

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ COM MORFOLOGIA 1D NAS CINÉTICAS DE SORÇÃO DE HIDROGÊNIO DO MgH₂ *

Anderson de Farias Pereira¹

Sidnei Paciornik²

Dilson Silva dos Santos³

Paula Mendes Jardim⁴

Resumo

Estudos recentes sugerem que a produção de nanocompósitos de MgH₂ com nanomateriais de morfologia 1D baseados em TiO₂ produzidos via moagem reativa promovem aumento significativo na cinética de absorção-dessorção de hidrogênio deste material, o que favorecerá sua aplicação em tecnologias de armazenamento de hidrogênio em estado sólido. A proposta deste trabalho é avaliar o efeito da energia de moagem na integridade das nanopartículas e seu desdobramento nas cinéticas de sorção do material. Para tal, amostras de MgH₂ com 5%p. de nanobastões de TiO₂ (NR-550) foram produzidas em moinho de bolas planetário a 100, 200 e 300 rpm, respectivamente. Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para caracterizar a estrutura cristalina e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) associada com EDS para analisar o tamanho e morfologia dos catalisadores em meio ao hidreto. Os resultados até o momento indicam que o processo de moagem a 100 rpm não ocasionou variação significativa na distribuição de tamanho e razão de aspecto comparado ao aditivo puro (com valor médio de 35 nm e 2,70 respectivamente). Ensaio de cinética de sorção de hidrogênio ainda estão em andamento.

Palavras-chave: MgH₂;TiO₂;Nanomateriais 1D; Armazenamento de Hidrogênio.

STUDY ON THE EFFECTS OF TiO₂ NANOMATERIALS WITH 1D MORPHOLOGY ON THE HYDROGEN SORPTION KINETICS OF MgH₂

Abstract

Recent studies suggest that the production of nanocomposites of MgH₂ with 1D TiO₂-based nanomaterials via reactive ball milling can improve significantly the hydrogen absorption/desorption kinetics of the hydride, making it more favourable for application in solid state hydrogen storage technologies. The objective of this study is to evaluate the effect of milling energy on the structural integrity of unidimensional nanomaterials and its role on sorption kinetics of MgH₂. To this purpose, samples of MgH₂ with 5 wt% of TiO₂-anatase nanorods (NR-550) were produced via reactive ball milling in a planetary ball mill at 100, 200 and 300 rpm, respectively. X-Ray Diffraction (XRD) was used to characterize crystal structure and Transmission Electron Microscopy (TEM) associated with XEDS mapping was used to evaluate catalyst's size and morphology and its dispersion within MgH₂. The results up to the moment indicate that the milling process at 100 rpm did not induce significant change on particle's size and aspect ratio distribution as compared to the pure additive (showing mean particle's size of about 35 nm and average aspect ratio of 2,70. Hydrogen sorption kinetics of the samples are still in progress.

Keywords: MgH₂;TiO₂;1D Nanomaterials;Hydrogen Storage.

¹ Engenharia de Materiais, B.Eng., Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Física, Doutorado em Física, Professor Associado, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, PUC-RIO, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Física, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Professor Adjunto, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Ciência dos Materiais e Metalurgia, Doutorado em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos, Professor Adjunto, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Hidretos metálicos são candidatos promissores para aplicação em tecnologias - móveis ou estacionárias - de armazenamento de hidrogênio por apresentarem a elevada densidade volumétrica de hidrogênio e a possibilidade de absorver e desorver o hidrogênio com pequenas variações na pressão [1]. Dentre estes, o hidreto de magnésio apresenta posição de destaque em razão de sua alta capacidade de armazenamento (7,6 %p. de H₂) e baixa densidade (1,7 g/cm³). No entanto, este composto é relativamente estável (se decompõe apenas em temperaturas em torno de 300°C/400°C) e apresenta cinéticas de absorção e desorção significativamente lentas [2], o que inviabiliza sua utilização na maioria das aplicações de interesse.

Uma das estratégias adotadas para aprimorar estas propriedades é a produção de nanocompósitos de MgH₂ com catalisadores via moagem reativa em moinhos de bolas planetários. Neste sentido, estudos anteriores sugerem que a adição de nanomateriais baseados em TiO₂ com morfologia 1D promove aumento significativo das cinéticas de sorção do MgH₂, sendo superior, inclusive, ao efeito da adição de nanopartículas 0D [3,4].

Entretanto, em razão do processo de moagem reativa – utilizado na mistura do aditivo ao hidreto – ser um processo de alta energia, é razoável questionar se as condições do processo de moagem seriam suficientes para promover a fragmentação dos nanomateriais e, por consequência, a perda de sua morfologia original. Neste sentido, a proposta deste trabalho é avaliar o efeito da energia de moagem na integridade das nanopartículas e seu desdobramento nas cinéticas de sorção do material, de forma a possibilitar melhor compreensão acerca dos efeitos da adição de nanomateriais com morfologia 1D nas propriedades de sorção do MgH₂.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para esse estudo, nanobastões de TiO₂ preparados a partir do tratamento térmico de nanotubos de titanato de hidrogênio foram utilizados como aditivos 1D do hidreto de magnésio (Sigma Aldrich, 99.4% de pureza).

2.1 Síntese dos nanobastões de TiO₂ (NR-550)

Os nanobastões de TiO₂ são produzidos a partir do tratamento térmico de nanotubos de titanato de hidrogênio à temperatura de 550°C por 2 h, em que ocorre a conversão da estrutura de nanotubos de titanato em nanobastões de TiO₂-anatásio (5).

Estes materiais preservam a geometria 1D dos nanotubos, porém sem a característica tubular destes últimos. Sua morfologia (forma da seção transversal e orientação cristalográfica das superfícies) ainda não está completamente elucidada, mas segundo De Abreu *et al.* [6] os nanobastões de anatásio produzidos a partir do tratamento térmico dos nanotubos de trititanato de hidrogênio apresentariam planos (001) nas faces mais alongadas, o que poderia conferir maior atividade catalítica (*ou*

fotocatalítica) em determinadas reações (em razão da maior fração de sítios mais energéticos existentes nesta família de planos).

2.2 Síntese dos nanotubos de titanato

Os nanotubos de titanato são os precursores dos nanobastões e sua síntese é feita através de uma rota hidrotérmica alcalina [5,7] utilizando nanopartículas de TiO₂-anatásio como precursor e solução 10 M de NaOH.

Para tal utiliza-se um reator de alta pressão de modelo Berghof Instruments GmbH – BR 500. Este reator possui vaso de teflon de 500 ml, agitador mecânico, resistência elétrica para aquecimento e controladores de temperatura e pressão. Nele é colocada solução de NaOH (10 M) misturada a TiO₂-anatásio para tratamento a 120°C sob agitação de 320 rpm durante 24 h.

Após a síntese, o material é composto de trititanato de sódio, apresentando fórmula Na_xH_{2-x}Ti₃O₇·nH₂O [5]. Posteriormente, o material é colocado em um béquer de plástico e passa por uma sequência de lavagem com água destilada e em seguida lavagem ácida de modo a possuir estrutura com baixo teor de sódio, constituindo os designados nanotubos de trititanato de hidrogênio (H₂Ti₃O₇).

Os nanotubos produzidos dessa maneira apresentam paredes múltiplas com cerca de 3–5 camadas, diâmetro externo em torno de 7–10 nm e comprimento na faixa de centenas de nanômetros [5].

2.3 Preparação dos nanocompósitos

Para preparação dos compósitos foi utilizada a mesma rota de processamento utilizada em [4, 8, 9], que consistiu na moagem do hidreto de magnésio por 24h a 300rpm e, em seguida, adição do aditivo na quantidade de 5% em peso (%p.).

Posteriormente foi realizada uma segunda etapa de moagem da amostra com duração de 20 minutos para garantir boa dispersão do aditivo no hidreto. A moagem foi realizada sob atmosfera de 2 bar de hidrogênio em moinho planetário de bolas (Pulverisette 6 - Fritsch) com vaso de aço hermeticamente fechado e 8 bolas de carbetto de tungstênio.

Para a etapa de mistura do catalisador no hidreto, três velocidades de rotação distintas foram utilizadas: 100, 200 e 300 RPM, esta última utilizada nos trabalhos anteriores [4, 8, 9].

Devido à alta reatividade do hidreto de magnésio na presença de oxigênio e humidade, as etapas que envolvem o manuseamento do material serão realizadas sob atmosfera inerte (argônio) em câmara glove box.

2.4 Caracterização

Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para caracterizar a estrutura cristalina e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) associada com EDS para analisar o tamanho e morfologia dos catalisadores, bem como sua dispersão em meio ao hidreto.

O efeito da moagem na integridade das partículas foi avaliado a partir da comparação das distribuições de tamanho e de razão de aspecto dos aditivos *in natura* e após mistura com o hidreto (antes e após o processo de moagem, respectivamente).

Devido ao alto grau de complexidade do contraste das imagens de MET em Campo Claro, imagens em campo escuro produzidas a partir do posicionamento da abertura da objetiva em diferentes regiões do anel de difração correspondente aos planos da família {101} do TiO₂-anatásio foram obtidas, de modo a permitir melhor identificar partículas individuais de TiO₂. Para cada região da amostra analisada, uma média de 3 a 5 imagens foram obtidas (variando a posição da abertura ao longo do anel de difração) em que partículas com diferentes orientações eram realçadas na imagem.

A análise das imagens foi feita através de uma rotina de processamento automatizada utilizando software ImageJ e consistiu em uma etapa de redução de ruídos a partir do filtro “*Non-local mean Denoising*” seguida de uma etapa de binarização por definição de limiar a partir dos métodos automáticos baseados no histograma (*Otsu, Minimum, MaxEntropy...*) e, uma etapa de processamento binário para descartar ruídos e partículas eventualmente muito pequenas. Por fim, foi feita a medição dos objetos identificados. Nesta etapa, foram considerados os diâmetros de Feret (mínimo e máximo) para avaliação dimensional e a razão de aspecto como parâmetro descritor de forma. Ao longo de toda a análise, os objetos ao longo das bordas das imagens foram desconsiderados.

A difração de raios X foi realizada em difratômetro de modelo *D8 DISCOVER*, da Bruker, e radiação Cu-K α , de comprimento de onda $\lambda=1,5418$ Å. As imagens de microscopia foram realizadas em microscópio eletrônico de transmissão com varredura *S/TEM Titan G2 80-200*, com *ChemiSTEM* acoplado, de propriedade do Núcleo de Microscopia da COOPE/UFRJ.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta os difratogramas de raios X para a amostra NR-550 (a) e MgH₂+NR-550/100RPM. É possível observar que o aditivo NR-550 é composto majoritariamente da fase TiO₂-anatásio com pequeno teor de rutilo. Com relação ao nanocompósito, não foram observados picos de difração referentes ao óxido de titânio e a comparação entre as amostras indica que ambas são compostas por mistura de fases de hidreto de magnésio MgH₂- γ e MgH₂- β .

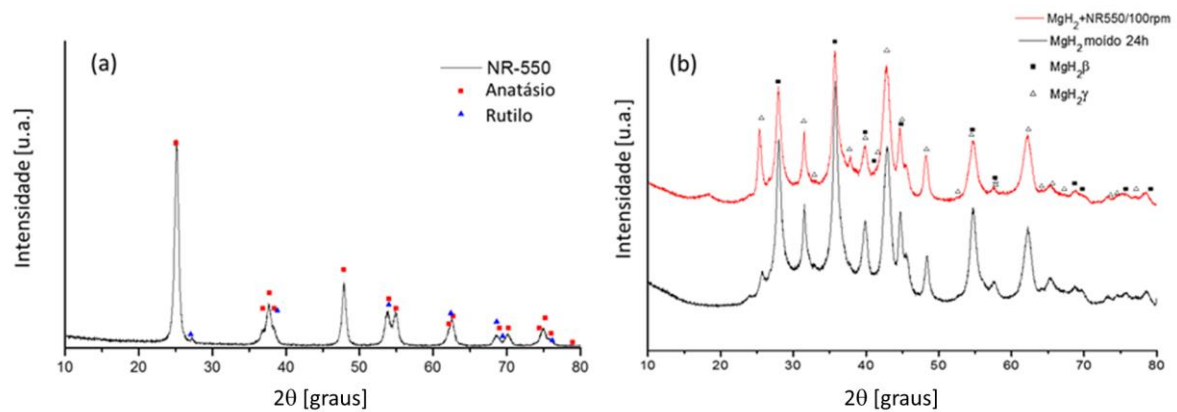


Figura 1. Difração de Raios-X da amostra de (a) NR550 in natura e (b) MgH_2 moído e MgH_2 +5%p.NR550.

A figura 2 abaixo apresenta um exemplo de difração de elétrons da amostra de MgH_2 +NR550 indicando a posição da abertura da objetiva para obtenção das imagens de campo escuro. A difração de elétrons apresenta anéis de difração correspondentes ao magnésio e óxido de magnésio, indicando que a região observada é policristalina (correspondendo, de fato a um aglomerado de partículas nanométricas do outrora hidreto de magnésio) e que o hidreto sofreu decomposição durante a análise.

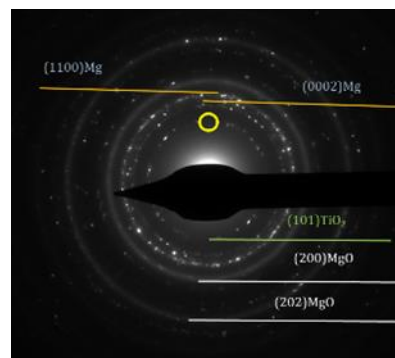


Figura 2. Difração de Elétrons de amostra de MgH_2 +5%p. NR-550. Abertura da objetiva posicionada ao longo do anel de difração correspondente ao plano (101) do TiO_2 -anatásio.

A figura 3 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra NR-550 *in natura* em campos claro (a) e escuro (b-f) sendo possível observar que a amostra consiste em uma mistura de nanobastões e nanopartículas (ambas, no entanto, da fase TiO_2 -anatásio). De forma semelhante, a figura 4 apresenta imagens MET da amostra MgH_2 +NR550/100RPM nos modos de campo claro (a) e escuro (b-d).

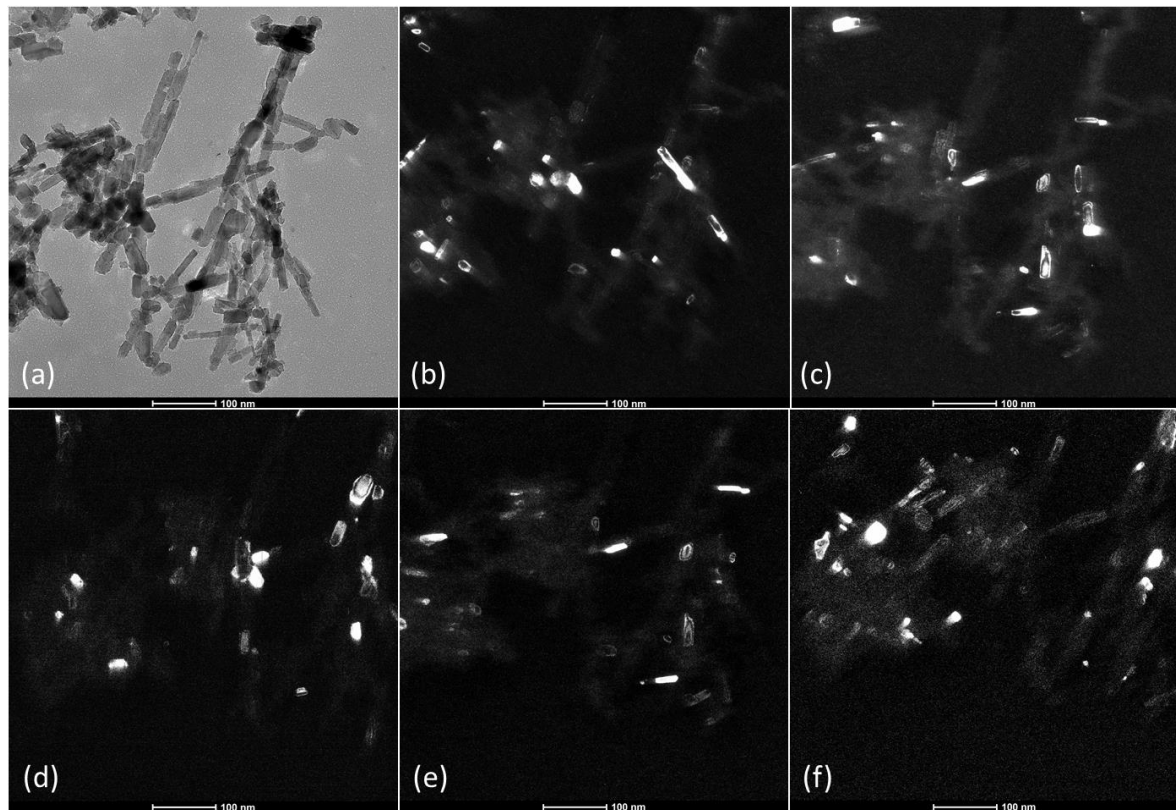


Figura 3. Imagens MET da amostra NR-550 em campo claro (a) e campo escuro (b-f). As imagens em campo escuro foram geradas pela seleção de diferentes regiões do anel de difração correspondente ao plano (101) do TiO_2 -anatásio.

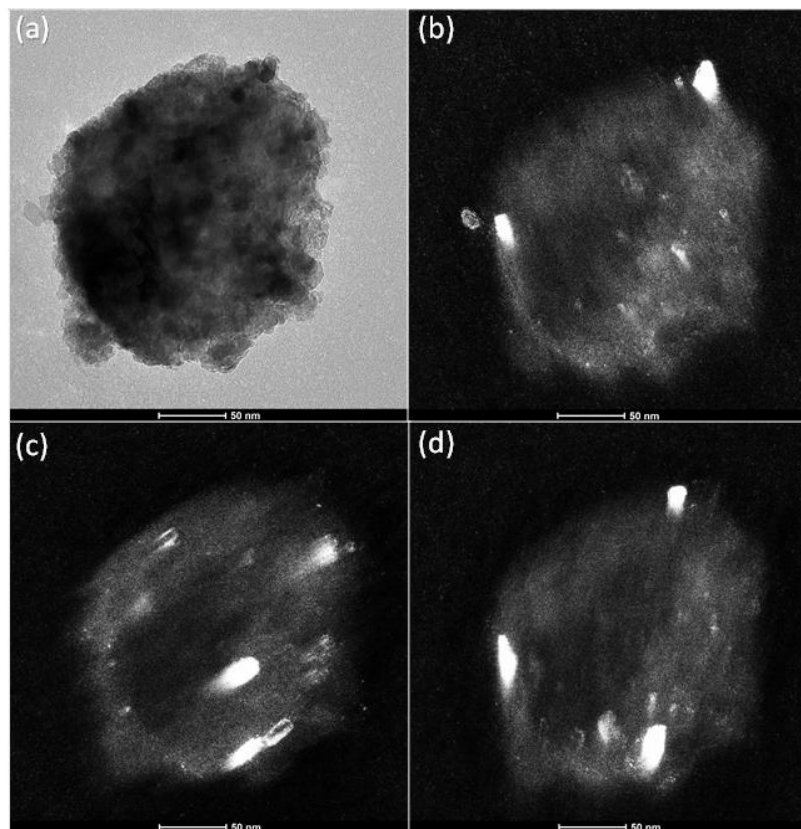


Figura 4. Imagens MET da amostra $\text{MgH}_2+5\%p.NR-550/100RPM$ em campo claro (a) e campo escuro (b-f). As imagens em campo escuro foram geradas pela seleção de diferentes regiões do anel de difração correspondente ao plano (101) do TiO_2 -anatásio.

As distribuições de tamanho e de razão de aspecto para as amostras NR-550 e MgH₂+NR-550/100rpm bem como os valores médios obtidos para cada são apresentados na figura 5 e na tabela 1, respectivamente. A partir da análise dos histogramas observa-se que ambas as amostras aparentam apresentar distribuição bimodal de tamanho de partícula e razão de aspecto, porém sem muita definição dos picos.

A amostra NR550 apresentou comprimento variando de 6,4 a 190,7 nm com tamanho médio em torno de 35 nm, largura variando de 3,5 a 37,9 nm com tamanho médio em torno de 13,7 nm e razão de aspecto de 1 até 19,2 com valor médio em torno de 2,7. Estes valores foram bastante semelhantes aos do material após moagem a 100RPM, indicando pouca ou nenhuma variação no tamanho e formato de partículas após o processo de moagem em baixa energia, como indicado na tabela 1. No entanto, o grau de dispersão dos resultados ainda é significativo, possivelmente devido ao número de partículas identificadas e/ou ao grau de ruído inerente das imagens (especialmente as dos nanocompósitos). Além do ruído, efeitos como sobreposição de partículas ou aparecimento de franjas de espessura e Moiré nas imagens em campo escuro dificultam a etapa de processamento automática das imagens, gerando fonte de erro nas medidas e contribuindo, assim, para o aumento do grau de dispersão dos resultados.

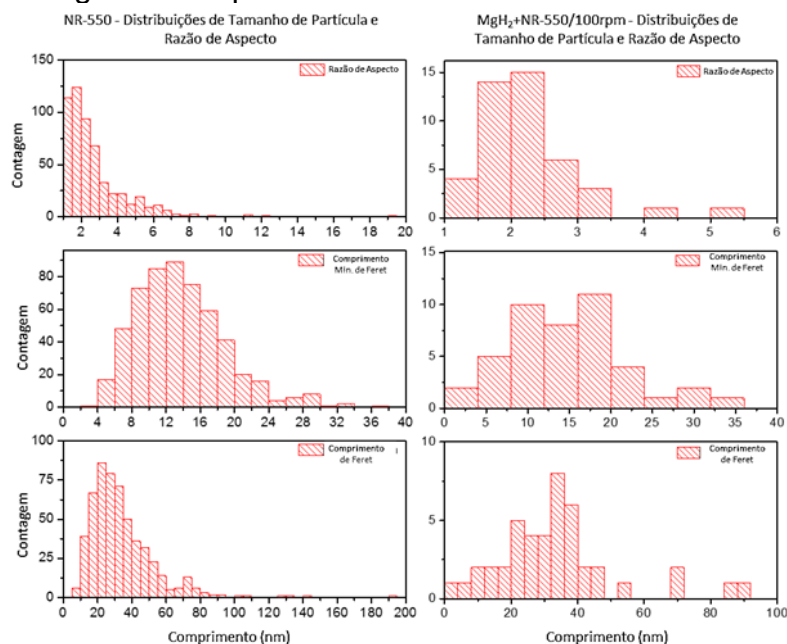


Figure 5. Histogramas das distribuições de tamanho de partícula (Diâmetro de Feret e Diâmetro mínimo de Feret) e de Razão de aspecto para as amostras NR-550 (esq.) e MgH₂+NR-550/100RPM (dir.).

Tabela 1. Tamanho de partícula e razão de aspecto médios para amostras de NR550 e MgH₂+NR550/100RPM

	Amostra	
Média	NR550	MgH ₂ +NR550/100RPM
Diâmetro de Feret (nm)	34,09 ± 19,36	33,40 ± 18,18
Diâmetro Min. de Feret (nm)	13,74 ± 5,27	14,89 ± 6,99
Razão de Aspecto	2,70 ± 1,76	2,21 ± 0,78

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados, é possível concluir que o processo de moagem foi eficiente na distribuição das nanopartículas em meio à matriz de hidreto e nenhuma diferença significativa foi observada com relação ao tamanho e morfologia das partículas após moagem a 100 rpm. As demais condições de moagem ainda necessitam ser analisadas e os ensaios de cinética das amostras estão em andamento.

A metodologia de aquisição de imagens MET em campo escuro apresentada, bem como a rotina de tratamento de imagens se mostraram úteis na identificação das partículas de TiO_2 tanto em meio a aglomerados como misturadas ao hidreto. No entanto, devem ser feitos aprimoramentos no intuito de aumentar a qualidade das imagens e confiabilidade das medidas, de maneira a reduzir o grau de dispersão dos resultados.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências CNPq, FAPERJ, FINEP e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Reilly JJ. APPLICATIONS OF METAL HYDRIDES. In: Hydrides for Energy Storage [Internet]. Elsevier; 1978. p. 527–50. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080227153500473>
- 2 Wagemans RWP, Lenthe JH Van, Jongh PE De, Dillen AJ Van, Jong KP De, van Lenthe JH, et al. Hydrogen Storage in Magnesium Clusters: Quantum Chemical Study. J Am Chem Soc [Internet]. 2005 Nov;127(47):16675–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1021/ja054569h%7B%25%7D5Cnhttp://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja054569h%7B%25%7D5Cnhttp://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ja054569h>
- 3 Jardim PM, Da Conceição MOT, Brum MC, Dos Santos DS. Hydrogen sorption kinetics of ball-milled $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ based 1D nanomaterials with different morphologies. Int J Hydrogen Energy [Internet]. 2015;40(47):17110–7. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319915017607>
- 4 Pereira AF. Estudo do uso de nanomateriais a base de óxido de titânio como catalisadores na absorção e dessorção de hidrogênio do MgH_2 . [Rio de Janeiro]: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2016.
- 5 Morgado E, de Abreu MAS, Pravia ORCC, Marinkovic BA, Jardim PM, Rizzo FC, et al. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. Solid State Sci [Internet]. 2006 Aug;8(8):888–900. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255806000896>
- 6 de Abreu MAS, Morgado E, Jardim PM, Marinkovic BA. The effect of anatase crystal morphology on the photocatalytic conversion of NO by TiO_2 -based nanomaterials. Cent Eur J Chem [Internet]. 2012;10(4):1183–98. Available from: <http://link.springer.com/10.2478/s11532-012-0040-3>
- 7 Esteban NMH. Desenvolvimento de nanopós fotocatalíticos para a elaboração de revestimentos aderentes, superhidrofílicos e com alto desempenho fotocatalítico a partir do precursor de TiO_2 de baixo custo. [Rio de Janeiro, RJ, Brasil]: PUC-Rio; 2013.
- 8 da Conceição MOT. Estudo dos catalisadores à base de Nb e cloretos de V, Nb, Zr ao MgH_2 para uso como armazenadores de hidrogênio [Internet]. COPPE/UFRJ. [Rio de Janeiro, RJ, Brasil]; 2014. Available from: http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_d/MoniqueOsorioTalaricoDaConceicao.pdf

- 9 Da Conceição MOT, Brum MC, Dos Santos DS, Dias ML. Hydrogen sorption enhancement by Nb₂O₅ and Nb catalysts combined with MgH₂. J Alloys Compd. 2013;550:179–84.