

ANÁLISIS CINÉTICO Y TERMODINÁMICO DE LA OXIDACIÓN DE $MmNi_{5-x}Al_x$ EN AIRE

Sergio A. Obregón^{1,2,3}, Julio Andrade Gamboa^{1,3}, Marcelo R. Esquivel^{1,3,4}

¹ Centro Atómico Bariloche, CNEA, Bustillo km. 9.5, Bariloche, Argentina.

² Instituto Balseiro, UNCu, Bustillo km. 9,5, Bariloche, Argentina.

³ CRUB, UNCo, Quintral 1250, Bariloche, Argentina.

⁴ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

Email: obregon@cab.cnea.gov.ar

INTRODUCCIÓN: Los intermetálicos de la familia $MmNi_{5-x}Al_x$ (con Mm = Mischmetal = $La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}$) son materiales que presentan interesantes propiedades aplicables a la tecnología del hidrógeno [1]. Entre ellas, se pueden mencionar su capacidad para absorber y desorber el hidrógeno de forma semi reversible, lo cual hace a este material muy apropiado para su aplicación en compresión térmica de hidrógeno (CTH). Los tratamientos térmicos de adecuación del material deben realizarse en atmósfera inerte, ya que la presencia de oxígeno produciría la descomposición irreversible en una mezcla de óxidos [2]. Con el propósito de usar estos materiales degradados, se ha empezado a investigar la utilización de los mismos en pre purificación de hidrógeno. Dada la importancia que presenta desarrollar materiales aplicables a las nuevas energías limpias, es necesario también realizar un desarrollo sustentable y ecológico. Por lo tanto, al utilizar estos materiales y/o sus productos de degradación en varias aplicaciones, se reduce la generación de residuos. De esta manera, es importante estudiar las propiedades termodinámicas y cinéticas de los procesos de descomposición de estos intermetálicos en atmósfera de aire a diferentes temperaturas.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL: En el presente trabajo se analizaron mediante técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestras de $MmNi_{5-x}Al_x$ con $x = 0.22, 0.27, 0.65, 0.73$, utilizando una rampa de calentamiento a $25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ en Ar y manteniendo luego a temperatura constante de $570\text{ }^\circ\text{C}$ en aire durante un lapso de 2 h. Además, fueron analizados los componentes individuales y una mezcla de los mismos (Mm, Ni y Mm/5Ni) para estudiar el comportamiento de cada uno y comparar de esta manera con los intermetálicos. También se analizaron los productos de oxidación de las muestras examinadas por DSC mediante técnicas de difracción de rayos X (XRD).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Como resultado del análisis por DSC se determinó que el Mm reacciona rápidamente produciendo una gran cantidad de calor [1025 kJ/mol] en un corto periodo de tiempo [$\sim 500\text{ s}$]. El grado de reacción α en función del tiempo, presenta un comportamiento lineal que puede ser correlacionado con un proceso controlado por difusión en el gas.

El grado de reacción de la oxidación del Ni indica que a medida que el material se consume la velocidad de la reacción disminuye y alcanza un α de aproximadamente 50% en el tiempo de medida.

Se analizó el producto de reacción de Ni mediante XRD y se corroboró que corresponde a Ni y NiO en un 50% mediante un refinamiento del difractograma de rayos X por el método de Rietveld.

El comportamiento de la mezcla (Mm/5Ni) se puede interpretar a base de los comportamientos individuales de los componentes. Una etapa lineal en principio muy

marcada que se atribuye principalmente a la oxidación Mm y luego un proceso asintótico correspondiente a la oxidación de Ni.

Se observó que el proceso de oxidación de los intermetálicos se asemeja al de los elementos puros y en particular a la mezcla de ellos. Pero no se observa una separación tan marcada de las cinéticas individuales como en la mezcla. De esta manera se establece un posible mecanismo de oxidación del $MmNi_{5-x}Al_x$. En primer lugar se produce una rápida oxidación del Mm que al agotarse da lugar al decaimiento asintótico correspondiente a la reacción del Ni.

A partir de estos resultados se determinaron, mediante un ciclo de Born–Haber, los calores de formación de los intermetálicos a una dada temperatura. Los resultados obtenidos para cada composición de $MmNi_{5-x}Al_x$, con $x = 0.22, 0.27, 0.65, 0.73$, son presentados en la figura 1. Se puede observar que a mayor contenido de aluminio el calor de formación es más exotérmico. De esta manera si se supone que el término entrópico no presenta una dependencia con el contenido de x , estos materiales serían más estables termodinámicamente a mayor contenido de Al en la estructura.

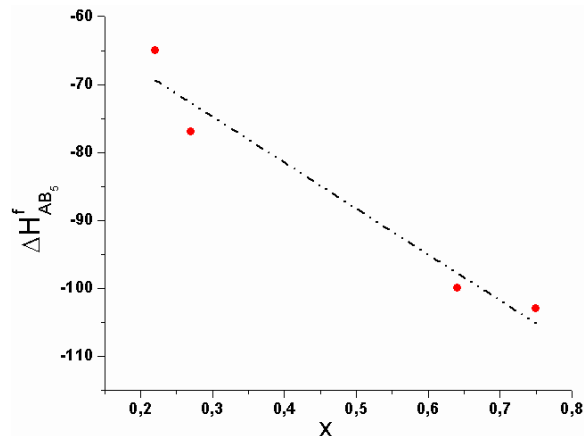


Figura 1: ΔH de formación para diferentes contenidos de Al

SUMARIO Y CONCLUSIONES: Se observó que existe una similitud en el comportamiento de los grados de reacción de la oxidación de los intermetálicos AB_5 y el de los elementos individuales. Se estableció que la reacción del intermetálico con oxígeno se traduce en la oxidación separada de cada uno de sus componentes.

A partir de los calores de formación se estableció que la estabilidad de $MmNi_{5-x}Al_x$ es mayor a mayor contenido de Al.

Los resultados obtenidos representan un avance importante en el entendimiento de las propiedades termodinámicas de estos intermetálicos. Esto posibilita el desarrollo de métodos de síntesis de óxidos a partir de un intermetálico formado para ambas aplicaciones o utilizando los desechos producidos durante la síntesis del material para CTH.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen a ANPCyT PICT 0092, CONICET PIP 0109 por la financiación parcial de este trabajo. Sergio A. Obregón agradece a ANPCyT y CNEA por la beca doctoral del programa PDFT PRH 200-4.

REFERENCIAS:

- [1] Dehouche Z, Grimard N, Laurencelle F, Goyette J, Bose TK., "Hydride alloys properties investigations for hydrogen sorption compressor"; J Alloys Compd; 2005; 399: 224-36.
- [2] Ceron Hurtado N M, Esquivel M R, "Characterization of $LaNi_{4.70}Al_{0.30}$ handled in air and application to a scheme of thermal compression of hydrogen"; Int J Hydrogen Energy; 2012; 37; 10376-79.