

ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO EM NANOCOMPÓSITOS DE HIDRETOS DE MAGNÉSIO¹

Walter José Botta Filho²

Daniel Rodrigo Leiva³

José Fernando Ribeiro de Castro⁴

Alberto Moreira Jorge Junior⁵

Tomaz Toshimi Ishikawa⁶

Resumo

A utilização de hidrogênio para fins energéticos deverá ser fundamental para a diminuição dos problemas ambientais decorrentes da queima de combustíveis fósseis. Deste modo, a armazenagem do hidrogênio através de hidretos metálicos tem grande interesse tecnológico. Neste trabalho foram produzidos nanocompósitos de MgH₂, através de moagem reativa (em que a mistura Mg – catalisador é moída sob atmosfera de hidrogênio) contendo adições de diferentes catalisadores (MgF₂, Fe e FeF₃) com o objetivo de diminuir as temperaturas de absorção e dessorção de H₂ característica do MgH₂. Os resultados de moagem reativa foram comparados a resultados anteriores de moagem convencional (em que a mistura MgH₂–catalisador é moída sob atmosfera de argônio). Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e calorimetria diferencial de varredura. As propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio dos nanocompósitos à base de MgH₂ apresentaram melhorias importantes com a adição de pequena fração de nanopartículas de metais de transição ou de seus fluoretos. O efeito catalítico foi associado à presença de nanopartículas de Fe e de MgF₂. O efeito do MgF₂ é o de proteger a superfície do MgH₂ contra oxidação ou formação de hidróxidos. Já o efeito catalítico do metal de transição está provavelmente associado à atração do hidrogênio para a interface MgH₂-metal de transição, um mecanismo ainda não totalmente esclarecido, que pode estar associado às características destas interfaces.

Palavras-chave: Nanocompósitos; Armazenagem de hidrogênio; Hidretos metálicos.

HYDROGEN STORAGE IN NANOCOMPOSITES OF MAGNESIUM HYDRIDES

Abstract

The use of hydrogen for energy applications should be fundamental for the solution of the present environmental problems caused by fossil fuels burning. In this context hydrogen storage through metallic hydrides has great technological interest. In our work we have produced MgH₂ nanocomposites through reactive milling (in which a mixture of Mg - catalyst is milled under hydrogen atmosphere), containing additions of different catalysts (FeF₃, MgF₂, Fe) with the objective of H₂ sorption temperature decreasing. The results obtained from reactive milling were also compared with previous results of conventional high-energy ball milling (where the mixture MgH₂–catalyst is milled under argon atmosphere). The nanocomposites were characterised by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and differential scanning calorimetry. The hydrogen absorption and desorption properties of the MgH₂-based nanocomposite presented important improvements with the addition of small fraction of nanoparticles of transition metal or its fluorides. The catalytic effect was associated to presence of Fe and MgF₂ nanoparticles. The effect of MgF₂ is to protect the MgH₂ surface against oxidation or formation of hydroxides. The catalytic effect of the transition metal, in attracting the hydrogen for the interface MgH₂-transition metal, is not still totally explained and it could be associated to these interface characteristics.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Engenheiro de Materiais, Dr., Membro da ABM, DEMa-UFSCar, São Carlos, SP, Brasil, wjbotta@power.ufscar.br

³ Engenheiro de Materiais, Mestre, PPG-CEM-UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

⁴ Técnico, Dr., IQSC-USP, São Carlos, SP, Brasil

⁵ Engenheiro de Materiais, Dr., DEMa-UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

⁶ Engenheiro de Materiais, Dr., Membro da ABM, DEMa-UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

1 INTRODUÇÃO

O interesse pela pesquisa e desenvolvimento de tecnologias baseadas no hidrogênio tem crescido, principalmente devido às preocupações com a poluição da atmosfera urbana, com as formas seguras de transporte e armazenagem de energia e com as mudanças climáticas. Estas tecnologias desempenham papel fundamental na transição para um sistema energético de geração distributiva e constituem uma resposta promissora às necessidades atuais de energia limpa e renovável. Neste contexto, o hidrogênio aparece como um elemento-chave no desenvolvimento de estratégias eficientes contra os riscos ambientais enfrentados hoje em dia.⁽¹⁾

Os sistemas energéticos baseados no H₂ encontram inúmeras barreiras tecnológicas e econômicas que precisam ser superadas para que o hidrogênio se torne competitivo enquanto um vetor de energia. Devem ser alcançados avanços na sua produção, armazenagem, transporte e utilização, assim como na integração desses componentes para a constituição de sistemas energéticos completos.

O desenvolvimento de materiais não-convencionais para a armazenagem de hidrogênio apresenta-se como uma questão importante de pesquisa aplicada. Os principais requisitos para os meios de armazenagem são a segurança e a eficiência, em termos volumétricos e gravimétricos.

Nos últimos anos, as chamadas ligas armazenadoras de hidrogênio ganharam atenção como alternativas interessantes para a armazenagem gasosa ou líquida. Estas ligas armazenam o hidrogênio sob a forma de hidretos metálicos, sendo esta uma maneira muito mais segura que a armazenagem no estado líquido ou gasoso, e que proporciona uma alta eficiência volumétrica de armazenagem. Esta segurança se deve à estabilidade e facilidade de manuseio que os hidretos metálicos apresentam à temperatura ambiente. As ligas e compósitos que têm se destacado nas pesquisas sobre armazenagem de hidrogênio pertencem aos sistemas à base de Mg, de soluções sólidas CCC, como o sistema Ti-Cr-V, de composto intermetálicos AB₅, principalmente à base de LaNi₅, das fases de Laves AB₂, como por exemplo, o sistema Zr(Ni,V)₂, e os hidretos complexos, como os alanatos de lítio ou sódio. Tais sistemas têm demonstrado um grande potencial para aplicações de interesse tecnológico. Dentre as aplicações, podem ser destacadas as utilizações em sensores de gases, em fixadores (*getters*) de hidrogênio, eletrodos de baterias recarregáveis de níquel-hidreto metálico (Ni-MH), na armazenagem e transporte de energia térmica, na armazenagem e transporte de hidrogênio em tanques maciços, além de usos nos processos de catálise heterogênea, de purificação do hidrogênio ou ainda de separação de seus isótopos.^(2,3)

Os hidretos metálicos à base de magnésio têm como principais atrativos a alta densidade volumétrica de energia, de aproximadamente 1,6 kWh/l, enquanto um cilindro de hidrogênio tem em torno de 0,5 kWh/l, e o custo relativamente baixo do Mg, devido em parte à abundância deste elemento. Entretanto, o uso tecnológico do MgH₂ tem sido inviabilizado pela necessidade de altas temperaturas de absorção/dessorção e pela cinética lenta com que esses processos ocorrem. A hidrogenação do magnésio cristalino não ocorre em temperatura inferior a 300°C, e são necessárias temperaturas acima de 400°C para dessorção.⁽³⁾ Além disso, as ligas armazenadoras de hidrogênio à base de Mg são geralmente muito reativas, formando facilmente camadas de óxidos ou hidróxidos em sua superfície, o que dificulta a absorção/dessorção do hidrogênio. Por essa razão é comum a necessidade de procedimentos de ativação de superfície, os quais costumam ser demorados e complexos.^(4,5)

Materiais não-convencionais têm sido desenvolvidos para contornar os problemas de capacidade de armazenagem e de cinética de absorção/dessorção de hidrogênio, tais como ligas metálicas nanocristalinas e nanocompósitos. A pesquisa de ligas metálicas nanocristalinas para armazenagem de hidrogênio baseia-se no fato destas apresentarem maior área superficial e maior densidade de contornos de grão. Essas características estruturais favorecem a absorção/dessorção e difusão do hidrogênio.^(6,7) Por outro lado, o estudo de compósitos para armazenagem de hidrogênio está baseado na sinergia entre os seus componentes, ou seja, o compósito deve possuir melhores propriedades de absorção/dessorção de hidrogênio que a simples mistura de seus componentes individuais. Estes compósitos, em geral, são formados por dois componentes: um majoritário, com alta capacidade de absorção de hidrogênio, e um minoritário, com alta atividade superficial.⁽⁴⁾ Em alguns casos, o componente minoritário também é um material com alta capacidade de absorção de hidrogênio.⁽⁸⁾ A combinação de alta fração volumétrica de contornos com a ação de catalisadores de superfície produz nanocompósitos com propriedades atrativas para armazenagem de hidrogênio. O ferro, por exemplo, é um importante catalisador para as reações de absorção e dessorção de H₂ nos nano-compósitos à base de Mg.⁽⁹⁾

Desde o início dos anos 90, Suda et al.^(5,10) desenvolvem e aprimoram técnicas de processamento envolvendo reações entre os íons F⁻ com ligas para armazenagem de hidrogênio, através da utilização de uma solução aquosa ácida. Neste tratamento, as camadas de óxidos ou hidróxidos que se formam na superfície das partículas das ligas são reduzidas e ocorre a formação de uma camada fluoretada na superfície, que protege da ação de contaminantes como água, ar e monóxido/dióxido de carbono, e apresenta excelente estabilidade frente aos ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio.

Neste trabalho foram produzidos nanocompósitos à base de MgH₂ contendo adições de diferentes catalisadores (MgF₂, Fe e FeF₃), combinando a atividade catalítica do ferro com a ação protetora de superfície do flúor, através de moagem de alta energia realizada sob atmosfera de hidrogênio ou de argônio.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de processamento adotados nas duas rotas de processamento por moagem de alta energia: moagem reativa e moagem convencional.

Tabela 1. Parâmetros de processamento para as duas rotas utilizadas.

Moagem de alta energia	Moinho	Atmosfera	Tempo de moagem (h)	Esferas (número/diâmetro) e poder de moagem ^a
Reativa	FRITSCH P6, do tipo centrífugo, operando a 600 rpm	3 MPa de hidrogênio	48	10/10 mm e 15/8 mm, 40:1
Convencional	FRITSCH P0, do tipo vibratório, operando a 50 Hz	Argônio	72	1/50 mm, 200:1

^a Razão entre a massa de bolas e massa de material. As esferas utilizadas são de aço endurecido.

Os seguintes materiais foram processados por moagem reativa (porcentagens molares): Mg, Mg + 1,25%MgF₂ + 1,25%Fe, Mg + 2,5%MgF₂ + 5%Fe, e misturas Mg+FeF₃, com teores de fluoreto de 1%, 2,5%, 5% e 7,5%. Utilizou-se Mg na forma de grânulos (20 mesh) e pequenas adições de MgF₂, Fe e FeF₃ nanocristalinos,

preparados previamente por moagem de alta energia. Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), em um difratômetro Siemens D5005 com radiação K_{α} do Cu, microscopia eletrônica de transmissão (MET), em um microscópio CM 120 Phillips, e calorimetria diferencial de varredura (DSC), utilizando um calorímetro Netzsch DSC 404, com uma taxa de aquecimento constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de argônio. A partir de medidas do alargamento do pico principal de difração de raios-X da fase MgH_2 , foram calculados os tamanhos médios de cristalito desta fase, utilizando-se o método de Scherrer. Utilizou-se como referência para a análise do alargamento de pico uma amostra de quartzo livre de defeitos e com tamanho de cristalito muito superior a 100 nm. Foi desconsiderada a deformação da rede devido à fragilidade da fase MgH_2 .

Realizou-se moagem convencional de uma mistura de $\text{MgH}_2 + 3\%\text{FeF}_3$ (porcentagem molar). Ambos os componentes foram moídos previamente e apresentavam estrutura nanocristalina. Foram realizados experimentos *in-situ* de transformações de fase em função da temperatura de dessorção de H_2 na mistura moída de $\text{MgH}_2 + 3\%\text{FeF}_3$ e do MgH_2 comercial, utilizando as instalações do laboratório ID11 no ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*), em Grenoble, França.^(7,9) Os dados de difração de raios-X foram obtidos sob atmosfera de argônio, utilizando um comprimento de onda de 0,69668 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1(a) mostra o padrão de DRX do Mg comercialmente puro moído sob atmosfera de hidrogênio. Pode-se observar que, durante o processamento, o Mg foi parcialmente transformado nas fases nanocristalinas $\beta\text{-MgH}_2$ (tetragonal) e em menor quantidade na fase metaestável $\gamma\text{-MgH}_2$ (ortorrômbica). O aparecimento desta fase de alta pressão durante a moagem reativa foi relatado inicialmente por Gennari et al.⁽¹¹⁾ Durante o aquecimento, o hidreto $\gamma\text{-MgH}_2$ é o primeiro a se decompor, gerando deformações elásticas na mistura, devido ao decréscimo de volume ocasionado pela saída de hidrogênio. Segundo os autores, como as fases β e γ estão intimamente misturadas, estas deformações podem desestabilizar a fração do hidreto $\beta\text{-MgH}_2$ que se encontra em contato com a fase γ , diminuindo sua temperatura de dessorção. O tamanho de cristalito médio calculado para a fase $\beta\text{-MgH}_2$ através da fórmula de Scherrer é de 13 nm. Pode-se verificar que não existe um nível de contaminação por Fe (proveniente das bolas ou frascos de moagem) que seja perceptível na análise de DRX nestes pós à base de Mg.

A Figura 1(b) mostra os padrões de DRX das misturas obtidas pela moagem do Mg sob hidrogênio com adições simultâneas de MgF_2 e Fe nanocristalinos. O nanocompósito preparado adicionando ao mesmo tempo 1,25% de MgF_2 e 1,25% de Fe apresenta apenas picos referentes às fases $\beta\text{-MgH}_2$, $\gamma\text{-MgH}_2$ e $\alpha\text{-Fe}$. O tamanho de grão calculado pela análise de Scherrer foi de 9 nm para a fase $\beta\text{-MgH}_2$ neste nanocompósito. A capacidade máxima teórica de armazenagem da mistura é de 7,2% em massa de hidrogênio, valor próximo à capacidade teórica do MgH_2 , que é de 7,6%.

A moagem sob hidrogênio do Mg com 2,5% de MgF_2 e 5% de Fe promoveu intensa transformação do magnésio para seus hidretos. O tamanho de cristalito calculado pelo método de Scherrer da fase $\beta\text{-MgH}_2$ nesta mistura é de 10 nm. A capacidade máxima teórica de armazenagem da mistura é de 6,4% em massa de hidrogênio.

Verificou-se que existe um importante efeito catalítico associado à adição combinada do MgF_2 e do Fe na síntese de MgH_2 por moagem reativa. A adição simultânea de MgF_2 e de Fe promove a conversão efetiva do Mg para seus hidretos durante o processamento. Este efeito pode ser relacionado à ação do composto MgF_2 no escamamento e cominuição das partículas metálicas durante a moagem. A geração de novas superfícies metálicas livres de óxidos ou hidróxidos, aliada à ação catalítica do ferro na reação *in-situ* do Mg com H_2 durante a moagem reativa, promove a completa transformação do Mg para seus hidretos durante o processamento.

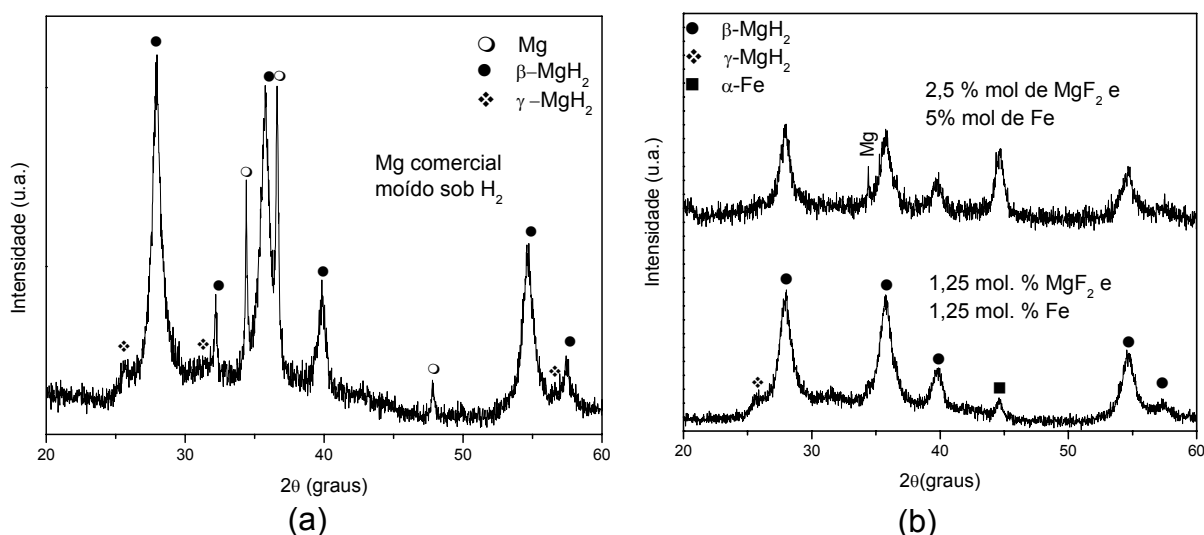


Figura 1. (a) Padrões de DRX dos nano-compósitos preparados por moagem reativa sob hidrogênio do Mg comercialmente puro; (b) padrões de DRX das misturas de Mg com as adições simultâneas de MgF_2 e Fe nanocristalinos (porcentagem molar).

A Figura 2 mostra os padrões de DRX das misturas moídas de Mg com os teores indicados de FeF_3 . Pode-se observar o efeito catalítico do FeF_3 na síntese do MgH_2 já que, a partir da utilização de 2,5% do aditivo, não se observa a presença de Mg remanescente nas misturas moídas. Um pequeno pico devido ao hidreto γ - MgH_2 pode ser observado apenas no difratograma do nanocompósito contendo inicialmente 1% de FeF_3 . Nas demais misturas, verifica-se apenas a presença do hidreto β - MgH_2 . O efeito catalítico de fluoretos de metais de transição na moagem reativa de magnésio sob hidrogênio ainda não havia sido reportado, embora um estudo de Zhenxing et al.⁽¹²⁾ já tenha atribuído atividade catalítica a cloretos de metais de transição durante a moagem reativa da liga Mg + 3% Ni (porcentagem em massa).⁽¹²⁾ Estão indicados também na Figura 2 o tamanho médio L do cristalito da fase β - MgH_2 para cada mistura. Pode-se observar que o valor de L diminui com o aumento do teor de FeF_3 adicionado. A capacidade máxima calculada para os nanocompósitos preparados utilizando 2,5%, 5% e 7,5% em mol de FeF_3 é de, respectivamente, 6,6%, 5,6% e 4,7% em massa de hidrogênio.

A análise de DRX dos nanocompósitos preparados utilizando diferentes teores de fluoreto permite acompanhar a ocorrência de uma reação de transferência de flúor do FeF_3 ao Mg, gerando partículas de Fe, que atua como catalisador para absorção/dessorção de hidrogênio, e de MgF_2 , agente protetor de superfície.

A ação dos sais inorgânicos FeF_3 e MgF_2 presentes na mistura aumenta a taxa de fratura das partículas de Mg, levando à sua cominuição e à formação de superfícies livres de óxidos ou hidróxidos. O Fe formado durante a moagem catalisa

a reação *in-situ* do H₂ com o Mg nestas superfícies, levando à formação do MgH₂. É possível que o composto FeF₃, de forma semelhante a outros sais inorgânicos,^(12,13) também apresente atividade catalítica na absorção de H₂ pelo Mg durante a moagem.

Na Figura 3, mostra-se uma imagem de campo escuro de MET representativa da mistura de Mg + 2,5% de FeF₃ moída sob hidrogênio, com o correspondente padrão de difração de área selecionada (SAEDP). Esta análise de difração revela a presença de Mg com tamanho de cristalito muito pequeno. Como demonstrado por Porcu et al.,⁽¹⁴⁾ o β-MgH₂ rapidamente se decompõe sob a ação do feixe de elétrons, mas o tamanho de cristalito do Mg é praticamente igual ao do hidreto original.

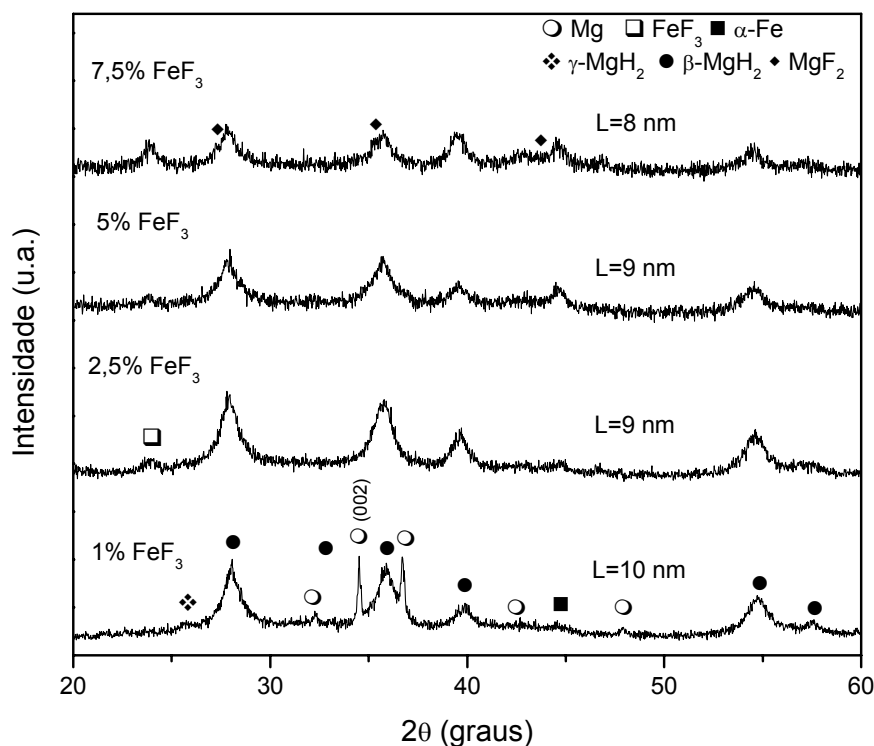


Figura 2. Padrões de DRX mostrando a evolução das fases formadas durante a moagem de Mg sob hidrogênio com as adições indicadas de FeF₃.

A micrografia em campo escuro mostrada na Figura 3 foi obtida utilizando-se a difração do primeiro anel, o qual corresponde à reflexão dos planos (101) do Mg. O tamanho de cristalito observado por MET é menor do que 10 nm. Este resultado é consistente com o que foi obtido através do cálculo com a fórmula de Scherrer, o que mostra que o método utilizado é eficiente na avaliação de tamanho médio de cristalito dos nano-compósitos à base de Mg.

Verificou-se através de análises de DSC que as adições de FeF₃ ou de MgF₂ e Fe nanocristalinos à moagem reativa do Mg promovem um importante abaixamento da faixa de temperaturas de dessorção de hidrogênio pelos nanocompósitos preparados, e este abaixamento aumenta com a quantidade de FeF₃ adicionado, o que deve estar relacionado não apenas à maior fração volumétrica de Fe na mistura, mas também à diminuição do tamanho médio de cristalito observado. O melhor resultado foi obtido para o nanocompósito a base de Mg + 2,5%MgF₂ + 5%Fe com temperatura de início de dessorção a 247°C e temperatura de pico de 308°C. O Mg sem aditivos moído sob hidrogênio apresentou temperatura de início de dessorção de 321°C e temperatura de pico de 382°C.

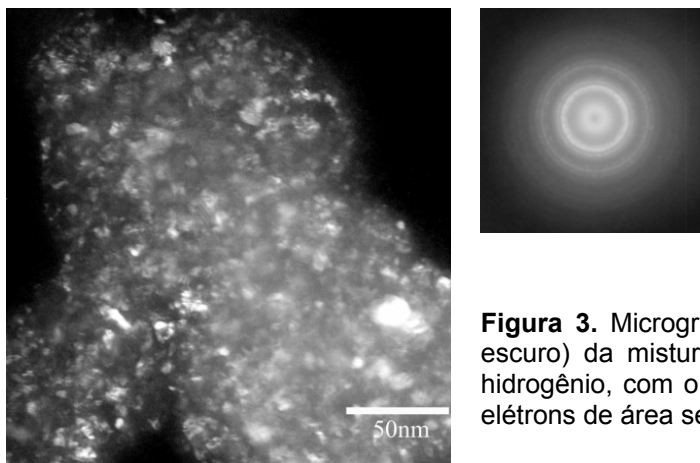
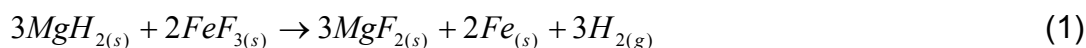


Figura 3. Micrografia eletrônica de transmissão (campo escuro) da mistura contendo 2,5% de FeF_3 moída sob hidrogênio, com o correspondente padrão de difração de elétrons de área selecionada.

A Figura 4(a) mostra o padrão de DRX do hidreto MgH_2 (antes do processamento), obtido no ESRF. O padrão obtido apresenta apenas picos da fase tetragonal $\beta\text{-MgH}_2$. A Figura 4(b) mostra padrões de difração de raios-X do nano-compósito $\text{MgH}_2 + 3\%\text{FeF}_3$ como processado e aquecido à temperatura de 250°C , onde pode-se observar que já houve início da dessorção de hidrogênio. As fases presentes no nano-compósito como processado foram identificadas como: tetragonal $\beta\text{-MgH}_2$, MgO , FeF_3 , Fe e Mg .

Dependendo das condições de moagem, uma reação de transferência do tipo da equação (1) é induzida, formando uma proteção intergranular de MgF_2 e uma fina dispersão de Fe sob as partículas de Mg ou MgH_2 .



As entalpias de formação, ΔH_f , do MgH_2 , FeF_3 e MgF_2 são, $-75,3$ kJ/mole, $-1042,3$ kJ/mole e $-1123,39$ kJ/mole respectivamente, sendo que a variação de entalpia total associada com a reação (1) é $-353,7$ kJ por mole de MgH_2 , indicando a viabilidade de ocorrência da reação. O aparecimento dos picos de Fe indica que ocorreu, durante a moagem, a transferência de F^- do FeF_3 para o Mg , formando o MgF_2 . Foi também observado um aumento na intensidade do pico de Fe a altas temperaturas, o que indica que a reação de transferência continua a ocorrer durante o aquecimento. A presença de MgF_2 não foi claramente detectada por DRX. Isto se explica pela baixa concentração de flúor e pelo fato que o pico principal do MgF_2 se encontra ao lado do pico principal do MgH_2 . Contudo, a presença de MgF_2 depois da moagem foi confirmada pela adição de maior quantidade de FeF_3 na mistura inicial.⁽¹⁶⁾

As Figuras 5(a) e (b) mostram as imagens de MET, em campo claro e campo escuro do compósito $\text{MgH}_2+3\%\text{FeF}_3$ como processado. O tamanho médio das partículas observadas na imagem de campo escuro é da ordem de 5 a 10 nm, portanto compatível com os valores obtidos através de moagem reativa.

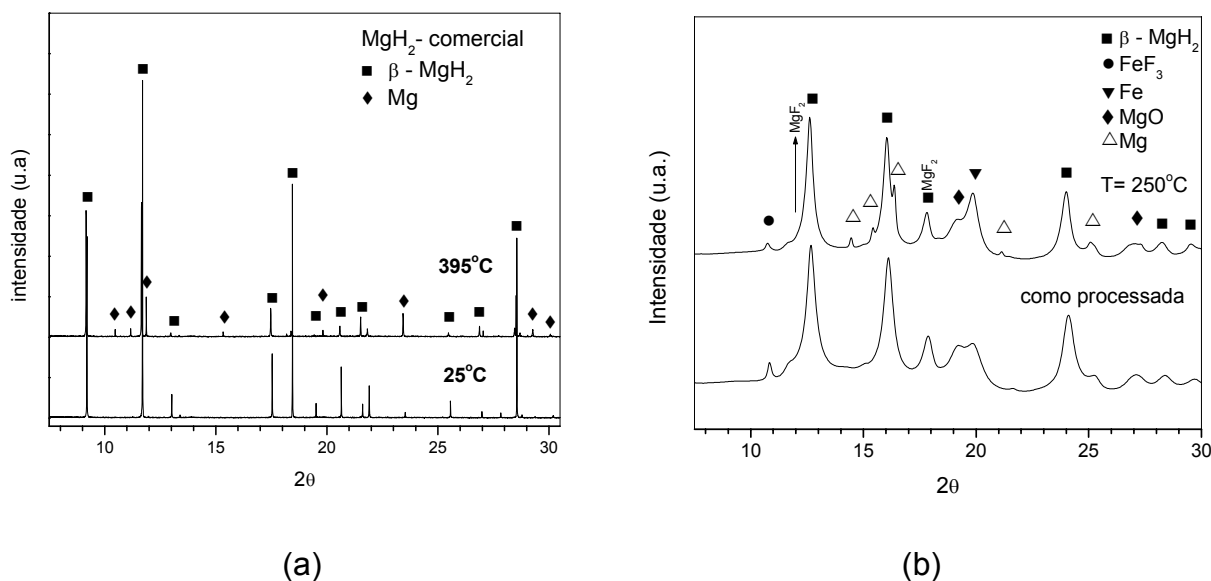


Figura 4. (a) Padrões de DRX do MgH_2 comercial à temperatura ambiente e à temperatura de 395°C,⁽¹⁵⁾ e (b) do nano-compósito $MgH_2+3\%FeF_3$ como processada e à temperatura de 250°C.⁽¹⁶⁾

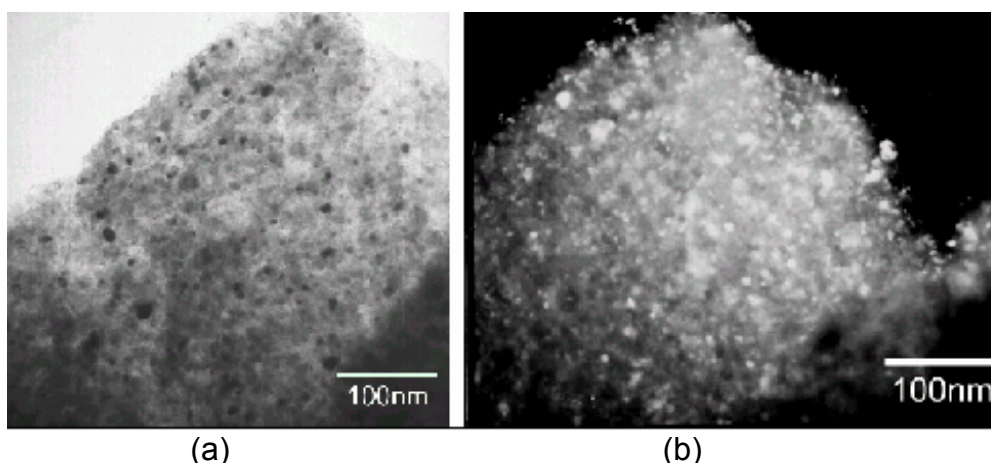


Figura 5. MET do nanocompósito $MgH_2+3\%FeF_3$ moído por 72h. (a) Campo claro, (b) campo escuro.⁽¹⁶⁾

Resultados de DSC⁽¹⁶⁾ para o MgH_2 comercial indicaram início da dessorção à temperatura de 418°C e final em 460°C; para o nanocompósito $MgH_2-3\%FeF_3$ a dessorção se inicia a 225°C, resultando, portanto, num importante abaixamento da temperatura, em níveis que podem permitir a viabilização da utilização comercial deste nanocompósito para armazenagem de hidrogênio.⁽¹⁷⁾

5 CONCLUSÕES

Verificou-se a ocorrência de uma reação de transferência de flúor do FeF_3 ao Mg durante a moagem de alta energia (reativa ou convencional), gerando uma dispersão de MgF_2 e Fe nas misturas, e observou-se que esta reação de transferência pode ser completada no primeiro ciclo de aquecimento.

Existe um importante efeito catalítico associado à adição de FeF_3 ou à adição combinada do MgF_2 e do Fe na síntese de MgH_2 por moagem reativa. Estas adições promovem a conversão efetiva do Mg para seus hidretos durante o processamento.

Os aditivos empregados promovem um importante abaixamento da faixa de temperatura de dessorção de hidrogênio das misturas preparadas por moagem reativa ou moagem convencional.

As análises das duas rotas de processamento utilizadas apresentam aspectos novos no entendimento do mecanismo de absorção e dessorção do hidrogênio nos nanocompósitos à base de Mg, contribuindo de maneira importante para o entendimento e controle do processo de obtenção de nanocompósitos armazenadores de hidrogênio.

Agradecimentos

À FAPESP, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 DUNN, S. "Hydrogen futures: toward a sustainable energy system". *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 27, p. 235–264, 2001.
- 2 UEHARA, I.; SAKAI, T.; ISHIKAWA, H. "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.
- 3 SCHULZ, R.; HUOT, J.; LIANG, G.; BOILY, S.; LALANDE, G.; DENIS, M.C.; DODELET, J.P. "Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies". *Materials Science and Engineering A*, v. A267, p. 240-245, 1999.
- 4 ZALUSKI, L.; ZALUSKA, A.; TESSIER, P.; STRÖM-OLSEN, J.O.; SCHULZ, R. "Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg_2Ni , LaNi_5 and FeTi ". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 217, p.295-300, 1995.
- 5 WANG, X.L.; SUDA, S. "Surface characteristics of fluorinated hydriding alloys". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 231, p.380-386, 1995.
- 6 LIANG, G.; SCHULZ, R. "Mechanically alloyed nanocrystalline hydrogen storage materials". *Materials Transactions*, v. 42, p. 1593-1598, 2001.
- 7 YAVARI, A.R.; DE CASTRO; J. F. R., HEUNEN, G.; VAUGHAN, G., "Structural evolution and metastable phase detection in MgH_2 -5%NbH nanocomposite during H-desorption by in-situ diffraction using synchrotron radiation". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 353, p.246-251, 2003.
- 8 ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J.O.; "Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg_2Ni ". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 289, p.197-206, 1999.
- 9 YAVARI, A.R.; LEMOULEC, A.; CASTRO, J.F.R.; DELEDDA, S.; FRIEDRICHS,O.; BOTTA FILHO, W.J.; VAUGHAN, G; KLASSEN, T. FERNANDEZ, A.;KVICK, A.; "Improvement in H-sorption kinetics of MgH_2

- powders by using Fe nanoparticles generated by reactive FeF₃ addition”. *Scripta Materialia*, v. 52, p. 719-724, 2005.
- 10 LIU, F.-J.; SUDA, S.; “Properties and characteristics of fluorinated hydriding alloys”. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 231, p. 742-750, 1995.
 - 11 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.
 - 12 ZHENXING, Y.; ZUYAN, L.; ERDE, W.; “Hydrogen storage properties of the Mg–Ni–CrCl₃ nanocomposite”. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 333, p. 207-214, 2002.
 - 13 IVANOV, E.; KONSTANCHUK, I.; BOKHONOV, B.; BOLDYREV, V.; “Hydrogen interaction with mechanically alloyed magnesium–salt composite materials”. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 359, p. 320 – 325, 2004.
 - 14 PORCU, M.; PETFORD-LONG, A.K.; KLASSEN, T.; SYKES, J.M.; “Electron diffraction characterization of beam–induced decomposition of ball-milled magnesium hydride”. Comunicação pessoal, a ser submetido.
 - 15 CASTRO, J.F.R.; YAVARI, A.R.; ISHIKAWA, T.T.; BOTTA F., W.J. “Structural characterization and dehydrogenation behavior of MgH₂ – FeF₃ composite processed by conventional milling”; *Brazilian Journal of Morphological Sciences*, Supplement, p.367, 2005.
 - 16 CASTRO, J.F.R.; YAVARI, A.R., LEMOULEC, A. ISHIKAWA, T.T., BOTTA F., W.J. “Improving H-sorption in MgH₂ powders by addition of nanoparticles of transition metal fluoride catalysts and mechanical alloying”. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 389, p. 270–274, 2005.
 - 17 BOTTA F., W.J.; YAVARI, A.R.; CASTRO, J.F.R; ISHIKAWA, T.T. “Processo de preparação de compósitos à base de hidretos metálicos nanocristalinos, compósitos assim preparados e uso dos mesmos”. Pedido de patente nacional, INPI, Brasil, PI0305917-0, 19/12/2003.