

# ANALISIS TERMODINAMICO DEL SISTEMA Mg-Ni-H

M. Ruda<sup>\*\*</sup> and J. Abriata<sup>##</sup>

Centro Atómico Bariloche (CNEA) - 8400 Bariloche - (R.N.) - Argentina

<sup>\*</sup>Universidad Nacional Del Comahue - <sup>##</sup>Instituto Balseiro

e-mail: ruda@cab.cnea.edu.ar

El estudio del sistema Mg-Ni-H tiene importancia por su utilización como almacenador de hidrógeno de alta capacidad y cinéticas rápidas. En este trabajo presentamos cálculos termodinámicos de los diagramas de fases de los sistemas binarios involucrados: Mg-H, Ni-H y Mg-Ni, y del ternario Mg-Ni-H, a 0.1 MPa. En cada caso se analizaron críticamente los datos experimentales existentes en la literatura, tanto termodinámicos como de diagramas de fases. Estos datos fueron ajustados a descripciones analíticas seleccionadas de la energía libre de Gibbs. Los resultados obtenidos permiten una descripción termodinámica consistente para el sistema ternario Mg-Ni-H.

The Mg-Ni-H system is important as a high-capacity, fast kinetic hydrogen storage medium. In this paper thermodynamic calculations of the phase diagrams of the binary systems involved, Mg-H, Ni-H and Mg-Ni, are presented, as well as of the ternary system. For each binary system, a critical review of the literature data was performed and the selected data were fitted to analytical descriptions of the Gibbs free energy. The results obtained allow for a consistent thermodynamically description of the ternary system Mg-Ni-H.

## I. INTRODUCCIÓN

El hidruro de magnesio es un excelente material para almacenar hidrógeno por su alta relación capacidad de almacenamiento/peso y por su conveniencia desde el punto de vista económico. Sin embargo, la cinética de formación del hidruro de magnesio es lenta y el agregado de Ni parece acelerarla, según evidencias experimentales<sup>(1)</sup>.

En este trabajo nos propusimos analizar el sistema Mg-Ni-H y sus propiedades termoquímicas. En la sección siguiente mostraremos los diagramas de fase de los sistemas binarios involucrados. Dichos diagramas fueron calculados a partir de datos aceptados de los diagramas experimentales, modelando la energía libre de Gibbs de cada fase de manera sencilla. En la tercera sección presentaremos un primer modelado del sistema ternario Mg-Ni-H.

## II. DIAGRAMAS DE FASE BINARIOS

### Sistema Mg-Ni

El sistema Mg-Ni ha sido revisado críticamente<sup>(2)</sup>. Presenta las siguientes fases: (1) líquido (L); (2) solución sólida (con muy baja solubilidad) de Ni en (Mg); (3) Mg<sub>2</sub>Ni, compuesto estequiométrico, (4) MgNi<sub>2</sub>, compuesto estequiométrico con un rango muy pequeño de homogeneidad, (5) solución sólida (con muy baja solubilidad) de Mg en (Ni).

En este trabajo modelamos el líquido como solución sustitucional regular, ambas soluciones sólidas como ideales, y los intermetálicos como compuestos estequiométricos. Se despreció el rango de

homogeneidad del MgNi<sub>2</sub>. Utilizamos los mismos datos aceptados en la evaluación reciente del diagrama y agregamos los datos experimentales de entalpías y entropías de formación allí presentados<sup>(2)</sup>. Las energías libres de las fases correspondientes a los elementos puros ('lattice stabilities') utilizadas son las de la SGTE<sup>(3)</sup>.

En la Tabla 1 se muestran los parámetros termoquímicos obtenidos en la optimización. La Figura 1 muestra el diagrama de fases calculado con nuestro modelo.

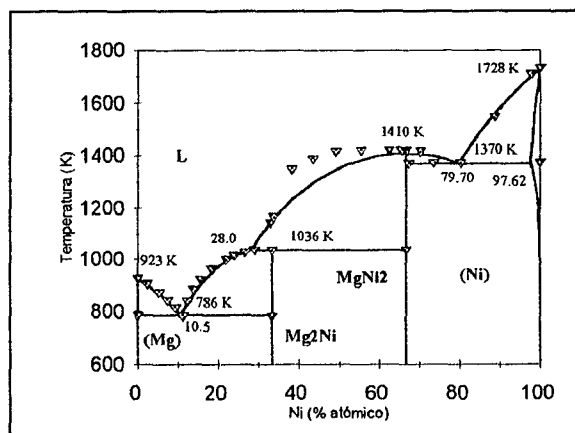


Figura 1. Diagrama de fases del sistema Mg-Ni, calculado a 0.1 MPa. Los triángulos corresponden a datos seleccionados en la evaluación más reciente<sup>(2)</sup>.

## Sistema Mg-H

El sistema Mg-H ha sido revisado críticamente<sup>(4)</sup>. Presenta las siguientes fases: (1) líquido (L); (2) solución sólida (con muy baja solubilidad) de H en (Mg); (3) MgH<sub>2</sub>, compuesto estequiométrico; (4) H<sub>2</sub> gas (G).

En este trabajo modelamos el líquido como solución sustitucional regular, la solución sólida como intersticial regular donde el H ocupa los sitios octaédricos del Mg HCP\_A3, el hidruro como un compuesto estequiométrico y el gas como ideal. Utilizamos para la optimización los datos aceptados en la evaluación más reciente<sup>(4)</sup> y agregamos los datos experimentales de entalpías y entropías de formación presentados en ese mismo trabajo y datos posteriores<sup>(5)</sup>.

En la Tabla 1 se muestran los parámetros termodinámicos obtenidos en la optimización. Las 'lattice stabilities' de las fases involucradas para el Mg son de la SGTE<sup>(3)</sup> y para H<sub>2</sub> (gas) se usaron las de un trabajo anterior<sup>(6)</sup>. La Figura 2 muestra el diagrama de fases calculado con nuestro modelo.

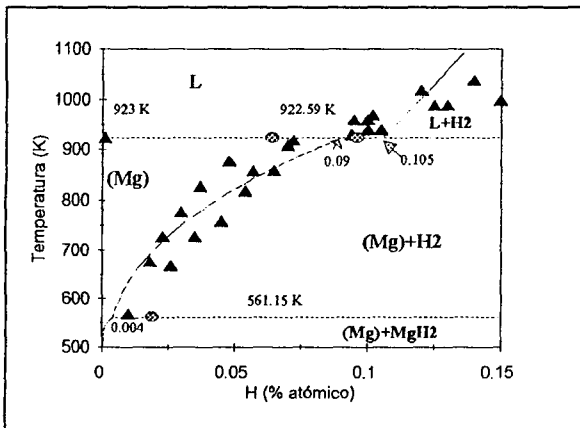


Figura 2. Diagrama de fases del sistema Mg-H, calculado a 0.1 MPa. Los triángulos corresponden a datos de la evaluación más reciente<sup>(4)</sup>, los círculos a datos experimentales posteriores<sup>(5)</sup>.

## Sistema Ni-H

El sistema Ni-H ha sido revisado críticamente<sup>(7)</sup>. Presenta las siguientes fases: (1) líquido (L); (2) solución sólida (con muy baja solubilidad) de H en (Ni); (3) H<sub>2</sub> gas (G). El hidruro NiH se descompone a 243 K a 0.1 MPa<sup>(8)</sup>, pero es estable a presiones mayores<sup>(7)</sup>.

En este trabajo modelamos el líquido como una solución sustitucional regular, la solución sólida como intersticial regular donde el H ocupa los sitios octaédricos del Ni FCC\_A1, y el gas como ideal. Los datos de solubilidad del hidrógeno en Ni fueron relevados de la curva presentada en la literatura<sup>(7)</sup> y agregamos los datos experimentales de entalpías y entropías de formación presentados en ese mismo trabajo, y datos de la fase líquida<sup>(8)</sup>.

En la Tabla 1 se presentan los parámetros obtenidos en la optimización. Las 'lattice stabilities' de las fases involucradas son de la SGTE<sup>(3)</sup> para el Ni y para H<sub>2</sub> (gas) se usaron las de un trabajo anterior<sup>(6)</sup>. La Figura 3 muestra el diagrama de fases calculado con nuestro modelo.

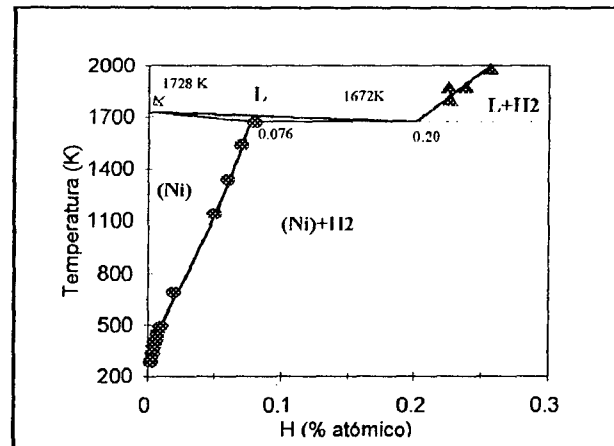


Figura 3. Diagrama de fases del sistema Ni-H, calculado a 0.1 MPa. Los círculos son datos relevados<sup>(7)</sup> del diagrama experimental aceptado. Los triángulos corresponden a datos experimentales de otra fuente<sup>(8)</sup>.

## III. SISTEMA TERNARIO Mg-Ni-H

Según una evaluación reciente<sup>(9)</sup>, no existe un diagrama de fases ternario experimental aceptado. A 0.1 MPa se conoce el hidruro Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> en dos variedades: HT (alta T) y LT (T < 508 K). Un diagrama experimental a 413 K < T < 443 K, con el hidrógeno a fugacidad=1, basado en datos electroquímicos<sup>(10)</sup> se reproduce en la Figura 4.

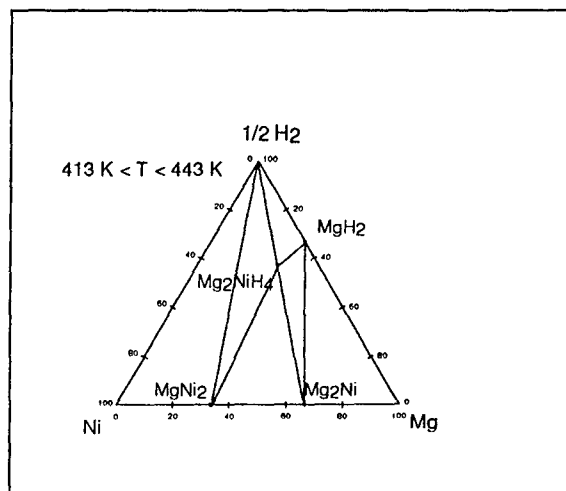


Figura 4. Diagrama de fases experimental (mediciones electroquímicas) del sistema Mg-Ni-H, a fugacidad=1 y 413 K < T < 443 K<sup>(10)</sup>

En un primer modelado del líquido del sistema ternario Mg-Ni-H consideramos que, como en los tres binarios el líquido se comporta como una solución

regular, en el ternario también será una solución regular<sup>(1)</sup>. Ver la expresión correspondiente para la energía libre de Gibbs de exceso en la Tabla 1.

TABLA 1: PARAMETROS OPTIMIZADOS EN ESTE TRABAJO (400 K<T<2000K)

Sistema	Parámetros
Mg-Ni	$\Delta G^{exc} (L) = (-72448.0 + 31.7058 T) X_{Mg} X_{Ni}$ (J/mol) $\Delta_r G (1/3Mg_2Ni) = (-19819.2 + 6.64319 T)$ J/mol $\Delta_r G (1/3MgNi_2) = (-13324.7 - 153.324 T + 21.90 T \log T - 3.8 \cdot 10^{-3} T^2 - 3.27 \cdot 10^{-5} T^{-1})$ J/mol
Mg-H	$\Delta G^{exc} (L) = (12300.8 + 43.7722 T) X_{Mg} X_H$ (J/mol) $\Delta_r G (1/3MgH_2) = (-48056.3 + 40.5151 T)$ J/mol  Para Mg HCP_A3, solución intersticial regular: $\Delta_r G (1/2MgH)^* = (+22895.6 + 90.787 T)$ J/mol $L^0 = -2933.8$ J/mol
Ni-H	$\Delta G^{exc} (L) = (20428.3 + 39.6537 T) X_{Ni} X_H$ (J/mol)  Para Ni FCC_A1, solución intersticial regular: $\Delta_r G (1/2NiH)^* = (+107254.0 + 25.6188 T)$ J/mol $L^0 = -71089.2$ J/mol
Mg-Ni-H	$\Delta G^{exc} (L) = (-72448.0 + 31.7058 T) X_{Mg} X_{Ni}$ (J/mol) + $(12300.8 + 43.7722 T) X_{Mg} X_H$ (J/mol) + $(20428.3 + 39.6537 T) X_{Ni} X_H$ (J/mol)

\* compuesto ficticio con todos los sitios intersticiales octaédricos llenos

#### IV. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la Tabla 2 presentamos las propiedades termodinámicas más importantes calculadas a partir de los modelos utilizados para los sistemas binarios. Las comparaciones con los datos experimentales disponibles son muy buenas con excepción de la entropía de formación del Mg<sub>2</sub>Ni.

El diagrama Mg-Ni es similar al modelado en la literatura<sup>(2)</sup>, si bien dichos autores usaron diferentes 'lattice stabilities' y obtuvieron distintas funciones de exceso para la fase líquida.

Para el sistema Mg-H, el modelo predice adecuadamente el valor exotérmico de la entalpía de formación del MgH<sub>2</sub> y el endotérmico del calor de solución de hidrógeno en (Mg). Este comportamiento termoquímico experimental es anómalo dentro de los hidruros.

En el sistema Ni-H el modelo predice (a 0.1 MPa) un eutéctico a 1672 K de composición 0.20%at H. A 50 MPa hay un eutéctico experimental a 3.6%at H y a 1679K<sup>(7)</sup>. La solubilidad de H en Ni a presión atmosférica presenta un comportamiento experimental no lineal entre el log(solubilidad) y 1/T<sup>(7)</sup>, propiedad que nuestros cálculos reproducen.

En cuanto al ternario, en la Figura 5 mostramos la variación de la energía libre de Gibbs de exceso de la fase líquida con el contenido de hidrógeno, para distintas proporciones de Mg/Ni, a una temperatura de interés. Es un cálculo inicial necesario para comenzar a estudiar las propiedades del líquido., tema que se planea tratar en un futuro trabajo

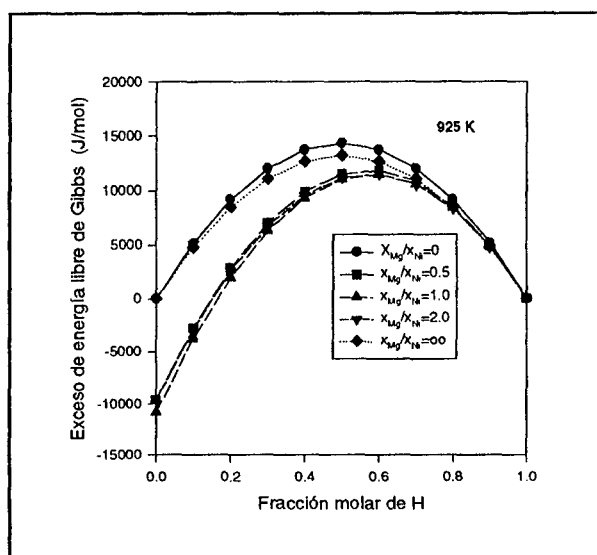


Figura 5.  $\Delta G^{exc} (L)$  para distintas cantidades de hidrógeno y distintas proporciones de Mg/Ni, a 925 K.

TABLA 2: RESULTADOS TERMODINÁMICOS PARA LOS SISTEMAS BINARIOS OPTIMIZADOS  
(ESTADOS DE REFERENCIA: Mg HCP\_A3, Ni FCC\_A1, SÓLIDOS; H<sub>2</sub> GAS A FUGACIDAD=1)

Propiedad	Calculado en este trabajo	Valor experimental
$\Delta_f H^0$ (298K) Mg <sub>2</sub> Ni kJ/mol	-59.46	-60.29, -66.99, -39.57, -48.46 <sup>(2)</sup>
$\Delta_f S^0$ (298K) Mg <sub>2</sub> Ni J/mol . K	+ 19.93	-27.63, -25.12, -14.89 <sup>(2)</sup>
$\Delta_f H^0$ (298K) MgNi <sub>2</sub> kJ/mol	-61.82	-77.87, -55.68, -55.27, -59.91 <sup>(2)</sup>
$\Delta_f S^0$ (298K) MgNi <sub>2</sub> J/mol .K	-32.27	-32.66, -3.39, -2.5, -11.68 <sup>(2)</sup>
$\Delta_f H^0$ (298K) MgH <sub>2</sub> kJ/0.5mol H <sub>2</sub>	-50.47	-37.1-41.7 <sup>(4)</sup>
$\Delta_f S^0$ (298K) MgH <sub>2</sub> J/mol H . K	+ 89.9	+67.5 <sup>(4)</sup>
$\Delta H^0$ (298K) solución en (Mg) kJ/0.5mol H <sub>2</sub>	36.9	24.4, 20.9, 58.0 <sup>(4)</sup>
$\Delta S^0$ (298K) solución en (Mg) kJ/0.5mol H <sub>2</sub> . K	-0.03	--
$\Delta H^0$ (298K) solución en (Ni) kJ/0.5mol H <sub>2</sub>	12.7	12.7, 15.1, 12.5, 15.5, 12.3, 11.8 <sup>(7)</sup>
$\Delta S^0$ (298K) solución en (Ni) kJ/0.5mol H <sub>2</sub> . K	-0.01	31.3 <sup>(7)</sup>

Como conclusión de este trabajo, podemos decir que hemos modelado satisfactoriamente los diagramas binarios de los sistemas Mg-Ni, Mg-H y Ni-H, reproduciendo con el cálculo las propiedades termodinámicas experimentales de los mismos. Presentamos también un primer modelo (solución regular) de la fase líquida del sistema ternario. Todos estos resultados sirven para profundizar el análisis teórico de las aleaciones almacenadoras de hidrógeno en base Mg-Ni.

#### AGRADECIMIENTOS

El siguiente trabajo fue parcialmente realizado mediante un subsidio de la Fundación Antorchas.

Los cálculos fueron realizados con el programa de H. Lukas (Max Planck Institut für Metallforschung), en la versión interactiva de U. Kattner, a quienes agradecemos.

#### REFERENCIAS

1. Reilly, J.J., R.H. Wiswall, Jr., Inorg. Chem. **7**, 2254-2256 (1968)
2. Nayeb-Hashemi, A.A., J.B. Clark, Bull. Alloy Phase Diag., **6**, 238-244 (1985).
3. Dinsdale, A.T., CALPHAD, **15**, 137 (1987).
4. San-Martín A., F.D. Manchester, Bull. Alloy Phase Diag., **8**, 431-437 (1987).
5. Shapovalov, V.I., A.P. Semik, A.G. Timochenko, Izv. Ross. Akad. Nauk Metall, **3**, 25-28 (1993).
6. Ruda, M., D. Arias, J. Abriata, L. Gribaudo, CALPHAD XXII, Cataluña, 16-21 mayo (1993).
7. Wayman M.L., G.C. Weatherly, Bull. Alloy Phase Diag., **10**, 569-580 (1989).
8. Shunk, F.A. "Constitution of Binary Alloys, Sec. Sup.", McGraw-Hill, New York (1969).
9. Villars P., A. Prince, H. Okamoto, Handbook of Ternary Phase Diagrams, **9**, 11659-11662 (1995).
10. Luedecke, C.M., G.R. Deublein, A. Huggins, J. Electrochem. Soc. **132**, 52-56 (1985).
11. Chou, K-C., S-K Wei, Met. And Mat. Transactions B, **28B**, 439-445 (1997).