristalinos, vêm se destacando como materiais promissores para a armazenagem de hidrogênio. As ligas nanocristalinas são compostas por grãos extremamente finos e de elevada densidade de contornos de grãos, ou seja, uma alta fração volumétrica de regiões interfaciais. Essas características favorecem as propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio no material, pois, a baixa densidade de empacotamento dos átomos, faz com que a difusão de H_2 ao longo dos contornos de grãos seja mais rápida do que na rede do material. Além disso, contornos de grão são regiões favoráveis para a formação e decomposição da fase hidreto [7].

Já o interesse em materiais compósitos nanocristalinos, está na mistura sinérgica entre os seus componentes, o que neste contexto, se dá pela combinação de um material com elevada fração de contornos de grão e um aditivo (catalisador), que tem por finalidade acelerar a reação de superfície: metal-hidrogênio. Ademais, quando dispersos na matriz do material podem agir como centros de nucleação (sítios de nucleação) para a fase hidreto ou a fase de-hidrogenada (metal).

Outro parâmetro importante, em materiais compósitos nanocristalinos, são as dimensões exteriores do material, como, por exemplo, o tamanho de partícula para o caso de um material na forma de pó. Essas dimensões determinam a área superficial, que é proporcional à taxa de reação de superfície do metal com o hidrogênio e está relacionada às distâncias percorridas do H_2 durante sua difusão até o volume do material [7].

As rotas de processamento mais utilizadas na obtenção de ligas e compósitos nanocristalinos para a aplicação na armazenagem de hidrogênio são baseadas em técnicas de MAE [8]. Quanto aos diversos compósitos nanocristalinos processados por MAE, o que tem atraído maior atenção desde

o início da década de 90, são aqueles que empregam como matriz o magnésio Mg ou o seu hidreto MgH_2 .

Zaluski *et al.* [4] obtiveram ótimos resultados de absorção/dessorção de hidrogênio ao elaborar compósitos adicionando Pd ($< 1\%$ p) como aditivo às ligas nanocristalinas Mg_2Ni , FeTi e $LaNi_5$. A Figura 3.1 mostra as curvas cinéticas de absorção de hidrogênio à temperatura de 200 °C e pressão de 15 bar de H_2 , de uma liga Mg_2Ni com estrutura: (a) policristalina, (b) nanocristalina e (c) nanocristalina contendo aditivo. Observa-se na Figura 2.1 que a cinética de absorção de hidrogênio é muito superior na liga nanocristalina em comparação à correspondente policristalina, e uma cinética de absorção ainda maior na liga nanocristalina contendo o aditivo.

Essas ligas foram processadas por MAE, com a introdução de Pd nos estágios finais de moagem. Em todos os compósitos, observou-se uma aceleração da cinética de absorção de hidrogênio. No caso do Mg_2NiH_x , a liga nanocristalina com Pd absorveu hidrogênio mesmo à temperatura ambiente e a 12 bar, sem a necessidade de utilização de processos de ativação ($x = 2,2$ em 60 min.). Nas mesmas condições, a liga Mg_2Ni nanocristalina sem Pd absorveu menos hidrogênio ($x = 1,6$ em 60 min.). Em todos os compósitos, as características morfológicas se mostraram bem semelhantes, e os autores afirmam que a catálise pelo Pd se deve ao mecanismo chamado de “*spill over*”, ou seja, o Pd se distribui na forma de pequenas partículas aderidas à superfície das partículas maiores da liga (Mg_2Ni , FeTi ou $LaNi_5$), não havendo indícios de reação entre o Pd e as ligas.

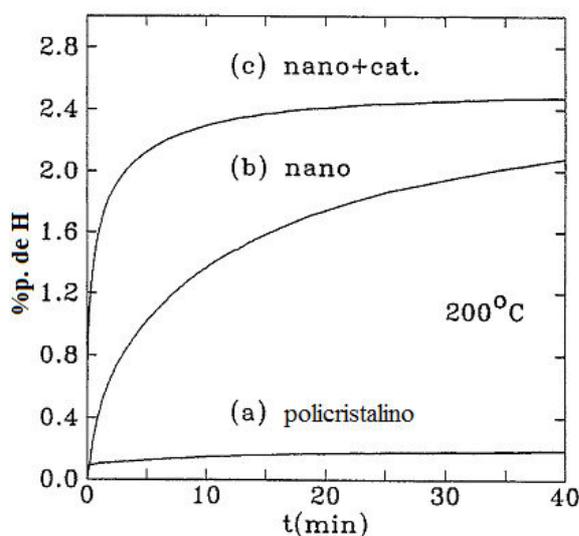


Figura 3.1 Absorção de hidrogênio pelo Mg₂Ni em função do tempo: (a) policristalino, (b) nanocristalino, (c) nanocristalino com catalisador (Pd). A temperatura é de 200 °C e a pressão de 15 bar de H₂ [4].

Assim como o Pd, clusters ou uma fina camada de metais como Pt e Ni na superfície também podem atuar como sítios de dissociação do hidrogênio melhorando a reação na superfície [28].

Zaluska *et al.* [29] estudaram o efeito da MAE nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio nos hidretos MgH₂ e Mg₂NiH₄. Neste trabalho os autores observaram que houve uma significativa diminuição na temperatura de dessorção de hidrogênio desses hidretos, e que essa diminuição depende dos parâmetros de moagem utilizados (razão entre massa dos hidretos e massa das bolas, tempo de moagem). Essas mudanças ocorreram devido à inserção de defeitos nos hidretos durante a moagem e à alta atividade superficial dos hidretos moídos.

As isotermas pressão/composição evidenciaram que não houve modificações nas propriedades termodinâmicas dos hidretos após a moagem. A dessorção de hidrogênio do compósito (65 % em peso de MgH₂ e 35% em peso de Mg₂NiH₄) ocorreu entre 220-240°C, ou seja, na faixa de temperatura do Mg₂NiH₄. A quantidade de hidrogênio dessorvida pela mistura foi maior que 5 % em peso, comprovando que o hidreto MgH₂ participou dessa reação. Os autores atribuem este comportamento ao efeito sinérgico da mistura íntima

entre as fases MgH_2 e Mg_2NiH_4 e pela dessorção do hidreto Mg_2NiH_4 que ocorre a uma temperatura mais baixa. Isso, segundo os autores, causa o surgimento de tensões na fase MgH_2 . Essas propriedades foram reprodutíveis e se mantiveram durante os ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio realizados (20 ciclos).

O tipo de microestrutura obtida para nanocompósitos à base de MgH_2 preparados por MAE é bem ilustrado no trabalho de Hanada *et al.* [30], como mostra a Figura 3.2. O pó é constituído por aglomerados de partículas muito pequenas, e o aditivo (no caso, Ni) é uniformemente distribuído sobre a superfície das partículas de MgH_2 sem aglomerados. Este tipo de microestrutura é a principal responsável pela rápida cinética de reação com o hidrogênio em torno de 300 °C.

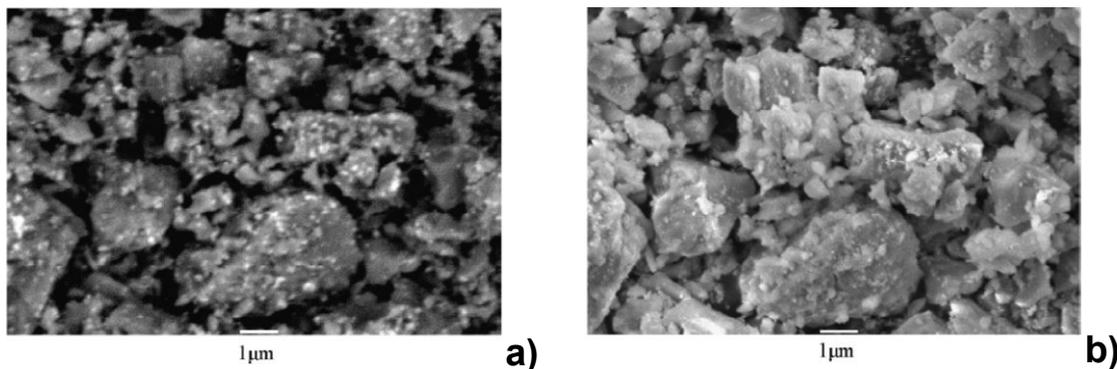


Figura 3.2 Imagens de microscopia eletrônica do nanocompósito $MgH_2+2\%mol$ Ni preparado por MAE. a) Imagem de MEV com contraste de elétrons secundários (SE). b) mesma região de a) obtida com elétrons retroespalhados (BSE). A região mais clara revela a distribuição das partículas de níquel. Adaptado de Hanada *et al.* [30].

3.2 Moagem de alta energia (MAE) aplicada ao processamento de nanocompósitos a base de magnésio

De um modo geral, a MAE compreende todos os processos onde deformação plástica é imposta ao material durante o processo de moagem,

devido à alta razão entre a massa das bolas e a massa do material a ser moído e a alta frequência de choques entre bolas e o material. Durante o processo de moagem, as partículas do pó são repetidamente soldadas e fraturadas, e a extensão destes micro-processos conduz à substancial redução dos tamanhos de partículas e dos grãos [31]. Dentre os processos existentes de MAE responsáveis pela produção de materiais nanoestruturados para fins de armazenagem de hidrogênio destaca-se: a moagem mecânica convencional e a moagem reativa (MR).

Na moagem mecânica convencional, pelo menos dois pós de elementos (metais, ligas ou compostos) distintos são moídos juntos a fim de se obter como produto final uma liga homogênea. Neste processo, pode ocorrer ou não a transferência de massa entre os elementos que estão sendo moídos, causando uma interação em nível atômico dos mesmos. Porém, além da diminuição dos tamanhos de grãos e de partículas, mudanças estruturais podem ocorrer devido à moagem mecânica, tais como a transformação de compostos intermetálicos ordenados em desordenados e amorfização de compostos e ligas.

Já o processo de MR, envolve a ocorrência simultânea de uma reação de estado sólido (oxidação, hidrogenação, etc.) que pode acontecer entre os elementos que estão sendo moídos ou entre os elementos e a atmosfera de moagem (atmosfera reativa), durante a moagem dos pós. Neste contexto, a MR sob atmosfera de hidrogênio tem se destacado na produção de hidretos metálicos de alta capacidade a temperatura ambiente.

O produto final obtido pela MR possui elevada área superficial e enorme volume de interfaces (material nanocristalino), sendo estas características importantes para que o material tenha uma rápida cinética de reação reversível com o hidrogênio [32-35]. Isto ocorre, devido à reação da liga ou do composto com a atmosfera de hidrogênio durante a moagem, levando a fragilização das partículas que constituem o pó, o que facilita a diminuição do tamanho das partículas. Além disso, o hidreto metálico resultante da MR encontra-se em estado já ativado, e a quantidade de material recuperado após

o processo é maior em relação ao processo de MAE empregado sob atmosfera inerte.

Gennari *et al.* [32] produziram as fases β -MgH₂ (estável) e γ -MgH₂ (fase ortorrômbica metaestável de alta pressão) por MR sob atmosfera de hidrogênio a partir de grânulos de Mg comercial. O comportamento de dessorção dos materiais obtidos foi investigado. Os autores observaram que, o material apresenta três tipos diferentes de comportamento de dessorção, de acordo com as fases formadas durante a moagem. Quando o β -MgH₂ é o único hidreto presente, apenas um pico endotérmico é observado na curva de DSC. Quando as fases β -MgH₂ e γ -MgH₂ estão presentes na mistura, dois picos endotérmicos que podem estar parcialmente sobrepostos são observados. O primeiro pico corresponde à dessorção completa do γ -MgH₂, e dessorção de parte do β -MgH₂, enquanto o segundo pico corresponde à dessorção da fase β remanescente.

Bobet *et al.* [33] reportaram resultados da MR sob atmosfera de hidrogênio do Ti e da mistura de Mg contendo 10 % em peso de Co. Verificou-se a conversão completa da fase α -Ti para a fase TiH₂ após 45 min de MR sob pressão de 1,1 MPa. Já a adição de 10 % em peso de Co ao Mg promoveu a conversão de 70 % da fase MgH₂ após 10 min. de MR. Os autores concluíram ainda que após o processo de MR há uma grande redução no tamanho das partículas, acompanhada por uma redução pouca expressiva no tamanho de cristalito. O tamanho reduzido das partículas promoveu um aumento da área superficial específica dos pós.

Chen e Williams [34] concluíram que os mecanismos predominantes para a formação de hidretos metálicos, durante a MR sob atmosfera de hidrogênio, são a fratura das partículas e a introdução de defeitos na rede cristalina do material.

Hanada *et al.* [35] correlacionou as propriedades de armazenamento de H₂ com as características estruturais do MgH₂ processado por MR sob atmosfera de hidrogênio até 80 h. Os autores concluíram que no estágio inicial há um decréscimo no tamanho dos cristalitos durante a moagem e gera uma redução na capacidade de armazenamento do MgH₂.

Em 2007, Doppiu *et al.* [36] reportaram um novo e promissor método para a síntese de hidretos metálicos baseada no monitoramento da reação de hidrogenação (absorção) durante a MR sob alta pressão de hidrogênio. A síntese do hidreto ocorre numa cuba especial equipada com sensores de temperatura e pressão, permitindo o monitoramento *in-situ* da temperatura, e o mais importante, da pressão de hidrogênio num intervalo de 1-150 bar durante a MR. A síntese dos compostos Mg e Mg+Ni foram usadas como modelo. O comportamento da reação de hidrogenação (cinética de formação) foi estudado em função da pressão aplicada e do tempo de moagem.

Os autores observaram que a moagem mecânica realizada sob alta pressão de hidrogênio (90 bar) possui uma enorme influência na taxa de conversão do $\text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$ e que a presença do aditivo Ni não promoveu efeito significativo na cinética de hidrogenação e na capacidade de H_2 absorvida do material. Este resultado é apresentado na Figura 3.3. Além disso, a combinação da alta pressão de hidrogênio e a ação mecânica do processo de moagem promoveu um alto grau de nanocristalinidade do material após tempos curtos de moagem (8 horas). Ademais, a possibilidade de monitorar a variação da pressão durante a moagem permite acompanhar a reação *in-situ* de conversão para o hidreto e ajuda a determinar o progresso e os estágios da reação de formação em ocorrência.

Em 2011, Junxian *et al.* [37] desenvolveram um procedimento experimental para quantificar a absorção *in-situ* de hidrogênio durante a MR usando a cuba projetada por Doppiu [36]. O procedimento adotado baseou-se na calibração interna da temperatura do gás (H_2) e no tratamento do hidrogênio como um gás ideal. A síntese dos hidretos complexos: $\text{Mg}_2 - \text{MT}$ (MT: Fe, Co e Ni) e do Mg puro sob 75 bar de pressão de H_2 foram investigados. O procedimento experimental adotado mostrou estar dentro de 5 % de erro comparado com os dados cristalográficos e com a análise da decomposição térmica. Além disso, a síntese de todos os hidretos foi praticamente atingida após 6 h de moagem, sem a aparente presença do tempo de incubação e com uma taxa de conversão de aproximadamente 80 %. Os autores mostraram

ainda, que a cinética de formação do MgH_2 como uma fase intermediária é beneficiada pela presença de metais de transição.

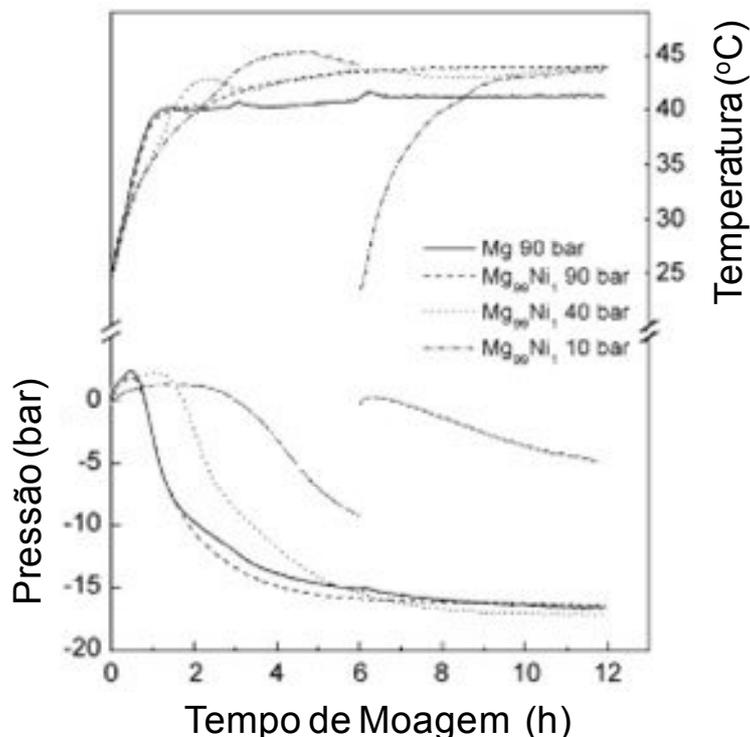


Figura 3.3 Variação da pressão e da temperatura da cuba durante a moagem reativa do Mg puro e da mistura Mg_{99}Ni . Adaptado de Dopiu et al. [36].

3.3 Estudo dos Mecanismos: Efeito dos aditivos em nanocompósitos a base de Mg produzidos por MAE

O estudo dos mecanismos das reações de catálise de absorção e dessorção de H_2 quando da presença de diferentes aditivos como metais de transição (MT) seus óxidos (OMT) e fluoretos (FMT) em nanocompósitos a base de Mg/MgH_2 , processados por MAE, tem sido intensamente investigada nos últimos anos [9-24].

Dentre a gama de aditivos estudados, e do enorme sucesso obtido nas suas propriedades de cinética, podemos destacar: MT: Ti, Fe, Nb, V, Ni; OMT: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Nb_2O_5 ; FMT: FeF_3 e NbF_5 . Partindo-se da combinação de um

material nanoestruturado produzido por MAE com elevada densidade de contornos de grãos e área superficial, juntamente com a dispersão fina de aditivos de qualquer espécie, MT, OMT ou FMT na matriz do material, excelentes propriedades de armazenagem de H₂ são reportadas tais como: cinética muito rápida de absorção e dessorção, queda na temperatura de dessorção do H₂ quando comparado a um material puro sem aditivos, e em alguns casos, a ação dos aditivos se estende positivamente na redução do tamanho de partícula [9-24].

Muito embora os nanocompósitos de Mg/MgH₂ com a adição dos MT, OMT e FMT serem sistemas simples quando comparados, por exemplo, aos compósitos formados por duas ligas armazenadoras de hidrogênio (ou hidretos complexos), ainda não existe consenso a respeito dos mecanismos de catálise da absorção/dessorção do hidrogênio, responsáveis por tais melhorias. As investigações sobre esses mecanismos, além do interesse científico, são motivadas por interesses tecnológicos, pois estas pesquisas aumentam as possibilidades de serem desenvolvidos aditivos mais eficientes para hidrogenação do Mg e suas ligas, viabilizando, desta forma, a utilização destes materiais em diversas aplicações de interesse. Do grande número de trabalhos encontrados na literatura focando ao entendimento destes mecanismos, uma série de interpretações e suposições é explorada usando-se de técnicas sofisticadas de caracterização, e muitas das vezes, incluindo simulações experimentais e teóricas da estrutura eletrônica e termodinâmica do material, na tentativa de elucidar qual o papel que o aditivo exerce na matriz do material que é responsável pelas melhorias das propriedades de armazenagem de H₂ [9-24]. De acordo com o interesse deste trabalho, será dada ênfase apenas aos mecanismos relacionados com o tipo de aditivo usado neste trabalho.

Liang *et al.* [9] prepararam nanocompósitos de MgH₂+ 5 % mol. com a adição de metais transição: Ti, V, Mn, Fe, Ni por MAE. Todos os aditivos estudados demonstraram forte poder catalítico nas reações de absorção e dessorção de H₂ pelo Mg. A dessorção (a T = 300 °C) foi mais rápida para a mistura MgH₂-V, seguida por MgH₂-Ti, MgH₂-Fe, MgH₂-Ni e MgH₂-Mn. Na absorção (a T = 200 °C) a mistura contendo Ti apresentou cinética mais rápida

seguida por $\text{MgH}_2\text{-V}$, $\text{MgH}_2\text{-Fe}$, $\text{MgH}_2\text{-Mn}$ e $\text{MgH}_2\text{-Ni}$. Todos os nanocompósitos contendo adições de metais de transição apresentaram melhor cinética de reação com hidrogênio do que o MgH_2 moído sem aditivos.

Os autores concluíram que os metais de transição são bons aditivos para a adsorção química de hidrogênio. O metal de transição adsorve o hidrogênio e o transfere imediatamente para a matriz de Mg, e a interface entre o Mg e o aditivo atua como um sítio ativo para a nucleação da fase hidreto. A adição de metais de transição reduz a barreira para a nucleação, e nas curvas de absorção dessas misturas, o que se observou foi a inexistência do período de nucleação (incubação).

Baum *et al.* [10] prepararam nanocompósitos baseados no sistema MgH_2 - Fe por MAE, partindo de misturas de Mg e MgH_2 com a adição de 10 % em peso de Fe e o seu óxido Fe_2O_3 . As melhores propriedades de cinética de absorção/dessorção foram obtidas com a mistura $\text{MgH}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$, fato este atribuído a fina microestrutura observada para o aditivo após o processo de moagem, em relação as outras misturas de $\text{Mg/MgH}_2+\text{Fe}$ e $\text{Mg}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (evidente que a mistura do óxido com o hidreto apresentaria microestrutura mais refinada em relação a mistura com o metal, devido a natureza mais frágil da mistura). Além disso, os autores observaram que, após os ciclos de absorção/dessorção o óxido de ferro Fe_2O_3 reduzia-se a ferro metálico indicando que o efeito catalítico observado nesta mistura, era produzido pelo ferro metálico ao invés do óxido de ferro, evidenciando que as propriedades de absorção/dessorção são determinadas pela microestrutura do nanocompósito.

Nos trabalhos de Pelletier *et al.* [11], Huot *et al.* [12], Yavari *et al.* [13] e Castro *et al.* [14] a formação de fases metaestáveis do tipo NbH_x durante a MAE de misturas Mg/MgH_2 contendo Nb como aditivo demonstraram ser os principais mecanismos atuantes, responsáveis pelas melhorias cinéticas observadas.

Uma síntese dos principais resultados obtidos nestes trabalhos, os autores concluíram que a presença destas fases metaestáveis auxiliam na reação de decomposição do MgH_2 , agindo como um caminho por onde o hidrogênio que sai do Mg passaria antes de recombinar-se na superfície do

compósito, deste modo, haveria um fluxo estacionário de hidrogênio passando por estas fases metaestáveis até que praticamente todo o MgH_2 se decomponha. Estes autores denominaram este mecanismo de “gateway”, pois o Nb seria a porta de entrada e saída do hidrogênio da matriz de Mg. Ademais, as nanointerfaces criadas nos contornos das fases $\text{NbH}_x/\text{MgH}_2$ e Nb/MgH_2 agem como caminhos de alta difusividade e curtos circuitos difusionais para o hidrogênio.

Uma classe de aditivos que tem demonstrado efeitos catalíticos interessantes são os óxidos de metais de transição. Oelerich *et al.* [15] demonstrou que a cinética de dessorção dos nanocompósitos à base de Mg obtidos por MAE contendo óxidos de metais de transição de valências múltiplas como catalisadores, como o Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , V_2O_5 e Nb_2O_5 são superiores ao Mg sem aditivos, mas durante o processamento, esses óxidos são reduzidos pelo Mg formando partículas de metais transição, de forma que o efeito catalítico pode ser o mesmo que o obtido na introdução direta de partículas de metais de transição.

Dentre os óxidos mais estudados, o Nb_2O_5 tem sido o mais bem sucedido na melhoria das propriedades cinéticas, e por esta razão este composto vem sendo extensivamente investigado. O efeito superior deste óxido foi reportado nos trabalhos de Barkdhordarian *et al.* [16], Friedrichs *et al.* [17,18] e Hanada *et al.* [19] dentre outros.

Barkdhordarian *et al.* [16] observou cinética muito rápida de absorção e dessorção nas temperaturas de 250 °C e 300 °C para a mistura de $\text{MgH}_2+0,2$ %mol. Nb_2O_5 preparada por MAE em relação aos outros óxidos usados como aditivos (Cr_2O_3 , Fe_3O_4). Uma visão mais geral sobre a eficiência na cinética de absorção e dessorção do MgH_2 com a adição do Nb_2O_5 em relação aos outros óxidos investigados é apresentada na Tabela 3.1 e na Figura 3.4. Nesta figura, uma comparação entre as taxas de dessorção do MgH_2 a 300 °C com adições do Nb_2O_5 e os outros óxidos metálicos é demonstrada.

O mecanismo responsável pela melhoria cinética quando da adição deste óxido, não foi totalmente esclarecido, embora a seguinte afirmação pode ser encontrada neste trabalho: “os óxidos metálicos em que os metais de

transição podem assumir valências múltiplas parecem ser mais eficientes em relação ao efeito exercido pelo seu respectivo metal de transição. Portanto, o efeito catalítico observado é atribuído às reações de troca eletrônica com as moléculas de hidrogênio, que aceleram a reação gás-sólido”.

Tabela 3.1 Dados da cinética de absorção/dessorção do $\text{MgH}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{MgH}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ e $\text{MgH}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ a $T = 300$ e 250 °C

T = 300 °C	Absorção	Dessorção
$\text{MgH}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	6,9% em massa H_2 em 60 s	6,9% em massa H_2 em 140 s
$\text{MgH}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	5,9% em massa H_2 em 60 s	6,9% em massa H_2 em 370 s
T = 250 °C	Absorção	Dessorção
$\text{MgH}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	6,0% em massa H_2 em 30 s	6,6% em massa H_2 em 10 min
$\text{MgH}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	2,5% em massa H_2 em 30 s	5,5% em massa H_2 em 18 min

*Dados extraídos de Barkhordarian *et al.* [16]

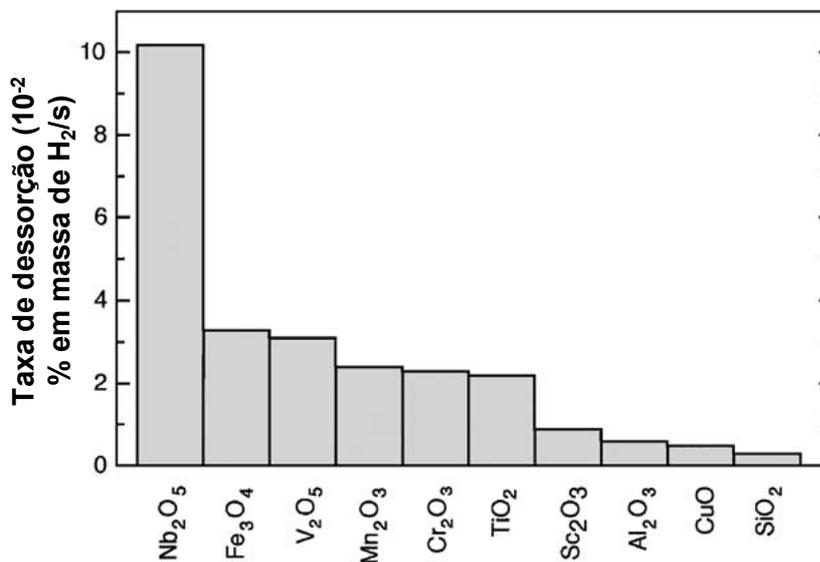


Figura 3.4 Comparação entre as taxas de dessorção do MgH_2 com diferentes adições de óxidos metálicos a $T = 300$ °C em vácuo. Adaptado de [16].

Friedrichs *et al.* [17] investigaram as propriedades cinéticas do MgH_2 com a adição do Nb_2O_5 em duas formas distintas, nanocristalina e

microcristalina, todos preparados por MAE. Usando nano-Nb₂O₅ como aditivo ao MgH₂, os autores observaram uma redução significativa no tempo de moagem (200 vezes menor) com uma diminuição da temperatura de dessorção de 60°C e cinética muito rápida de absorção/dessorção em comparação a forma microcristalina do aditivo. Através dos resultados apresentados no trabalho (difração de raios-X e medidas cinéticas) os autores propuseram dois possíveis mecanismos de atuação para justificar o ótimo comportamento cinético observado, ambos baseados num contato íntimo entre MgH₂ e o Nb₂O₅.

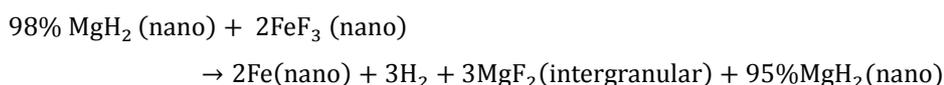
O primeiro mecanismo é baseado na idéia de que os produtos da reação entre Mg-Nb₂O₅ formados durante ciclagem atuam como catalisadores, reduzindo a barreira de ativação das reações, controlando a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio. O segundo mecanismo é baseado em trabalhos anteriores do mesmo autor, que mostraram que os produtos da reação de redução do Nb₂O₅ inserido na matriz do MgH₂, emerge para a superfície durante a ciclagem. Desta forma, eles precisam penetrar a camada externa de óxido de magnésio, criando a possibilidade de geração de novos caminhos difusionais para a difusão do hidrogênio.

Em outro trabalho do mesmo autor [18], o segundo mecanismo foi explorado e mostrou ser o principal responsável pela cinética superior do Mg/MgH₂ contendo pequenas adições de Nb₂O₅. Neste trabalho, os autores relacionaram às melhorias cinéticas do material a formação de espécies de óxidos metálicos a base de Nb, cujo estado de valência é inferior ao óxido de partida (Nb₂O₅). Estes óxidos de baixo estado de valência são formados através da reação entre o Mg e o Nb₂O₅ durante a moagem ou durante a ciclagem do material. Com a ciclagem do material, este óxido se dispersa pela amostra emergindo para a superfície da mesma, quando na superfície, este óxido penetra a camada externa de MgO, além de formar uma rede de caminhos difusionais dentro da fase β-MgH₂, facilitando o processo de difusão de H₂, promovendo, desta forma, melhorias nas propriedades cinéticas do material. Novamente, a formação de fases metaestáveis (espécies ricas em Nb) está relacionada com as melhorias cinéticas.

Este mesmo mecanismo fora também confirmado por Hanada *et al.* [19] em 2009 por meio de estudos da estrutura eletrônica de misturas de MgH₂ contendo os óxidos como aditivos: Nb₂O₅, V₂O₅ e TiO₂. Verificou-se que estes aditivos são reduzidos pelo MgH₂ durante a moagem formando óxidos metálicos de baixo estado de valência e de estrutura eletrônica local “não arranjada” em relação aos óxidos de partida. Espectros de XANES mostraram que a borda de absorção (K) do Nb na mistura (MgH₂+Nb₂O₅) após a moagem coincidia com a formação do óxido NbO.

Outra classe de aditivos que tem demonstrado efeitos catalíticos interessantes são os fluoretos de metais de transição, como o FeF₃ e NbF₅. O efeito catalítico superior do aditivo FeF₃ fora reportado em 2005 nos trabalhos de Yavari *et al.* [20], Castro *et al.* [21] e Deledda *et al.* [22] com a MAE do Mg/MgH₂ em relação aos aditivos Fe, Ni, Nb, NiF₂ e Nb₂O₅.

Estes autores mostraram que a presença do fluoreto de ferro traz melhoras significativas nas propriedades de absorção/dessorção a 300 °C em relação ao MgH₂ puro sem aditivos. Isto ocorre devido à reação de transferência entre os íons de flúor F⁻ do Fe aos átomos metálicos do Mg da matriz. Este processo resulta em alta reatividade superficial e da criação de uma camada superficial protetora à base de fluoreto MgF₂, favorecendo as reações de absorção/dessorção de H₂. A camada de fluoreto superficial MgF₂, que é permeável ao hidrogênio, substitui a camada de óxido superficial de MgO, e o efeito combinado desta camada de proteção superficial (e a sua extensão para as interfaces internas do material) com o efeito catalítico das nanopartículas dos metais de transição na matriz, confere aos fluoretos uma nova classe de aditivos de interesse. A reação de transferência que ocorre é do tipo:



De acordo com a reação acima, partículas de Fe são distribuídas dentro da matriz de Mg e o composto MgF₂ entra em contato com a interface. Os nanocompósitos preparados nestas condições apresentam uma cinética

rápida de absorção/dessorção de hidrogênio à temperatura de 300 °C, como mostra a Figura 3.5. Além disso, a adição de FeF_3 leva a um abaixamento de pelo menos 50 °C na faixa de temperatura de dessorção de hidrogênio em pós à base de Mg, comparativamente aos outros aditivos estudados nos trabalhos em questão.

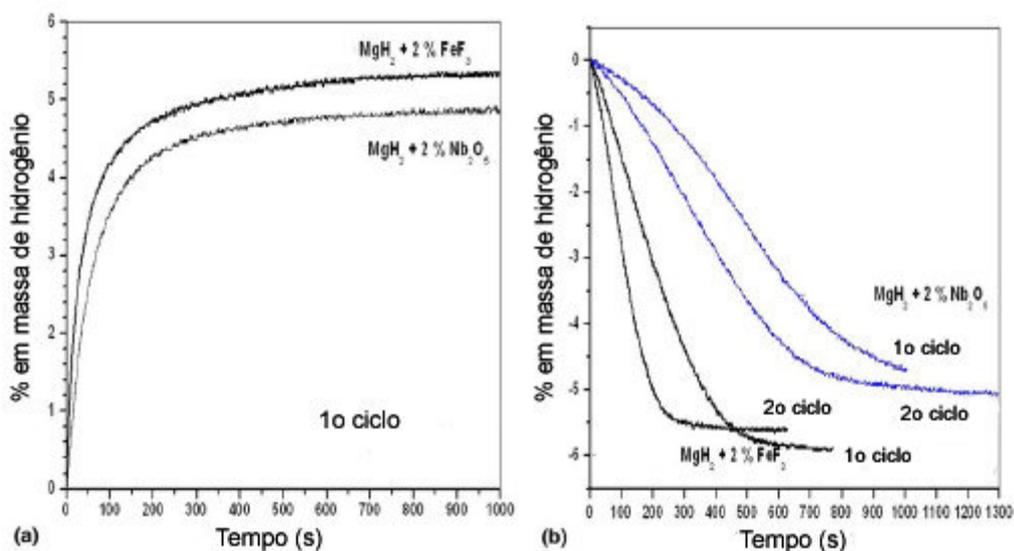


Figura 3.5 Curvas cinéticas de (a) absorção e (b) dessorção de pós nanocristalinos de MgH_2 contendo Nb_2O_5 e FeF_3 , à temperatura constante de 300 °C . Adaptado de [20].

O efeito catalítico do NbF_5 fora reportado nos trabalhos de S-A Jin *et al.* [23] e Recham *et al.* [24] durante a MAE do MgH_2 contendo diferentes proporções do aditivo NbF_5 . No primeiro trabalho [23], observou-se uma redução significativa na temperatura de dessorção e rápida cinética de absorção e dessorção (mantida mesmo após 10 ciclos) para a mistura de MgH_2 contendo 1% mol de NbF_5 . Quanto ao mecanismo responsável por tais melhorias, os autores afirmam que o efeito catalítico produzido deve-se a formação de uma fase metaestável do tipo NbH e não pela ação única e exclusiva do NbF_5 , já que este durante o processo de moagem com o Mg/ MgH_2 se funde (sólido → líquido) promovendo uma dispersão muito fina da fase NbH (filme polimérico de NbH) preferencialmente ao longo do contorno de grão da fase nanocristalina do MgH_2 .

Esta camada muito fina do NbH inibe o crescimento dos grãos da fase nanocristalina de MgH_2 de maneira muito efetiva, mantendo a atividade catalítica do MgH_2 sob os ciclos de absorção/dessorção. Estes resultados foram confirmados através de cálculos termodinâmicos e por análises de MET, já que os difratogramas de DRX para a mistura estudada (MgH_2 contendo 1% mol de NbF_5) não indicaram a presença das fases: MgF_2 (camada protetora), e da fase metaestável NbH (somente confirmada por MET) e do NbF_5 .

No trabalho de Recham *et al.* [24] várias proporções do aditivo NbF_5 foram testadas, e a composição de 2 % mol revelou ser uma ótima concentração, levando a uma redução drástica da temperatura de dessorção e alta cinética de absorção e dessorção. Na temperatura de 200 °C, onde o MgH_2 não demonstra nenhuma atividade, o compósito liberou 3,2 % em massa de H_2 em 50 min. Avanços significativos nas propriedades cinéticas dos compósito foram obtidos com a moagem prévia da mistura com o MgH_2 , levando a uma quantidade liberada de 3 % em massa de H_2 a 150 °C.

Os mecanismos responsáveis por tais melhorias foram atribuídos a formação do composto MgF_2 , e da existência de uma fase intermediária do tipo Nb-H (relatada no trabalho de S-A Jin *et al.* [23]). Os autores acreditam que a formação desta fase é favorecida devido a grande “deslocalização eletrônica” das ligações entre o Nb-F (devido à alta eletronegatividade do anion F- presentes no aditivo NbF_5), que leva ao enfraquecimento notável das ligações superficiais entre Mg-H.

Neste trabalho, nanocompósitos a base de Mg contendo aditivos a base de Ferro e Níobio serão processados por MR sob atmosfera de H_2 . O efeito da presença de aditivos na síntese dos hidretos (cinética de formação) e durante a avaliação das suas propriedades de armazenagem de H_2 serão investigados. A partir dos trabalhos apresentados na literatura, e dos resultados da intensa caracterização cinética e microestrutural dos nanocompósitos processados aqui, se busca um melhor entendimento dos mecanismos de catálise das reações, responsáveis pelas melhorias nas propriedades de armazenagem de H_2 .

3.4 Moagem criogênica (MC) aplicada ao processamento de materiais para fins de armazenagem de H₂

A moagem criogênica (do inglês: *Cryomilling*) é uma técnica de moagem na qual os pós (de uma mistura ou não) são extensivamente moídos num meio contendo nitrogênio líquido. A cuba onde o pó e as esferas (impactor) são inseridos está em contato íntimo com o líquido criogênico e a deformação ocorre pelo arrefecimento externo da cuba de moagem. A formação de nanoestruturas dentro das partículas do pó pode ser comparada com outras técnicas de moagem e técnicas de deformação plástica severa [38].

A primeira aplicação da MC foi realizada numa liga de Al contendo Ítrio, e verificou-se que com um tempo de moagem mais curto, uma fina distribuição do tamanho de partícula e uma pequena fração de grãos recristalizados foram atingidas, quando comparados à moagem desta liga a temperatura ambiente sob argônio [38].

A MC tem a vantagem de reduzir a soldagem a frio de metais dúcteis, além disso, tamanhos médios de grão bastante reduzidos, maior distribuição de deformação e uma solubilidade sólida extensa também são esperados, além do potencial desta técnica em produzir materiais nanoestruturados [31]. Todos estes aspectos tornam esta técnica muito atrativa para a produção de materiais para fins de armazenagem de hidrogênio, uma vez que, os materiais produzidos com todos estes requisitos citados configuram condições favoráveis para absorção/dessorção de hidrogênio.

No que tange a produção de materiais nanoestruturados para fins de armazenagem de H₂, um estudo recente [39] mostrou que a MC promoveu melhorias na cinética de dessorção do H₂ do composto LiNiH₂-LiH₂.

Marit *et al.* [40] investigaram a formação do hidreto ternário Mg₂FeH₆ através da preparação de misturas 2Mg+Fe por moagem a baixa temperatura e moagem a temperatura ambiente (ambas sob atmosfera de Ar). Os autores observaram melhorias na cinética de absorção para o pó advindo da moagem a baixa temperatura em relação ao pó moído a temperatura ambiente. Estas

melhorias foram correlacionadas com os diferentes produtos morfológicos e microestruturais obtidos entre as amostras.

Entretanto, uma maior capacidade de absorção total e uma maior fração de conversão para o hidreto Mg_2FeH_6 foi obtida na mistura moída a temperatura ambiente em relação à mistura obtida a baixa temperatura, isto se deve, provavelmente ao longo tempo de moagem (40 h contra 6 h para a moagem baixa temperatura) empregado e um maior nível de mistura atingido entre os elementos. A este respeito, os autores afirmam que o modo operante do moinho a baixa temperatura pode ser interpretado como uma limitação. A análise do tamanho de cristalito mostrou que o Mg na mistura (2 Mg + Fe) após a moagem a baixa temperatura possui 15 nm e o obtido por moagem a temperatura ambiente possui 40 nm, evidenciando o potencial da moagem a baixa temperatura na redução do tamanho de cristalito em metais dúcteis (Mg).

Em 2010, Chan Yel Son *et al.* [41] estudaram o efeitos da presença de aditivos ($BaCa_{1-x}Nd_xO_{3-\eta}$ e Nb_2O_5) na cinética de dessorção do MgH_2 preparados por MC e moagem a temperatura ambiente. Neste trabalho, os autores observaram que a moagem a baixa temperatura não é tão efetiva quanto à moagem a temperatura ambiente em promover a cinética de dessorção das misturas contendo aditivos. A isto foi atribuído, a distribuição não homogênea do tamanho de partícula observado nas imagens de MEV para as misturas obtidas por moagem a baixa temperatura em relação às misturas obtidas por moagem a temperatura ambiente. Ou seja, uma vez que as melhorias cinéticas estão relacionadas com a redução do tamanho de partícula, a fração volumétrica de partículas maiores encontrada nas misturas obtidas por moagem a baixa temperatura é muito superior em relação às misturas obtidas por moagem a temperatura ambiente.

Neste trabalho, os efeitos da presença dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe_2O_3 , FeF_3) e Nb (Nb, Nb_2O_5 , NbF_5) durante a moagem criogênica do MgH_2 será investigada. Iremos avaliar o potencial desta técnica na produção destes nanocompósitos, e investigar o efeito dos aditivos Fe, Fe_2O_3 , FeF_3 , Nb e NbF_5 ainda não reportados na literatura.

3.5 Técnicas de SPD aplicadas ao processamento de nanocompósitos à base de magnésio para fins de armazenagem de H₂

Recentemente, técnicas de deformação plástica severa (SPD) como HPT (High Pressure Torsion), ECAP (Equal Channel Angular Pressing (ECAP), Laminação (Cold Rolling (CR)) e Forjamento (Cold Forging (CF)) tem sido exploradas para a ativação e processamento de materiais a base de Mg para fins de armazenagem de hidrogênio e ótimas propriedades para este fim tem sido reportadas. [25, 42-49].

Tais melhorias devem-se, a microestrutura refinada do material (nanoestrutura), grande acúmulo de defeitos, pronunciada textura e elevada resistência à contaminação quando expostos ao ar (devido a menor razão entre superfície/volume). Além disto, uma série de vantagens está associada ao processamento destes materiais via técnicas de SPD frente às técnicas de MAE que as tornam ainda mais atrativas, tais como: menores tempos de processamento (escala de minutos, segundos), baixo custo (de produção e infraestrutura) e da já consolidação destas técnicas na indústria.

Dentre os diversos trabalhos que são encontrados na literatura sobre a aplicação das técnicas de SPD em ligas a base de Mg para fins de armazenagem de H₂, observa-se que cada técnica de processamento possui as suas próprias particularidades e parâmetros de interesse, e de acordo com interesse deste trabalho, a revisão bibliográfica focará apenas aos estudos onde a laminação (incluindo ou não combinações com etapas moagem) foi utilizada.

Em 2005 Ueda *et al.* [42] foram os primeiros a reportar a aplicação de um processo de SPD para o desenvolvimento de materiais para armazenamento de hidrogênio. Eles aplicaram o método de laminação repetitiva (3 passes) ao compósito Mg/Ni, utilizando três razões de volumes molares (1, 2 e 5). O material laminado apresentou estrutura com escala micrométrica. Após tratamento térmico (a 400 °C por ~4 h) verificaram a formação do composto intermetálico Mg₂Ni na interface metal-metal, que ocorreu por interdifusão. No compósito laminado Mg/Ni=2, a fase única Mg₂Ni

atingiu hidrogenação completa, ou seja, atingiu a capacidade máxima de H/M, de 1,33, produzindo o Mg_2NiH_4 , como ser visto na Figura 3.6. Os autores reportaram que houve uma diminuição no tempo de ativação para absorção de hidrogênio. Assim, criou-se uma expectativa de que nanoestruturas produzidas por laminação poderiam melhorar a reatividade e a cinética de materiais à base de Mg para armazenamento de hidrogênio.

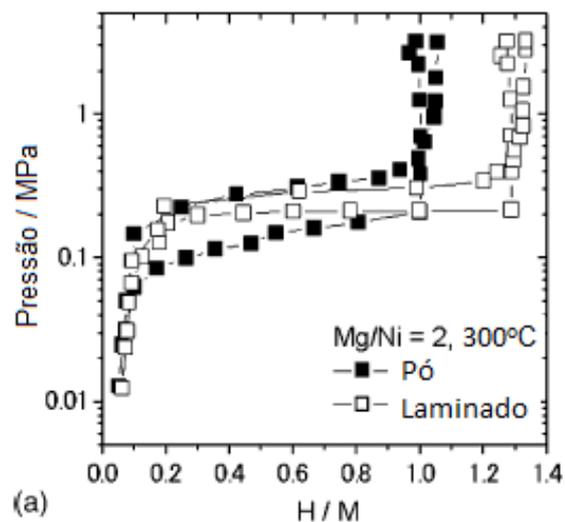


Figura 3.6 Curvas PCT para o composto laminado Mg/Ni=2, comparado com o Mg_2Ni em pó comercial preparado por processo de fundição convencional. Adaptado de Ueda *et al.* [42].

Takeichi *et al.* em 2007 [43] estudaram os compósitos laminados de Mg/Cu e Mg/Pd (20 passes). Os compósitos laminados, com nanoestrutura, discordâncias, vacâncias, falhas de empilhamento, orientação preferencial do Mg, e maclas contribuíram para uma diminuição da temperatura de dessorção do hidrogênio (10 K para o compósito Mg/Cu) e para uma cinética superior, devido à maior difusão de hidrogênio e mobilidade dos reagentes, do que a cinética dos materiais obtidos por fusão convencional. Também observaram formação dos intermetálicos Mg_2Cu e Mg_6Pd após os processos de ativação.

Huot e Dufour, em 2007 [44] prepararam o compósito Mg - 2,5 % Mol. Pd utilizando duas rotas de processamento: (a) MAE por 2 h e (b) diversos passes de laminação a frio de folhas empilhadas de Mg e Pd. Embora

apresentasse microestrutura menos refinada, o material laminado apresentou um tempo de ativação para absorção de H₂ muito inferior ao exibido pela amostra moída. A cinética dos processos de absorção e dessorção são comparáveis entre os materiais laminado e moído, como apresentado na Figura 3.7 (a). A Figura 3.7 (b) também mostra as diferenças observadas na cinética do processo de ativação dos compósitos obtidos, mostrando que o compósito laminado Mg - 2,5 %Mol. Pd possui o menor tempo de ativação. Outra característica interessante apresentada pelos filmes laminados é a alta resistência ao ar. Os autores apresentam como possível explicação para este último efeito a menor relação entre área superficial e volume dos filmes laminados quando comparada à de misturas moídas.

Em outro trabalho no mesmo ano [45], os mesmos autores mostraram que o processo de laminação a frio pode ser usado para a síntese do intermetálico Mg₆Pd e reportaram melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio para filmes laminados do que para pós moídos também para esta composição.

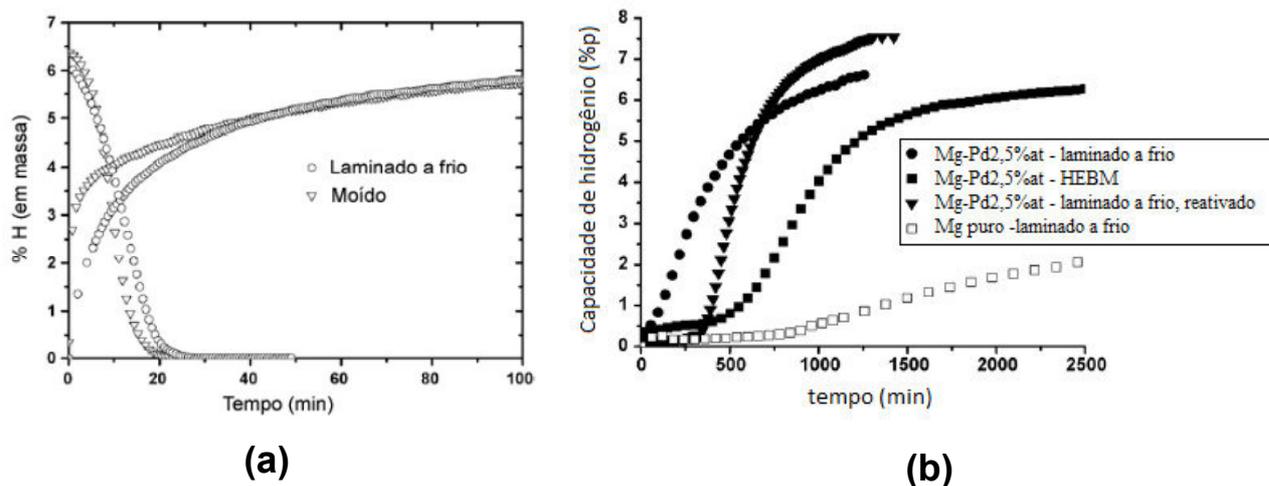


Figura 3.7 (a) Curvas cinéticas de absorção (10 bar) e dessorção (vácuo) de hidrogênio à 350 °C para o nanocompósito de Mg – 2,5% Pd, moído e laminado a frio; **(b)** Curvas de ativação à 350 °C e 13 bar de H₂. Adaptado de Huot e Dufour [44].

Leiva *et al.* em 2009 [46] investigaram a evolução microestrutural da liga comercial extrudada de Mg (AZ31) através da combinação das seguintes

técnicas de processamento: ECAP, Laminação e MAE. Esta combinação resultou em amostras com microestruturas refinadas e com o tipo de textura controlada, de grande interesse para o uso como material armazenador de hidrogênio.

Em outro trabalho mais recente, Leiva *et al.* [47] processaram (consolidação) amostras em pó de Mg, MgH₂ comercial e a mistura MgH₂ + 2%mol Fe por HPT e pelas rotas de processamento como laminação e forjamento a frio. Foi a primeira vez que a técnica de HPT foi usada na consolidação de pós de hidreto metálico MgH₂, e os principais resultados obtidos foram: (i) refino de grão considerável com tamanho médio de cristalito na faixa de 20 nm; (ii) a formação de uma forte textura na direção (011) para a fase hidreto β-MgH₂ e a criação da fase de alta pressão γ-MgH₂. A mistura MgH₂+Fe compactada por HPT, apresentou boa cinética de absorção/dessorção (a T = 300 °C) quando comparadas com amostras de mesma composição advindas do processo de MAE. Algumas propriedades desta mistura foram bastante melhoradas, pela combinação das técnicas de HPT com uma etapa posterior de moagem por curto tempo. Já a aplicação da laminação e forjamento extensivos a frio no processamento do pó de MgH₂, se mostraram muito eficientes, resultando em nanoestruturas com boas propriedades de cinética de absorção e dessorção.

Simultaneamente em 2011, Huot e Lang [26], Leiva e Floriano *et al.* [27] reportaram resultados muito promissores com a laminação do hidreto comercial MgH₂, tais resultados foram observados em ambos trabalhos: cinética rápida de absorção/dessorção para o MgH₂ laminado (5 passes); ativação da fase metaestável de alta pressão γ-MgH₂ antes somente observada em experimentos de moagem; refino nanoestrutural na faixa de 15–20 nm; forte textura na direção (011) para a fase β-MgH₂; elevada resistência a contaminação sob exposição ao ar do pó consolidado, rápida cinética de absorção e dessorção.

No trabalho de Huot e Lang [26], os autores mostraram ainda que o hidreto comercial MgH₂ laminado possuía cinética de absorção e dessorção tão rápida quanto a do mesmo hidreto moído por 30 min. no moinho SPEX. Já no

trabalho de Leiva e Floriano et al. [27] os autores reportaram que o forjamento da mistura MgH_2+Fe e do MgH_2 também resultaram em cinética rápida muito próxima ao das amostras laminadas, e foi evidenciado ainda o efeito positivo da adição de Fe em acelerar a cinética de dessorção do MgH_2 forjado. Acredita-se que a textura observada nestes materiais processados por SPD exerce papel positivo na melhoria das propriedades cinéticas do material, além da presença de sítios de nucleação disponíveis para o aditivo, sendo estes fatores os possíveis mecanismos de atuação.

Em 2012, Huot *et al.* [48,49] reportaram os resultados da laminação (5 passes) dos nanocompósitos de $MgH_2+2\%Mol.X$ com adição dos metais de transição ($X = Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Nb, Ni, Ti, V$) e seus respectivos óxidos de metais de transição. As propriedades de cinética destes nanocompósitos foram comparadas com as suas respectivas misturas processadas por moagem (30 min. sob ar no moinho SPEX).

No estudo com os metais de transição [48], os autores não observaram melhorias nas propriedades de armazenagem de H_2 dos nanocompósitos de MgH_2 com a presença dos aditivos (exceto para Cr e V) após a laminação, o que resultou em cinética de dessorção mais lenta comparado com a amostra pura laminada sem aditivos, como mostra a Figura 3.8. Estas inconsistências foram atribuídas a diversos fatores, como: a deficiência em se obter uma mistura íntima entre os elementos ($MgH_2+aditivo$) durante a laminação; as diferenças nos tamanhos de cristalitos entre os materiais de partida: MgH_2 e o aditivo; ao limitado número de passes aplicado durante a laminação (5 passes), sendo este último um fator limitante para se atingir um bom nível de mistura, especialmente, quando a diferença entre os tamanhos de cristalito é muito grande.

Além disso, considerando-se a energia envolvida em ambos os processos de laminação e de moagem, e as condições experimentais usadas neste trabalho, os autores constataram que a laminação (5 passes) possui energia menor e não é tão eficiente em produzir uma estrutura nanocristalina como a moagem (30 min.). Além disso, os valores obtidos para os tamanhos de

crystalitos (determinados pelo método de Rietveld) para as misturas após a laminação estão dentro do intervalo de 28 nm a 48 nm.

Já no estudo com os óxidos de metais de transição [49], os autores observaram um efeito benéfico parcial nas propriedades de cinética do MgH_2 após a laminação. Entretanto, numa comparação entre as misturas laminadas e as misturas moídas de mesma composição perceberam-se novamente algumas inconsistências nas propriedades cinéticas destes materiais, e novamente os mesmos argumentos citados anteriormente foram usados. Ademais, os valores obtidos para os tamanhos de cristalitos para as misturas laminadas estão dentro do intervalo de 25 nm a 41 nm.

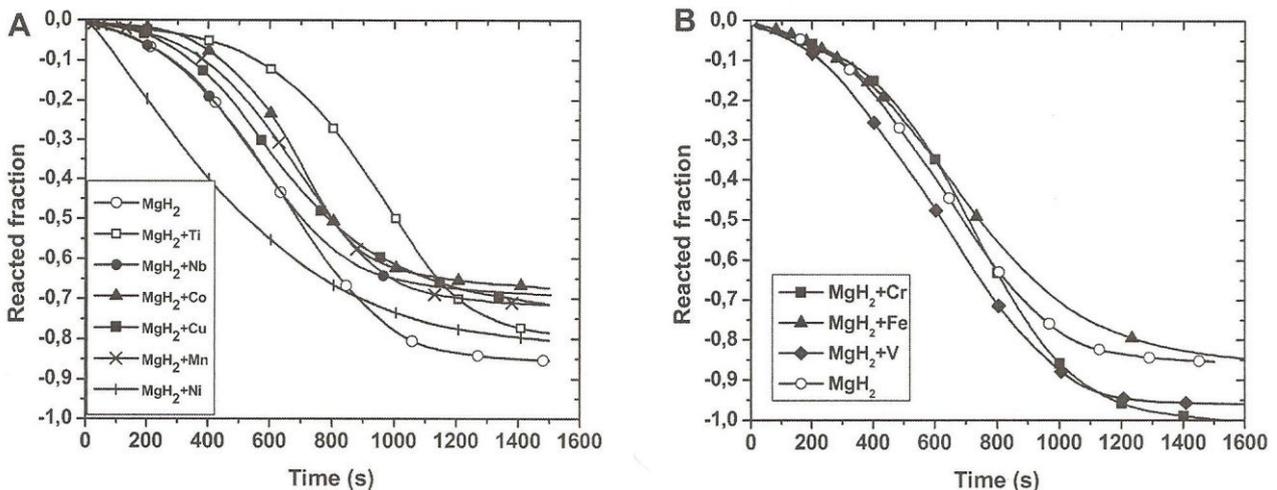


Figura 3.8 Curvas cinéticas de dessorção a 350 °C do MgH_2 puro e contendo 2% Mol dos aditivos: Ti, Nb, Co, Cu, Mn, Ni, V, Fe, Cr processados por laminação [48].

Todos os argumentos encontrados nos trabalhos de Huot *et al.* [48,49], sobre o parcial insucesso do efeito de aditivos nas propriedades cinéticas das misturas laminadas de MgH_2 contendo aditivos (metais de transição ou óxidos) são bastante compreensíveis, entretanto, a energia transferida na amostra durante os passes de laminação pelo laminador usado não foi levada em consideração, pois, neste caso, um maior número de passes pode não ter sido a principal causa por este insucesso, porém, os resultados produzidos por um laminador mais potente deverá ser avaliado.

Neste trabalho, a laminação a frio será empregada no processamento de nanocompósitos de MgH_2 contendo aditivos a base de Ferro e Nióbio usando um laminador horizontal de alta potência. As propriedades cinéticas e microestruturais dos nanocompósitos obtidos serão investigadas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os detalhes experimentais da preparação dos nanocompósitos a base de Mg/MgH₂ processados por moagem reativa (MR) sob atmosfera de H₂, moagem criogênica (MC) e laminação (CR). Serão fornecidos ainda os detalhes das técnicas de caracterização usadas, tais como: difração de raios-X convencional (DRX) e de alta resolução (DRX-AR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e curvas de cinética de absorção e dessorção.

4.1 Materiais e manipulação

Todos os materiais metálicos na forma de pó usados neste trabalho foram comercialmente adquiridos e os valores de pureza são apresentados em sequência: MgH₂ (98 %) adquirido da empresa ABCR; Mg (98 %), Fe (99 %), Nb (99,8 %) e Fe₂O₃ (99,99 %) adquirido da empresa Alfa Aesar; Nb₂O₅ (99,99 %), FeF₃ (98%) e NbF₅ (98 %) adquirido da empresa Sigma-Aldrich. Toda a manipulação destes materiais antes e após o processamento por MR e MC (inclusive a pesagem) foram realizadas dentro da *glove-box* (caixa-seca) (Modelo: MBRAUM Unilab) sob atmosfera controlada de argônio a fim de minimizar a possibilidade de oxidação/contaminação. Como os materiais moídos apresentam uma facilidade enorme de contaminação, os teores de O₂ e H₂O da *glove-box* foram controlados para estarem sempre abaixo de 0,4 ppm. A manipulação do pó de MgH₂ usado durante o processamento por laminação a frio foi intencionalmente feita sob ar, embora este material permaneceu sempre armazenado na *glove-box*.

4.2 Moagem reativa (MR) sob atmosfera de H₂

O processamento do Mg puro e dos nanocompósitos de Mg + 2% X (em mol) (onde X refere-se a dois grupos de aditivos: à base de Ferro: Fe,

Fe_2O_3 , FeF_3 e a base de Nióbio: Nb, Nb_2O_5 , NbF_5) por MR sob atmosfera de hidrogênio foi realizada utilizando-se uma cuba de aço inoxidável de alta pressão (do inglês: *high pressure vial*) (até 150 bar) fornecida pela *evico-magnetics* do *Institute for Energy Technology (IFE)*. Esta cuba é equipada com um sensor interno de pressão de H_2 e de temperatura, permitindo o monitoramento *in-situ* destas variáveis em função do tempo moagem [36]. A Figura 4.1 mostra uma foto da cuba e do sistema de aquisição de dados utilizado. Os valores de pressão e temperatura em função do tempo de moagem são enviados por um transmissor localizado na parte superior da cuba via sinal a rádio para um receptor interligado a uma interface de aquisição conectada a um computador, que por sua vez, possui um software de controle que coleta e armazena os dados.



Figura 4.1 Foto ilustrativa da cuba de alta pressão e do sistema de aquisição de dados usados na MR.

A síntese de hidretos metálicos é bastante explorada com o uso deste sistema, já que o monitoramento da pressão e temperatura durante a moagem dá indícios dos processos físicos e químicos das reações *in-situ* que ocorrem durante a síntese dos hidretos. O monitoramento fornece também dados da cinética de formação do hidreto, que de uma forma indireta, está relacionada com a queda de pressão de H_2 durante a moagem (ou seja, indicando a

hidrogenação/absorção de H_2 pelo material). No presente trabalho, o uso deste sistema permitiu investigar a influência da presença de diferentes aditivos na cinética de formação dos nanocompósitos resultantes da MR, revelando os diferentes efeitos dos aditivos na síntese do material, que foram posteriormente correlacionados com os dados de cinética de absorção e dessorção.

O Mg puro e as misturas dos pós de Mg + 2 % X foram manualmente inseridas na cuba de alta pressão e moídas por 10 h usando um moinho do tipo planetário (*Fristch, Modelo P7*). A pressão inicial de hidrogênio (alta pureza) usada foi de 50 bar e a velocidade do moinho de 400 rpm. A razão entre a massa das bolas e a massa de material foi de 60:1 (25 bolas de aço ao cromo; diâmetro de 8 mm) e massa total de material de 1,7 g.

4.3 Moagem criogênica (MC)

A MC dos nanocompósitos foram feitas sob atmosfera de argônio, e por esta ocasião, o material de partida escolhido para compor a mistura com o aditivo, novamente na proporção de 2 % em mol., foi o MgH_2 ao invés do Mg. Desta forma, o material não precisou passar pelo processo de ativação, já que o MgH_2 já se encontra no seu estado ativado (hidretado).

O MgH_2 puro e os nanocompósitos de $MgH_2 + 2\%X$ (em mol.) (onde X refere-se a dois grupos de aditivos: à base de Ferro: Fe, Fe_2O_3 , FeF_3 e a base de Nióbio: Nb, Nb_2O_5 , NbF_5) foram processados no moinho vibracional criogênico (*SPEX 6770 Freezer Mill*) do *Institute for Energy Technology (IFE)*. A mistura em pó foi inserida dentro de uma cuba de formato cilíndrico, construída e desenhada pelo IFE, juntamente com uma barra magnética cilíndrica (“*impactor*”), ambos de aço inoxidável. A cuba é imersa em um banho de nitrogênio líquido a uma temperatura de $-195\text{ }^\circ\text{C}$. A ação de um campo magnético localizado, faz com que a barra magnética (*impactor*) oscile numa determinada frequência de oscilação (ajustável) entre as extremidades da cuba, proporcionando uma moagem de alto impacto no material. A Figura 4.2 mostra uma foto do moinho vibracional criogênico e da cuba usada. A Figura 4.3 mostra um esquema do processo de moagem que ocorre dentro da cuba.



Figura 4.2 a) Foto do moinho vibracional criogênico SPEX 6770 Freezer Mill e da **b)** cuba de aço inoxidável (15 cm de comprimento) usados no presente trabalho.

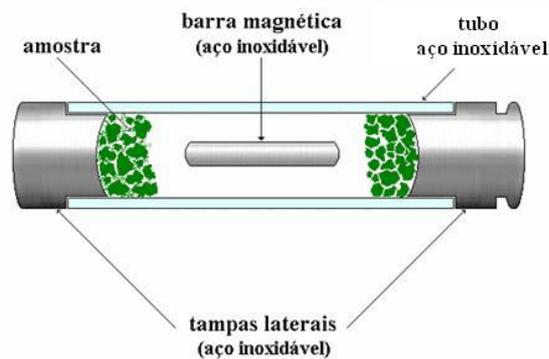


Figura 4.3 Figura esquemática demonstrando o processo de moagem criogênica.

Todas as misturas foram moídas sob argônio por 3 h sob frequência de oscilação de 30 Hz. A razão entre a barra magnética (impactor) e a massa de material foi de 16:1 (poder de moagem) e a massa de material usada foi de 1,7 g. O tempo de moagem foi determinado após várias investigações prévias, em que se considerou a eficiência da redução do tamanho de cristalito da fase do β -MgH₂ após as moagens feitas por 3 h, 4,5 h e 6 h. A análise do tamanho de cristalito foi feita diretamente através do parâmetro FWHM (do inglês: *Full Width Half Maximum*” que significa: largura a meia altura) dos picos de *Bragg*

do difratograma de DRX do MgH_2 aplicando a fórmula de Scherrer [50]. Esta análise revelou que o tamanho de cristalito do MgH_2 sofria pequenas mudanças após 3 h de moagem, não sendo vantajoso estender a moagem para tempos maiores.

O modo operante do moinho criogênico inclui tempos de repouso entre os intervalos de moagem, necessários para a manutenção da temperatura criogênica da bobina magnética e para o preenchimento do reservatório com o nitrogênio líquido. No experimento realizado neste trabalho, o moinho criogênico foi configurado para realizar 3 ciclos de moagem de 6 min. cada qual, iniciando-se com um pré-resfriamento de 3 min. e um tempo de repouso de 3 min. entre as moagens. Desta forma, 27 min. de funcionamento do moinho criogênico resulta em 18 min. de moagem efetiva do material e os 9 min. restantes referem-se ao pré-resfriamento do meio e ao tempo de repouso. Portanto, para uma moagem efetiva de 3 h é necessário repetir a programação acima por 10 vezes, o que totaliza 4,5 h de processamento no total.

4.4 Laminação a frio (CR)

A CR foi realizada no laminador horizontal (FENN, Modelo: 55DC02-02AS) do DEMa/UFSCAR. O hidreto comercial MgH_2 foi usado como material de partida para compor a mistura com os aditivos. A escolha pelo MgH_2 foi realizada com base nos resultados promissores já obtidos por nosso grupo de pesquisa [47,27], em que se reportaram ótimas propriedades de armazenagem de H_2 para o MgH_2 após a laminação.

O processamento do MgH_2 puro e dos nanocompósitos de $MgH_2 + 2\% X$ (em mol.) ($X = Fe, Nb, Nb_2O_5, Fe_2O_3$ e FeF_3) por CR foram realizados da seguinte forma: As misturas em pó (1 g) foram manualmente obtidas, e em seguida, confinadas entre duas placas de aço inoxidável e submetidas a cinco passes de laminação com cerca de 75 % de redução a cada passe. O número de passes de laminação é limitado a cinco devido ao elevado estado de deformação das placas que não permite um número de passes superior. É importante ressaltar que todo o processo de laminação foi feito ao ar.

Uma rota alternativa de processamento envolvendo uma etapa prévia de moagem dos pós, que antecede o processo de CR, foi investigada. Neste caso, o MgH_2 puro e o nanocompósito de $\text{MgH}_2 + 2\% \text{FeF}_3$ foram previamente moídos antes de serem processados por CR. Os pós foram levemente moídos por 5 minutos ao ar no moinho planetário numa velocidade de 600 rpm. A razão entre a massa de material (1 g) e a massa das bolas usada foi de 28:1. A condição experimental empregada no processo de laminação foi à mesma aplicada em todas as amostras somente laminadas já descrita anteriormente.

A rota alternativa de processamento (BM+CR) empregada permitiu avaliar as diferenças na dispersão do aditivo FeF_3 na matriz de MgH_2 quando submetido à etapa prévia de moagem através da comparação com a sua respectiva amostra apenas processada por CR.

4.5 Técnicas de caracterização

Todas as amostras obtidas pelas diferentes rotas de processamento empregadas neste trabalho foram estruturalmente caracterizadas por difração de raios-X (DRX) usando duas fontes de raios-X distintas: 1) para as análises preliminares de DRX, foi utilizado um difratômetro de raios-X (*Bruker AXS D8 Advance*) com radiação incidente de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) operando na geometria Bragg-brentano, passo angular de $0,02^\circ$ e contagem por ponto de 4 s, equipado com um detector Sol-X de energia dispersiva. Nestas medidas, diversos tipos de porta-amostras giratórios foram usados, como: capilares de vidro-boro de 0,8 mm de diâmetro interno (para os pós reativos obtidos por MR e MC), e um porta amostra de Si (zero- background) foi usado para as amostras consolidadas por CR e BM+CR Estas medidas foram realizadas no *Institute for Energy Technology (IFE)*; 2) para as análises de alta resolução (DRX-AR) em amostras selecionadas, medidas de difração de raios-X usando a radiação síncrotron ($\lambda = 0,5002 (1) \text{ \AA}$) foram coletadas na estação de alta resolução (linha BM01 Suíça–Noruega) do ESRF (*ESRF: European Synchrotron Radiation Facility*) em Grenoble na França. Para tanto, as

amostras foram seladas em capilares de vidro-boro com diâmetro interno de 0,8 mm em atmosfera de argônio.

A difração de raios-X (independente da fonte usada) foi seguida pela análise pelo método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas para a determinação da proporção relativa das fases (peso%) e para o cálculo do tamanho de cristalito (nm). Para este fim, o software GSAS e a sua interface gráfica EXPUI foram usados. A teoria do Método de Rietveld e a abordagem usada para o cálculo do tamanho de cristalito usando o software GSAS são detalhados no Apêndice A deste trabalho de tese.

Medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o estudo das temperaturas de dessorção do hidrogênio dos materiais foram empregadas, usando um calorímetro *Netsch DSC 404* do IFE. Amostras entre 10 a 15 mg foram aquecidas a uma taxa de 5 °C/min. sob fluxo contínuo de argônio de alta pureza, da temperatura ambiente 25 °C até 500 °C. Análises de termogravimetria (Tg) que fornecem os valores de capacidade de H₂ dos materiais foram obtidas simultaneamente.

A caracterização morfológica em amostras selecionadas foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o uso do microscópio MEV-FEG *Magellan 400L* acoplado com um sistema de microanálise de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) situado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMA. Nestas análises, observou-se a homogeneidade da mistura, o tamanho e a superfície dos aglomerados de partículas e a composição química local.

A caracterização nanoestrutural em amostras de maior interesse foi feita por microscopia eletrônica de transmissão (MET) usando um microscópio de alta resolução FEI TECNAI G² F20 situado no LCE/DEMa. Estas análises fornecem informações da microestrutura e subestrutura do material, das regiões interfaciais e dos contornos de grão (sub-grão), bem como das suas dimensões, além de permitir o mapeamento em regiões de interesse revelando a distribuição (dispersão) do aditivo após o processamento.

Medidas de cinética de absorção e dessorção de hidrogênio foram coletadas num dispositivo volumétrico (*Aparato de Sievert*) construído e

projetado pelo IFE. As medidas foram realizadas em duas temperaturas distintas: 350 °C e 325 °C, e a pressão de hidrogênio na absorção e na dessorção foi de 20 bar e 0,4 bar, respectivamente. Amostras com massa de 75 mg foram utilizadas. Para as amostras já hidrogenadas a primeira dessorção foi desprezada. Os procedimentos experimentais para as medidas da cinética de absorção/dessorção e os seus respectivos cálculos para a obtenção da capacidade de hidrogênio usando um aparato volumétrico são bem detalhados na referência [63].

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Nanocompósitos a base de Mg processados por moagem reativa (MR) sob atmosfera de H₂

Nesta seção são apresentados os principais resultados da síntese e caracterização dos nanocompósitos de Mg contendo dois grupos de aditivos: à base de Ferro (Fe, Fe₂O₃, FeF₃) e à base de Nióbio (Nb, Nb₂O₅, NbF₅) processados por MR sob atmosfera de H₂. O principal intuito foi o de investigar o efeito da presença destes aditivos durante a síntese dos nanocompósitos e na avaliação das suas propriedades de armazenagem de H₂. Para tanto, os resultados de uma intensa caracterização microestrutural são apresentados, e por meio destas análises, espera-se encontrar indícios dos possíveis mecanismos das reações responsáveis pelas melhorias nas propriedades de armazenagem de hidrogênio.

O estudo da influência dos aditivos durante a síntese dos nanocompósitos de Mg por MR foi realizado usando-se uma cuba de moagem que permitia o monitoramento *in-situ* da pressão de hidrogênio e da temperatura da cuba em função do tempo de moagem. Para um melhor entendimento do processo de síntese e a forma pela qual as variáveis envolvidas neste processo se comportam durante a moagem de alta energia, as curvas obtidas com a MR do Mg puro foram usadas para explicar em detalhes o funcionamento do processo. A Figura 5.1 mostra as curvas obtidas do monitoramento da pressão de H₂ e da temperatura da cuba em função do tempo de moagem durante a síntese do Mg puro por MR sob atmosfera de H₂.

Na Figura 5.1 pode-se observar que, no início da moagem há um pronunciado aumento da temperatura da cuba devido à colisão e o atrito entre as bolas, e em seguida, a temperatura tende a se estabilizar como resultado do balanço entre a geração de calor induzida pela colisão das bolas e a dissipação do calor através das paredes da cuba. Simultaneamente, a pressão de hidrogênio aumenta no início da moagem devido ao aumento de temperatura, e em seguida, a pressão começa a diminuir exponencialmente devido ao

processo de hidrogenação (absorção de hidrogênio) das partículas do pó de Mg. Após 6 horas de moagem, a pressão de hidrogênio atinge um platô, indicando que a reação de conversão (absorção) de $\text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$ foi inteiramente completada. Com o final da moagem, a temperatura da cuba tende a diminuir devido ao resfriamento da cuba e a ausência das colisões entre bolas e material, e com isso, a pressão de hidrogênio sofre uma leve queda e tende a permanecer estável.

O período inicial do processo de moagem logo após o aumento de pressão (devido ao aumento de temperatura) até o início da queda de pressão pode ser interpretado como um período de incubação. A ocorrência do período de incubação pode estar relacionada com a concentração crítica de defeitos que deve ser atingida antes do processo de dissociação das moléculas do hidrogênio e sua subsequente difusão para o interior do magnésio ser iniciado. Durante este tempo, a ativação mecânica promove efeitos como: a quebra das camadas superficiais de óxidos, a introdução de defeitos estruturais e o aumento da área superficial específica [36].

A Figura 5.2 (a) e 5.2 (b) mostra as curvas de pressão de hidrogênio em função do tempo de moagem para a síntese dos nanocompósitos de Mg contendo 2 % em mol. dos aditivos à base de Ferro (Fe) e à base de Nióbio (Nb), respectivamente. Para fins de comparação, a curva do Mg puro foi adicionada.

Para os aditivos à base de Fe (Figura 5.2 (a)), percebe-se que todas as curvas possuem o mesmo perfil cinético, indicando que os estágios entre as reações que levam a formação do MgH_2 podem ser similares. Entretanto, algumas diferenças são observadas na cinética de formação com a presença dos aditivos em relação ao Mg puro. Observa-se que a presença do aditivo FeF_3 acelera a cinética de formação do MgH_2 atingindo o platô após 3 h, além de apresentar um tempo de incubação menor comparado a amostra pura de Mg. Já a presença dos aditivos Fe, Fe_2O_3 tornam a cinética de formação do MgH_2 muito lenta e promovem um maior tempo de incubação em relação ao Mg puro.

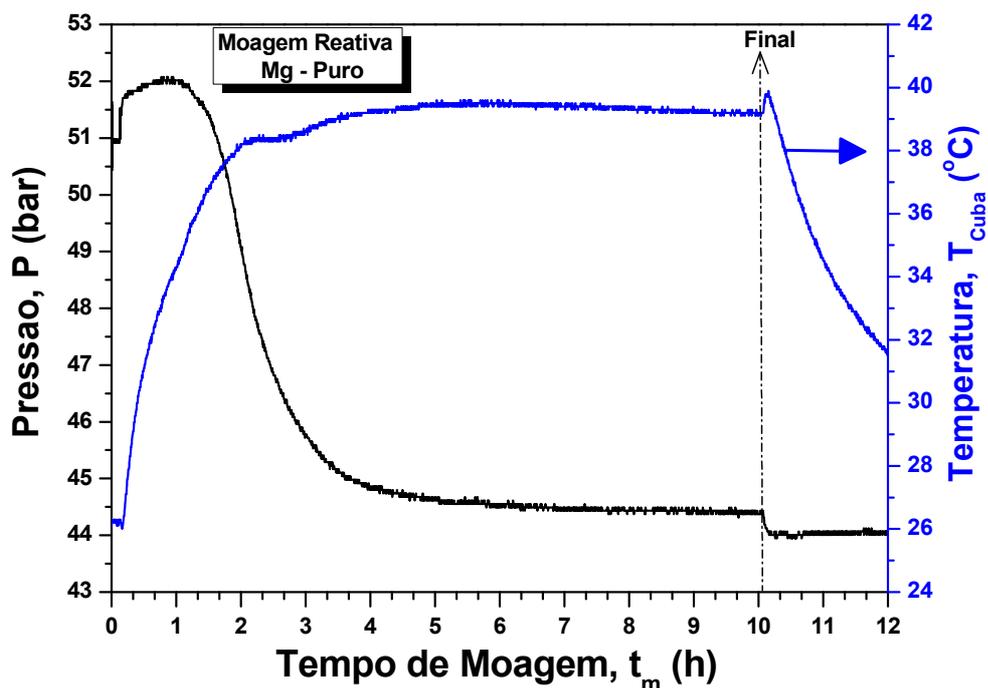


Figura 5.1 Pressão de hidrogênio e a temperatura da cuba em função do tempo de moagem durante a síntese do Mg por MR.

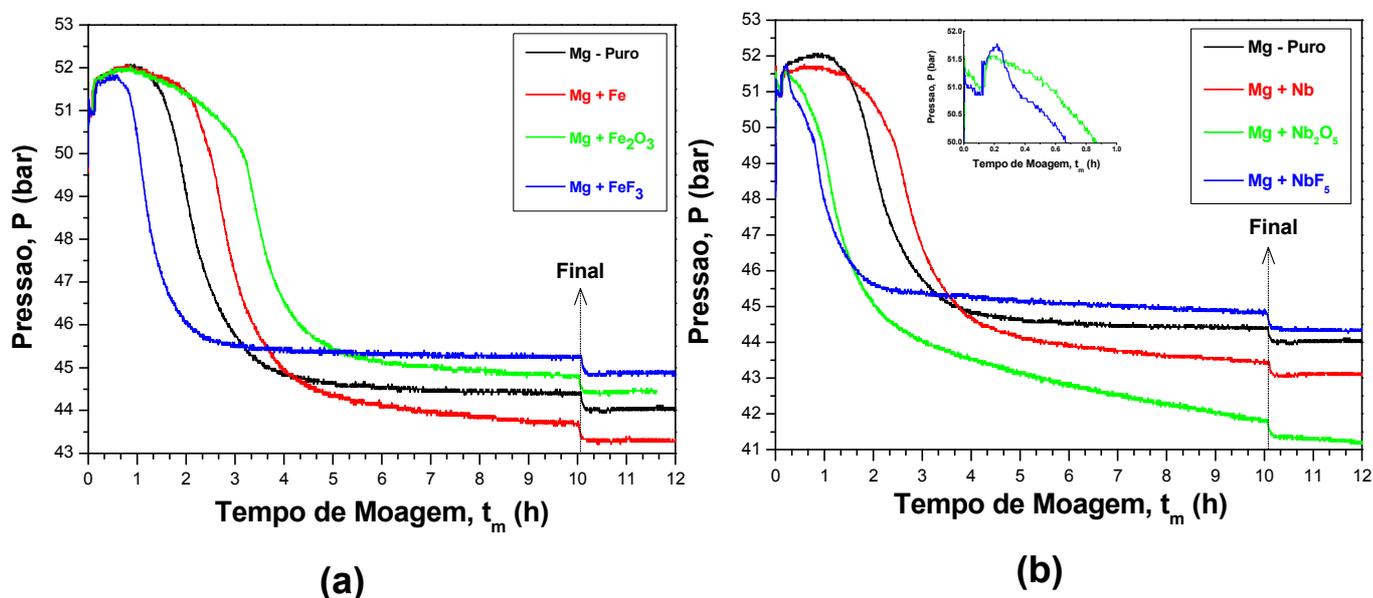


Figura 5.2 (a) Pressão de hidrogênio em função do tempo de moagem durante a síntese do Mg puro e dos nanocompósitos de Mg contendo 2% em mol. dos aditivos à base de Ferro (Fe, Fe_2O_3 , FeF_3) e **(b)** à base de Níbio (Nb, Nb_2O_5 , NbF_5).

Para os aditivos à base de Nb (Figura 5.2 (b)), podemos observar que o perfil das curvas e a cinética de formação são diferentes entre si, e bem diferentes em relação às curvas com os aditivos a base de Fe. É importante salientar, que a presença de aditivos à base de Nb durante a MAE sob atmosfera de H_2 pode favorecer a formação de fases intermediárias do tipo NbH_x que certamente irão competir com a formação da fase MgH_2 , já no caso dos aditivos à base de Fe, a formação da fase MgH_2 é a única a ser esperada, devido a impossibilidade da formação de fases intermediárias a base de Fe ricas em hidreto. Nas curvas com os aditivos à base de Nb, percebe-se novamente que a presença de um fluoreto, no caso o NbF_5 , favorece a cinética de formação, tornando-a muito mais rápida em relação ao Mg puro e aos demais aditivos do mesmo grupo. A curva do Nb_2O_5 também demonstra possuir cinética rápida de formação em relação ao Mg puro, enquanto que a presença do Nb retardou a cinética de formação em relação ao Mg puro.

No início da moagem (~ 2 h), a curva cinética de formação do Nb_2O_5 é equivalente a curva do NbF_5 , mas após a curva cinética do NbF_5 atingir o platô, a curva cinética do Nb_2O_5 continua a sofrer decréscimo na pressão, que se estende até o final da moagem, não atingindo o platô, dando indícios que o tempo de moagem de 10 h foi insuficiente para completar as reações de transformações em ocorrência.

Outra característica importante é observada nas curvas do NbF_5 e Nb_2O_5 , observa-se que no início da moagem (entre 20 a 40 min.) a pressão de hidrogênio sofre um salto para valores positivos (visto em detalhes no *inset* da figura 5.2 (b)), e em seguida a curva de pressão começa a decair rapidamente, demonstrando que a presença destes aditivos é eficiente no sentido de acelerar o início da reação de formação. Pois, o início da queda de pressão, que indica o começo da absorção do material, é precedido por um aumento suave de pressão como resultado da elevação da temperatura devido a colisão entre as bolas, como observado para o Mg puro e os outros aditivos. Isto pode ser interpretado como se não houvesse um período de incubação para o início da reação de formação do MgH_2 quando os aditivos, Nb_2O_5 e NbF_5 estão presentes.

A ausência de um período de incubação foi observado por Junxian *et al.* [37] durante a MR feita à 75 bar de H₂ do Mg puro e nas demais misturas dos hidretos complexos de 2 Mg contendo os metais de transição: Co, Ni e Fe.

Num estudo feito por Dopiu *et al.* [36] a MR sob atmosfera de H₂ (pressão 90 bar) foi empregada na moagem do Mg puro e do Mg contendo Ni como catalisador. Em ambas as amostras observou-se que a pressão de hidrogênio atingiu o platô de estabilidade finalizando a reação de absorção após 8 horas de moagem, e sob estas condições, o catalisador não demonstrou efeito significativo na cinética de hidrogenação do Mg. Os autores concluíram que neste caso, a ativação mecânica juntamente com a pressão aplicada parece exercer um papel mais importante no processo de absorção. Verificou-se ainda, que todas as amostras apresentaram um extenso período de incubação.

Diferente do que foi observado por Dopiu *et al.* [36], os resultados deste trabalho mostram que com um valor de pressão inicial inferior de 50 bar, o Mg puro é totalmente convertido para o MgH₂ após 6 h de moagem, e que a adição dos aditivos FeF₃, NbF₅ e Nb₂O₅ promovem melhoras significativas na cinética de formação do MgH₂. Além disso, a presença dos fluoretos parecem exercer papel semelhante na cinética de formação do MgH₂, pois, ambos atingem o platô de pressão após 3 h de moagem (exceto por o NbF₅ apresentar menor tempo de incubação em relação ao FeF₃).

A Figura 5.3 (a) e 5.3 (b) apresentam, respectivamente, os difratogramas de DRX dos nanocompósitos de Mg com os aditivos à base de Fe e à base de Nb após o processamento por MR sob atmosfera de H₂. Para fins de comparação, o difratograma de DRX do Mg puro foi inserido com os demais difratogramas em cada figura. Nos difratogramas de DRX da Fig. 5.3, algumas características comuns podem ser observadas:

i) Todos os picos de difração da fase β -MgH₂ apresentam alargamento, caracterizando a presença de uma estrutura nanocristalina resultante da formação/acúmulo de defeitos na rede do material e da redução do tamanho de cristalito com o efeito da MAE. Este comportamento também foi observado por

Hanada *et al.* [35] que também correlacionou este fator com a introdução de defeitos na rede e à redução do tamanho de cristalito do material.

ii) Observa-se que o Mg é totalmente convertido para a fase β -MgH₂ e uma parcela da fase β -MgH₂ é convertida para a fase ortorrômbica de alta pressão γ -MgH₂. A presença da fase metaestável γ é comumente encontrada quando o MgH₂ é submetido a MAE. De acordo com Bastide *et al.* [51], quando a fase β -MgH₂ tetragonal é submetida a condições de alta compressão, ocorre a transformação para a fase metaestável γ -MgH₂ ortorrômbica. Este autor relata ainda que a 293 K e sob a pressão de 8 GPa por 1 h as fases β e γ coexistem e acima de 623 K há a reversão total da fase γ na β . A formação da fase γ -MgH₂ em amostras moídas tem sua explicação fundamentada no estudo feito por Chen *et al.* [34], que aponta o excesso de energia de um material adquirido durante o processo de MAE, através da introdução de deformações e defeitos na rede cristalina, como responsável pela quebra da barreira de ativação de energia para a formação da fase metaestável γ -MgH₂.

iii) Todas as amostras apresentam uma pequena contaminação com Fe e Fe₂O₃ que provavelmente advém do material da cuba e das bolas durante o processo de MR. Num estudo feito por Bobet *et al.* [33] foi observado que a contaminação por materiais que formavam a cuba e as bolas foi maior na MR sob atmosfera de H₂ do que quando processada com outro tipo de gás, como exemplo o argônio, uma vez que o hidrogênio contribui para a fragilização de todos os materiais presentes na cuba.

Nos padrões de DRX dos nanocompósitos à base de Fe (Fig. 5.3 (a)), pode-se detectar a presença das fases que correspondem aos aditivos: Fe, Fe₂O₃ e FeF₃ nas suas respectivas misturas. Além disto, podemos observar ainda que não há presença expressiva de Mg remanescente nestas misturas, indicando que a reação de formação (absorção) $\text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$ foi inteiramente completada, estando em plena conformidade com a exibição do platô verificado nas curvas cinéticas de formação da Figura 5.2 (a). Somente o nanocompósito contendo Fe apresentou uma pequena quantidade de Mg remanescente.

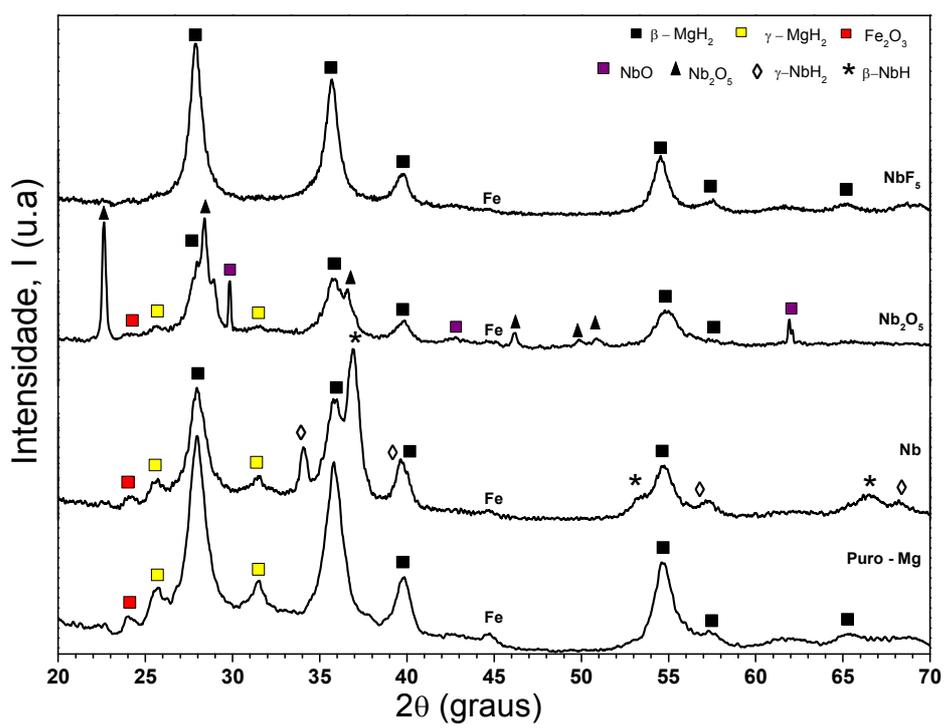
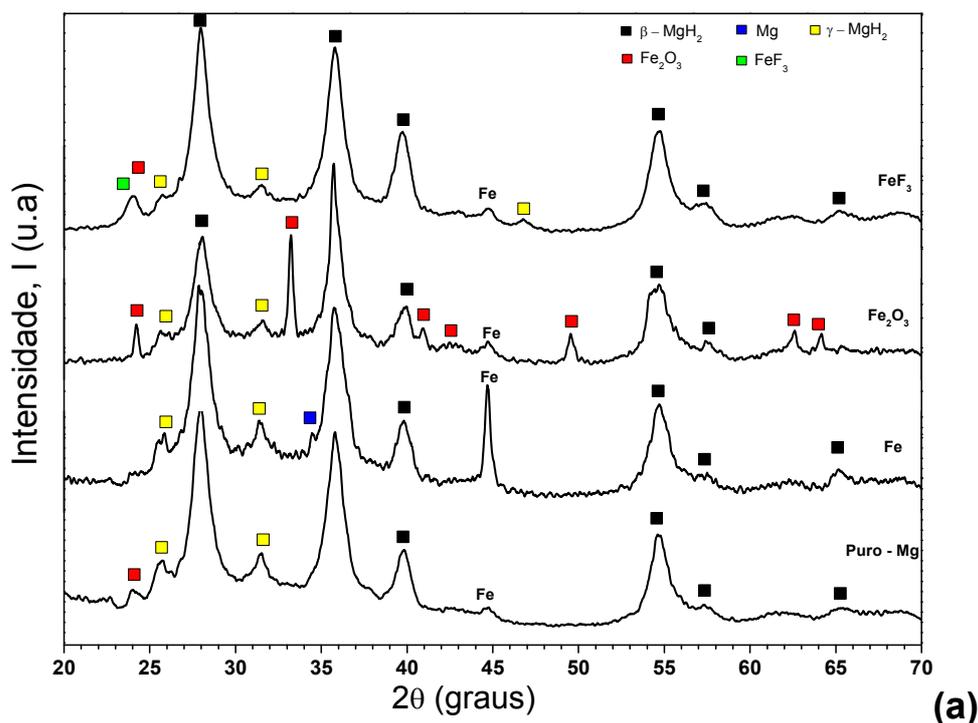


Figura 5.3 a) Difractogramas de raios-X do Mg puro e dos nanocompósitos de Mg contendo 2 % Mol. dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe₂O₃ e FeF₃) e **b)** a base de Nb (Nb, Nb₂O₅, NbF₅) processados por MR sob atmosfera de hidrogênio.

A presença das fases metaestáveis γ -NbH₂ e β -NbH foi constatada no difratograma de DRX do nanocompósito contendo Nb (Fig. 5.3 (b)), indicando que todo o Nb presente nesta mistura fora convertido para estas fases. A presença destas fases metaestáveis durante a MAE de misturas Mg + Nb tem sido observada na literatura [11-14], e em suma, acredita-se que a presença destas fases auxiliam positivamente no processo de dessorção de hidrogênio da fase β -MgH₂.

A formação de fases metaestáveis na amostra contendo Nb ajuda a entender o fato pelo qual a curva cinética de formação (absorção) para amostra contendo Nb ser mais lenta do que a amostra pura (Fig. 5.2 (b)), já que esta curva traduz a formação de duas fases metaestáveis (γ -NbH₂, β -NbH) além da formação do MgH₂, enquanto a curva correspondente da amostra pura traduz somente a cinética de formação de uma fase (β -MgH₂). Esta análise sugere que a moagem de misturas em que ambos os elementos podem formar fases ricas em hidretos, pode levar a curvas cinéticas de hidrogenação mais lentas quando comparado com curvas de cinética de hidrogenação onde há somente a formação de uma fase hidreto.

No difratograma de DRX da amostra contendo NbF₅ não foi identificado a presença do aditivo na mistura. Já no difratograma de DRX da amostra contendo Nb₂O₅, alguns picos de DRX referentes ao aditivo Nb₂O₅ foram detectados além da presença do óxido NbO.

Podemos notar ainda, que a identificação da fase principal β -MgH₂ na mistura contendo Nb₂O₅ foi bastante prejudicada, devido a proximidade em 2θ das fases Nb₂O₅ e β -MgH₂, levando a superposição entre os picos de difração destas fases. Por esta razão, os picos de difração da fase β -MgH₂ estão mal definidos, e muito embora não há a presença de Mg remanescente nesta mistura, não é possível afirmar que todo o Mg fora convertido para a fase β -MgH₂, o que de fato explicaria o fato da curva de hidrogenação deste composto não ter atingido o platô indicando o fim da reação de hidrogenação.

Os difratogramas de DRX da Figura 5.3 foram analisados pelo método de Rietveld para determinação da proporção relativa das fases encontradas (% peso) e os seus respectivos tamanhos de cristalitos (D). Estes resultados são

apresentados na Tabela 5.1 juntamente com os parâmetros R_{wp} e R_p que estimam a qualidade do ajuste do refinamento empregado (ver apêndice A1). A respeito da Tabela 5.1, dois aspectos devem ser salientados: 1) o tamanho de cristalito foi obtido somente para a fase principal β -MgH₂ e para as fases dos aditivos; 2) no caso da amostra contendo Nb₂O₅ não foi possível determinar a proporção relativa das fases presentes no difratograma de DRX devido a grande proximidade em 2θ entre as fases Nb₂O₅ e MgH₂ e o elevado grau de amorfização sugerido pelo difratograma de DRX, porém, o tamanho de cristalito da fase β -MgH₂ foi determinado através do refinamento individual desta fase.

Analisando a Tabela 5.1, verifica-se que a presença dos aditivos Nb e NbF₅ resultam numa maior proporção relativa da fase β -MgH₂ em relação a amostra pura, resultando em valores de 85 % (Nb) e 98 % (NbF₅) para a fase β contra 84 % obtido para a amostra pura. Do mesmo modo, a presença do aditivo Nb resultou numa menor fração convertida de fase γ -MgH₂ em relação a amostra pura, que possui 15 % contra 2 % para a amostra contendo Nb (já que para a amostra contendo NbF₅ a fase γ não foi identificada).

Por outro lado, a amostra contendo Nb apresenta 8 % da fase β -NbH e 5 % da fase γ -NbH₂. Este resultado sugere que o baixo valor observado para a fase γ nesta amostra esteja relacionado com a seguinte hipótese: A formação das duas fases metaestáveis ricas em Nb ocorre no início do processo de moagem de maneira não simultânea à formação da fase β , e o tempo de moagem empregado de 10 h pode não ter sido suficiente para resultar numa maior fração convertida de $\beta \rightarrow \gamma$. Ou seja, o excesso de energia armazenada na fase β -MgH₂ através da introdução de defeitos e deformação do material devido a moagem mecânica não é suficiente para ultrapassar a barreira de energia para a transformação da fase γ , uma vez que, para o tempo de moagem empregado, a formação da fase γ ocorreria após a formação das fases metaestáveis e após a formação da fase β .

As amostras contendo os aditivos à base de Fe resultaram numa menor proporção relativa de fase β em relação à amostra pura, que variam de 72 % (Fe₂O₃) a 80 % (Fe e FeF₃) contra 84 % da amostra pura. Já a proporção encontrada para a fase γ nestas amostras são bem próximas do valor

encontrado na amostra pura, sendo de 12 % para Fe_2O_3 , 13 % para o FeF_3 e de 15 % para o Fe, sendo este último similar a proporção encontrada na amostra pura. Uma vez que as misturas contendo Fe não formam fases hidretos, uma maior fração de fase γ é esperada em relação ao grupo de amostras a base de Nb.

Tabela 5.1 Proporção relativa de fases (%peso) e os tamanhos de cristalitos (D) obtidos pelo método de Rietveld para os difratogramas de DRX da Figura 5.3.

Amostras	Fases	(% Peso)	D (nm)	
Mg – Puro	β-MgH₂	84	6	<i>R_{wp}</i> : 8,0 %
	γ -MgH ₂	15	-	
	Fe	1	-	<i>R_p</i> : 6,6 %
	Fe_2O_3	Traço	-	
Mg + Fe	β-MgH₂	80	5	<i>R_{wp}</i> : 9,0 %
	γ -MgH ₂	15	-	
	Fe	4	17	<i>R_p</i> : 7,2 %
	Mg	1	-	
Mg + Fe₂O₃	β -MgH ₂	72	6	<i>R_{wp}</i> : 11,0 %
	γ -MgH ₂	12	-	
	Fe	2	-	<i>R_p</i> : 9,2 %
	Fe_2O_3	14	25	
Mg + FeF₃	β -MgH ₂	80	5	<i>R_{wp}</i> : 9,5 %
	γ -MgH ₂	13	-	
	Fe	4	-	<i>R_p</i> : 8,0 %
	FeF_3	3	7	
Mg + Nb	β-MgH₂	85	4	<i>R_{wp}</i> : 12,0 %
	γ -MgH ₂	2	-	
	β-NbH	8	12	
	γ-NbH₂	5	12	<i>R_p</i> : 9,3 %
	Fe	Traço	-	
Fe_2O_3	Traço	-		
MgH₂ + Nb₂O₅	β-MgH₂		5	<i>R_{wp}</i> : 13,0 %
	γ -MgH ₂		-	
	Nb ₂ O ₅	-	-	<i>R_p</i> : 9,7 %
	NbO		-	
MgH₂ + NbF₅	β-MgH₂	98	7	<i>R_{wp}</i> : 7,0 %
	Fe	2	-	

A proporção relativa das fases contaminantes Fe e Fe₂O₃ provenientes do material da cuba mostraram-se abaixo de 2 % e 1%, respectivamente.

Através da análise dos tamanhos de cristalitos (Tabela 5.1) obtidos para a fase β -MgH₂ em todas as amostras, observou-se que esta fase apresenta tamanhos de cristalitos que variam entre 4 a 7 nm, e não sofrem influência significativa devido a presença dos aditivos. Estes valores estão em conformidade com o que fora observado por Junxian *et al.* [37] e por Varin *et al.* [52] após a MR do Mg.

Tamanhos de cristalitos em escala nanométrica também foram observados para a fase dos aditivos, Fe (17 nm), Fe₂O₃ (25 nm) e FeF₃ (7 nm), e para as duas fases metaestáveis β -NbH e γ -NbH₂ presentes na amostra contendo Nb, que apresentaram tamanho de cristalito semelhante a 12 nm.

Os valores encontrados para os tamanhos e cristalitos da fase principal β -MgH₂ e para a fase dos aditivos confirmam o que fora indicado inicialmente pelos difratogramas de DRX sobre a presença de estruturas nanocristalinas.

Todas as amostras processadas por MR foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (Tg), para estudo da temperatura de dessorção de hidrogênio e da sua capacidade gravimétrica. A Figura 5.4 (a) e 5.4 (b) mostram as curvas de DSC obtidas para os nanocompósitos à base de Fe e a base de Nb. A curva de DSC do Mg puro sem aditivos é usada como comparação em cada uma das figuras. As temperaturas de pico de dessorção de hidrogênio são indicadas em todas as curvas de DSC. De maneira geral, podemos verificar que todas as amostras apresentam apenas um pico endotérmico que está relacionado com a dissolução das fases hidretos (β e γ) observadas nos difratogramas de DRX da Figura 5.3.

De acordo com Gennari *et al.* [32], quando há a coexistência de duas fases γ e β , diferentes temperaturas de decomposição são observadas, e se manifestam pela presença de dois picos endotérmicos, no qual o pico de menor temperatura refere-se à dissolução completa da fase γ e à dissolução parcial da fase β e o pico de maior temperatura refere-se à dissolução da fase β . Todos os difratogramas de DRX observados na Figura 5.3 indicaram a

presença das duas fases γ e β , e o fato de não ter sido observado a ocorrência de dois picos no DSC pode estar relacionado com a proximidade em temperatura de decomposição entre estas duas fases, fazendo com que o único pico de DSC observado reflita a somatória das duas reações. Este resultado, indica que a grande quantidade de defeitos imposta ao material com a moagem (e a presença de aditivos) diminui a energia de dissociação do hidreto da fase β -MgH₂ trazendo-a para energias muito próximas ao da fase γ .

No trabalho de Varin *et al.* [52] o mesmo comportamento foi observado nas curvas de DSC para amostras moídas de MgH₂, cuja redução do tamanho de cristalito apresentaram valores abaixo de 8 nm. Este efeito foi atribuído à combinação de uma distribuição muito fina e uniforme das partículas de MgH₂ (comparados com as outras amostras do estudo) e a dualidade das fases (γ e β). Neste trabalho de tese, podemos verificar que todas as amostras em questão possuem tamanhos de cristalitos abaixo de 8 nm (Tabela 5.1) como observado por Varin *et al.* [52].

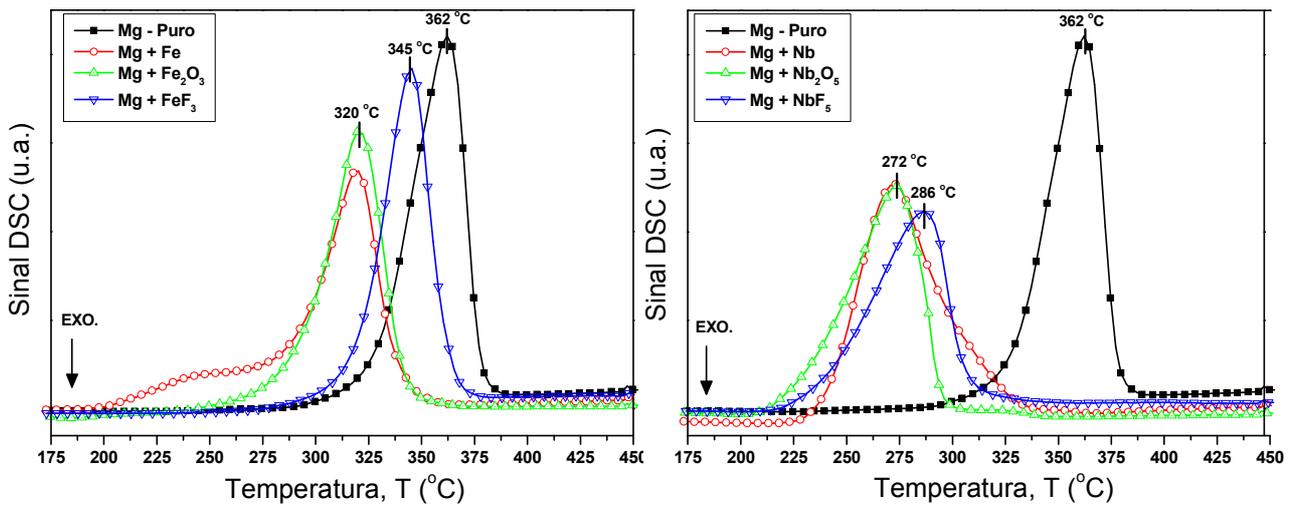
As curvas de DSC (Fig. 5.4) mostram que todos os aditivos possuem efeito positivo na redução da temperatura de dessorção de hidrogênio comparado com a amostra sem aditivos, e que este efeito possui maior eficiência para os aditivos do grupo a base Nb em relação ao grupo dos aditivos a base de Fe.

Em comparação com a amostra pura sem aditivos, a temperatura de dessorção de hidrogênio foi reduzida ao máximo de 90 °C para as amostras contendo os aditivos Nb e Nb₂O₅ e de 42 °C para as amostras contendo os aditivos Fe e Fe₂O₃. É interessante observar ainda que, o efeito da adição de um metal de transição ou do seu respectivo óxido de metal de transição na matriz do Mg produziu um efeito catalítico semelhante na redução da temperatura de dessorção de hidrogênio. Isto sugere que o efeito catalítico observado deve ser atribuído à presença exclusiva do metal de transição ao invés do seu óxido [15]. Enquanto que, as curvas de DSC mostram que a presença de fluoretos (FeF₃ e NbF₅) resultou em temperaturas de dessorção de hidrogênio intermediárias entre a amostra sem aditivos e as amostras contendo o metal de transição (ou o seu respectivo óxido).

A análise termogravimétrica dos nanocompósitos a base de Fe e a base de Nb são apresentadas na Figura 5.4 (c). Nesta Figura, podemos verificar que os valores de capacidade gravimétrica de hidrogênio para as amostras contendo aditivos são inferiores em relação à amostra sem aditivo, e variam de acordo com a tipo (natureza) do aditivo. Fazendo a conversão do valor em 2%mol. usado de aditivo para a sua quantidade representativa em massa (%), constata-se que os valores da quantidade em massa de aditivo representam: 4 % Fe; 7% Nb; 8,2 % FeF_3 ; 11 % Fe_2O_3 ; 13 % NbF_5 e 17 % Nb_2O_5 . Desta maneira, os aditivos cuja quantidade de 2% mol. correspondem a valores muito elevados em massa (%) terão o maior impacto no decréscimo da capacidade de H_2 , e conforme observado na Figura 5.4 (c) para cada grupo de aditivo, este decréscimo ocorre na seguinte ordem: metal de transição → fluoreto → óxido.

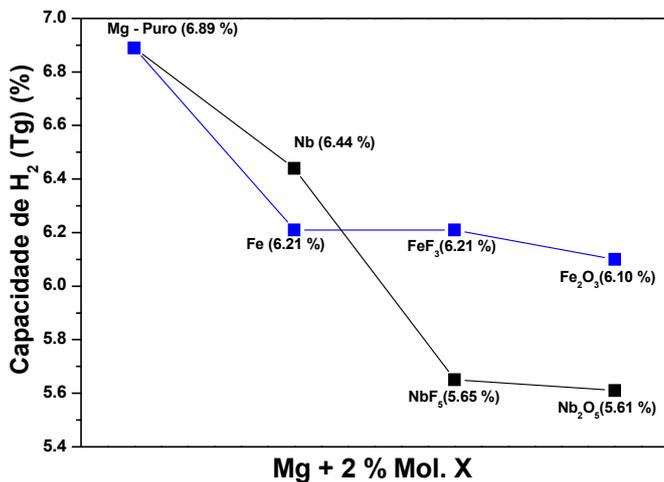
Em relação ao Mg puro sem aditivos, cuja capacidade de hidrogênio obtida foi de 6,89%, verifica-se que o valor mínimo de capacidade de hidrogênio obtida para o grupo de amostras contendo aditivos a base de Fe é de 6,10% (Fe_2O_3) e de 5,61% (Nb_2O_5) para as amostras contendo aditivos a base de Nb. É evidente que para as amostras contendo aditivos a base Nb, os valores de capacidades de H_2 serão menores em relação às amostras contendo aditivos a base de Fe devido ao maior quantidade em massa (%) correspondente a quantidade de 2% mol. usada na mistura.

Para avaliar a influência dos aditivos na cinética dos nanocompósitos produzidos, medidas cinéticas de absorção e dessorção foram realizadas usando um aparato volumétrico. A Figuras 5.5 (a) e 5.5 (b) apresentam, respectivamente, as curvas cinéticas de absorção do Mg puro juntamente com os nanocompósitos a base de Fe e a base de Nb. As medidas de absorção foram feitas a temperatura fixa de 325 °C sob pressão de hidrogênio de 20 bar.



(a)

(b)



(c)

Figura 5.4 (a) Curvas de DSC obtidas para o Mg puro e para os nanocompósitos de Mg contendo 2% mol dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe₂O₃ e FeF₃) e (b) a base de Nb (Nb, Nb₂O₅, NbF₅) produzidos por MR, (c) Análise termogravimétrica para os dois grupos de aditivos usados.

Podemos observar na absorção (Figura 5.5), que todas as amostras possuem cinética ultra-rápida de absorção, atingindo a capacidade máxima de absorção de H₂ após ~ 120 segundos. Algumas diferenças sutis de cinética são observadas para as amostras contendo aditivos em relação à amostra pura, porém, o efeito catalítico devido à presença dos aditivos durante a absorção é ligeiramente notado devido à alta força motriz associada ao elevado valor de temperatura e pressão de H₂, o que dificulta o processo de comparação.

Para as amostras contendo os aditivos a base de Fe (Fig. 5.5 (a)), verifica-se que a cinética de absorção e a capacidade de H₂ da amostra contendo Fe são muito semelhantes ao da amostra sem aditivos (~ 6,8%). Já

as amostras contendo os aditivos Fe_2O_3 e FeF_3 possuem cinética de absorção ligeiramente mais lenta e possuem valores de capacidade absorvida de H_2 inferiores (Fe_2O_3 : 6,04 %; FeF_3 : 5,35 %) em relação a amostra sem aditivo. Pode-se observar ainda que, nos primeiros instantes (~ 30 segundos) do processo de absorção para as amostras a base de Nb (Fig. 5.5 (b)), as amostras contendo os aditivos Nb_2O_5 , NbF_5 e Nb possuem cinética mais rápida de absorção em relação a amostra pura sem aditivos. Aqui é interessante destacar que o efeito positivo dos aditivos Nb_2O_5 e NbF_5 , como catalisadores das cinéticas das reações de transformações com o H_2 é observado durante a síntese do hidreto de MgH_2 (acelerando a cinética de formação do hidreto (Fig. 5.2 (b))) e durante a cinética de absorção do hidrogênio.

Analisando os valores de capacidade de H_2 medidos na absorção para ambos os grupos de aditivos, podemos notar que estes valores são novamente afetados devido ao elevado valor de massa molar do aditivo usado, e neste caso, os valores de capacidade de H_2 sofrem decréscimo em uma ordem diferente da que foi observado nas curvas termogravimétricas (Fig. 5.4 (c)). Nesta ocasião, o decréscimo em capacidade de H_2 para os dois grupos de aditivos ocorre na seguinte ordem: metal \rightarrow óxido \rightarrow fluoreto, ao invés de: metal \rightarrow fluoreto \rightarrow óxido.

Uma situação bem diferente é observada nas curvas cinéticas de dessorção das amostras contendo aditivos em relação à amostra pura. As Figura 5.6 (a) e 5.6 (b) mostram as curvas cinéticas de dessorção para o Mg puro juntamente com os nanocompósitos a base de Fe e a base de Nb, respectivamente. Estas medidas foram feitas à temperatura de $325\text{ }^\circ\text{C}$ sob pressão de hidrogênio de 0,4 bar. Nestas curvas, observa-se de imediato que a cinética de dessorção do MgH_2 é dramaticamente afetada pela presença dos aditivos, apresentando cinética mais rápida de dessorção em relação à amostra pura independentemente do tipo de aditivo.

Nas amostras contendo os aditivos a base de Fe (Fig. 5.6 (a)), a cinética mais rápida de dessorção é observada para a amostra contendo o FeF_3 que atinge a dessorção completa após 20 min., seguida pelas amostras contendo os aditivos Fe e Fe_2O_3 , que atingem a capacidade máxima de

dessorção após 45 min. O efeito catalítico produzido pelos aditivos Fe e Fe_2O_3 na cinética de dessorção do MgH_2 se mostraram, novamente, bem semelhantes.

Oelerich *et al.* [15] demonstrou que a cinética de dessorção dos nanocompósitos de Mg contendo óxidos de metais de transição de valências múltiplas como catalisadores como o Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , V_2O_5 e Nb_2O_5 são superiores ao Mg sem aditivos, mas durante o processamento, esses óxidos são reduzidos pelo Mg formando partículas de metais transição, de forma que o efeito catalítico pode ser o mesmo que o obtido na introdução direta de partículas de metais de transição.

Já o efeito cinético produzido devido à presença de metais de transição tem sua explicação fundamentada no trabalho de Liang *et al.* [9] após comparar a cinética de dessorção dos nanocompósitos de MgH_2 contendo Ti, V, Fe, Ni, Mn com a do MgH_2 sem aditivos. Todos os nanocompósitos apresentaram cinética de dessorção mais rápida em relação à amostra pura, e os autores concluíram que, os metais de transição são bons aditivos para a adsorção química de hidrogênio, pois, estes adsorvem o hidrogênio e o transferem diretamente para a matriz de Mg. Além disso, a interface entre Mg e o aditivo funciona como um sítio ativo para a nucleação da fase hidreto.

Cinética muito rápida de absorção/dessorção para o nanocompósito de Mg contendo o aditivo FeF_3 produzido por MAE também foi observado nos seguintes trabalhos [20-22] em comparação com os aditivos Fe, Ni, Nb, NiF_2 e Nb_2O_5 . Estas melhorias foram atribuídas a uma reação de transferência de flúor que ocorre durante o processamento, gerando nanopartículas de Fe e de MgF_2 na mistura, e o efeito combinado, da camada protetora superficial de MgF_2 altamente reativa as reações com o H_2 e a atividade catalítica de nanopartículas de Fe nas reações do Mg com o H_2 favorecem a cinética de dessorção. Entretanto, em nosso trabalho a presença do MgF_2 no difratograma de DRX da amostra contendo FeF_3 (Fig. 5.3(a)) foi extremamente dificultada devido a proximidade em 2θ com a fase $\beta\text{-MgH}_2$. Porém, analisando os valores da proporção relativa de Fe encontrada nesta amostra em comparação com as demais amostras na Tabela 5.1, verifica-se que a proporção de Fe (4 %) nesta

amostra excede a proporção encontrada na amostra pura (1 %) que é proveniente da contaminação advinda do material da cuba, e possui proporção similar da encontrada na amostra contendo Fe (4 %) como aditivo. Estes resultados indicam que a reação de transferência em questão possa ter ocorrido de maneira parcial, uma vez que, ainda é detectável a presença do aditivo FeF_3 (3 %) nesta amostra.

Para as amostras contendo aditivos a base de Nb (Fig. 5.6 (b)), observa-se que a cinética de dessorção da amostra contendo Nb_2O_5 é a mais rápida dentre as demais amostras, seguida pelas amostras contendo NbF_5 e Nb, e todas atingem a dessorção completa após 20 min.

De acordo com Friedrichs *et al.* [18] e Hanada *et al.* [19] o mecanismo responsável pela cinética superior de dessorção do Mg/MgH₂ contendo o óxido Nb_2O_5 pode estar relacionada com a formação de espécies de óxidos metálicos, como o NbO (detectado no difratograma de DRX Fig. 5.3 (b)), cujo estado de valência é inferior ao óxido de partida (Nb_2O_5) e possui estrutura atômica local “não arranjada”. De acordo com Friedrichs *et al.* [18], o NbO é formado através da reação do Nb_2O_5 com o Mg durante o processamento, e durante a ciclagem do material, o NbO se dispersa pela amostra emergindo para a superfície da mesma. Quando na superfície, o óxido de NbO penetra a camada externa de MgO, além de formar uma rede de caminhos difusionais dentro da fase $\beta\text{-MgH}_2$, facilitando o processo de difusão de H₂, promovendo, desta forma, melhorias nas propriedades cinéticas do material.

Já o efeito catalítico produzido pela presença de NbF_5 na dessorção do MgH₂ tem sua explicação fundamentada no trabalho de S-A Jin *et al.* [23]. Segundo estes autores o efeito catalítico produzido deve-se a formação da fase metaestável do tipo NbH e não pela ação única e exclusiva do NbF_5 , pois durante o processamento com o MgH₂, o aditivo NbF_5 se funde (sólido – líquido) promovendo uma dispersão muito fina da fase NbH (filme polimérico de NbH) preferencialmente ao longo do contorno de grão da fase nanocristalina do MgH₂. Acredita-se que esta camada muito fina do NbH inibe o crescimento dos grãos da fase nanocristalina de MgH₂ de maneira muito efetiva, mantendo a atividade catalítica do MgH₂ sob os ciclos de absorção/dessorção. Estes

resultados foram confirmados através de cálculos termodinâmicos e por análises de MET, já que os difratogramas de DRX para a mistura estudada (MgH_2 contendo 1 % mol de NbF_5) não indicaram a presença das fases: MgF_2 , da fase metaestável NbH (confirmada por MET) e do NbF_5 , estando em conformidade com os resultados apresentados neste trabalho de tese para o difratograma de DRX apresentado na Figura 5.3 b).

Já o ótimo comportamento cinético de dessorção observado para a amostra contendo Nb deve principalmente à presença das fases metaestáveis ($\beta\text{-NbH}$ e $\gamma\text{-NbH}_2$) observadas no difratograma de DRX desta amostra (Fig. 5.3). De acordo com a literatura [11-14] a presença destas fases metaestáveis auxiliam na decomposição do MgH_2 , agindo como um caminho por onde o hidrogênio que sai do Mg passaria antes de recombinar-se na superfície do compósito, deste modo, haveria um fluxo estacionário de hidrogênio passando por estas fases metaestáveis até que praticamente todo o MgH_2 se decomponha. Estes autores denominaram este mecanismo de “*gateway*”, pois o Nb seria a porta de entrada e saída do hidrogênio da matriz do Mg. Além disso, as nano-interfaces criadas nos contornos das fases NbH/MgH_2 e Nb/MgH_2 agem como caminhos de alta difusividade e curtos circuitos difusionais para o hidrogênio.

Em síntese, é interessante ressaltar que as melhorias cinéticas observadas para as amostras contendo aditivos em relação à amostra pura não está relacionada, neste caso, com os valores observados para os tamanhos de cristalitos, já que estes valores não sofreram variação significativa conforme o aditivo usado. Contudo, o efeito catalítico deve-se ao efeito da presença única e exclusiva dos aditivos na microestrutura do MgH_2 , seja pela criação de novas interfaces (sítios de nucleação) ou pela formação de fases metaestáveis e das particularidades microestruturais.

Comparando os resultados de cinética entre as amostras contendo os aditivos a base de Fe e a base de Nb, podemos verificar que a cinética de absorção e dessorção demonstrada pelo grupo de amostras à base de Nb são bem superiores ao grupo de amostras à base de Fe, apresentando cinéticas de absorção e dessorção muito mais rápidas em relação à amostra pura. Em

destaque para a presença dos aditivos Nb, Nb₂O₅, NbF₅ que aceleram a cinética de absorção e dessorção do MgH₂, enquanto que a presença do FeF₃ acelera somente a cinética de dessorção do MgH₂.

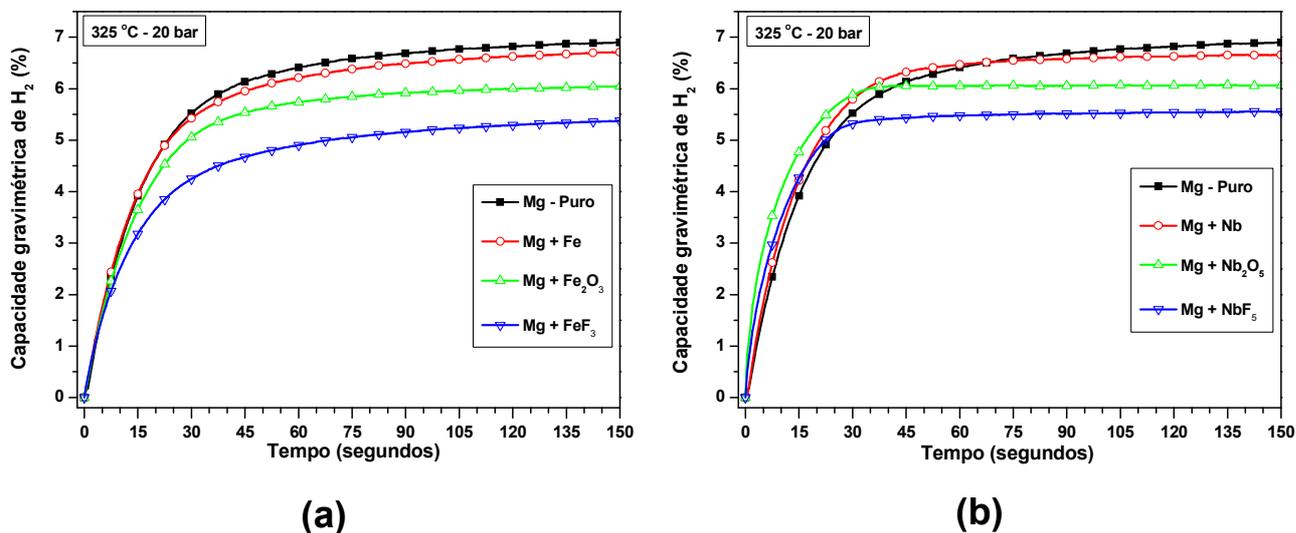


Figura 5.5 (a) Curvas cinéticas de absorção de H₂ do Mg puro e dos nanocompósitos de Mg contendo 2% mol dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe₂O₃ e FeF₃) e (b) a base de Nb (Nb, Nb₂O₅ e NbF₅) processados por MR.

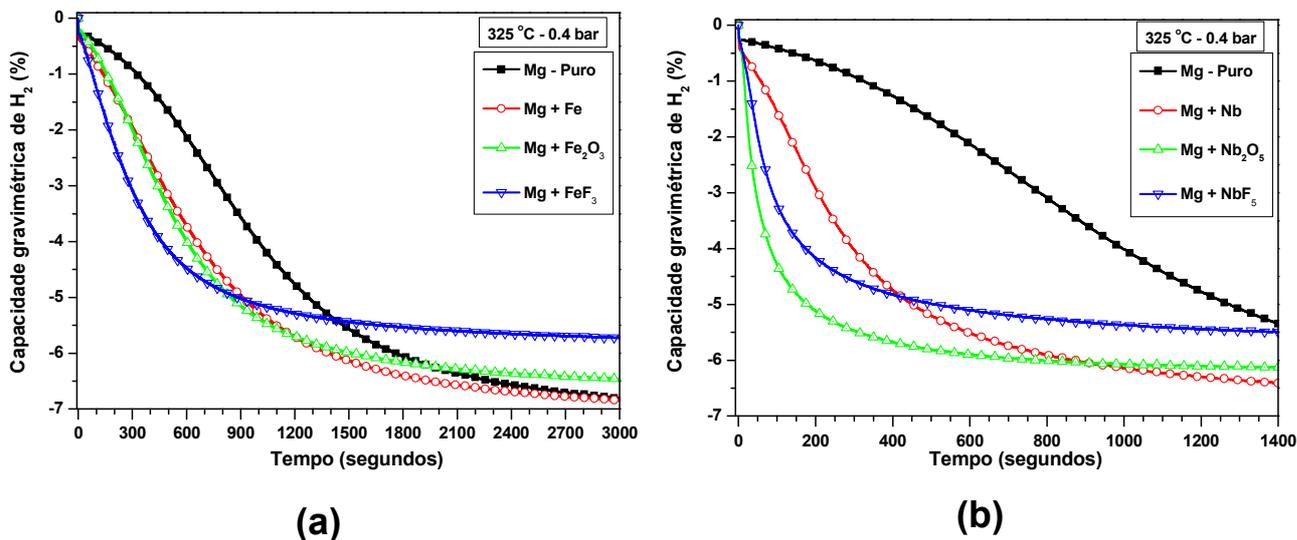


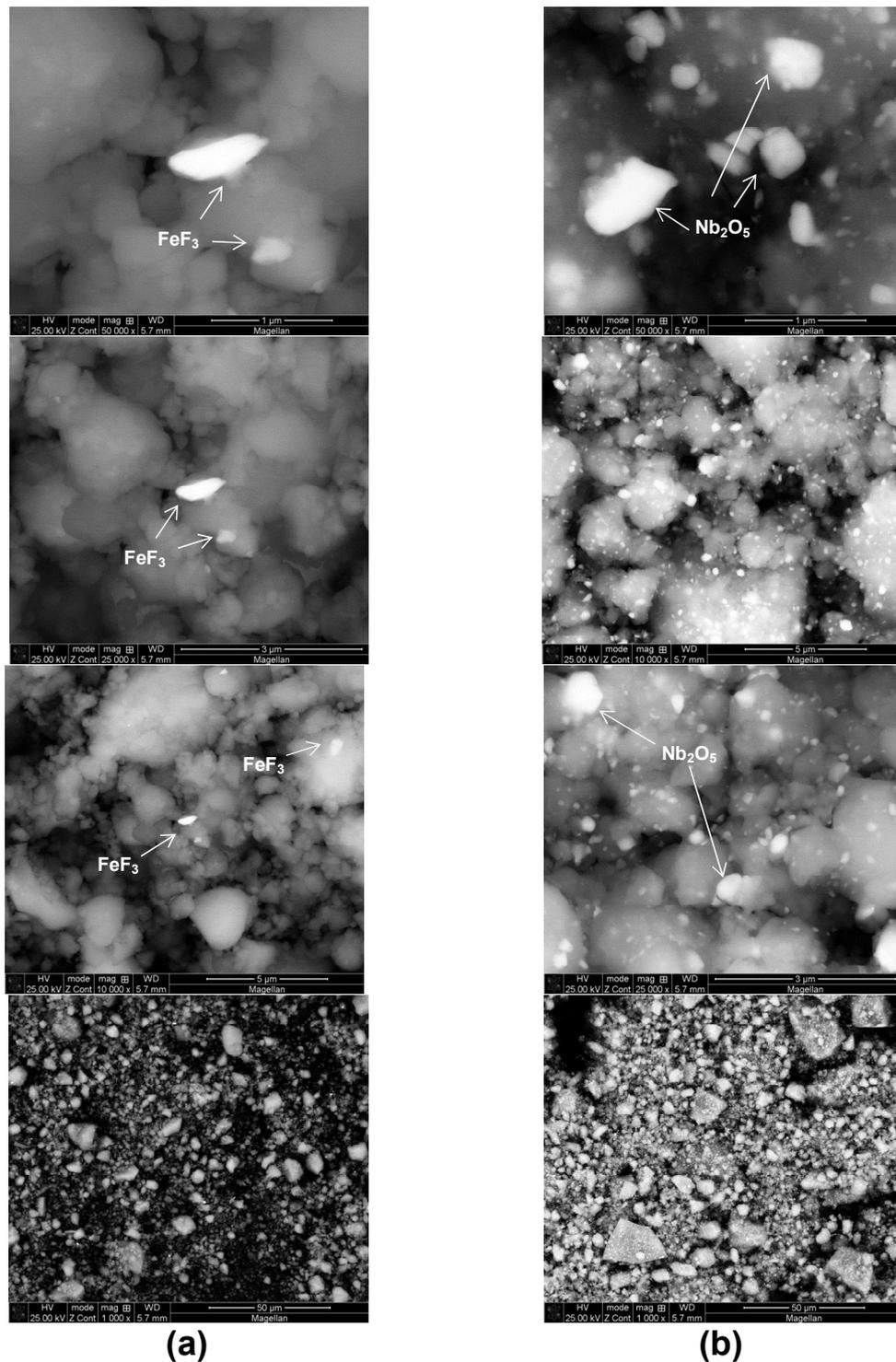
Figura 5.6 (a) Curvas cinéticas de dessorção de H₂ do Mg puro e dos nanocompósitos de Mg contendo 2% mol dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe₂O₃ e FeF₃) e (b) a base de Nb (Nb, Nb₂O₅ e NbF₅) processados por MR.

Como as amostras contendo os aditivos Nb_2O_5 e FeF_3 apresentaram os melhores resultados de cinética de dessorção entre as demais amostras no seu respectivo grupo, estas amostras foram selecionadas para análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para investigação das suas características morfológicas que possam nos dar mais indícios do excelente comportamento cinético.

A Figura 5.7 (a) e 5.7 (b) apresentam, respectivamente, as imagens de MEV dos nanocompósitos de $\text{Mg} + \text{FeF}_3$ e $\text{Mg} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ em diversos aumentos (50.000 X, 25.000 X, 10.000 X e 1.000 X). As imagens de MEV foram obtidas usando-se o sinal de elétrons retroespalhados (BSE) que permite revelar contrastes da composição do material através da dependência direta com o número atômico (Z) dos elementos constituintes.

As imagens de MEV obtidas revelam uma distribuição de tamanho aleatória das partículas de MgH_2 , que possuem formatos esféricos irregulares com diâmetros que variam de tamanho na ordem de 1,5 μm à 3 μm . De igual modo, observa-se ainda que a superfície das partículas de MgH_2 é recoberta por uma dispersão muito fina de partículas mais claras, que devido ao contraste de composição utilizado, e ao elevado número atômico dos elementos Fe e Nb comparado ao material suporte Mg, estas partículas mais claras foram identificadas como sendo supostamente pertencentes aos aditivos FeF_3 e Nb_2O_5 , que foram posteriormente confirmadas pelas análises por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) apresentadas nas Figuras 5.8 (a) e 5.8 (b) para as amostras contendo FeF_3 e Nb_2O_5 , respectivamente.

Os espectros de EDS foram obtidos para as micrografias no modo SE com aumento de 50.000 X e são indicados no topo de cada espectro. As análises de EDS comprovam que a amostra $\text{Mg} + \text{FeF}_3$ é integralmente formada pelos elementos Fe (K), F⁻(K), O (K) e Mg (K), e que a amostra de $\text{Mg} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ é formada por Nb (L), Mg (K) e O (K), confirmando então, que as partículas mais claras identificadas nas imagens de MEV podem corresponder aos elementos Fe e Nb.



(a) **(b)**
Figura 5.7 Imagens de MEV obtidas dos nanocompósitos de **(a)** Mg + FeF₃ e **(b)** Mg + Nb₂O₅ preparados por MR. As imagens de MEV foram obtidas no modo BSE em diversos aumentos: 50.000X, 25.000X, 10.000X e 1.000X.

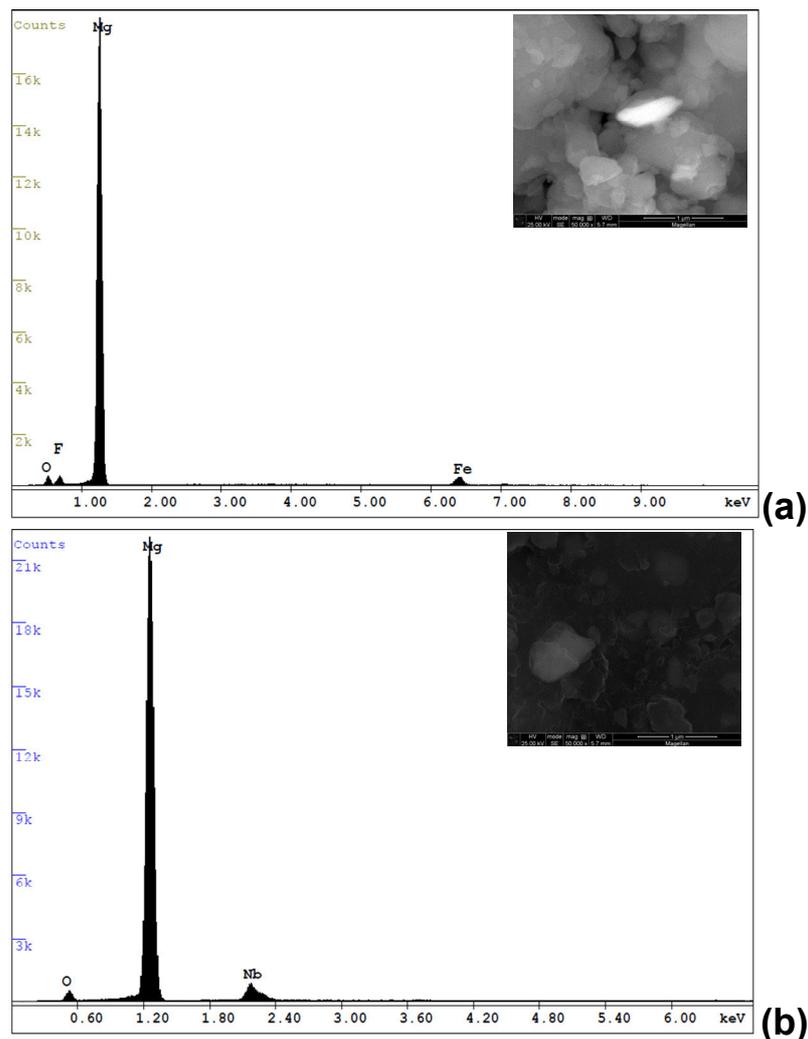


Figura 5.8 Espectros de EDS para os nanocompósitos de (a) Mg + FeF₃ e (b) Mg + Nb₂O₅ obtida da micrografia de MEV com aumento de 50.000 X.

Fazendo uma comparação qualitativa entre as imagens de MEV (Fig. 5.7 (a) e Fig. 5.7 (b)), vê-se distintamente que a amostra de Mg + Nb₂O₅ contém uma maior dispersão de partículas, identificadas como sendo o aditivo, distribuídas de maneira muito mais uniforme e homogênea em relação a amostra contendo o aditivo FeF₃. As partículas dos aditivos Nb₂O₅ e FeF₃ apresentam diâmetros que podem variar entre 0,25 µm a 0,75 µm.

Os aspectos morfológicos apresentados nestas imagens de MEV ajudam a compreender o ótimo comportamento cinético destas amostras, pois, a elevada área superficial específica demonstrada pelas partículas do MgH₂ combinada com a dispersão muito fina de partículas dos aditivos sobre a

superfície do MgH_2 , são fatores que favorecem a ocorrência de cinéticas muito rápidas de absorção e dessorção de H_2 .

Esta observação está de acordo com o que foi encontrado por Hanada *et al.* [53], no qual partículas muito finas do catalisador (Ni) foram observadas sobre a superfície do MgH_2 após a MAE. Os autores propuseram um modelo de primeira ordem modificado para o entendimento da cinética de dessorção para o MgH_2 moído com ou sem as adições das nanopartículas de Ni. Neste modelo modificado, a ativação de superfície é considerada.

Em outro trabalho mais recente do mesmo autor [30], misturas de MgH_2 com adições de Ni (nano) e Nb_2O_5 foram produzidas por MAE. As análises de MEV obtidas no modo BSE não foram capazes de identificar as partículas de Nb_2O_5 dispersas na superfície do MgH_2 , sendo possível detectar apenas as partículas do Ni. Através da análise complementar por MET, os autores conseguiram identificar o aditivo Nb_2O_5 , que estava disperso de maneira homogênea em escala nanométrica dentro da matriz do MgH_2 . Já neste trabalho de tese, as análises de MEV para a amostra contendo o aditivo Nb_2O_5 revelaram a presença do aditivo em escala micrométrica.

5.2 Nanocompósitos a base de MgH_2 processados por moagem criogênica (MC)

Nesta seção são apresentados os principais resultados do processamento e da caracterização dos nanocompósitos a base de MgH_2 obtidos por MC. O intuito aqui foi de investigar o potencial desta rota na produção de nanocompósitos a base de MgH_2 para fins de armazenagem de H_2 , pois uma grande parte dos compósitos processados neste trabalho ainda não foram reportadas na literatura específica. Ademais, a comparação entre as propriedades dos nanocompósitos obtidos por esta técnica de moagem com os obtidos pela MR será realizada.

A Figura 5.9 (a) e 5.9 (b) apresentam, respectivamente, os difratogramas de DRX dos nanocompósitos de MgH_2 contendo os aditivos a base de Fe e a base de Nb após o processamento por MC. Observa-se de

imediate, em cada figura, que os difratogramas de DRX obtidos são ligeiramente diferentes entre si. Na Figura 5.9, as reflexões de Bragg mais intensas referem-se às fases pertencentes aos materiais constituintes da mistura moída, como a fase β - MgH_2 e as fases referentes aos aditivos: Fe, Fe_2O_3 , FeF_3 , Nb, Nb_2O_5 . Percebe-se ainda, que há uma pequena quantidade de Mg remanescente em todas as amostras, que certamente, advém do material de partida: o MgH_2 comercial, cujo DRX não é apresentado aqui. Uma pequena contaminação manifestada pela presença da fase MgO foi encontrada nos difratogramas de DRX de todas as amostras, indicando que uma parcela do Mg remanescente existente no material de partida pode ser o principal responsável pela formação desta fase.

Traços da fase ortorrômbica de alta pressão γ - MgH_2 são levemente observados nos difratogramas de DRX do MgH_2 puro e para as misturas contendo os óxidos: Fe_2O_3 e Nb_2O_5 e os fluoretos: FeF_3 , NbF_5 . A presença da fase de alta pressão γ - MgH_2 é muito bem conhecida em experimentos de MAE, quando os materiais a serem moídos são a base de Mg (MR) e MgH_2 , como já fora observado nos difratogramas de raios-X do item 5.1 para todas as amostras processadas por MR sob atmosfera de hidrogênio. Já em experimentos de MC onde o material moído utilizado é o MgH_2 contendo ou não a presença de aditivos, a presença da fase γ - MgH_2 ainda não tinha sido reportada na literatura até o presente momento.

Num estudo feito por Chan *et al.* [41] misturas de MgH_2 contendo Nb_2O_5 e $\text{BaCa}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\eta}$ como aditivos foram processadas por MC (6 h), e os difratogramas de DRX não demonstraram a presença da fase γ - MgH_2 .

Duas possíveis características intrínsecas do experimento de MC podem estar relacionadas com a dificuldade na formação da fase γ - MgH_2 : i) a baixa temperatura do meio de moagem ($-195\text{ }^\circ\text{C}$); ii) o próprio modo de funcionamento do moinho, que inclui tempos de repouso (3 min.) entre os ciclos de moagem. Já em nossos resultados de DRX, a presença de γ - MgH_2 poderá ser atribuída a um possível efeito catalítico dos óxidos e dos fluoretos durante a moagem do MgH_2 , facilitando a conversão de $\beta \rightarrow \gamma$.

Outro aspecto importante pode ser observado na Figura 5.9 (b), no difratograma de DRX das misturas contendo Nb. Neste difratograma não é observado a presença de fases metaestáveis intermediárias do tipo $\gamma\text{-NbH}_x/\beta\text{-NbH}_x$ devido a presença do Nb, como fora observado no difratograma de DRX da mesma mistura processada por MR no item 5.1. A presença de fases intermediárias deste tipo está relacionada com a mistura muito íntima entre os elementos constituintes da mistura e da alta taxa de transferência de energia entre o meio de moagem e os elementos da mistura [31]. Novamente, ambos os fatores são desfavorecidos devido ao modo operante do moinho criogênico, como já foi descrito anteriormente, que pode não resultar um grau mais íntimo de mistura entre os elementos $\text{MgH}_2\text{+Nb}$.

Através de uma inspeção mais detalhada nos difratogramas de DRX das amostras contendo fluoretos, observou-se que os picos de Bragg pertencentes à fase $\beta\text{-MgH}_2$ possuem um maior alargamento e menores intensidades relativas quando comparados com a amostra pura e as demais misturas.

A Figura 5.10 mostra em detalhes a comparação entre os difratogramas mostrados na Figura 5.9 (a) e (b) para o intervalo 2θ de 27.4 até 28.4 graus onde o pico de maior intensidade da fase $\beta\text{-MgH}_2$ está localizado. A fim de investigar um possível efeito positivo atribuído à presença dos fluoretos na redução do tamanho de cristalito destas amostras, as misturas contendo fluoretos foram investigadas por difração de raios-x de alta resolução (DRX-AR) juntamente com a amostra sem aditivos, para posterior análise pelo método de Rietveld e determinação do tamanho de cristalito da fase $\beta\text{-MgH}_2$. Estes resultados serão apresentados no decorrer da discussão.

As Figuras 5.11 (a) e 5.11 (b) mostram as curvas de DSC obtidas dos nanocompósitos de MgH_2 contendo os aditivos a base de Fe e a base de Nb, respectivamente. Para fins de comparação, cada grupo de curvas de DSC é comparado com a curva do MgH_2 moído sem aditivos e com o MgH_2 como recebido. A temperatura de pico em $^{\circ}\text{C}$ é indicada no topo de cada uma das curvas de DSC.

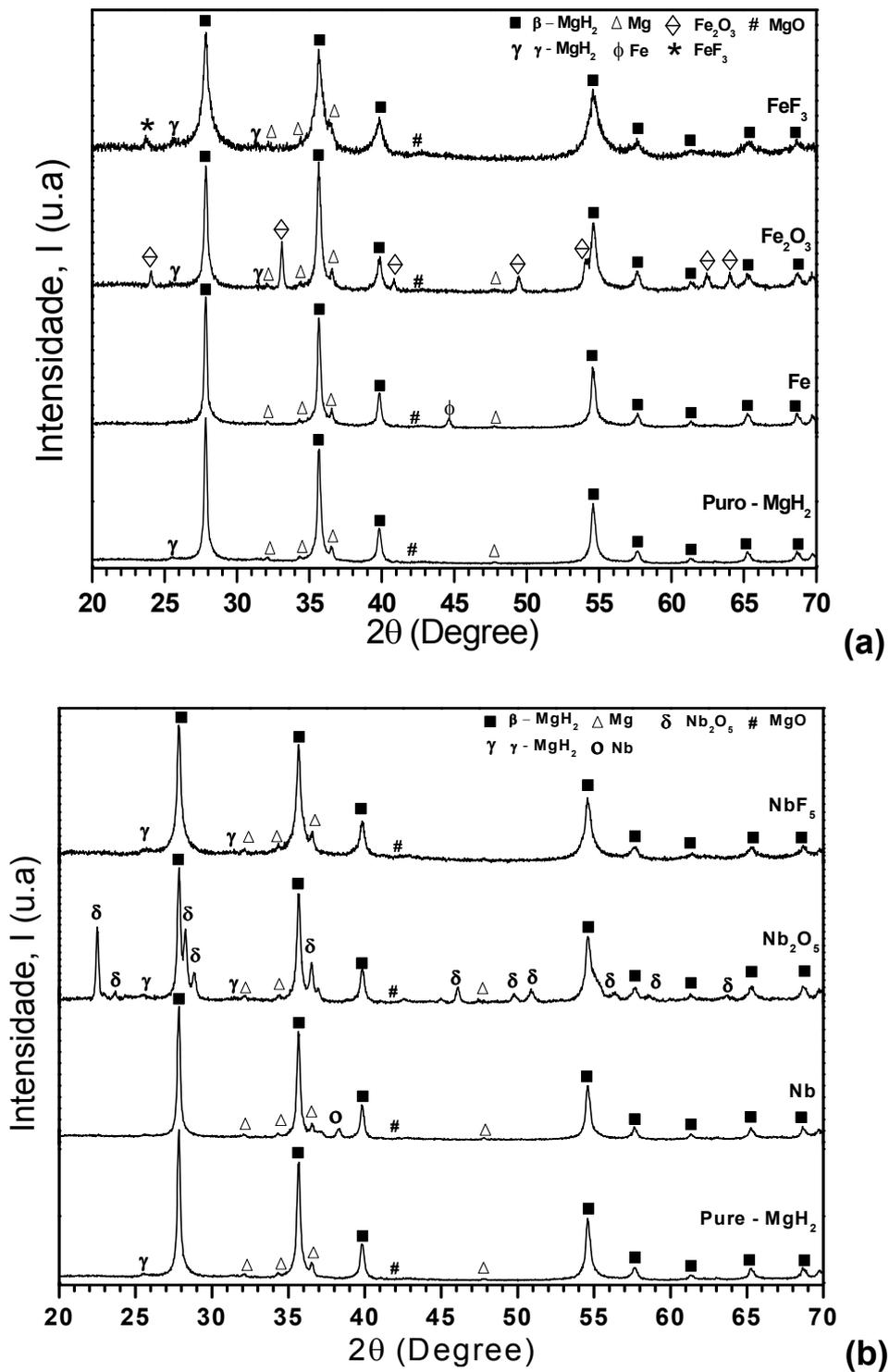


Figura 5.9 (a) Difractogramas de DRX do MgH_2 puro e dos nanocompósitos de MgH_2 contendo 2 % Mol. dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe_2O_3 , FeF_3) e (b) a base de Nb (Nb, Nb_2O_5 , NbF_5) processados por moagem criogênica.

De uma maneira geral, as curvas de DSC mostram que todos os aditivos possuem forte ação catalítica em termos da diminuição da temperatura de dessorção em relação ao MgH_2 sem aditivos, apresentando a presença de apenas um pico endotérmico. O efeito benéfico devido à presença dos aditivos varia de eficiência conforme o tipo/natureza de aditivo usado (metal, óxido ou fluoreto), pois em ambos os grupos de aditivos estudados, a diminuição da temperatura de dessorção ocorre na seguinte sequência (Maior→Menor): Fluoreto – Óxido – Metal. Observa-se que a adição de um metal de transição (Fe e Nb) não promoveu uma redução significativa da temperatura de dessorção comparado à amostra pura. Por outro lado, a adição de um óxido reduziu a temperatura de dessorção de 21 °C para o Fe_2O_3 e de 62 °C para o Nb_2O_5 em relação a amostra pura.

As menores temperaturas de dessorção de H_2 são obtidas com as amostras contendo os fluoretos de NbF_5 e FeF_3 , que demonstram efeito catalítico semelhante na redução da temperatura de dessorção de H_2 do MgH_2 , promovendo uma redução de ~ 84 °C em relação a amostra sem aditivos.

É interessante destacar que na MR, as menores temperaturas de dessorção em relação à amostra sem aditivos foram observadas tanto para os metais e os seus óxidos, enquanto que, na MC os fluoretos exercem o maior efeito catalítico neste aspecto. Além disto, percebe-se ainda que o efeito catalítico para os aditivos a base de Fe quanto à redução da temperatura de dessorção é mais pronunciado na MC em relação à MR, uma vez que a menor temperatura de dessorção observada na MC (FeF_3) é de 280 °C e de 320 °C na MR (Fe e Fe_2O_3).

O comportamento cinético de absorção e dessorção dos nanocompósitos de MgH_2 contendo os aditivos a base de Fe e a base de Nb foram investigados. As Figuras 5.12 (a) e 5.12 (b) mostram, respectivamente, as curvas cinéticas de absorção do MgH_2 puro juntamente com os nanocompósitos a base de Fe e a base de Nb. As medidas de absorção foram feitas à temperatura fixa de 325 °C sob pressão de hidrogênio de 20 bar.

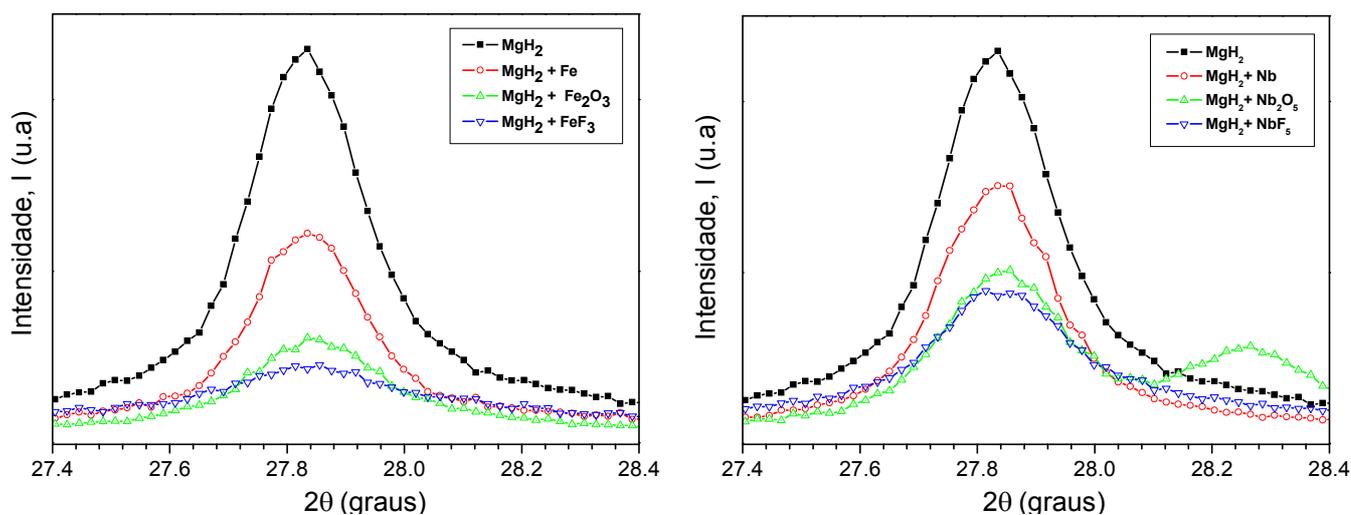


Figura 5.10 Comparação entre os difratogramas de DRX mostrados na Figura 4.9 (a) e (b) para as amostras processadas por moagem criogênica no intervalo 2θ de 27.4 – 28.4 graus.

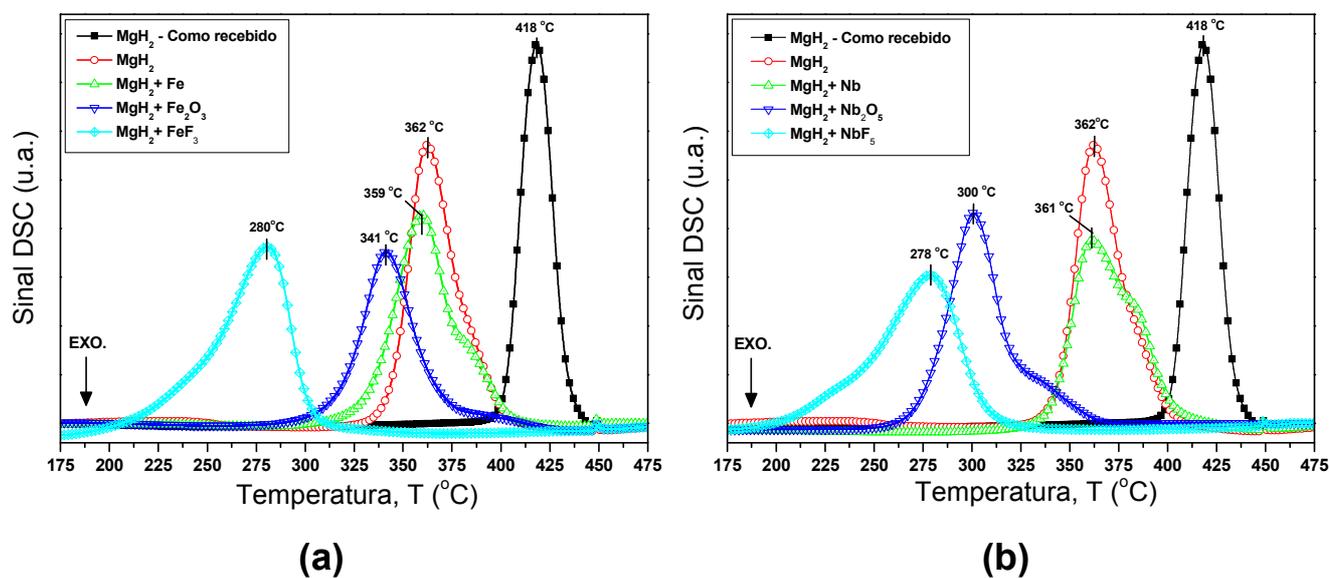


Figura 5.11 Curvas de DSC obtidas para o MgH_2 como recebido e para os nanocompósitos de MgH_2 puro e contendo 2% Mol. dos aditivos (a) a base de Ferro (Fe, Fe_2O_3 e FeF_3) e (b) a base de Nióbio (Nb, Nb_2O_5 e NbF_5) processados por moagem criogênica.

As curvas cinéticas de absorção (Fig. 5.12) mostram que todas as amostras contendo aditivos possuem cinética de absorção relativamente mais rápida em relação à amostra pura, e a eficiência deste efeito catalítico varia de acordo com o tipo/natureza do aditivo. As misturas contendo os fluoretos NbF_5 e FeF_3 possuem cinética de absorção mais rápida, seguida pelas amostras contendo os óxidos Nb_2O_5 , Fe_2O_3 e os metais de transição Nb e Fe. Para as amostras contendo os fluoretos, a capacidade máxima de absorção de H_2 igual a 5,5 % é atingida após 70 s para a amostra contendo o NbF_5 e para a amostra contendo o FeF_3 este tempo é de 150 s. Novamente, os aditivos possuem a mesma sequência de eficiência conforme visto nas curvas de DSC.

A cinética de absorção observada para as amostras contendo os fluoretos processados por MC são plenamente comparáveis às amostras de mesma composição processadas por MR.

As curvas cinéticas de dessorção obtidas a temperatura de 325 °C e 0,4 bar de pressão de H_2 do MgH_2 puro juntamente com os nanocompósitos a base de Fe e a base de Nb, são apresentadas em sequência na Figura 5.13 (a) e 5.13 (b). As curvas de dessorção mostram que as amostras contendo os fluoretos NbF_5 e FeF_3 possuem cinética mais rápida de dessorção, acompanhada em sequência pelas amostras contendo os óxidos Nb_2O_5 e Fe_2O_3 e o metal de transição Nb.

É interessante notar que as amostras com cinética de dessorção mais rápida: NbF_5 , FeF_3 e Nb_2O_5 não apresentam tempo de incubação em relação as demais amostras, e atingem a dessorção completa após 1500 s. Por outro lado, a cinética de dessorção para a mistura contendo Fe é mais lenta em relação a amostra pura, contrariando o que fora observado na absorção, no qual esta amostra apresentou cinética de absorção levemente superior a amostra pura. Isto sugere que durante a MC o efeito catalítico do Fe é observado somente na absorção.

O efeito benéfico da presença dos fluoretos de NbF_5 e FeF_3 na cinética de dessorção do MgH_2 mostraram-se novamente equivalentes, conforme observado nas curvas de DSC. Numa comparação dos resultados de cinética obtidos em ambos os grupos, percebe-se que os aditivos a base de Nb são

mais eficientes em relação aos aditivos à base de Fe. Este resultado está em conformidade com os resultados de cinética obtidos com as amostras processadas por MR do item 5.1.

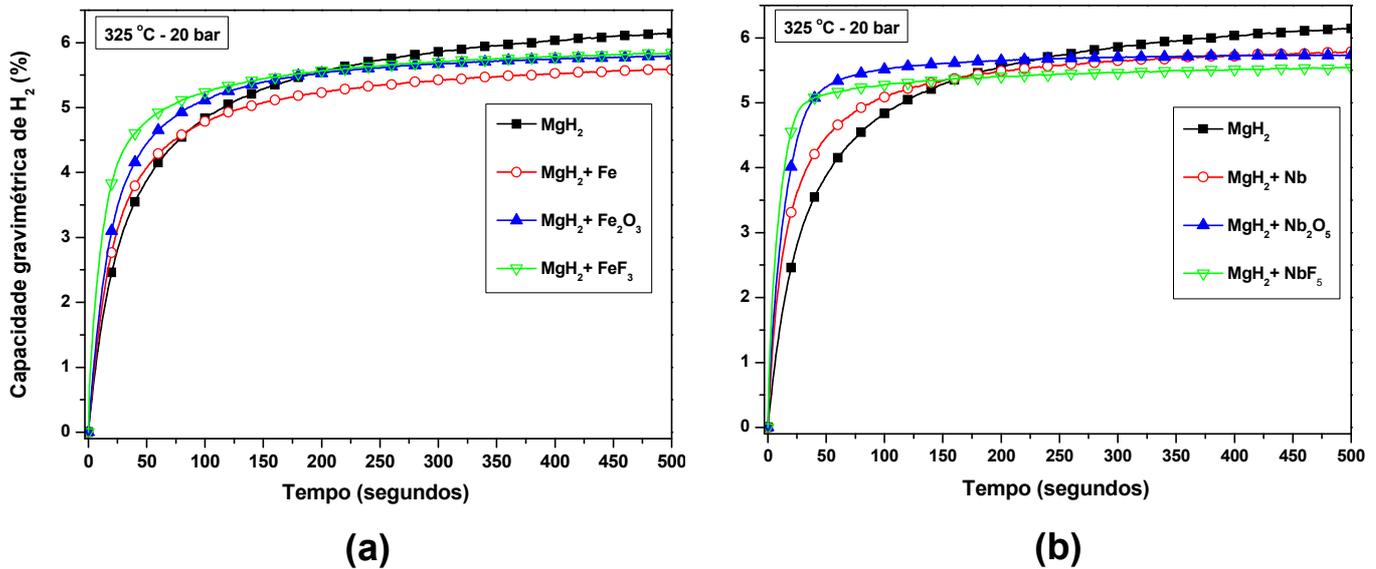


Figura 5.12 (a) Curvas cinéticas de absorção de H_2 do MgH_2 puro e dos nanocompósitos de MgH_2 contendo 2% mol dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe_2O_3 e FeF_3) e (b) a base de Nb (Nb, Nb_2O_5 e NbF_5) processados por moagem criogênica.

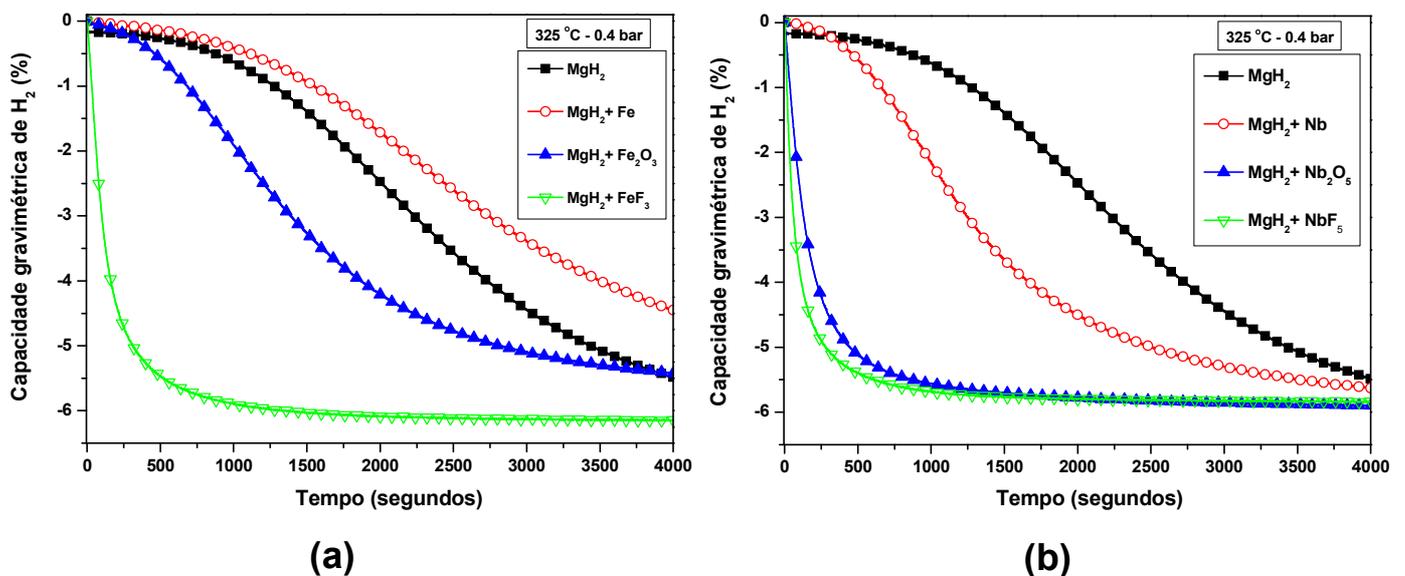


Figura 5.13 (a) Curvas cinéticas de desorção de H_2 do MgH_2 puro e dos nanocompósitos de MgH_2 contendo 2% mol dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe_2O_3 e FeF_3) e (b) a base de Nb (Nb, Nb_2O_5 e NbF_5) processados por moagem criogênica.

Numa comparação entre os resultados de cinética de dessorção com as amostras moídas por MR, observa-se que a cinética de dessorção observada para a amostra contendo o fluoreto FeF_3 obtida por MC é similar ao da amostra obtida por MR. Já o efeito produzido pelos aditivos Nb_2O_5 e NbF_5 em acelerar a cinética de dessorção do MgH_2 são bem próximos nas amostras processadas por MC e por MR, pois as amostras processadas por MR apresentam um tempo de dessorção ligeiramente menor.

Como as amostras contendo os fluoretos apresentaram as menores temperaturas de dessorção, cinéticas mais rápidas de absorção e dessorção, e os seus difratogramas de DRX indicarem um maior alargamento a meia altura dos picos de Bragg, estas amostras foram analisadas por difração de raios-x de alta resolução (DRX-AR) para análise do tamanho de cristalito pelo método de Rietveld. A Figura 5.14 mostra os padrões de DRX-AR obtidos para a amostra pura de MgH_2 e para as misturas contendo os fluoretos NbF_5 e FeF_3 .

Os padrões de DRX-AR confirmam em sua grande maioria as fases já observadas nos difratogramas da Figura 5.9, exceto por não indicar a presença do contaminante MgO em ambas as amostras contendo os fluoretos. Novamente, observa-se que os picos de Bragg pertencentes à fase $\beta\text{-MgH}_2$ nas amostras contendo os fluoretos possuem menores intensidades relativas e um alargamento mais pronunciado em relação a amostra pura.

A Tabela 5.2 apresenta os valores obtidos para o tamanho de cristalito determinados pelo método de Rietveld e os respectivos parâmetros R_{wp} e R_p que estimam a qualidade do ajuste. Nesta tabela, podemos observar que as misturas contendo os fluoretos apresentam tamanho de cristalito bem inferiores ao da amostra pura, e o menor valor é observado para a amostra contendo o FeF_3 . Em números, o tamanho de cristalito obtido para a amostra pura é de 29 nm enquanto que para as misturas contendo o NbF_5 e FeF_3 os tamanhos de cristalitos obtidos são de 13 nm e 10 nm, respectivamente. Deste modo, as amostras contendo os fluoretos confirmam a tendência observada nos difratogramas de DRX destas amostras em relação à amostra pura.

Deste modo, podemos verificar que a adição de fluoretos durante a MC do MgH_2 exercem papel muito importante auxiliando na redução do tamanho

de cristalito da fase β -MgH₂, uma vez que o tamanho de cristalito observado nestas amostras é quase 3 vezes menor em relação a amostra pura.

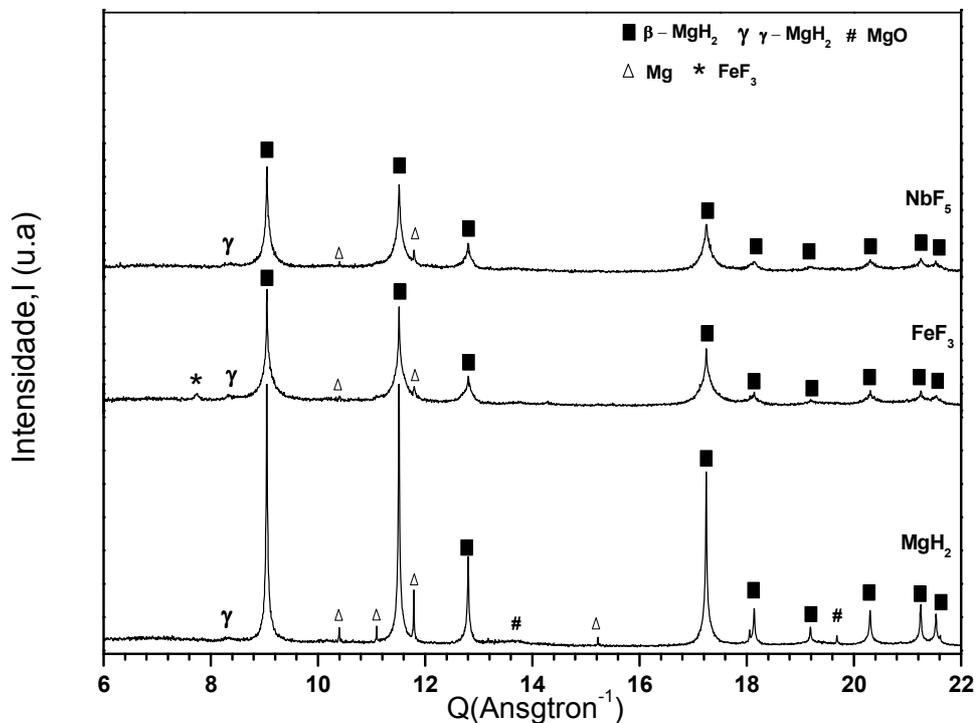


Figura 5.14 Difratomogramas de raios-x de alta resolução (DRX-AR) para o MgH₂ puro e para o MgH₂ contendo 2% mol. de FeF₃ e NbF₅ processados por moagem criogênica.

Tabela 5.2 Tamanhos de cristalitos (D) da fase β -MgH₂ obtidos pelo método de Rietveld para os padrões de DRX-AR da Fig. 5.14.

Amostras	D (nm)	
MgH ₂ - Puro	29	R_{wp} : 4,3 % e R_p : 3,3 %
MgH ₂ + FeF ₃	10	R_{wp} : 5,6 % e R_p : 4,0 %
MgH ₂ + NbF ₅	13	R_{wp} : 7,2 % e R_p : 4,2 %

O papel exercido pela presença de sais inorgânicos como agentes redutores do tamanho de cristalito foram reportado por Grosjean e Roué [54] durante a MAE do Mg em temperatura ambiente sob Argônio. Estes autores constataram que a adição de sais inorgânicos ao Mg promovem a fratura e

cominuição das partículas metálicas durante a moagem por um curto período de tempo.

Portanto, os menores tamanhos de cristalitos observados para as amostras contendo fluoretos em relação à amostra pura, são os principais responsáveis pela pronunciada redução da temperatura de dessorção e dos resultados superiores de cinética de absorção e dessorção destas amostras. Esta afirmação, está em plena concordância com os trabalhos encontrados na literatura [4, 9, 29] nos quais a redução do tamanho de cristalito foi primordial no favorecimento das propriedades cinéticas de absorção e dessorção do Mg/MgH₂ após a MAE.

Além disso, no que tange a adição de fluoretos e principalmente dos fenômenos discutidos na seção 5.1, os difratogramas de DRX-AR não indicaram a presença da fase MgF₂ em ambas as amostras, além de não revelar indícios da ocorrência da reação de transferência relacionada a adição do FeF₃, pois o padrão de DRX-AR mostra somente a presença do aditivo FeF₃ e não do Fe. Por outro lado, não se observa a formação de fases metaestáveis do tipo NbH relacionada com a presença do NbF₅, embora não há a presença do NbF₅, indicando que este composto pode ter sofrido a reação discutida na seção 5.1 durante a MR

Numa comparação entre os tamanhos de cristalitos da Tabela 5.2 com as amostras de mesma composição processadas por MR da Tabela 5.1, pode-se verificar que, sob as condições aplicadas, a MC não é tão eficiente na redução do tamanho de cristalito da fase β -MgH₂ como a MR. Os valores obtidos são de 6 nm para o MgH₂ puro obtido por MR contra 29 nm processado por MC, e para as outras amostras temos na mesma ordem de comparação: 5 nm contra 10 nm para a amostra contendo o FeF₃, e 7 nm contra 13 nm para a amostra contendo NbF₅.

Os aspectos morfológicos das amostras contendo os fluoretos foram posteriormente investigados por MEV usando imagens obtidas no modo BSE. Além disso, a composição química elementar em regiões selecionadas na amostra foi analisada por EDS e por mapas elementais gerados pela emissão de raios-X da amostra (usando a imagem do tipo SE).

A Figura 5.15 mostra as imagens de MEV ((a) - (c)) em diversos aumentos (1 000 X, 25 000 X e 50 000 X), o espectro de EDS (d) e os mapas elementais para do Mg, Fe e F obtidos para a amostra de MgH_2 contendo o FeF_3 como aditivo. A Figura 5.16 apresenta os mesmos resultados para a amostra de MgH_2 contendo o NbF_5 . Em ambas as figuras o espectro de EDS e o mapeamento dos elementos foram obtidos usando a respectiva imagem no aumento de 50 000X no modo SE.

As imagens de MEV de ambas as amostras revelam uma distribuição de tamanho heterogênea das partículas de MgH_2 que podem ser caracterizadas e divididas em dois grupos: a) uma distribuição mais grosseira de partículas com tamanhos que variam de 10 – 25 μm ; b) uma distribuição mais fina de partículas com tamanhos entre 0,25 – 3 μm , que se encontram aglomeradas sobre as superfícies das partículas maiores.

Na amostra contendo o aditivo FeF_3 , observa-se que dentre a distribuição de partículas mais finas, as partículas do aditivo FeF_3 foram supostamente detectadas dispersas sobre o MgH_2 , e devido ao maior número atômico, estas partículas referem-se as partículas mais claras mostradas nas imagens de MEV. O espectro de EDS obtido desta região confirma a presença dos elementos Fe e F⁻ além do Mg, e o mapeamento realizado revela que a mistura é composta em sua maioria por Mg e que os elementos Fe e F⁻ encontram-se distribuídos aleatoriamente na mistura. Esta dispersão de partículas do aditivo FeF_3 na superfície do MgH_2 é a responsável pelas cinéticas rápidas de absorção e dessorção observadas, e está em conformidade com a amostra de mesma composição obtida por MR (seção 5.1).

Nas imagens obtidas para a amostra contendo NbF_5 não foram detectadas partículas do aditivo como na amostra contendo FeF_3 . Entretanto, o espectro de EDS e o mapeamento realizado revelaram que a mistura é inteiramente composta pelos elementos Mg, Nb e F⁻ e que estes encontram-se possivelmente distribuídos em todo o volume da mistura.

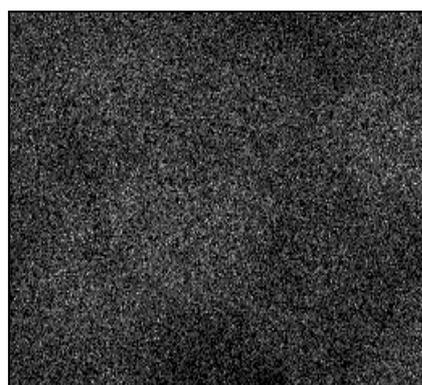
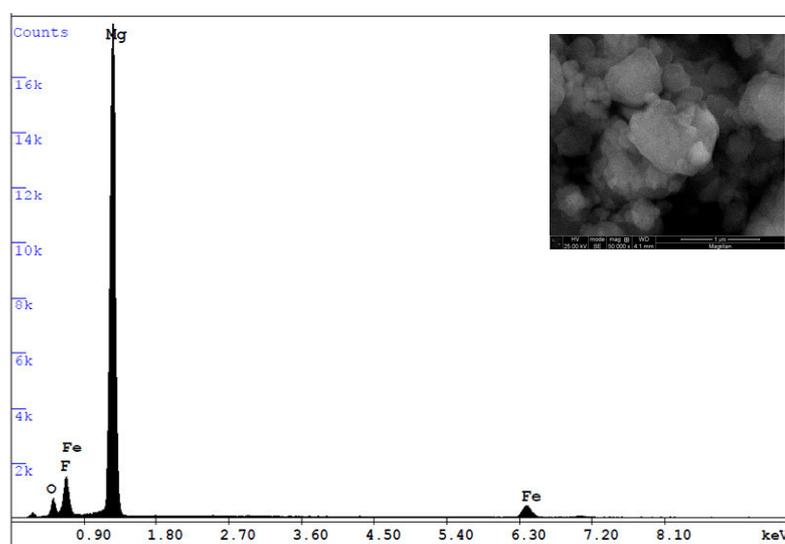
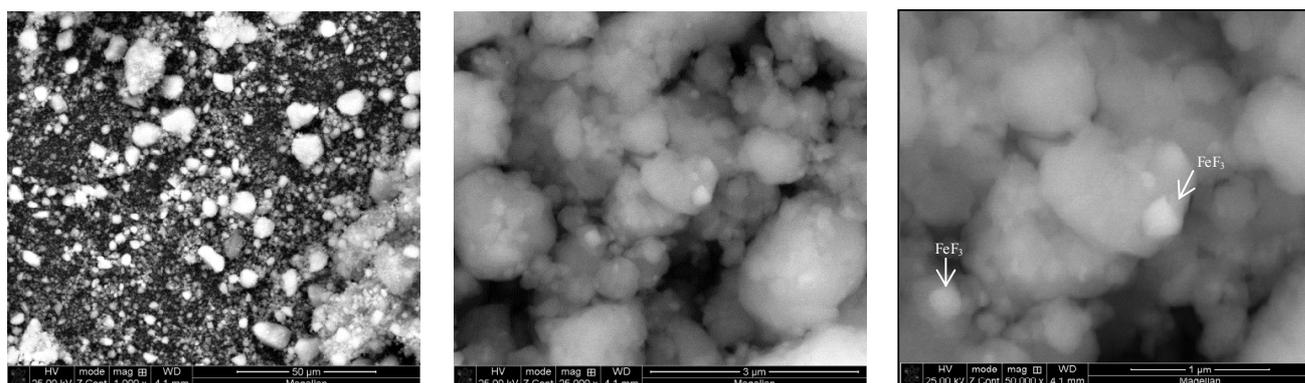
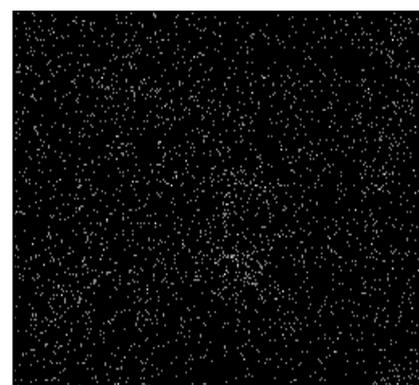
**Mg****Fe****F⁻**

Figura 5.15 Imagens de MEV no modo BSE, espectro de EDS e os mapas elementais do Mg, Fe e F⁻ para a amostra de MgH₂+2%mol.FeF₃ processada por moagem criogênica.

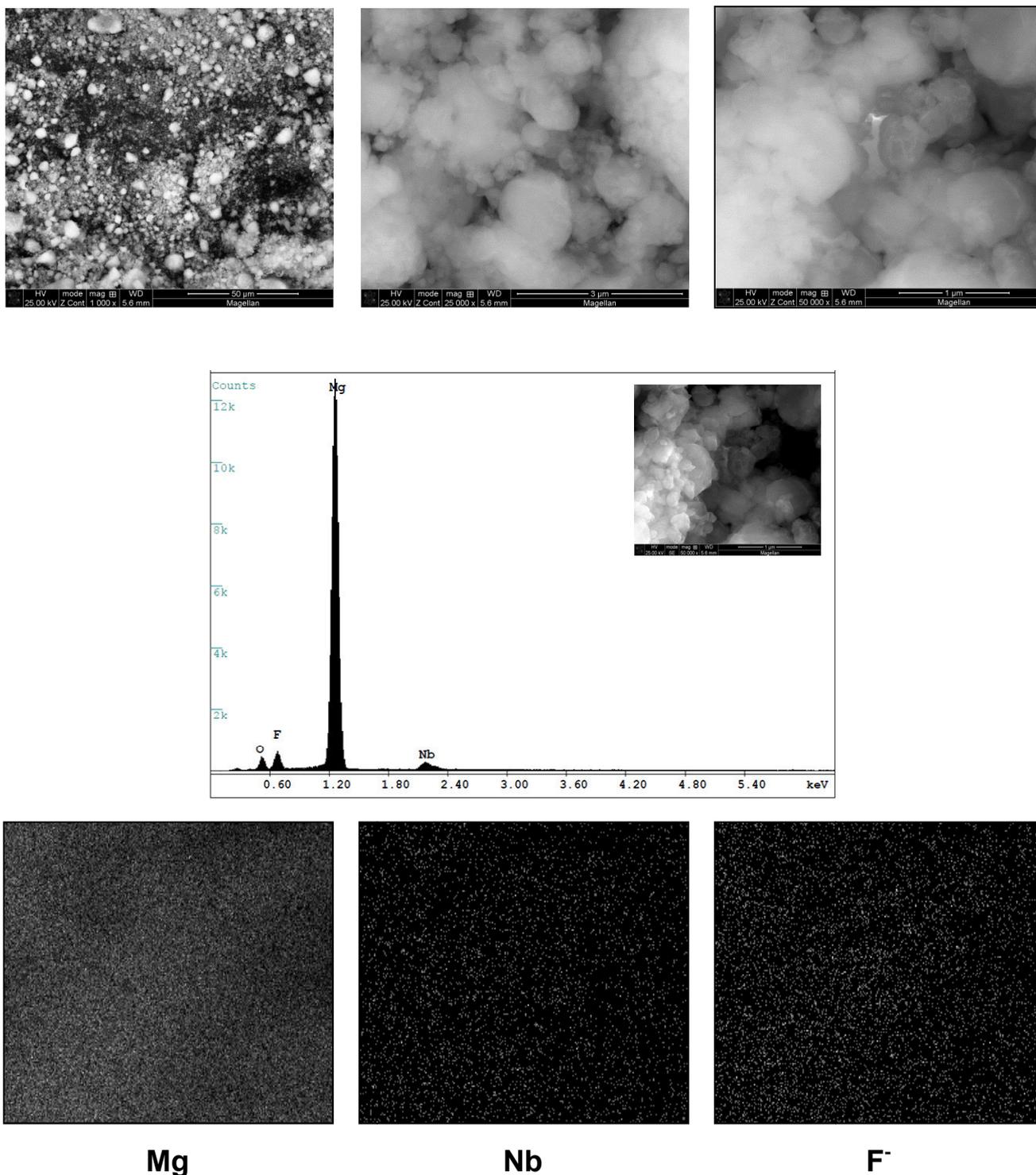


Figura 5.16 Imagens de MEV no modo BSE, espectro de EDS e os mapas elementais do Mg, Nb e F⁻ para a amostra de MgH₂+2%mol.NbF₅ processada por moagem criogênica.

Estes resultados indicam que as partículas deste aditivo encontram-se possivelmente localizadas internamente na mistura, uma vez que, a emissão de raios-x característico advém de camadas mais internas do material (camada abaixo da emissão de elétrons retroespalhados). Com este resultado, não podemos afirmar que o Nb detectado seja proveniente da formação da fase metaestável NbH devido a reação do MgH_2 com o NbF_5 durante o processamento, ou que o Nb detectado advém da dissociação do composto. A mesma observação é feita para o flúor, sendo impossível afirmar se este é proveniente do composto de MgF_2 ou do próprio aditivo.

Numa comparação entre as micrografias das amostras obtidas por MC (Fig.5.15 e Fig. 5.16) e por MR (Fig. 5.7), podemos observar que a distribuição de tamanho de partículas do MgH_2 é muito mais fina e homogênea nas amostras analisadas por MR em relação às amostras obtidas por MC, ou seja, as partículas de MgH_2 processadas por MR são quase 10 vezes menores em relação às partículas observadas nas amostras processadas por MC.

Esta distribuição de tamanho heterogênea de partículas do MgH_2 observada nas misturas moídas a baixa temperatura também foi observada no trabalho de Chan et al. [41] após a comparação entre misturas de MgH_2 +Aditivo processadas por MC e moagem a temperatura ambiente sob Ar.

5.3 Nanocompósitos a base de MgH_2 processados por Laminação (CR)

Nesta seção são apresentados os principais resultados do processamento e da caracterização das propriedades de armazenagem de hidrogênio dos nanocompósitos de MgH_2 contendo 2 %mol. dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe_2O_3 , FeF_3) e a base de Nb (**Nb e Nb_2O_5**). O intuito aqui foi o de investigar o potencial da laminação como uma rota alternativa de processamento e avaliar a incorporação dos aditivos ao MgH_2 por meio de um laminador horizontal de alta potência.

A Figura 5.17 (a) e 5.17 (b) mostram, respectivamente, os difratogramas de DRX das amostras de MgH_2 contendo os aditivos a base de Fe e a base de Nb processadas por laminação (5 passes). Analisando-se todos

estes difratogramas podemos verificar que algumas características bem comuns encontradas em padrões de DRX de amostras laminadas são facilmente observadas [27,47] aqui, tais como:

i) os picos de difração referentes à fase majoritária β -MgH₂ possuem baixas intensidades relativas e apresentam-se bem alargados quando comparado a amostra do MgH₂ como recebida (não mostrada aqui), que é um resultado da grande acumulação de defeitos e da microdeformação do material acompanhada pela redução do tamanho de cristalito;

ii) a fase principal β -MgH₂ é parcialmente convertida para a fase metaestável ortorrômbica de alta pressão γ -MgH₂ e há a presença de Mg remanescente em todas as amostras, que certamente é proveniente do material de partida: o hidreto comercial MgH₂;

ii) os picos de difração da fase majoritária β -MgH₂ estão fortemente orientados na direção (011). E comparando-se os difratogramas de DRX entre si, podemos verificar que pequenas diferenças em posição 2θ e de intensidades relativas para a fase β -MgH₂ são observadas, que provavelmente estão relacionadas com a natureza química dos diferentes aditivos usados.

A conversão parcial da fase β -MgH₂→ γ -MgH₂ e a forte orientação preferencial observada para a fase β não foram claramente observados por Huot *et al.* [48,49] em amostras laminadas de MgH₂ contendo aditivos de metais de transição e os seus respectivos óxidos. Isto pode estar relacionado com a baixa energia transferida à amostra pelo laminador durante o processamento por laminação e ao limitado número de passes aplicado.

Numa comparação entre os resultados de DRX apresentados nas seções 5.1 e 5.2, para as amostras processadas por MR e moagem a baixa temperatura, verifica-se que a laminação também possui energia suficiente para promover a conversão $\beta \rightarrow \gamma$ demonstrando que há uma equivalência em energia entre os processos.

Para avaliar o quão persistente é a textura cristalográfica observada nos difratogramas de DRX para a fase β após as sucessivas transformações de fases envolvendo as reações entre Mg e H₂, a amostra de MgH₂ sem aditivos foi ciclada 4 vezes finalizando no estado hidrogenado (absorvido) e a Figura

5.18 apresenta o difratograma correspondente. Neste difratograma, podemos observar que a orientação preferencial desaparece após a ciclagem do material e os picos de difração da fase β apresentam-se bem estreitos, o que possivelmente indica o crescimento do tamanho de cristalito devido ao efeito da temperatura durante a ciclagem do material. Observa-se ainda, que os picos de difração referentes à fase γ também desaparecem e uma pequena contaminação com o óxido MgO é detectada, como resultado do crescimento de área superficial da amostra devido ao crescimento dos grãos.

Os difratogramas de DRX apresentados na Figura 5.17 revelam ainda a existência de picos de difração referentes às fases dos aditivos usados e a formação de novas fases cristalográficas. Nestes difratogramas pode-se identificar a presença das fases: Fe, Fe₂O₃, FeF₃ e Nb nas suas respectivas misturas, enquanto que na mistura contendo o Nb₂O₅ a presença do aditivo não foi detectada, novamente devido a proximidade em 2θ desta fase com a fase majoritária β como já fora discutido e observado no difratograma de DRX para a amostra de mesma composição obtida por MR (Fig. 5.3 (b)). Por conseguinte, o difratograma de DRX da amostra contendo Nb revelou a presença da fase ortorrômbica metaestável NbH, que é confirmada em detalhes no difratograma de DRX obtido em alta resolução (14h) desta mistura apresentado na Figura 5.19. A formação da fase NbH é muito bem conhecida durante a MAE de misturas Mg/MgH₂+Nb após 10-24 horas de moagem [11-14], e como já foi observado neste trabalho para o difratograma de DRX da amostra Mg+Nb obtida por MR (Fig.5.3(b)).

A presença da fase NbH é interpretada como um fator positivo na melhoria das propriedades cinéticas do material, como foi discutido na seção 5.1. Mais recentemente, Huot *et al.* [48] demonstrou que esta fase poderia ser ativada após a moagem da mistura MgH₂+Nb por 30 minutos usando-se um moinho SPEX.

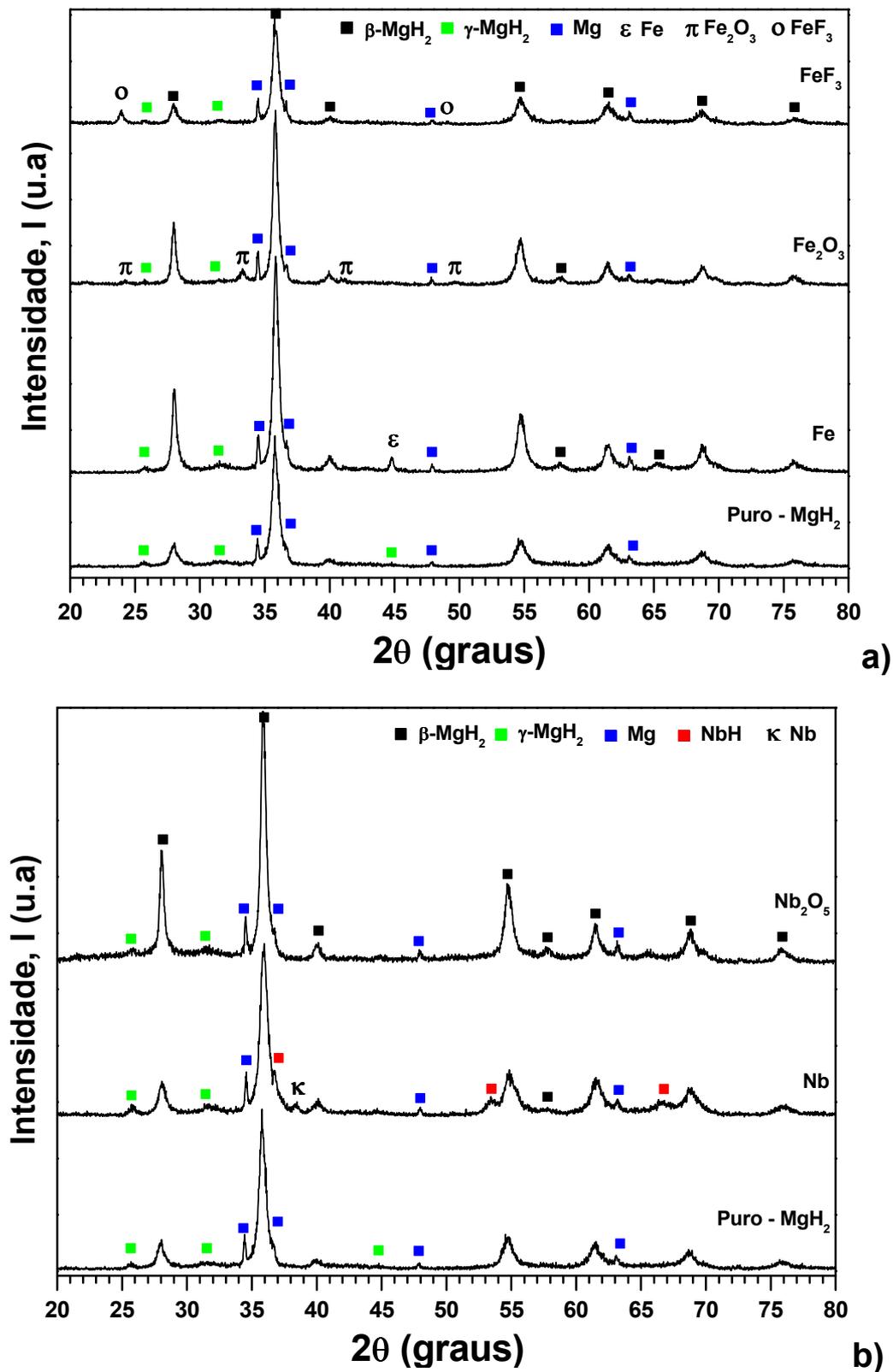


Figura 5.17 a) Difratomogramas de DRX do MgH_2 puro e das amostras de MgH_2 contendo 2% Mol dos aditivos a base de Fe (Fe, Fe_2O_3 e FeF_3) e b) a base de Nb (Nb, Nb_2O_5) processados por laminação.

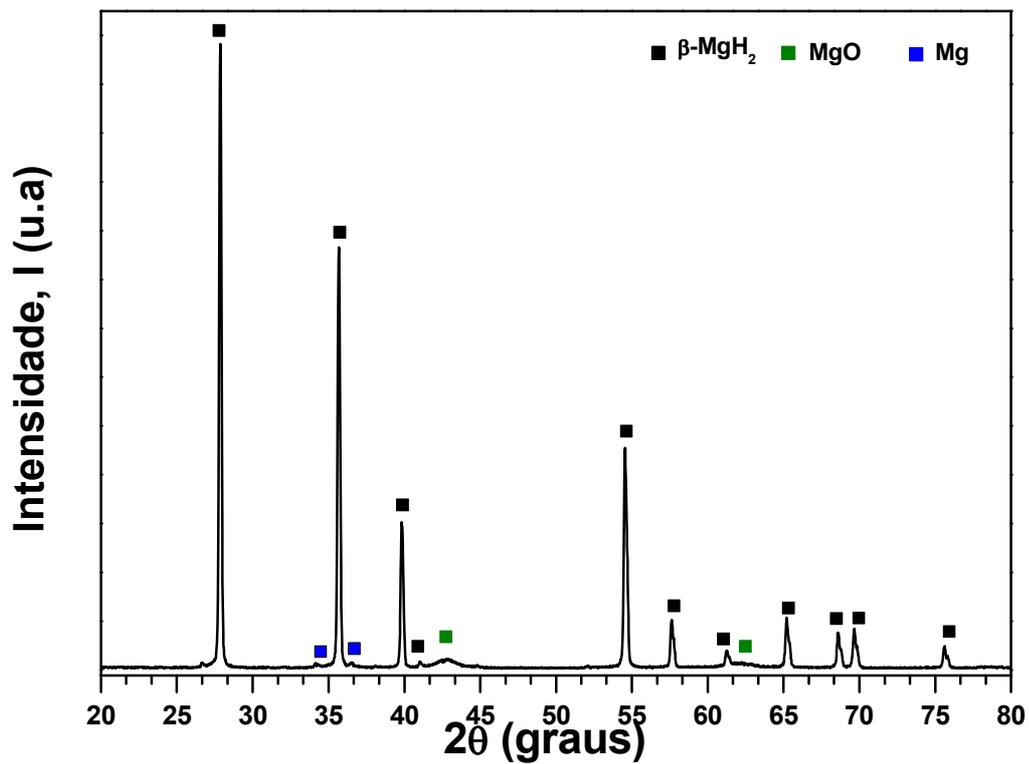


Figura 5.18 Difratoograma de DRX do MgH_2 puro laminado após a 4 ciclos de absorção/dessorção.

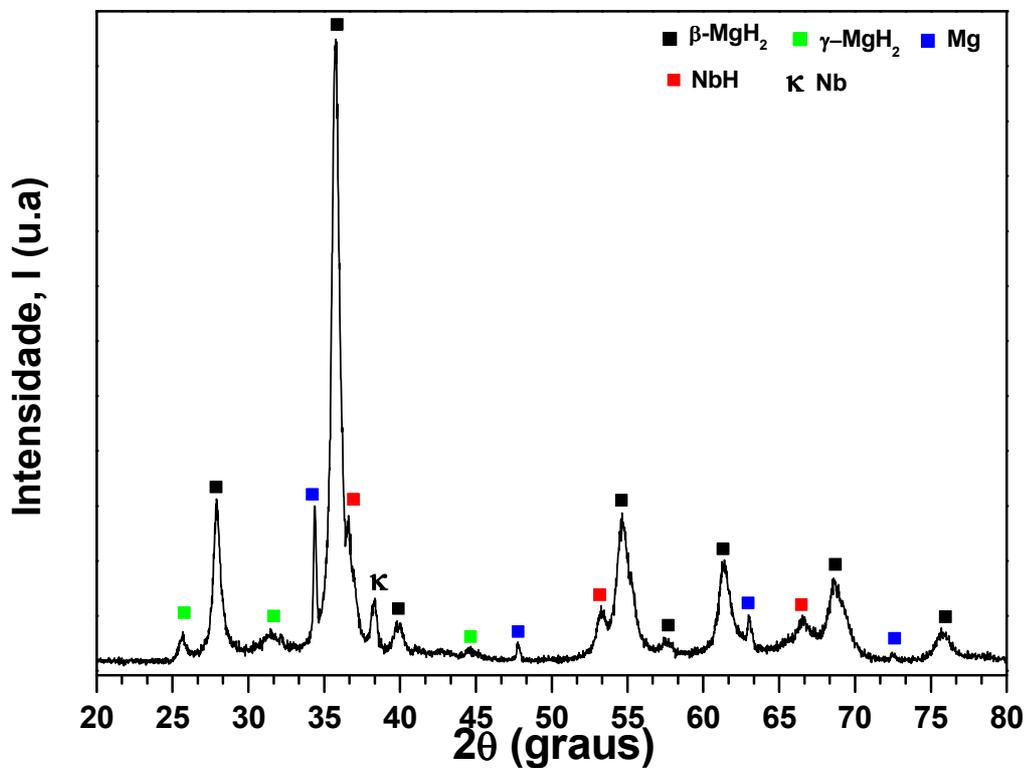


Figura 5.19 Difratoograma de DRX em alta resolução (14h) da amostra $\text{MgH}_2 + \text{Nb}$ processado por laminação.

Os resultados apresentados aqui demonstram, pela primeira vez, que após cinco passes de laminação, a mistura MgH_2+Nb adquire energia suficiente para ativar a fase metaestável de maneira similar aos experimentos de MAE (observados aqui na MR). Considerando-se as condições experimentais envolvidas no processo de laminação empregado aqui, podemos afirmar que há de fato uma equivalência em energia entre a laminação e a moagem, que facilita a transferência de H_2 do MgH_2 para formar a fase metaestável NbH , além de promover a conversão da fase majoritária $\beta \rightarrow \gamma$.

O método de Rietveld foi empregado em todos os difratogramas de DRX para determinação da proporção relativa das fases presentes (% peso) e para o cálculo do tamanho de cristalito. A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos juntamente com os parâmetros R_{wp} e R_p . Através da análise da Tabela 5.3, verifica-se que a proporção relativa da fase majoritária β - MgH_2 varia de 78 % para amostra contendo FeF_3 até 86% para a amostra pura sem aditivos, e esta última após a ciclagem, apresenta 88% da fase β - MgH_2 , 1% de Mg e 11% de MgO . Já a proporção relativa da fase Mg varia de 1% na amostra pura ciclada até 8 % na amostra contendo Fe . A proporção relativa da fase γ - MgH_2 varia entre 3% na amostra contendo Fe_2O_3 até 10% para a amostra contendo Nb , e nesta última, a proporção relativa da fase NbH encontrada corresponde a 2 %.

É interessante destacar que a maior proporção relativa da fase γ é encontrada na amostra contendo Nb além da presença da outra fase metaestável NbH , ao contrário do que é observado na Tabela 5.1 para a amostra de mesma composição obtida por MR onde foi encontrada a menor proporção da fase γ .

Considerando-se que o tamanho de cristalito para a fase β - MgH_2 no hidreto comercial MgH_2 (adquirido da *Alfa Aesar*) como recebido é bem superior a 500 nm, podemos verificar na Tabela 5.3 que todas as amostras sofrem uma redução drástica no tamanho de cristalito após 5 passes de laminação, confirmando de fato a presença de uma estrutura nanocristalina sugerido inicialmente nos difratogramas de DRX da Fig.5.17.

Os menores valores calculados para o tamanho de cristalito da fase β -MgH₂ são observados para as amostras: MgH₂ puro e nas amostras de MgH₂ contendo Nb e FeF₃, que possuem, respectivamente, tamanhos de cristalitos iguais a 8 nm (para as duas primeiras amostras) e 10 nm. Já para as amostras contendo os aditivos Fe, Fe₂O₃ e Nb₂O₅ percebe-se que há uma perda na eficiência de redução do tamanho de cristalito da fase β -MgH₂, apresentando valores de tamanho de cristalitos entre 15 e 17 nm. Isto se deve, pois, há uma grande diferença entre os tamanhos de cristalitos iniciais entre estes aditivos e o MgH₂ o que dificulta o refinamento da fase principal devido a não homogeneidade da mistura.

Uma comparação entre os valores obtidos para os tamanhos de cristalitos da Tabela 5.3 com os valores obtidos nas amostras moídas da Tabela 5.1 (MR) e Tabela 5.2 (MC) apresentadas nas seções anteriores indica que os valores obtidos são muito próximos, demonstrando mais uma vez, o potencial da laminação na redução do tamanho de cristalito de maneira similar as rotas de moagem. Observa-se que para a amostra pura de MgH₂ o valor **D** obtido na amostra laminada é ligeiramente maior do obtido na MR e bem inferior ao obtido na amostra moída a baixa temperatura. Por outro lado na amostra contendo FeF₃, a amostra laminada possui **D** similar ao da amostra moída a baixa temperatura, que são superiores ao obtido na amostra obtida por MR.

Numa comparação entre os valores dos tamanhos de cristalitos encontrados na Tabela 5.3 para a fase β -MgH₂ com os valores encontrados na literatura [48,49] para amostras laminadas de MgH₂, verifica-se que os valores calculados nesta tabela são duas ordens de grandeza menores em relação aos valores encontrados na literatura. Novamente, isto serve como um indicativo da alta energia envolvida durante o processo de laminação empregado aqui.

Além disso, analisando-se os tamanhos de cristalitos calculados para as fases dos aditivos (Tabela 5.3) que apresentaram proporção relativa expressiva acima de 2 %, ou seja, para os aditivos Fe, Fe₂O₃ e FeF₃, podemos considerar que a laminação também é muito eficiente na redução do tamanho de cristalito dos aditivos, que possuem tamanhos de cristalitos iniciais

superiores á 50 µm e logo após ao processamento apresentam tamanhos de cristalitos em escala nanométrica de 21 nm (Fe), 10 nm (Fe₂O₃) e 16 nm (FeF₃).

Tabela 5.3 Proporção relativa das fases (% peso) e os seus tamanhos de cristalitos (D) obtidos pelo Método de Rietveld para os difratogramas de DRX da Fig. 5.17.

Amostras	Proporção relativa das fases (% peso)					D (nm)		
	β-MgH ₂	γ-MgH ₂	Mg	Aditivo	NbH	β-MgH ₂	Aditivo	
MgH ₂ - Puro	86	7	7	-	-	8	-	<i>R</i> _{wp} : 8,9%; <i>R</i> _p : 7,2%
MgH ₂ - C	88	-	1	11(MgO)	-	90	-	<i>R</i> _{wp} : 9 %; <i>R</i> _p : 8,4%
MgH ₂ + Fe	84	6	8	2	-	17	21	<i>R</i> _{wp} : 10 %; <i>R</i> _p : 9,2%
MgH ₂ + Nb*	82	10	5	1	2	8	-	<i>R</i> _{wp} : 10 %; <i>R</i> _p : 9,0%
MgH ₂ + Fe ₂ O ₃	83	3	4	10	-	17	10	<i>R</i> _{wp} : 7,4 %; <i>R</i> _p : 5,2%
MgH ₂ + Nb ₂ O ₅	85	9	6	Traço	-	15	-	<i>R</i> _{wp} : 11 %; <i>R</i> _p : 9,6%
MgH ₂ + FeF ₃	78	8	7	7	-	10	16	<i>R</i> _{wp} : 8 %; <i>R</i> _p : 7 %

Análises de DSC foram realizadas em todas as amostras laminadas e a Figura 5.20 (a) e 5.20 (b) apresentam, respectivamente, as curvas de DSC obtidas para as amostras de MgH₂ contendo os aditivos a base de Fe e a base de Nb. Nestas curvas, o MgH₂ como recebido foi inserido para fins de comparação e a temperatura de dessorção é indicada no topo de cada uma das curvas obtidas.

Nestas curvas de DSC, percebe-se de imediato que todas as amostras laminadas apresentam redução da temperatura de dessorção de H₂ em relação à amostra do MgH₂ como recebido. As amostras laminadas sofrem decréscimo na temperatura de dessorção de no mínimo 58 °C comparando a amostra laminada sem aditivos em relação à amostra de MgH₂ como recebida.

Entretanto, considerando-se apenas as amostras laminadas, observa-se que o efeito positivo dos aditivos na redução da temperatura de dessorção em relação à amostra sem aditivos é levemente observado. Somente as amostras contendo Fe e FeF₃ apresentaram, respectivamente, temperaturas de dessorção de 8 e 24 °C abaixo da temperatura de dessorção da amostra sem aditivos. Por outro lado, as amostras contendo os aditivos Fe₂O₃, Nb e Nb₂O₅

apresentaram temperatura de dessorção ligeiramente maior em comparação à amostra sem aditivos.

Podemos explicar este fenômeno, considerando que após o processo de laminação, todas as amostras sofrem uma drástica redução em área superficial específica fazendo com que o efeito dos aditivos seja dificilmente diferenciado. Esta dependência da área superficial específica e o sinal de DSC em amostras de MgH_2 é muito bem fundamentada no trabalho de Varin *et al.* [52]. Além disto, acreditamos que a homogeneidade da mistura (MgH_2 + Aditivos) também deve exercer influência muito importante na redução da temperatura de dessorção, haja vista, o fato de que todas as misturas foram obtidas manualmente antes de serem processadas.

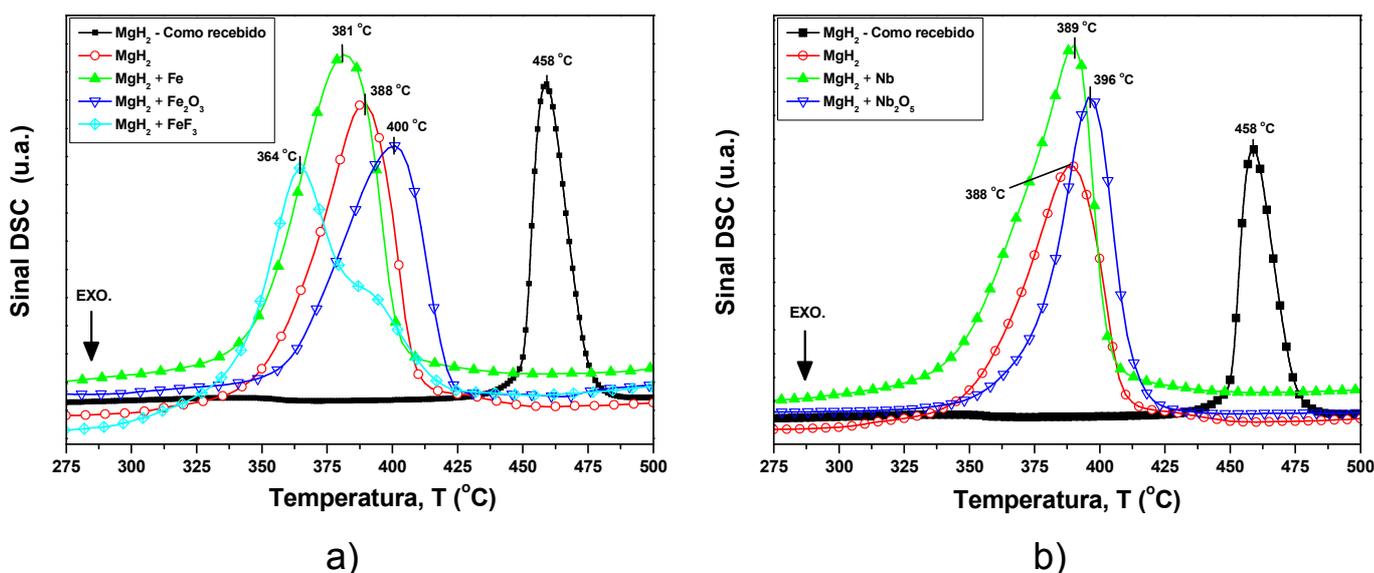


Figura 5.20 Curvas de DSC obtidas para o MgH_2 como recebido e para as amostras de MgH_2 puro e contendo 2% Mol. dos aditivos **a)** a base de Fe (Fe, Fe_2O_3 , FeF_3) e **b)** a base de Nb (Nb, Nb_2O_5) processados por laminação.

Medidas cinéticas de absorção e dessorção foram realizadas em duas temperaturas diferentes: 350 °C e 325 °C. A opção de medir em 325 °C tem como intuito, tentar demonstrar melhor o efeito dos aditivos, pois, quando as condições de medida envolvem um força motriz muito alta (Ex. 350 °C) o efeito do aditivo será dificilmente observado, dificultando o processo de comparação.

As curvas cinéticas de absorção obtidas a 350 °C e 325 °C sob 20 bar de pressão de H₂ para a amostra de MgH₂ puro e contendo os aditivos: Fe, Nb, Fe₂O₃, Nb₂O₅ e FeF₃ são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 5.21 a) e 5.21 b).

Analisando-se a cinética de absorção nos primeiros 5 minutos, podemos notar que a 350 °C as amostras contendo os aditivos Nb, Fe e Nb₂O₅ apresentam cinética ligeiramente mais rápida em relação a amostra sem aditivos, e após este intervalo de tempo, estas amostras atingem o mesmo valor de capacidade máxima de H₂ igual a 7 % em 30 min. Já a 325 °C, a situação é um pouco diferente nos primeiros 5 minutos iniciais, pois, as amostras contendo os aditivos Nb, Fe e Nb₂O₅ apresentam cinética de absorção ligeiramente mais lentas em relação a amostra sem aditivos, e após este período, as amostras contendo estes aditivos voltam a ser mais rápidas em relação a amostra sem aditivos, atingindo o mesmo valor de capacidade máxima de H₂ obtido a 350 °C (7 %), enquanto que a amostra sem aditivos apresenta capacidade de H₂ menor, igual a 6,2 %.

As amostras contendo os aditivos Fe₂O₃ e FeF₃ demonstraram cinética de absorção ligeiramente mais lenta em relação a amostra sem aditivos em ambas as temperaturas de medida, além de possuírem capacidade máxima de H₂ inferior a amostra sem aditivos. A 350 °C, estas amostras apresentaram capacidade máxima de hidrogênio similar de 6%, já a 325 °C a amostra contendo Fe₂O₃ possui a mesma capacidade de H₂ da amostra pura e a amostra contendo FeF₃ possui capacidade de 5,7 %.

As Figuras 5.22 a) e 5.22 b) mostram, respectivamente, as curvas cinéticas de dessorção medidas a 350 °C e 325 °C sob 0,4 bar de pressão de H₂ das amostras de MgH₂ puro e com os aditivos: Fe, Nb, Fe₂O₃, Nb₂O₅ e FeF₃. Em ambas as condições de medida, percebe-se de imediato que todos os aditivos possuem efeito positivo na cinética de dessorção do MgH₂, resultando em cinéticas de dessorção mais rápidas em comparação a amostra sem aditivos. A 350 °C, observa-se que a cinética de dessorção inicia-se rapidamente, em sequência, para as amostras contendo os aditivos: Nb₂O₅, FeF₃, Nb, Fe₂O₃ e Fe em relação a amostra sem aditivos.

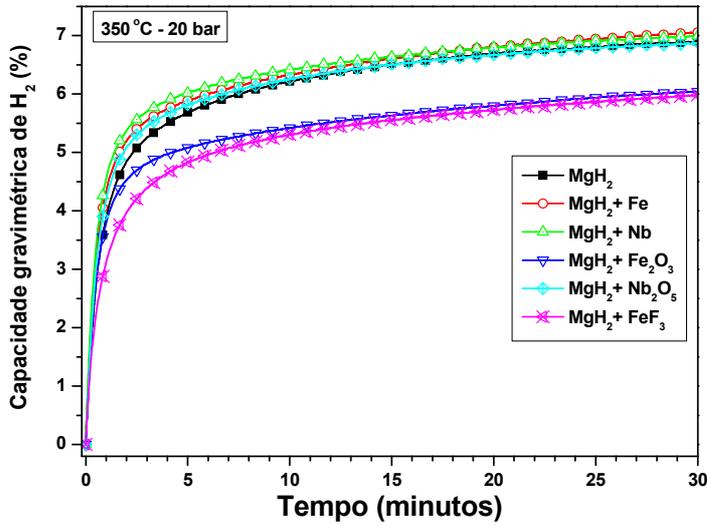
A 325 °C, verifica-se com maior clareza o efeito dos aditivos na cinética de dessorção. Observa-se novamente que as amostras contendo os aditivos Nb_2O_5 , FeF_3 possuem cinética de dessorção mais rápida em relação as demais amostras, seguida pelas amostras contendo Fe_2O_3 , Nb e Fe. Nesta condição, a amostra contendo Fe_2O_3 é mais rápida em relação à amostra contendo Nb.

É interessante notar ainda que, para as duas temperaturas analisadas, a cinética de dessorção das amostras contendo os aditivos Nb_2O_5 e FeF_3 não apresentam tempo de incubação comparado com as amostras contendo Nb, Fe_2O_3 , Fe e a amostra pura.

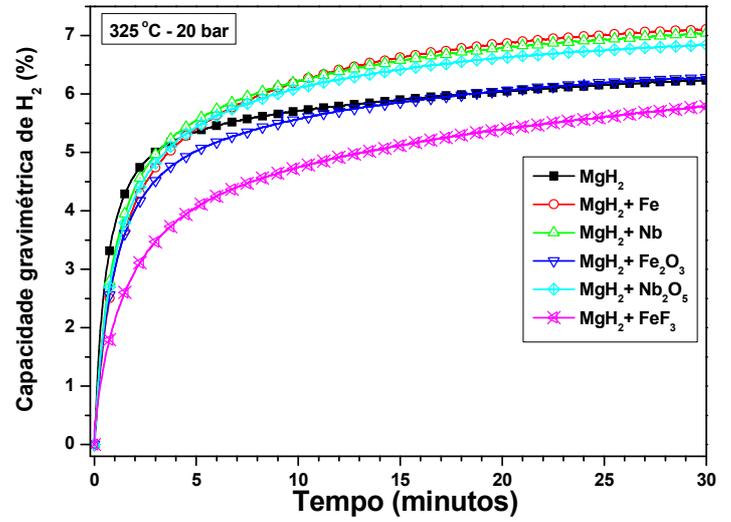
O excelente efeito catalítico dos aditivos Nb_2O_5 e FeF_3 na cinética de dessorção do MgH_2 tem sido bastante demonstrado em experimentos de MAE [17,20]. Neste trabalho, o efeito formidável dos aditivos Nb_2O_5 e FeF_3 na melhoria da cinética de dessorção das amostras produzidas por MR (Seção 5.1) e moagem a baixa temperatura (Seção 5.2) também foi confirmado, e observa-se que este efeito se estende de maneira positiva para as amostras laminadas de MgH_2 . Porém, a cinética de dessorção observada nas amostras moídas é mais rápida em relação às amostras laminadas.

Num estudo feito por Huot *et al.* [48], no qual a laminação do MgH_2 contendo os aditivos de metais de transição foi empregada, observou-se que, dentre os aditivos estudados, a cinética de dessorção (a 350 °C) das amostras contendo os aditivos Nb, Fe possuía cinética mais lenta em relação a amostra sem aditivos, contrariando, o que é observado neste trabalho. Em outro estudo do mesmo autor [49], na qual a laminação do MgH_2 contendo óxidos de metais de transição foi realizada, também verificou-se que dentre os óxidos estudados, os aditivos Nb_2O_5 e Fe_2O_3 exercem efeito positivo na cinética de dessorção do MgH_2 , estando em conformidade com os resultados apresentados neste trabalho.

Vale ressaltar o papel importante demonstrado pelo aditivo FeF_3 na melhoria da cinética de dessorção do MgH_2 laminado, que até então não havia sido testado durante a laminação do MgH_2 , pois o efeito deste aditivo se mostrou equivalente ao aditivo Nb_2O_5 na condição de 325 °C.

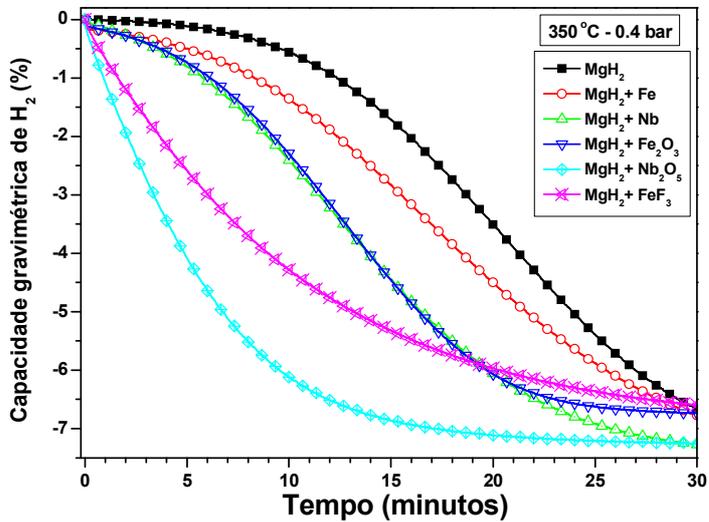


a)

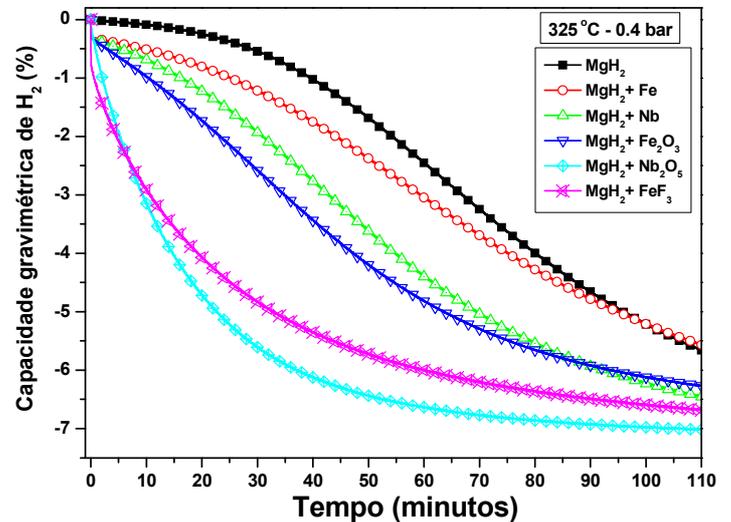


b)

Figura 5.21 Curvas cinéticas de absorção obtidas a 350 °C (a) e 325 °C (b) sob 20 bar de pressão de H_2 para o MgH_2 puro e contendo 2% Mol. dos aditivos Fe, Nb, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 e FeF_3 processados por laminação.



c)



d)

Figura 5.22 Curvas cinéticas de dessorção obtidas a 350 °C (a) e 325 °C (b) sob 0,4 bar de pressão de H_2 para o MgH_2 puro e contendo 2% Mol. dos aditivos Fe, Nb, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 e FeF_3 processados por laminação.

No intuito de contribuir para o entendimento dos mecanismos envolvidos com as melhorias cinéticas observadas com a presença de aditivos em amostras laminadas, a amostra contendo FeF_3 foi selecionada para análise minuciosa por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para avaliação da sua microestrutura e distribuição do aditivo. As Figuras 5.23 (a), 5.23 (b) e 5.23 (c) apresentam, respectivamente, as seguintes imagens (TEM): campo claro com padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAEDP), campo escuro usando o primeiro anel do padrão de difração, campo escuro com detector anular de alto ângulo (HAADF, do inglês: *High-angle Annular Dark Field*).

A imagem 5.23 (a) revela sub-grãos muito refinados em torno de 5 nm, que estão inseridos em grãos maiores (cristalitos) com tamanhos que variam entre 10 e 15 nm, estando em conformidade com a análise de Rietveld obtida para o tamanho de cristalito desta amostra, apresentada na Tabela 5.3. Os anéis que compõem o padrão de SAEDP da imagem de campo claro foram indexados como sendo pertencentes aos elementos Mg e Fe. Além disso, a Figura 5.23 (a) revela ainda que ambos os sub-grãos e os grãos possuem seus contornos ancorados por partículas muito finas com tamanhos em torno de ~ 2,5 nm, que são mais bem reveladas na imagem 5.23 (b). Nesta imagem, é possível observar que estas pequenas partículas foram indexadas como sendo do Fe (partículas mais claras) e as partículas que apresentam brilho menos intenso referem-se às partículas de Mg, que foram obtidas juntamente com as partículas de Fe do primeiro anel da abertura SAEDP.

A imagem HAADF mostrada na Figura 5.23 (c) confirma todas as observações feitas anteriormente, ou seja, os elementos leves (Mg - regiões mais escuras) estão rodeados por elementos mais pesados (Fe – Regiões mais claras) e em alguns casos há uma mistura entre Mg e FeF_3 (regiões menos intensas, cinzas), revelando uma boa dispersão do aditivo sobre a mistura rica em magnésio.

A Figura 5.24 (a) mostra a imagem de campo escuro (STEM) demonstrando a área selecionada para o mapeamento de raios-X. A proposta de se realizar o mapeamento na região selecionada é uma tentativa de

identificar o aditivo FeF_3 e verificar a forma em que o mesmo estaria distribuído na mistura. Para tanto, os elementos escolhidos para mapeamento foram: Mg, Fe e F. A Figura 5.24 (b), 5.24 (c) e 5.24 (d) mostram, respectivamente, os mapas elementais para Mg, Fe e F obtidos da região selecionada. Através destas imagens, pode-se verificar que a região escaneada é integralmente composta por Mg, além da presença marcante de Fe e F. Através da similaridade observada entre os mapas dos elementos Fe e F-, podemos afirmar que estes elementos ainda estão ligados formando o composto FeF_3 , que se encontra inteiramente distribuído sobre as partículas de Mg. Muito embora o fato de que a mistura ($\text{MgH}_2 + \text{FeF}_3$) fora obtida manualmente, podemos verificar que o FeF_3 possui uma distribuição razoável sobre a mistura rica em Mg como resultado simples e exclusivo do processo de laminação empregado.

A respeito da reação de transferência que ocorre com a presença de espécies contendo átomos de flúor já discutida na seção 5.1 deste trabalho de tese, podemos verificar através da análise dos mapas elementais dos elementos Fe e F, que não há indícios da sua ocorrência após o processo de laminação, uma vez que, os mapas elementais destes elementos apresentam-se bem semelhantes.

Com base em dados da literatura e através da análise sucinta dos resultados apresentados nesta seção, podemos inferir quais seriam os possíveis mecanismos responsáveis pelas melhorias cinéticas observadas quando há a presença de aditivos. Embora o fato de todas as amostras apresentarem uma estrutura nanocristalina, que foi confirmada pela análise de Rietveld do tamanho de cristalito, a presença de “nanogrãos” parece não exercer papel tão relevante entre as amostras. Enquanto que, a presença de fases metaestáveis ($\gamma\text{-MgH}_2$ e NbH), a presença de sítios ativos de nucleação (novas interfaces) devido a presença de espécies catalisadoras, e a presença de textura cristalográfica, parecem exercer papel mais importante e certamente podem causar um maior efeito na melhoria das propriedades cinéticas entre as amostras laminadas. Não obstante, a ótima dispersão do aditivo sobre a

mistura rica em Mg, confirmada pelas análises de TEM, também demonstra ser um ponto muito positivo para as melhorias cinéticas observadas.

Além de todos estes fatores, outro ponto interessante que diferencia e justifica grande parte dos resultados expostos neste trabalho de tese com os resultados já observados na literatura [48,49], está na utilização de um laminador horizontal mais potente, uma vez que, a energia transferida na amostra pelo laminador durante os passes de laminação é sim um parâmetro importante e deve ser levado em consideração na análise, pois, diferentes laminadores produzem diferentes resultados.

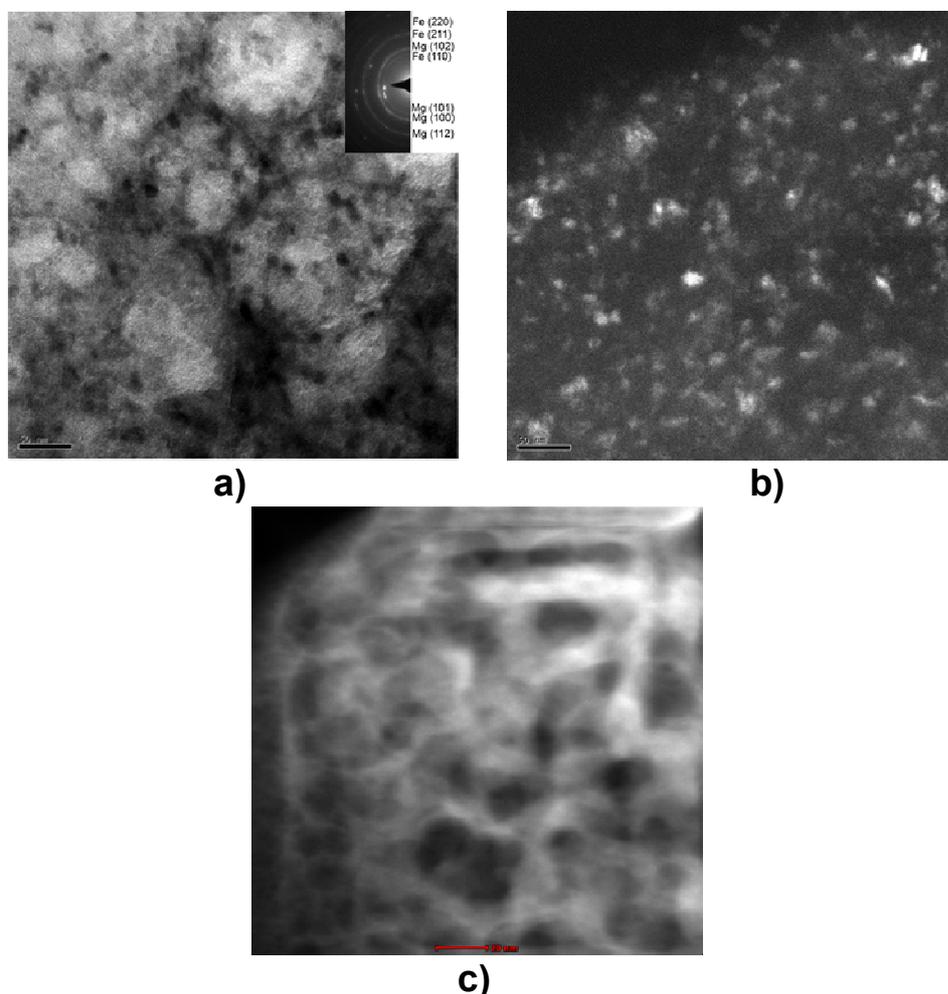


Figura 5.23 Imagens TEM obtidas da amostra $\text{MgH}_2 + \text{FeF}_3$ laminada. **a)** campo claro com o padrão de difração de área selecionada SAEDP, **b)** campo escuro usando o primeiro anel de difração do SAEDP, **c)** imagem HAADF.

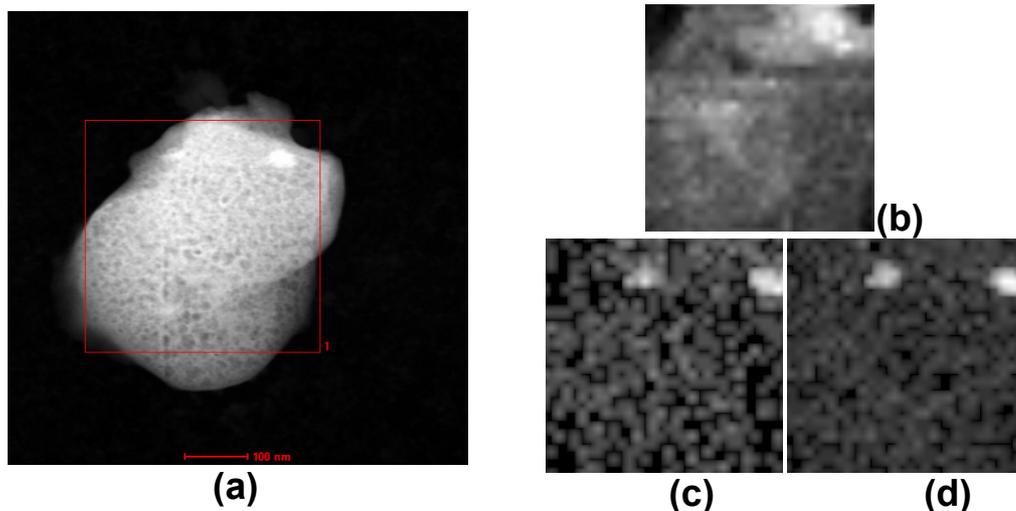


Figura 5.24 Imagens STEM obtidas da amostra $\text{MgH}_2 + \text{FeF}_3$ laminada. **a)** campo escuro mostrando a área selecionada para mapeamento de raios-X. Mapas elementais: **b)** Magnésio (Mg), **c)** Ferro (Fe), **d)** Flúor (F^-).

5.4 Produção de nanocompósitos a base de MgH_2 por laminação envolvendo etapa curta de moagem (BM+CR)

Nesta subseção, são apresentados os principais resultados de uma nova rota de processamento que envolve uma etapa curta de moagem (feita sob ar) antes do processamento por laminação. O intuito aqui foi o de avaliar novas rotas de processamento para o MgH_2 contendo aditivos e comparar com os resultados já obtidos somente com a laminação. Devido aos bons resultados apresentados, o aditivo FeF_3 será o único a ser testado. Certamente, com a etapa prévia de moagem espera-se encontrar diferenças na distribuição do FeF_3 na mistura que possam refletir positivamente nas melhorias das propriedades de armazenagem de hidrogênio.

As Figuras 5.25 e 5.26 mostram, respectivamente, as imagens de MEV obtidas para a amostra de $\text{MgH}_2 + \text{FeF}_3$ laminada (CR) e moída+laminada (BM+CR) em diversos aumentos. Esta comparação tem por objetivo revelar as diferenças morfológicas entre as amostras de mesma composição processadas de maneira diferentes. Nestas imagens, constata-se de imediato que os pós da

mistura MgH_2 +Aditivo são transformados em placas bem pequenas, mas muito bem consolidadas, mostrando que a laminação é uma ótima técnica para aglomeração e consolidação de pós. Esta característica, já havia sido demonstrada na literatura nos seguintes trabalhos [26, 27]. Entretanto, uma análise mais detalhada entre as micrografias, observa-se que diferentes produtos morfológicos são revelados.

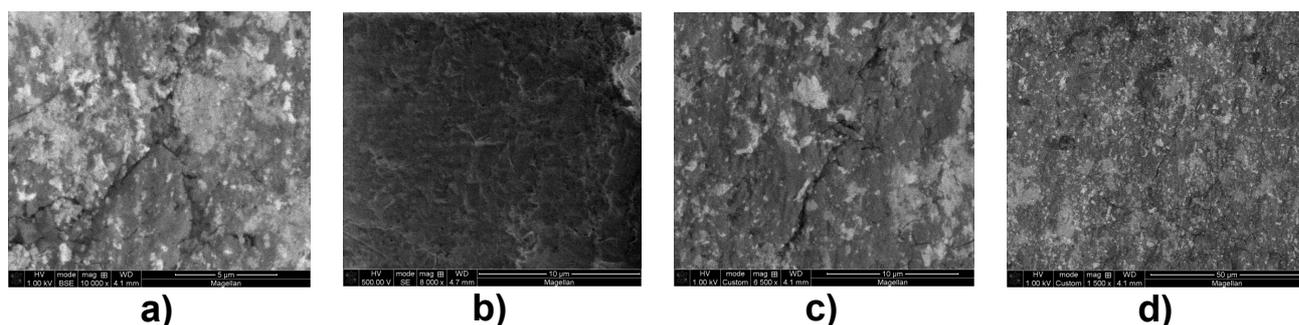


Figura 5.25 Micrografias de MEV no modo BSE obtidas da mistura laminada (CR) de $\text{Mg}+\text{FeF}_3$ em diferentes aumentos: a) 10.000 X, b) 8.000 X, c) 6.500 X e d) 1.500 X.

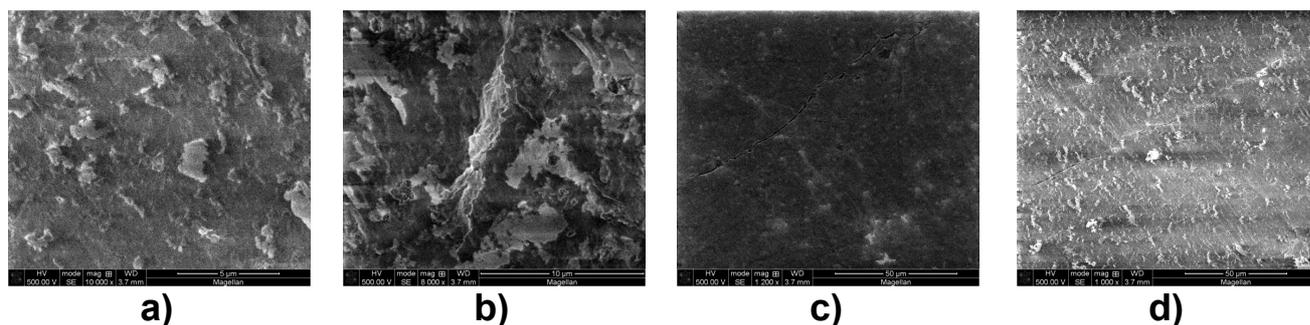


Figura 5.26 Micrografias de MEV obtidas da mistura moída+laminada (BM+CR) de $\text{Mg}+\text{FeF}_3$ no modo SE em diferentes aumentos: a) 10.000 X, b) 8.000 X, c) 1.200 X e d) 1.000 X.

Na mistura CR, especialmente na Figura 5.25 (a), 5.25 (c) e 5.25 (d) que mostram as imagens obtidas usando-se sinal BSE, observa-se a presença de uma morfologia bifásica que é caracterizada por pequenos aglomerados de brilho intenso com tamanhos que variam de 2,5 - 5 μm , que estão recobrendo de maneira homogênea a superfície das partículas maiores de Mg (regiões mais escuras). Estes pequenos aglomerados de brilho mais intenso representam possivelmente ao FeF_3 . Apesar do fato desta mistura ter sido concebida manualmente, percebe-se que o FeF_3 encontra-se razoavelmente

distribuído sobre a superfície das partículas de MgH_2 , além das análises de TEM apresentadas na seção 5.3 terem demonstrado que este aditivo também se encontrava finamente disperso na mistura como resultado da laminação. A presença de porosidade (Fig. 5.25 (b)) e de uma grande concentração de microfissuras (5.25 (a), (c) e (d)) também são observadas na mistura somente laminada.

Na mistura BM+CR, várias imagens utilizando o sinal BSE foram realizadas no intuito de verificar possíveis diferenças em composição, ou seja a identificação de uma morfologia bifásica, e como nenhuma diferença notável foi observada, as imagens apresentadas para esta mistura foram obtidas somente usando o sinal SE. Nas Figuras 5.26 (a) e 5.26 (b), observa-se uma morfologia superficial monofásica bem rugosa, totalmente diferente em relação a outra mistura CR, revelando ainda uma menor concentração de regiões com microfissuras e a ausência de porosidade.

Estes resultados indicam que a etapa prévia de moagem garante uma melhor consolidação da mistura criando uma mistura monofásica mais íntima do MgH_2 + Aditivo após a laminação, que pode ser confirmada pelos seguintes fatores: a) menor concentração de microfissuras e ausência de porosidade; b) a não detecção do aditivo sobre a superfície das partículas de Mg (observado na mistura CR), que provavelmente deva estar disperso no interior da mistura MgH_2 +aditivo.

A Figura 5.27 mostra uma comparação entre os difratogramas de DRX das amostras do MgH_2 puro e da mistura $\text{MgH}_2+\text{FeF}_3$ processadas por laminação (CR) e moagem + laminação (BM+CR). Algumas das características apresentadas nestes difratogramas de DRX já foram bastante discutidas na seção 5.3, e por esta ocasião, será dada maior ênfase aos difratogramas de DRX nos quais as amostras foram submetidas a etapa prévia de moagem. Percebe-se que nos difratogramas de DRX das amostras BM+CR, os picos de difração referentes a fase $\beta\text{-MgH}_2$ possuem maior intensidade relativa e apresentam um pequeno deslocamento em 2θ (melhor visualizado pelo pico centralizado em ~ 36 graus) em relação as suas respectivas amostras CR, além de apresentarem uma pequena contaminação com o óxido MgO. A

contaminação com o óxido provavelmente ocorreu durante a moagem prévia do pó que foi feita sob ar, pois uma parcela de Mg remanescente no material de partida, reage com o ar formando o MgO.

O método de Rietveld foi empregado para a determinação da proporção relativa das fases presentes e para o cálculo do tamanho de cristalito para as amostras submetidas a rota BM+CR, e na Tabela 5.4 estes valores são comparados com os valores obtidos com as suas respectivas amostras CR apresentados na Tabela 5.3.

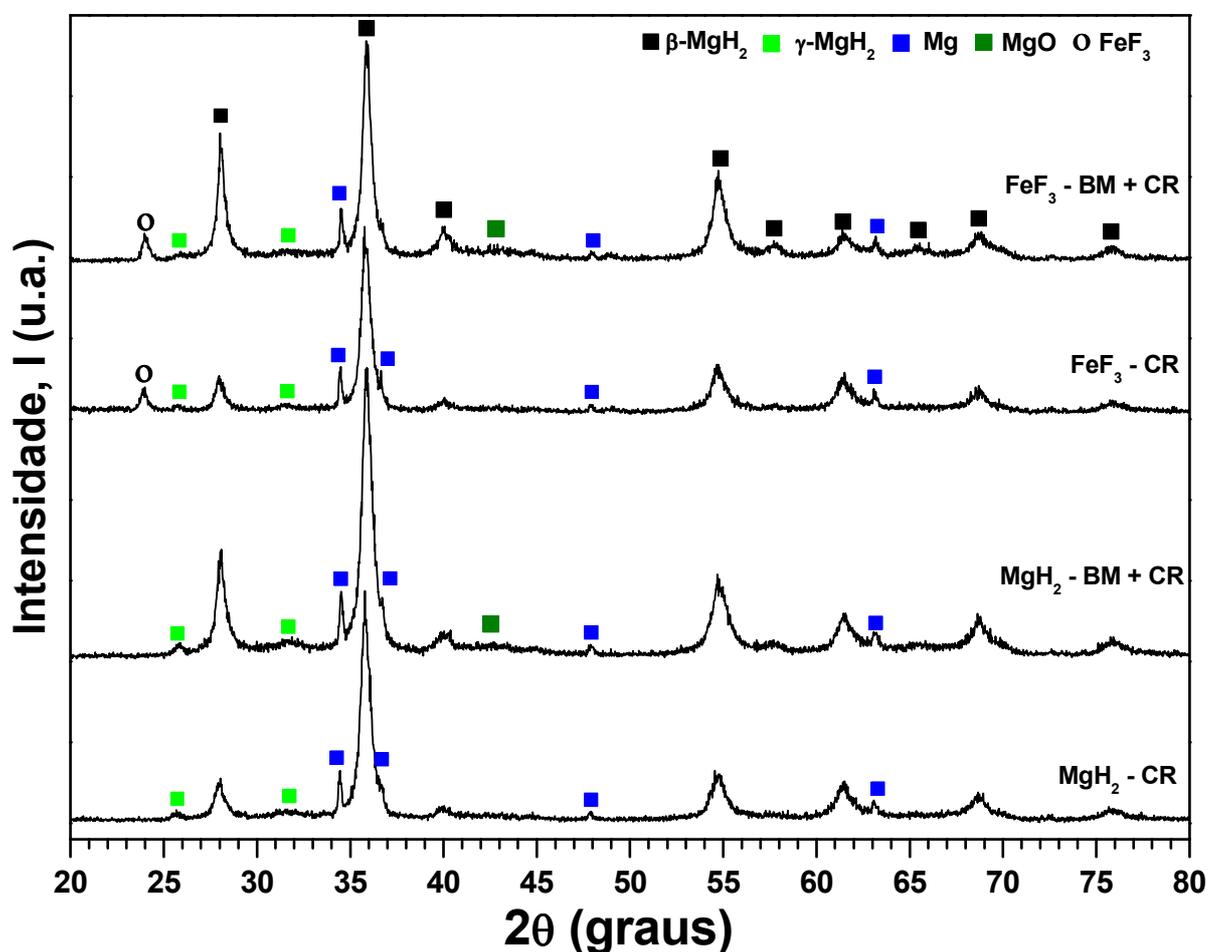


Figura 5.27 Difratomogramas de DRX das amostras de MgH_2 puro e $\text{MgH}_2 + 2\%$ Mol. FeF_3 processados por laminação (CR) e moagem+laminação (BM+CR).

Através da análise da Tabela 5.4, podemos verificar que as amostras BM+CR apresentam uma menor proporção relativa da fase β em relação a sua

respectiva amostra CR. No caso do MgH_2 puro temos 70% para na amostra BM+CR contra 85% para a amostra CR, já no caso das misturas, temos 75% para a BM+CR contra 78% para a mistura CR. Este resultado também é observado para a fase do Mg, que na amostra pura possui 4 % para a amostra BM+CR contra 7% para a amostra CR, e para as misturas temos 3% na mistura BM+CR contra 7% da mistura CR. Esta última observação ajuda a compreender que uma parcela do Mg existente no material de partida que deveria permanecer na amostra (em comparação com a respectiva amostra somente CR) após a moagem, acabou reagindo com o oxigênio formando o MgO. A proporção relativa da fase MgO encontrada nas amostras BM+CR corresponde a 17 % e 16 % para o MgH_2 puro e para a mistura, respectivamente.

No caso das misturas, constata-se ainda que há uma maior proporção da fase do aditivo FeF_3 na amostra CR (7%) em relação a amostra BM+CR (3 %), e este mesmo comportamento também é observado para fase γ (8 % vs. 3 %). Entretanto, no caso do MgH_2 puro verifica-se que a amostra CR apresenta uma menor proporção relativa da fase γ em relação a amostra BM+CR (7 % VS 9%).

A análise dos tamanhos de cristalitos entre as amostras BM+CR e CR revelou que a etapa curta de moagem, nas condições empregadas aqui, não contribui consideravelmente para uma redução extra do tamanho de cristalito do material, e no caso do MgH_2 puro, a amostra BM+CR apresenta tamanho de cristalito ligeiramente menor em relação a amostra CR (7 nm para a BM + CR vs 8 nm para CR).

Uma situação contrária é observada nas misturas contendo FeF_3 . Observa-se na amostra BM+CR, que os tamanhos de cristalitos obtidos para a fase β (13 nm) e para a fase do aditivo FeF_3 (22 nm) são superiores ao valores obtidos para amostra CR (10 nm para a fase β e de 16 nm para a fase FeF_3). As análises de MEV das misturas mostradas anteriormente ajudam a compreender este resultado. Estas análises mostraram que no caso da mistura BM+CR, há a presença de uma morfologia monofásica caracterizada pela mistura íntima entre MgH_2 + Aditivo, diferentemente da situação observada na

mistura CR, que apresentou uma morfologia bifásica caracterizada pela dispersão do aditivo sobre a superfície das partículas de MgH_2 . Este resultado sugere de maneira indireta, que a redução do tamanho de partícula, e consequentemente do tamanho de cristalito das fases que compõem uma mistura com morfologia bifásica, na qual uma das fases encontra-se superficialmente exposta, será mais eficiente. Isto porque, ambos os elementos que compõem fases distintas na mistura sofrerão o mesmo efeito sob os passes de laminação, enquanto que, para a mesma mistura cuja morfologia é do tipo monofásica os elementos que compõem a mistura irão interagir entre si o que pode dificultar a redução de tamanho de cristalito entre as fases que compõem o material.

Tabela 5.4 Comparação entre os valores obtidos pelo método de Rietveld para as amostras submetidas à etapa de moagem com as amostras somente laminadas.

Amostras	Proporção relativa das fases (% peso)					Tamanho de cristalito (nm)		
	β - MgH_2	γ - MgH_2	Mg	Additive	MgO	β - MgH_2	Aditivo	
MgH_2	86	7	7	-	-	8	-	
$MgH_2 + FeF_3$	78	8	7	7	-	10	16	
* MgH_2	70	9	4	-	17	7	-	R_{wp} : 5,4 %; R_p : 3,2%
* $MgH_2 + FeF_3$	75	3	3	3	16	13	22	R_{wp} : 6,4 %; R_p : 4,2%

*Amostras BM+CR

A Figura 5.28 mostra uma comparação entre as curvas de DSC obtidas para as amostras de MgH_2 puro e contendo o aditivo FeF_3 processadas por CR e BM+CR. Nestas curvas observa-se que para o MgH_2 puro, a amostra BM+CR possui temperatura de dessorção similar a amostra CR, revelando que o efeito da moagem inicial nesta amostra não contribuiu para promover a redução da temperatura de dessorção de H_2 . Por outro lado, verifica-se nas misturas que o efeito da moagem inicial contribuiu positivamente na redução da temperatura

de dessorção de H_2 em relação à amostra CR. Podemos atribuir este efeito a ação catalítica do aditivo que está diretamente relacionada com a mistura mais íntima entre Aditivo + MgH_2 obtida com a moagem prévia da mistura, já confirmada pelas análises de MEV. Analisando somente o efeito do aditivo FeF_3 entre as amostras CR e BM+CR, verificamos que a queda da temperatura de dessorção é mais pronunciada na amostra BM+CR ($\Delta T = 55\text{ }^\circ\text{C}$) do que na amostra CR ($\Delta T = 24\text{ }^\circ\text{C}$) em relação a sua respectiva amostra pura .

Outro fator interessante que deve ser destacado aqui é o fato das curvas de DSC para as misturas apresentarem dois picos endotérmicos de DSC. Como já vimos nas seções anteriores, isto pode estar relacionado com a coexistência das fases β e γ e a dessorção em ambas, entretanto, não podemos afirmar que a existência dos dois picos esteja relacionada com a fase γ , uma vez que, na mistura BM+CR temos uma menor proporção relativa da fase γ em relação à amostra CR, e o pico de DSC observado nesta amostra é mais discreto em relação à amostra CR. Certamente, a presença de uma distribuição bimodal do tamanho de partícula entre as amostras pode ser o principal fator que levaria a presença de dois picos endotérmicos.

Os valores de capacidade de H_2 obtidos via análise termogravimétrica do grupo de amostras da Fig. 5.28, são mostradas na Figura 5.29. Nesta figura observa-se que nas amostras CR, a laminação do MgH_2 puro reduz a capacidade de H_2 de 7,4 % para 6,3 %, que se acentua ainda mais com a adição do FeF_3 para 6,17 %. Já nas amostras BM+CR, percebe-se que o efeito da moagem inicial contribui para uma redução mais acentuada da capacidade de H_2 , sendo de 6,07 % para o MgH_2 puro e de 5,56 % para a amostra contendo o aditivo FeF_3 .

Esta redução mais acentuada de capacidade de H_2 observada nas amostras moídas previamente, pode estar relacionada com a contaminação das amostras com o MgO (Tabela 5.4), já que a massa total do material não corresponde apenas a mistura MgH_2 +Aditivo.

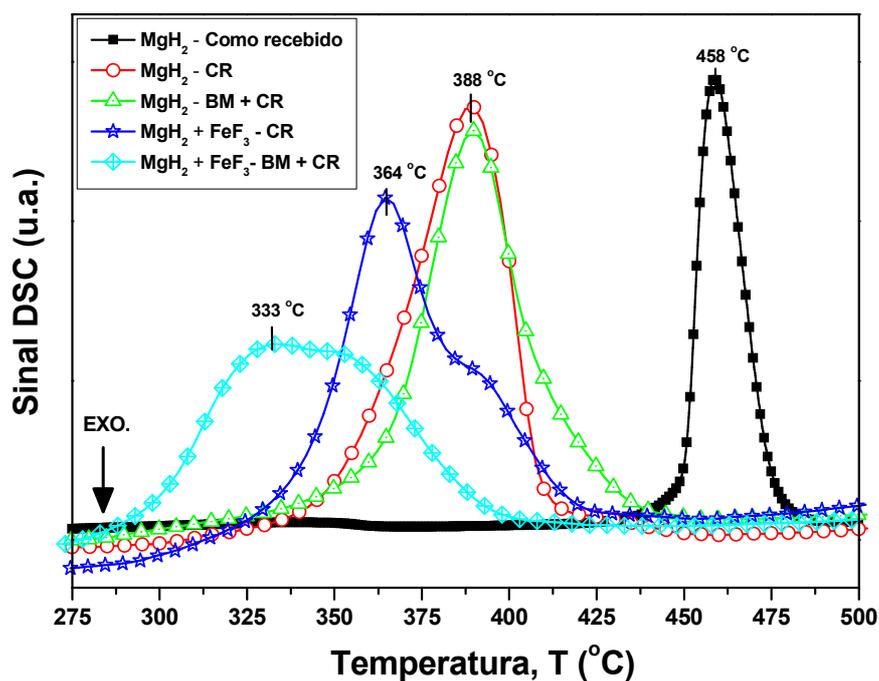


Figura 5.28 Curvas de DSC obtidas para o MgH_2 como recebido e para as amostras de MgH_2 puro e contendo 2% Mol. do aditivo FeF_3 , processadas por laminação (CR) e moagem + laminação (BM+CR).

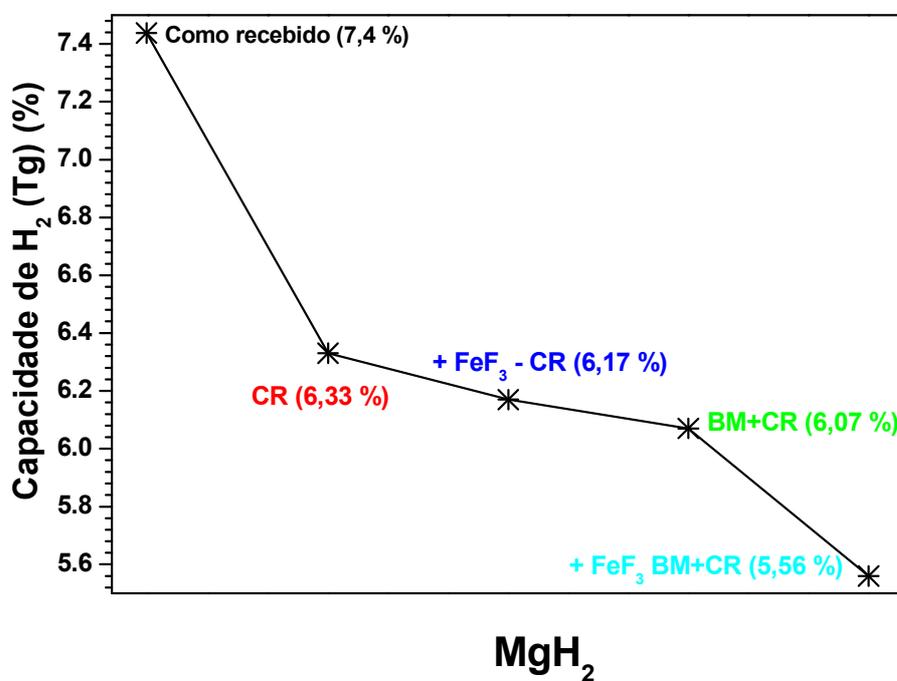


Figura 5.29 Capacidade de H_2 obtidas pela análise termogravimétrica das amostras mostradas na Figura 5.28

As curvas cinéticas de absorção obtidas a 350 °C e 325 °C sob 20 bar de pressão de H₂ para as amostras de MgH₂ puro e contendo o aditivo FeF₃ processadas por laminação (CR) e moagem + laminação (BM+CR) são apresentadas, respectivamente, na Figura 5.30 (a) e 5.30 (b). Verifica-se que as amostras BM+CR não possuem diferenças marcantes na cinética de absorção em relação às amostras CR. A 350 °C, observa-se que as capacidades de H₂ para a amostra BM+CR do MgH₂ puro (6,4%) é inferior a amostra CR (6,9 %), enquanto que, nas misturas CR e BM+CR o mesmo valor de capacidade (~6,0 %) é observado. Já a 325 °C, as amostras de MgH₂ puro BM+CR e CR possuem o mesmo valor de capacidade, enquanto que, para as misturas, a amostra BM+CR apresenta capacidade (5,6 %) levemente inferior a sua respectiva amostra somente laminada (6,0 %).

As Figuras 5.31 (a) e 5.31 (b) mostram as curvas cinéticas de dessorção obtidas a 350 °C e 325 °C sob 0,4 bar de pressão de H₂ para as amostras do MgH₂ puro e MgH₂+FeF₃ processados por CR e BM+CR. Percebe-se de imediato, que as amostras BM+CR apresentam cinética de dessorção muito mais rápida em relação as suas respectivas amostras CR em ambas as condições de medida. Observa-se ainda que a amostra de MgH₂ puro moída previamente possui um tempo de incubação menor em relação a amostra laminada, enquanto que, nas misturas não é observado um tempo de incubação.

Em ambas as condições de medida para a dessorção, fica evidente o papel benéfico do aditivo FeF₃ na melhoria da cinética de dessorção das amostras laminadas de MgH₂, que se potencializa ainda mais com a moagem prévia da mistura antes do processo de laminação.

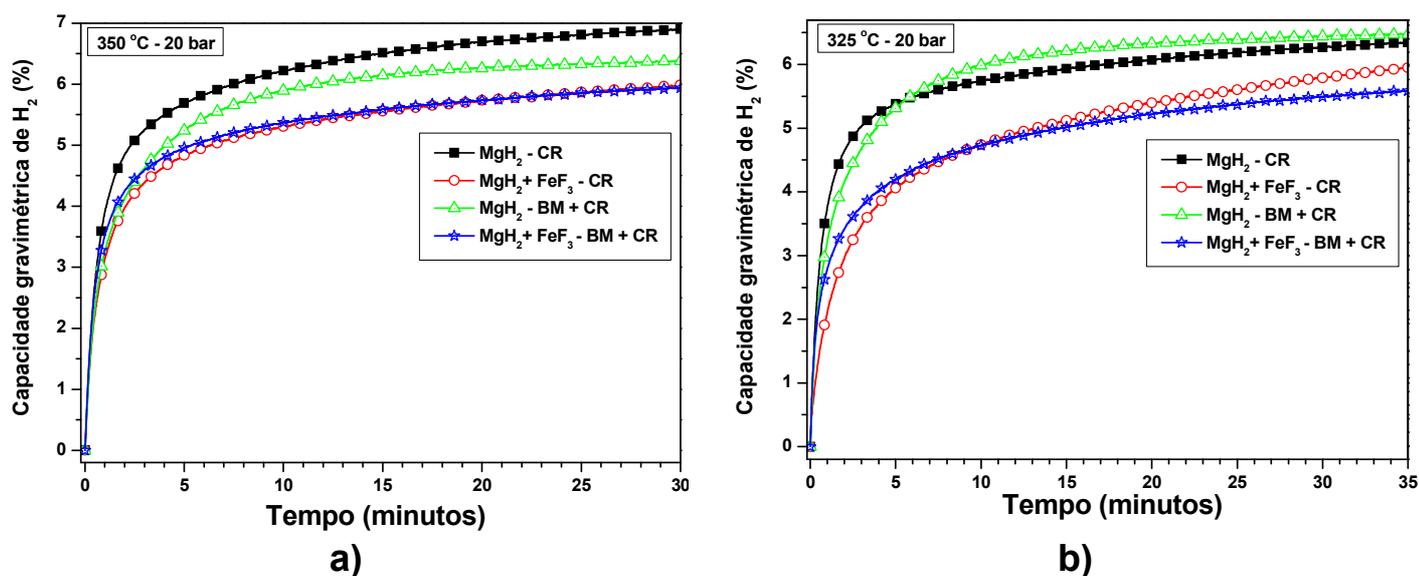


Figura 5.30 Curvas cinéticas de absorção obtidas a 350 °C (a) e 325 °C (b) sob 20 bar de H₂ para as amostras de MgH₂ puro e MgH₂ +2% Mol. FeF₃ processados por laminação (CR) e moagem+laminação (BM+CR).

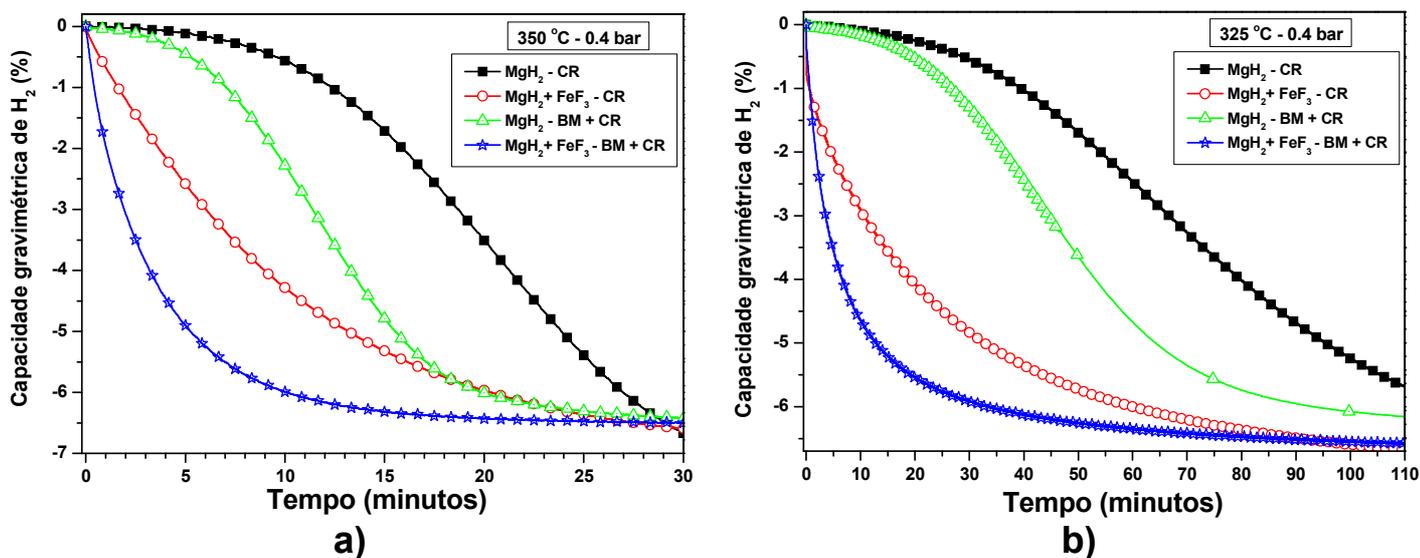


Figura 5.31 Curvas cinéticas de dessorção obtidas a 350 °C (a) e 325 °C (b) sob 0,4 bar de H₂ para as amostras de MgH₂ puro e MgH₂ + 2% Mol. FeF₃ processados por laminação (CR) e moagem+laminação (BM+CR).

Até o presente momento, podemos justificar este excelente resultado cinético com o fato de a mistura moída previamente apresentar uma morfologia monofásica, sugerindo que neste caso, uma mistura mais íntima com o aditivo foi obtida, resultando em uma cinética de dessorção superior em relação à

mistura somente laminada. Entretanto, a presença de uma morfologia bifásica com a dispersão do aditivo sobre a superfície das partículas de MgH_2 , como fora detectado na mistura somente laminada, também exerce um papel importante, pois contribuiu de fato na melhoria cinética desta mistura em relação a amostra pura.

É interessante notar ainda, que o tamanho de cristalito observado para as amostras moídas previamente, são ligeiramente superiores aos das suas respectivas amostras laminadas, revelando que, neste caso, este fator não traz influência significativa na cinética de dessorção das amostras.

A mistura moída previamente foi selecionada para análise minuciosa por MET para investigação das suas particularidades microestruturais e avaliação da distribuição do aditivo, no intuito de justificar quais os indícios que levam ao excelente comportamento cinético observado. Além disto, as diferenças microestruturais encontradas serão comparadas com as análises de MET já obtidas e discutidas para a mistura somente laminada (Figs. 5.23 – 5.24).

A Figura 5.32 (a) e 5.32 (b) mostram, respectivamente, as imagens (STEM) de campo claro (BF) e campo escuro (DF) obtidas da mistura BM+CR. Nestas imagens, podemos ver claramente a presença de um pequeno aglomerado de duas fases (Imagem BF: fases correspondentes à região escura e cinza; Imagem DF: fases correspondentes a região cinza-escura e branca) com tamanhos de grão em torno de $\sim 5,3$ nm para a fase cinza (BF) e de $\sim 2,6$ nm para a fase escura (BF).

A Figura 5.33 apresenta o espectro de EDS obtido do “aglomerado” mostrado nas imagens da Figura 5.32. Neste espectro de EDS pode-se identificar a presença dos elementos: Mg, Fe, F, e O, além de Cu e C que são provenientes do material da grade.

A Figura 5.34 mostra uma imagem no modo STEM, campo claro em (a) e campo escuro (amplificado) em (b) com a região selecionada para o mapeamento de raios-X dos elementos Mg, Fe e F. P. O mapeamento foi realizado na região do aglomerado mostrado na Figura 5.32. O mapeamento revelou que o aglomerado é constituído por Mg (Fig.5.34 (c)), Fe (Fig.5.34 (d))

e F (Fig.5.34 (e)), e que os elementos Fe e F recobrem quase que de maneira homogênea a fase de Mg. Novamente, os mapas elementais dos Fe e F se mostram bem semelhantes, sugerindo que o composto FeF_3 permanece ligado na estrutura, como observado na seção anterior para a análise de MET da mistura CR.

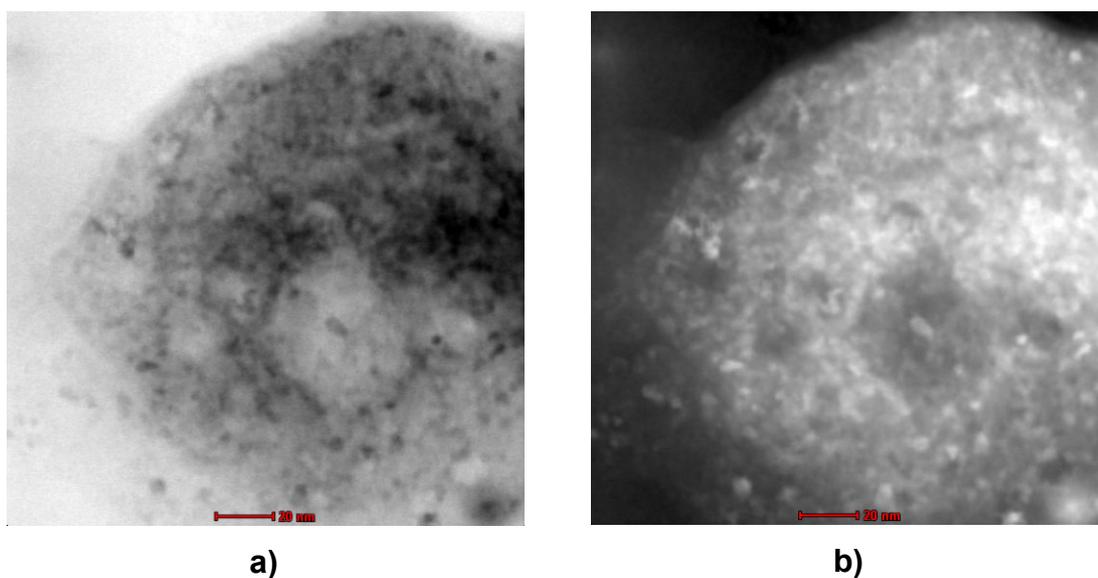


Figura 5.32 Imagens no modo STEM, em (a) campo claro e em (b) campo escuro obtidas da mistura $\text{MgH}_2 + \text{FeF}_3$ BM+CR.

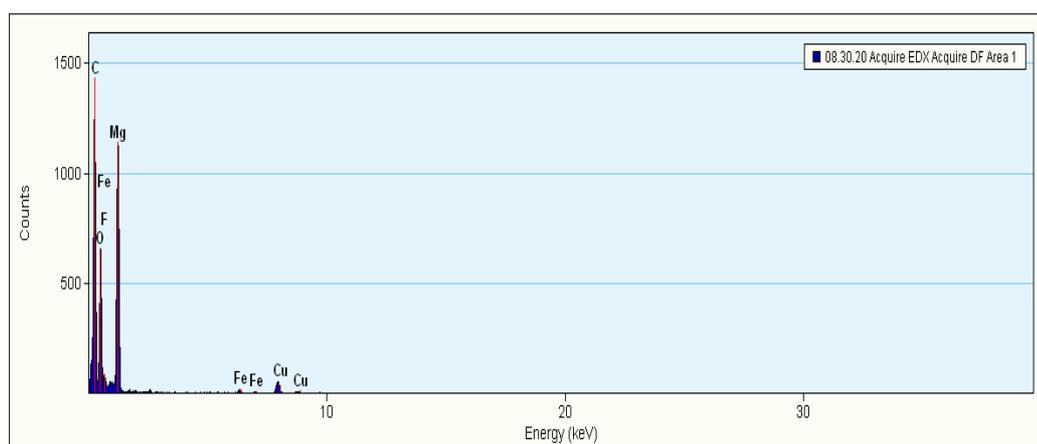


Figura 5.33 Espectro de EDS obtido da imagem 4.32.

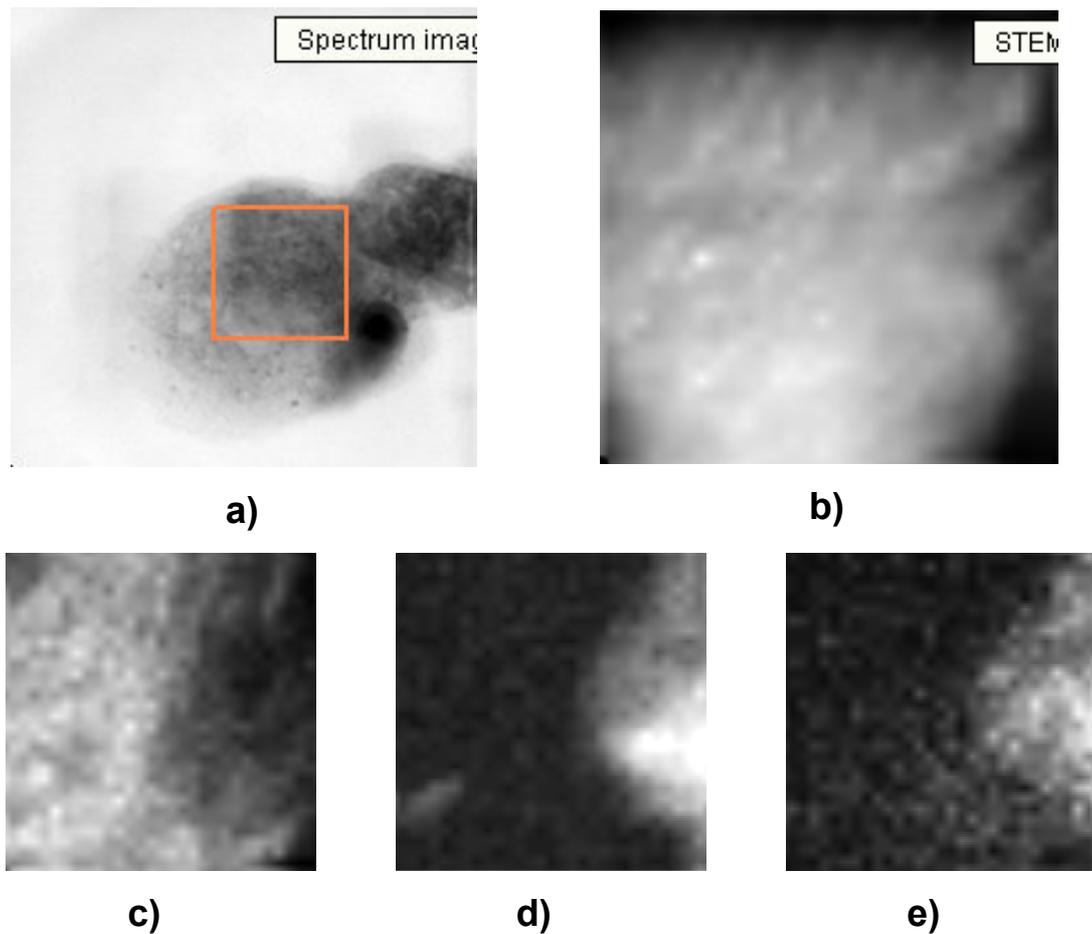


Figura 5.34 Imagens STEM obtidas da mistura BM+CR: **a)** campo claro mostrando a região do “aglomerado” selecionada para mapeamento, **b)** campo escuro mostrando a região selecionada de modo amplificado. Mapas elementais do: **c)** Magnésio, **d)** Ferro e **e)** Flúor.

As Figuras 5.35 (a) e 5.35 (b) apresentam as seguintes imagens (TEM): campo claro com SAEDP, campo escuro usando o primeiro anel do SAEDP. Estas imagens revelam as seguintes características: i) que as nanopartículas de FeF_3 recobrem as partículas de Mg; 2) confirmam a escala nanométrica das partículas do aditivo FeF_3 e do MgH_2 demonstrada pelo perfil do SAEDP apresentado na Figura 5.35 (a), mostrando estar em conformidade com as análises de Rietveld para o tamanho de cristalito destas duas fases (Tabela 5.4).

É interessante notar pelas análises de TEM da mistura BM+CR, que a presença de um grande aglomerado bifásico ($\text{Mg}+\text{FeF}_3$) pode ser a

responsável pelo excelente comportamento cinético em comparação com a mistura CR. Porém, ambas as misturas mostraram um ótima dispersão do aditivo na mistura rica em Mg, indicando que somente a laminação é capaz de promover um razoável grau de mistura, porém, a combinação de uma moagem prévia da mistura, cria condições para que o aditivo se difunda internamente entre as partículas do Mg se distribuindo no entorno da fase de Mg.

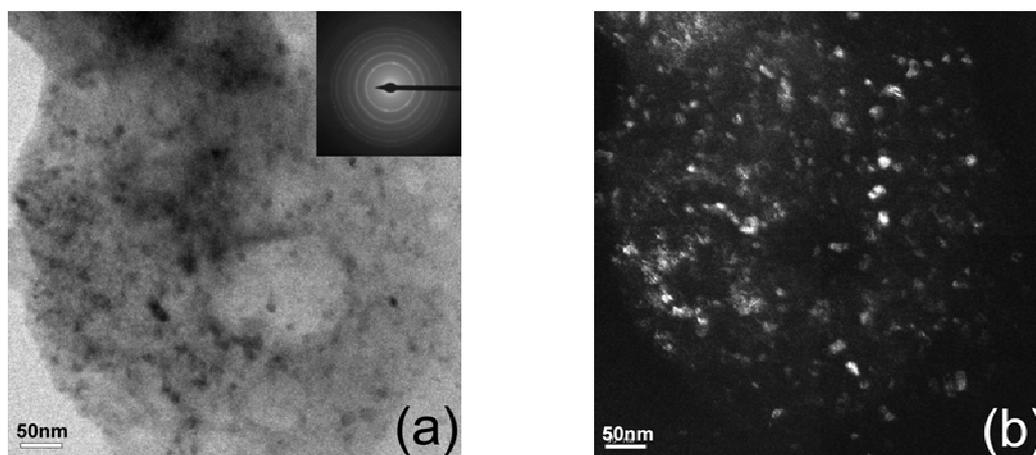


Figura 5.35 Imagens TEM obtidas da mistura BM+CR. **a)** campo claro com área selecionada SAEDP do padrão de difração, **b)** campo escuro

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho de tese teve como propósito o estudo de nanocompósitos à base de magnésio visando às aplicações para a armazenagem de hidrogênio. Dois grupos de aditivos (a base de Fe e a base de Nb) extensivamente usados na literatura desde a década de 90 como bons catalisadores as reações com o H_2 foram testados, bem como, o emprego de diferentes rotas de processamento baseadas na moagem de alta energia e deformação plástica severa.

A partir de uma análise geral dos resultados obtidos com as diferentes rotas de processamento ao longo deste trabalho de tese, alguns dos principais resultados são apresentados a seguir:

Moagem Reativa (MR)

1. A influência da presença de diferentes aditivos na cinética de formação do MgH_2 durante a síntese por MR sob alta pressão (50 bar de H_2) foi estudada. Verificou-se que a presença dos aditivos FeF_3 , NbF_5 e Nb_2O_5 aceleram a cinética de formação do MgH_2 , atingindo a síntese completa de formação após ~ 3 h de moagem, enquanto que a amostra pura atinge a síntese completa após 6 h. Ademais, estes aditivos apresentaram tempos de incubação bem inferiores ao da amostra pura. A cinética de formação do MgH_2 para a amostra contendo Nb é mais lenta em relação a amostra pura, fato que foi correlacionado com a formação das fases metaestáveis do tipo NbH_x (confirmada pelas análises de DRX).
2. As análises de DRX indicaram que todas as fases presentes são nanocristalinas, e isto foi confirmado pelas análises dos tamanhos de cristalitos obtidos pelo método de Rietveld (Tabela 4.1). Os tamanhos de cristalitos obtidos para a fase β - MgH_2 nos nanocompósitos processados por MR variam de 4 – 7 nm. Uma análise da proporção relativa das fases encontradas, mostrou que a presença dos aditivos

Nb e NbF₅ resultam numa maior proporção relativa de fase β-MgH₂. O difratograma de DRX da amostra contendo Nb revelou a presença das fases metaestáveis β-NbH (8 %) e γ-NbH₂ (5 %), ambas com o tamanho de cristalito na ordem de 12 nm.

3. Todos os nanocompósitos processados por MR apresentam redução significativa da temperatura de dessorção, apresentando intervalos bem próximos entre si. As menores temperaturas de dessorção foram observadas para as amostras contendo Nb e NbF₅ (~272 °C). Todos os nanocompósitos apresentaram cinética de absorção/dessorção de H₂ muito rápida a 325 °C atingindo as capacidades máximas de H₂ após ~ 120 segundos. Porém, os aditivos a base de Nb são mais eficientes em acelerar a cinética de absorção e dessorção do MgH₂ em relação aos aditivos a base de Fe. Quanto à cinética de dessorção, os melhores resultados foram obtidos com o uso dos aditivos: Nb₂O₅, NbF₅ e FeF₃.
4. As análises de MEV seguidas por EDS nas amostras contendo os aditivos Nb₂O₅ e FeF₃ revelaram uma ótima dispersão do aditivo sobre a mistura, o que de fato favorece as cinéticas rápidas de absorção e dessorção observadas.
5. Os mecanismos responsáveis pelas melhorias cinéticas entre os nanocompósitos foram discutidos com base na literatura e nos resultados obtidos. Conclui-se que a presença de fases metaestáveis, aliada a criação de novas interfaces (sítios ativos de nucleação), devido à presença do aditivo e os aspectos morfológicos observados, representam em sua maioria os principais mecanismos atuantes responsáveis pelas melhorias cinéticas observadas.

Moagem criogênica (MC)

6. As análises de DRX mostraram a presença da fase metaestável γ-MgH₂, que até o momento não havia sido reportada na literatura em experimentos de MC. Todos os nanocompósitos apresentaram redução significativa na temperatura de dessorção em relação à amostra sem

aditivos, numa grande faixa de intervalo de temperaturas. As menores temperaturas de dessorção foram obtidas com os aditivos NbF_5 e FeF_3 (~ 280 °C). Todos os nanocompósitos apresentaram cinética de absorção e dessorção de H_2 muito rápida a 325 °C em relação à amostra sem aditivos. Quanto à cinética de dessorção, os melhores resultados obtidos foram para as amostras contendo os aditivos FeF_3 , NbF_5 e Nb_2O_5 . O primeiro possui cinética de dessorção similar ao da amostra processada por MR, e os dois últimos apresentam cinética de dessorção muito próximos aos das amostras processadas por MR.

7. As análises de DRX-AR seguida pelo método de Rietveld revelaram um efeito positivo da adição dos fluoretos ao MgH_2 durante a MC, resultando em tamanhos de cristalitos para a fase $\beta\text{-MgH}_2$ bem inferiores ao da amostra pura (FeF_3 : 10 nm, NbF_5 : 13 nm, MgH_2 : 29 nm). Este fato foi correlacionado com as ótimas propriedades cinéticas observadas para as amostras contendo os fluoretos em relação às demais amostras. Entretanto, sob as condições empregadas aqui, a análise do tamanho de cristalito mostrou que a MC não é tão eficiente na redução do tamanho de cristalito da fase $\beta\text{-MgH}_2$ como a MR.
8. As análises de MEV seguidas por EDS revelaram uma distribuição de tamanhos heterogênea das partículas do MgH_2 e uma boa dispersão do aditivo para as amostras contendo fluoretos.

Laminação a Frio (CR)

9. Todos os difratogramas de DRX dos nanocompósitos indicaram a presença de fases nanocristalinas que foram posteriormente confirmadas pelas análises do tamanho de cristalito obtido pelo método de Rietveld. Os tamanhos de cristalitos obtidos para a fase $\beta\text{-MgH}_2$ em todas as amostras laminadas variam de 8 – 17 nm. Uma forte orientação preferencial na direção (011) foi verificada em todas as amostras laminadas, e esta orientação preferencial se extingue após a ciclagem da amostra. A equivalência em energia do processo de laminação com

os processos de moagem empregados neste trabalho foi evidenciada através da formação de fases metaestáveis (γ -MgH₂ e NbH na amostra contendo Nb) e pela drástica redução do tamanho de cristalito observado nas amostras laminadas.

10. A cinética de dessorção de H₂ medidas a 350 °C e 325 °C de todas as amostras laminadas contendo aditivos são mais rápidas em relação a amostra sem aditivos. Os melhores resultados foram observados para os aditivos: Nb₂O₅ e FeF₃ que atingem a dessorção completa após 20 min. à 350 °C.
11. As análises de MET seguida por mapeamento de raios-X em área selecionada (para a amostra contendo FeF₃) confirmaram o tamanho de cristalito obtido pelo método de Rietveld, e revelaram ainda uma distribuição razoável do aditivo sobre a mistura rica em Mg, como resultado do processo de laminação. A discussão sobre os mecanismos responsáveis pelas melhorias cinéticas nas amostras laminadas foram baseadas na presença de fases metaestáveis (γ -MgH₂ e NbH), na presença de sítios ativos de nucleação (novas interfaces) devido a presença de espécies catalisadoras, e da presença de textura cristalográfica, pois, os tamanhos de cristalitos observados entre as amostras são muito próximos. Não obstante, a boa dispersão do aditivo na mistura rica em Mg, confirmada pelas análises de MET, também demonstra ser um ponto muito positivo para as melhorias cinéticas observadas.

Moagem + Laminação (BM+CR)

12. As análises de MEV da mistura (MgH+FeF₃) BM+CR revelaram a presença de uma morfologia monofásica, indicando uma melhor consolidação da mistura devido a mistura mais íntima obtida entre MgH₂+Aditivo com a etapa prévia de moagem. Além disso, as amostras submetidas à rota de processamento BM+CR não demonstraram

redução extra do tamanho de cristalito quando comparado com as amostras processadas por CR.

13. As amostras (MgH_2 e $\text{MgH}_2+\text{FeF}_3$) submetidas à etapa prévia de moagem demonstraram uma maior redução da temperatura de dessorção em relação às amostras somente laminadas. Além disso, verificou-se que a cinética de dessorção medida a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e $325\text{ }^\circ\text{C}$ é muito superior nas amostras BM+CR em relação as amostras CR. A mistura moída previamente apresenta a cinética de dessorção mais rápida atingindo a dessorção completa de H_2 após 15 min a $350\text{ }^\circ\text{C}$.
14. As análises de MET, EDS e mapeamento por raios-X em área selecionada para a mistura BM+CR, confirmaram o tamanho de cristalito observado nas análises de DRX e revelaram a presença de um grande aglomerado, no qual as partículas do FeF_3 recobrem as partículas de Mg. Estas análises revelaram ainda um grau mais íntimo da mistura BM+CR em relação à mistura CR, que é alcançado com a etapa prévia de moagem. Neste caso, as melhorias cinéticas foram baseadas e discutidas em função do nível de mistura obtido e da presença benéfica de aditivos já comentada e discutida nas seções anteriores.

7. CONCLUSÕES

O estudo da influência de aditivos conforme a rota de processamento empregada e a intensa caracterização das propriedades de armazenagem de H₂ permitiu um melhor entendimento sobre os mecanismos responsáveis pelas melhorias cinéticas relacionadas com as particularidades microestruturais.

A correlação entre os resultados obtidos com as diferentes rotas de processamento demonstraram que o efeito benéfico dos aditivos em promover a cinética das reações com o H₂ se estende de maneira muito positiva independentemente da rota de processamento usada, porém, os mecanismos de atuação dependem estritamente dos métodos de preparação e da combinação de um ou mais fatores relacionados à microestrutura.

A laminação demonstrou um grande potencial frente às técnicas de moagem de alta energia no processamento de nanocompósitos à base de Mg, resultando em materiais com ótimas propriedades de armazenagem de H₂. Ademais, a combinação da laminação com a moagem prévia da mistura mostrou ser uma rota muito atrativa, resultando em materiais com propriedades de armazenagem de H₂ superiores.

8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Investigar a cinética de formação de nanocompósitos a base de magnésio obtidos por moagem reativa usando classes diferentes de aditivos.
- Elaborar um estudo sobre as condições de processamento usadas na moagem reativa variando a pressão inicial de hidrogênio de 50 a 150 bar.
- Efetuar o cálculo da quantidade de hidrogênio absorvida durante a síntese dos nanocompósitos durante a moagem reativa, elaborando um modelo matemático e ajustando-o as condições do experimento. Comparar a quantidade de hidrogênio obtida com outras técnicas de medida.
- Estudar o comportamento mecânico dos aditivos durante a síntese dos nanocompósitos a base de magnésio e relacionar a cinética de formação com os dados de difração de raios-x e Rietveld (tamanho de cristalito, proporção relativa de fases).
- Investigar o efeito da moagem criogênica em nanocompósitos a base de magnésio sob atmosfera de hidrogênio (elaborar um aparato experimental).
- Investigação minuciosa dos mecanismos envolvidos nas reações do metal+hidrogênio na presença dos aditivos nas seguintes situações: i) na avaliação das propriedades de armazenagem de H_2 dos nanocompósitos obtidos por moagem reativa (pó) e laminação (bulk's—pós consolidados); ii) durante o processo de ativação do Mg processado por laminação; ii) e durante a evolução microestrutural dos nanocompósitos de Mg/MgH_2+X obtidos por moagem reativa e laminação com a ciclagem. Nesta etapa, será necessário o uso de técnicas avançadas caracterização microestrutural, como microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X de alta resolução.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VARIN, R. A. *et al.* Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage. **Springer**, 1 ed., V. 1, (2009).
- [2] SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, p. 353 - 358, 2001.
- [3] SAKINTUNA, B. *et al.* Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 121-1140, 2007.
- [4] ZALUSKI, L. *et al.* Nanocrystalline metal hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 253-254, p. 70-79, 1997.
- [5] FU, Y. *et al.* The cycle stability of Mg-based nanostructured materials. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 464, p. 374-376, 2008.
- [6] DEHOUCHE, Z. *et al.* Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 305, p. 264-27, 2000.
- [7] DORNHEIM, M. *et al.* Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. **Scripta Materialia**, v. 56, p. 841-846, 2007.
- [8] LIANG, G. *et al.* Mechanically alloyed nanocrystalline hydrogen storage materials. **Materials Transactions**, v. 42, p. 1593-1598, 2001.
- [9] LIANG, G. *et al.* Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled $MgH_2 - T_m$ ($T_m = Ti, V, Mn, Fe$ and Ni) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 292, p. 247-252, 1999.
- [10] BAUM, L.; MEYER, M.; MENDOZA-ZÉLIS, L. Hydrogen storage properties of the Mg/Fe system. **Physica B: Condensed Matter**, v. 389, p. 189-192, 2007.
- [11] PELLETIER, J. F.; HUOT, J. *et al.* Hydrogen desorption mechanism in MgH_2 -Nb nanocomposites. **Physica Review B**, v. 63, p. 521, 2001.
- [12] HUOT, J., PELLETIER, J.F., LAURIO, L.B., SUTTON, M., SCHULZ, R. Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH_2 -Nb nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 348, p. 319-324, 2003.
- [13] YAVARI, A.R., DE CASTRO, J.F.R., HEUNEM, C., VAUGAN, G. Structural evolution and metastable phase detection in MgH_2 -5%NbH nanocomposite

during H-desorption by in-situ diffraction using synchrotron radiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 353, p. 246-251, p. 2003.

[14] CASTRO, J. F. R. et al. Structural characterization and dehydrogenation behavior of Mg – 5 at. %Nb nano-composite processed by reactive milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 376, p. 251-256, 2004.

[15] OELERICH, W.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 315 p. 237-242, 2001.

[16] BARKHORDARIAN, G.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb₂O₅ as catalyst. **Scripta Materialia**, v. 49, p. 213 – 217, 2003.

[17] FRIEDRICHS, O.; KLASSEN, T.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, J.C.; BORMANN, R.; FERNÁNDEZ, A. Hydrogen sorption improvement of nanocrystalline MgH₂ by Nb₂O₅ nanoparticles. **Scripta Materialia**, v. 54, p.1293 – 1297, 2006.

[18] FRIEDRICHS, O. et al. Nb₂O₅ “Pathway Effect” on Hydrogen Sorption in Mg. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 7845, 2006.

[19] HANADA, N. et al. X-ray Absorption Spectroscopic Study on Valence State and Local Atomic Structure of Transition Metal Oxides Doped in MgH₂. **Journal Physics Chemistry C**, v. 113, p. 13450, 2009.

[20] YAVARI, A. R. et al. Improvement in H-sorption kinetics of MgH₂ powders by using Fe nanoparticles generated by reactive FeF₃ addition. **Scripta Materialia**, v. 52, p. 719, 2005.

[21] CASTRO, J. F. R. et al. Improving H-sorption in MgH₂ powders by addition of nanoparticles of transition metal fluoride catalysts and mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 389, p. 270, 2005.

[22] DELEDDA, S.; BORISSOVA, A. et.al. H-sorption in MgH₂ nanocomposites containing Fe or Ni with fluorine. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404-406, p. 409-412, 2005.

[23] JIN, S.- A. et al. Improvement in hydrogen sorption kinetics of MgH₂ with Nb hydride catalyst. **Acta Materialia**, v. 55, p. 5073, 2007.

- [24] RECHAM, N. et.al Reduction of hydrogen desorption temperature of ball-milled MgH_2 by NbF_5 addition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 464 p. 377–382, 2008.
- [25] HUOT, J. Nanocrystalline metal hydrides obtained by severe plastic deformations. **Metals**, v. 2, p. 22-40, 2012.
- [26] LANG, J. AND HUOT, J. A new approach to the processing of metal hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p.L18-L22, 2011.
- [27] LEIVA, D. R.; FLORIANO, R. et. al. Nanostructured MgH_2 prepared by cold rolling and cold forging. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509S, p. 444-448, 2011.
- [28] BLOCH, J.; MOSHE, H. M. Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation - a review. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 253-254, p. 529-541, 1997.
- [29] ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STROM-OLSEN, J. O.Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg Ni. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 289, p. 197-206, 1999.
- [30] HANADA, N. et al. SEM and TEM characterization of magnesium hydride catalyzed with Ni nano-particle or Nb_2O_5 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 450, p. 395-399, 2008.
- [31] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.
- [32] GENNARI, F.C.; CASTRO, F.J.; URRETAVIZCAYA, G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v.321, p. 46–53, 2001.
- [33] BOBET, J. L.; EVEN, C.; NAKAMURA, Y.; AKIBA, E.; DARRIET, B. Synthesis magnesium and titanium hydride via reactive mechanical alloying influence of 3-d metal addition on MgH_2 synthesise, **Journal of Alloys and Compounds**, v.298, p. 279-284, 2000.
- [34] CHEN, Y.; WILLIAMS, J.S.; WANG, G.M. High-temperature phase transformations of iron anhydrous ammonia system realized by ball milling at room temperature, **Journal of Applied Physics**, v. 79, p. 3956-3962, 1996.

- [35] HANADA, N.; ICHIKAWA, T.; ORIMO, S.; FUJII, H. Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH_2 , **Journal of Alloys and Compounds**, v. 366, p.269–273, 2004.
- [36] DOPPIU, S.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, O. In situ pressure and temperature monitoring during the conversion of Mg into MgH_2 by high-pressure reactive ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 427, p. 204–208, 2007.
- [37] JUNXIAN, ZHANG,; FEMIN, CUEVAS,; WARDA, ZAIDI, et. al. Highlighting of a single reaction path during reactive ball milling of mg and tm by quantitative H_2 gas sorption analysis to form ternary complex hydrides (TM= Fe, Co, Ni). **JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C**, v. 115, p. 4971-4979, 2011.
- [38] WITKIN, D.B.; LAVERNIA, E. J. Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling. **Progress in Materials Science**, v. 51, p.1 – 60, 2006.
- [39] OSBORNA, W. et. al **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 34, p. 4331, 2009.
- [40] RIKTOR, M.D. et al. Hydride formation in ball-milled and cryomilled Mg–Fe powder mixtures. **Materials Science and Engineering B**, v. 158, p. 19–25, 2009.
- [41] CHAN, YEOL SEO et al. The Effects of Cryogenic Milling and Catalytic Additives on the Hydrogen Desorption Behaviour of Nanostructured MgH_2 . **Materials Science Forum**, v. 654-656, p. 2847-2850, 2010.
- [42] UEDA, T. T.; TSUKAHARA, M.; KAMIYA, Y.; KIKUCHI, S. Preparation and hydrogen storage properties of Mg–Ni– Mg_2Ni laminate composites. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 386, p. 253-257, 2005.
- [43] TAKEICHI, N.; TANAKA, K.; TANAKA, H.; UEDA, T. T.; KAMIYA, Y.; TSUKAHARA, M.; MIYAMURA, H.; KIKUCHI, S. Hydrogen storage properties of Mg/Cu and Mg/Pd laminate composites and metallographic structure. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 446–447, p. 543–548, 2007.

- [44] DUFOUR, J.; HUOT, J. Rapid activation, enhanced hydrogen sorption kinetics and air resistance in laminated Mg–Pd 2.5 at.%. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 439, p. L5-L7, 2007.
- [45] DUFOUR, J.; HUOT, J. Study of Mg₆Pd alloy synthesized by cold rolling. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 446–447, p.147–151, 2007.
- [46] LEIVA, D. R. et al. Magnesium alloy for hydrogen processed by SPD. **International Journal of Material Research**, v. 100 (12), p. 1739 – 1746, 2009.
- [47] LEIVA, D. R. et al. Nanoscale Grain Refinement and H-Sorption Properties of MgH₂ processed by High-Pressure Torsion and Other Mechanical Routes. **Advanced Engineering Materials**, v. 12, p. 786-792, 2010.
- [48] S. D. VINCENT et al. Addition of catalysts to magnesium hydride by means of cold rolling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 512, p. 290-295, 2012.
- [49] BELLEMARE, J. AND HUOT, J. Hydrogen storage properties of cold rolled magnesium hydrides with oxides catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 512, p. 33-38, 2012.
- [50] LU, L. AND LAI, MO. Mechanical Alloying, Kluwer, Boston, 1998.
- [51] BASTIDE, J. P.; BONNETOT, B.; LETOFFE, J.M.; CLAUDY, P. Polymorphisme de l'hydrure de magnésium sous haute pression, **Materials Research Bulletin**, v. 15, p. 1215-1224, 1980.
- [52] VARIN, R.A.; CZUJKO, T.; CHIU, CH.; WRONSKI, Z. J. Particle size effects on the desorption properties of nanostructured magnesium dihydride (MgH₂) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM). **Journal of Alloys and Compounds**. v. 424, p. 356-364, 2006.
- [53] HANADA, N.; ICHIKAWA, T.; FUJI, H. Catalytic Effect of Nanoparticle 3d-Transition Metals on Hydrogen Storage Properties in Magnesium Hydride MgH₂ Prepared by Mechanical Milling. **Journal of Physics and Chemistry B**, v. 109, p. 7188-7194, 2005.
- [54] GROSJEAN, M.H; ROUÉ, L. Hydrolysis of Mg–salt and MgH₂–salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 416, pp. 296-302, 2006.

- [55] RIETVELD, H.M. Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 22, pp. 151-152 1967.
- [56] RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, pp.65-71, 1969.
- [57] MALMROS, G.; THOMAS, J. O. Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, pp. 7-11, 1977.
- [58] YOUNG, R.A.; MACKIE, P.E.; VON DREELE, R.B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, pp.262-269, 1977.
- [59] KHATTAK, C.P.; COX, D.E. Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, pp. 405-410, 1977.
- [60] YOUNG, R.A. *The Rietveld Method*, Oxford: University Press, 1993.
- [61] Site: www.ncnr.nist.gov/xtal/software/expgui.
- [62] Site: www.icsdweb.fiz-karlsruhe.de.
- [63] Aline Léon (ed.). Hydrogen Technology (Chapter 16: Kinetics and Thermodynamics). **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**. 2008. ISBN: 978-3-540-79027-3.

APÊNDICE A

O Método de Rietveld

O Método Rietveld foi desenvolvido inicialmente para os estudos com difração de nêutrons [55,56] e posteriormente adaptado para a difração de raios-X [57-59]. Este método tem como objetivo produzir o refinamento, ou o ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados iniciais obtidos do difratograma da amostra analisada. O método fornece várias informações estruturais de amostras cristalinas como, por exemplo, coordenadas atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos, estequiometria da amostra analisada, tamanho de cristalito, microdeformação, e a proporção relativa de fases.

Esses parâmetros estruturais são refinados através do procedimento de minimização da diferença entre as intensidades experimental (difratograma medido) e a teórica do padrão de difração (método de mínimos quadrados) até obter a melhor concordância possível entre o difratograma teórico e o medido [60]. O refinamento da estrutura cristalina é feito através de algoritmos e de programas específicos de cristalografia. O programa utilizado neste trabalho de tese para o refinamento de Rietveld foi o GSAS-EXPGUI [61,62]. Neste programa, o refinamento da estrutura cristalina é iniciado após carregar-se o arquivo com informações instrumentais do difratômetro usado, necessárias para a subtração da largura instrumental dos picos de difração, usando-se dados da difratometria de uma amostra padrão, que neste caso o Hexaboreto de Lantânio (LaB_6). Estes dados são obtidos com o difratômetro de raios-X operando nas mesmas condições em que serão realizadas as medidas nas amostras, ou seja, passo angular de $0,025^\circ$ e contagem por ponto de 4 s. Após esta etapa, é realizado o refinamento dos parâmetros estruturais de um difratograma de raios-X teórico, obtido considerando uma estrutura cristalina com célula unitária similar àquela do espectro experimental na amostra, até que se obtenha a melhor concordância entre os dois difratogramas. Os dados

estruturais da célula unitária teórica são extraídos das bases de dados de Rietveld, como o ICSD e o CRYSMET [62].

A quantidade a ser minimizada no refinamento Rietveld é a somatória das diferenças entre as intensidades em todos os pontos dos difratogramas experimental e teórico, escrita como (A.1):

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{A.1}$$

onde $w_i = 1/y_i$, e y_i é a intensidade medida no i -ésimo ponto, y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto.

Após o refinamento da estrutura, o método Rietveld nos fornecerá parâmetros estruturais como: parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração e a largura do pico a meia altura (FWHM) mesmo que eles apareçam convolucionados com outros picos. A intensidade calculada para cada ponto i no padrão de difração (difratograma) tem a seguinte expressão (A.2):

$$y_{ci} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_i^p}^{k_z^p} G_{ik}^p I_k \quad \text{A.2}$$

onde y_{ib} é a intensidade do background do espectro, G_{ik}^p é a função normalizada do perfil de pico, I_k é a intensidade da k -ésima reflexão de Bragg e o sobrescrito p indica as possíveis fases presentes na amostra.

A intensidade de Bragg I_k é definida pela expressão A.3:

$$I_k = SL_k |F_K|^2 P_k A \quad \text{A.3}$$

na qual S é o fator de escala, L_k é o fator de polarização de Lorentz, A é o fator de absorção, P_k é o fator usado para a descrição dos efeitos de orientação preferencial, F_k é o fator de estrutura.

O fator de estrutura F_k considera a eficiência do espalhamento da radiação pelos elétrons de um átomo e os efeitos da temperatura sobre as

posições dos átomos na estrutura cristalina. Para uma dada reflexão hkl do k -ésimo átomo na célula unitária, o fator de estrutura F_k é definido por A.4:

$$F_k = \sum_{j=1}^n N_j f_j \exp\left[-\frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] \exp[2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)] \quad \text{A.4}$$

onde X_j, Y_j, Z_j são as coordenadas das posições atômicas, N_j é o fator de ocupação, f_j é o fator de espalhamento atômico, B_j é o parâmetro térmico e o

termo: $\exp\left[-\frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] = e^{-2M}$ é conhecido como o fator de *Debye-Waller*.

A posição do pico de Bragg é determinada a partir das dimensões da célula unitária. A identificação da melhor função que representa o perfil de uma reflexão depende muito do equipamento e da fonte de radiação. As funções mais frequentemente usadas para descrever o perfil dos picos do espectro de difração são listadas na Tabela A. Nesta tabela, $x = 2\theta_i - 2\theta_{hkl}$; A_1, A_2, \dots, A_7 são fatores de normalização, P e Q são polinômios com expoentes pares, k_1, k_2, \dots são constantes relacionadas com o perfil de largura H_k conhecida por FWHM (largura a meia altura).

A função H_k é dada por A.5:

$$FWHM = H_k = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad \text{A.5}$$

onde U, V e W são parâmetros refináveis.

Os parâmetros η e m na Tabela A podem ser refinados como funções de 2θ da seguinte forma:

$$\eta = NA + NB(2\theta) \quad \text{A.6}$$

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2}$$

A.7

Novamente, os parâmetros NA , NB e NC são refináveis.

Tabela A: Funções freqüentemente usadas para descrever matematicamente o perfil dos picos em um espectro de difração.

Símbolo	Função	Nome
G	$A_1 \exp\left(-\frac{x^2}{k_1^2}\right)$	Gaussiana
L	$A_2 (1 + k_2^2 x^2)^{-1}$	Lorentziana
ML	$A_3 (1 + k_3^2 x^2)^{-2}$	Mod 1 Lorentziana
IL	$A_4 (1 + k_4^2 x^2)^{-3/2}$	Mod 2 Lorentziana
P	$\frac{2\sqrt{m}\sqrt{2^{\frac{1}{m}} - 1}}{\Gamma\sqrt{\pi}\left(m - \frac{1}{2}\right)k_5} \left[1 + \frac{4x^2}{k_5^2} \left(2^{\frac{1}{m}} - 1\right)^{-m} \right]$	Person VII
V	$A_6 \int_{-\infty}^{+\infty} L(x') \cdot G(x - x') dx'$	Voigt
pV	$\eta L(x) + (1 - \eta)G(x)$	pseudo-Voigt
Poly	$\frac{A_7}{P_0} \left(1 - \frac{x}{Q}\right)$	Polinomial

Durante o processo de refinamento, os parâmetros envolvidos na equação da intensidade (equação A.2), são ajustados até que o erro residual seja minimizado. Entretanto, para determinarmos se um mínimo é global ou local necessitamos de vários critérios. Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste são feitos pelo acompanhamento dos fatores de confiança R_s definidos nas equações a seguir como:

$$R - \text{perfil} = R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{y_{io}} \quad \text{A.8}$$

$$R - \text{perfil ponderado} = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2}} \quad \text{A.9}$$

$$R - \text{esperado} = R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2}} \quad \text{A.10}$$

$$"Goodness - of - fit" = GOF = S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad \text{A.11}$$

Nas equações mostradas A.8 - A.11, N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados. O índice "o" indica observado e "c" indica calculado. O R_{WP} é o fator estatisticamente mais significativo de todos os cinco fatores mostrados e reflete melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da diferença de quadrados. Para avaliar se o ajuste realizado é suficiente, além de outros fatores, o valor deste parâmetro deve estar abaixo de 15 %. Alguns fatores que não estão relacionados com a qualidade do modelo usado podem aumentar ou diminuir o valor do R_{WP} , por exemplo: a presença de outras fases no material aumenta o valor do R_{WP} , enquanto que um alto background o diminui. O *goodness-of-fit* (GOF) deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito, mas na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado.

**Modelo fenomenológico de Peter Stephens para o alargamento
anisotrópico dos picos de difração, aplicado ao método de Rietveld.**

Função 4 do GSAS-EXPGUI

Em padrões de difração de raios X, não é raro se observar o alargamento anisotrópico dos picos de Bragg, ou seja, onde a largura do pico não se comporta como uma função suave do espaçamento interplanar d . Este

alargamento pode ser uma fonte considerável de erros e pode se tornar uma grande dificuldade para se obter um bom ajuste de todo o padrão de difração durante o refinamento de Rietveld. Stephens (1999) desenvolveu um modelo de distribuição multidimensional da rede métrica que leva a uns poucos parâmetros que podem ser ajustados até que se tenha um bom ajuste de todo o padrão quando efeitos de anisotropia estão presentes. Neste modelo é considerado o caso de distribuição de microdeformação, na qual a largura do pico de difração aumenta em proporção à ordem de difração.

O espaçamento d entre planos de rede para qualquer reflexão, definido pelos índices de Miller é dado por:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = M_{hkl} = \alpha_1 h^2 + \alpha_2 k^2 + \alpha_3 l^2 + \alpha_4 kl + \alpha_5 hl + \alpha_6 hk \quad \text{A.12}$$

onde $\{\alpha_1, \dots, \alpha_6\}$ são parâmetros métricos da rede recíproca.

O alargamento de deformação é considerado como manifestação da distribuição desses parâmetros. Cada grão individual é imaginado com seu próprio conjunto de parâmetros. Os valores locais desses parâmetros não necessitam respeitar a simetria da amostra como um todo, por exemplo, num material cúbico $\langle \alpha_1 \rangle = \langle \alpha_2 \rangle = \langle \alpha_3 \rangle$ e $\langle \alpha_4 \rangle = \langle \alpha_5 \rangle = \langle \alpha_6 \rangle = 0$, mas um grão individual pode desviar dessas condições.

Assumimos que os parâmetros α_i têm uma distribuição gaussiana caracterizada por uma matriz covariância definida por:

$$C_{ij} = \langle (\alpha_i - \langle \alpha_i \rangle)(\alpha_j - \langle \alpha_j \rangle) \rangle \quad \text{A.13}$$

com $C_{ii} = \sigma^2(\alpha_i)$, a variância de α_i . M_{hkl} é linear em α_i , então temos que a variância de M_{hkl} é dada por:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{i,j} C_{ij} \frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j}$$

A.14

Que resulta nas derivadas parciais:

$$\frac{\partial M}{\partial \alpha_1} = h^2, \frac{\partial M}{\partial \alpha_2} = k^2, \frac{\partial M}{\partial \alpha_3} = l^2, \frac{\partial M}{\partial \alpha_4} = kl, \frac{\partial M}{\partial \alpha_5} = hl, \frac{\partial M}{\partial \alpha_6} = hk$$

A.15

A matriz variância-covariância torna-se:

$$\frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j} = \begin{bmatrix} h^4 & h^2k^2 & h^2l^2 & h^2kl & h^3l & h^3k \\ h^2k^2 & k^4 & k^2l^2 & k^3l & hk^2l & hk^3 \\ h^2l^2 & k^2l^2 & l^4 & kl^3 & hl^3 & hkl^2 \\ h^2kl & k^3l & kl^3 & k^2l^2 & hkl^2 & hk^2l \\ h^3l & hk^2l & hl^3 & hkl^2 & h^2l^2 & h^2kl \\ h^3k & hk^3 & hkl^2 & hk^2l & h^2kl & h^2k^2 \end{bmatrix}$$

A.16

Portanto, a variância pode ser escrita como:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L$$

A.17

que é igual ao alargamento de microdeformação $\Gamma_s^2 = \sigma^2(M_{HKL})$ com os termos S_{HKL} definidos para $H + K + L = 4$.

As duas contribuições para o alargamento de Gauss e Lorentz, σ_s^2 e γ_s são encontradas através do termo misturador η (em algumas publicações η é chamado de fator de forma) aplicado em Γ_s^2 :

$$\gamma_s = \eta \Gamma_s \quad \text{e} \quad \sigma_s = (1-\eta) \Gamma_s \quad \text{A.18}$$

Algumas restrições nos termos de alargamento anisotrópico devem ser aplicadas com base no sistema cristalino. Por exemplo, em um cristal cúbico, as reflexões (hkl), (khl), (lhk), (hkl), etc, coincidem, e devem, portanto, ter a mesma largura.

No programa GSAS, que adota o modelo de Stephens, a variância gaussiana do pico, σ^2 , varia com 2θ segundo a equação

$$\sigma^2 = (GU + \sigma_s^2 d^4) \operatorname{tg}^2 \theta + GV \operatorname{tg} \theta + GW + \frac{GP}{\cos^2 \theta} \quad \text{A.19}$$

Para o perfil lorentziano, o alargamento γ é dado por

$$\gamma = \frac{LX + X_e \cos \phi}{\cos \theta} + (LY + Y_e \cos \phi + \gamma_s d^2) \tan g \theta \quad \text{A.20}$$

O primeiro termo é o alargamento lorentziano de Scherrer e inclui um termo de anisotropia X_e . Isso significa que um conjunto de reflexões apresenta alargamento anisotrópico causado pela anisotropia do tamanho do cristalito. O segundo termo descreve o alargamento de microdeformação e também inclui um coeficiente de anisotropia. Essas equações A.19 e A.20 terão algum termo excluído, dependendo do número da função usada no GSAS. No caso da função #4, usada neste trabalho, $LY = 0$, $X_e = p_{tec}$ e $Y_e = s_{fec}$.

Vamos trabalhar um pouco apenas com o primeiro termo da equação A.20, onde o tamanho médio de cristalito será obtido. A partir deste momento, assume-se que os efeitos do tamanho médio de cristalito são provenientes apenas da largura integral do pico de DRX subtraindo-se a largura instrumental obtida com o padrão LaB₆. Então, neste caso, apenas o parâmetro LX será refinado. Os parâmetros de *Cagliotti* (U, V, W; Equação A.5) são mantidos fixos como sendo os próprios valores instrumentais obtidos com o refinamento do

padrão LaB₆. Esta abordagem dará uma descrição apropriada para os perfis de pico de DRX encontrados neste trabalho de tese.

Considerando apenas o primeiro termo da A.20 que se refere ao alargamento lorentziano de Scherrer, onde $X_e = 0$ (Função 4), teremos:

$$\gamma = \frac{LX}{100 \cos\theta} \quad \text{A.21}$$

A equação A.21 pode ser relacionada com o tamanho médio de cristalito (p) de Scherrer, dado por:

$$\beta = \frac{\lambda K}{p \cos\theta} \quad \text{A.22}$$

onde β é a largura integral do pico de Bragg (definido como sendo a largura de um retângulo de mesma altura e área do pico de Bragg), K é a constante de Scherrer (~ 1), λ é o comprimento de onda da radiação. Para perfis lorentziano, $\beta = \pi/2 \gamma$ (A.23). Desta forma, igualando A.23 com A.22, e após isolar γ , e combinando este com A.21, teremos a seguinte expressão:

$$p = \frac{200 \lambda K}{\pi LX} \quad \text{A.23}$$

Fazendo a conversão de graus para radianos, obtém-se a expressão para o tamanho médio de cristalito (p em nm):

$$p = \frac{2 \cdot 18000 \lambda K}{\pi LX} \quad \text{A.24}$$

Assim, o tamanho médio de cristalito é calculado substituindo o valor do parâmetro LX refinado da amostra que representa a largura de pico produzido pela amostra, subtraindo a largura instrumental do padrão, que neste caso é igual a 1,21(2).

Na função 4, a microdeformação é mais bem descrita por uma superfície no espaço recíproco no qual a distância radial da origem é dada por:

$$S_S(hkl) = \left(\frac{\pi d^2}{18000} \sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L} \right) 100\%$$

A.25

e a função dentro da raiz quadrada é dependente da simetria de *Laue* da fase estudada.

Nas equações A.21 – A.25, o $\pi/180$ aparece para converter o valor do alargamento para radianos. O 18000 é o 180×100 , claro, mas o 100 aparece porque o GSAS trabalha com centésimos de 12 graus (ou seja os números são $100 \times$ maiores que se trabalhasse com graus) e para aplicar na equação deve-se retorná-los para graus e depois convertê-los para radianos.