

NANOCOMPÓSITOS MgH_2 – $LaNi_5$ ARMAZENADORES DE HIDROGÊNIO PRODUZIDOS POR LAMINAÇÃO A FRIO SOB ATMOSFERA INERTE

J. J. Márquez¹, W.B. Silva¹, D. R. Leiva², R. Floriano³, T.T. Ishikawa²,
C. S. Kiminami², W. J. Botta²

wagnerbatista@ppgcem.ufscar.br

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM),
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

² Departamento de Engenharia de de Materiais (DEMa), Universidade Federal de
São Carlos (UFSCar)

³ Faculdade de Ciências Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

RESUMO

Neste estudo, abordamos os efeitos da adição do intermetálico $LaNi_5$ nas propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio pelo hidreto de magnésio. Misturas de MgH_2 - X mol.% $LaNi_5$ (X=0,67; 1,50 e 2,54) foram processadas por laminação extensiva a frio (CR, cold rolling), realizada sob atmosfera de argônio no interior de uma glovebox, com teores de oxigênio e umidade inferiores a 0,1 ppm. A caracterização estrutural evidenciou que durante os ciclos de absorção e dessorção de H_2 , os hidretos MgH_2 , LaH_3 e Mg_2NiH_4 são formados, os quais tem um papel importante nas propriedades cinéticas de reação dos nanocompósitos com o H_2 . A mistura MgH_2 + 1,50 % $LaNi_5$ (em mol) foi capaz de absorver/dessorver 4,0 % em massa de hidrogênio em menos de 15 min a 100 e 280 °C, respectivamente. Com a análise das curvas de DSC, mostrou-se que a adição do $LaNi_5$ diminui a temperatura na qual se inicia dessorção do MgH_2 laminado, em cerca de 50 °C.

Palavras-chave: nanocompósitos, armazenagem de hidrogênio, laminação a frio, MgH_2 , $LaNi_5$.

1. INTRODUÇÃO

O rápido crescimento da população e o aumento da produção industrial são as principais razões para a crescente demanda de energia. O principal problema enfrentado é o conflito entre o aumento da procura de energia e a escassez de abastecimento de combustível fóssil existente, juntamente com preocupações com as emissões de gases de efeito estufa que conduzem as alterações climáticas, geradas pelos combustíveis fósseis ⁽¹⁾. O hidrogênio é considerado o vetor energético ideal, por ter o maior valor de energia por quantidade de massa do que qualquer outra substância, por sua possibilidade de utilização em células a combustível e por ser uma fonte de energia mais limpa ⁽²⁾.

Muita atenção tem sido voltada para as pesquisas sobre o armazenamento de hidrogênio na forma de hidretos metálicos, que tem se mostrado ser um método eficaz e vantajoso em comparação aos métodos convencionais, por ser mais econômico e seguro⁽³⁾. O hidreto de magnésio, MgH_2 , é um dos materiais mais promissores para aplicações de armazenamento de hidrogênio, devido às suas elevadas capacidades gravimétricas e volumétricas (7,6 % em peso e 110 g de H/l, respectivamente). No entanto, as ligas à base de Mg convencionais, microcristalinas, ainda apresentam limitações, devido às temperaturas de absorção/dessorção elevadas e cinética relativamente lenta. Por isso, várias tentativas têm sido feitas, a fim de superar estes problemas, os quais estão focadas no desenvolvimento das rotas de processamento⁴ e/ou uso de diferentes aditivos, ditos catalisadores^(4,5).

A laminação extensiva a frio tem sido estudada como uma técnica interessante de processamento de materiais armazenadores de hidrogênio, devido à sua capacidade de melhorar as propriedades de reação do hidrogênio. Isso é o resultado global das mudanças estruturais acarretadas pelo processamento, que envolvem a diminuição dos tamanhos de partículas e dos cristalitos, o aumento considerável da concentração de defeitos, a formação de fases metaestáveis e a incorporação de aditivos ^(6,7). Por outro lado, tanto a laminação do MgH_2 como a do $LaNi_5$ podem ocasionar a diminuição de capacidades de armazenamento de hidrogênio ^(8,9), devido à introdução excessiva de oxigênio ou a ocorrência de efeitos anômalos, no caso do $LaNi_5$.

Pesquisas recentes têm abordado o emprego da laminação extensiva em atmosfera controlada, como uma rota de processamento potencial para preparar materiais com propriedades cinéticas e temperaturas de absorção/dessorção de hidrogênio melhoradas^(8,10). A combinação de intenso trabalho a frio com a proteção de superfície gera materiais com elevada reatividade frente ao H₂.

O objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos da utilização da laminação sob atmosfera inerte nas misturas de MgH₂ + X mol.% LaNi₅ (X = 0,67; 1,50 e 2,54), com valores fixos na quantidade de passes e velocidade de rotação dos cilindros, examinando os efeitos subsequentes nas mudanças microestruturais, as quais foram correlacionadas com as propriedades de armazenamento de hidrogênio obtidas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados como materiais de partida, MgH₂ comercial em pó (98%, Alfa Aesar) e LaNi₅ (2-5 mm, 99,5%, Alfa Aesar). Os pós de MgH₂ contendo 0,67, 1,50 e 2,54 mol.% LaNi₅ foram misturados manualmente. Os materiais assim preparados foram laminados a frio com 35 passes a uma frequência de rotação dos cilindros de 50 rpm em um laminador vertical, composto por cilindros de 6,4 cm de diâmetro e largura de 8,0 cm, localizado no interior de uma glovebox (MBRAUN LAB Master 130) com concentrações de oxigênio e umidade abaixo de 0,1 ppm. Toda a manipulação e armazenamento das amostras foram realizados dentro da glovebox.

A caracterização microestrutural dos materiais antes e após o processamento de laminação foi realizado através das técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As medidas de difração de raios-X foram obtidas utilizando um difratômetro Siemens Modelo D5005, usando radiação K_α do Cu com contagem da intensidade difratada a cada 0.02° entre 20 e 80 graus, em um intervalo de 2 s. As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio Philips XL-30-FEG com microanálise por EDS (sigla em inglês para espectroscopia de energia dispersiva de raios-X) acoplada.

A análise térmica dos nanocompósitos foi realizada através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), usando um calorímetro Netzsch DSC 404, com uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min da temperatura ambiente 25 °C até 500 °C, sob fluxo de argônio (99,999%). As amostras foram

preparadas colocando-se entre 20 e 30 mg de material em um cadinho de alumina. Foram observados os estágios de dessorção de hidrogênio pelos nanocompósitos, e determinadas as temperaturas de início e de pico dessas transformações.

Curvas de absorção/dessorção de hidrogênio em função do tempo foram coletadas num dispositivo volumétrico empregando o método de Sievert, usando uma massa de amostras de aproximadamente 150 mg. As medidas cinéticas no MgH_2 foram feitas à temperatura de 330°C e pressões iniciais de 1,5 MPa e 0,013 MPa para a absorção e dessorção, respectivamente. No sistema $MgH_2 + X$ mol.% $LaNi_5$, as medidas de absorção foram feitas a duas temperaturas, 200°C e 100°C, e pressão inicial de hidrogênio de 1,5 MPa, enquanto que o processo de dessorção foi realizado às temperaturas de 300 °C e 280 °C, com pressão inicial de H_2 de 0,013 MPa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tab. 1 mostra a porcentagem molar de $LaNi_5$ de cada mistura, juntamente com sua capacidade gravimétrica teórica, considerando absorção unicamente pelo Mg, uma vez que o $LaNi_5$ não deve formar hidretos nas condições de temperatura e pressão empregadas.

Tabela 1 Absorção teórica do MgH_2 na mistura $MgH_2 + LaNi_5$ (0,67 - 2,54).

Misturas	[Mol %]	Porcentagem de absorção teórica*
MgH_2 -10 % p. $LaNi_5$	0,67	6,9
MgH_2 -20 % p. $LaNi_5$	1,50	6,1
MgH_2 -30 % p. $LaNi_5$	2,54	5,3

* Considerando apenas a formação do MgH_2

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X das misturas $MgH_2 + X$ mol.% $LaNi_5$ preparadas mecanicamente após o processamento por laminação a frio sob atmosfera controlada (35 passes a 50 rpm). Para fins de comparação, o padrão de difração do MgH_2 como recebido e do $LaNi_5$ foram inseridos com os demais difratogramas. Algumas características importantes podem ser observadas:

- i) as fases predominantes presentes continuam sendo MgH_2 e LaNi_5 , com pequenas quantidades da fase metaestável ortorrômbica de alta pressão $\gamma\text{-MgH}_2$, e há presença de Mg remanescente proveniente do material de partida;
- ii) os picos de difração da fase predominante $\beta\text{-MgH}_2$ e LaNi_5 apresentam alargamento e possuem baixas intensidade relativas quando comparados as amostras de MgH_2 como recebido e ao LaNi_5 , o qual é indicativo da redução do tamanho médio de cristalito e da formação de defeitos na rede do material com o processo de laminação a frio;
- iii) observa-se que a intensidade dos picos de difração do MgH_2 e do LaNi_5 diminuem e aumentam respectivamente, à medida que a fração volumétrica do LaNi_5 aumenta na mistura, como esperado.

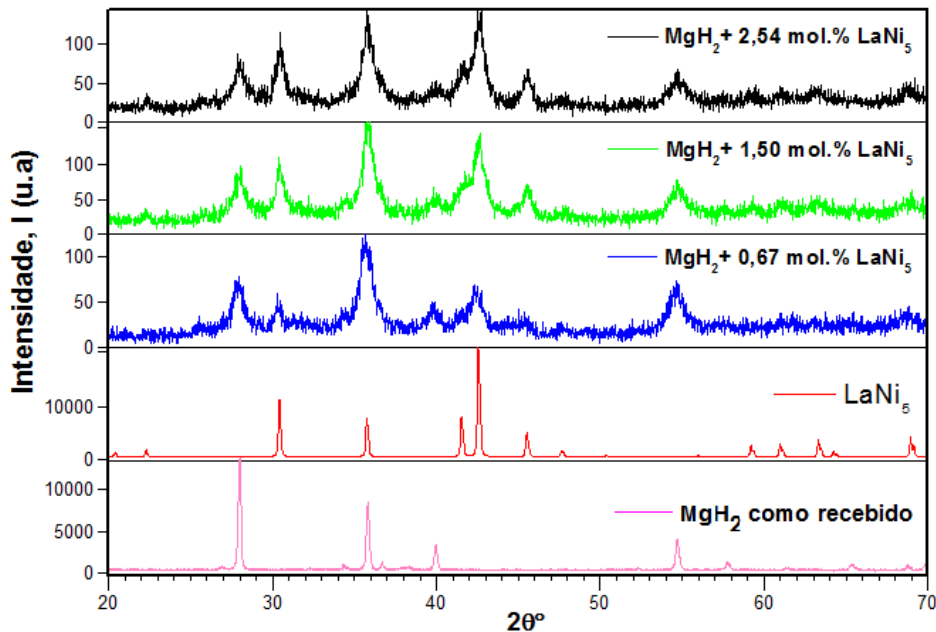


Figura 1 Padrões de DRX do MgH_2 como recebido, do LaNi_5 e das misturas $\text{MgH}_2 + X$ mol.% LaNi_5 ($X = 0,67; 1,50$ e $2,54$) laminadas com 35 passes a uma frequência de 50 rpm.

Os resultados de cinética de absorção de hidrogênio são apresentados na Fig. 2. A amostra de $\text{MgH}_2 + 1,50$ mol.% LaNi_5 apresenta uma rápida cinética aliada a alta capacidade. Uma diminuição importante das capacidades de absorção é observada para as amostras com concentrações de LaNi_5 de 0,67 e 2,54 mol.%. O MgH_2 como recebido tem cinética de absorção relativamente lenta mesmo a 330 °C.

Este comportamento cinético pode ser explicado baseando-se nos resultados de DRX apresentados na Fig. 3.

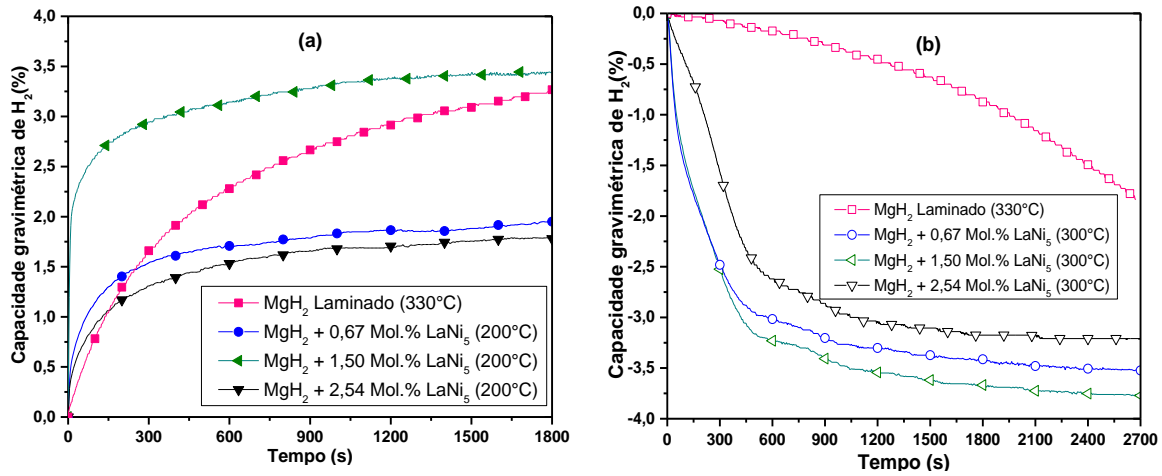


Figura 2 Curvas cinéticas de (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio em amostras de MgH₂ laminado e contendo 0,67; 1,50 e 2,54 mol % do aditivo LaNi₅ e processados por laminação a frio (35 passes a 50 rpm). $T_{\text{abs/des}} = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{abs}} = 1,5\text{ MPa}$ e $P_{\text{des}} = 0,013\text{ MPa}$.

Os picos de difração mostrados na Fig. 3 confirmam em sua grande maioria as fases Mg, MgH₂, MgO, LaNi₅, LaH₃ e Mg₂NiH₄. A presença do MgO nestes difratogramas é atribuída à contaminação com o oxigênio durante o tempo de espera para dar início a análise de difração, já que nossos resultados no sistema MgH₂ mostraram que a laminação a frio sob atmosfera controlada não introduz quantidades significativas de MgO. Também pode-se observar a presença do LaNi₅ em sua forma metálica, ou seja, não-hidretada, o que é coerente, uma vez que a temperatura de decomposição do LaNiH₆ ocorre abaixo da temperatura aqui utilizadas (11,12).

O comportamento dos processos de absorção/dessorção nas três misturas deve-se a presença em menor ou maior proporção das fases MgH₂, LaH₃, Mg₂NiH₄. Baseando-se na intensidade dos picos, pode-se observar que para a mistura MgH₂+ 0,67 mol.% LaNi₅, há uma maior proporção da fase MgH₂ e uma menor das fases LaH₃ e Mg₂NiH₄ o que explica a baixa capacidade de absorção desta amostra.

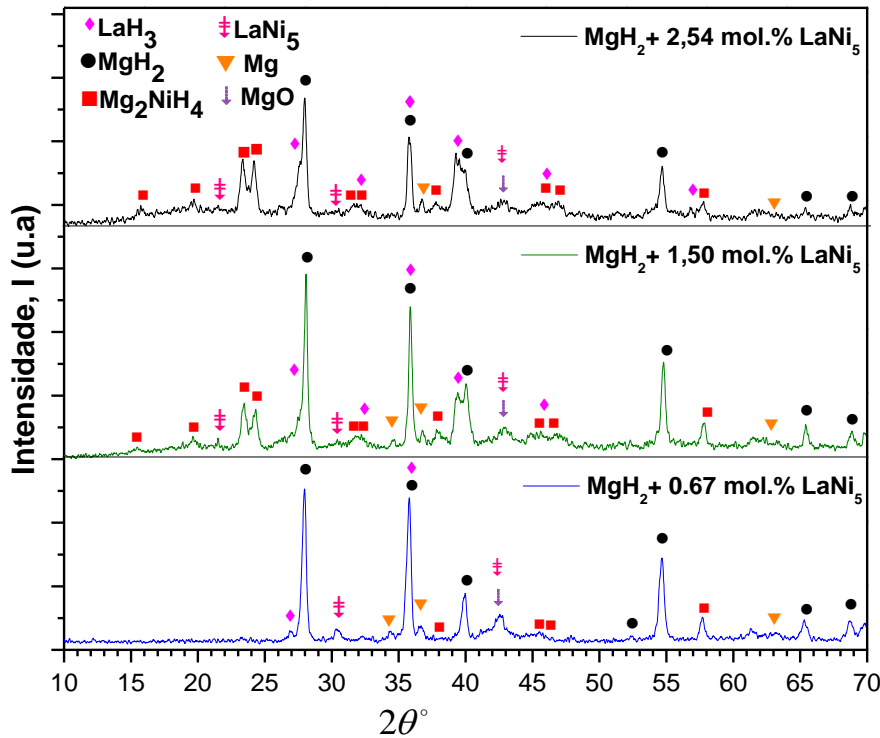


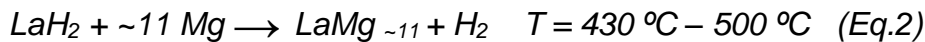
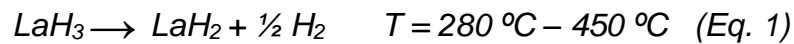
Figura 3 Padrões de DRX das misturas $\text{MgH}_2 + X \text{ mol.\% LaNi}_5$ ($X = 0,67; 1,50$ e $2,54$) após os processos de absorção-dessorção-absorção.

O efeito catalítico do LaH_3 na absorção/dessorção de hidrogênio pelo MgH_2 foi relatado por Zhu et al.⁽¹³⁾. Os autores mostraram por análises de MET nas amostras após dessorção, que cristais de Mg são incorporados na matriz de LaH_3 , o qual poderia desempenhar um papel fundamental na cinética de dessorção do MgH_2 . Em primeiro lugar, os autores relataram que os hidretos de lantânio fornecem abundantes vias de difusão do H ao longo das fronteiras das fases $\text{LaH}_3/\text{MgH}_2$. Em segundo lugar, a fase LaH_3 poderia liberar H_2 de modo simultâneo com a fase MgH_2 , o que produz uma contração de volume significativo e provoca uma tensão evidente no MgH_2 , facilitando sua dessorção. Os autores também mostraram que a adição de LaH_3 melhora de maneira significativa a propriedade de armazenamento de hidrogênio do MgH_2 a baixa temperatura, especialmente para a mistura $\text{MgH}_2 + 20 \text{ \% p. LaH}_3$, para a qual encontraram que podia dessorver de maneira reversível 5,1 % p. de H_2 a 275 °C.

Neste trabalho, uma excelente cinética e capacidade de absorção/dessorção são obtidas a temperaturas mais baixas para a mistura $\text{MgH}_2 + 1,50 \text{ mol. \% LaNi}_5$, alcançando capacidade de absorção/dessorção de H_2 de 4,5 % massa, como pode-

se observar nas Fig. 4 (a, b). A melhor capacidade à temperatura de 100 °C pode ser explicada pelo fato de que a temperaturas mais baixas oferecem maior possibilidade que os hidretos de Mg, La e Mg₂Ni podem-se formar de maneira simultânea, enquanto que a temperaturas mais elevadas a formação de um determinado hidreto pode ser mais favorecida que a de outro.

Denys et al.⁽¹⁴⁾ mostraram que para compósitos moídos de MgH₂ contendo LaH₃, a dessorção de hidrogênio pelo hidreto de lântanio, estudada com uma taxa de aquecimento 2 °C/min, sob vácuo dinâmico, pode ser iniciada a temperaturas acima dos 280 °C, para dar origem ao LaH₂, o qual, por sua vez, para-se transformar em um composto termodinamicamente favorável do tipo LaMg_{12-x}, requer altas temperaturas, segundo as seguintes reações:



Isto pode justificar porque trabalhar a baixas temperaturas para manter a fase LaH₃ estável pode ser favorável para os processos de absorção/dessorção de H₂.

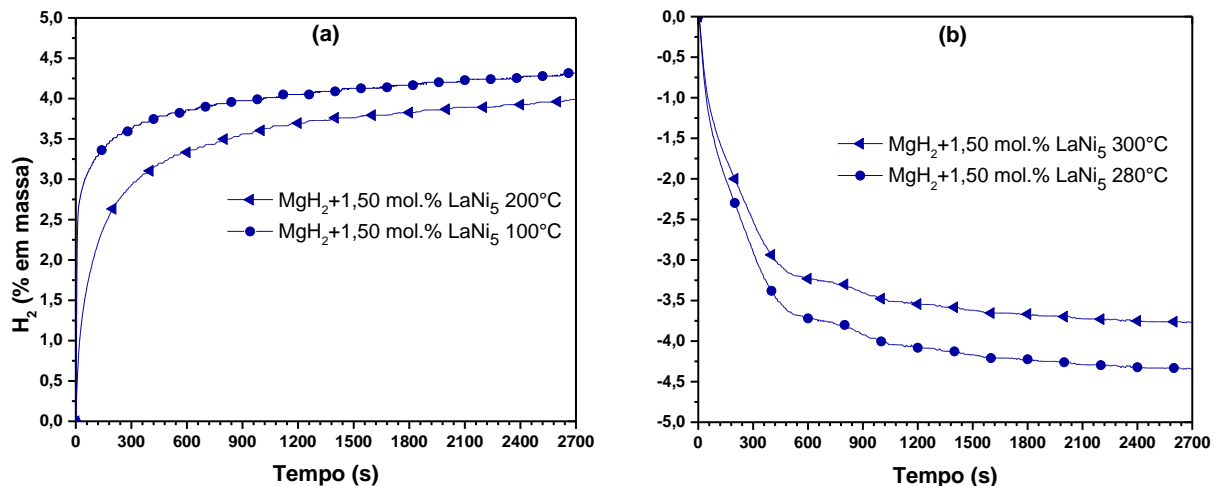


Figura 4 Curvas cinéticas de (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio para a mistura MgH₂+1,50 mol.% LaNi₅ laminada com 35 passes e frequências de 50 rpm. P_{abs} = 1,5 MPa e P_{des} = 0.013 MPa.

A Fig. 5, mostra uma representação do mecanismo para a dessorção da mistura MgH₂+ 1,50 mol.% LaNi₅. Considerando que o hidreto de Mg₂Ni possui uma

maior influência na cinética de dessorção, portanto em um primeiro estágio, as partículas de Mg_2NiH_4 se decompõem, contraindo seu volume (parte branca circundada pela linha tracejada indicada pelas setas). Essa contração causa fortes tensões na vizinhança, o que desestabiliza as partículas mais próximas, iniciando assim a decomposição das partículas de MgH_2 a condições menos drásticas dos habituais para este composto. Uma vez que a dessorção do MgH_2 é iniciada, mais liberação de hidrogênio irá prosseguir ao longo do mesmo mecanismo no interior dos grãos de MgH_2 . Em um segundo estágio, o hidrogênio dessorvido das partículas de Mg_2NiH_4 e MgH_2 pode utilizar como caminho de alta difusividade (setas onduladas em vermelho indicando a migração do hidrogênio para as interfaces) as interfaces $LaH_3/Mg_2Ni/MgH_2$ e logo em seguida difundindo para fora da mistura. Este mecanismo proposto aqui explica porque usando Mg_2NiH_4 pode-se melhorar ainda mais a taxa de dessorção do MgH_2 processado por laminação a frio.

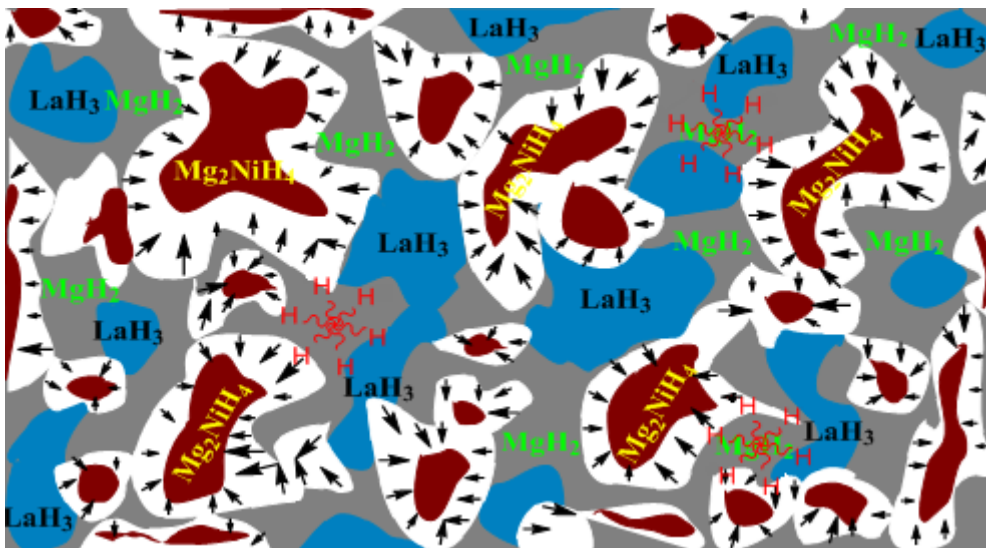


Figura 5 Representação esquemática do mecanismo de dessorção de hidrogênio nas misturas $MgH_2 + LaNi_5$ processadas pela laminação a frio (35 passes a 50 rpm)

A Fig. 6, mostra as curvas de DSC para a dessorção do MgH_2 como recebido, laminado (35 passes) e $MgH_2 + 1,50$ mol. % $LaNi_5$ laminados a frio (35 passes e 50 rpm). Três picos endotérmicos estão presentes, um pico anterior a 280 °C, outro posterior a 325 °C e um pico ao redor a 400 °C, na curva de DSC do $MgH_2 + 1,50$ mol. % $LaNi_5$. O primeiro pico pode-se associar principalmente à decomposição do Mg_2NiH_4 , enquanto que o segundo pico é atribuído à transição de fase $MgH_2 \rightarrow Mg + H_2$ e finalmente o pico próximo aos 400 °C, pode-se associar à

transição de fase $\text{LaH}_3 \rightarrow \text{LaH}_{2,3}$ como reportado na literatura^(13,15). Para o MgH_2 laminado, observa-se só um pico a 330 °C. Pode-se dizer então, que a adição do LaNi_5 diminui a temperatura na qual inicia dessorção do MgH_2 laminado por aproximadamente 50 °C.

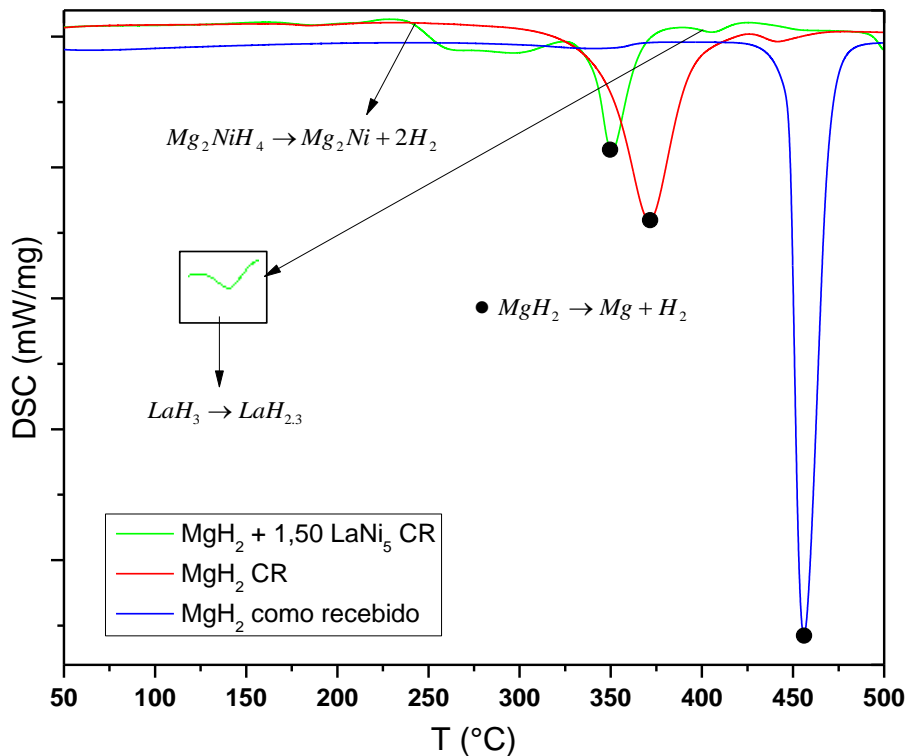


Figura 6 Curvas de DSC do MgH_2 e $\text{MgH}_2 + 1,50 \text{ mol.}\%$ de LaNi_5 , laminados a frio sob atmosfera controlada (35 passes e frequência de 50 rpm)

4. CONCLUSÕES

A laminação a frio sob atmosfera controlada foi usada com sucesso para produzir nanocompósitos $\text{MgH}_2\text{-LaNi}_5$ com propriedades interessantes de armazenagem de hidrogênio. Tal comportamento advém da formação de uma mistura de fases adequada, contendo MgH_2 , LaH_3 e Mg_2NiH_4 , a qual favorece a ocorrência dos processos de absorção e dessorção do hidrogênio a temperaturas moderadas. Verificou-se que o material contendo 1,50 mol.% de LaNi_5 alcançou capacidade de absorção/dessorção de H_2 de 4,0 % massa, em 15 minutos a temperaturas de 100 e 280 °C respectivamente. Pela análise de DSC, conclui-se que a laminação a frio sob atmosfera inerte do $\text{MgH}_2 + \text{LaNi}_5$, fez com que houvesse uma diminuição da

temperatura em torno de 50 °C, na qual inicia a dessorção do hidrogênio em comparação com a laminação do MgH₂ nas mesmas condições, mas sem nenhum aditivo.

5. REFERÊNCIAS

- 1 ZHANG, F., ZHAO, P., NIU, M. & MADDY, J. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 14535-14552, (2016).
- 2 WINTER, C.-J. Hydrogen energy — Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, S1-S52, (2009).
- 3 ZÜTTEL, A. Hydrogen storage methods. **Naturwissenschaften**, v. 91, p. 157-172, (2004).
- 4 BHIHI, M., EL KHATABI, M., LAKHAL, M., NAJI, S., LABRIM, H., BENYOUSSEF, A., EL KENZ, A. & LOULIDI, M. First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 8356-8361, (2015).
- 5 SOYAMA, J., FLORIANO, R., LEIVA, D. R., GUO, Y., JORGE, A. M., SILVA, E .P., PINTO, H. C., BOLFARINI, C., KIMINAMI, C. S., & BOTTA, W. J. Severely deformed ZK60+2.5% Mm alloy for hydrogen storage produced by two different processing routes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 11284-11292, (2016).
- 6 VINCENT, S. D. & HUOT, J. Effect of air contamination on ball milling and cold rolling of magnesium hydride. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. L175-L179, (2011).
- 7 VINCENT, S. D., LANG, J. & HUOT, J. Addition of catalysts to magnesium hydride by means of cold rolling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 512, p. 290-295, (2012).
- 8 LANG, J., SKRYABINA, N., FRUCHART, D., DANAIE, M. & HUOT, J. Microstructure of Cold Rolled Magnesium and Magnesium Hydrides for Hydrogen Storage Applications. **Chemistry for Sustainable Development**, v. 21, p. 1-8 (2013).
- 9 TOUSIGNANT, M. & HUOT, J. Hydrogen sorption enhancement in cold rolled LaNi₅. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 595, p. 22-27, (2014).
- 10 FLORIANO, R., LEIVA, D. R., CARVALHO, J. A., ISHIKAWA, T. T. & BOTTA, W. J. Cold rolling under inert atmosphere: A powerful tool for Mg activation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 4959-4965, (2014).
- 11 LIU, T., CHEN, C., QIN, C. & LI, X. Improved hydrogen storage properties of Mg-based nanocomposite by addition of LaNi₅ nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 18273-18279, (2014).
- 12 SUZUKI, Y., HARAOKI, T. & UCHIDA, H. Effect of LaNi₅H₆ hydride particles size on desorption kinetics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 330–332, p. 488-491, (2002).
- 13 ZHU, X., PEI, L., ZHAO, Z., LIU, B., HAN, Z. & WANG, R. The catalysis mechanism of La hydrides on hydrogen storage properties of MgH₂ in MgH₂ + x wt.% LaH₃ (x = 0, 10, 20, and 30) composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, p. 64-69, (2013).

- 14 DENYS, R. V., POLETAEV, A. A., SOLBERG, J. K., TARASOV, B. P. & YARTYS, V. A. LaMg₁₁ with a giant unit cell synthesized by hydrogen metallurgy: Crystal structure and hydrogenation behavior. **Acta Materialia**, v. 58, p. 2510-2519, (2010).
- 15 ZALUSKA, A., ZALUSKI, L. & STRÖM-OLSEN, J. O. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 289, p. 197-206, (1999).

HYDROGEN STORAGE IN MgH₂-LaNi₅ NANOCOMPOSITES PRODUCED BY COLD ROLLING UNDER INERT ATMOSPHERE

ABSTRACT

In this study, the effects of the addition of LaNi₅ in magnesium hydride H-sorption/desorption behavior was addressed. MgH₂- X mol.% LaNi₅ (X=0.67; 1.50 and 2.54) mixtures were processed by cold rolling (CR) inside a glove box under controlled atmosphere, with oxygen and moisture contents below 0.1 ppm. Structural characterization showed that during the H-absorption/desorption cycles, a mixture of phases consisting of MgH₂, LaH₃ and Mg₂NiH₄ is formed, which has an important role in the hydrogen storage kinetic properties. The mixture MgH₂-1.50 mol.% LaNi₅ was able to absorb/desorb 4.0 wt.% H₂ in less than 15 min at 100 and 280 °C respectively. The DSC analysis showed that the LaNi₅ additive lowers the temperature at which the H-desorption starts in cold rolled MgH₂ by around 50 °C.

Keywords: nanocomposites, hydrogen storage, cold rolling, MgH₂, LaNi₅.