

# ANÁLISIS ISOTÉRMICO DE LOS PROCESOS DE DESCOMPOSICIÓN DE LOS INTERMETÁLICOS $MmNi_{5-x}Al_x$ EN AIRE

Obregón S. A.<sup>1,2,3</sup>, Andrade Gamboa J.J.<sup>1,3</sup>, Esquivel M.R.<sup>1,3,4</sup>.

<sup>1</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche, Avda. Bustillo km 9,5 (R8402AGP) S.C. de Bariloche, Argentina

<sup>2</sup>Instituto Balseiro (UNCu y CNEA)

<sup>3</sup>Centro Regional Universitario Bariloche, (UNCo), Quintral 1250, (R8400FRF), S.C. de Bariloche, Argentina

<sup>4</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas  
[obregon@cab.cnea.gov.ar](mailto:obregon@cab.cnea.gov.ar)

## RESUMEN

En este trabajo, se analiza el comportamiento del grado de reacción en función del tiempo  $\alpha(t)$ , de una muestra de  $MmNi_{4.3}Al_{0.7}$  ( $Mm = \text{mischmetal} = La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}$ ) tratada a diferentes temperaturas. Las curvas se obtuvieron mediante técnicas calorimétricas isotérmicas. Como resultado de dicho estudio, se observó que la cinética de descomposición térmica del intermetálico puede ser separada en dos etapas importantes, En la primera etapa, para temperaturas por debajo de 350 °C, se produce la oxidación del Mm y de Al. Para temperaturas superiores a 400 °C, en paralelo con las reacciones anteriores, se produce la oxidación del Ni, pero a velocidades tres órdenes de magnitud menor. Se observó también que por debajo de 180 °C no se detecta ningún evento térmico lo cual indica que el intermetálico no reacciona a temperaturas menores a este valor.

**Palabras clave:** Hidrógeno, Compresión de Hidrógeno,  $AB_5$ , Prepurificación de Hidrógeno.

## ABSTRACT

In this paper, it is analyzed the behavior of the degree of reaction as function of time  $\alpha(t)$  of a sample of  $MmNi_{4.3}Al_{0.7}$  ( $Mm = \text{mischmetal} = La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}$ ) at different temperatures. The curves were obtained by isothermal calorimetric techniques. As a result of this study, it was observed that the kinetics of intermetallic can be separated into two main stages. At temperatures below 350 °C, the first stage is the oxidation of Mm and Al. At temperatures over 400 °C, the oxidation of Ni is also produced parallel to the above mentioned reactions. But the kinetics of the last one is at least three orders of magnitude slower. It was also observed that no thermal event occurs below 180 °C. It indicates that the intermetallic do not react at temperatures below this temperature value.

**Keywords:** Hydrogen Compression,  $AB_5$ , Hydrogen gross purification.

## **INTRODUCCIÓN**

Los materiales tipo AB<sub>5</sub>, donde A representa un elemento lantánido o una aleación de ellos y B se corresponde con un elemento de los grupos 3 al 15 o una aleación de los mismos, se han convertido en una importante motivo de investigación y desarrollo en aplicaciones a la tecnología del hidrógeno [1]. Entre ellas, podemos mencionar dos aspectos de interés para esta investigación, uno es la posibilidad de aplicar este material a sistemas de compresión térmica de hidrógeno (CTH) [2,3]. Por otro lado, los productos derivados de la oxidación de este intermetálico podrían ser utilizados como pre-purificadores de hidrogeno, ya que la descomposición térmica de los intermetálicos tipo AB<sub>5</sub> en atmósferas con contenido de oxígeno conduce a la formación de composites óxido/metal los primeros con características porosas y reductoras y los segundos con propiedades catalíticas [4,5].

En este sentido, es posible aplicar el intermetálico obtenido por molienda reactiva de baja energía [6,7,8] para dos importantes aplicaciones en el ciclo de producción y utilización del hidrógeno: uno de ellos es la pre-purificación y el otro la posterior compresión térmica.

El conocimiento de los parámetros termodinámicos y cinéticos de los procesos de descomposición de estos intermetálicos, es importante para determinar posibles condiciones de síntesis de composites aplicables a pre-purificación a partir del IMI obtenido por molienda,.

Con el fin de medir las propiedades cinéticas de los procesos de oxidación de estos intermetálicos, en este trabajo se realizaron análisis por calorimetría diferencial de barrido (CBD) de una muestra de composición MmNi<sub>4.3</sub>Al<sub>0.7</sub>, donde Mm = mischmetal = La<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.52</sub>Nd<sub>0.17</sub>Pr<sub>0.06</sub>, con el propósito de comprender los comportamientos cinéticos a diferentes temperaturas. Se presentan resultados de los procesos de reacción y productos obtenidos en función de la temperatura.

Los resultados obtenidos y la información recabada serán utilizados en el diseño y posterior puesta en marcha de un pre-purificador de hidrógeno a escala de laboratorio.

## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

La muestra de MmNi<sub>4.3</sub>Al<sub>0.7</sub>, obtenida por molienda reactiva de baja energía[8], fue analizada isotérmicamente en aire por calorimetría diferencial de barrido (CDB/DSC) en el rango 180-570 °C, durante 2 h. El procedimiento experimental utilizado involucra un calentamiento a velocidad constante en atmosfera de Ar, seguido de medición a temperatura constante en aire. El proceso se esquematiza en la figura 1 en la que se incluye el resultado correspondiente al estudio isotérmico a T = 350 °C.

También se realizaron calentamientos en aire a temperaturas de 350 y 600 °C en horno eléctrico y fueron posteriormente analizadas mediante difracción de rayos X (DRX/XRD) para determinar las fases presentes.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Las muestras se analizaron mediante CDB a diferentes temperaturas utilizando el procedimiento ejemplificado en la figura 1. En la figura 1a se observa el proceso de calentamiento en función del tiempo de medida. El mismo se compone de un calentamiento a velocidad constante seguido de adquisición de datos a T constante. En la figura 1b se presenta el comportamiento del flujo de calor producido por la muestra,

el análisis se realiza manteniendo la muestra en atmósfera de Ar durante el calentamiento y luego se deja ingresar aire para el proceso de reacción a T constante.

En la figura 2 se observa el comportamiento del flujo de calor de una muestra de  $MmNi_{4.3}Al_{0.7}$  medida isotérmicamente a 180 °C. La línea punteada representa la medición de línea de base. No se observa en este análisis algún cambio en el flujo de calor que pudiera indicar la presencia de eventos térmicos destacables a esta temperatura. Mediciones calorimétricas a temperaturas superiores muestran que existe un proceso de reacción. Por lo tanto la temperatura de 180 °C marca el límite de estabilidad del intermetálico en aire.

A partir de las curvas calorimétricas obtenidas a temperaturas en el rango 200 – 570 °C, se calculó, en cada ensayo, el calor producido para un dado tiempo t mediante integración gráfica respecto a la línea base. Como resultado, se obtuvo el calor generado en función del tiempo, q(t). Para un evento individual, cuya completitud involucre un calor máximo de oxidación  $q_{max}$ , podemos definir un grado de reacción  $\alpha_i(t)$  según:

$$\alpha_i(t) = \frac{q(t)}{q_{max}}$$

Cuando el proceso involucra más de un evento individual, la definición de un  $\alpha(t)$  no es obvia, ya que no necesariamente se puede discriminar la contribución del calor q(t) asociado de cada una, al calor total Q(t). Conociendo los eventos individuales, solo se puede calcular el calor máximo total de acuerdo a la siguiente expresión:  $Q_{Max} = \sum q_{max}$

No obstante, es posible definir un grado de reacción global aparente como:

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{max}}$$

Si los eventos individuales tienen una marcada diferencia en su velocidad y/o si alguno llegara a ser despreciable en algún rango de temperatura, ese hecho facilita la interpretación de  $\alpha(t)$ .

La figura 3 presenta un difractograma de una muestra calcinada en horno eléctrico a 350 °C en atmósfera de aire y posteriormente tratada en atmosfera de Ar a 600 °C durante 24h para mejorar su cristalinidad. En esta Figura, es posible identificar que los productos de reacción principales son  $MmO_2$  [9] y Ni [PDF 00-004-0850]. A temperaturas superiores a 350 °C, los productos de reacción incluyen al NiO y para tiempos largos de reacción y/o altas temperaturas la oxidación del Ni es total. Como ejemplo de ello, se muestra la Figura 4, donde se observa un difractograma del intermetálico tratado a 600 °C durante 24 h en aire, donde no se detecta la presencia de Ni hasta los límites de detección de la técnica. No se ha observado la formación de NiO a temperaturas menores a 350 °C, estableciéndose esta temperatura como la máxima de estabilidad de Ni a la oxidación.

Es de esperar que, como producto de reacción también se obtenga  $Al_2O_3$ , por su alta reactividad con aire a bajas temperaturas. No obstante, en los difractogramas de las figuras 3 y 4 no se detectan picos de esta fase. Esto puede ser debido a un límite en la detección de la técnica sumado al bajo contenido de Al en el intermetálico. No obstante, dado que el calor de oxidación del Al tiene un valor elevado en relación a los de oxidación de Mm y Ni, incluso su masa relativa menor hace una contribución importante al  $Q_{max}$ . Por lo tanto, para los análisis calorimétricos realizados en el rango

200 – 350 °C, se realiza el siguiente cálculo:  $Q_{\max} = q_{\text{Mm}} + q_{\text{Al}}$  y para el rango 400 – 570 °C, el siguiente cálculo:  $Q_{\max} = q_{\text{Mm}} + q_{\text{Al}} + q_{\text{Ni}}$ .

Cabe destacar que, para los cálculos anteriores, no se incluyen los valores del calor de formación del intermetálico, dado que en comparación con los calores involucrados para la oxidación este representa un valor inferior al 5 %. Este valor se encuentra dentro del error experimental de medición.

Sin embargo, éste no puede ser descartado tan simplemente en casos a bajas temperaturas, principalmente porque la baja reactividad del material a  $T < 250$  °C puede deberse a este efecto.

En la figura 5, se presentan los grados de reacción  $\alpha(t)$  de muestras analizadas a temperaturas entre 200 y 350 °C. En éstas, es posible observar dos comportamientos diferentes. Las oxidaciones para temperaturas de 200 y 250 °C alcanzan valores de  $\alpha(t)$  aparente muy bajos durante el tiempo de medida, lo que habla de una baja reactividad de Mm y Al con la temperatura ó un acople de los procesos de oxidación de éstos con la descomposición térmica del IM. Este comportamiento cambia conforme aumenta la temperatura, la velocidad se incrementa y las curvas a temperaturas de 300, 325 y 350 °C muestran una reacción completa de la oxidación del Mm y del Al durante el tiempo de medida.

En ambos rangos de temperatura, la representación de  $\alpha(t)$  alcanza una forma del tipo sigmoideo, compatible con procesos de nucleación y crecimiento [10].

La figura 6 muestra la evolución de  $\alpha(t)$  de las muestras analizadas a temperaturas de 400, 450, 500 y 570 °C. En ninguno de los casos, para los tiempos de medición considerados, se alcanza el máximo grado de reacción. Dado que la velocidad de oxidación del Ni es 3 órdenes de magnitud menor que la del Mm, el  $\alpha(t)$  para este rango de temperaturas se puede descomponer en dos etapas sucesivas. La primera asociada a la oxidación del Mm y el Al y la segunda asociada a la oxidación del Ni. Debido a que el valor calculado para  $(q_{\text{Mm}}+q_{\text{Al}})/Q_{\max} = 0.65$  la oxidación de Mm y Al representa el 65 % inicial del  $\alpha$  aparente máximo. De la figura 6, se observa que la oxidación del Ni a 400 °C aún es despreciable, mientras que por encima de 450 °C es importante. Por encima de  $\alpha = 0.65$  el avance de la reacción corresponde fundamentalmente a la oxidación del Ni cuya velocidad aumenta conforme aumenta la temperatura.

A 570 °C, el valor de  $\alpha$  aparente alcanza un valor de 0.825 el cual corresponde a la oxidación del 50% del Ni. Esto está de acuerdo con un análisis cuantitativo de DRX empleando el método de Rietveld sobre una muestra equivalente [11].

El proceso de oxidación produce como resultado un composite oxido/metal íntimamente ligado. Por efecto de la oxidación rápida del Mm, el oxido obtenido se presenta en estructuras submicrométricas, el cual representa la matriz del material obtenido. Íntimamente ligado a este se encuentra el Ni/NiO, el cual puede ser utilizado como catalizador en proceso de producción de hidrogeno. El composite obtenido puede ser utilizado en diferentes aplicaciones, entre ellas si se hace uso de las propiedades microporosas del oxido de Mm, puede utilizarse como prepurificador de hidrogeno. Por otro lado, si se hace uso de las cualidades catalíticas del metal distribuido, sería posible aplicar este material en procesos de obtención de hidrógeno.

Es importante destacar que es difícil realizar un análisis cinético preliminar del primer periodo de reacción debido a que por el momento no es posible desacoplar las oxidaciones de Mm y Al.

## CONCLUSIONES

El límite de estabilidad del intermetálico  $MmNi_{4.3}Al_{0.7}$  (180 °C) está muy por encima del rango de operación para su operación en compresión térmica de hidrógeno (20 – 90 °C) con procesos de enfriamiento/calentamiento regulados con agua. Este es un factor de seguridad importante en caso de contactos accidentales con aire durante la operación del compresor térmico de hidrógeno.

La velocidad de oxidación a temperaturas del orden de 250 °C es suficientemente baja como para asegurar la conservación del intermetálico ante contactos accidentales con aire durante periodos cortos de tiempo.

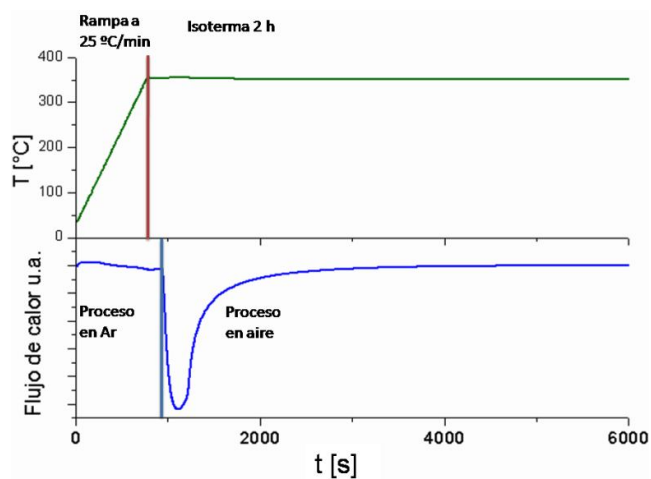
La formación de los composites óxido/metal es promisoría para el diseño del método de síntesis para estos materiales. Los primeros resultados indican que la formación del óxido de  $MmO_2$  se realiza con la conformación de una estructura de tamaño de cristalita bajo (no se muestran los difractogramas aquí) mientras que el par Ni/NiO se forma con valores de tamaño de cristalita mayores. Este conjunto matriz submicrométrica/elemento catalizador cristalino es promisorio para el uso de estos materiales en dispositivos de pre-purificación de hidrógeno.

## REFERENCIAS

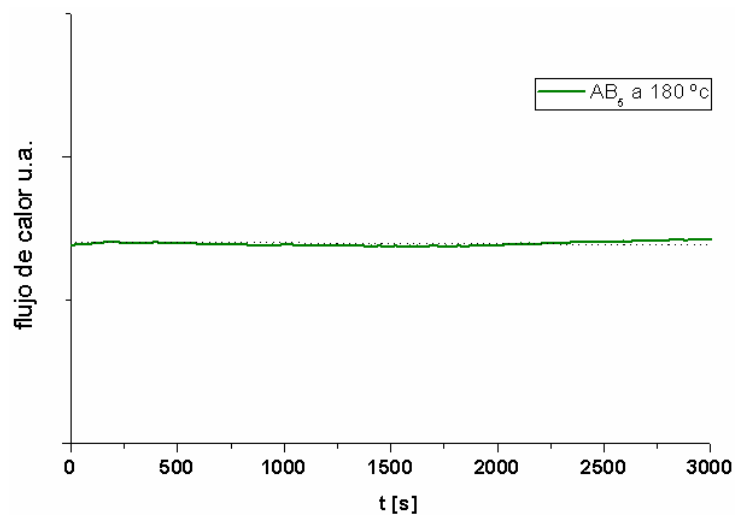
1. Sandrock G., A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295, 877-888,1999.
2. Deouche Z., Grimard N., Laurencelle F., Goyette J., Bose T.K., Hydride alloys properties investigations for hydrogen sorption compressor , *Journal of Alloys and Compounds*, 399, 224-236, 2005.
3. Esquivel, M.R., Rodriguez, M.G., Integral treatment for materials applied to a linking stage between low (1 to 1600 kPa) and high (2100 to 3000 kPa) pressures in hydrogen thermal compression schemes, *Energy Materials: Materials Science & Engineering for Energy Systems*, 4, 145-149, 2009.
4. Zelaya E., Esquivel M.R., Schryvers D., Characterization of the products of the thermal decomposition of  $Mm(OH)_3$  (mischmetal hydroxide) by various TEM techniques, *Acta Microscopica*, Vol. 18, Supp. C, 2009.
5. Esquivel, M.R., Zelaya, E., Andrade Gamboa, J.J., Obregón, S.A., Two-fold materials for Hydrogen Energy Applications: Synthesis and characterization, *Procedia Materials Science*, 1, 172-179, 2012.
6. Lenain, C., Aymard, L., Salver-Disma, F., Leriche, J.B., Chabre, Y., Tarascon, J.M., Electrochemical properties of  $AB_5$ -type hydride forming compounds prepared by mechanical alloying, *Solid State Ionics*, 104, 237-48, 1997.
7. Ceron Hurtado M. N, Esquivel M.R. Stages of mechanical alloying during the synthesis of Sn-containing  $AB_5$ -based intermetallics, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 6057-6062, 2010.
8. Obregón S. A., Andrade Gamboa J. J., Esquivel M. R., Synthesis of Al-containing  $MmNi_5$  by mechanical alloying: milling stages, structure parameters and thermal annealing. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 37, Issue 13, July 2012, Pages 10376-10379.
9. Esquivel, M.R., Zelaya, E., Synthesis and characterization of a Lanthanide-based dioxide, *Advanced Applied Ceramics*, 110, 219-224, 2011.
10. Esquivel M.R, Bohé A.E, Pasquevich D.M, A quantitative analysis of the chlorination of samarium sesquioxide, *Material Science and Engineering*, volume 397, 2005, p 310-313.

11. Obregón S. A., Andrade Gamboa J. J., Esquivel M. R., Estudio de los procesos de formación de óxidos en el sistema  $MmNi_{5-x}Al_x-O_2$  ; XI JATRAMI, Neuquen, Neuquen, 2012.

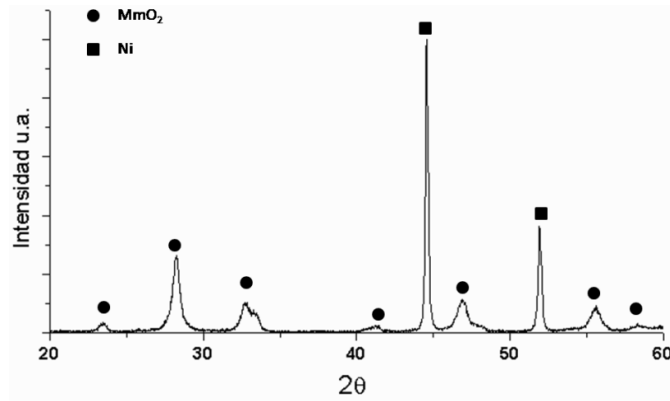
## FIGURAS



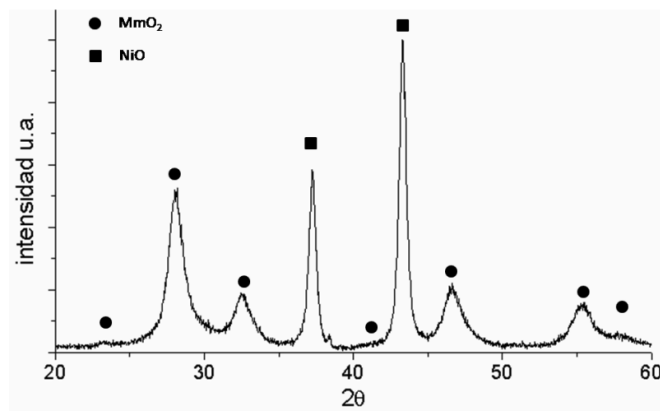
**Figura 1:** Ejemplo del proceso de medida ( $MmNi_{4.3}Al_{0.7}$  a  $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



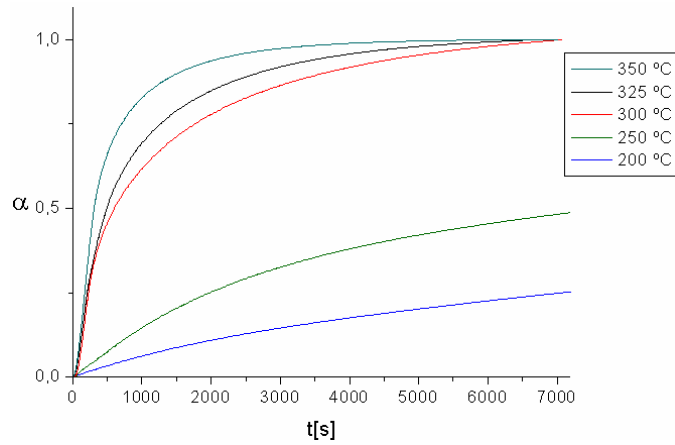
**Figura 2:** Flujo de calor de  $MmNi_{5-x}Al_x$  a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



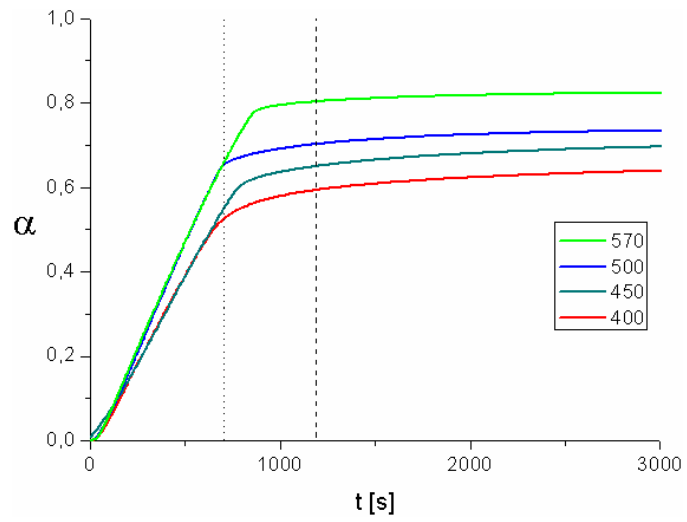
**Figura 3:** Difractograma de muestra calentada en aire a 350 °C durante 24 h.



**Figura 4:** Difractograma de muestra calentada a 600 °C durante 24 h.



**Figura 5:** Comportamiento de  $\alpha$  a  $T \leq 350$  °C.



**Figura 6:** Comportamiento de  $\alpha$  a  $T \geq 400$  °C.