

MECANO-SÍNTESE DE PÓS NANOCRISTALINOS À BASE DE Mg_2FeH_6 ¹

Daniel Rodrigo Leiva²
André Castro Souza Villela³
Tomaz Toshimi Ishikawa⁴
Walter José Botta Filho⁴

Resumo

O hidreto complexo Mg_2FeH_6 apresenta a mais elevada densidade volumétrica de hidrogênio conhecida, de 150 kg/m^3 , oferecendo uma alternativa mais segura e eficiente à armazenagem de H_2 na forma líquida ou gasosa. Entretanto, este hidreto não pode ser sintetizado facilmente como material monofásico. No presente trabalho, buscou-se obter maior controle da síntese de Mg_2FeH_6 por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio. Misturas de magnésio e ferro foram moídas sob pressão de H_2 segundo diferentes condições de processamento. Os parâmetros estudados foram: tipo de moinho, tipo de reagente (micro ou nanocrystalinos) e tempo de moagem. O efeito de pequenas adições do composto protetor de superfície MgF_2 também foi investigado. A análise estrutural das misturas moídas foi realizada por difração de raios-X (DRX) e microscopia de eletrônica de varredura (MEV). O comportamento de dessorção de hidrogênio foi avaliado por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Uma maior proporção do hidreto complexo Mg_2FeH_6 foi obtida para as misturas moídas utilizando o moinho planetário. Verificou-se que a utilização de reagentes microcristalinos, assim como a adição de MgF_2 , favorece a formação de Mg_2FeH_6 . Em misturas contendo ambos os hidretos MgH_2 e Mg_2FeH_6 , uma maior proporção deste último ocasiona um abaixamento da faixa de temperaturas de dessorção de hidrogênio. A correlação dos resultados encontrados revela aspectos novos da síntese de nanocompósitos à base de Mg_2FeH_6 visando a armazenagem segura e eficiente do hidrogênio.

Palavras-chave: Armazenagem de hidrogênio; Moagem reativa; Nanocompósitos; Mg_2FeH_6 .

MECHANOSYNTHESIS OF Mg_2FeH_6 – BASED NANOCRYSTALLINE POWDERS

Abstracts

The complex hydride Mg_2FeH_6 presents the highest known volumetric density of hydrogen (150 kg/m^3) offering a safer and more efficient alternative than the gaseous or liquid H_2 storage. However, this hydride cannot be easily synthesized as single phase material. In the present work, it was aimed to obtain a better control of Mg_2FeH_6 synthesis by reactive milling under hydrogen atmosphere. Magnesium and iron mixtures were milled under H_2 pressure with different processing conditions. The studied parameters were: type of mill, form of reactants (micro or nanocrystalline) and milling time. The effect of small additions of the surface protective compound MgF_2 was also investigated. Structural characterization of the milled mixtures was performed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The hydrogen desorption behavior was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC). A higher proportion of the complex hydride Mg_2FeH_6 was obtained for the milled mixtures using the planetary mill. It was verified that the use of microcrystalline reactants, as well as of the MgF_2 additions, favors the Mg_2FeH_6 formation. In the mixtures containing both the hydrides MgH_2 e Mg_2FeH_6 , a higher proportion of the latter promotes a decrease in the H-desorption temperature range. The correlation of the results obtained reveals new aspects of the synthesis of Mg_2FeH_6 – based nanocomposites for safe and efficient hydrogen storage.

Keywords: Hydrogen storage; Reactive milling; Nanocomposites; Mg_2FeH_6 .

¹ Contribuição técnica apresentada no 62º Congresso Anual da ABM, de 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES.

² Engenheiro de Materiais, Mestre, PPG-CEM/UFSCar, membro da ABM, São Carlos, SP, Brasil, leiva@iris.ufscar.br

³ Estudante de graduação em Engenharia de Materiais na UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

⁴ Engenheiro de materiais, Dr., Membro da ABM, DEMA/UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio seria o melhor combustível químico devido a seu alto conteúdo energético, leveza, abundância, além do fato de seu produto de oxidação, a água, ser benigna ao ambiente. Porém ainda existem problemas quanto a sua obtenção, armazenamento e utilização, os quais devem ser superados para que novas tecnologias baseadas no H_2 sejam viáveis.⁽¹⁾

A armazenagem de hidrogênio no estado sólido, através da utilização de hidretos metálicos, oferece maior segurança e eficiência do que a armazenagem de H_2 nos estados líquido ou gasoso. Materiais não convencionais à base de magnésio como nanocompósitos^(2,3) ou ligas severamente deformadas^(4,5) têm sido estudados para armazenagem de hidrogênio, no intuito de alcançar alta capacidade de armazenagem a temperaturas relativamente baixas e com cinética rápida de absorção e dessorção.

O hidreto complexo Mg_2FeH_6 pertence à família Mg_xTH_y ($T = Fe, Co, Ni$), e apresenta maior capacidade gravimétrica de armazenagem do que o Mg_2NiH_4 (3,6% em massa) e do que o Mg_2CoH_5 (4,5%). O Mg_2FeH_6 armazena 5,5% em massa de hidrogênio, com a maior densidade volumétrica de armazenagem conhecida, de 150 kg de H_2/m^3 , e seus elementos constituintes tem baixo custo. Ao contrário do que ocorre para o Mg_2Ni , os compostos intermetálicos Mg_2Fe e Mg_2Co não existem, a não ser combinados com hidrogênio.

Já é bem conhecido que os hidretos dessa família Mg_xTH_y não são facilmente sintetizados como materiais monofásicos.⁽⁶⁾ Huot, Hayakawa e Akiba⁽⁷⁾ prepararam misturas ricas em Mg_2FeH_6 e Mg_2CoH_5 a partir de misturas 2Mg-Fe e 2Mg-Co através de moagem de alta energia sob argônio ou hidrogênio seguida por sinterização (24 h a 250°C, sob uma pressão de H_2 de 50 bar). A maior proporção de Mg_2FeH_6 , cerca de 84% em massa, excluindo o óxido formado, foi alcançada na mistura moída sob hidrogênio. Em outro trabalho,⁽⁸⁾ Huot et al. moeram MgH_2 e Fe sob argônio por 60 h, sem sinterização subsequente, e produziram um pó que continha 54% em massa de Mg_2FeH_6 . Os autores observaram maior reversibilidade do que a encontrada nas amostras sinterizadas produzidas em seu trabalho anterior, e atribuíram este comportamento à microestrutura refinada encontrada nas misturas moídas de MgH_2 e Fe.

Gennari, Castro e Andrade Gamboa⁽⁹⁾ sintetizaram o hidreto Mg_2FeH_6 a partir da mistura 2Mg-Fe por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio, à temperatura ambiente. A maior proporção alcançada foi de 26% em massa de Mg_2FeH_6 , utilizando o tempo mais longo de moagem, de 60 h. Segundo os autores, a formação do Mg_2FeH_6 envolve duas etapas: a formação de MgH_2 em tempos curtos de moagem, e a reação de MgH_2 e Fe para formar Mg_2FeH_6 . Por outro lado, a decomposição do Mg_2FeH_6 ocorre em uma única etapa, resultando em uma mistura de Mg e Fe. Posteriormente, Castro e Gennari⁽¹⁰⁾ sintetizaram uma menor proporção de Mg_2FeH_6 (15,6% em massa), moendo uma mistura 2Mg H_2 -Fe sob hidrogênio por 100 h. Foi necessário quase o dobro do tempo para produzir cerca de metade da proporção alcançada na moagem da mistura 2Mg-Fe sob condições similares. As diferenças observadas foram explicadas com base nas propriedades mecânicas e nas microestruturas das misturas iniciais.

As maiores proporções já obtidas de Mg_2FeH_6 por moagem de alta energia foram reportadas por Sai Raman et al.,⁽¹¹⁾ que obtiveram 63% em massa deste hidreto na mistura 2Mg-Fe moída sob 10 bar de H_2 , e por Herrich et al.,⁽¹²⁾ que otimizaram a síntese de Mg_2FeH_6 a partir da mistura MgH_2 -Fe utilizando diferentes

condições de moagem, chegando a produzir 90% em massa do hidreto complexo. Uma reversibilidade parcial foi alcançada submetendo o material a 550°C e a mais de 60 bar de pressão de H₂ durante 8h.

Em trabalho anterior, Botta et al.⁽¹³⁾ estudaram o efeito de pequenas adições de MgF₂, Fe e FeF₃ nanocristalinos à moagem reativa do magnésio sob atmosfera de hidrogênio. O objetivo era preparar nanocompósitos à base de MgH₂ combinando a ação catalítica do Fe à proteção de superfície proporcionada pelo MgF₂. Adicionando MgF₂ ou Fe nanocristalinos separadamente à moagem reativa do Mg, não se verifica um aumento do teor de hidrogênio absorvido; ocorre apenas uma transformação parcial do magnésio para seus hidretos, de forma similar ao que se observa na moagem reativa do Mg comercialmente puro. Entretanto, adicionando simultaneamente MgF₂ e Fe, ou adicionando FeF₃ como catalisador, observou-se uma transformação total do Mg para seus hidretos durante o processamento. Durante a moagem reativa da mistura de Mg e FeF₃, ocorre uma reação de transferência de flúor, gerando nanopartículas de MgF₂ e Fe na mistura.

No presente trabalho, buscou-se obter maior controle da síntese de Mg₂FeH₆ por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio. Misturas de magnésio e ferro foram moídas sob pressão de H₂ segundo diferentes condições de processamento. Os parâmetros estudados foram: tipo de moinho, tipo de reagente (micro ou nanocristalinos) e tempo de moagem. O efeito de pequenas adições do composto protetor de superfície MgF₂ também foi investigado. A análise estrutural das misturas moídas foi realizada por difração de raios-X e microscopia de eletrônica de varredura. O comportamento de dessorção de hidrogênio foi avaliado por calorimetria diferencial de varredura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Misturas 2Mg-Fe foram moídas sob hidrogênio utilizando dois tipos de moinhos: centrífugo e planetário. A escolha dos parâmetros de processamento foi baseada em estudo anterior sobre a síntese de nanocompósitos à base de MgH₂ (13). Para ambos os moinhos, utilizaram-se pressões de H₂ de 3 MPa, razão de massa de bolas para material de 40:1 e frequência do movimento de translação de 600 rpm. A Tabela 1 apresenta os outros parâmetros selecionados e que são característicos para cada moinho utilizado.

Tabela 1 Parâmetros característicos de processamento selecionados para os moinhos centrífugo e planetário.

Tipo de moinho	Esferas ^a (número/diâmetro)	Volume do recipiente de moagem (cm ³)	Tempo de moagem
Centrífugo	10/10 mm e 15/8mm	160	48 h
Planetário	08/10 mm	80	12 e 24 h

^a As esferas utilizadas são de aço cromo.

No caso do moinho centrífugo, três misturas 2Mg-Fe diferentes foram moídas sob hidrogênio: (i) contendo Fe nanocristalino; (ii) contendo Fe comercial microcristalino; e (iii) contendo Fe comercial microcristalino e 5% em mol do composto nanocristalino MgF₂. A Tabela 2 apresenta informações sobre os reagentes utilizados. Os pós nanocristalinos de Fe e MgF₂ foram preparados

previamente por moagem de alta energia⁵. A mistura (ii) foi escolhida para as moagens no planetário utilizando diferentes tempos de moagem.

Tabela 2. Reagentes utilizados para a preparação dos nanocompósitos.

Reagente	Forma	Pureza	Fornecedor
Mg	Grânulos, 20 mesh	98%	Aldrich Chemical
MgF ₂	Pedaços, 3-6 mm	99,9%	Aldrich Chemical
Fe	Grânulos, 1-2 mm	99,98%	Alfa Aesar

As análises de DRX foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku Geigerflex, equipado com tubo de cobre e monocromador de grafite. A partir de medidas de alargamento de picos nos padrões de DRX foram realizados cálculos de tamanhos médios de cristalito das fases de interesse, segundo a descrição apresentada por Lu e Lai [14]. Imagens de MEV foram obtidas com um microscópio de emissão de campo Phillips XL 30. A decomposição dos hidretos foi estudada submetendo os nanocompósitos ao aquecimento em um calorímetro Netzsch DSC 404 sob taxa constante de 10°C/min sob fluxo de argônio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os padrões de DRX para o MgF₂ (JCPDS 41-1443) e para o Fe (JCPDS 06-0696) nanocristalinos, preparados por moagem de alta energia. O fluoreto de magnésio apresentou tamanho médio de cristalito calculado pela fórmula de Scherrer (método mais adequado para fases frágeis) de 16 nm. No caso do ferro, utilizou-se o método de Hall-Williamson (mais adequado para fases dúcteis) para estimar o tamanho médio de cristalito (13 nm) e a deformação interna (2,6%).

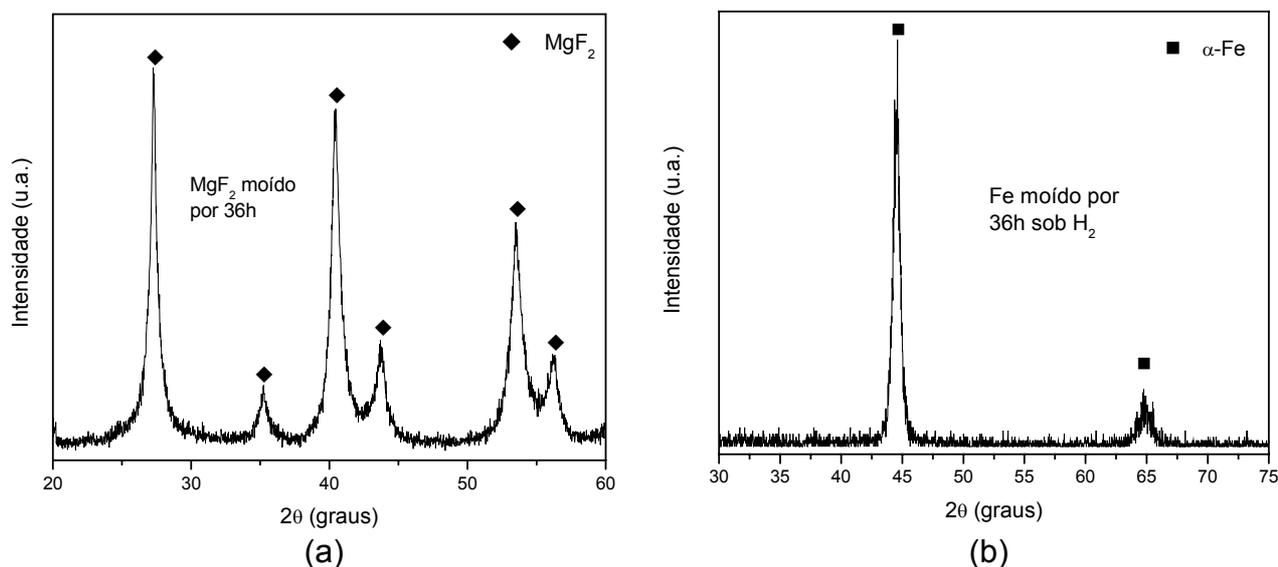


Figura 1 Padrões de DRX do MgF₂ (a) e do Fe (b) preparados por moagem de alta energia.

⁵ Utilizou-se o moinho centrífugo nas mesmas condições de preparação dos nanocompósitos, exceto pelo tempo de moagem (neste caso, de 36 h) e pela atmosfera (de argônio para o MgF₂ e de 0,5 MPa de hidrogênio para o Fe).

A Figura 2 mostra os padrões de DRX obtidos para as misturas preparadas com o moinho centrífugo. As seguintes fases podem ser identificadas nas três composições: β -MgH₂ (JCPDS 74-0934), Fe e Mg₂FeH₆ (JCPDS 30-0843). É interessante observar que, comparativamente, a mistura contendo inicialmente Fe nanocristalino apresenta apenas uma pequena quantidade do hidreto complexo Mg₂FeH₆, conforme mostra a pequena intensidade dos picos dessa fase em relação aos de Fe. Por outro lado, a análise dos padrões de DRX obtidos para as misturas contendo ferro inicialmente microcristalino mostra claramente que este tipo de reagente favorece a síntese do hidreto complexo. Estes resultados podem ser correlacionados aos de Li et al.^[15] que estudaram os efeitos de uma etapa preliminar de moagem na síntese de Mg₂FeH₆ por moagem reativa. Embora os autores tenham concluído que esta etapa pode acelerar a síntese do hidreto de interesse, sua maior proporção foi encontrada para uma mistura moída diretamente (ou seja, sem a etapa prévia de moagem).

Conforme mostra a Figura 2, a adição de um pequeno teor de MgF₂ nanocristalino é benéfica à síntese do Mg₂FeH₆, levando a um maior rendimento. Comparando os padrões das duas misturas contendo inicialmente Fe microcristalino, é possível observar uma maior intensidade dos picos de DRX da fase Mg₂FeH₆ em relação aos picos de Fe no caso da mistura contendo MgF₂. O efeito catalítico deste composto deve estar associado à sua ação mecânica durante a moagem, promovendo o escamamento e a cominuição das partículas metálicas, e assim aumentando sua reatividade.^[13]

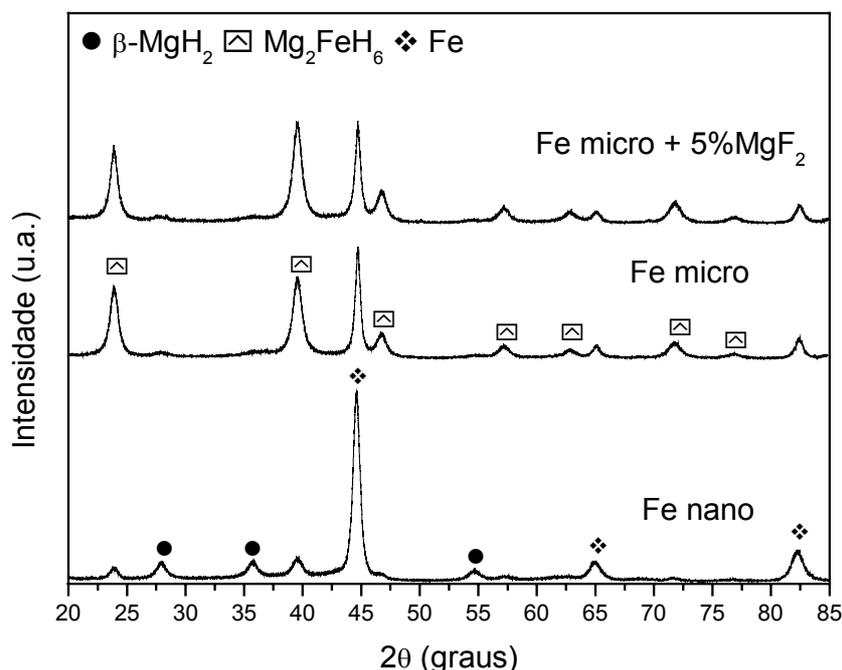


Figura 2 Padrões de DRX de diferentes misturas 2Mg-Fe moídas sob hidrogênio: utilizando inicialmente ferro nanocristalino ou microcristalino ou ainda utilizando Fe microcristalino e 5% em mol do composto MgF₂.

A Tabela 3 apresenta os tamanhos médios de cristalito para os principais hidretos presentes em cada uma das misturas moídas no moinho centrífugo. Utilizou-se a fórmula de Scherrer. O tamanho médio de cristalito da fase β -MgH₂ só foi determinado para a mistura contendo inicialmente Fe nanocristalino, devido à baixa intensidade de seus picos de DRX nas outras composições. É interessante

observar que foram alcançados tamanhos de cristalito bastante reduzidos para as três composições. O hidreto Mg_2FeH_6 apresenta um tamanho de cristalito médio da ordem de 10 nm nos três casos.

Tabela 3 Tamanhos médios de cristalito das principais fases hidreto presentes nas misturas moídas no moinho centrífugo.

Indicação da composição inicial	Hidreto - tamanho de cristalito (nm)
Fe nano	Mg_2FeH_6 - 11 MgH_2 - 12
Fe micro	Mg_2FeH_6 - 10
Fe micro + 5% MgF_2	Mg_2FeH_6 - 10

Na Figura 3 são mostradas as curvas de DSC para as três misturas moídas sob hidrogênio no moinho centrífugo, com indicação das temperaturas de início e de pico de transformação. Nos três casos, é possível observar apenas um estágio de decomposição, apesar das três misturas apresentarem dois hidretos diferentes (β - MgH_2 e Mg_2FeH_6), fato que está de acordo com trabalhos anteriores.^[9,15]

Com o aumento do teor do hidreto complexo na mistura, alcançado com a utilização de Fe microcristalino ou ainda com uma pequena adição de MgF_2 , as temperaturas de início de dessorção de hidrogênio pelos nanocompósitos diminuem, evidenciando o efeito catalítico do Mg_2FeH_6 na decomposição do MgH_2 , como mostrado por Li et al.^[15]

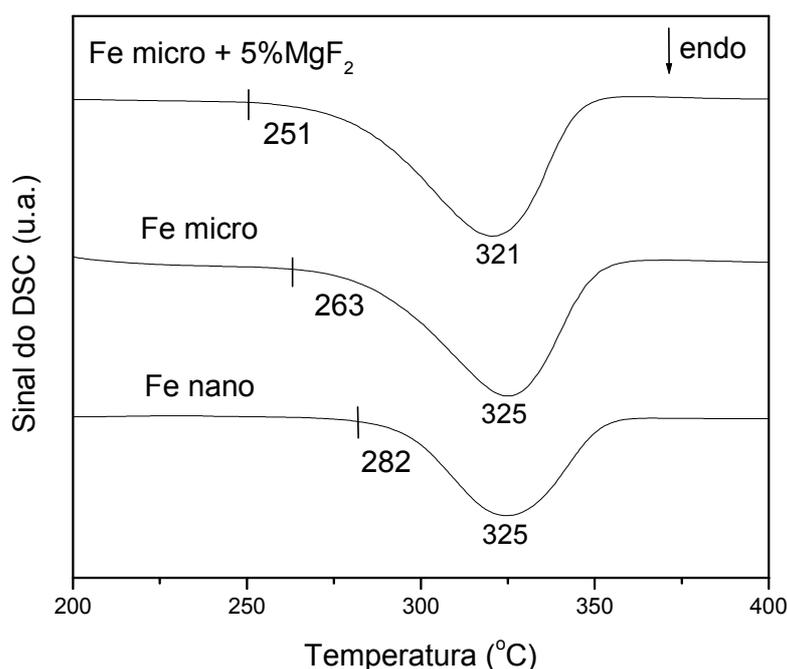


Figura 3 Curvas de DSC para as misturas 2Mg-Fe preparadas no moinho centrífugo. Estão indicadas as temperaturas de início e de pico de transformação.

A mistura 2Mg-Fe contendo inicialmente Fe microcristalino foi selecionada para moagem no moinho planetário utilizando diferentes tempos de processamento. A figura 4 apresenta os padrões de DRX dos pós obtidos depois de 12 e 24 horas de moagem. Como indicado pela intensidade relativa dos picos principais de Mg_2FeH_6 e Fe, as misturas moídas no planetário são muito mais ricas em hidreto complexo do que a correspondente processada no moinho centrífugo num tempo duas ou quatro vezes superior.

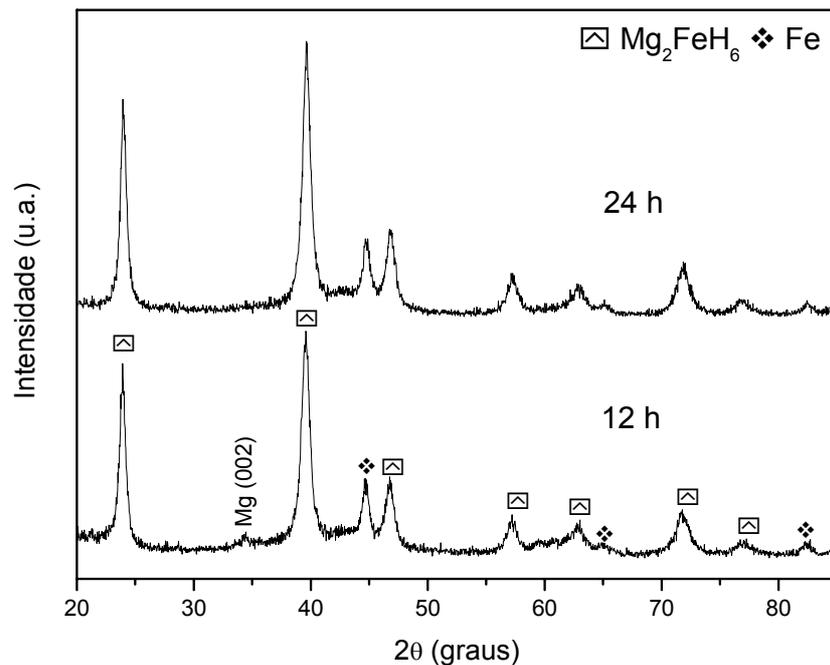


Figura 4 Padrões de DRX de misturas 2Mg-Fe (Fe microcristalino) selecionada para processamento no moinho planetário por diferentes tempos.

A maior energia específica de impacto das bolas obtida com o moinho planetário, devido ao movimento adicional de rotação, comparativamente ao moinho centrífugo, no qual existe apenas um movimento de translação,^[16] deve ser responsável por essa síntese de Mg_2FeH_6 com cinética superior.

Os tamanhos médios de cristalito para a fase Mg_2FeH_6 calculados utilizando a fórmula de Scherrer são de 12 e 13 nm para as misturas moídas por 12 e 24 h, respectivamente. Estes valores são próximos aos obtidos para os pós preparados utilizando o moinho centrífugo por 48 h (da ordem de 10 nm).

Na amostra moída por 12 h, um pequeno sinal de difração devido aos planos basais (002) do Mg pode ser identificado. Com o aumento do tempo de moagem de 12 para 24 h, um pequeno aumento na concentração de Mg_2FeH_6 é verificado, como mostra o aumento da intensidade dos picos do hidreto complexo em relação aos de ferro. O desaparecimento do sinal de difração do Mg na mistura moída por 24 h pode estar associado ao seu consumo para a produção de Mg_2FeH_6 ou ainda à sua amorfização durante a moagem, como afirmado por alguns autores [9]. É importante notar que o Mg ou MgH_2 podem ter dificultada sua detecção por DRX devido à sua baixa densidade eletrônica e pequena fração volumétrica nessas misturas. Segundo Gennari, Castro e Andrade Gamboa,^[9] as seguintes etapas estão envolvidas na síntese do Mg_2FeH_6 por moagem reativa:



Dessa forma, tanto o magnésio como o seu hidreto podem ser encontrados como produtos intermediários na síntese do hidreto complexo, como verificado no presente trabalho.

São mostradas na Figura 5 as curvas de DSC dos nanocompósitos preparados utilizando o moinho planetário. As faixas de temperatura de dessorção são similares às das misturas preparadas no moinho centrífugo, apesar da maior proporção de Mg_2FeH_6 .

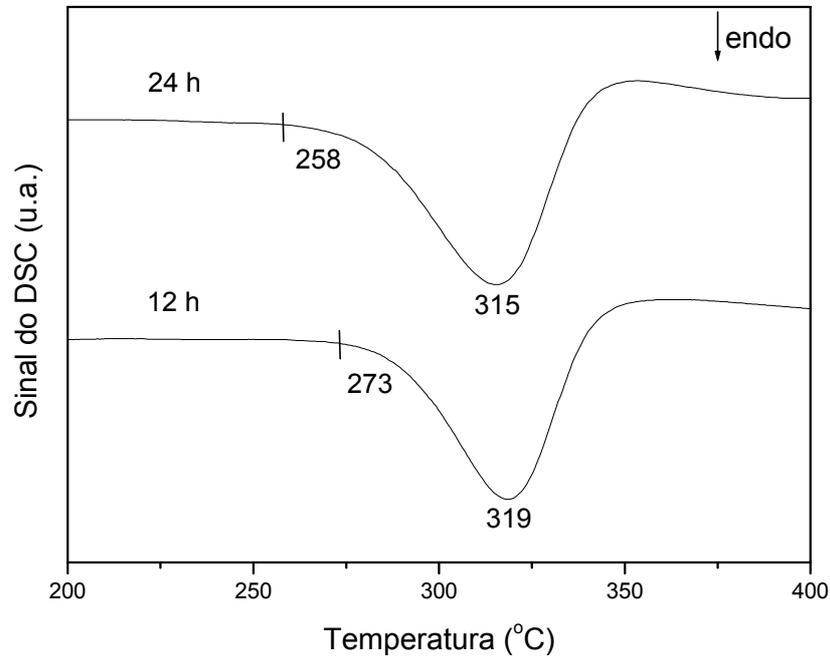


Figura 5 Curvas de DSC das misturas preparadas no moinho planetário. As temperaturas de início e pico de transformação estão indicadas.

Com o aumento do tempo de moagem, ocorre uma diminuição da temperatura de início de decomposição dos hidretos, a qual pode estar associada à maior proporção de hidreto complexo na mistura moída por 24 h ou ainda à uma maior quantidade de defeitos introduzida pelo tempo mais longo de processamento.

A Figura 6 mostra micrografias eletrônicas de varredura da mistura 2Mg-Fe contendo inicialmente Fe microcristalino moída por 24 h no moinho planetário. Uma visão geral da mistura é observada na Figura 6 (a). Já a Figura 6 (b) mostra que esses aglomerados são formados por partículas sub-micrométricas ou até mesmo por nanopartículas (com diâmetro abaixo de 100 nm). Essa elevada área superficial é interessante para aplicações de armazenagem de hidrogênio, pois favorece as reações do material com o H_2 com cinética rápida.

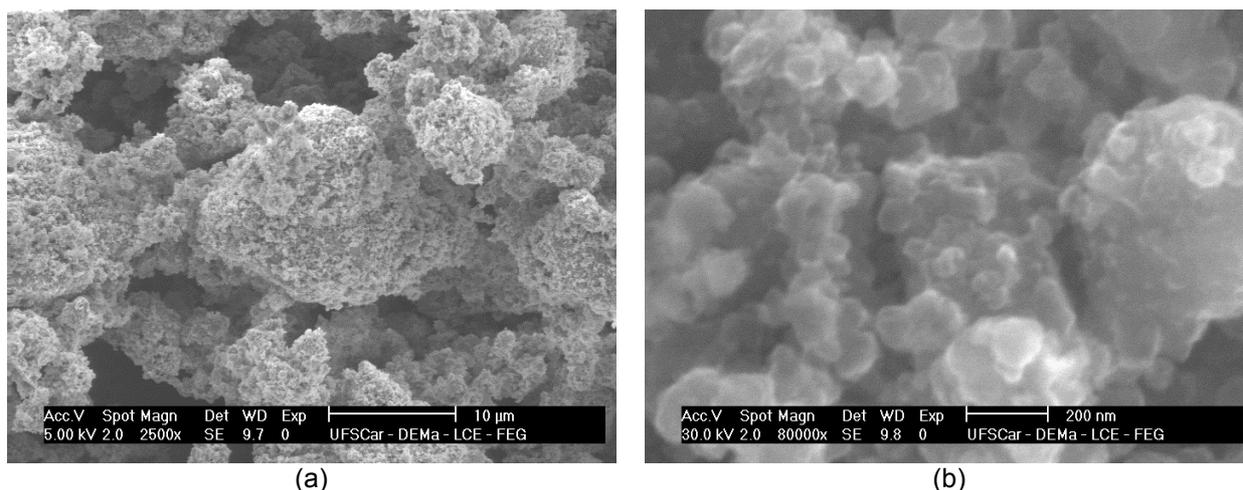


Figura 6 Imagens de MEV da mistura contendo inicialmente Fe microcristalino e moída por 24 h no moinho planetário. (a) Visão geral da mistura e (b) detalhes dos aglomerados.

CONCLUSÕES

A correlação dos resultados apresentados mostra que, a partir de parâmetros de processamento adequados, a moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio de misturas 2Mg-Fe pode produzir nanocompósitos à base de Mg_2FeH_6 com elevada área superficial e tamanho reduzido de cristalito, da ordem de 10 nm.

A utilização do reagente Fe na forma microcristalina favorece a síntese do hidreto complexo, assim como pequenas adições do composto protetor de superfície MgF_2 . A utilização do moinho planetário com parâmetros semelhantes aos utilizados no moinho centrífugo promove a síntese de uma maior proporção de Mg_2FeH_6 com cinética muito mais rápida, sendo que os nanocompósitos preparados apresentam tamanho de cristalito e faixa de temperaturas de dessorção semelhantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 SCHLAPBACH, L.; A. ZÜTTEL. "Hydrogen storage materials for mobile applications". **Nature**, v. 414, p. 353-358, 2001.
- 2 YAVARI, A.R.; LEMOULEC, A.; CASTRO, J.F.R.; DELEDDA, S.; FRIEDRICH, 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 FeF_3 addition". **Scripta Materialia**, v. 52, p. 719-724, 2005.
- 3 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.
- 4 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**, *in press*, 2007.

- 5 DUFOUR, J.; HUOT, J. "Study of Mg₆Pd alloy synthesized by cold rolling". **Journal of Alloys and Compounds**, *in press*, 2007.
- 6 SELVAM, P; YVON, K. "Synthesis of Mg₂FeH₆, Mg₂CoH₅ and Mg₂NiH₄ by high-pressure sintering of the elements". **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, p. 615-617, 1991.
- 7 HUOT, J.; HAYAKAWA, H.; AKIBA, E. "Preparation of the hydrides Mg₂FeH₆ and Mg₂CoH₅ by mechanical alloying followed by sintering". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 248, p. 164-167, 1997.
- 8 HUOT, J.; BOILY, S.; AKIBA, E.; SCHULZ, R. "Direct synthesis of Mg₂FeH₆ by mechanical alloying". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 280, p. 306-309, 1998.
- 9 GENNARI, F.C.; CASTRO, F. J.; ANDRADE GAMBOA, J.J. "Synthesis of Mg₂FeH₆ by reactive mechanical alloying: formation and decomposition properties". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 339, p. 261-267, 2002.
- 10 CASTRO, F. J.; GENNARI, F.C. "Effect of the nature of the starting materials on the formation of Mg₂FeH₆". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 375, p. 292-296, 2004.
- 11 SAI RAMAN, S.S. DAVIDSON, D.J., BOBET, J-L.; SRIVASTAVA, O. N. "Investigations on the synthesis, structural and microstructural characterizations of Mg-based K₂PtCl₆ type (Mg₂FeH₆) hydrogen storage material prepared by mechanical alloying". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 333, p. 282-290, 2002.
- 12 HERRICH, M.; ISMAIL, N.; LYUBINA, J.; HANDSTEIN, A.; PRATT, A.; GUTFLEISCH, O. "Synthesis and decomposition of Mg₂FeH₆ prepared by reactive milling". **Materials Science and Engineering B**, v. 108, p. 28-32, 2004.
- 13 BOTTA, W.J.; LEIVA, D.R.; CASTRO, J.F.R.C.; JORGE, A.M.; ISHIKAWA, T.T. Armazenagem de hidrogênio em nanocompósitos de hidretos de magnésio. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61., Rio de Janeiro. **Anais...** São Paulo: ABM, 2006. 1 CD.
- 14 LU, L.; LAI, M.O. **Mechanical Alloying**. EUA: Kluwer Academic Publishers, 1998, 296 p.
- 15 LI, S.; VARIN, R.A.; MOROZOVA, O. ; KHOMENKO, T. "Controlled Mechanochemical synthesis of nanostructured ternary complex hydride Mg₂FeH₆ under low-energy impact mode with and without pre-milling". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 384, p. 231-248.
- 16 MIO, H; KANO, J.; SAITO, F.; KANEKO, K. "Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling". **Materials Science and Engineering A**, v. 332, p. 75, 2002.