



COPPE/UFRJ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE Mg-Pd PARA
ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO**

Monique Osorio Talarico da Conceição

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro

Março de 2010

Monique Osorio Talarico da Conceição

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, DSc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, DSc.

Prof. Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D.

Prof^a. Viviane Monteiro Azambuja , DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2010

Conceição, Monique Osorio Talarico da

Síntese e caracterização de ligas de Mg-Pd para armazenamento de hidrogênio/ Monique Osorio Talarico da Conceição. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

VIII, 83 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 79-83.

1. Armazenamento de hidrogênio. 2. Ligas de Magnésio.
3. Hidreto metálico. I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Agradecimentos

Ao PEMM/COPPE, à CAPES e à Finep pelo apoio durante todo o mestrado.

À toda a minha família por todo suporte, carinho e compreender a minha ausência e ansiedade diante da elaboração deste trabalho. Em especial, minha mãe Elisabete, minha avó Carmela, meus primos Gabriel e Felipe, minha tia Elisete, meu tio Carlos e a minha querida tia Bernadete, que sempre me apoiou, incentivou meus estudos e quando criança foi o primeiro bom exemplo que busquei para minha vida de estudante.

Ao meu orientador Dilson, por confiar no meu trabalho, pelo constante incentivo, sabedoria, compreensão e disposição a orientar e ensinar, sempre indicando as decisões a serem tomadas diante dos momentos difíceis. Um professor amigo por quem eu pude confiar e posso contar sempre que precisar. Obrigada pela força, bons conselhos, boas histórias e por fazer parte do meu crescimento profissional.

Ao meu namorado Thiago, por sua compreensão, companheirismo e carinho, durante todo o mestrado.

Ao Prof. Luis Henrique, pelos seus ensinamentos durante a convivência no laboratório PROPMEC e nas aulas de metalurgia mecânica, e orientação na escolha de disciplinas logo que entrei ao mestrado.

Aos amigos e colegas Luis Lemus, Alejandro, Léo Roberto, Claudinei, Matheus, Cinthia, Amaro Vitor, Leonardo Salles, Gabriela e Jessica por me ajudarem sempre que possível, pelas boas risadas, companheirismo nas horas de almoço e ensinamentos.

Ao Marcelo, Felipe, Sônia, Robson e Vanessa, funcionários da PROPMEC pelo apoio técnico e administrativo dado durante o mestrado.

Aos meus amigos que pude sempre contar com o apoio mesmo longe, em especial a Manoela, Vanessa, Flávia, Gabriel, Bruno, Letícia, Priscila, Jack, Mudinho e Évora.

Aos novos amigos Marta, Vitor, Edilberto, George, Gabriel, Moema e Gabriela conquistados no início do mestrado que perduram até hoje.

Aos técnicos, João da laminação e Wangler do LTM, pela presteza e dedicação as inúmeras vezes que precisei.

E por último, não menos importante aos ex-colegas de laboratório Eduardo, Karla e Tatiane pela ótima convivência proporcionada por momentos de descontração e apoio dado na realização desse trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS de Mg-Pd PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Monique Osorio Talarico da Conceição

Março/2010

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O Mg apresenta vantagens para o armazenamento de hidrogênio tais como capacidade de absorver até 7,6% de H₂ em peso, densidade baixa em torno de 1,7g/cm³ e formação de hidreto a baixas pressões. Porém, a cinética de formação do hidreto de magnésio é lenta e a sua superfície é altamente reativa à formação de hidróxidos e óxidos que dificultam a difusão do hidrogênio para o interior do metal. Diante deste contexto, no presente trabalho, foram processadas as ligas Mg-2,5Pd (% at.) por co-laminação e MgH₂-Pd por moagem mecânica sob atmosfera de hidrogênio, com o objetivo de estudar a cinética de formação e dissolução dos hidretos, as transformações de fases e a evolução microestrutural. Foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, MEV, difração de raios-x, DRX, calorimetria diferencial de varredura, DSC e curvas de cinética de absorção/dessorção de hidrogênio geradas por um equipamento do tipo Sievert. A liga co-laminada apresentou uma capacidade de absorção de hidrogênio de apenas 2,7% em peso. A energia relativa para recristalização da liga co-laminada foi determinada por DSC, sendo igual a 101 ± 9 kJ/mol e a energia para a formação da fase Mg₆Pd foi igual a 391 ± 62 kJ/mol. Nas amostras processadas por moagem mecânica foi observado uma redução no tamanho das partículas, facilitando a difusão do hidrogênio. Após o processo de moagem observou-se a formação de dois hidretos: β-MgH₂ e γ-MgH₂ (metaestável). A menor temperatura de dessorção de hidrogênio, a melhor cinética e a capacidade máxima de 6% em peso de hidrogênio foi obtido para a liga moída que continha 0,22% em peso de Pd dissolvido.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALLOYS Mg-Pd FOR HYDROGEN STORAGE

Monique Osorio Talarico da Conceição

March/2010

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Mg presents advantages for hydrogen storage like capacity to absorb up to 7.6 wt.% H₂, low density around 1.7 g/cm³ and hydride formation at low pressures. However, the kinetics of magnesium hydride formation is slow and the surface of Mg is highly reactive hydroxides and oxides, which difficult the diffusion of hydrogen into the metal. Based on this context, in this work were processed Mg-2.5Pd (at.%) alloy by rolling and MgH₂-Pd alloys by mechanical milling under hydrogen atmosphere, with the aim to study the kinetics of formation and dissolution of hydrides, phase transformations and microstructural evolution. The techniques of scanning electron microscopy, SEM, x-ray diffraction, XRD, differential scanning calorimetry, DSC, and hydrogen absorption/desorption kinetic curves generated by a Sievert's-type equipment have been used to characterize the samples. The alloy performed by rolling showed low capacity of hydrogen absorption of 2.7 wt.%. The recrystallization energy of the co-laminated Mg-2.5Pd alloy was determined by DSC, being equal to 101±9 kJ/mol and the energy for the formation of phase Mg₆Pd was equal to 391±62 kJ/mol. The reduction in particle size has been observed in the samples performed by mechanical milling, which improves the hydrogen diffusion. The formation of two hydrides, β-MgH₂ and γ-MgH₂ (metastable), was observed after milling. The lowest desorption hydrogen temperature, the better kinetics and the maximum hydrogen absorption capacity of 6 wt% was obtained for the alloy performed by milling with 0.22 wt% Pd dissolved.

Sumário

1 - Introdução.....	1
2 - Revisão Bibliográfica	3
2.1 – <i>Hidrogênio como fonte de energia: vantagens e desvantagens</i>	3
2.2 - <i>Sistemas armazenadores de hidrogênio.....</i>	4
2.2.1 - Gás comprimido	5
2.2.2 - Hidrogênio líquido	6
2.2.3 - Sólido: hidretos	7
2.3 – <i>Hidretos Metálicos</i>	9
2.3.1 – Formação	9
2.3.2 - Cinética de formação de hidretos	11
2.3.3 – Aspectos termodinâmicos da formação dos hidretos metálicos	15
2.3.5 – Estratégias para melhoria das propriedades cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio em ligas à base de Mg	23
2.3.6 – Exemplos da literatura de trabalhos com adição de elementos e moagem mecânica de alta energia.....	25
3 – Materiais e métodos.....	33
3.1 - <i>Matéria-prima.....</i>	33
3.2 - <i>Preparação das amostras</i>	34
3.2.2 - Processamento por co-laminação à frio	34
3.2.3 - Processamento por moagem mecânica sob atmosfera de hidrogênio	35
3.3 - <i>Técnicas para caracterização das amostras.....</i>	38
3.3.1 - Análises por microscopia eletrônica por varredura (MEV)	38
3.3.2 - Caracterização por difração de raios-x (DRX).....	39
3.3.3 - Análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	39
3.3.4 - Análise da cinética de absorção e dessorção de hidrogênio.....	40
3.3.5 - Isotermas pressão-concentração de hidrogênio (PCT).....	42
4 - Resultados e discussão	43
4.1 – <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	43

4.2 – Difração de raios-x (DRX)	49
4.3 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	53
4.4 – Análise da cinética de absorção e dessorção de H_2	62
5. Conclusões	77
6. Sugestões para trabalhos futuros	78
7. Referências Bibliográficas	79

1 - Introdução

Com o crescente avanço industrial e econômico de diversos países é fundamental a elaboração e aplicação de práticas menos agressivas ao meio-ambiente. Neste sentido, diversas pesquisas são impulsionadas pela busca de tecnologias a fim de reduzir a emissão de gases poluentes, principalmente oriundos da queima de combustíveis fósseis, de modo a tornar mais abundante o uso de fontes alternativas de energia consideradas limpas.

Neste contexto, o hidrogênio apresenta excelentes propriedades energéticas, e ao entrar em combustão com o gás oxigênio gera moléculas de água, o que o habilita como uma fonte de energia limpa. Por essas razões ele é apontado por muitos pesquisadores como o combustível do futuro. Diversos fatores como segurança, custo e eficiência devem ser analisados no intuito de viabilizar o uso desta tecnologia.

Em relação ao armazenamento de hidrogênio, a forma gasosa (gás comprimido) possui baixa densidade volumétrica e a segurança é um grave fator de risco, o que contribui, principalmente, para o seu uso em sistemas estacionários. O hidrogênio líquido, apesar de ter alta densidade energética, possui ponto de ebulição em torno de $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ o que gera um alto consumo de energia. O armazenamento no estado sólido sob a forma de hidretos metálicos, tem se tornado bastante atraente por apresentar como vantagens a alta densidade volumétrica, segurança, estabilidade e facilidade de manipulação. Atualmente, diversas ligas metálicas são propostas para uso como armazenadores de hidrogênio, entretanto, muitas delas não apresentam vantagens relativas à elevada capacidade de conter o hidrogênio, custo, densidade, estabilidade do hidreto e/ou degradação durante os ciclos de uso.

Ligas metálicas à base de magnésio vêm sendo amplamente apontadas como promissoras para uso como armazenadores de hidrogênio por apresentarem principalmente: alta capacidade de absorção, em torno de 7,6% em peso de hidrogênio, abundância, além de ser um elemento leve com densidade de $1,7\text{ g/cm}^3$. Porém, a cinética de formação do hidreto de Mg é considerada lenta e necessita de temperatura acima de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que inviabiliza até o presente momento o seu uso para a maioria das aplicações. Uma das soluções de melhoria deste processo é realizar modificações na microestrutura que acelerem a difusão do hidrogênio no magnésio. Entre as diferentes ações se tem a adição de elementos de liga, compostos intermetálicos e óxidos. Além

disso, o processamento através de técnicas fora do equilíbrio para a obtenção de grãos nanométricos também é apontado como um meio eficaz para melhorar as propriedades dos hidretos.

O objetivo deste trabalho foi investigar a cinética de formação e dissolução dos hidretos, as transformações de fases e a evolução microestrutural das ligas de Mg-Pd processadas por co-laminação e moagem mecânica sob atmosfera de hidrogênio em 12h e 24h. A liga co-laminada foi Mg-2,5Pd (% at.) e as ligas moídas foram MgH₂, MgH₂-2,5Pd e MgH₂-Pd#, esta última com apenas 0,2% em peso de Pd dissolvido.

Para análise da microestrutura, formação de compostos e propriedades físicas, amostras foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As ligas também foram avaliadas quanto à formação e dissolução do hidreto, através de testes de cinética de absorção/dessorção de hidrogênio e medidas de isotermas pressão-concentração de hidrogênio (PCT).

A liga co-laminada apresentou uma baixa capacidade de absorção de hidrogênio de apenas 2,7% em peso. A partir de testes de DSC foi calculada a energia relativa à recristalização da liga Mg-2,5Pd co-laminada, sendo igual a 101 ± 9 kJ/mol e a energia para a formação da fase Mg₆Pd foi igual a 391 ± 62 kJ/mol. A redução no tamanho de partículas nas amostras processadas por moagem mecânica possibilitou uma melhor difusão do hidrogênio. Os testes de cinética de absorção de hidrogênio nas ligas moídas alcançaram em até 5 min a absorção de 80% da capacidade máxima de cada liga. Após a moagem observou-se a formação de dois hidretos: β -MgH₂ e γ -MgH₂ (metaestável). A menor temperatura de dessorção de hidrogênio, o melhor resultado de cinética e a capacidade de armazenamento de 6,5% em peso de hidrogênio foi obtido para a liga moída que continha menos 0,2% em peso de Pd dissolvido.

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 – Hidrogênio como fonte de energia: vantagens e desvantagens

O hidrogênio é o elemento mais abundante da Terra, porém menos de 1% dele está sob a forma gasosa (H_2). Na sua maioria ele é encontrado formando H_2O e alguma parte como hidrocarbonetos líquido e gasoso [1].

Atualmente, várias empresas e cientistas vêem o hidrogênio como o combustível do futuro, principalmente por ser considerado como uma fonte de energia limpa. A criação de acordos entre países para reduzirem emissões de gases poluentes impulsiona as pesquisas com o hidrogênio. Atualmente, existe um grande projeto que está sendo analisado pelos 27 países-membros do Conselho Europeu, chamado Pacote Energia-Clima, que consiste em um projeto de lei ambiental que tem como meta até 2020 a redução de 20% das emissões de gases do efeito estufa, o uso de 20% de energia renovável e 20% de redução do consumo de energia [2]. A partir deste contexto é possível perceber a necessidade da criação de novas tecnologias que não utilize o petróleo como o principal combustível, visando, principalmente, a diminuição de emissão de gases poluentes para a atmosfera. O hidrogênio possui certas características vantajosas no que diz respeito à emissão de gases, alto valor energético e abundância. Todavia, algumas desvantagens ainda precisam ser excluídas ou minimizadas para uma utilização em grande escalas.

Pertinente às vantagens do hidrogênio, é visto que ele possui um alto valor energético por massa que é igual a 142 MJ/kg, este valor chega a ser maior do que o equivalente ao hidrocarboneto líquido (petróleo natural). Outra vantagem é que quando colocado em combustão com o oxigênio são gerados vapores de água, porém se for com o ar ocorrerá a formação de óxidos de nitrogênio, que poderá ser evitada com a utilização de filtros de oxigênio e outras técnicas [1]. De uma maneira geral, o hidrogênio pode ser considerado como uma fonte de energia abundante e limpa dependendo da sua procedência em relação ao gasto de energia.

As principais desvantagens do hidrogênio estão relacionadas com a geração, o risco de explosão e o armazenamento eficaz. Em relação à geração, existem alguns processos para a fabricação de hidrogênio, dentre eles estão a produção por meio da luz solar em combinação com células fotovoltaicas e eletrólises da água, e a geração de

hidrogênio com o uso de combustíveis fósseis e reações de cadeia de hidrocarbonetos (CH_2) com H_2O sob altas temperaturas, fazendo com que o produto final sejam moléculas de CO_2 e H_2 . Para uma dissociação direta do hidrogênio da molécula de H_2O é necessária a aplicação de uma temperatura bem elevada, acima de $2000\text{ }^\circ\text{C}$, isto faz com que o processo tenha um alto gasto de energia. E, se tratando da produção de hidrogênio para fins energéticos tornam-se inviáveis processos com grande consumo de energia. O risco de explosão está relacionado com a alta combustão do hidrogênio gasoso quando posto em contato com o ar, mas a utilização de diferentes técnicas de armazenamento, como as formas sólida e líquida fazem com que este risco diminua bastante. O armazenamento eficaz está relacionado diretamente dois fatores: armazenamento que tenha boa densidade de hidrogênio e processo de armazenamento que não tenha um consumo elevado de energia.

2.2 - Sistemas armazenadores de hidrogênio

Atualmente, um dos objetivos mais desafiadores para ciência é encontrar uma possibilidade de armazenar o hidrogênio de forma segura, com grande densidade gravimétrica e com viabilidade de absorver e desorver hidrogênio em pressões e temperaturas não tão elevadas. Dentre as maneiras já existentes de armazenar o hidrogênio destacam-se o armazenamento sob a forma de gás comprimido, líquida e a sólida, isto é, por hidretos.

A forma gasosa apresenta riscos elevados de explosão e para liquefazer o hidrogênio é necessário um grande consumo de energia. Devido a isso, o armazenamento por hidretos se torna bastante atraente. A fim de exemplificar, um carro de pequeno porte pode utilizar 24 kg de combustível à base de petróleo para se mover por 400 km. No caso do combustível ser o hidrogênio, foram realizados cálculos que mostraram que apenas 8 kg seriam necessários como combustível para um motor por combustão ou 4 kg no caso de um motor elétrico [1]. A figura 2.1 ilustra o volume por diferentes formas de armazenar 4 kg de hidrogênio, a forma de armazenar sob hidreto metálico foi a que apresenta o menor volume, por possuir uma densidade volumétrica de hidrogênio maior em relação aos outros tipos apresentados.

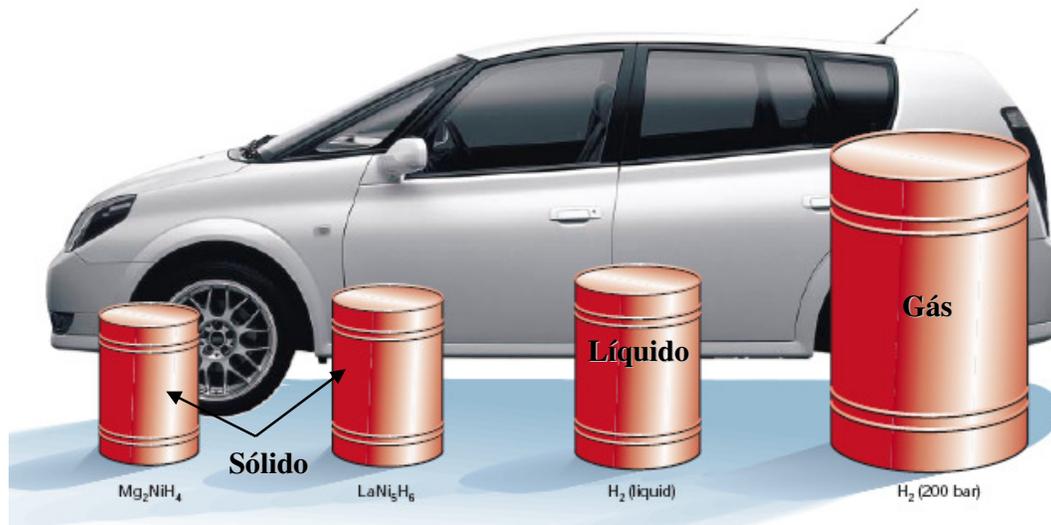


Fig. 2.1. Ilustração para diferentes formas de armazenamento de uma mesma quantidade de hidrogênio necessária para mover um carro elétrico por 400 km. Adaptado de Schlapbach e Zuttell [1].

2.2.1 - Gás comprimido

O hidrogênio armazenado sob a forma de gás comprimido num cilindro apresenta baixa densidade energética. Para se ter um ganho energético comparado ao gás natural, seria necessário que o hidrogênio fosse envasado sob uma pressão bem maior que a normalmente usada, que é de 200 bar [3]. O cilindro, por sua vez, tem que ser composto por um material de alta resistência, que não ofereça riscos de vazamento. Isso faz com que este cilindro ganhe grandes proporções. A figura 2.2 mostra a imagem de uma bicicleta elétrica apresentada na Feira de Hannover em 2003 que utiliza como fonte de energia um cilindro de gás de hidrogênio.

Este método é amplamente usado em instituições de ensino para fins de pesquisa, indústrias e outras aplicações, onde a relação entre a densidade energética necessária e o espaço disponível não seja problema.



Fig. 2.2. Fotografia de um armazenador de hidrogênio sob a forma de gás comprimido, feito de compostos de carbono aplicado a uma bicicleta elétrica apresentada na Feira de Hannover em abril de 2003. Adaptado de Dos Santos et al. [3].

Quanto à segurança, é importante ressaltar que o hidrogênio gasoso é altamente explosivo em contato com o ar. Como os cilindros armazenam o hidrogênio sob elevada pressão, qualquer falha no material ou durante uma operação pode provocar a liberação de uma grande quantidade de hidrogênio, que pode gerar em explosões dependendo da quantidade de hidrogênio liberada.

2.2.2 - Hidrogênio líquido

O armazenamento sob a forma de líquido é realizado sob uma temperatura abaixo de -235°C . Este método consegue armazenar uma quantidade maior de hidrogênio por unidade de volume, o que facilita o seu transporte em maiores quantidades. Em contrapartida, para chegar e manter-se nessa temperatura é necessário um alto consumo de energia, o que aumenta o custo final e reduz a eficiência total de energia do processo (cerca de 40% da energia contida no hidrogênio é perdida) [3]. Por oferecer condições de temperatura favoráveis, as aplicações do armazenamento por hidrogênio líquido são mais viáveis ao setor aeroespacial.

2.2.3 - Sólido: hidretos

A densidade volumétrica do hidrogênio na forma sólida é de $70,6 \text{ kg/m}^3$ [1], semelhante a do hidrogênio líquido ($70,8 \text{ kg/m}^3$), isso faz com que uma quantidade maior de energia seja obtida por volume em relação a forma gasosa, na qual é preciso comprimir o hidrogênio gasoso a alta pressão para armazenar uma quantidade maior de gás nos cilindros a fim de alcançar valores de densidade próximos a estes.

Uma das vantagens deste sistema é a possibilidade de um armazenamento seguro, pois o hidrogênio é armazenado a uma pressão não significante em relação à do ambiente, e com isso, qualquer vazamento ocorre de maneira lenta e em poucas quantidades. Além do mais, a temperatura do tanque armazenador decresce com a liberação do hidrogênio inibindo a dessorção deste [3].

Os hidretos metálicos podem ser divididos em três grupos quanto a sua ligação e o elemento formador: binário, intermetálico e complexo. A figura 2.3 apresenta esses diferentes tipos de hidretos metálicos. Atualmente, a literatura reporta diversos tipos de sistemas metálicos, como exemplos, $\text{PdH}_{0,6}$, terras raras REH_2 , REH_3 ou MgH_2 , cada um com características próprias.

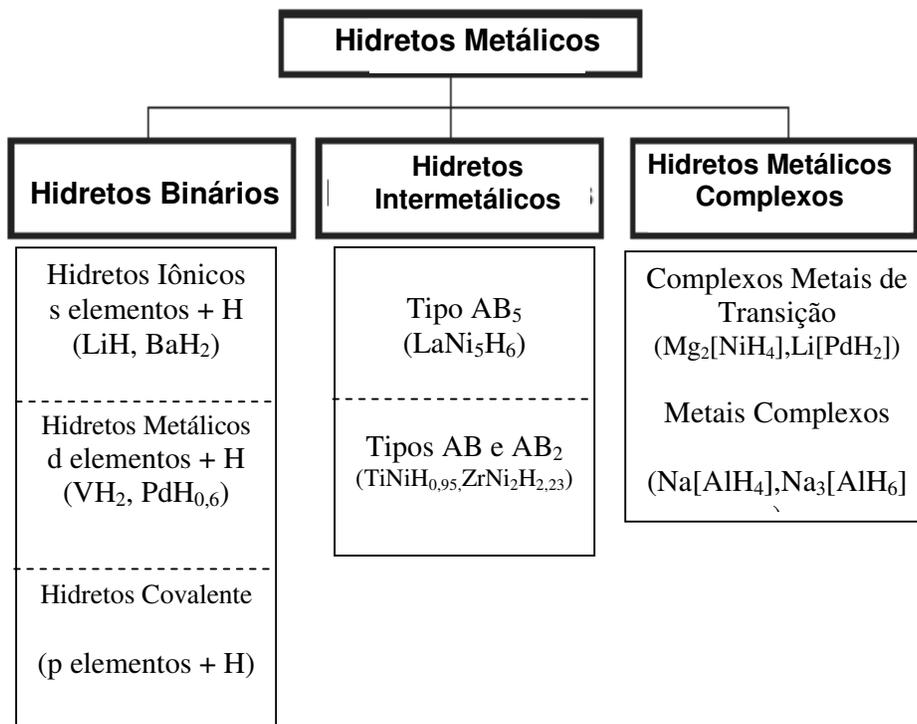


Fig. 2.3. Classificação dos hidretos metálicos. Adaptado de Johansson [4].

A densidade gravimétrica do hidrogênio armazenado é um dos fatores importantes para aplicações não estáticas, como tanques de combustíveis para automóveis com tecnologia apropriada. Vários tipos de hidretos apresentam altas densidades gravimétricas como o LiBH_4 (18% em peso de H) e o MgH_2 (7,6% em peso de H) [1]. Porém, outro fator importante a ser considerado é a temperatura necessária para a liberação do hidrogênio do material, pois esta reação é endotérmica. Muitos materiais que apresentam uma boa densidade gravimétrica exigem temperaturas elevadas para a dessorção do hidrogênio, como é o caso dos alanatos e boratos. Dentro deste contexto, a figura 2.4 apresenta uma visão comparativa das características de alguns tipos de hidretos metálicos, nanotubos de carbono e outros hidrocarbonetos, relacionando a densidade, a densidade volumétrica de hidrogênio e a capacidade mássica de absorção de hidrogênio. Os metais estão representados pela cor vermelha apresentam os melhores valores quanto a densidade volumétrica de hidrogênio. Os alanatos e os boratos estão representados pela cor bege, eles apresentam uma boa capacidade de absorção de hidrogênio, porém baixa densidade volumétrica de hidrogênio e temperaturas elevadas para dessorção. A cor verde representa os hidretos a partir de carbono (nanotubos e hidrocarbonetos na forma líquida), apesar de apresentarem alta capacidade mássica de hidrogênio, o ponto de ebulição desses hidretos é baixo em torno de 0°C .

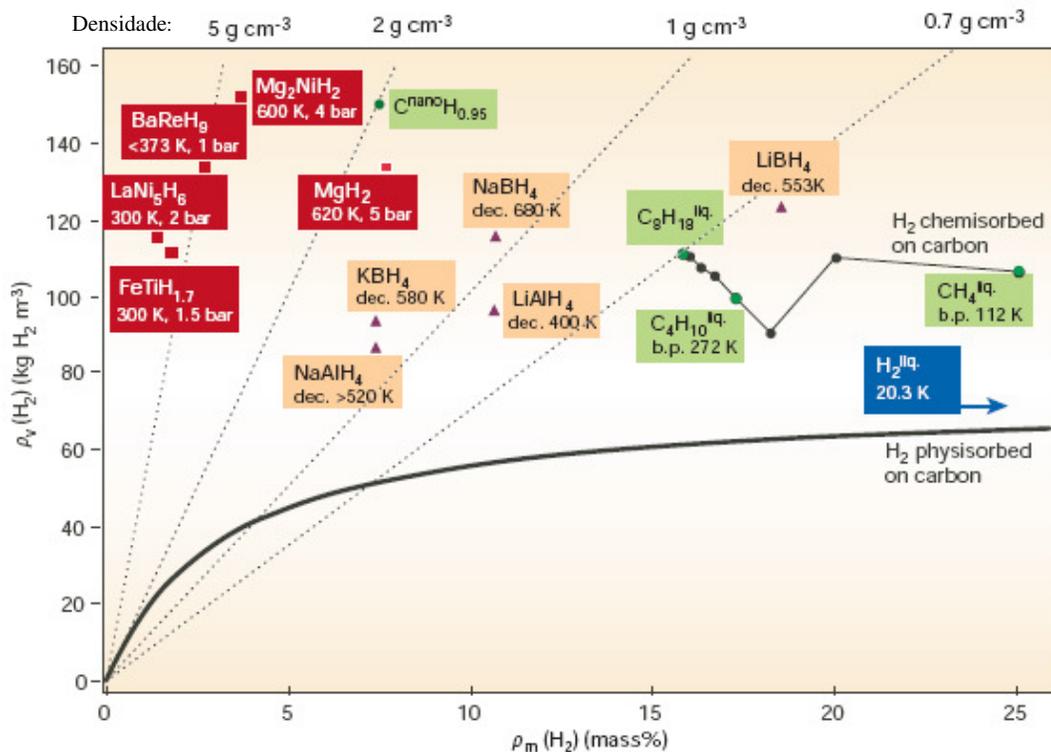
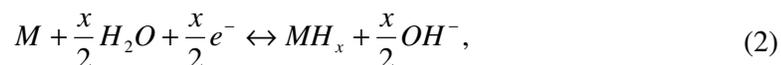


Fig. 2.4. Apresentação de alguns tipos de hidreto quanto a sua capacidade mássica de absorção de hidrogênio (ρ_m), densidade volumétrica de hidrogênio (ρ_v) e densidade. Adaptado de Schlappbach e Zuttel[1].

2.3 – Hidretos Metálicos

2.3.1 – Formação

A formação de hidretos num metal pode acontecer por duas formas, dissociação química direta e eletroquimicamente pela quebra da molécula de água [5]. Essas reações são:



onde M representa o metal.

A formação do hidreto no metal é exotérmica e facilmente reversível com aplicação de calor. Os átomos de hidrogênio absorvidos no metal ocupam os sítios intersticiais octaédricos e/ou tetraédricos da rede cristalina [6]. A figura 2.5 ilustra esses tipos de ocupação nos diferentes tipos de rede cristalina.

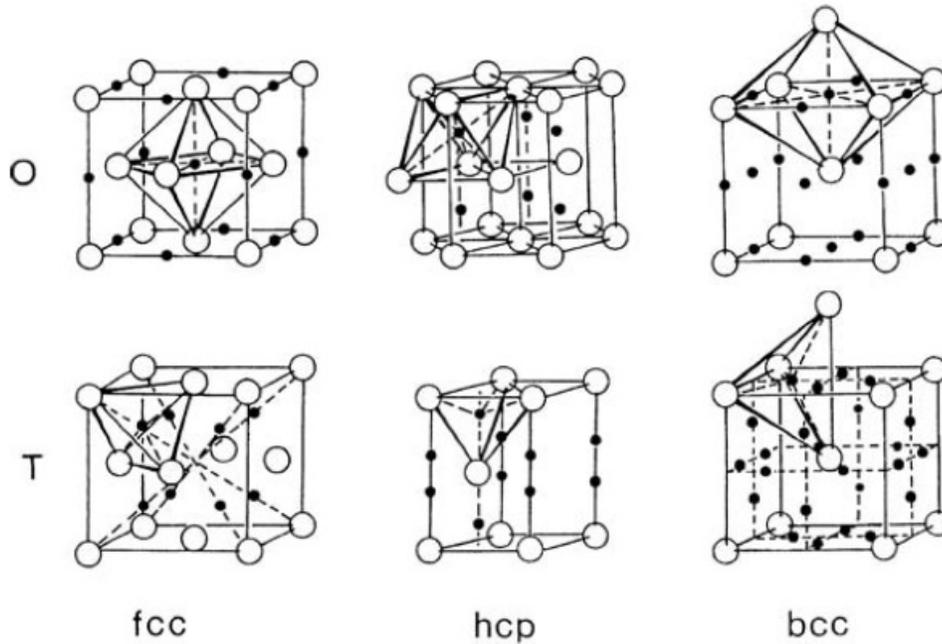


Fig. 2.5. Sítios intersticiais (●) octaédrais (O) e tetraédrais (T) nas redes cúbicas de face centrada (cfc), hexagonal compacta (hcp) e cúbica de corpo centrado (ccc) [6].

No sistema metal hidrogenado poderá ocorrer a formação de duas diferentes fases, a fase α (solução sólida) e a fase β (fase hidreto), dependentes da concentração de hidrogênio dissolvida no metal. Para baixas concentrações ($H/M < 0,1$), o hidrogênio se difunde no material em forma de solução sólida. Entretanto, para concentrações mais altas ($H/M > 0,1$), a forte interação entre hidrogênio-metal se torna uma importante causa para a expansão do parâmetro de rede, e ocorre a nucleação e crescimento da fase hidreto (fase β) [7]. A figura 2.6 apresenta um esquema da absorção do hidrogênio sob a forma da fase α e β . O lado esquerdo da imagem representa a reação do gás H_2 com o metal e o lado direito a eletrólise de moléculas de água que liberam o hidrogênio para a interação com a superfície do metal.

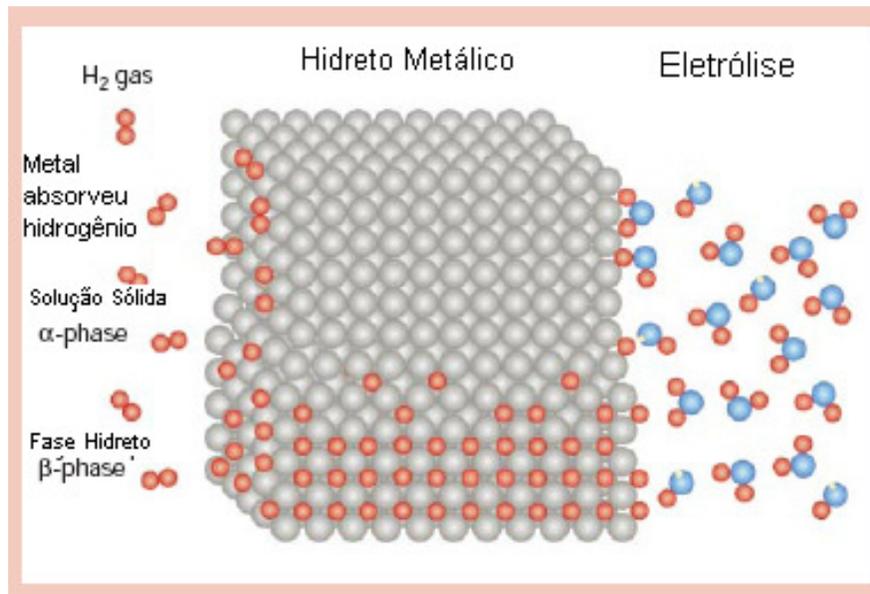


Fig. 2.6. Esquema de absorção do hidrogênio por um metal. Adaptado de Zuttel [7].

2.3.2 - Cinética de formação de hidretos

Para um armazenamento de hidrogênio eficiente uma rápida cinética de formação de hidreto é desejável. As propriedades cinéticas de um sistema metal-hidrogênio vão depender diretamente da sua composição, de sua estrutura cristalina e da pressão aplicada ao sistema: quanto maior a diferença entre a pressão do sistema e a pressão de equilíbrio mais rápida é a taxa da reação [8]. Assim, o estudo mais detalhado sobre este processo se torna importante para a melhor análise dos resultados.

A cinética de formação de hidretos num metal pode ser dividida em cinco fases reversíveis, que vão desde a decomposição do gás diatômico (H_2) até a difusão dos átomos de hidrogênio no interior da rede cristalina do metal.



Essa reação tem dependência direta com a temperatura, pressão e concentração.

O mecanismo reversível de absorção do hidrogênio por um metal pode ser descrito pelas seguintes etapas [9]:

- I – Adsorção física das moléculas de hidrogênio.
- II – Dissociação das moléculas de hidrogênio e adsorção química.
- III – Penetração na superfície do metal pelos átomos de hidrogênio.

IV – Difusão dos átomos de hidrogênio para o interior da rede do metal, por mecanismos intersticiais ou de lacunas.

V – Formação de hidreto na interface metal-hidreto.

A figura 2.8 mostra um esquema dessas etapas para a formação e dissolução do hidreto.

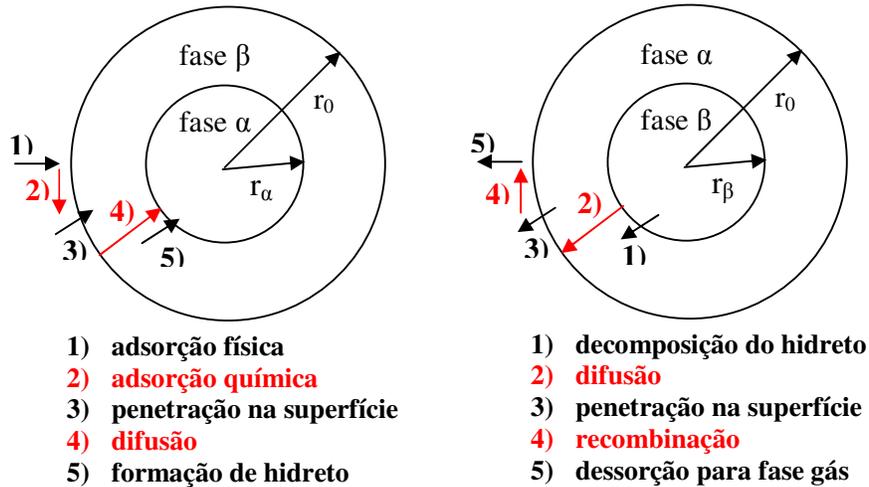


Fig. 2.8. Esquema das etapas apresentadas para (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio em uma partícula esférica de um sistema metal/hidreto em pó. Adaptado de Martin et al. [10].

A adsorção física é liderada pelas interações eletrostáticas de Van der Waals, que é a primeira interação atrativa entre a molécula de hidrogênio e a superfície do metal. A energia necessária para esta interação é em torno de 10 kJ/mol para uma molécula que tenha um raio de aproximadamente 0,2 nm. Para a dissociação das moléculas de hidrogênio e a formação de uma ligação entre os átomos de hidrogênio e o metal é necessário que se vença uma barreira de ativação cuja intensidade depende dos elementos formadores da superfície do metal. Os átomos de hidrogênio compartilham seus elétrons com os átomos da superfície do metal o que caracteriza a adsorção química, e a energia liberada é de aproximadamente 50 kJ/mol para o H₂. Em seguida, os átomos adsorvidos penetram na subcamada da superfície do metal e, por fim, ocorre a difusão dos átomos de hidrogênio no interior do metal através dos sítios intersticiais [11]. A figura 2.9 esquematiza a distribuição dos átomos de hidrogênio durante as cinco etapas para a formação da fase hidreto, onde as esferas vermelhas representam o hidrogênio e as esferas cinzas a rede cristalina de um metal qualquer.

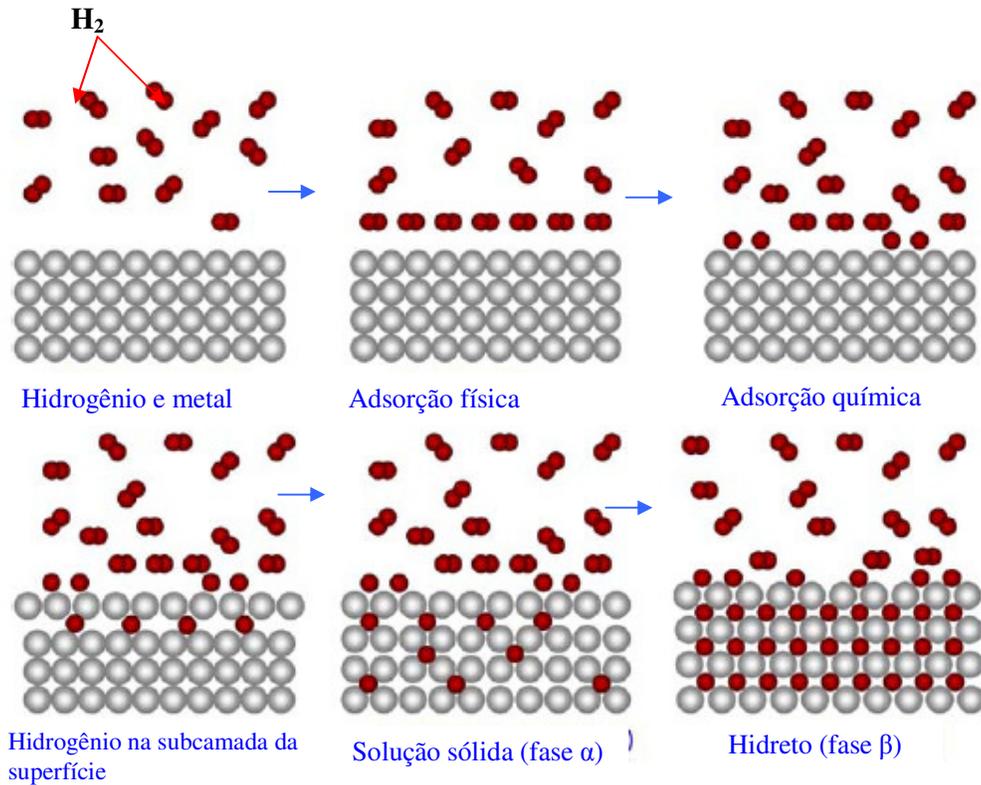


Fig. 2.9. Ilustração esquemática do processo de formação de hidreto numa rede cristalina. Adaptado de Pundt e Kirchheim [9].

Além do mecanismo por saltos entre sítios intersticiais, os átomos de hidrogênio podem difundir-se na rede cristalina através de “caminhos” formados por regiões com descontinuidades na estrutura cristalina, também chamados de “curto circuito” [12]. Os átomos se movimentam por estes caminhos com uma velocidade relativamente mais alta. Alguns exemplos desses caminhos são contornos de grão, superfícies e discordâncias. A figura 2.10 ilustra as possíveis formas que o hidrogênio pode se acomodar na rede cristalina de um metal.

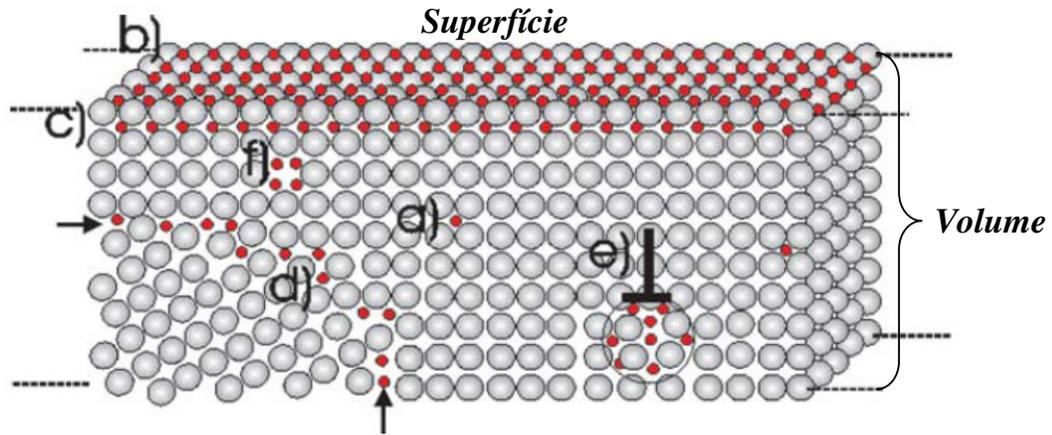


Fig. 2.10. Ilustração esquemática dos diferentes tipos de sítios aprisionadores para os átomos de hidrogênio para baixa concentração em nanoescala: (a) hidrogênio localizado nos interstícios da rede cristalina da matriz, (b) nos sítios aprisionadores na superfície do material, (c) nos sítios subsuperficiais, (d) nos contornos de grão, (e) nas discordâncias e (f) nas lacunas. Adaptado de Pundt e Kirchheim [9].

Com base neste contexto, ligas e compósitos nanocristalinos, que possuem alta densidade de interfaces como contornos de grão, devem apresentar cinética tanto de formação quanto de dissolução do hidreto mais rápidas que seus correspondentes cristalinos. A figura 2.11 mostra a comparação da taxa de absorção de hidrogênio entre uma liga nanocristalina e policristalina de Mg_2Ni . A amostra nanocristalina consegue absorver maior quantidade de hidrogênio em menos tempo que a policristalina. O mecanismo predominante para este resultado é a penetração dos átomos de hidrogênio para o interior do material com maior facilidade através dos contornos de grãos, postergando uma rápida formação de hidretos na superfície da amostra, o que impediria a penetração de mais átomos de hidrogênio [13].

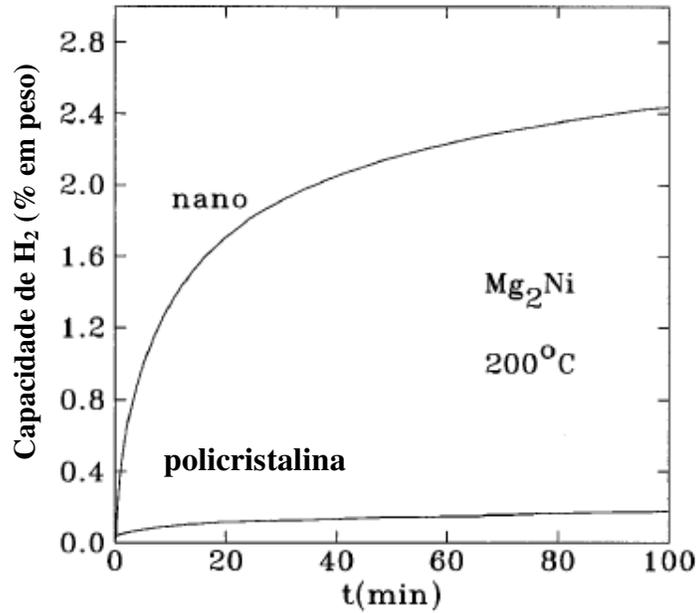


Fig. 2.11. Taxa de absorção de hidrogênio para uma liga nanocristalina e policristalina Mg₂Ni à 200°C.

Adaptado de Zaluska et al. [13].

2.3.3 – Aspectos termodinâmicos da formação dos hidretos metálicos

A reação de formação do hidreto pode ser analisada isotermicamente através de gráficos conhecidos como curvas isotermas de pressão-concentração de hidrogênio (PCT), que estabelecem uma relação entre concentração de hidrogênio, pressão e temperatura para o sistema metal-hidrogênio.

Para o comportamento ideal, a uma dada temperatura e pressão de hidrogênio, corresponde em equilíbrio a uma concentração de hidrogênio no metal. Analisando esses pontos de equilíbrio, verificou-se que a pressão de equilíbrio do hidrogênio depende da temperatura e da concentração de hidrogênio no metal numa relação representada pela figura 2.12 [14].

A figura 2.12 ilustra a formação do hidreto a partir de um gráfico P-C-T para o caso de um comportamento ideal.

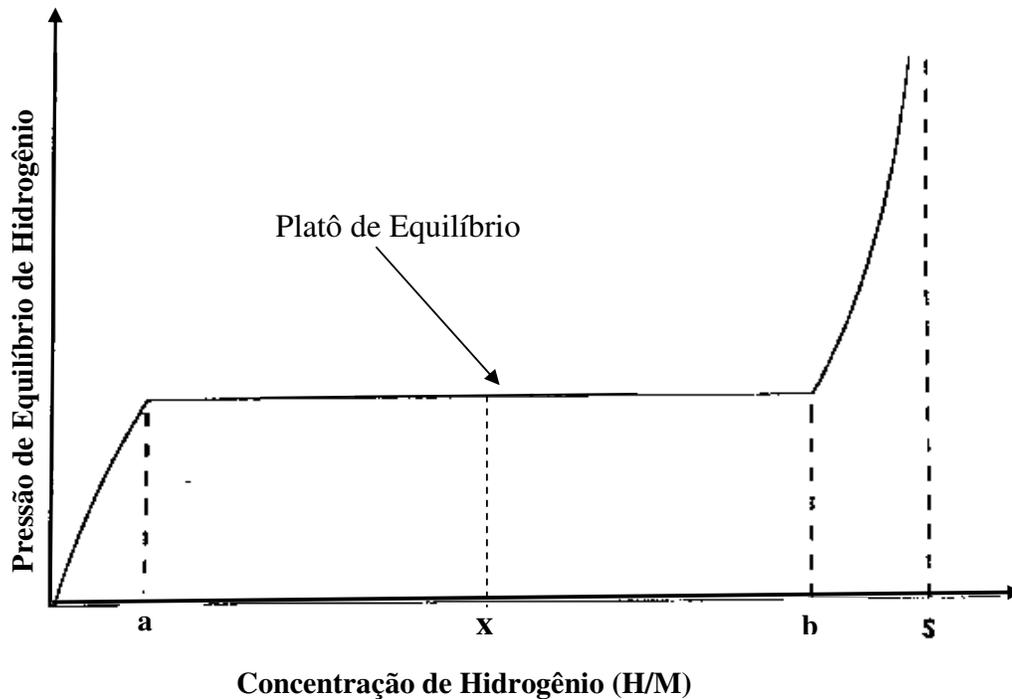


Fig. 2.12. Gráfico da curva PCT ideal da formação de um hidreto (absorção). Adaptado de Charbonnier [15].

São descritas abaixo as principais etapas de formação do hidreto no metal [15]:

- Para baixas concentrações de hidrogênio ($0 \leq x \leq a$), os átomos de hidrogênio apresentam-se dissolvidos no metal ou na liga (M) em solução sólida MH_x , chamada de fase α . A capacidade máxima da fase α aumenta com a temperatura e pressão. A estrutura cristalográfica do metal puro é conservada. Nesta região inicial da isoterma, a relação entre a pressão de equilíbrio e a concentração de hidrogênio $(H/M)_\alpha$ pode ser descrita pela lei de Sievert [15]:

$$P = k[(H/M)_\alpha]^2 \quad (4)$$

- Quando a solução sólida atinge a saturação ($x \geq a$), os átomos de hidrogênio se rearranjam formando uma sub-rede de hidrogênio no interior do metal, provocando uma transformação progressiva da fase α na fase hidreto, chamada de fase β . Durante a transformação, a pressão se mantém constante o que gera num platô de equilíbrio, e nesse caso as duas fases α e β coexistem. Diferentemente do que ocorre na fase α , muitos hidretos metálicos binários têm a sua estrutura cristalina modificada daquela do

metal puro, devido a distorção na rede provocada pela ocupação dos átomos integrantes da fase β .

- Com o término da transformação da fase α em β ($x \geq b$), é necessário um expressivo aumento na pressão para a saturação ($x = s$) da fase β , ou seja, aumentar a concentração de hidrogênio no metal aumentando assim a concentração de hidreto. Alguns sistemas apresentam dois ou mais patamares, o que corresponde à formação de duas ou mais fases hidreto.

Muitos dos hidretos metálicos não apresentam isotermas com a formação perfeitamente de um platô ou apresentam isotermas dos processos de formação dos hidretos (absorção de hidrogênio) não coincidentes com as obtidas nos processos de dissociação dos hidretos (dessorção de hidrogênio), conhecido como fenômeno de histerese como mostra a figura 2.13. Caso ocorra uma inclinação no platô, esta é gerada pela presença de defeitos cristalinos no metal. Estes defeitos são em geral criados durante o processamento da liga quer seja por moagem ou por laminação por exemplo.

No caso da histerese, vários estudos são apresentados para a origem deste fenômeno, o modelo geralmente admitido afirma que durante a formação da fase β é necessária a aplicação de uma pressão pouco maior que a pressão de equilíbrio teórica, devido a possíveis mecanismos de resistência à inserção dos átomos de hidrogênio nos sítios intersticiais. Durante a dessorção, os átomos de hidrogênio que vão saindo do material causam um relaxamento na rede cristalina o que possibilita a aplicação de uma pressão mais próxima da pressão de equilíbrio teórica [15].

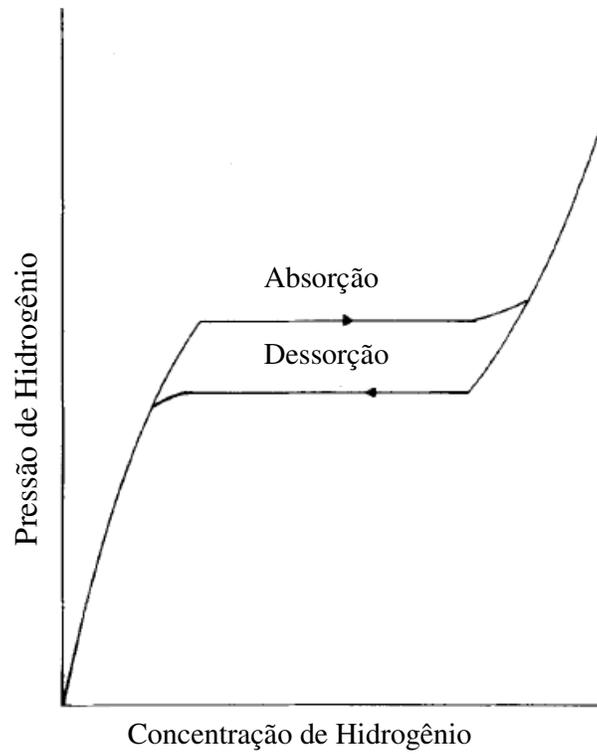


Fig. 2.13. Gráfico PCT mostrando a histerese num sistema metal-hidrogênio. Adaptado de Martin et al.[10].

A figura 2.14 mostra exemplos reais de isotermas com as características expostas acima. Mesmo que um número grande de argumentos exista para as causas da histerese, concorda-se geralmente que a histerese reduz a eficiência dos sistemas de armazenamento de hidrogênio [8].

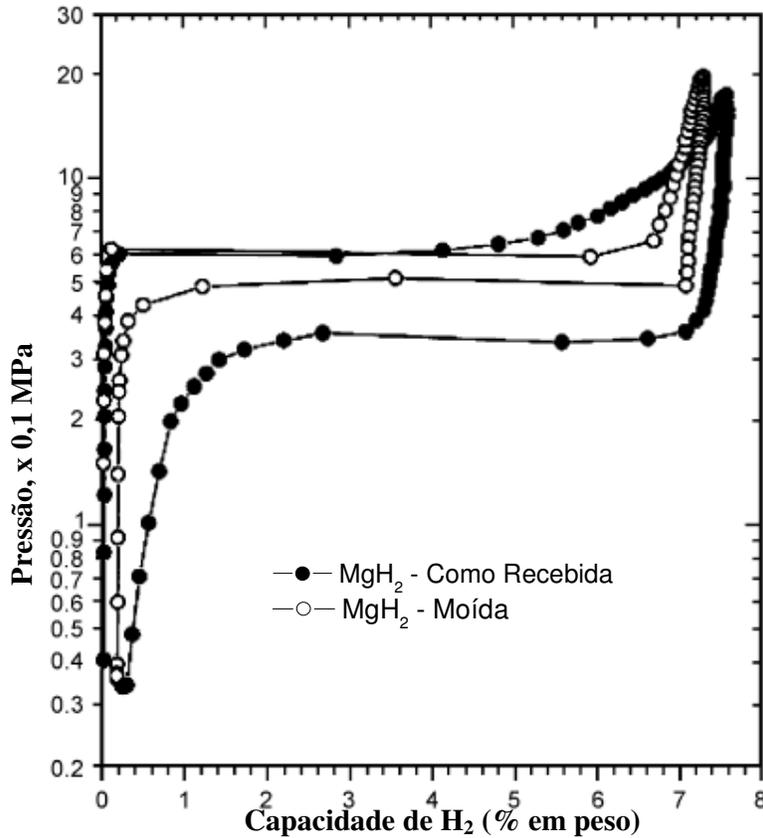


Fig. 2.14. Curvas PCT do hidreto MgH₂ à 623K com e sem moagem mecânica. Adaptado de Sakintuna et al.[5].

A figura 2.15 mostra que a pressão de equilíbrio P_{eq} (pressão corresponde ao platô) varia em função da temperatura, essa relação é descrita por variações na entalpia e entropia (ΔH e ΔS , respectivamente) durante a formação e dissociação do hidreto. Essas grandezas são características do comportamento termodinâmico de um sistema metal-hidreto. A variação de entropia corresponde, na maior parte, a passagem do gás hidrogênio molecular em átomos de hidrogênio dissolvido na rede cristalina do sólido e a variação de entalpia caracteriza a estabilidade da ligação do hidrogênio no metal [11]. É possível a dedução desses valores experimentais a partir de um conjunto de isotermas PCT e com a utilização da equação de Van't Hoff (eq. 5):

$$\frac{d \ln K_T}{dT} = - \frac{d \ln \left(\frac{P_e}{P_0} \right)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (5)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura do sistema, P_e é a pressão de equilíbrio referente ao platô, P_0 é a pressão padrão (101325Pa) e K_T é a constante de equilíbrio termodinâmico.

Integrando a equação 5, obtêm-se:

$$\ln\left(\frac{P_e}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (6)$$

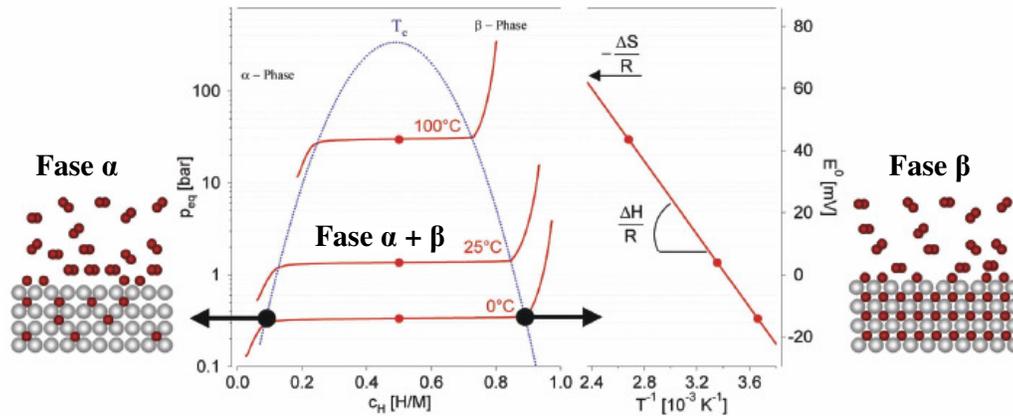


Fig. 2.15. Curvas PCT de um típico composto intermetálico ao lado direito. E ao lado esquerdo o gráfico plotado da equação de Van't Hoff. Adaptado de Zuttel [11].

A partir da equação 6, os dados obtidos das isothermas PCT podem ser agrupados em um gráfico $\ln P_{eq}$ versus $1/T$, e com isso é possível obter os valores de ΔH e ΔS , através dos coeficientes angulares e lineares, respectivamente, da curva resultante. Estas curvas permitem igualmente comparar os diferentes graus de estabilidade dos hidretos através de uma simples observação do grau de inclinação da curva plotada. A figura 2.16 apresenta algumas dessas curvas calculadas a partir da equação de Van't Hoff para diversos tipos de hidretos. Fazendo uma comparação entre o hidreto de magnésio (MgH_2) e o hidreto de Pd ($\text{PdH}_{0,6}$), este último apresenta uma estabilidade maior em um intervalo maior de temperatura entre 60 e 300 °C, enquanto que o MgH_2 é estável em pressões em torno de 1 bar entre 300 e 400 °C.

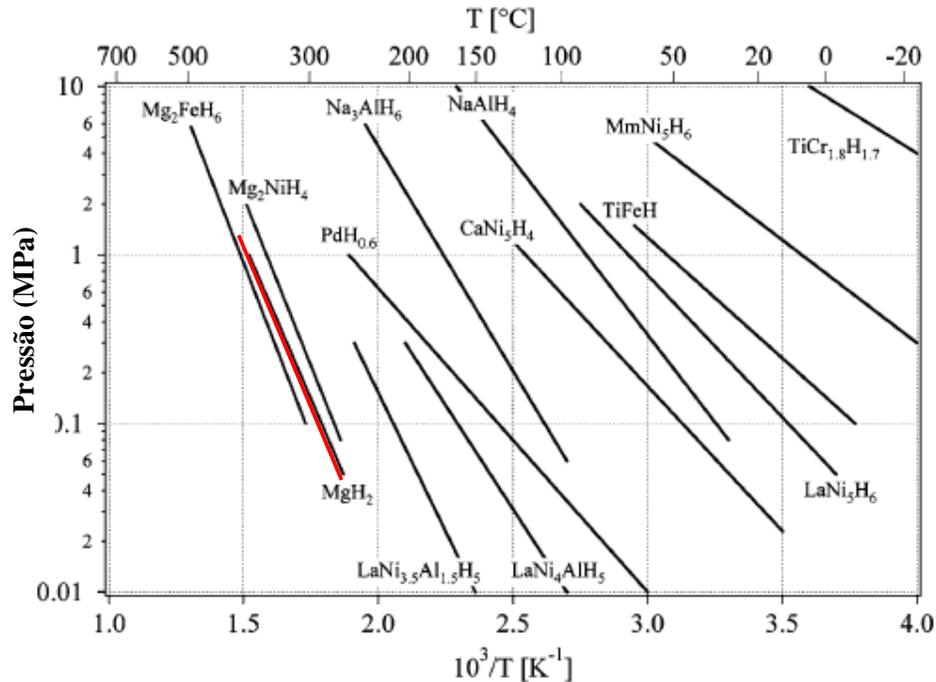


Fig. 2.16. Curvas plotadas da eq. de Van't Hoff para alguns hidretos metálicos. Adaptado de Zuttel [11].

2.3.4 – A opção pelo uso das ligas à base de Mg

O departamento de energia dos EUA (DOE) determinou alguns requisitos mínimos que uma boa liga armazenadora de hidrogênio deva ter: capacidade de armazenamento de hidrogênio mínima de 6,5% em peso e 65g/l de hidrogênio disponível [5]. Por se tratar de uma energia considerada limpa, a busca pelos melhores sistemas e materiais é bastante acentuada. Diante disso, pesquisas do mundo todo buscam os melhores resultados através de diferentes técnicas e processos. As principais características para o desenvolvimento de armazenadores de hidrogênio para aplicações comerciais [16] são:

- ❖ baixo custo
- ❖ alta densidade de energia
- ❖ baixa temperatura para armazenamento e liberação do hidrogênio
- ❖ rápida cinética
- ❖ alta densidade volumétrica
- ❖ resistência a penetração de contaminantes como O₂, H₂O, CO, etc.

Uma grande variedade de ligas com diferentes hidretos pode ser encontrada na literatura, mas o Mg é apontado como um metal promissor para o uso em armazenamento de hidrogênio. As principais características que o promovem a este status é o seu custo baixo devido a abundância na Terra, capacidade de armazenar até 7,6% em peso de hidrogênio, excelente reversibilidade, densidade baixa de 1,75g/cm³ e formação de hidreto estável.

O diagrama de fase do Mg-H é mostrado na figura a seguir 2.17, apesar de apresentar apenas o MgH₂ é comprovado a existência de três diferentes fases para este hidreto: β , γ e δ [17, 18]. A fase β -MgH₂ é formada a partir de pressões mais baixas e a fase γ -MgH₂ é formada a partir da β em condições de alta pressão de H₂ (>80kbar) e temperatura ambiente (20°C). Bastide et al. [18] reportou essa transformação da fase β em γ . A fase γ -MgH₂ possui estrutura cristalina ortorrômbica do tipo α -PbO₂.

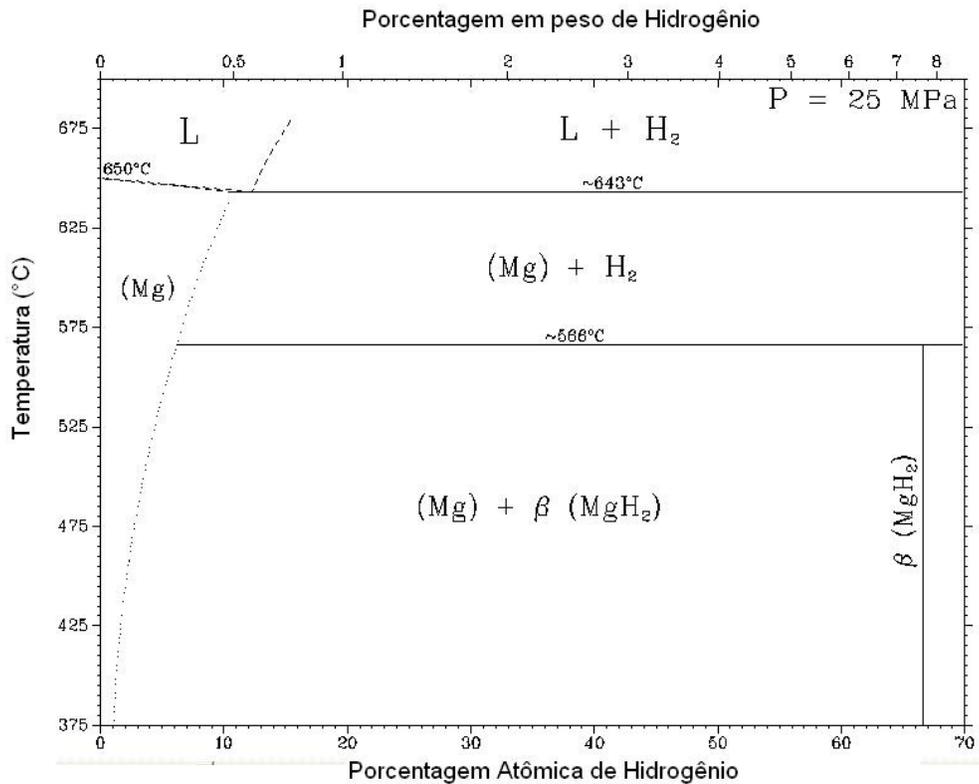


Fig. 2.17. Diagrama de fase do Mg-H. Adaptado de Binary Alloy Phase Diagrams ASM International [19].

O Mg tem estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta, enquanto que fase β -MgH₂ tem estrutura cristalina tetragonal. A partir dos dados cristalográficos contidos no livro Pearson's Handbook [20] foi feita uma ilustração usando o software Powder Cell

versão 2.4 da estrutura cristalina da fase β -MgH₂ como mostra a figura 2.18, dando uma idéia mais visual da posição ocupada dos átomos de Mg e H.

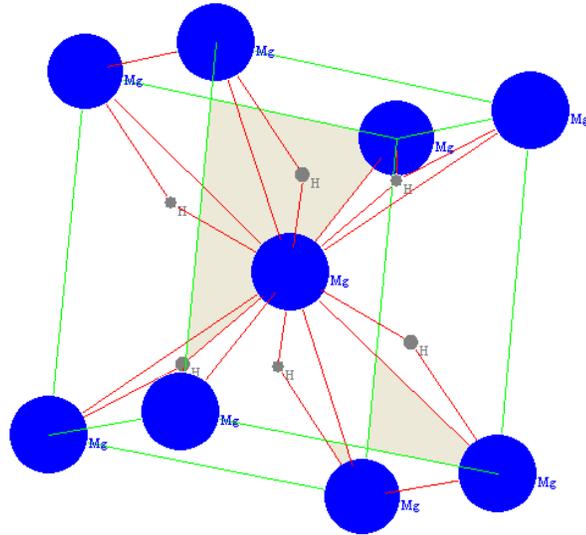


Fig. 2.18. Ilustração da estrutura tetragonal da fase β -MgH₂

A temperatura necessária de 300°C para a liberação do hidrogênio e a cinética lenta dos processos de formação e dissolução completa do hidreto [16] não fazem do Mg puro o material ideal para aplicações principalmente as móveis.

Os principais fatores relacionados a estas limitações são:

1. Fácil formação de óxidos e hidróxidos na superfície do metal.
2. Elevada energia necessária para a dissociação das moléculas de hidrogênio, devido à superfície limpa de puro Mg.

2.3.5 – Estratégias para melhoria das propriedades cinéticas de absorção/dessorção de hidrogênio em ligas à base de Mg

A formação de óxidos e hidróxidos na superfície do material impede a penetração do hidrogênio, possibilitando uma cinética mais lenta e menor capacidade de armazenamento de hidrogênio. O segundo fator apresentado na seção anterior implica na realização de algum tratamento, antes da hidrogenação, para a melhoria da superfície do material que possibilite a dissociação das moléculas de hidrogênio mais facilmente e rápido.

Contudo, esses fatores podem ser minimizados ou eliminados através de modificações na microestrutura das ligas à base de Mg, tais como a criação de mais contornos de grãos, discordâncias e lacunas, oriundos da deformação plástica e tensão na rede cristalina que por sua vez aceleram o processo de difusão do hidrogênio [21].

Estas modificações podem ser observadas através da adição de elementos de ligas e processamentos de diferentes tipos como moagem mecânica, ECAP e laminação.

A literatura reportou trabalhos de ligas à base de Mg que continha a adição de elementos de liga do tipo:

- Metais de transição
- Óxidos metálicos
- Compostos químicos: cloretos e compostos inorgânicos
- Compostos intermetálicos
- Materiais de carbono

A figura 2.19 mostra o resultado alcançado por Yao e Lu [16] ao adicionar vanádio e titânio como elementos de liga ao Mg. Eles mostraram que a energia para a dissociação da molécula de hidrogênio (H_2) decresceu bruscamente em comparação ao Mg puro.

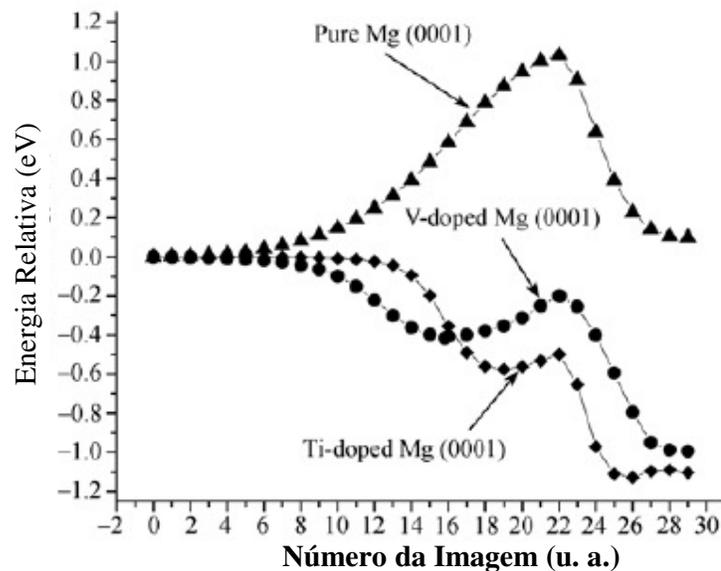


Fig. 2.19. Energia para a dissociação do hidrogênio na superfície do Mg (0001) puro e dopado com Ti e V. Adaptado de Yao e Lu [16].

A moagem mecânica de alta energia (*high energy ball milling*) é um dos processos mais utilizados para promover a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio em ligas à base de Mg. Este processo tem como objetivo maior a diminuição do tamanho de grão (nanocristalização), o que se obtém ao final é um material com uma microestrutura abundante em defeitos e contornos de grãos que interligam a superfície ao interior da liga processada. Estes defeitos e contornos facilitam a penetração dos átomos de hidrogênio ao interior do material, e com isso a formação de hidretos não fica limitada apenas a superfície do material. A formação de uma estrutura multi-cristalina é um dos fatores responsáveis pela melhoria da cinética de hidrogenação, pois promove mecanismos de difusão do hidrogênio: pela interface formada entre o Mg e o hidreto de Mg, por entre os contornos e defeitos internos da fase hidreto [22].

A moagem de alta energia pode ser associada a diferentes tipos de processos que recebem nomenclaturas diferentes, entre eles tem-se: elaboração mecânica de ligas através da mistura de diferentes elementos ou ligas/compostos (*mechanical alloying*), moagem de pós com a mesma composição, como metal puro e composições intermetálicas (*mechanical milling*) e moagem mecânica sob atmosfera controlada que possibilita reações químicas do tipo gás-sólido (*reactive milling- moagem de apenas um componente e reactive mechanical alloying – moagem de uma mistura de componentes*) conhecida como moagem reativa (MR) [23].

O presente trabalho foi utilizado o processamento por MR sob atmosfera de hidrogênio para moagem em um moinho planetário com rotação de 300 RPM. A fragilização dos elementos envolvidos, pela reação com hidrogênio, facilita a redução de partículas rapidamente e em conjunto há formação de hidretos, durante o processamento, tanto estáveis quanto metaestáveis [24].

2.3.6 – Exemplos da literatura de trabalhos com adição de elementos e moagem mecânica de alta energia

Neste capítulo serão apresentados alguns exemplos reportados pela literatura que utilizam a adição de elementos e/ou o processo de moagem mecânica de alta energia para melhoria na cinética de absorção/dessorção de hidrogênio.

Um dos primeiros trabalhos envolvendo o paládio (Pd) foi realizado pelo cientista Graham, em meados do século XIX, que relatou que o elemento Pd poderia

absorver grandes quantidades de hidrogênio [4]. Na literatura é possível encontrar trabalhos [25-27] que apresentam o Pd como catalisador para ligas à base de Mg, melhorando tanto a capacidade de absorção como a cinética de difusão do hidrogênio.

Zaluski et al. [27] obtiveram um aumento na cinética de absorção do hidrogênio com a adição de Pd (menos de 1% em peso) como catalisador nas ligas nanocristalinas Mg_2Ni , $LaNi_5$ e da liga amorfa FeTi. As ligas foram processadas por moagem mecânica e, ao final dos estágios de moagem, foi introduzido o Pd. Eles reportaram que houve um decréscimo da temperatura de 300°C para 200°C para a absorção de hidrogênio na liga com Pd. Entretanto, ocorreu uma redução na capacidade de armazenamento de hidrogênio, no qual os autores descrevem que seja pela baixa difusão do hidrogênio entre as camadas inicialmente formadas de Mg_2NiH_x , que acontece, até mesmo, na liga sem adição de Pd.

No mesmo trabalho, foi observado que a liga com adição de Pd absorveu uma quantidade maior de hidrogênio em temperatura ambiente e sem qualquer ativação ($x \approx 2,2$ em 60min), enquanto que a liga sem Pd absorveu $x \approx 1,6$ no mesmo tempo. No caso do $LaNi_5$, três amostras submetidas a diferentes processos foram hidrogenadas a 15bar sob a temperatura de 40°C que resultaram em três diferentes curvas de absorção como mostra a figura 2.20: (a) liga exposta ao ar durante um longo período de tempo absorveu $x \approx 0,5$ em 100min, (b) liga exposta ao ar por pouquíssimo tempo (aproximadamente 7min) absorveu $x \approx 5$ em 77 in e (c) a liga com a adição de Pd absorveu $x \approx 5$ em 12min.

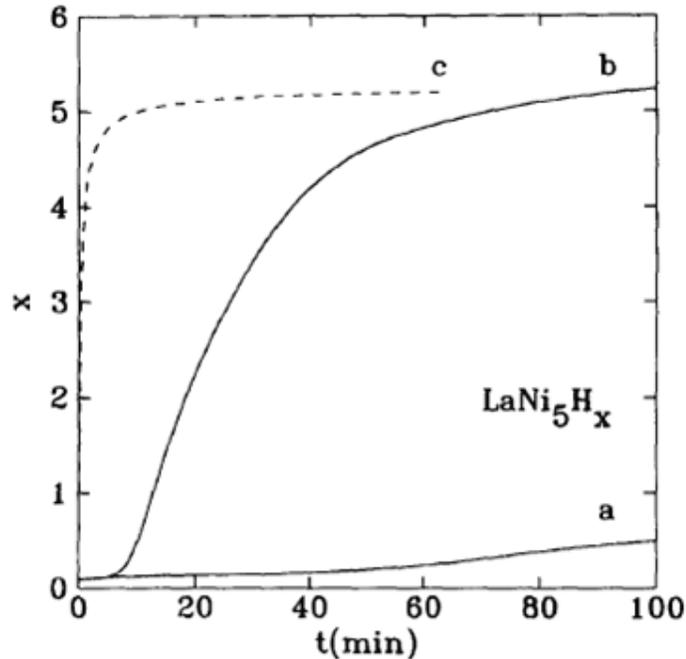


Fig. 2.20. Taxa de absorção do LaNi_5 à 40°C : (a) amostra exposta ao ar por alguns meses, (b) amostra exposta ao ar por pouquíssimo tempo e (c) amostra com adição de Pd.

Quanto às características morfológicas, foi visto que o Pd não reagiu com os componentes majoritários (Mg_2Ni , FeTi ou LaNi_5), distribuindo-se em forma de pequenos ($\approx 100\text{nm}$) clusters aderidos às superfícies das partículas maiores. Os autores ressaltaram que as duas importantes vantagens obtidas pelo mecanismo desta catalisação foram a eliminação do efeito negativo para a difusão do hidrogênio provocada pela oxidação e/ou hidroxidação na superfície do metal, o que possibilita a preparação e manipulação das amostras sem demasiado cuidado sobre condições livres de oxigênio, e a segunda vantagem foi a possibilidade de significantes melhoras com pouquíssimas quantidades de elemento catalisador, pois mesmo se tratando de um elemento dispendioso, a quantidade usada não onera de forma significativa o custo total do material.

Outros tipos de catalisadores foram reportados por Oelerich et al. [28] que realizaram um trabalho sobre o processamento do MgH_2 com óxidos metálicos resultando em ligas nanocristalinas. Foram processadas por moagem mecânica durante 100 h nanocompósitos de MgH_2 com 0,2% mol de Me_xO_y (Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO). Os testes de absorção foram realizados com temperatura de 300°C sob pressão de 8,4bar. Para a dessorção foi aplicada a mesma temperatura com o tempo para a liberação de 20 a 80% de hidrogênio relativo à máxima capacidade de

armazenamento. Todos os resultados apresentaram uma aceleração nessas reações comparadas ao hidreto nanocristalino MgH_2 sem catalisador, com exceção do óxido de SiO_2 . As curvas de absorção apresentaram diferenças na capacidade máxima para o armazenamento de hidrogênio, que é devido as distintas densidades dos óxidos, a figura 2.21.(a) ilustra essas capacidades para um grupo dos óxidos estudados neste trabalho. Porém, a melhoria do tempo necessário para a dessorção foi bastante acentuada, como mostra a figura 2.21.(b). As amostras contendo óxidos de Fe_3O_4 e V_2O_5 foram os que obtiveram os melhores resultados, apresentando um tempo menor que 5 min para a dessorção total do hidrogênio armazenado.

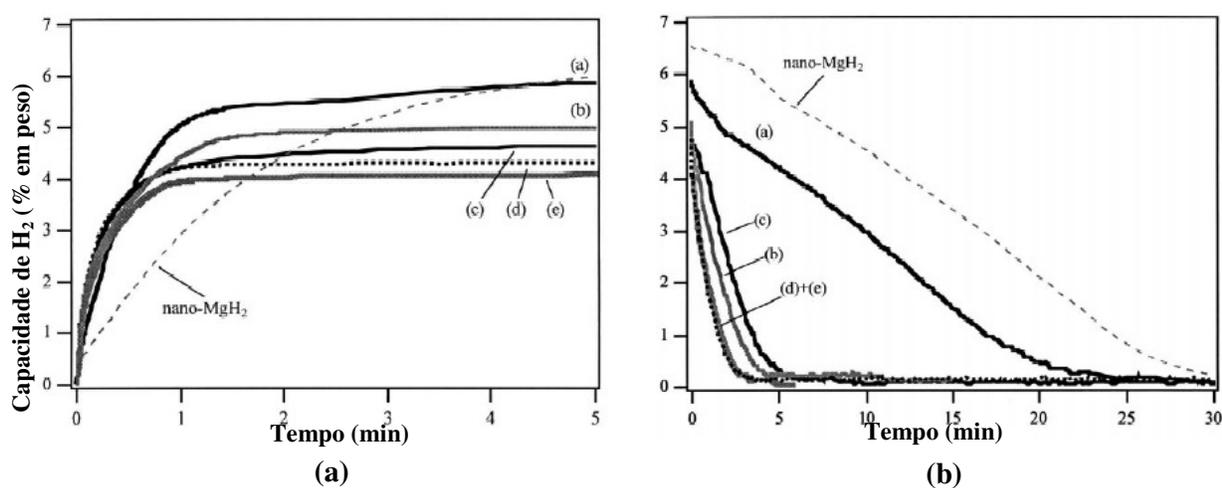


Fig. 2.21. Curvas de absorção (I) e dessorção (II) de hidrogênio de $MgH_2/(MexOy)_{0,05}$. (a) $MgH_2/(CuO)_{0,05}$; (b) $MgH_2/(Mn_2O_3)_{0,05}$; (c) $MgH_2/(Cr_2O_3)_{0,05}$; (d) $MgH_2/(Fe_3O_4)_{0,05}$; (e) $MgH_2/(V_2O_5)_{0,05}$. Adaptado de Oelerich et al. [28].

Neste trabalho os autores verificaram a existência de alguma relação das taxas de absorção e dessorção com a quantidade de aditivo, realizaram os testes com diferentes concentrações do óxido Cr_2O_3 . Os resultados mostraram que a liga com 5% em mol absorveu apenas 4,5% em peso de hidrogênio em 5 min, enquanto que as com 1 e 0,2% mol de aditivo absorveram no mesmo tempo 5,8 e 6,8% em peso de hidrogênio respectivamente.

Os autores concluíram que a capacidade de armazenamento do material pode aumentar ou decrescer de acordo com a proporção de aditivo, mas sem nenhuma relação com as taxas de velocidade de absorção e dessorção. O compósito com 5% em mol de

óxido apresentou uma cinética mais rápida de dessorção, pois continha uma quantidade menor de hidrogênio armazenada.

A figura a seguir 2.22 apresenta um panorama geral das taxas de dessorção dos óxidos investigados comparados com o hidreto puro nanocristalino MgH_2 . Os autores associam como um dos fatores para rápida cinética a alta densidade de defeitos introduzidos pelas partículas de óxido metálico durante a moagem mecânica de alta energia.

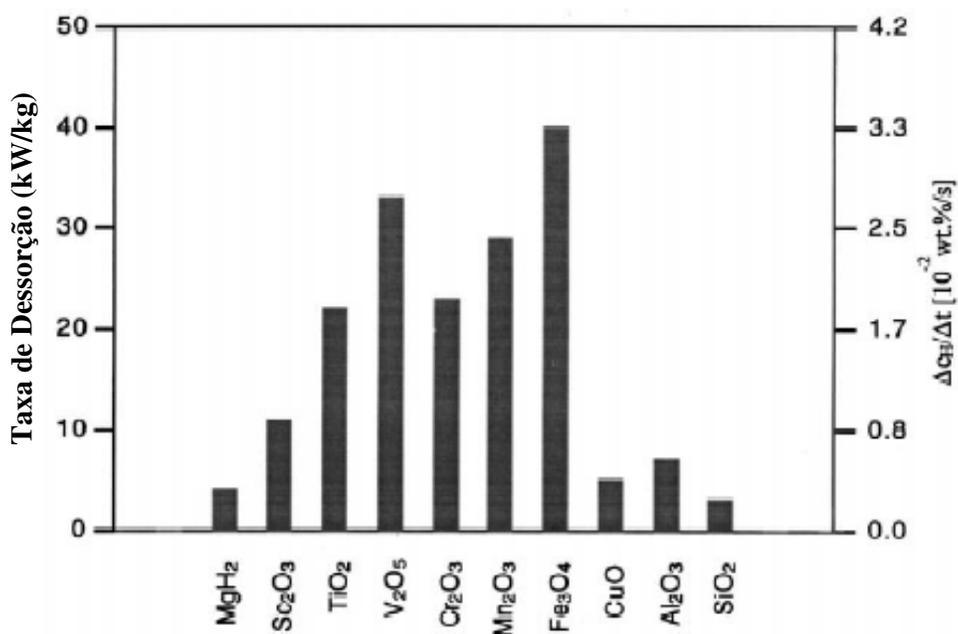


Fig. 2.22. Taxas de dessorção obtidas para os sistemas $MgH_2/MexOy$. Adaptado de Oelerich et al. [28].

Friedrichs et al. [29] investigaram quimicamente, estruturalmente e o comportamento cinético, com aquecimento, de uma liga à base de Mg contendo como catalisador o óxido Nb_2O_5 . Foram processadas por moagem mecânica durante 200 horas duas ligas à base de MgH_2 com e sem 2% mol Nb_2O_5 . Para o estudo das fases resultantes, as ligas foram submetidas a ciclos que consistiram em aquecimentos até 440 °C com taxa de 10 °C/min. Com o uso da técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) observaram um aumento nas concentrações de Nb metálico e óxidos de Nb na superfície do material após os ciclos de aquecimento. As formações de MgO e do Nb foram originadas pela liberação do H pelo MgH_2 e do O pelo Nb_2O_5 .

Em relação ao tamanho de grão, com o uso da técnica de difração de raios-x, foi visto que mesmo com a aplicação de calor os mecanismos para recristalização foram

dificultados. Os óxidos de Mg foram apontados como o principal responsável pela retenção do crescimento dos grãos.

Para os testes de absorção e dessorção de hidrogênio, as amostras, com e sem a adição do catalisador, foram submetidas a recozimentos de 4h em temperaturas de 300 e 400 °C. Os autores observaram que a amostra com o aditivo apresentou uma aceleração significativa tanto na absorção quanto na dessorção comparada com a amostra sem aditivo, porém a amostra com o catalisador teve um ligeiro decréscimo na capacidade de armazenamento de hidrogênio devido a formação de MgO. O possível mecanismo para esse efeito catalítico seria a difusão mais rápida do hidrogênio pelos contornos de grãos, mas considerando o efeito do recozimento na cinética de cada sistema, foram observadas cinéticas similares para diferentes tamanhos de grão das amostras. Uma das razões para o não favorecimento da difusão do hidrogênio pelos contornos de grãos pode ser o fato das amostras estarem com impurezas segregadas aos contornos provindas da moagem mecânica ou da matéria prima. Os autores indicaram como possíveis catalisadores: Nb metálico, mistura de Nb, O e Mg ($MgNb_2O_{3,67}$) ou até mesmo por outros óxidos formados durante o primeiro ciclo.

Trabalhos utilizando o processamento de ligas a base de Mg por laminação a frio para promoverem a cinética foram publicados por Takeichi et al. [25] e Dufour e Huot [26]

Taikechi et al. [25] analisou amostras de Mg/Cu e Mg/Pd processadas por laminação. A relação de Mg/Cu foi igual a 2 e Mg/Pd igual a 6. A liga com Cu teve o propósito de formar o composto Mg_2Cu , os autores realizaram a laminação em múltiplos passes. O resultado foi uma liga que apresentou o pico de temperatura referente a dissolução do hidreto menor em 10K que a composição Mg_2Cu processada de maneira convencional por fusão. A capacidade de absorção de hidrogênio foi maior na liga processada por laminação e através das análises por imagens de MET, os autores atribuíram este efeito a microestrutura do material laminado que se apresentou rica em defeitos, como discordâncias e lacunas, contendo orientação preferencial do Mg e bandas de cisalhamento.

Neste trabalho foi preparada a liga Mg/Pd processada por laminação, com composição igual ao composto Mg_6Pd , mas resultados sobre a cinética de formação e dessorção do hidreto não foram apresentados. Entretanto, os trabalhos reportados por Huot et al. apresentaram resultados para liga Mg/Pd laminados para duas diferentes composições: Mg/Pd = 6 e Mg-2,5Pd (% at.). O trabalho reportado sobre a liga com

2,5% de Pd [26] comparou com a liga de mesma composição processada por moagem mecânica de alta energia por 2h, o tempo de ativação e a cinética para formação do hidrogênio. A liga laminada foi exposta ao ar durante todo o trabalho e a amostra moída foi manipulada sob atmosfera de Ar com o objetivo de evitar a formação de óxidos e hidróxidos.

Neste trabalho, os autores reportaram que a liga laminada foi ativada mais rapidamente que a moída. Após o processo de ativação foi analisado a cinética de adsorção do hidrogênio a 350°C. Os resultados entre elas foram bastante semelhantes, a amostra moída apresentou uma cinética de absorção de H₂ um pouco mais rápida até a capacidade de 3,5% em peso de hidrogênio, após essa marca houve um decaimento na cinética. Após 60 min. as curvas entre as amostras interceptaram e após esse tempo a liga laminada apresentou uma cinética levemente mais rápida. No tempo de 100 min as amostras chegaram a absorver um pouco menos que 6,0% de hidrogênio em peso. Os autores concluíram que mais estudos teriam que ser realizados para a melhor compreensão do mecanismo responsável por esses resultados, eles apontaram que a técnica de laminação é um método promissor para o processamento de materiais para armazenamento de hidrogênio.

Um dos objetivos do uso da moagem reativa de alta energia sob atmosfera de hidrogênio é a formação de hidretos metálicos como MgH₂, TiH₂ e Zr_{1,6} [30, 31], pois é reportada como uma rota de processamento considerada simples e não dispendiosa para a produção de hidretos metálicos com alta capacidade de hidrogênio a temperatura ambiente. Bobet et al. [30] reportaram que apenas em 45 min de moagem reativa sob atmosfera de 1,1Mpa a fase α -Ti foi totalmente convertida em TiH₂. No mesmo trabalho foi reportado que a adição de 10% em peso de Co no Mg, após o processamento por MR, promoveu bruscamente a formação de MgH₂ chegando a 70% do total da liga em apenas 10 min de moagem reativa. Sobre a microestrutura eles concluíram que MR de alta energia permitiu um grande decréscimo no tamanho das partículas, mas sem a diminuição grande do tamanho dos cristalitos. O tamanho reduzido nas partículas possibilitou um aumento da área superficial dos pós.

Chen e Williams [31] concluíram que os mecanismos predominantes para a formação de hidretos metálicos, durante a MR, são a fratura das partículas e a introdução de defeitos na rede cristalina do material.

Em outro trabalho com o uso da moagem reativa, Hanada et al. [32] correlacionou as propriedades de armazenamento com as características estruturais do

MgH₂ processado por MR até 80h. 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.

3 – Materiais e métodos

A metodologia utilizada para a preparação e a caracterização das amostras será descrita a seguir. Todas as técnicas que foram utilizadas advêm de equipamentos que fazem parte dos laboratórios do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/PEMM da COPPE/UFRJ, entre eles o Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC), o Laboratório Multi-usuário de Microscopia Eletrônica e o Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM).

3.1 - Matéria-prima

Magnésio: utilizado para a preparação da amostra Mg-2,5Pd (%at.) processada por co-laminação. Aquirido junto a GLT Metais, país de origem Suíça, na forma de lingotes com 99,80% de pureza nominal.

Hidreto de Magnésio: para as amostras processadas por moagem foi utilizado o MgH₂ provindo da Sigma-Aldrich na forma de pó, com pureza nominal de 99,4%. Ele será referido ao decorrer dos testes como MgH₂ CR (como recebido).

Paládio: para o processamento das ligas Mg-2,5Pd (%at.) e MgH₂-2,5Pd (%at.) foi utilizado o Pd aquirido da Degussa S.A. na forma de placas finas com espessura menor que 1mm e com pureza nominal igual a 99,96%.

Os gases utilizados nos procedimentos experimentais, H₂ e Ar, foram adquiridos junto a AGA (Linde Gás) sendo ambos de alta pureza (gases ultra puros com 99,9999% de pureza).

A tabela 3.1 mostra quais foram as composições das amostras analisadas, o tipo de processo escolhido e o nome pelo qual elas serão referenciadas no presente trabalho.

Tabela 3.1. Informações das composições e do tipo de processo das amostras analisadas no presente trabalho.

Composição	Materiais	Processo	Obs	Amostras resultantes
Mg-2,5Pd	Mg e Pd	Co-laminação a frio	Utilizado folhas de aço inox para proteger a amostra.	Mg-2,5Pd
MgH ₂ CR	MgH ₂	MR (12h e 24h)	Uso da glove bag	MgH ₂ (12h) e MgH ₂ (24h)
MgH ₂ -2,5Pd	MgH ₂ e Pd	MR (24h)	Uso da glove bag e o Pd não hidrogenado antes da moagem.	MgH ₂ -Pd#***
MgH ₂ -2,5Pd	MgH ₂ e Pd	MR (12h e 24h)	Uso da glove bag e o Pd hidrogenado antes da moagem.	MgH ₂ -2,5Pd (12h) e MgH ₂ -2,5Pd (24h)

*** Ao final da moagem o Pd adicionado não estava totalmente cominuído. Apenas 0,2% em peso de Pd foi dissolvido.

3.2 - Preparação das amostras

3.2.2 - Processamento por co-laminação à frio

O sistema de co-laminação constituiu na laminação de um material a partir da deformação de outro. Neste caso foram utilizadas placas de aço inox 304 que cobriram a amostra para protegê-la da contaminação por sujeira e óleo do rolo do laminador.

A composição da amostra submetida a este processo foi Mg-2,5Pd (% at.), onde o Mg comercialmente puro encontrava-se em forma de pequenas placas de aproximadamente 1x1 cm, com espessura entre 3 e 5 mm e o Pd também foi fornecido em forma de placas. Antes do processamento da amostra, o Mg foi co-laminado separadamente até atingir a espessura de aproximadamente 1 mm, nesta etapa foi realizada em muitos passos a fim de evitar o aquecimento do material, o que contribui para a oxidação do mesmo. Por sua vez, o Pd foi laminado diretamente até atingir uma espessura menor que 0,5 mm. Após esse processo, foi realizado um leve polimento na amostra de Pd antes da próxima etapa que consistiu na co-laminação do Mg com Pd, chamado aqui de *sanduíche*. A figura 3.1 mostra um desenho esquemático da co-laminação do Mg-2,5Pd (% at.).

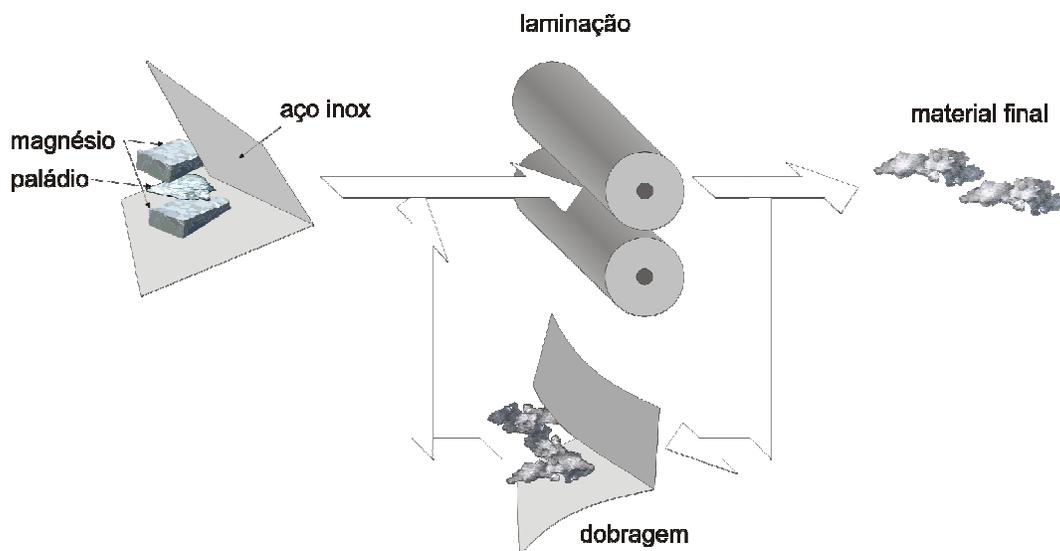


Fig. 3.1. Esquemática do processo de co-laminação que foi submetida a amostra Mg-2,5Pd (% at.).

A formação do *sanduíche* foi feita a partir de dois pedaços de Mg puro e um pedaço de Pd na ordem Mg-Pd-Mg. Este conjunto foi colocado entre duas placas de aço inox. O sistema foi submetido a diversos passes até a amostra atingir a espessura inferior a 1,0 mm. A etapa seguinte consistiu na dobragem da liga por pelo menos 20 vezes a cada passo para a mistura do Pd na matriz. Ao final da co-laminação a espessura da amostra era inferior a 0,5 mm.

A amostra co-laminada foi guardada no dessecador, não sendo evitado o contato com o ar durante a manipulação.

3.2.3 - Processamento por moagem mecânica sob atmosfera de hidrogênio

Foi utilizado um vaso de aço 304 com 10 cm de diâmetro e volume total de 500 ml, fabricado nas dependências da COPPE. O jarro contém uma válvula capaz de realizar o processamento sob atmosfera de gases.

Em todas as moagens foram utilizadas 8 bolas de carbeto de tungstênio, com massa total de 432,38g.



Fig.3.2. Imagem da *glove bag* utilizada para a preparação da moagem reativa.

A manipulação dos materiais para a moagem foi realizada dentro da *glove bag*. A figura 3.2 mostra uma imagem da *glove bag* feita no laboratório. A *glove bag* define-se aqui como um saco hermético onde se introduz e retira argônio de modo que a atmosfera seja pura e inerte. Ainda dentro da própria *glove bag*, as amostras, após o processamento por moagem, foram acondicionadas em tubos de ensaio devidamente fechados para futuras análises.

Todas as moagens foram realizadas sob atmosfera de hidrogênio, conhecida como moagem reativa, em um moinho planetário PM 400 da marca Retsch® com a velocidade de 300 RPM em sentido único. Para a introdução do H_2 no vaso de moagem utilizou-se um sistema com duas válvulas que interliga o cilindro de H_2 e a bomba de vácuo ao vaso de moagem. A figura 3.3 mostra uma imagem do jarro e bolas utilizadas para a moagem das ligas.

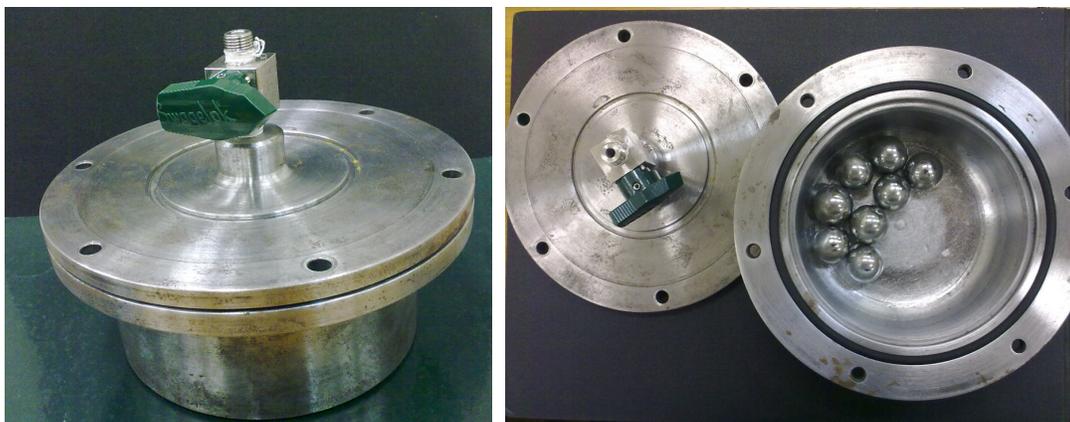


Fig. 3.3. Imagem do vaso e das bolas de tungstênio utilizados na moagem reativa.

As etapas para a preparação das amostras para moagem mecânica reativa (MR) foram:

- ✓ Montagem da *glove bag*;
- ✓ Limpeza do vaso e das bolas com álcool e lixas;
- ✓ Colocação do vaso, das bolas e da matéria-prima a ser processada dentro da *glove bag*;
- ✓ Realização de três processos de purga consistindo em evacuação e introdução de argônio na *glove bag* a fim de minimizar a quantidade de oxigênio dentro do pote de moagem;
- ✓ Manipulação da amostra dentro da *glove bag* para colocá-lo no vaso de moagem;
- ✓ Retirada do vaso de moagem já fechado da *glove bag* para a introdução de hidrogênio;
- ✓ Evacuação do pote de moagem por no mínimo 20min;
- ✓ Introdução de 2bar de hidrogênio;
- ✓ Moagem por 12h e 24h a 300 RPM;
- ✓ Dentro da *glove bag* abertura do pote e retirada da amostra processada para as análises.

Ao todo foram processadas 03 composições por moagem reativa sendo elas: MgH_2 , MgH_2 -Pd# (% at.) e MgH_2 -2,5Pd (% at.). A primeira moagem com Pd resultou na amostra MgH_2 -Pd#, o nome desta amostra não indica a porcentagem atômica de Pd, porque ao final da moagem o paládio não tinha sido totalmente cominuído. Esta amostra não foi descartada e foram realizados testes que buscaram caracterizar a amostra quanto à presença do aditivo. Para evitar este problema as placas de Pd foram hidrogenadas, antes da moagem, eletroquimicamente durante no mínimo duas horas através de uma solução de 0,1N de NaOH, com o objetivo de fragilizar o Pd.

A tabela 3.2 mostra os parâmetros de moagem para cada composição e quais foram as amostras resultantes após a moagem.

Tabela 3.2. Parâmetros utilizados para a moagem reativa de cada amostra.

Material	tempo de moagem (h)	Velocidade da moagem	Amostras resultantes
MgH ₂ CR	12h e 24h	300 RPM	MgH ₂ (12h) e MgH ₂ (24h)
MgH ₂ -2,5Pd (% at.)	24h	300 RPM	MgH ₂ -Pd#
MgH ₂ -2,5Pd (% at.)	12h e 24h	300 RPM	MgH ₂ -2,5Pd (12h) e MgH ₂ -2,5Pd (24h)

3.3 - Técnicas para caracterização das amostras

Para a análise das propriedades de cada liga foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização. A difração de raios-x (DRX) foi utilizada para a caracterização da estrutura cristalina do material e das fases presentes. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) teve como objetivo a análise da morfologia das amostras. Os valores de energia de ativação para a formação das possíveis fases foram obtidos através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Foram também realizados testes sobre a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio.

3.3.1 - Análises por microscopia eletrônica por varredura (MEV)

Foi utilizado o microscópio da marca JEOL modelo JSM 6460LV com EDS acoplado Thermo/Noran System SIX 200 para as análises por microscopia eletrônica de varredura. A caracterização por MEV teve como objetivos principais as análises da homogeneidade das ligas, dos aglomerados de partículas, do tamanho das partículas e da composição química das amostras.

A amostra co-laminada foi analisada por MEV através de imagens obtidas por detecção de elétrons retroespalhados (backscattered), para essa análise não foi feito tratamento, apenas um leve lixamento, porque a amostra apresentava uma superfície bastante lisa, com pouca rugosidade. Além disso, o objetivo principal foi a análise quanto à dispersão do Pd na matriz através do teste por EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) que identifica quais são os elementos químicos presentes na amostra.

Para as análises das amostras moídas uma quantidade pequena de pó foi dispersa em pedaços de fita de carbono e as imagens foram obtidas por elétrons secundários. Foram, também, realizadas análises por EDS, que identificaram os elementos químicos presentes nas amostras.

3.3.2 - Caracterização por difração de raios-x (DRX)

Todas as amostras foram caracterizadas através da técnica de difração de raios-x com o objetivo de analisar as fases formadas durante os processos de co-laminação e moagem reativa. O difratômetro utilizado é da marca Shimadzu modelo XRD-6000 com monocromador de grafite e radiação de cobre K_{α} e comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. As identificações das fases presentes nos padrões de raios-x das amostras foram realizadas com a utilização das informações cristalográficas contidas no livro Pearson's Handbook, Desk Edition [20].

3.3.3 - Análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura abrangeram como objetivos o estudo do processo de recristalização, da dissociação de hidreto e formação de fases nas amostras ao serem aquecidas. Os ensaios foram realizados sob o fluxo constante de argônio ultra puro de 20 ml/min e utilizaram-se cadinhos de alumina que suporta temperaturas acima de 500°C e não reage com o Mg. O equipamento utilizado da marca Setaram, modelo Sensys Evo DSC foi recentemente adquirido pelo laboratório PROPMEC e os resultados aqui apresentados são os primeiros realizados neste equipamento. A figura 3.4 mostra a foto do equipamento de DSC montado no laboratório PROPMEC.



Fig. 3.4. Imagem do equipamento de DSC montado no laboratório PROPMEC.

Na amostra co-laminada foi realizada uma análise particular sobre a recristalização do material, sendo assim os testes foram realizados em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20K/min) o que possibilitou o cálculo das energias dos processos envolvidos.

Em todas as outras amostras os testes foram realizados à mesma taxa de aquecimento de 10K/min. Nas amostras hidrogenadas foi possível determinar a temperatura de início e do pico referente à dissolução do hidreto.

3.3.4 - Análise da cinética de absorção e dessorção de hidrogênio

Os testes que avaliam a cinética de absorção e dessorção de hidrogênio foi realizados através do equipamento PCTPro-2000 também recentemente adquirido pelo laboratório PROPMEC. O equipamento mede a variação de pressão entre o porta-amostra e os reservatórios disponíveis com a ajuda de dois transdutores eletrônicos de alta e baixa pressão. A partir da pressão resultante e do volume que o equipamento fornece a quantidade em mol de hidrogênio absorvido ou dessorvido e com isso se chega ao percentual em peso de H₂.

De forma sucinta, o ensaio de absorção consiste em submeter à pressão de H₂ a um dos reservatórios de volume conhecido, feito isso o teste inicia-se quando a válvula que interliga esse reservatório ao porta-amostra é aberta. A pressão não pode ser colocada diretamente no porta-amostra, pois o material irá absorver hidrogênio antes

mesmo do início do teste. O teste de dessorção é semelhante ao de absorção, a diferença é na aplicação das pressões: a pressão aplicada ao porta-amostra deve ser superior a pressão de dissolução do hidreto e no volume do reservatório deverá ser feita uma evacuação para que a pressão resultante seja um valor bem baixo, em torno de 0,04 bar. Logo após esse processo, a válvula que interliga o reservatório ao porta-amostra é reaberta e o teste se inicia.

Para todas as amostras foram realizados testes à temperatura de 350°C. Em algumas amostras também foram realizados à 300°C (algumas moídas) e 250°C (co-laminada). A quantidade da massa de cada amostra analisada não ultrapassou 0,4 g. Adequando algumas configurações o equipamento permite a análise de pequenas quantidades.

Devido a alta reação do MgH_2 com o oxigênio, a colocação das amostras moídas no porta-amostra da PCT foi realizada dentro da *glove bag*. A figura 3.5 a seguir, mostra uma imagem do equipamento usado no presente trabalho.



Fig. 3.5. Imagem do equipamento PCTPro-2000 montado no laboratório PROPMEC.

Antes de cada análise de cinética, as amostras foram submetidas de 3 a 5 ciclos por dia de carregamento e descarregamento de H_2 a 350°C, como forma de ativar as amostras antes dos testes.

3.3.5 - Isotermas pressão-concentração de hidrogênio (PCT)

As curvas isotermas pressão-concentração (PCT) funcionam a partir do mesmo princípio dos testes de cinética de absorção e dessorção de hidrogênio, porém os testes de PCT tiveram como objetivos a determinação da capacidade de H₂ máxima das amostras e a pressão de H₂ a partir da qual se tem o processo de formação e dissolução de hidreto. Resumidamente, o teste de PCT consiste em variar a pressão de H₂ em um intervalo de tempo constante realizando as medidas de cinética durante esses intervalos. No final é gerado um arquivo que fornece a variação de hidrogênio absorvido ou dessorvido e a pressão resultante de cada intervalo de tempo. Como o teste finaliza após a amostra realizar a formação ou dissolução completa da(s) fase(s) hidreto, geralmente, o tempo de realização deste teste é bastante longo e o qual é inerente à cinética de cada material analisado.

4 - Resultados e discussão

4.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises feitas a partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras co-laminadas e moídas serão apresentadas a seguir.

A figura 4.1 mostra a imagem de MEV obtida por detecção de elétrons retro-espalhados da amostra de Mg-2,25Pd (% at.) processada por co-laminação. Observa-se na figura 4.1.(a) uma microestrutura formada por partículas de Pd distribuídas na matriz de magnésio. A análise por EDS, fig. 4.1.(b) comprovou que as regiões de cor mais clara referem-se ao Pd distribuído na matriz de Mg de cor mais escura. Esta distribuição é semelhante qualitativamente àquela reportada por Dufour e Huot [26] em seu trabalho com a liga de mesma composição.

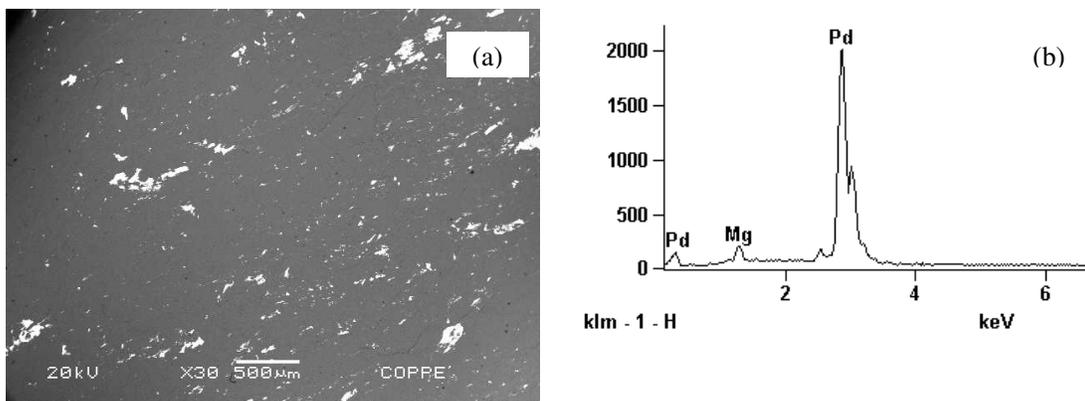


Fig. 4.1. (a) Micrografia por MEV da amostra Mg-2,5Pd (% at.), após a co-laminação: a imagem mostra uma distribuição irregular do Pd na matriz de magnésio e (b) espectro de EDS realizado nos pontos brancos caracterizando que tais são partículas de Pd.

A figura 4.2 mostra a variação da morfologia das partículas do MgH_2 CR antes e depois da moagem reativa. O MgH_2 CR apresenta partículas de formas alongadas e irregulares com tamanho que varia em torno de 400 μm , fig. 4.2.(a). Após a moagem, sob atmosfera de hidrogênio, as partículas reduziram o seu tamanho em até 200 vezes, ou seja, em tamanhos de até 2 μm , fig. 4.2.(b) e 4.2.(c). Nos tempos de moagem 12 h e 24 h não são observadas significativas diferenças na morfologia das amostras.

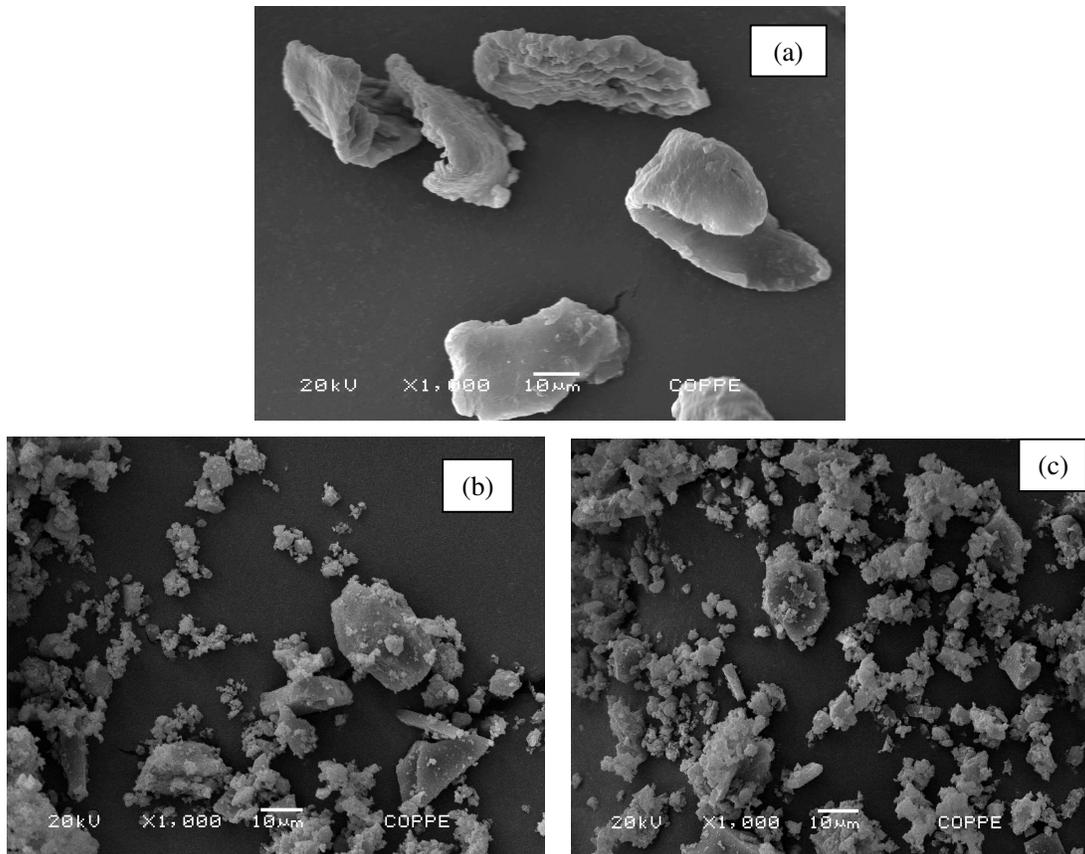
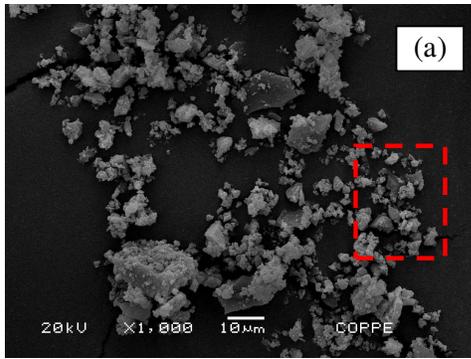
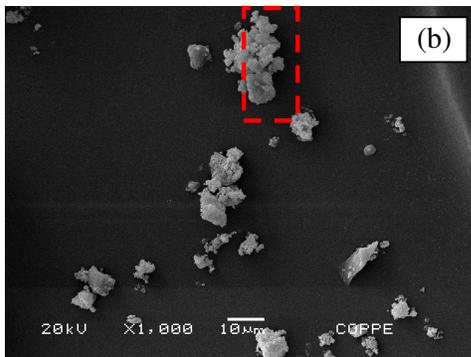
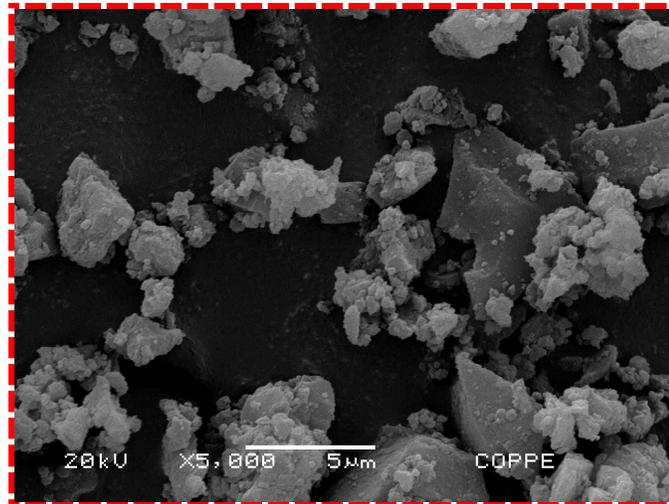


Fig. 4.2. Imagem de MEV com aumento de 1000x das amostras (a) MgH_2 CR, MgH_2 processada em (b) 12h e (c) em 24h por moagem mecânica.

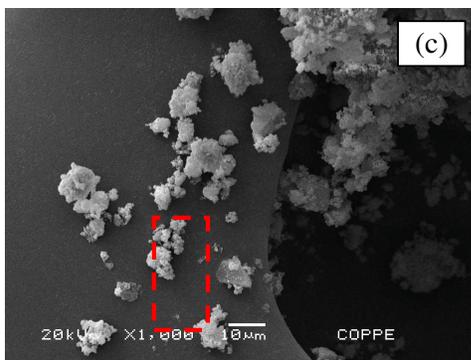
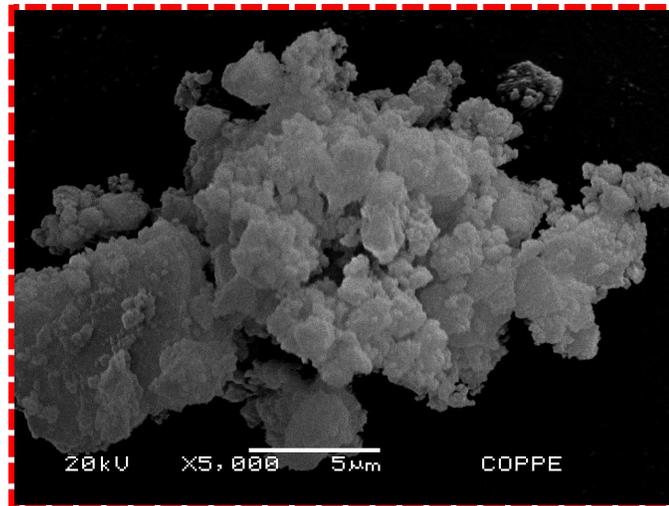
A figura 4.3 mostra a morfologia das partículas das ligas MgH_2 -Pd#, fig. 4.3.(a), MgH_2 -2,5Pd (% at.) processada por 12h, fig. 4.3.(b) e 24h, fig. 4.3.(c). Analisando qualitativamente essas imagens de MEV com aumento de 1000x e 5000x, observa-se que nos três casos as partículas podem ser caracterizadas em praticamente dois grupos: partículas maiores que variam entre 10 e 20 μm e as partículas menores entre 1 e 3 μm , que na sua maioria encontram-se aglomeradas na superfície das maiores.



MgH₂-Pd# (24h)



MgH₂-2,5Pd (% at.) (12h)



MgH₂-2,5Pd (% at.) (24h)

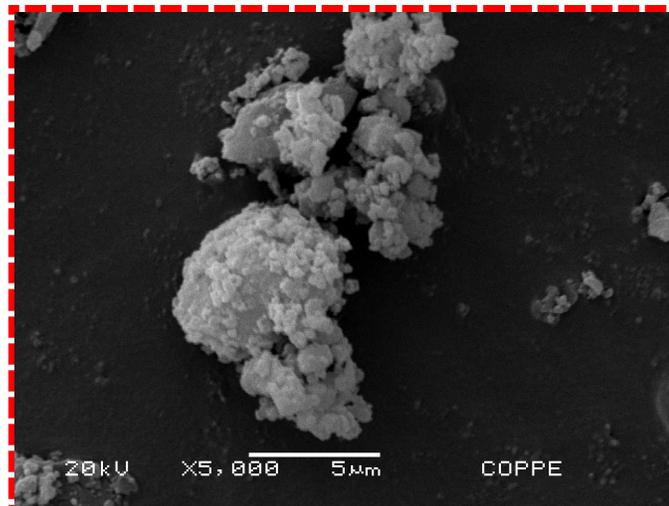


Fig. 4.3. Micrografias realizadas por elétrons secundários nas amostras (a) MgH₂-Pd#, MgH₂-2,5Pd (% at.) processada por moagem reativa em (b) 12h e (c) 24h.

As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 a seguir, mostram os resultados por EDS nas amostras de MgH_2 com adição de Pd. Para cada amostra foram escolhidos pontos em regiões de diferentes tonalidades, como indica as respectivas imagens feitas usando elétrons retro-espalhados.

A amostra MgH_2 -Pd#, fig. 4.4, apresentou picos referentes aos elementos de Mg, Fe, O e W. A contaminação por Fe e W é atribuída ao próprio processo de moagem devido ao bater de uma bola com outra e com as paredes do jarro durante a moagem, o próprio uso do hidrogênio contribuiu fragilizando esses materiais envolvidos no processo. Em um estudo realizado por Bobet et al. [30] foi observado que a contaminação por materiais que formavam o jarro e as bolas foi maior na moagem sob atmosfera de H_2 do que quando processada com outro tipo de gás, como exemplo o argônio. Lembrando, que o jarro e as bolas utilizadas na moagem reativa eram de aço 304 e carbeto de tungstênio, respectivamente.

A contaminação por oxigênio é mais difícil de identificar a origem e este é o fator mais preponderante. Todas as etapas de manipulação da amostra foram realizadas dentro da *glove bag* sob atmosfera de argônio. Porém, mesmo realizando três ciclos de purgas antes da manipulação e tomando cuidados para evitar vazamentos, não se pode precisar qual foi a eficiência da *glove bag*. Outra contribuição para a contaminação por oxigênio pode ter vindo durante a manipulação da amostra na análise por MEV já que não foi possível evitar o contato com o ar e o hidreto de magnésio reage facilmente com o oxigênio formando MgO ou hidróxidos de Mg.

Não se pode excluir a presença de paládio na liga MgH_2 -Pd# pelo não aparecimento do seu pico, já que o Pd contido na amostra pode estar em menor quantidade do que o limite inferior de detecção do equipamento utilizado para a análise por EDS.

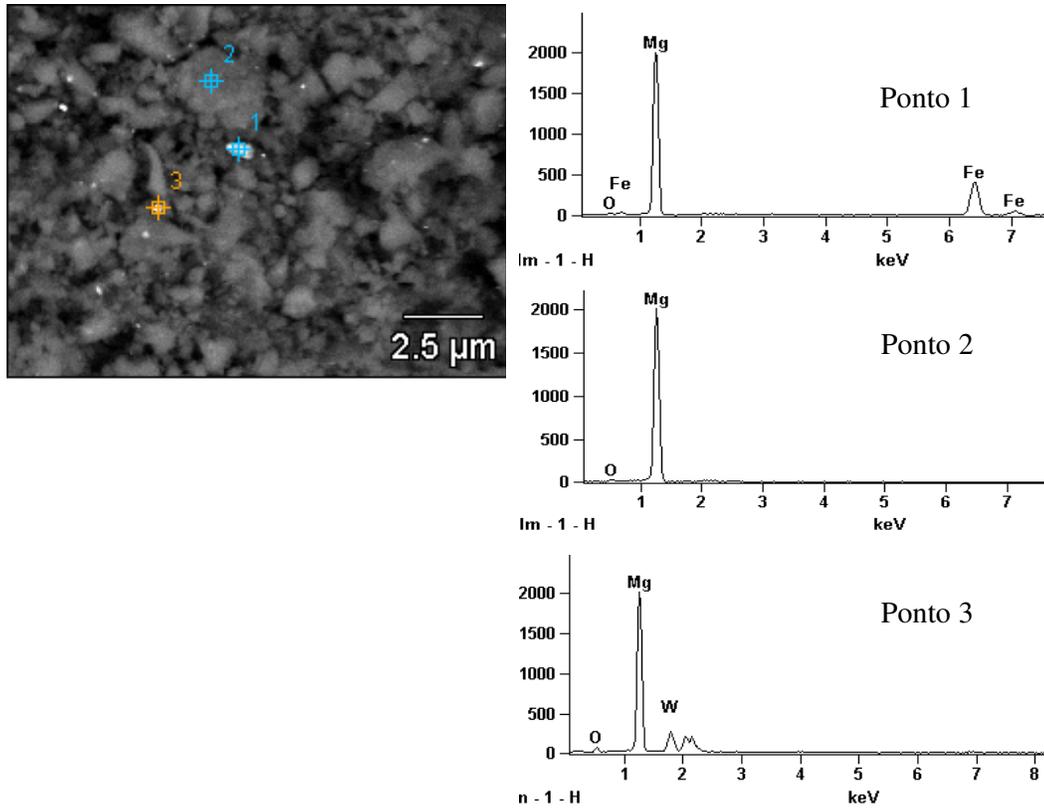


Fig. 4.4. Análise realizada por EDS da amostra $\text{MgH}_2\text{-Pd}\#$ processada por moagem reativa em 24h. Os espectros a direita correspondem as respectivas posições na imagem a esquerda.

A figura 4.5 e 4.6 apresenta os picos referentes a análise feita por EDS nas amostras Mg-2,5Pd (%at.) processadas por 12h e 24h. Em ambas as ligas foram encontrados picos referentes ao Mg, Pd, Fe e O. A presença de ferro e oxigênio tem a mesma causa que a amostra apresentada anteriormente.

Nos diferentes pontos de análise teve sempre a presença do pico referente ao Pd, o que indica uma distribuição homogênea do elemento por toda amostra.

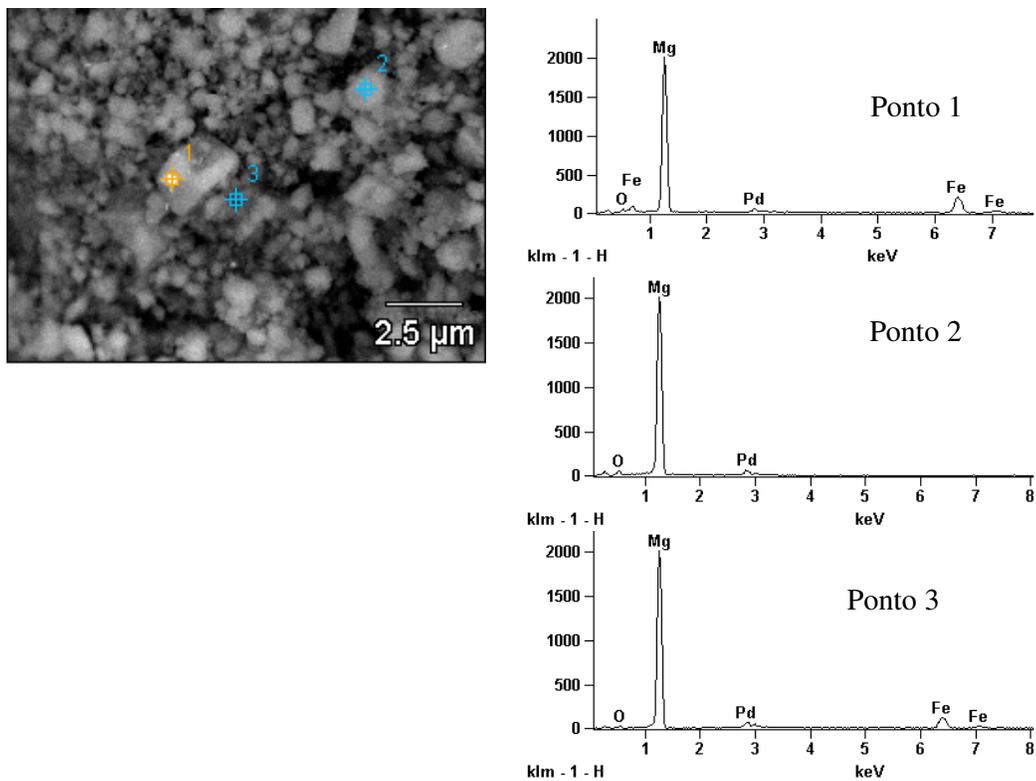


Fig. 4.5. Análise realizada por EDS da amostra $\text{MgH}_2\text{-2,5Pd}$ (% at.) processada por moagem reativa em 12h. Os espectros a direita correspondem as respectivas posições na imagem a esquerda.

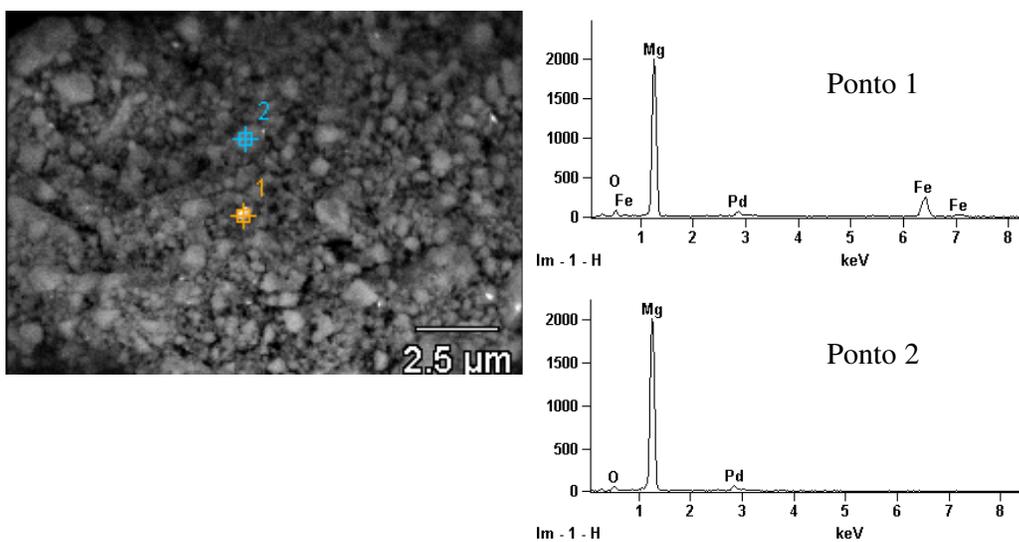


Fig. 4.6. Análise realizada por EDS da amostra $\text{MgH}_2\text{-2,5Pd}$ (% at.) processada por moagem reativa em 24h. Os espectros à direita correspondem às respectivas posições na imagem à esquerda.

4.2 – Difração de raios-x (DRX)

Todas as amostras foram analisadas por difração de raios-x para identificação das fases presentes.

A figura 4.7 mostra o difratograma da amostra Mg-2,5Pd (% at) após o processo de co-laminação. Observa-se um aumento significativo no pico equivalente aos planos basais de direção (002) o que caracteriza na criação de uma textura no material. Isto ocorre porque a deformação plástica acontece preferencialmente nos planos mais compactos que é o caso deste plano [26]. O uso da laminação a frio para criação dessa textura era desejada, pois Dufour e Huot [26] relataram que há uma redução no tempo de ativação de materiais à base de Mg que continham uma orientação preferencial na direção (002). O teste de DRX também mostrou que não houve formação de fase entre o Mg e o Pd durante a laminação.

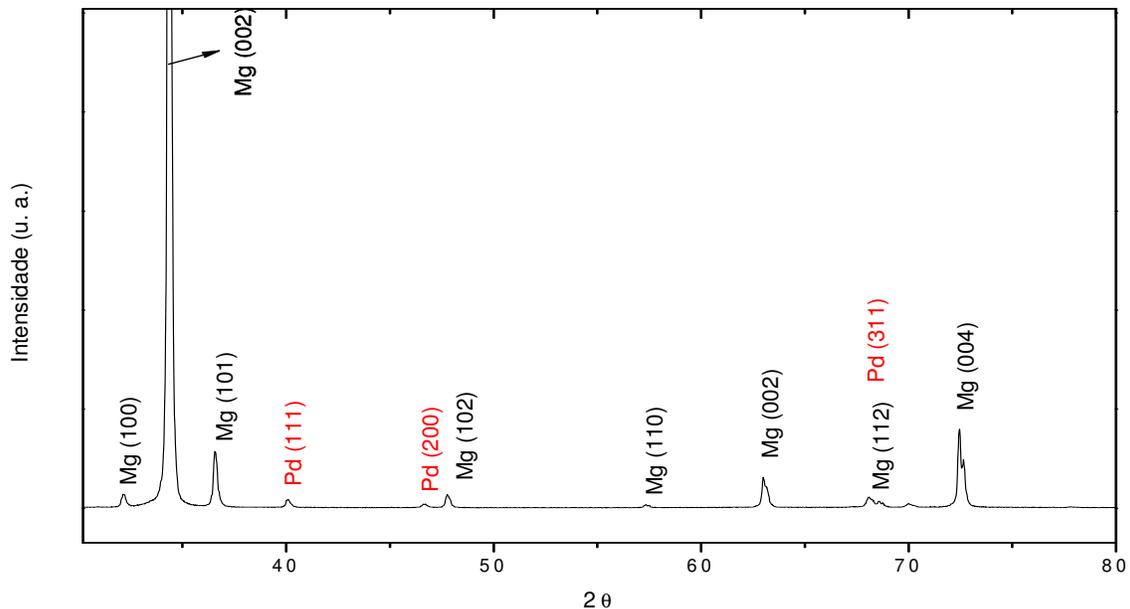


Fig. 4.7. Difratograma da amostra Mg-2,5Pd (%at.) processada por co-laminação.

A figura 4.8 mostra os difratogramas das amostras de MgH₂ CR, processadas por moagem mecânica após 12h e 24h. As principais diferenças observadas nos difratogramas entre as amostras moídas e a como recebida foram o alargamento dos picos, a formação da fase hidreto γ -MgH₂ metaestável (ortorrômbica), MgO e a possível presença de Fe. Quanto à contaminação por Fe esta não pode ser confirmada, pois o pico principal referente a este elemento fica localizado a 42,76° enquanto que o pico

principal do MgO é em $42,9^\circ$ para radiação Cu- K_α , o que gera uma sobreposição dos picos, somando-se a isso as amostras não apresentaram o segundo pico referente ao Fe em $49,7^\circ$. Como já visto, de acordo com Bobet et al. [30] o uso do hidrogênio contribui para a fragilização de todos materiais envolvidos na moagem.

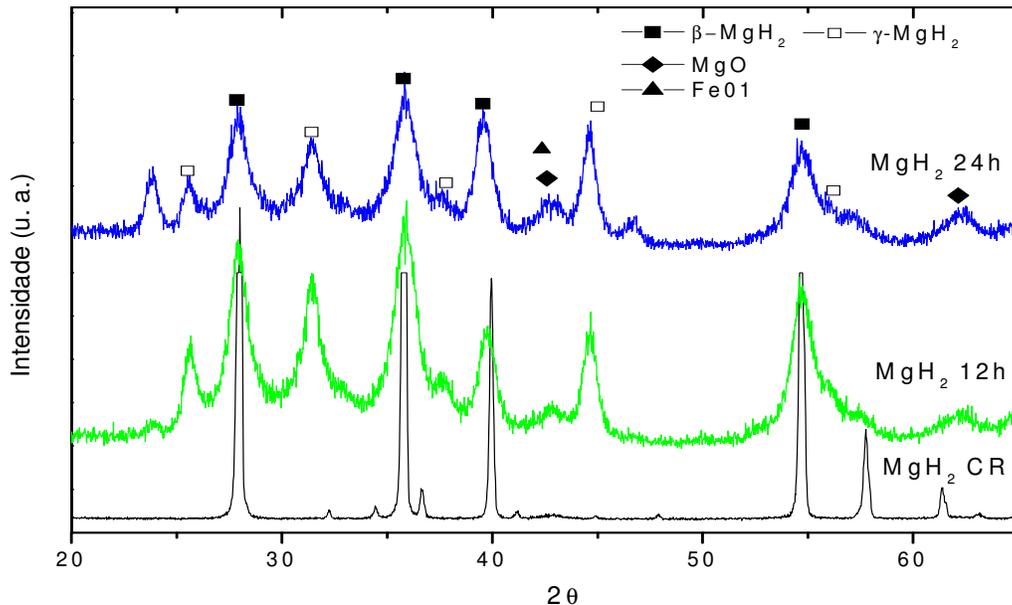


Fig. 4.8. Difratoograma das amostras de hidreto de magnésio como recebida e processadas por moagem reativa em 12h e 24h.

Analisando os picos do hidreto β -MgH₂ da figura 4.8, observa-se um alargamento deles após o processo de moagem reativa. Este comportamento também foi observado por Hanada et al. [32] que correlacionou este comportamento com a diminuição no tamanho do cristalito e a introdução de defeitos na rede devido ao processo de moagem mecânica.

De acordo com Bastide et al. [18], quando a fase β -MgH₂ tetragonal é submetida a condições de alta compressão, ocorre a transformação para a fase metaestável γ -MgH₂ ortorrômbica. Bastide relata ainda que a 293K e sob a pressão de 8GPa por 1h as fases β e γ coexistem e acima de 623K há a reversão total da fase γ na β .

A formação da γ -MgH₂ nas amostras moídas tem sua explicação fundamentada de acordo com Chen et al. [33], que aponta o excesso de energia de um material adquirido durante o processo de moagem mecânica, 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.

A figura 4.9 a seguir, mostra os difratogramas de raios-x das amostras de MgH_2 com adição de Pd processadas por moagem reativa. Todas as amostras apresentaram os picos dos hidretos β - MgH_2 e γ - MgH_2 mais alargados, o que sugere a diminuição do tamanho do cristalito e a introdução de defeitos na rede cristalina durante a moagem [32].

Como no caso anterior, no difratograma da amostra MgH_2 -Pd#, processada por 24h, os picos principais referentes ao MgO e ao Fe podem estar sobrepostos por serem bem próximos. Porém, o teste por EDS da figura 4.4 realizado na amostra confirma a formação de MgO e a presença de Fe. A presença de W também fica confirmada pela análise por EDS, pois na difração de raios-x o principal pico $40,2^\circ$ fica localizado muito próximo a um dos picos da fase β - MgH_2 40° . A presença do Pd é de difícil análise, pois o teste por EDS não apresentou o pico referente ao elemento e no difratograma de raios-x os dois principais picos tem seus valores próximos aos da fase β - MgH_2 . Contudo, os resultados de DSC e de cinética da amostra MgH_2 -Pd# (% at.), discutidos nos próximos capítulos, apresentaram-se diferentes ao do MgH_2 puro processado por moagem reativa.

A amostra MgH_2 -Pd# apresentou resultados de cinética de adsorção de hidrogênio diferente de todas as amostras, tais resultados serão apresentados mais a frente e foram os melhores obtidos dentre as ligas analisadas no presente trabalho. Esta diferença se justifica pela presença de pouco Pd na amostra. Este elemento pode estar em solução sólida no Mg sendo esta quantidade dispersa na amostra e muito pequena (<1 %), por essas razões torna-se muito difícil a detecção através das técnicas de EDS e DRX.

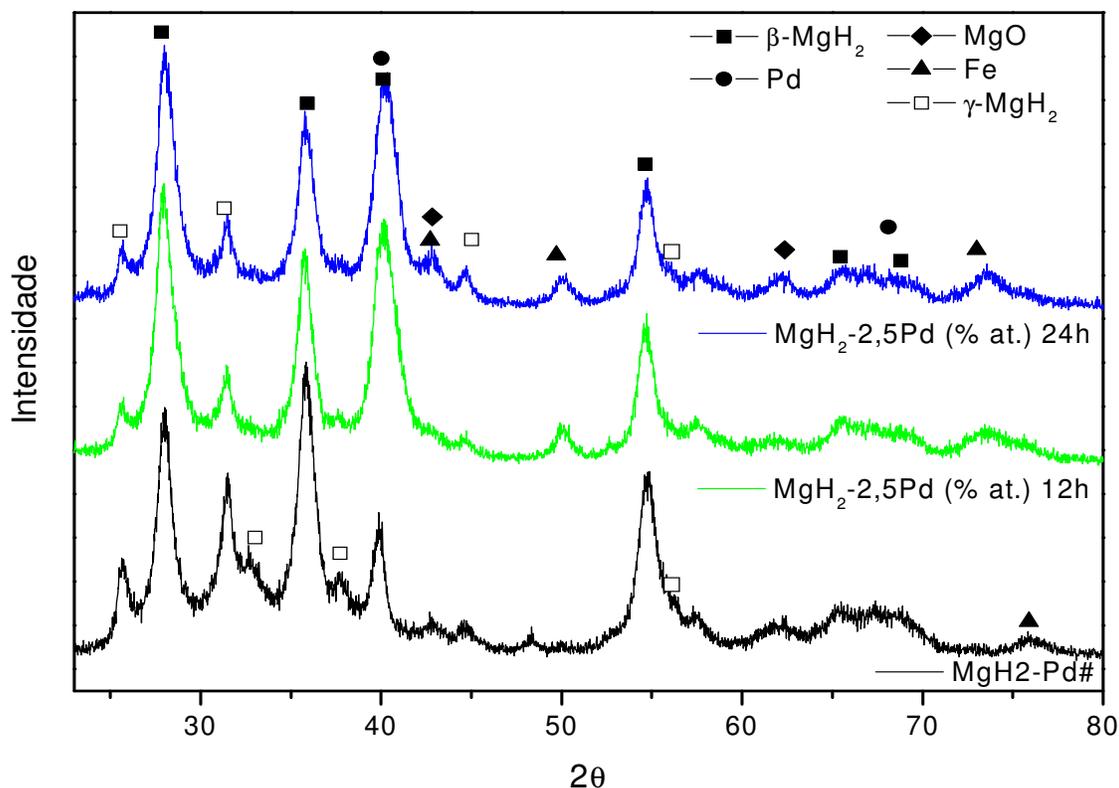


Fig. 4.9. Difratograma das amostras de MgH_2 com a adiao de Pd processadas por moagem reativa.

Nos padroes de raios-X das amostras MgH_2 -2,5Pd (% at.) processadas por 12h e 24h apresentaram os picos referentes ao β - MgH_2 , γ - MgH_2 , Pd e Fe. A presena do Pd é confirmada por EDS tal como mostra as figuras 4.5 e 4.6, devido aos picos por DRX serem localizados bem proximos aos da fase β - MgH_2 . Em relaao  formaao de MgO observa-se uma diferena entre as amostras processadas por 12h e 24h: o material moído em menor tempo não apresentou os picos referentes ao MgO, apesar da análise por EDS ter confirmado a presena de oxigênio como mostra a fig. 4.5. Assim, se supõe que a amostra MgH_2 -2,5Pd (% at.) de 12h não apresenta uma quantidade significativa de MgO, diferentemente da amostra processada por 24h, e a oxidaao confirmada por EDS se deve a preparaao do material para essa própria análise.

De acordo com Suryanarayana [34], quanto maior for o tempo de moagem maior a contaminaao e formaao de fases não desejadas, isto explica a maior quantidade formada de MgO na amostra MgH_2 -2,5Pd (%at.) processada por 24h. A presena de oxigênio no vaso de moagem, como já discutida no capítulo anterior, tem sua principal fonte a *glove bag* e o processo de evacuaao e introduao do H_2 .

4.3 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A figura 4.10 mostra os termogramas realizados em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20K/min) até a temperatura de 550°C para a amostra de Mg-Pd 2,5 at.% sintetizada por co-laminação a frio com múltiplos passes. Observa-se na figura a existência de três picos exotérmicos. O primeiro pico é atribuído a recristalização do Mg, enquanto que o terceiro pico, bem mais intenso, refere-se a formação da fase Mg₆Pd, tal como mostra o detalhe do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Mg-Pd da figura 4.11.

Apesar do diagrama de fase apresentar a formação de Mg₆Pd em baixas temperaturas para a composição da liga estudada no presente trabalho, não houve aparentemente difusão do Pd na estrutura do Mg após a co-laminada da liga Mg-2,5Pd (% at.). Portanto, o resultado foi um material composto por Mg + Pd sem mistura. Ao se aquecida a liga durante o teste de DSC, ocorreu a formação do Mg₆Pd devido a difusão do Pd, essa formação é mais pronunciada em temperatura próxima a 490 °C.

De acordo com Fromageau et al [35], o processo de recristalização do Mg pode ser subdividido em dois estágios se o mesmo apresentar pureza menor ou igual a 99,99%. No presente trabalho, o Mg puro utilizado apresenta pureza nominal de 99,8% e a liga Mg-2,5Pd (% at.) processada por co-laminação tem aproximadamente 9% em peso de Pd. De acordo com os autores [35], o primeiro pico está relacionado com a recristalização completa e o segundo pico ao crescimento de grãos. Na figura 4.10 para a liga co-laminada, consideram-se os dois estágios de recristalização em P₁ e P₂. De acordo com Reed-Hill [36], os materiais que possuem textura de laminação como é o caso da liga Mg-2,5Pd co-laminada podem apresentar o processo de recristalização secundária que consiste no crescimento anormal de grão ou exagerado a partir de outros grãos menores. Assim, na figura 4.10 o segundo pico que é apresentado logo após a recristalização é atribuído ao da recristalização secundária da liga Mg-Pd.

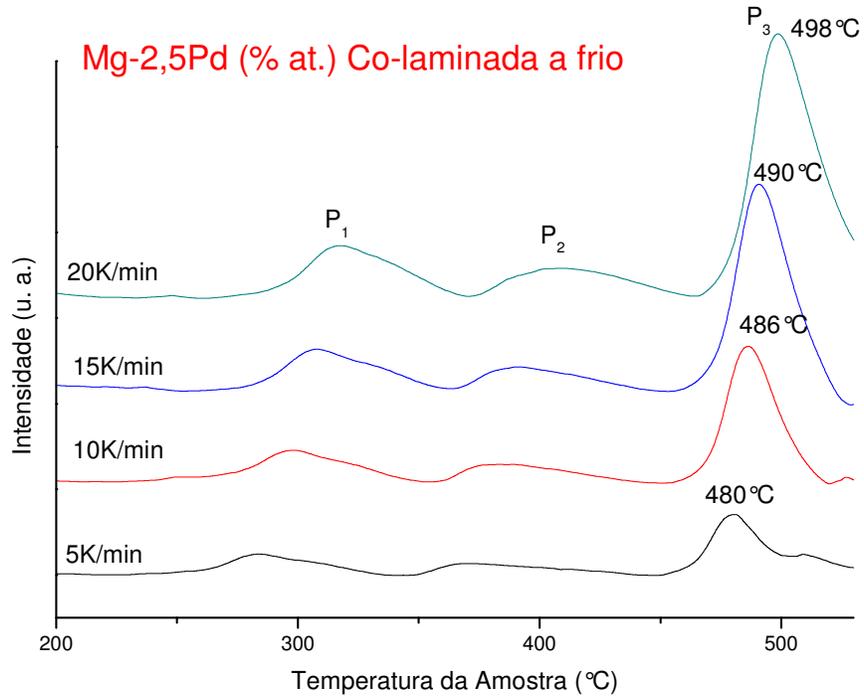


Fig. 4.10. Termogramas da amostra Mg-2,5Pd (% at.) após o processo de co-laminação em diferentes taxas de aquecimento até a temperatura de 550°C.

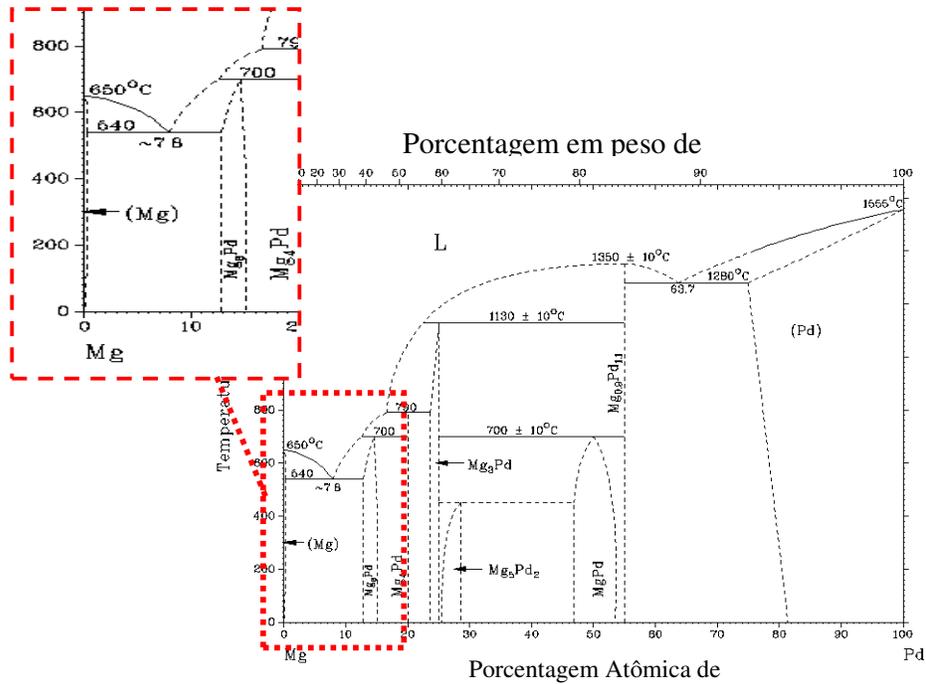


Fig. 4.11. Diagrama de fase Mg-Pd, em detalhe vermelho a região da composição da liga Mg-2,5Pd (% at.) co-laminada.

A temperatura de recristalização do Mg puro é em torno de 100 °C [37]. Comparando a temperatura de recristalização obtida para a liga Mg-2,5Pd (% at.) com ligas comerciais de Mg mostradas na tabela 4.1, observa-se que as temperaturas de recristalização variam de 280 à 400 °C dependo do(s) elemento(s) de ligas. A explicação para tal aumento na temperatura de recristalização entre o Mg puro e a liga estudada pode ser atribuída a presença de elementos de liga que retardam a recristalização [36].

Tabela 4.1. Temperatura para a recristalização em 1h em diferentes ligas de Mg deformadas a frio. Valores retirados de ASM Metals Handbook [37].

Ligas de Mg	Temperatura do pico de recristalização para 1h de recozimento	Deformação à frio (%)
AZ31B	205°	15%
AZ61A-F	288°	20%
AZ80A-F	345°	10%
HM31A	400°	50%
M1A	260°	20%

A figura 4.12 mostra o gráfico da equação de Kissenger [38] que foi utilizado para o cálculo da energia de ativação da recristalização da liga Mg-2,5Pd e da formação do Mg₆Pd, os valores encontrados são respectivamente 101±9,0kJ/mol e 391±62kJ/mol.

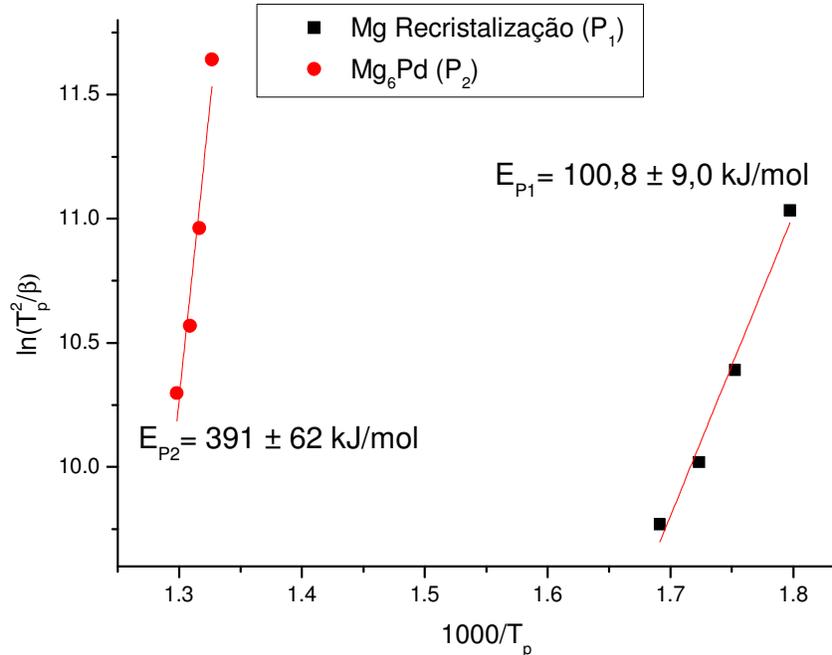


Fig. 4.12. Equações plotadas para o cálculo da energia de ativação da fase Mg₆Pd e da recristalização da amostra Mg-2,5Pd (% at.) co-laminada.

Duas amostras da liga Mg-2,5Pd (% at.) hidrogenadas a 250 °C e 350 °C durante os testes de cinética de absorção, que serão apresentados mais a frente, foram submetidas ao teste de DSC com uma taxa de aquecimento de 10 K/min. A figura 4.13 mostra os termogramas dessas amostras hidrogenadas, da liga Mg-2,5Pd (% at.) após a laminação e do Mg puro laminado.

A curva da amostra hidrogenada a 250 °C apresentou dois picos: o primeiro endotérmico a 433 °C é referente a dissolução do hidreto e o segundo exotérmico a 542 °C é atribuído a formação da fase Mg₆Pd, este quando comparado com a amostra não hidrogenada (Mg-2,5Pd após a laminação) apresenta um retardo devido a existência do hidreto. A liga Mg-2,5Pd (% at.) hidrogenada a 350 °C apresentou um pico a 457 °C referente a dissolução do hidreto e o segundo pico bem pequeno referente a formação do Mg₆Pd. Devido a maior estabilidade do hidreto na amostra hidrogenada a 350 °C, a formação da fase Mg₆Pd nesta amostra foi interrompida logo no início devido a formação da fase líquida desta liga.

Na figura 4.13 observa-se que há uma diferença entre as temperaturas de dissolução do hidreto devido à temperatura utilizada para hidrogenação: o hidreto referente às amostras hidrogenadas a 250 °C e 350 °C, apresentaram dissolução a 433 °C e 457 °C respectivamente. A hidrogenação em temperaturas mais altas gera uma maior aniquilação de defeitos, estabilizando mais os hidretos formados. E a distorção na rede causada pela formação do hidreto retardou a formação do Mg₆Pd.

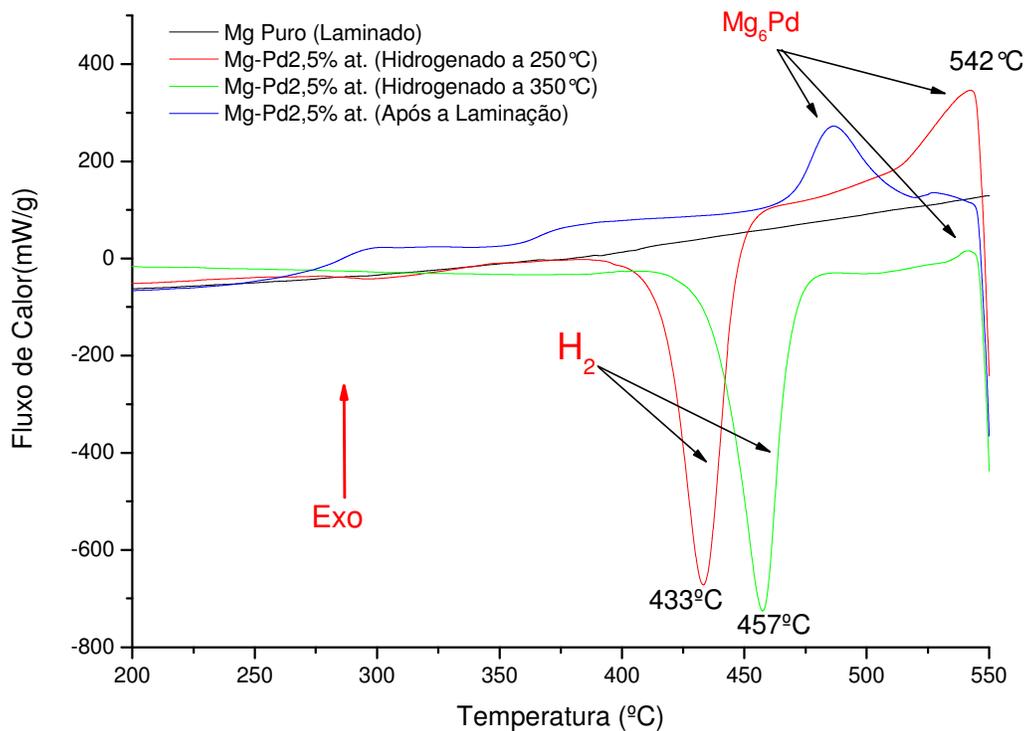


Fig. 4.13. Termogramas realizados a taxa de 10K/min nas amostras co-laminadas: Mg puro, Mg-2,5Pd %at. e Mg-2,5Pd %at. hidrogenada a 250°C e 350°C.

A figura 4.14 mostra o resultado do teste de DSC obtido para o hidreto em pó de Mg adquirido pela Sigma Aldrich® (MgH₂ CR). Observa-se a presença de apenas um pico endotérmico cuja temperatura é 443 °C. Este pico se refere à dissolução do MgH₂, ou seja, a liberação do H₂. O valor encontrado está de acordo com as temperaturas de dissociação dos hidretos comerciais de outros fabricantes [39].

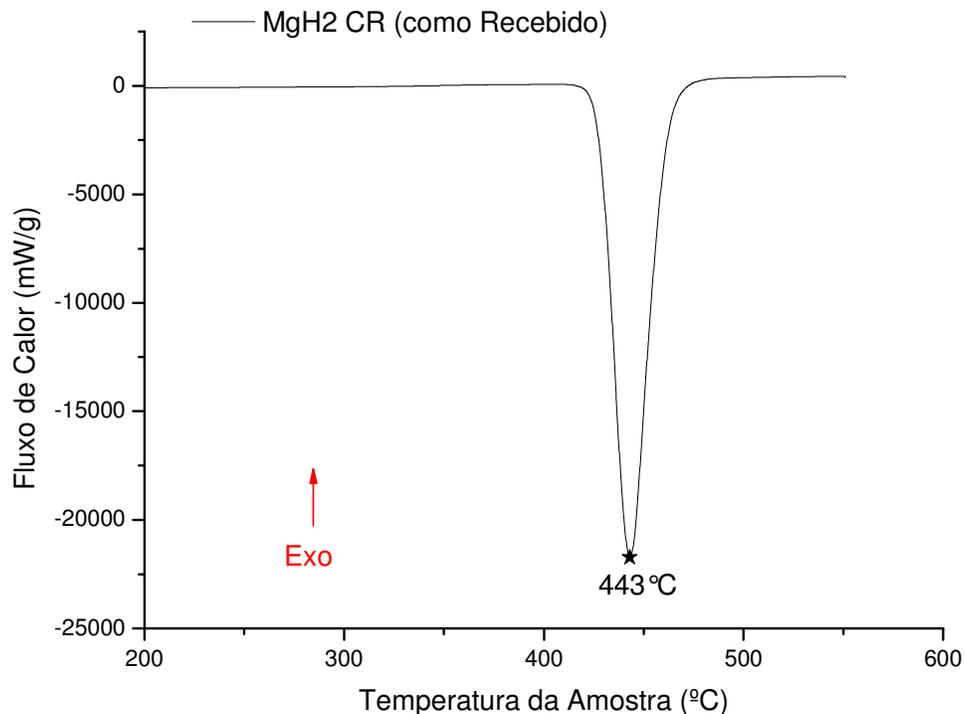


Fig. 4.14. Teste de DSC da amostra MgH₂ CR a taxa de 10K/min até a temperatura de 550°C.

Por conseguinte, o hidreto comercial (MgH₂) submetido a moagem sob atmosfera de hidrogênio (MR) por 12 h e 24 h teve a temperatura de dissolução do hidreto menor do que a amostra como recebida. A figura 4.15 mostra esse resultado através de um termograma feito por DSC a uma taxa de 10 K/min. Observa-se que a amostra de 12 h apresenta dois picos endotérmicos em 345 °C e 397 °C referentes à dissolução das fases de hidreto que estavam presentes.

Na amostra processada por 24 h apenas um pico é observado a uma temperatura de 350 °C. De acordo com Gennari et al [40], a dissolução da fase γ -MgH₂ e parte da β -MgH₂ ocorre durante o pico de menor temperatura e o pico de maior temperatura corresponde a dissolução do resto da fase β -MgH₂, esta interpretação explica o resultado do MgH₂ processado por 12 h. Já o hidreto de 24 h apresentou aparentemente apenas um pico endotérmico à temperatura menor que o segundo pico da amostra processada por 12 h.

Embora o termograma obtido por DSC do MgH₂ moído por 24 h tenha apresentado apenas um pico referente a dissolução do hidreto, o difratograma de raios-x mostrou a presença de duas fases γ e β de hidreto (fig. 4.8). Em geral, essas fases apresentam temperaturas diferentes de decomposição. Porém, no caso da amostra moída

por 24h as duas fases apresentam temperaturas muito próximas de decomposição e por esta razão o pico único pode ser o somatório das duas reações. Isto sugere que a quantidade de defeitos e/ou impurezas inseridas na amostra durante a moagem em tempos maiores contribui para o decréscimo da energia de dissociação do hidreto da fase β -MgH₂.

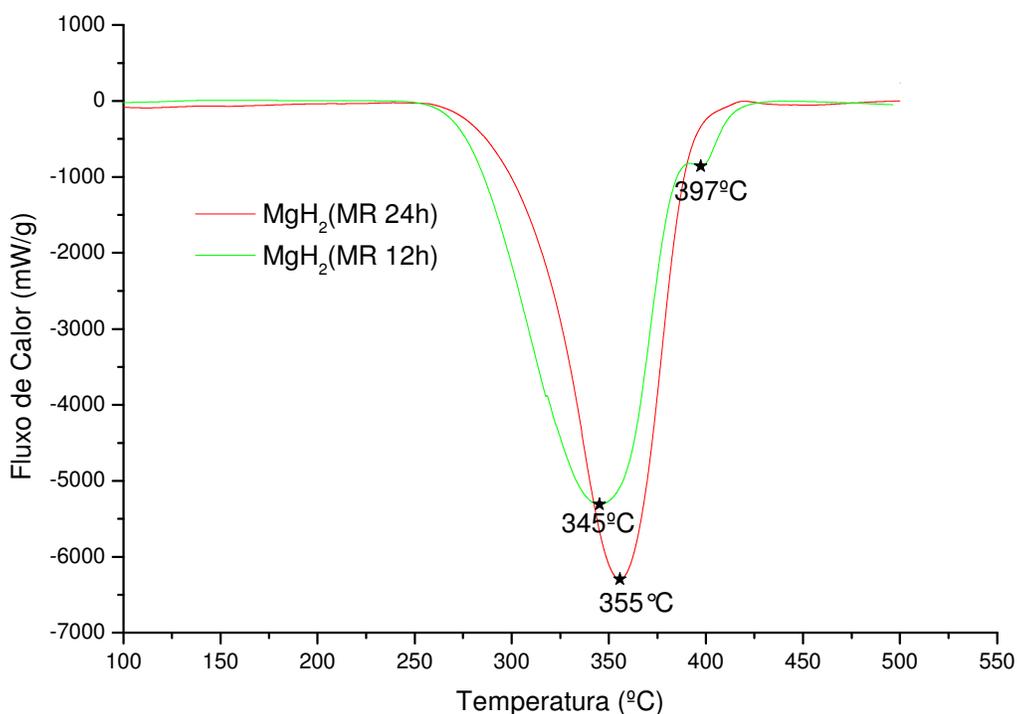


Fig. 4.15. Teste de DSC realizado com a taxa de 10K/min nas amostras MgH₂ processadas por MR a 12h e 24h.

Nos testes de DSC cada pico representa uma transformação de fase. Nas análises de DSC do presente trabalho foi atribuído um pico a dissociação de duas fases de hidreto de magnésio, β e γ . Realizada a deconvolução deste pico, este se ajusta em dois picos diferentes onde cada um deles se refere a uma fase separadamente, sendo o primeiro referente a fase γ -MgH₂ e o segundo a β -MgH₂.

A figura 4.16 mostra a deconvolução realizado no software Origin 7.5 do pico relativo a dissolução do hidreto da amostra MgH₂ moída por 24 h. Observa-se que o pico ficou subdividido em dois, onde cada um deles se refere a dissolução de uma das fases de hidreto apresentadas no difratograma de raios-x, β e γ .

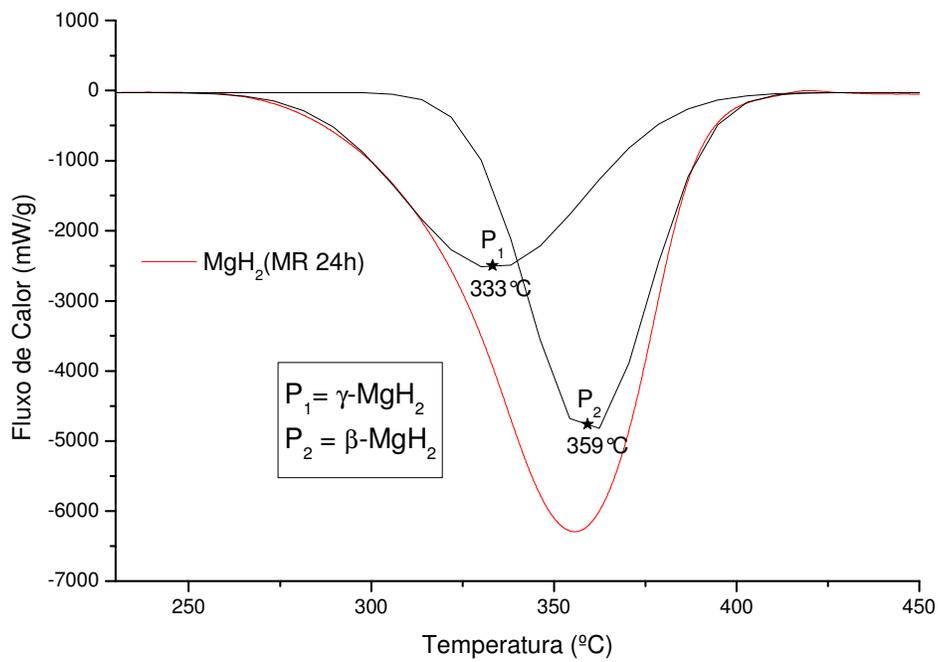


Fig. 4.16. Deconvolução do pico referente a dissociação das fases β-MgH₂ e γ-MgH₂ da amostra MgH₂ moída por 24h.

A figura 4.17 mostra os termogramas referentes às amostras de hidreto com adição de 2,5 % at. de Pd. Todas as amostras com adição de Pd apresentaram dois picos endotérmicos referentes à dissolução do hidreto: o primeiro atribuído a fase γ-MgH₂ e parte da β-MgH₂ e o segundo pico ao restante da fase β [40].

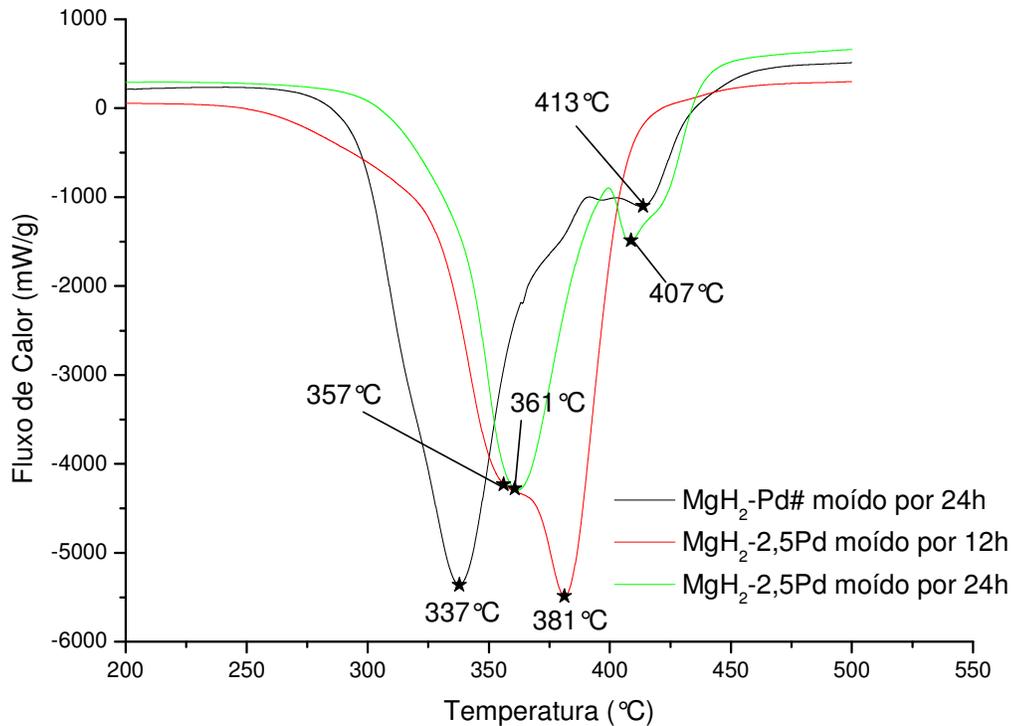


Fig. 4.17. Termogramas das amostras de hidreto com a adição de Pd a taxa constante de aquecimento de 10K/min.

A tabela 4.2 mostra os valores da temperatura dos picos referentes à dissolução do hidreto de todas as amostras analisadas. Analisando as temperaturas de dissolução dos hidretos, observa-se que o hidreto comercial moído, independente da adição de elementos de liga, apresentou uma redução significativa na sua temperatura de dissolução, esta variação foi de 30°C a 106°C. Com base no trabalho de Varin et al. [39] os principais fatores para este resultado são a diminuição do tamanho das partículas do material gerando novas superfícies livres de óxido e o aumento na quantidade de defeitos na rede cristalina no interior das partículas, o que contribui para a difusão mais rápida do hidrogênio no interior do material [21].

Na tabela 4.2 observa-se que a amostra MgH₂-Pd# processada por 24h foi aquela que obteve a menor temperatura para primeira dissolução do hidreto (γ -MgH₂ e β -MgH₂) em 337°C. A pouca quantidade de Pd dissolvida na liga pode ter sido favorável a muito pouca ou nenhuma formação de compostos como o Mg₆Pd nos contornos de grãos, o que dificultaria a difusão do hidrogênio por este caminho.

Tabela 4.2. Valores de temperatura da dissolução do hidreto para todas as amostras hidrogenadas.

Ligas	Condições	Picos DSC (°C) (taxa 10K/min)	
		T _{ME}	T _{MA}
Mg-Pd2,5%at.	Co-laminação e hidrogenado a 250°C	-	433
Mg-Pd2,5%at.	Co-laminação e hidrogenado a 350°C	-	457
MgH ₂	CR	-	443
MgH ₂	Moagem reativa por 12h	345	397
MgH ₂	Moagem reativa por 24h	-	355
MgH ₂ -Pd_A	Moagem reativa por 24h	337	413
MgH ₂ -Pd2,5%at.	Moagem reativa por 12h	357	381
MgH ₂ -Pd2,5%at.	Moagem reativa por 24h	361	407

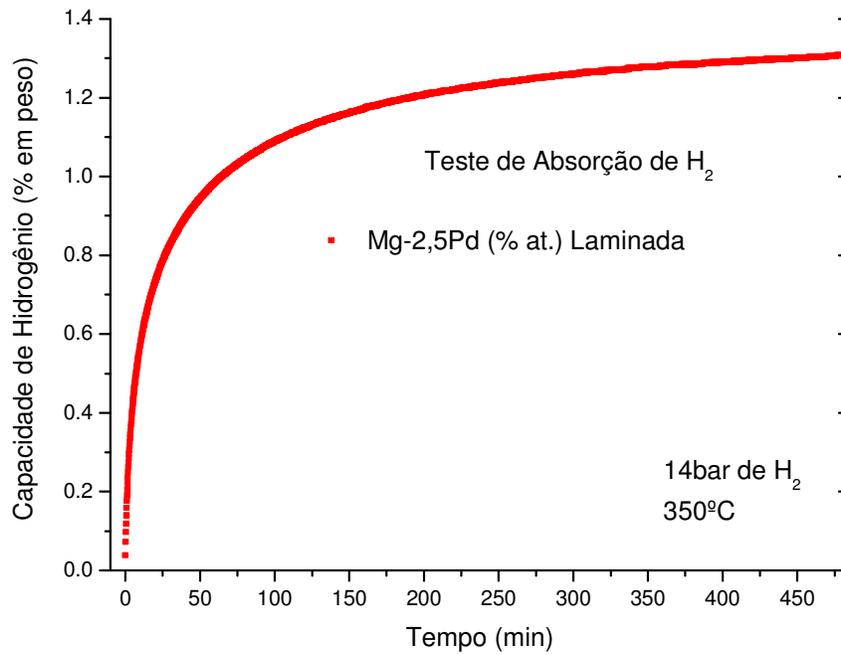
Legenda: T_{ME} é a temperatura do primeiro pico e T_{MA} é a temperatura do segundo pico.

4.4 – Análise da cinética de absorção e dessorção de H₂

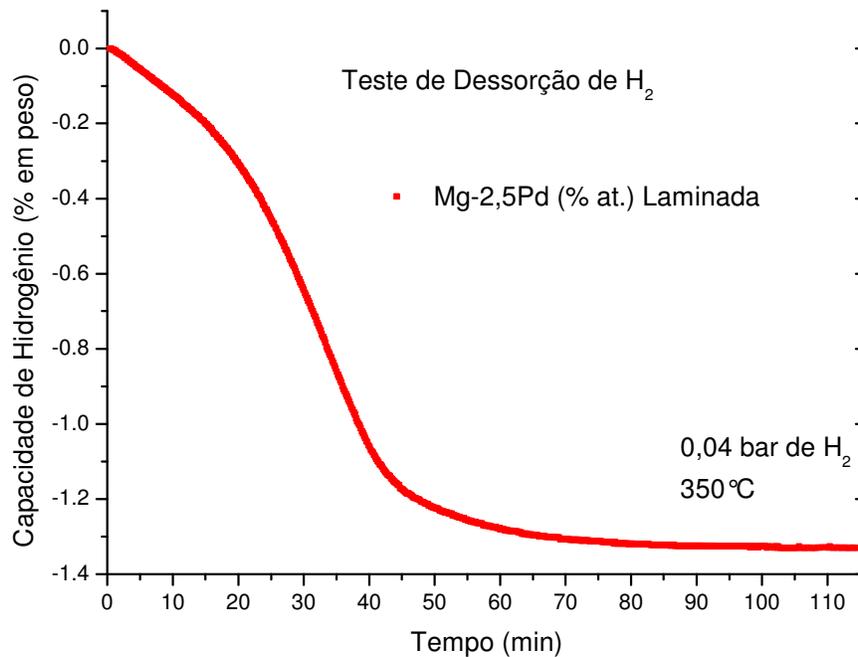
Após os processos de ativação para a absorção de H₂, as ligas produzidas foram submetidas a testes de cinética para avaliar a capacidade e o tempo de absorção e dessorção de H₂.

A figura 4.18 mostra as curvas de cinética de absorção e dessorção de hidrogênio realizadas respectivamente a 14 bar e 0,04 bar de pressão de H₂ a 350°C na amostra de Mg-2,5Pd (%at.) co-laminada. Os resultados mostram uma absorção próxima de 1,3% em peso de H₂ depois de 450 min, sendo que 80% dessa capacidade foi absorvida em 78 min.

O teste de dessorção mostrado na figura 4.18.(b) apresentou uma cinética mais rápida que a absorção: em 40 min 80% da quantidade absorvida de hidrogênio no teste anterior foi dessorvida e em 66 min chegou a 1,3% a quantidade de hidrogênio liberada. Esta liga foi de difícil ativação, sendo esse resultado obtido depois de vários ciclos de absorção e dessorção. Em relação ao trabalho de Dufour e Huot [26], que analisaram amostras similares, o resultado obtido por este trabalho está bem abaixo do valor encontrado por esses autores. Embora tenham sido obtidos em condições gerais iguais de microestrutura e textura, os resultados aqui apresentados não reproduzem o que foi reportado por esses autores [26].



(a)



(b)

Fig. 4.18. Teste de cinética de (a) absorção e (b) dessorção de H₂ em Mg-2,5Pd (%at.) co-laminada. Condições: 350°C, 14bar (abs) e 0,04bar (des).

A figura 4.19 a seguir, mostra os testes de cinética de absorção e dessorção de hidrogênio para a amostra MgH₂ CR. O primeiro teste de dessorção mostrado na figura

4.19.(a), realizado sob pressão nula de hidrogênio e com a temperatura que foi de 25°C a 350°C, apresentou uma quantidade desorvida de H₂ próxima de 6,5% em peso num tempo de 1050 min. Em relação a temperatura, observa-se que mesmo após ser atingida a temperatura final de 350°C a dissolução do hidreto não ocorre, passados mais 70 min que se dá o início da reação.

O teste de absorção de H₂ na mesma amostra (MgH₂ CR), como mostra a figura 4.19.(b), realizado sob a pressão de 20 bar de H₂ e a 350 °C, apresentou uma capacidade total de armazenamento de hidrogênio em 1400 min próxima a 7,0% em peso. Este valor está bem próximo ao valor teórico nominal reportado pelo fornecedor, que seria de 7,2%.

O MgH₂ absorve até 7,6% de hidrogênio em peso, o resultado da primeira desorção (6,5%) não ser correspondente a esse valor pode ter sua causa na contaminação do material por oxigênio durante a sua manipulação na *glove bag* para a realização do ensaio. O magnésio é um elemento altamente reativo ao oxigênio e a formação de óxidos na superfície dificulta a difusão do hidrogênio. Outro fator a ser considerado é o tempo de duração do ensaio que pode ter sido pequeno para se ter a dissolução completa de 7,2% de H₂ em peso. O resultado do teste de absorção ser mais próximo do valor teórico tem sua explicação fundamentada na quebra dos óxidos superficiais ao ocorrer a difusão do hidrogênio durante o teste anterior de desorção e também durante o ensaio de alta pressão (absorção).

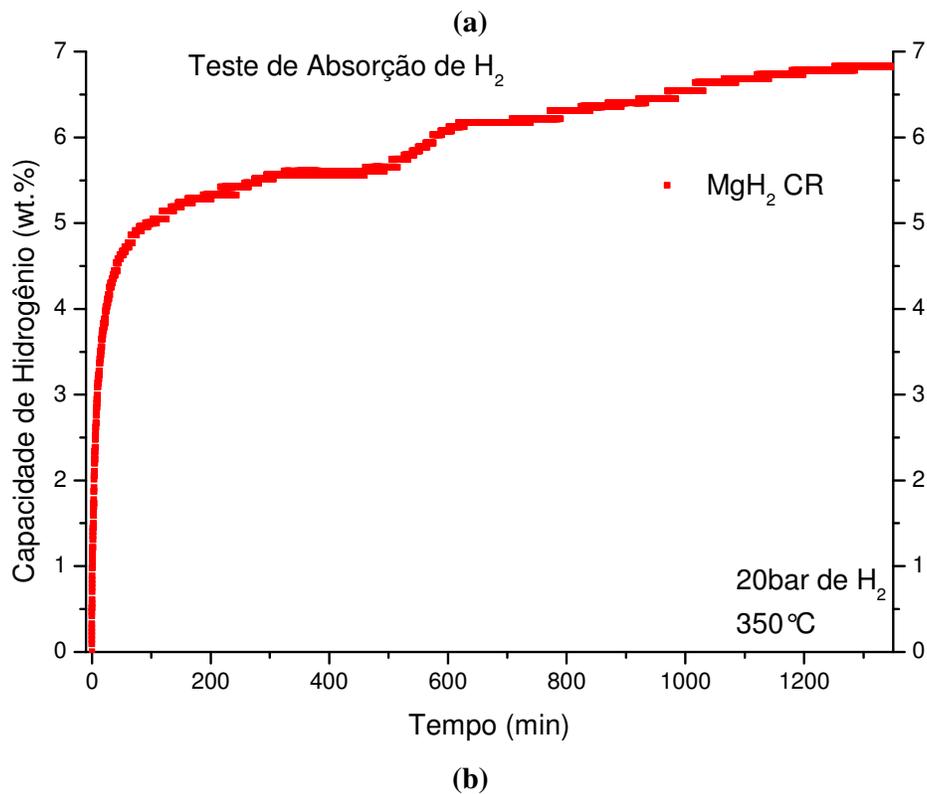
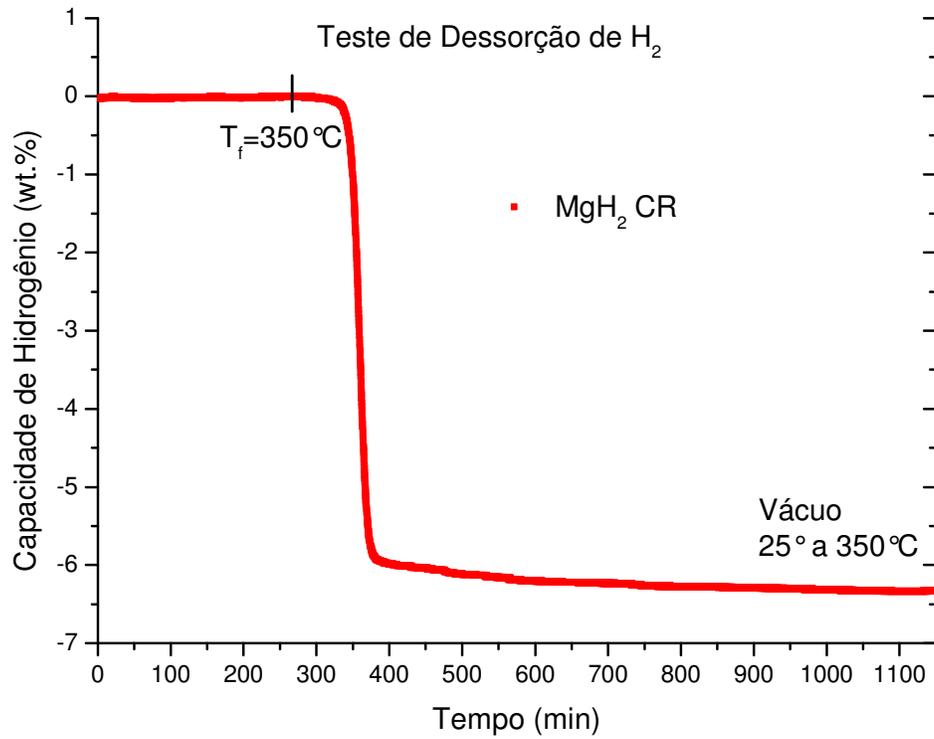


Fig. 4.19. Teste de cinética de (a) dessorção e (b) absorção de H₂ na amostra MgH₂ CR. Condições: 25° a 350°C (des), 350°C (abs), vácuo (des) e 20bar (abs).

Após o processo de moagem reativa por 24h do MgH_2 CR, foi feita a análise da cinética de formação e dissolução do hidreto desse material (MgH_2 24h). A fig. 4.20 mostra o primeiro teste de dessorção realizado sob pressão nula de hidrogênio e com a temperatura de 25 °C a 350 °C. A figura 4.20 mostra que a amostra MgH_2 moída desorveu aproximadamente 5,6% de hidrogênio em peso em 300 min. A amostra iniciou o estágio de dissolução do hidrogênio a uma temperatura de 217 °C e em 310 °C mais de 90% da sua capacidade total de hidrogênio apresentada já tinha sido dissolvida, isto é, a dissolução do hidreto se deu por completo mesmo antes da temperatura final desejada de 350 °C. Este processo ter acontecido a uma temperatura inferior a 350 °C era esperado, visto que os testes realizados de DSC no mesmo material como mostra a figura 4.15 apresentaram uma redução de até 100 °C na temperatura de dissolução do hidreto nas amostras moídas.

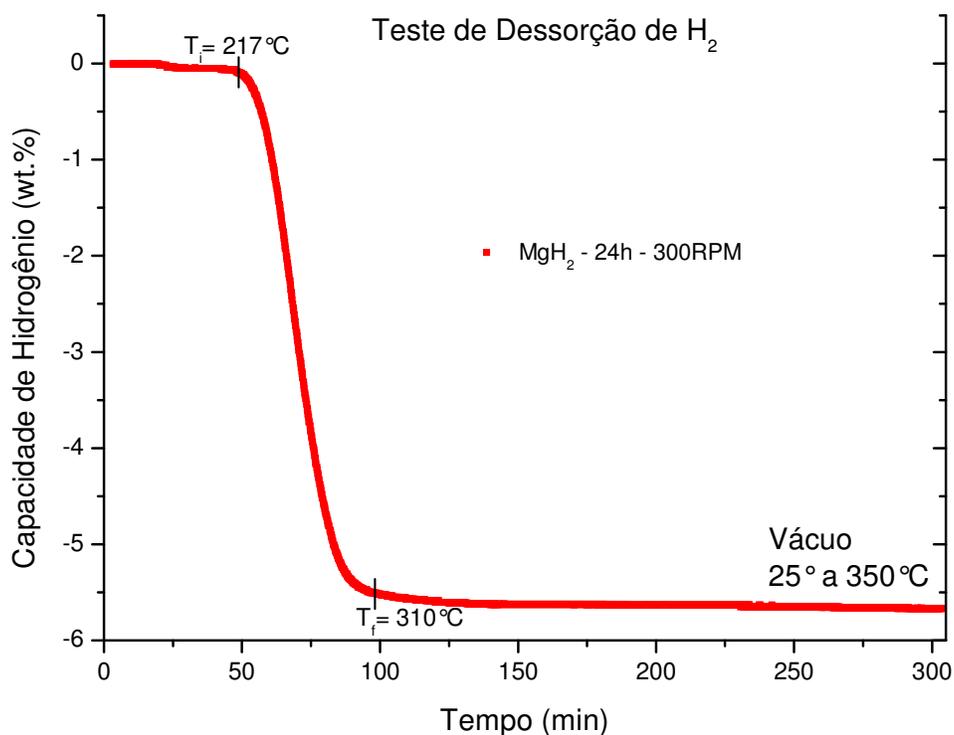


Fig. 4.20. Resultado de cinética da primeira dessorção do MgH_2 após a moagem reativa por 24h.

A fig. 4.21 mostra o teste de absorção de hidrogênio da amostra MgH_2 processada por 24h, realizado a pressão de 20 bar a 350°C. A amostra absorveu um total de 5% em peso de hidrogênio em 350 min, apesar da redução na capacidade total sua cinética de formação do hidreto foi bem rápida comparada ao MgH_2 CR discutido anteriormente: em 2 min a amostra absorveu mais de 4% de H_2 em peso. Similar a esse

resultado, Varin et al. [39] reportou uma cinética rápida de absorção para o hidreto comercial puro após o processo de moagem e associou esta melhora da cinética a redução no tamanho das partículas conseqüente da moagem mecânica. O autor [39] descartou a diminuição do tamanho de grão durante a moagem como um fator responsável, porque após o aquecimento da amostra até 350°C e a realização de seguidos testes de cinética proporcionaram o crescimento dos grãos da amostra enquanto que o tamanho das partículas permaneceu inalterável.

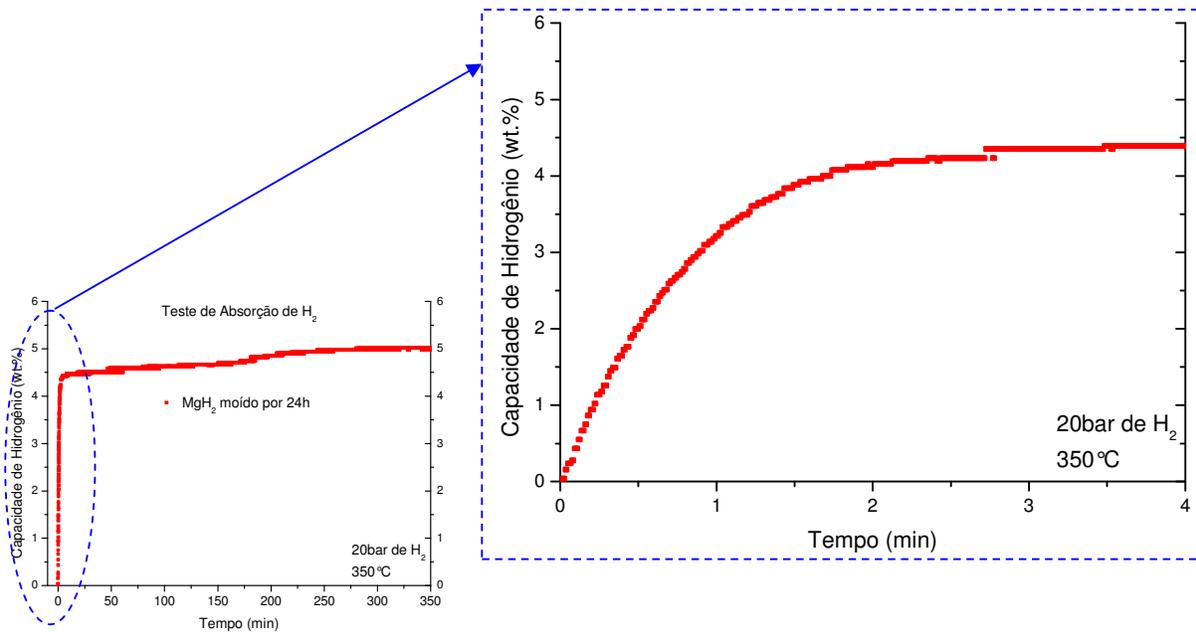
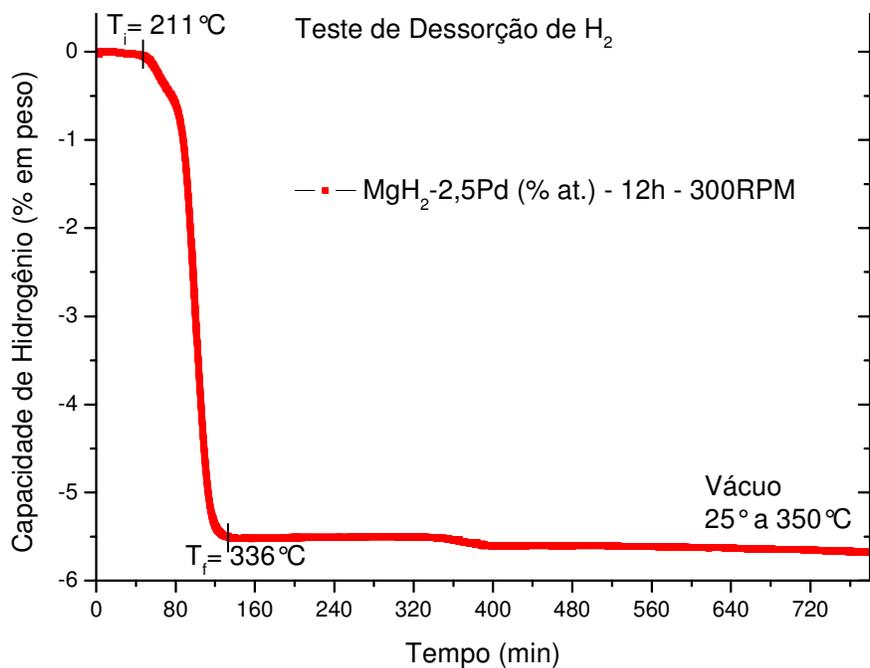


Fig. 4.21. Cinética de absorção a pressão de 20bar e a temperatura constante de 350°C do MgH₂ processada por moagem reativa sob atmosfera de H₂.

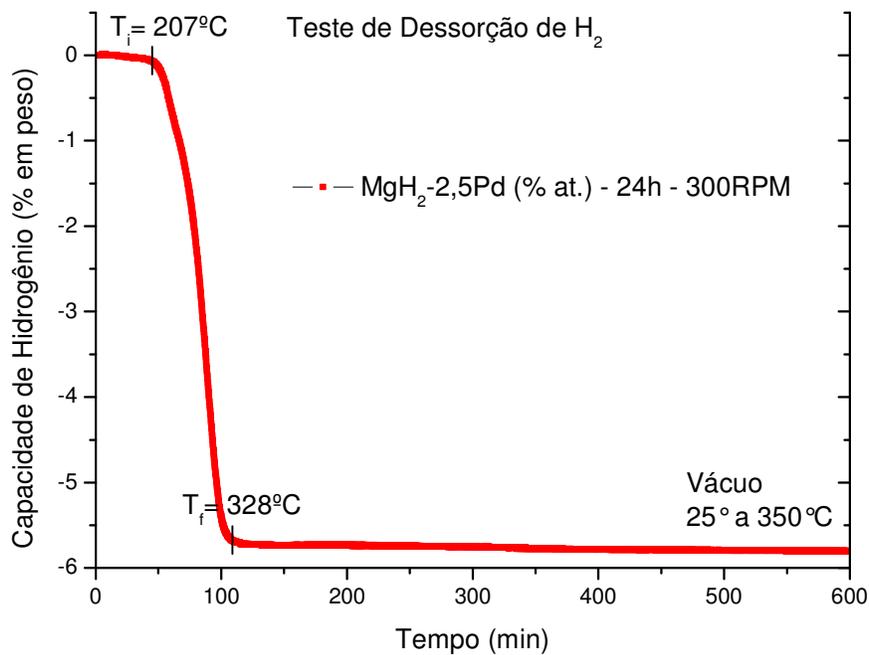
As figuras a seguir mostram os resultados dos testes de cinética das amostras processadas por moagem reativa de MgH₂ com adição de Pd.

A figura 4.22 apresenta o teste da primeira dessorção após a moagem das amostras MgH₂-2,5Pd (% at.) processadas por 12h (fig. 4.22.(a)) e 24h (fig. 4.22.(b)).

A amostra de 12 h apresentou o início da dessorção em 211 °C e o final a 336 °C, ela dessorveu a quantidade total de 5,6% de hidrogênio em peso em 760 min. A amostra processada por 24 h em 600 min dessorveu a quantidade total de ~5,8% de hidrogênio em peso, a dessorção se deu início em 207 °C e o final a 328 °C. Ambas amostras demonstraram uma cinética de dessorção rápida pois ocorreu em sua totalidade antes da temperatura final de 350 °C ser atingida.



(a)



(b)

Fig. 4.22. O primeiro teste de cinética de dessorção para as amostras: $\text{MgH}_2\text{-2,5Pd}$ após o processamento da moagem reativa por 12h (a) e 24h (b).

Realizado o primeiro teste de dessorção e após alguns ciclos de carregamento e descarregamento de H_2 , as amostras $\text{MgH}_2\text{-2,5Pd}$ (% at.) foram submetidas a testes de cinética a uma mesma pressão de hidrogênio e em duas temperaturas (300 °C e 350 °C).

A figura 4.23.(a) mostra os resultados de cinética da absorção e a figura 4.23.(b) apresenta da dessorção de hidrogênio. Os testes realizados a temperatura de 350 °C apresentaram os melhores resultados e a amostra MgH₂-2,5Pd (% at.) processada por 24 h foi melhor que a de 12 h. A capacidade total de absorção de hidrogênio das amostras para um tempo de 80 min ficou entre 4,0 e 4,5% em peso. Com exceção da amostra moída por 24h submetida ao teste a 300 °C, todas as amostras absorveram mais de 80% de sua capacidade em menos de 5 min.

Em relação a cinética de dessorção os testes a 350 °C apresentaram a dissolução total do hidreto entre 5 e 10 min. O ensaio de dessorção a 300 °C da amostra moída por 24 h foi que apresentou o pior resultado entre essas moídas: 80% da capacidade total foi dessorvida após 70 min.

A liga MgH₂-2,5Pd (% at.) processada por moagem reativa por 24 h apresentou o melhor resultado a 350 °C, porém a mesma liga processada por 12 h que obteve o melhor resultado quando o teste de cinética foi realizado a 300 °C. A temperatura maior associada ao tamanho de partículas menor devido ao maior tempo de moagem proporcionou o melhor resultado.

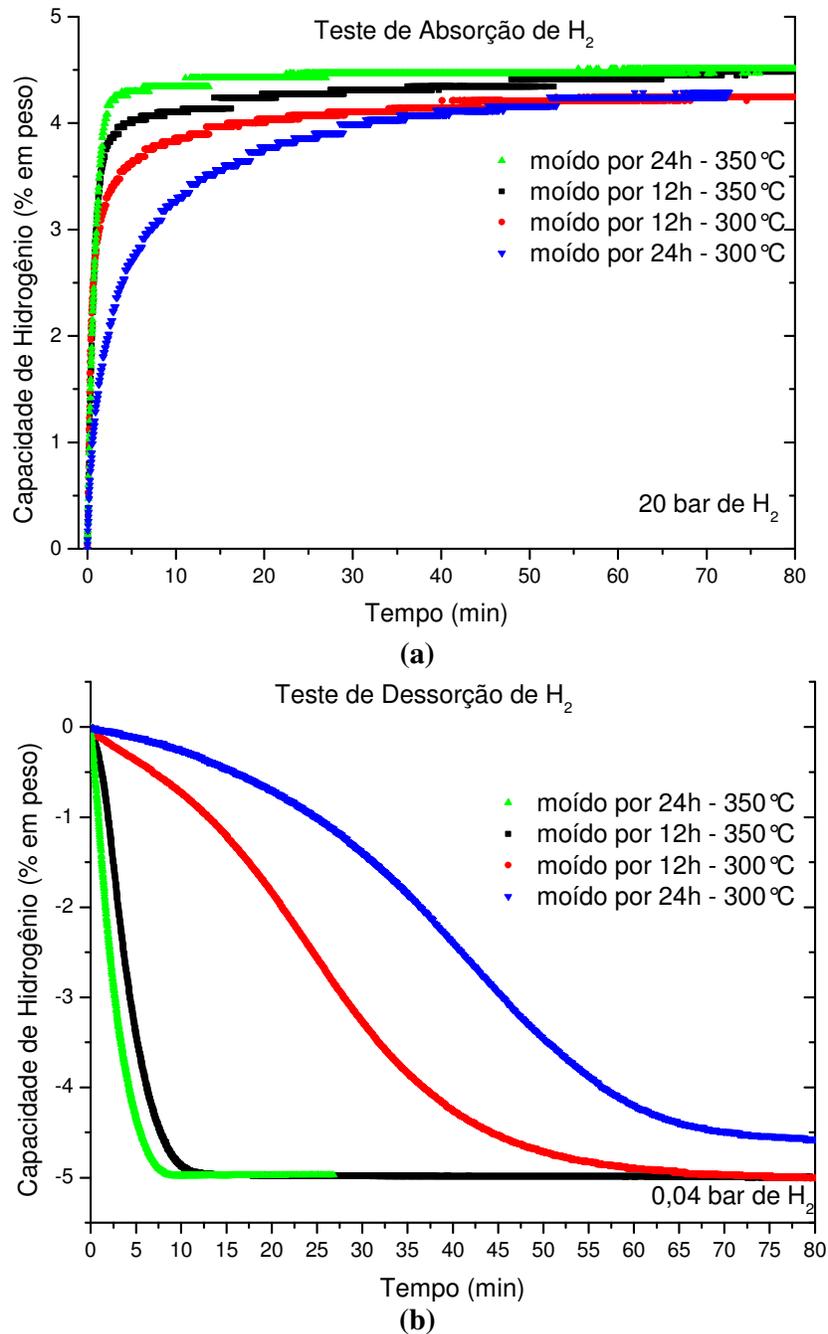


Fig. 4.23. Teste de cinética de (a) absorção e (b) dessorção de H₂ nas amostras MgH₂-2,5Pd processadas por 12h e 24h.

A capacidade máxima de absorção de hidrogênio nas amostras está relacionada principalmente ao tempo de exposição do material a pressão de H₂. Na figura anterior 4.23 o ensaio de cinética apresentou uma absorção de 4,5% de hidrogênio em peso a um tempo de 80 min, o que não significa que a capacidade máxima dessas ligas seja esta. A figura 4.24 mostra um teste de cinética de absorção por 420 min da mesma amostra MgH₂-2,5Pd (% at.) processada por 12

h e a capacidade observada foi de 5,3% de H₂ em peso sendo esta maior que a observada no teste anterior de 4,5%. A escolha de um tempo padrão é o ideal para validar as comparações entre as amostras.

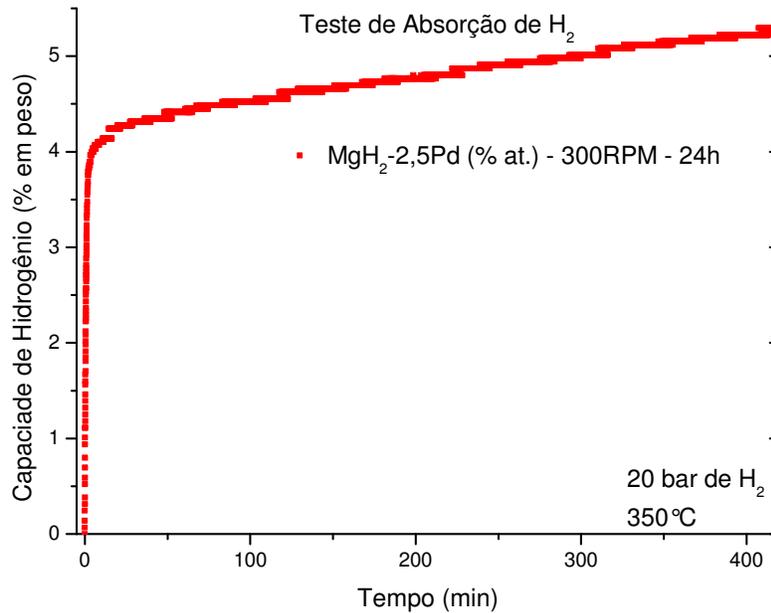


Fig. 4.24. Teste de cinética de absorção de H₂ nas condições de 20bar de H₂ a temperatura constante de 350°C da amostra MgH₂-2,5Pd (% at.) processada por 12h de MR.

A amostra MgH₂-Pd# foi submetida aos testes de cinética como mostra as figuras a seguir. A figura 4.25 mostra o teste de dessorção realizado na amostra logo após a moagem reativa, o ensaio foi realizado com pressão nula de hidrogênio e a temperatura variou de 25 a 350 °C. Para tal teste, observa-se que a quantidade dissolvida de hidrogênio em 300 min é aproximadamente 6,7% em peso. Durante a dissolução do hidreto a temperatura ficou entre 237 °C e 330 °C.

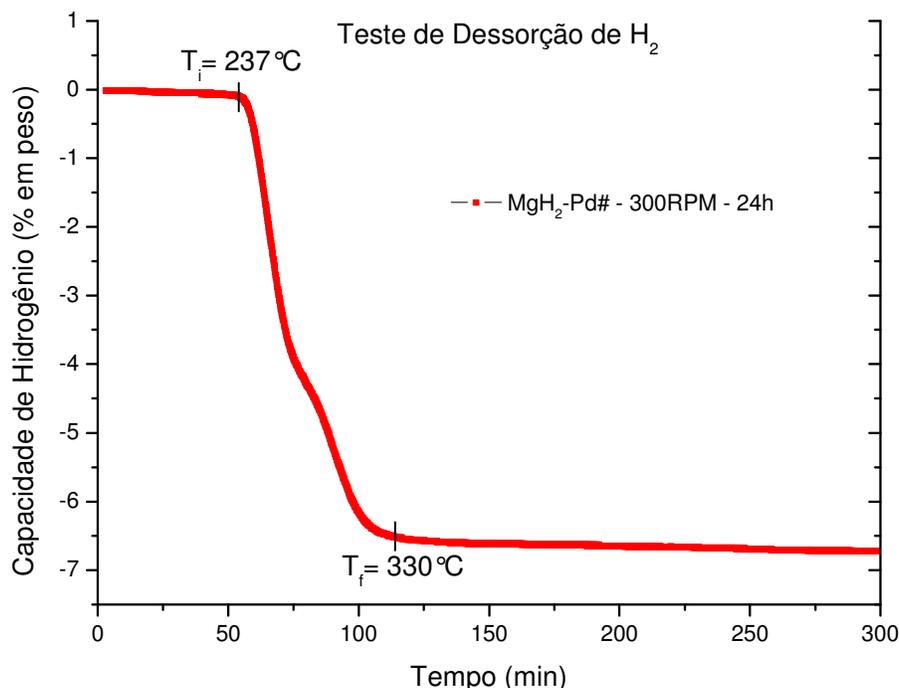
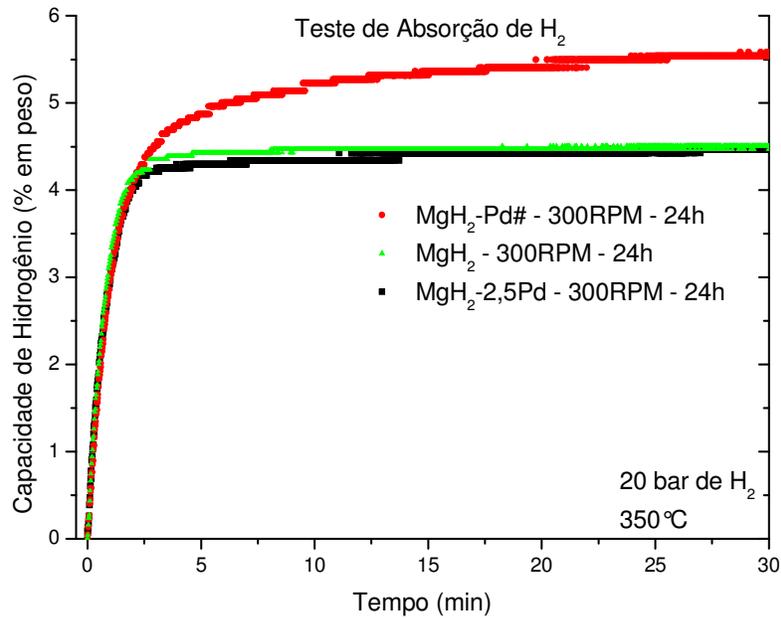


Fig. 4.25. Teste de dessorção realizado logo após a moagem na liga $MgH_2-Pd\#$ processada 24h por MR. Condições do teste: vácuo e temperatura de 25°C a 350°C.

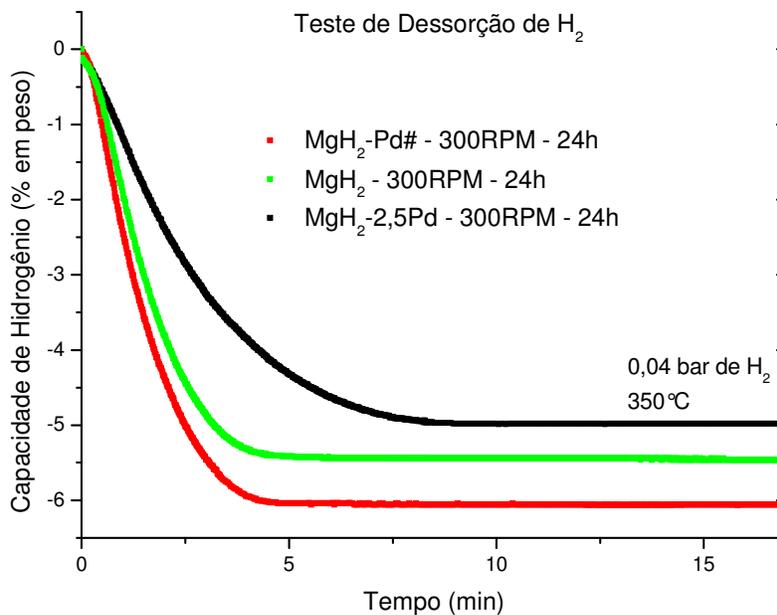
A figura 4.26.(a) mostra o teste de absorção realizado na liga $MgH_2-Pd\#$ comparando com os resultados das outras amostras discutidos anteriormente. Nos três primeiros minutos a cinética de formação de hidreto leva o mesmo tempo para as três amostras, logo após esse período observa-se que a amostra $MgH_2-Pd\#$ continua a absorver hidrogênio em uma velocidade superior chegando em 30 min a um total de 5,5% em peso, enquanto que as demais alcançaram 4,5% para o mesmo período.

O resultado do teste de dessorção, mostrado na figura 4.26.(b), foi realizado a uma pressão de 0,04 bar de H_2 a 350 °C para amostra $MgH_2-Pd\#$. O teste demonstrou que a mesma apresenta uma cinética de dessorção mais rápida que as amostras MgH_2 e $MgH_2-2,5Pd$ (% at.) processadas por 24 h.

Observa-se que a liga $MgH_2-Pd\#$ em menos de 5 min dessorveu um total de 6,0% em peso de hidrogênio, enquanto que as outras não chega a essa quantidade mesmo depois de 20 min.



(a)



(b)

Fig. 4.26. Teste de cinética de (a) absorção a pressão de 20bar e (b) dessorção a 0,04bar de H₂ a temperatura de 350°C.

A diferença nos resultados de cinética da liga MgH₂-Pd# com as demais é mais uma ratificação da possibilidade de uma pequena quantidade de Pd ter dissolvido durante a moagem. Como descrito na revisão bibliográfica, Zaluski et al. [27] obtiveram também um aumento na capacidade de absorção de H₂ em menos tempo ao adicionarem menos de 1% em peso de Pd a ligas nanocristalinas Mg₂Ni, LaNi₅ e na liga amorfa FeTi, o Pd funcionou como uma barreira contra a oxidação e hidroxidação na superfície

da amostra o que possibilitou a difusão rápida do hidrogênio para o interior da liga. No caso da liga MgH_2 -Pd# não foi detectado a presença de Pd tanto por EDS como por DRX, igualmente ao caso de Zaluski et al. [27] o Pd pode estar aderido a superfície das partículas em forma de micros clusters evitando a contaminação por óxidos a matriz de Mg ou ele pode estar em solução sólida com o Mg criando uma distorção na rede cristalina que facilita a difusão do hidrogênio. A realização de micrografias por microscopia eletrônica de transmissão poderá confirmar a presença de Pd.

De acordo com Oelerich et al. [28] existe diferença na cinética de formação de hidretos em ligas com diferentes quantidades de um mesmo catalisador, ele observou que quanto maior a quantidade maior o efeito negativo na capacidade de absorção de hidrogênio. Este efeito também foi observado com as amostras MgH_2 -Pd# e MgH_2 -2,5Pd (% at.). Com isso, podemos concluir que o Pd tem efeitos de catalisação, sem ocorrer grande perda na capacidade total, quando adicionado em pequena quantidade ao hidreto de magnésio.

Os testes de pressão-composição a temperatura constante, conhecidos como PCT, foram realizados nas ligas com o objetivo de analisar a estabilidade dos hidretos formados. Os resultados serão apresentados a seguir a partir de duas figuras.

A figura 4.27 mostra o resultado para o teste de PCT a 350 °C para a amostra colaminada Mg -2,5Pd (% at.), na parte que corresponde a formação do hidreto se observa uma inclinação bem acentuada que é devido a presença de defeitos na rede. O patamar de absorção acontece a partir de 7 bar e o da dessorção ocorre em torno de 3 bar de H_2 . O dado importante deste resultado é a capacidade máxima de formação de hidreto, nesta liga foi de 2,7% em peso de H_2 . O teste de cinética da mesma liga, como mostra a fig. 4.18, apresentou uma capacidade menor em torno de 1,3%, porque a capacidade obtida a partir do teste de PCT é a máxima que o material pode absorver independente do tempo de exposição a pressão de H_2 e a do teste de cinética é uma capacidade total para aquele período que foi realizado o teste.

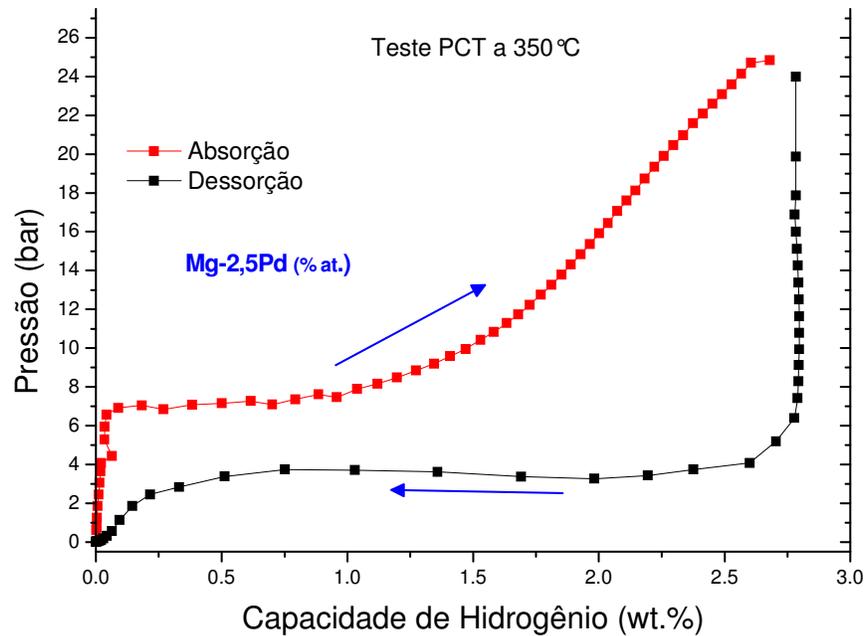


Fig. 4.27. Isoterma de pressão-composição da amostra Mg-2,5Pd co-laminada.

A figura a seguir 4.28, apresenta os resultados do teste de PCT a 350 °C para as amostras processadas por moagem reativa que apresentaram os melhores resultados de cinética. Observa-se que o patamar correspondente a formação do hidreto ocorre a partir de 7,5 bar de pressão de H₂ para as três amostras ocorrendo uma leve inclinação que faz o patamar variar um pouco quanto maior for a absorção de hidrogênio. O patamar referente a dissolução do hidreto também apresentou uma constância entre os valores para as três amostras, a pressão referente a ele foi de 5,5 bar de H₂.

Quanto a capacidade máxima de absorção de H₂ a amostra MgH₂-Pd# alcançou aproximadamente 6,5% em peso, o MgH₂ moído por 24 h obteve capacidade próxima de 5,5% em peso e a liga MgH₂-2,5Pd (% at.) foi de 4,5% em peso.

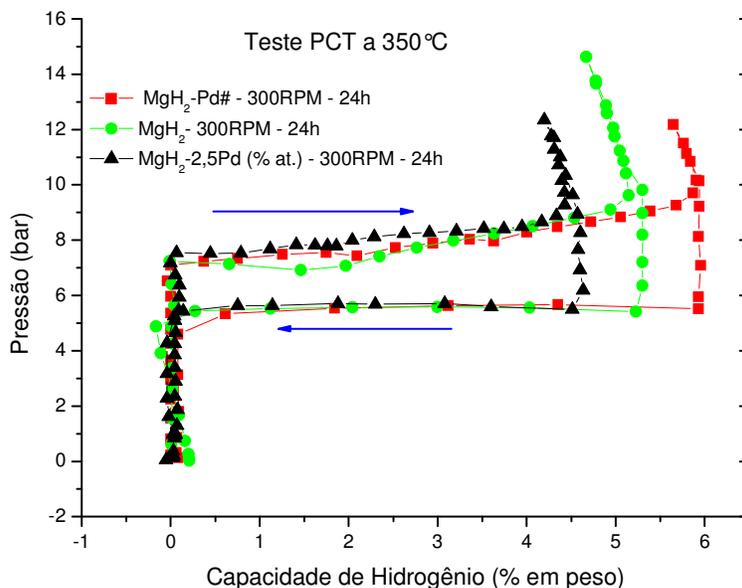


Fig. 4.28. Curvas isotermas de pressão-composição das amostras processadas por moagem reativa.

A pressão encontrada para o platô de formação e dissolução do hidreto foi um pouco maior que os valores reportados para o MgH₂ puro e o processado por moagem mecânica por Huot et al. [41], esta diferença também foi observada por Tanniru et al. [42] na formação do MgH₂ em uma liga Mg-8%Al onde atribui a presença do Al a liga como responsável por este efeito. Com base neste resultado, podemos justificar este aumento pela presença de impurezas como Fe, W e O, e do próprio Pd que ao formarem compostos ou estar em solução sólida com o Mg podem mudar as condições de equilíbrio para a formação do hidreto, como também a capacidade de solubilidade do hidrogênio no magnésio.

5. Conclusões

Com base nos resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que:

- A capacidade de armazenamento de hidrogênio da amostra Mg-2,5Pd (% at.) processada por co-laminação foi igual a 2,7% em peso.
- O processo de recristalização da liga co-laminada foi estudado por DSC. Foram observados dois estágios os quais referem-se as recristalizações primária e secundária. As energias de ativação para a recristalização e formação da fase Mg₆Pd foram 101 ± 9 kJ/mol e 391 ± 62 kJ/mol respectivamente.
- O processamento por moagem reativa das ligas à base de MgH₂ promoveu a formação da fase γ -MgH₂, menos estável que a β -MgH₂, e reduziu a energia necessária para a dissociação dessas fases. O hidreto MgH₂ como recebido apresentou o pico referente a sua dissolução a temperatura de 443 °C, enquanto que a liga MgH₂-Pd# na temperatura igual a 337 °C.
- As ligas processadas por moagem mecânica sob atmosfera de hidrogênio apresentaram uma cinética de absorção/dessorção de hidrogênio mais rápida que a cinética do Mg puro e da liga co-laminada Mg-2,5Pd (% at.).
- A dissolução de 0,2% em peso de Pd na liga à base de MgH₂ promoveu uma cinética mais eficiente em comparação as demais amostras analisadas no presente trabalho. A capacidade de armazenamento de hidrogênio desta liga foi de 6% em peso, enquanto que a liga MgH₂-2,5Pd (% at.) absorveu 5,3% em peso de H₂.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Análise desses materiais e suas reações *in situ* no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron).

Estudo mais aprofundado sobre o papel dos defeitos/subestrutura na cinética de absorção e dessorção de hidrogênio.

Analisar os efeitos da baixa adição de Pd na cinética de absorção e dessorção de hidrogênio em ligas à base de Mg.

7. Referências Bibliográficas

- [1] SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. “Hydrogen-storage materials for mobile applications”, **Nature**, v. 414, p. 353-358, 2001.
- [2] Jornal o Estado de S. Paulo, http://www.estadao.com.br/geral/not_ger287705,0.htm, 3 de dezembro de 2008.
- [3] DOS SANTOS, F. M. S. M.; DOS SANTOS, F. A. C. M. “O combustível “HIDROGÊNIO””, **Millenium – Revista do ISPV**, nº 31, p. 252-270, 2005.
- [4] JOHANSSON, E. “Synthesis and Characterisation of Potential Hydrogen Storage Materials”, **Tese**, UPPSALA, 2004.
- [5] SAKINTUNA, B.; LAMARI-DARKRIM, F.; HIRSCHER, M. “Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review”, **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 32, p. 1121-1140, 2007.
- [6] FUKAY, Y. “The metal-hydrogen system”, **Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag**, 1993.
- [7] ZÜTTEL, A. “Materials for hydrogen storage”, **Materialstoday**, setembro, 2003.
- [8] IVEY, D. G.; NORTHWOOD, D. O. “Review Storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy”, **J. Mat. Science**, v. 18, p. 321-347, 1983.
- [9] PUNDT, A.; KIRCHHEIM, “Hydrogen in metals: microstructural aspects”, **Annu. Rev. Mater. Res.**, v. 36, p. 555-608, 2006.
- [10] MARTIN, M.; GOMMEL, C.; BORKHART, C; FROMM, E. “Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys”, **J. Alloys Comp.** 238, p. 193-201, 1996.

- [11] ZÜTTEL, A. “Hydrogen storage and distribution systems”, **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 12, p. 343-365, 2007.
- [12] PRESSOUYRE, G. M. “Trap theory of hydrogen embrittlement”, **Acta Metallurgica**, v. 28, p. 895-911, 1979.
- [13] ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J. O. “Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage”, **Appl. Phys. A**, v. 72, p. 157-165, 2001.
- [14] DA SILVA, E. P. “Armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos: os hidretos de ligas de magnésio-níquel”, **Dissertação**, UNICAMP, 1981.
- [15] CHARBONNIER, J. “Etude de deux types d’hydrures métalliques pour le stockage réversible de grandes quantités d’hydrogène”, **Tese**, Université Joseph Fourier, 2006.
- [16] YAO X.; LU G. Q. “Magnesium-based materials for hydrogen storage: Recent advances and future perspectives”, **Chinese Science Bulletin**, v. 53, p. 2421-2431, 2008.
- [17] CHANDRA, D.; REILLY, J.J.; CHELLAPA, R. “Metal hydrides for vehicular applications: The state of the art”, **JOM**, v. 58, p. 26-32, 2006.
- [18] 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.
- [19] Binary Phase Diagram American Society for Metals, **ASM**, 1995.
- [20] VILLARS P. “Pearson’s Handbook Desk Edition Crystallographic Data for Intermetallic Phases”, **ASM International**, 1 ed, v. 2, 1997.

- [21] AOKI, K.; AOYAGI, H. "Effect of ball milling on the hydrogen absorption rate of FeTi and Mg₂Ni compounds", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 203, L7-L9, 1994.
- [22] ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J. O. "Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 288, p. 217-225, 1999.
- [23] SURYANARAYANA, C. "Mechanical alloying and milling", **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.
- [24] HUOT, J.; AKIBA, E.; TAKADA, T. "Mechanical alloying of Mg--Ni compounds under hydrogen and inert atmosphere", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 231, p. 815-819, 1999.
- [25] TAKEICHI, N.; et al. "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.
- [26] 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 L5-L7, 2007.
- [27] ZALUSKI, L.; ZALUSKA, A.; TESSIER, P.; STRÖM-OLSEN, J. O.; SCHULZ, R. "Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ and FeTi", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 217, p. 295, 1995.
- [28] 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.
- [29] FRIEDRICHS, O.; AGUEY-ZINSOU, F.; ARES FERNÁNDEZ, J.R.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, J. C.; JUSTO, A.; KLASSEN, T.; BORMANN, R.; FERNÁNDEZ, A. "MgH₂

with Nb₂O₅ as additive, for hydrogen storage: Chemical, structural and kinetic behavior with heating”, **Acta Materialia**, v. 54, p. 105-110, 2006.

[30] 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 MgH₂ synthesize”, **Journal of Alloys and Compounds**, v.298, p. 279-284, 2000.

[31] CHEN, Y.; WILLIAMS, J.S. “Formation of metal hydrides by mechanical alloying”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 217, p. 181-184, 1995.

[32] HANADA, N.; ICHIKAWA, T.; ORIMO, S.; FUJII, H. “Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH₂”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 366, p.269–273, 2004.

[33] 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. 78, p. 3956-3962, 1996.

[34] SURYANARAYANA C. “Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed Ti---Al powders?”, **Intermetallics**, v. 3, p. 153–160, 1995.

[35] FROMAGEAU, R.; PASTOL, J. L.; REVEL, G. “Recrystallization of magnesium deformed at low temperatures”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 74, p. 252-259, 1978.

[36] REED-HILL, R.E. “Princípios de Metalurgia Física”, 2ª Edição, **Guanabara Dois**, 1982.

[37] METALS HANDBOOK. “Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials”, **ASM Int.**, v. 2, 1990.

[38] KISSINGER, H. E. “Reaction Kinetics in Diferential Thermal Analysis”, **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.

[39] VARIN, R. A.; CZUJKO, T.; WRONSKI, Z. S. “Nanomaterials for solid state hydrogen storage”, **Springer**, New York.

[40] 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.

[41] HUOT, J.; LIANG, G.; BOILY, S.; VAN NESTE, A.; SCHULZ, R. “Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride”, **Journal of Alloys and Compounds**, v.293-295, p. 495-500, 1999.

[42] TANNIRU, M.; SLATTERY, D. K.; EBRAHIMI F. “A study of stability of MgH_2 in Mg–8at%Al alloy powder”, **International Journal of hydrogen energy**, 2010.