

ARMAZENAGEM SEGURA DE HIDROGÊNIO USANDO MAGNÉSIO NANOCRISTALINO PRODUZIDO POR DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA¹

Daniel Rodrigo Leiva²
Jacques Huot³
Tomaz Toshimi Ishikawa⁴
Alberto Moreira Jorge Junior⁵
Walter José Botta Filho⁴

Resumo

O magnésio é um material atrativo para aplicações de armazenagem de hidrogênio no estado sólido, devido a seu baixo custo e elevada capacidade gravimétrica (7,6% em massa). Suas principais limitações são as altas temperaturas necessárias para a absorção e dessorção (~400°C) e a cinética lenta envolvida nestes processos. Estas dificuldades foram em parte superadas pela produção de nanocompósitos à base de Mg através da técnica de moagem de alta energia (HEBM, *high-energy ball milling*). Uma abordagem diferente é o uso de deformação plástica severa (SPD, *severe plastic deformation*), visando desenvolver materiais com maior resistência à exposição ao ar, devido à menor área superficial do que a de pós moídos, mas ainda com cinética rápida de absorção e dessorção de H₂, associada ao refino microestrutural obtido. No presente trabalho, amostras de Mg foram processadas por diferentes técnicas de SPD, como torção sob alta pressão, laminação e forjamento extensivos a frio. Os resultados mostram que tanto os aspectos de microestrutura e de textura devem ser controlados durante o processamento por SPD de ligas de Mg para a obtenção de propriedades interessantes de armazenagem, como cinética mais rápida de ativação (primeira hidrogenação). Em algumas condições, as propriedades obtidas são comparáveis às de pós moídos, com os benefícios adicionais da utilização de tempos curtos de processamento e da obtenção de maior resistência ao ar.

Palavras-chave: Hidretos metálicos; Processamento mecânico; SPD.

SAFE HYDROGEN STORAGE USING NANOCRYSTALLINE MAGNESIUM PRODUCED BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Abstract

Magnesium is an attractive material for hydrogen storage in the solid state, due to its low cost and high gravimetric capacity (7.6 wt.%). Its main limitations are the elevated temperatures needed for H-sorption (~400°C) and slow kinetics involved. These drawbacks can be at least in part suppressed by the production of Mg-based nanocomposites using high-energy ball milling, HEBM. A different approach is the application of severe plastic deformation, SPD, aiming to develop more air-resistant materials, associated to the lower specific surface area, but with still attractive H-sorption properties, which is related to the intense grain refinement obtained. In the present study, Mg samples were processed by different SPD techniques as high-pressure torsion (HPT), extensive cold rolling and extensive cold forging. It is shown that both microstructural and textural aspects should be controlled to achieve better hydrogen storage properties, as faster activation kinetics (first hydrogenation). In some conditions, the obtained properties are comparable to the exhibited by ball milled powders, with the additional benefits of air-resistance and short processing time.

Key words: Metal hydrides; Mechanical processing; SPD.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Eng. Materiais, Prof. Dr., Faculdade de Ciências Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil.

³ Físico, Prof. Dr., Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Canadá.

⁴ Eng. Materiais, Prof. Dr., Depto. de Eng. de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), SP, Brasil.

⁵ Eng. Eletrônico, Prof. Dr., Depto. de Eng. de Materiais, UFSCar, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é um vetor energético muito interessante, considerando seu elevado poder calorífico, sua possibilidade de utilização em células a combustível e o subproduto de sua utilização: a água. Entretanto, diversos avanços tecnológicos são necessários para a constituição de sistemas energéticos completos baseados no H₂, com destaque para sua produção, armazenagem, transporte e utilização.⁽¹⁾ Considerando as aplicações móveis, enquanto os métodos de armazenagem já relativamente avançados usando hidrogênio gasoso sob alta pressão ou hidrogênio líquido não podem cumprir as metas futuras,⁽²⁾ a armazenagem no estado sólido em hidretos metálicos ou complexos continua sendo uma alternativa promissora, por oferecer maior segurança e maiores capacidades gravimétricas e volumétricas de armazenagem.⁽³⁾

Nos últimos anos, diversas ligas e compósitos tem sido estudados visando aplicações envolvendo hidrogênio. Os mais importantes sistemas considerados⁽³⁻⁵⁾ são à base de Mg, de hidretos complexos (principalmente à base de Mg, Al ou Li), de soluções sólidas CCC (como as ligas TiCrV), e de compostos intermetálicos das famílias AB, A₂B, AB₂ e AB₅ (em que os principais representantes são respectivamente TiFe, Mg₂Ni, ZrV₂ e LaNi₅). Tais sistemas têm demonstrado um grande potencial para aplicações de interesse tecnológico.

Estes materiais podem ser utilizados, por exemplo, em compressores de H₂, em sensores de gases ou de temperatura, em fixadores (*getters*) de H₂ e outros gases, em eletrodos de baterias recarregáveis do tipo níquel-hidreto metálico (Ni-MH), na armazenagem de energia térmica, na armazenagem e transporte de hidrogênio usando tanques maciços, além de usos nos processos de catálise heterogênea, de recuperação e purificação do hidrogênio ou ainda de separação de seus isótopos.⁽⁴⁻⁷⁾ Existe uma quantidade considerável de estudos sobre o magnésio e suas ligas para aplicações móveis de armazenagem de hidrogênio, devido às elevadas capacidades gravimétricas e volumétricas de armazenagem que podem ser atingidas a custos relativamente baixos, devidos em parte à abundância do Mg.⁽³⁾

O hidreto de magnésio tem como principais atrativos sua alta capacidade gravimétrica de 7,6%, a maior entre os hidretos metálicos, sua reversibilidade e sua estabilidade cíclica.⁽⁸⁾ Sua densidade volumétrica de hidrogênio também é elevada: 101 kg de H₂/m³. Para comparação, no caso do hidrogênio líquido esta densidade é de 70 kg de H₂/m³. As principais desvantagens do MgH₂ convencional (microcristalino) como meio de armazenagem são a necessidade de altas temperaturas para absorção/dessorção de H₂, acima de 400°C, e a cinética lenta envolvida nestes processos, sendo de várias horas para reações completas.

O processamento por HEBM já se estabeleceu como alternativa eficaz para a preparação de nanocompósitos à base de Mg para armazenagem de hidrogênio. São produzidos pós extremamente finos, podendo inclusive ser formados por aglomerados de nanopartículas. Os tamanhos médios de cristalito médios são da ordem de 10 nm, e o material contém uma fina distribuição de elementos ditos 'catalisadores', ou seja, com efeitos benéficos para as propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio.⁽³⁾ Entretanto, a utilização de técnicas de HEBM pressupõe elevado consumo de energia e tempo para a preparação dos pós, os quais são extremamente reativos ao ar, exigindo sua manipulação em atmosfera controlada.

Por outro lado, recentemente temos utilizado e desenvolvido diferentes técnicas envolvendo SPD para o processamento de ligas de Mg para armazenagem de

hidrogênio.^(9,10) Entre as vantagens que podem ser obtidas com este tipo de processamento, em relação à moagem de alta energia, destacam-se: a maior resistência aos contaminantes presentes no ar (como oxigênio e umidade); a incorporação em um nível muito menor de impurezas; assim como a possibilidade de processamento em tempos mais curtos e com menor gasto de energia. As melhorias de propriedades de absorção/dessorção de H₂ estão associadas às características microestruturais, em particular ao refino de grão, assim como à área superficial e à textura obtidas.

Neste trabalho, amostras de magnésio ou suas ligas foram severamente deformadas através de diferentes técnicas, como torção em alta pressão, laminação e forjamento extensivos a frio e forjamento. Os resultados de refino microestrutural, tipo de textura e propriedades de armazenagem alcançadas são comparadas entre si e com os obtidos para amostras moídas, mostrando o potencial das técnicas de SPD para a preparação de materiais armazenadores de hidrogênio.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Um lingote comercial de magnésio (FOSECO, 99,8%) foi cortado em pequenas amostras de alguns milímetros de espessura. Após limpeza superficial, o material foi processado por diferentes rotas de SPD: torção sob alta pressão (HPT, *high-pressure torsion*), laminação e forjamento extensivos a frio (CR, *cold rolling*, e CF, *cold forging*, respectivamente), e *melt spinning* (MS) seguido de laminação a frio (MS + CR). Os testes de HPT foram realizados utilizando 5 GPa de pressão e realizando cinco voltas. Para o processamento por CR e CF, as amostras de Mg foram confinadas entre placas de aço inoxidável. Os passes de laminação foram realizados em um laminador FENN duo-reversível, e após vários passes, cerca de 95% de redução total foi obtida. Trinta passes de forjamento foram realizados abandonando um martelo de 40 kg a 1,5 m de altura. Para fins de comparação, pós de MgH₂ (Alfa Aesar, 98%) foram preparados por 10 h de HEBM, utilizando um moinho planetário FRITSCH P5 e razão de massa de bolas para material de 50:1.

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada por microscopia óptica (Carl Zeiss AXIO Imager.A1m), eletrônica de varredura (Phillips FEG XL 30) e eletrônica de transmissão (FEI TECNAI, 200 kV). Padrões de difração de raios X (DRX) foram obtidos usando dois tipos de difratômetros: Rigaku, com cátodo de cobre, e SIEMENS D5005, com cátodo de cobalto. No caso do hidreto de magnésio moído, foram calculados os tamanhos médios de cristalito pelo método de Scherrer, conforme a descrição apresentada por Lu e Lai.⁽¹¹⁾ O comportamento de dessorção das amostras de MgH₂ moídas foi avaliado por calorimetria diferencial de varredura (DSC), acoplada às técnicas de análise termogravimétrica (ATG) e espectrometria de massas (EM), utilizando um conjunto NETZSCH (DSC 404, Aëlos QMS 403C) operando sob fluxo de argônio e taxa de aquecimento de 10°C/min. Medidas de propriedades de absorção de hidrogênio foram realizadas utilizando um aparato volumétrico de Sievert.

3 RESULTADOS

As Figuras 1a, 1b e 1e mostram a morfologia dos pós moídos de MgH₂ e da folha laminada de Mg. O hidreto de magnésio após HEBM é constituído por aglomerados de partículas muito finas, na sua grande maioria com diâmetros menores do que 1 µm, e frequentemente alcançando a escala nanométrica. Por outro lado, o

magnésio laminado assume a forma de uma folha fina com cerca de 0,1 mm de espessura.

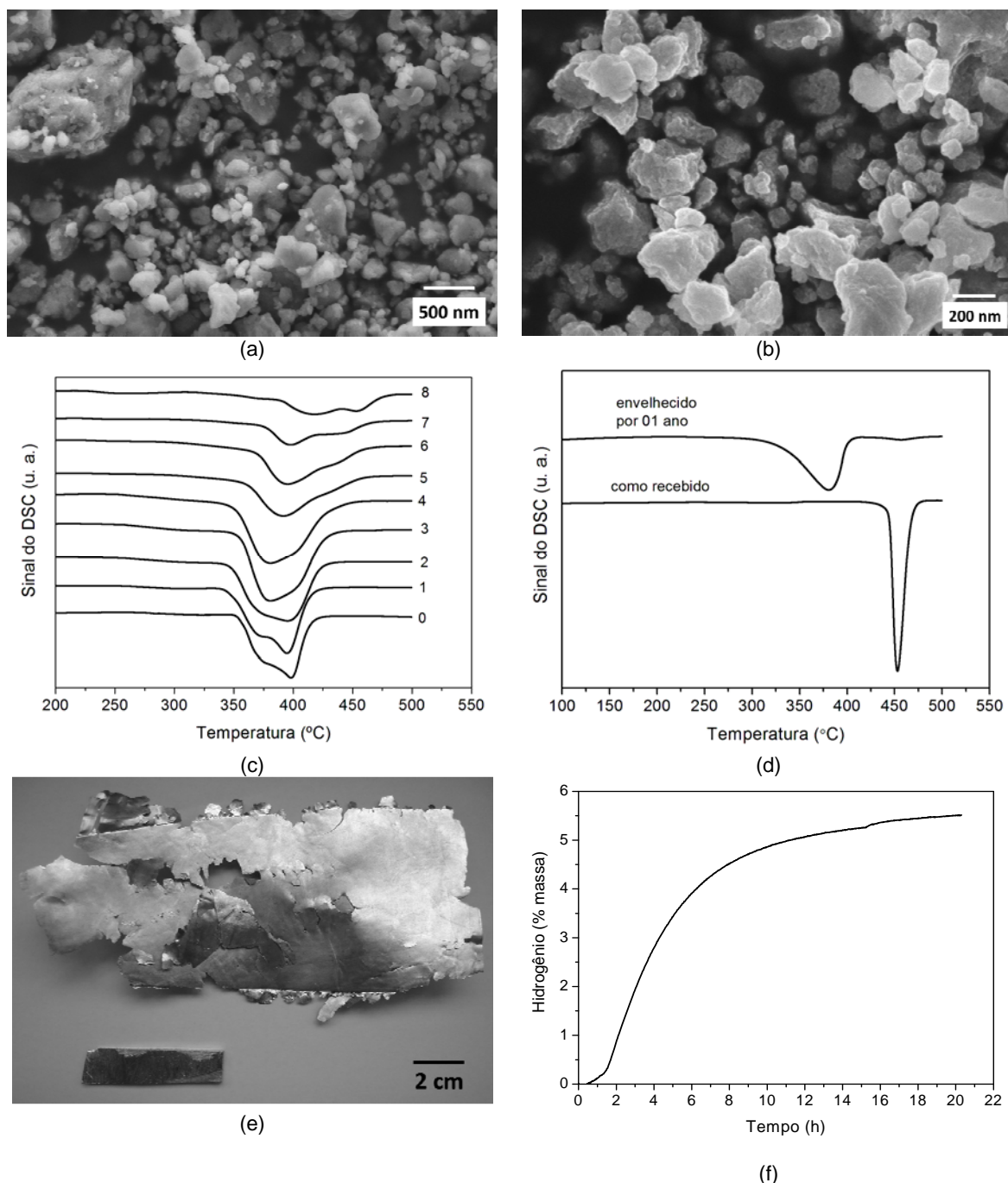


Figura 1. (a) e (b): Imagens de MEV mostrando a morfologia dos pós moídos de MgH_2 ; (c) curvas de DSC do MgH_2 moído e após várias semanas de envelhecimento; (d) Idem para o MgH_2 como recebido após cerca de um ano de exposição ao ar; (e) Foto de amostras de Mg antes e após a aplicação do procedimento de CR; e (f) Curva de ativação do Mg após CR.

Os efeitos do envelhecimento (exposição prolongada ao ar) das amostras de MgH_2 como recebido e moído pode ser avaliado analisando os resultados das Figuras 1c e 1d. A Figura 1c mostra o aumento da faixa de temperatura de dessorção do hidreto após diferentes tempos de envelhecimento, enquanto a Figura 1d ilustra a conversão do MgH_2 comercial a $Mg(OH)_2$ após um tempo prolongado de exposição ao ar, uma vez que as medidas de EM associam ao pico

da amostra envelhecida a liberação de água, resultado da decomposição do hidróxido de magnésio. O comportamento de ativação das amostras de magnésio após CR é apresentado na Figura 1f. A medida foi realizada após o processamento ao ar e cerca de um mês de envelhecimento.

As diferenças microestruturais entre as amostras processadas por HEBM e diferentes técnicas de SPD são evidenciadas nas Figuras 2 e 3. Na Figura 2a, são mostrados os padrões de DRX para o MgH_2 antes e após a moagem, enquanto na Figura 2b aparecem os padrões para o Mg como recebido, após MS e após MS + CR. O tamanho médio de cristalito do hidreto de magnésio moído foi estimado pela fórmula de Scherrer em 37 nm. Além do maior alargamento de pico observado para o Mg preparado por MS + CR, esta mesma amostra apresenta um elevado nível de textura [002], como indicado pela comparação das intensidades relativas dos picos (002) e (101).

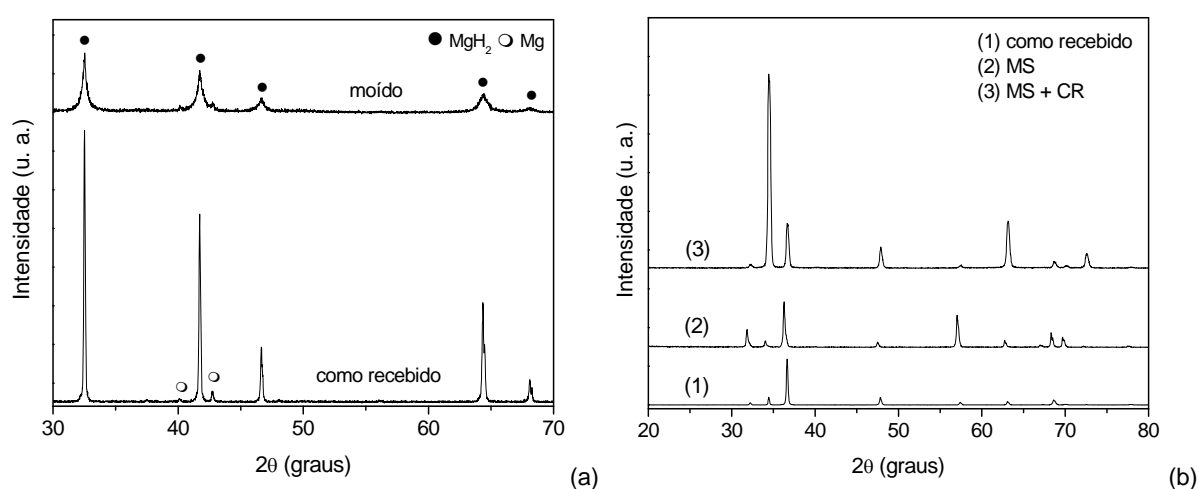


Figura 2. (a) Padrões de DRX do hidreto de magnésio antes e após HEBM; e (b) do magnésio como recebido e após MS e MS + CR. Neste caso, a intensidade difratada de cada padrão foi normalizada em relação à dos planos (101).

A Figura 3 apresenta imagens de MET de diferentes amostras de magnésio processadas por rotas SPD. A microestrutura típica do Mg laminado é mostrada nas Figuras 3a e 3b. Neste caso, grãos maiores de vários microns de diâmetro convivem com outros grãos e subgrãos muito menores, sendo a maioria submicrométricos. Devido ao trabalho a frio, aumenta a concentração de linhas de discordâncias (Figura 3b). A microestrutura obtida para a amostra processada por CF é similar à obtida por CR.⁽⁹⁾ Amostras de magnésio com microestruturas refinadas e homogêneas foram obtidas por HPT (Figura 3c), e por MS + CR (Figura 3d).

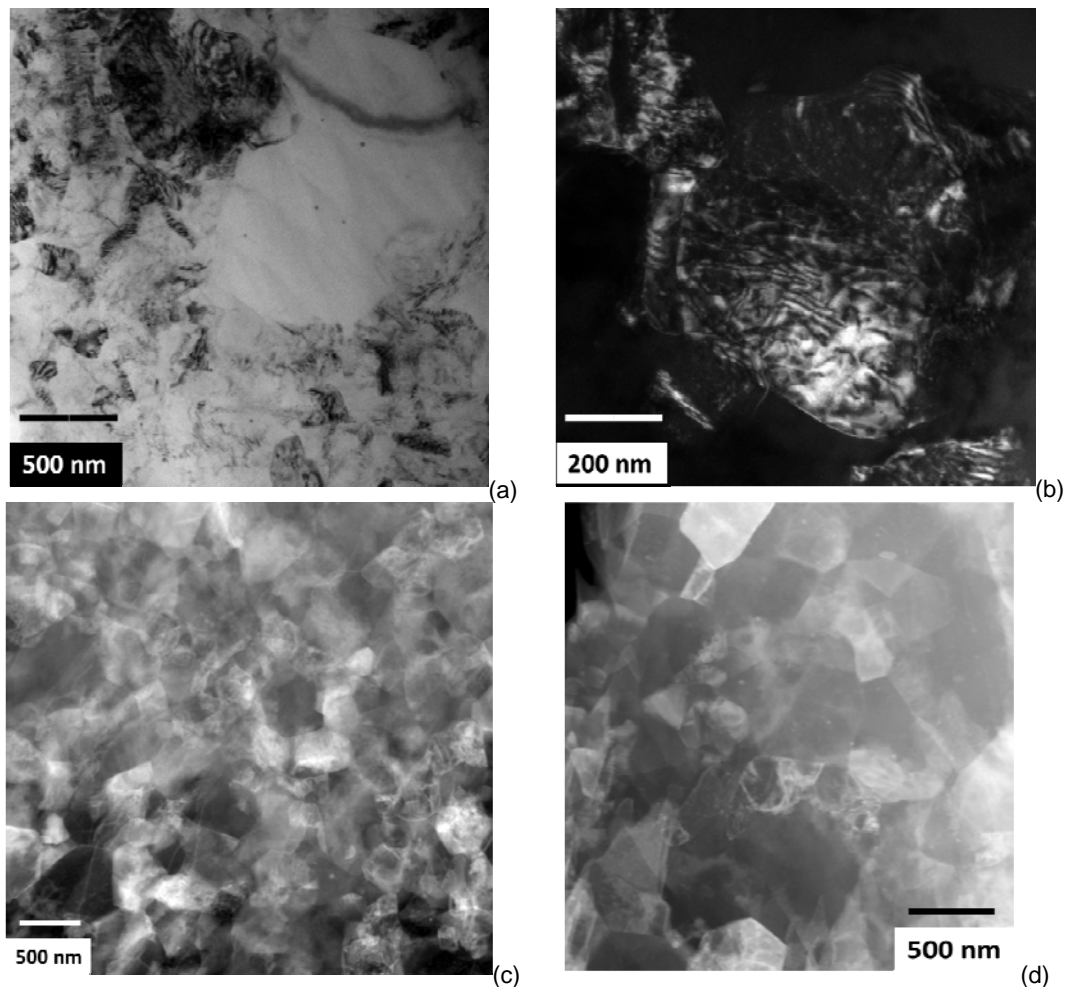


Figura 3. (a) Micrografia de MET (campo claro) do Mg preparado por CR; (b) Para a mesma amostra, imagem de campo escuro mostrando detalhes de um grão deformado. Detalhes de obtidas no modo transmissão-varredura das amostras preparadas por (a) MS e (b) MS + CR.

Os resultados das medidas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio para o MgH_2 moído e Mg processado por MS, MS + CR são exibidos na Figura 4. Um importante detalhe sobre estas medidas é sua temperatura de realização, de $300^\circ C$ para amostra de MgH_2 e de $350^\circ C$ para as amostras de Mg. Após cerca de apenas 10 min, o MgH_2 preparado por HEBM já ultrapassa a marca de 5% de capacidade gravimétrica absorvida; a dessorção é muito mais lenta e leva cerca de 3 horas para a mesma capacidade (Figuras 4a e 4b). A combinação dos processos de MS e CR leva à uma aceleração dos processos de absorção e dessorção (Figuras 4c e 4d). Para a melhor amostra (MS + CR), após 1 hora, a capacidade absorvida é de cerca de 4%, e continua aumentando com o passar do tempo; a dessorção é mais rápida e atinge os mesmos 4% após 44 min.

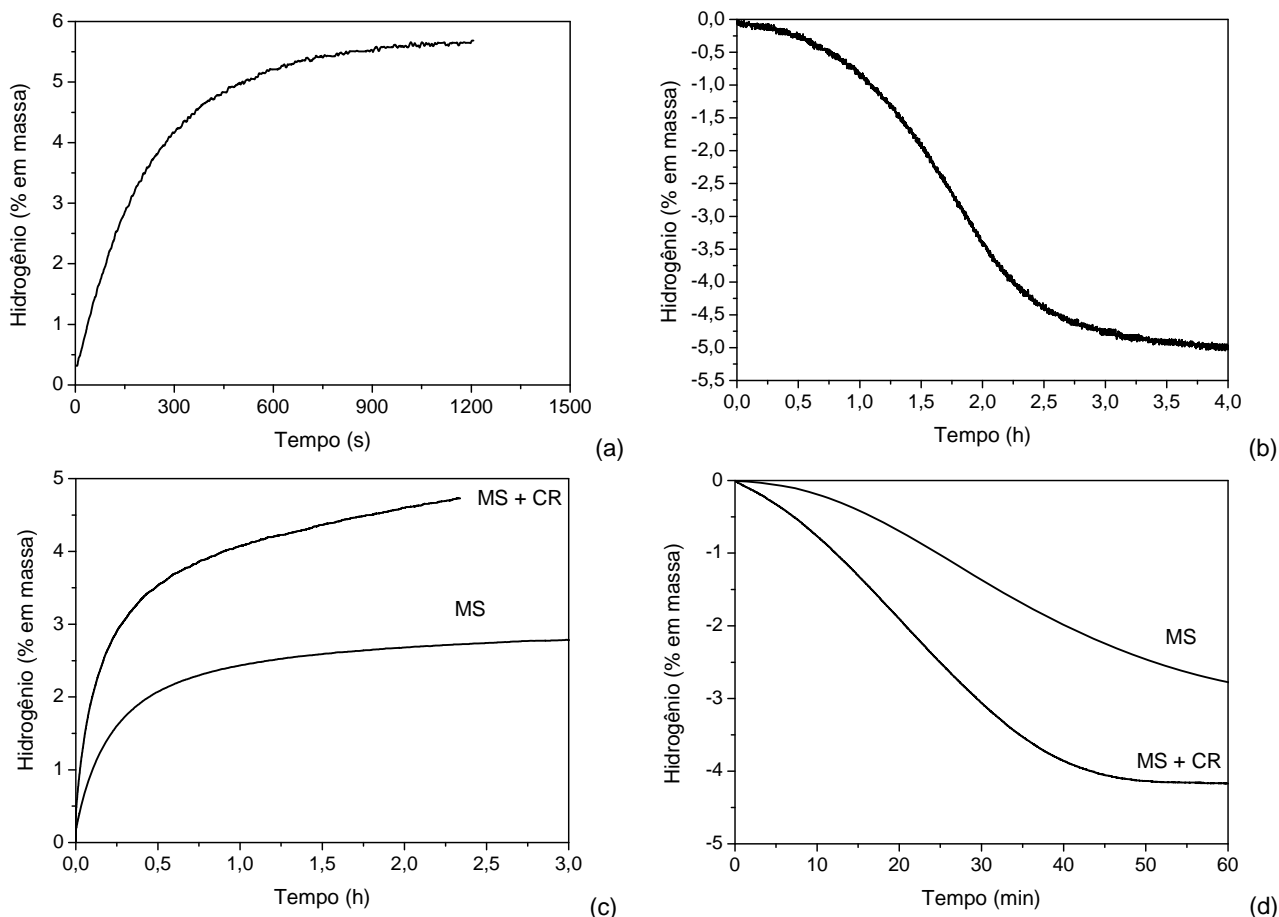


Figura 4. Curvas cinéticas para o MgH₂ moído, em (a) absorção (300°C, 08 bar de H₂); e (b) dessorção (300°C, 0,3 bar de H₂), e para as amostras de Mg após MS e MS + CR, como indicado, em (a) absorção (350°C, 20 bar de H₂) e (b) dessorção (350°C, 0,3 bar de H₂).

4 DISCUSSÃO

Amostras volumosas de Mg com microestrutura refinada podem ser produzidas por rotas de processamento envolvendo SPD, em contraste aos pós nanoestrurados que podem ser preparados por HEBM. O processamento por SPD é muito mais simples que o por HEBM, e pode ser realizado ao ar, com consumo de tempo e energia muito menores.

O hidreto de magnésio mostra-se adequado para a aplicação de HEBM, pois evita a perda excessiva de material quando comparado ao Mg, que adere facilmente à cuba e esferas de moagem. Entretanto, o MgH₂ pode ser considerado um material com baixa resistência ao ar; no estado microcristalino, pois reage lentamente com a umidade, formando Mg(OH)₂ (Figura 1d), e perdendo a capacidade de armazenar H₂. Após a moagem, sua reatividade aumenta consideravelmente, devido ao intenso refino microestrutural e aumento da área superficial específica, o que significa melhores propriedades de armazenagem (Figuras 4a e 4b), mas também uma resistência ao ar muito menor (Figura 1c).

O magnésio processado por SPD apresenta elevada resistência ao ar, mas esta propriedade é alcançada aos custos de uma cinética relativamente lenta de ativação (Figura 1f).

Dependendo das condições de processamento, uma microestrutura refinada e homogênea pode ser produzida. O uso de duas etapas, a primeira envolvendo

solidificação rápida, e a seguinte, trabalho a frio, mostra-se como promissora (amostra MS + CR). O tamanho reduzido dos grãos e sub-grãos, aliado a uma maior densidade de discordâncias, à presença de textura tipo fibra [002] (Figura 3b), e espessura reduzida são associados às propriedades de armazenagem obtidas, que podem ser comparáveis às de pós de MgH₂ moídos (Figura 4).

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, várias técnicas de SPD foram empregadas para produzir amostras volumosas de Mg nanoestruturado e com textura controlada para armazenagem de hidrogênio. As propriedades de absorção/dessorção de H₂ obtidas foram comparadas às de pós de MgH₂ preparados por HEBM. Nas melhores condições de processamento (correspondente neste trabalho à combinação MS + CR), as amostras volumosas apresentam propriedades cinéticas comparáveis às exibidas pelos pós moídos, ainda que as temperaturas envolvidas sejam superiores. A combinação de solidificação rápida e trabalho a frio resultou em uma microestrutura refinada com forte textura tipo fibra [002], características desejáveis para otimizar as propriedades de absorção/dessorção de H₂. As vantagens adicionais associadas ao processamento por SPD, como a resistência ao ar das amostras e sua preparação muito mais simples, tornam estas rotas de processamento competitivas para a produção de materiais à base de Mg para armazenagem de hidrogênio.

Agradecimentos

Ao CNPq, à Fapesp e ao Faepex/Unicamp pelo apoio financeiro recebido.

REFERÊNCIAS

- 1 DUNN, S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 27, p. 235–264, 2002.
- 2 DOE: US Department of Energy. Website: <http://www.doe.gov>
- 3 SAKINTUNA, B., LAMARI-DARKRIM, F., HIRSCHER, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1121-1140, 2007.
- 4 DANTZER, P. Metal hydride technology: a critical review. In: WIPF, H., *Hydrogen in Metals III, Properties and Applications*. Berlim: Springer Verlag, 1997. Cap. 7, p. 279-340.
- 5 LIBOWITZ, G. G. Metallic hydrides; fundamental properties and Applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 55, p. 1461-1470, 1994.
- 6 T. SAKAI, I. UEHARA, H. ISHIKAWA. The state of research and development for applications of metals hydrides in Japan. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 253-254, p. 635-641, 1997.
- 7 WANG, Q. D., CHEN, C. P., LEI, Y. Q. The recent research, development and industrial applications of metal hydrides in the People's Republic of China. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 253-254, p. 629-634, 1997.
- 8 Z. DEHOUCHE, R. DJAOZANDRY, J. HUOT, S. BOILY, J. GOYETTE, T. K. BOSE, R. SCHULZ. Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 305, p. 264-271, 2000.
- 9 LEIVA, D. R., HUOT, J., ISHIKAWA, T.T., BOLFARINI, C., KIMINAMI, C.S., JORGE JUNIOR, A.M., BOTTA, W.J. Hydrogen Activation Behavior of Commercial Magnesium

- Processed by Different Severe Plastic Deformation Routes. Materials Science Forum, v. 667-669, p. 1047-1051, 2011.
- 10 LEIVA, D. R., FLORIANO, R., HUOT, J., JORGE JUNIOR, A.M., BOLFARINI, C., KIMINAMI, C. S., ISHIKAWA, T.T., BOTTA, W.J. Nanostructured MgH₂ Prepared by Cold Rolling and Cold Forging. Journal of Alloys and Compounds, v. 509, p. S444-S448, 2011.
 - 11 LU, L., LAI, M. O. Mechanical Alloying. EUA: Kluwer Academic Publishers, 1998.