

III032-002

Absorção de hidrogênio a baixas temperaturas em misturas à base de MgH₂ processadas por moagem reativa

Antiqueira, F.J.(1); Leiva, D.R.(1); Botta, W.J.(1); Zepon, G.(1);

(1) UFSCar;

O Mg/MgH₂ ainda são considerados promissores no armazenamento seguro de hidrogênio. Porém, requerem temperaturas elevadas e possuem cinética lenta nas reações com o H₂. Há estudos sobre o comportamento do Mg/MgH₂ em temperaturas mais baixas. Porém poucos mostram a influência de aditivos nestas condições em misturas processadas por moagem reativa sob atmosfera de H₂ (RM). Este estudo é sobre o desempenho de misturas de MgH₂ com 2% at. de aditivos (Nb₂O₅, AlTi, FeTi, Fe) processadas por RM (20 h /10 bar H₂), a temperaturas desde a ambiente (RT) até as mínimas possíveis visando o armazenamento de H₂. Os materiais moídos foram caracterizados por difração de raios (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TG) e espectrometria de massas (MS), além da volumetria pela técnica de Sievert na absorção/dessorção de H₂. A verificação das temperaturas de dessorção por DSC indicou início de decomposição entre 270 °C a 303 °C para todas as misturas. Em outra verificação no aparato volumétrico, inesperadamente o MgH₂-AlTi iniciou sua dessorção a 150 °C e o MgH₂-FeTi a 200 °C, ambos com cinéticas lentas. No estudo de cinética, as misturas moídas foram inicialmente dessorvidas a 330 °C. A absorção iniciou-se pela RT a 20 bar de H₂, ocorrendo sem incubação e por tempo longo, sendo o comportamento similar em um segundo ciclo. Detectou-se o fenômeno “self-heating” em todas as misturas durante as duas absorções a RT, indicando a produção de grande quantidade de calor na reação exotérmica típica. Destacaram-se as cinéticas do MgH₂-FeTi, MgH₂-AlTi e MgH₂-Fe, sendo os dois últimos escolhidos para detalhamento. Comparou-se dessorções a 250 °C e 330 °C. A 250 °C as cinéticas foram mais lentas e a capacidade máxima reversível no armazenamento de H₂ (CMR) ficou restrita devido a pressão de equilíbrio alcançada em circuito fechado pré-evacuado. A 330 °C e após a RM, a cinética foi mais rápida, com CMR superior. No ciclo adicional a 330 °C, a dessorção acelerou, com CMR superior para o MgH₂-FeTi (? 6.4 %p H) e um pouco inferior para o MgH₂-AlTi (? 6.1 %p H), em 32 min para ambos. As absorções foram testadas a 20 bar de H₂ após dessorção prévia, ambas a 150 °C, 250 °C e 330 °C, exceto a dessorção a 150 °C. Tanto o MgH₂-AlTi como o MgH₂-FeTi melhoraram suas cinéticas e são relativamente rápidos a 250 °C e 330 °C. O MgH₂-FeTi parece melhorar sua CMR progressivamente e o MgH₂-AlTi diminui. Isso sugere que o MgH₂-FeTi pode estar ainda em processo de ativação. Já o MgH₂-AlTi pode estar aumentando o tamanho de partículas/grãos em temperaturas mais altas, perdendo áreas/interfaces reativas. Conclui-se que todas as misturas pesquisadas absorvem H₂ desde a RT, evidenciando-se o benefício dos aditivos nesta condição. Ambas as misturas podem estar sofrendo com a transferência de calor inicial nas temperaturas analisadas. Das duas misturas escolhidas, a melhor performance é a do MgH₂-FeTi. Porém, as duas são promissoras, pois apresentam boa cinética e CMR.