

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPOSITOS ÓXIDO/METAL PARA APLICACIONES DE LA TECNOLOGÍA DEL HIDRÓGENO

M.R. Esquivel^{a,b,c}, E. Zelaya^b y C. Cotaro^a

^a Centro Atómico Bariloche, CNEA, Bustillo km. 9.5, Bariloche, Argentina.

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

^c CRUB, Universidad Nacional del Comahue, Quintral 1250, Bariloche, Argentina.

esquivel@cab.cnea.gov.ar

Introducción:

El diseño de materiales duales, utilizables en más de una aplicación, es un novedoso método de fabricación orientado a obtener productos destinados a dos o más etapas de la tecnología del hidrógeno. Este diseño está basado en la síntesis de intermetálicos tipo AB₅ por molienda reactiva, que mediante modificaciones ulteriores, por tratamientos térmicos, puedan ser utilizados en compresión térmica de hidrógeno (CTH) [1] y pre-purificación de hidrógeno (PPH) [2]. Este método apunta a la disminución de la generación de residuos y de los costos de fabricación de los productos requeridos para ambas aplicaciones.

Experimental:

Se sintetizaron intermetálicos del tipo AB₅ de composición nominal La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}Ni₅ y LaNi₅ por molienda reactiva de baja energía en atmósfera de Ar durante 100 h. Luego, los intermetálicos fueron tratados térmicamente en atmósfera de Ar a 600 °C durante 48 h y en aire a 200, 400 y 600 °C durante 48 h y analizados por diversas técnicas elementales y de determinación de nano, micro y estructura. Se determinó el tipo de fase presente, tamaños de cristalita y deformación del parámetro de celda por difracción de rayos X (DRX) (Philips, PW 1107 difractometer). La cantidad de cada fase fue estimada mediante el método Rietveld. La composición química fue estudiada por espectroscopía dispersiva en energías (EDS). La nanoestructura fue analizada por microscopía electrónica de transmisión (TEM) CM 20 con EDS Oxford Instrument. La morfología y distribución de tamaños de partículas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) (FEI SEM 515/FEI FEG-SEM Nova NanoSEM 230). La estabilidad térmica de los intermetálicos y los calores de formación de los óxidos fueron analizados por calorimetría diferencial de barrido (DSC) (TA Instruments 2970/Calorimeter).

Resultados y Discusión:

Se determinó por DRX, TEM y EDS que los intermetálicos consisten en dos fases principales AB₅-Ni. Se analizó por DSC que los intermetálicos son estables hasta 170 ± 1 °C (La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}Ni₅) y 120 ± 1 °C (LaNi₅). A temperaturas superiores a éstas, se produce la descomposición del AB₅ y la oxidación sucesiva de sus productos de reacción [2].

La descomposición térmica de (La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06})Ni₅ conduce a la formación global de La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}O₂ [2] y NiO a 600 °C. A 570°C, la formación de los óxidos es un proceso fuertemente exotérmico dominado por dos etapas. La primera es la reacción de la formación completa de La_{0.25}Ce_{0.52}Nd_{0.17}Pr_{0.06}O₂ en paralelo con la formación parcial de NiO. La formación del primero es un proceso rápido (~10 min) mientras que el segundo es un proceso más lento, dominado por transferencia de masa en el sólido/reacción química, en una reacción gobernada por control mixto que no se logra completar aún luego de 3 h.

A estas temperaturas, la reacción global conduce a la constitución de composites de óxidos de características disímiles, ya que el homólogo del CeO_2 es un producto final con un grado bajo de cristalinidad atribuible a la cinética de formación de gran cantidad de núcleos seguida de un rápido crecimiento de grano. Como resultado, el tamaño de grano es pequeño, deducción que es obtenida a partir del tamaño de cristalita. A diferencia del $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$, la formación de NiO es atribuible a un proceso lento tanto de nucleación como de crecimiento de grano. A consecuencia de ello, este último óxido presenta un mayor grado de desarrollo cristalino.

A 400 °C, el esquema descrito previamente se repite en líneas generales, con la presencia de dos etapas de reacción marcados por la lenta formación de NiO, a velocidades menores que la reacción que ocurre a 570 °C. Como resultado, el composite final se constituye en una mezcla de $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2/\text{Ni}/\text{NiO}$. La presencia del par $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2/\text{Ni}$ domina la composición del composite.

A 200 °C, la cinética global es lenta. El proceso está dominado por la formación del óxido de lantánidos. La formación de NiO está prácticamente inhibida por la baja reactividad de Ni a estas temperaturas. Como resultado, el composite final está constituido por $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2/\text{Ni}$.

A diferencia de ésta, la descomposición térmica de LaNi_5 conduce a la formación de composites de La_2O_3 , LaNiO_3 y NiO. Estos últimos productos presentan una cinética de interacción sólido-sólido inducida por temperatura conducente a la formación de LaNiO_3 .

La morfología de los productos de reacción indica que la nanoestructura de los óxidos de lantánidos está influida por nucleación y crecimiento de las fases oxidadas de menor temperatura, proceso que afecta la cinética de formación de NiO a partir de Ni obteniéndose como resultado un óxido con un mayor desarrollo cristalino.

Conclusiones:

Se determinaron las temperaturas máximas de estabilidad de los intermetálicos tipo AB_5 . Dependiendo de la composición y temperatura analizadas, se obtienen composites consistentes en óxidos mixtos o composites óxido/metal. Las fases obtenidas a menor temperatura son nanoestructuradas con procesos de formación dominados por la nucleación atribuida a la formación de los óxidos de lantánidos del tipo A_2O_3 ó AO_2 . Los óxidos de lantánidos son los que se forman en una primera etapa dominada por la nucleación del óxido, mientras que la baja reactividad de Ni produce la más lenta formación de NiO en un proceso dominado por control mixto/reacción química que conducen a la formación de un óxido con un mayor desarrollo cristalino. Los resultados obtenidos serán utilizados en el diseño de dispositivos utilizados en CTH y PPH. Este último proceso puede ser utilizado para purificar la alimentación de dispositivos conversores de energía (celdas de combustible) o de almacenamiento estático de hidrógeno (plantas de suministro). Estas posibles aplicaciones han motivado la elaboración de este trabajo.

Referencias:

- [1] M.R. Esquivel, M.G. Rodriguez, Energy Materials: Materials Science & Engineering for Energy Systems, 4, 2009, p. 145-149.
- [2] M.R. Esquivel, E. Zelaya, J.J. Andrade Gamboa, S. Obregón, Procedia Materials, En prensa.
- [3] M.R. Esquivel, E. Zelaya, Advances Applied Ceramics, 110, 2011, p. 219-224.

Agradecimientos:

Los autores agradecen a CONICET (PIP 0109) y a ANPCYT por el financiamiento parcial del trabajo de investigación.