

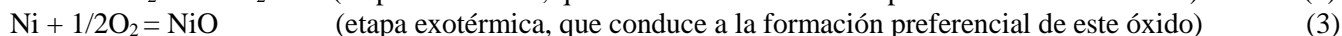
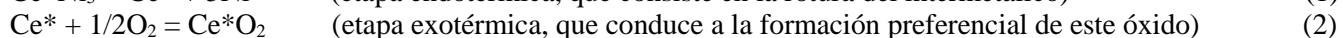
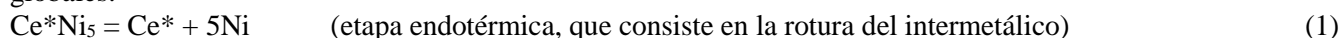
## CARACTERIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE LA FORMACIÓN DE COMPOSITES Ce\*O<sub>2</sub> –Ni-NiO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Andrés A. Quiroga (1,2), Paula A. Troyón (3), Daniel Wilberger (3),  
Manuel Corte (3) Marcelo R. Esquivel (1,2,3)

(1) CONICET, Centro Atómico Bariloche, 8400 Bariloche, Argentina. (2) CRUB-UNCo, Quintral 1250, 8400 Bariloche, Argentina. (3) Depto. Caracterización de Materiales –Centro Atómico Bariloche (CNEA).

Email: [esquivel@cab.cnea.gov.ar](mailto:esquivel@cab.cnea.gov.ar)

La cinética de formación de composites metal/óxido en aire define un sistema de reacción complejo. Estos sistemas presentan interesantes propiedades de conducción iónica y electrónica que los hace especialmente versátiles en aplicaciones asociadas a catálisis y purificación de gases [1]. Las etapas de formación del composite están asociadas a la descomposición térmica del intermetálico utilizado como precursor y a la oxidación preferencial de los elementos constituyentes. Aquéllas están descritas por las siguientes ecuaciones globales:



donde Ce\* representa una aleación de lantánidos con distinto grado de sustitución de Ce (La,Nd,Pr).

El objetivo de este trabajo es identificar los productos asociados a las distintas etapas mediante la caracterización morfológica y composicional de los reactantes y productos utilizando distintas técnicas asociadas a la microscopía SEM. La cinética del proceso descrito por las Ecs. (1-3) es estudiada por calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD). La reacción es estudiada en aire isotérmicamente entre 150 y 550 °C, utilizándose un equipo DSC 2970 (TA Instruments). Las muestras fueron analizadas en un microscopio FEI Nova NanoSEM 230. Los análisis por XRD fueron realizados en un difractómetro PANalytical Empyrean utilizando la radiación CuK<sub>α</sub>. En la Figura 1a, se muestra una imagen de electrones secundarios utilizando un detector convencional Everhart-Thornley (ETD) de una muestra calentada a 160 °C de Ce\*Ni<sub>5</sub>. A esta temperatura, la reacción definida por la Ec. (1) no se lleva a cabo. Este tipo de imagen es usualmente utilizado como característica preponderante para definir las distintas etapas de la molienda reactiva. La morfología de las partículas se asocia a la etapa de completitud con superficies afectadas por soldadura en frío (SF) y fractura (F) [2]. En la Figura 1.b, se muestra aislada una partícula, donde se indican con flechas blancas los efectos de SF y con flechas celestes, los efectos de F [2]. En la Figura 2.a, se observa una muestra tratada por DSC a 350 °C por 2 h. El grado de reacción máximo alcanzado es  $\alpha = 0.96$ . La imagen fue obtenida con un detector ETD con detalles de la fractura de la partícula original debido a la tensión inducida por la desproporción del IM (Ec. 1) seguido de la formación del Ce\*O<sub>2</sub>, sobre la matriz de Ce\* (Ec. 2). En la Fig 2.a, puede también notarse una partícula central cuya morfología es particular, por ser distinta a la generalidad que la rodea. La misma se corresponde con un remanente del intermetálico inicial sin reaccionar. Esta característica se condice plenamente con el máximo  $\alpha$  alcanzado (0.96 en lugar de 1.0) y la morfología es similar a aquellas de la Figura 1. En la Figura 2.b, se observa un detalle de la superficie de una partícula utilizando un “through-the-lens secondary detector” (TDL). La morfología observada se asocia a la proliferación de protuberancias redondeadas en la superficie. La correlación morfológica establecida con este formato de desarrollo es acorde a la definida por una reacción de nucleación y crecimiento. En la Figura 3, se puede observar un mapeo elemental de los lantánidos sobre los productos de reacción a 600 °C. De la observación directa y por comparación entre la imagen de la superficie obtenida por el TDL y los valores composicionales, puede deducirse la clara homogeneidad composicional.

Puede concluirse que la microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica indispensable para el estudio de reacciones heterogéneas sólido-gas ya que proporciona los datos complementarios necesarios para la descripción de etapas caracterizándolas a través de la morfología y composición de reactivos y productos.

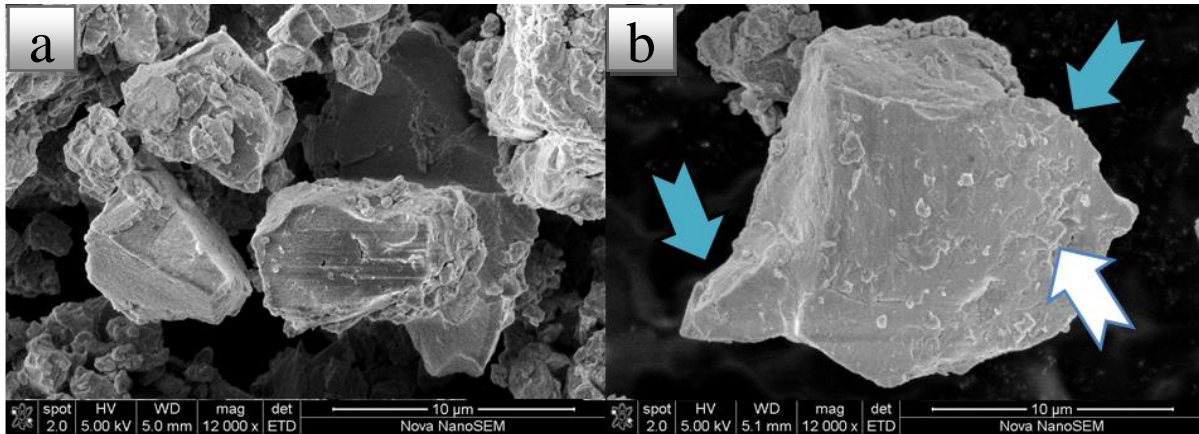


Figura 1. a) Muestra  $Ce^*Ni_5$  tratada en aire a  $160\text{ }^\circ\text{C}$ . a) Evolución morfológica general. b) Detalles de SF y F.

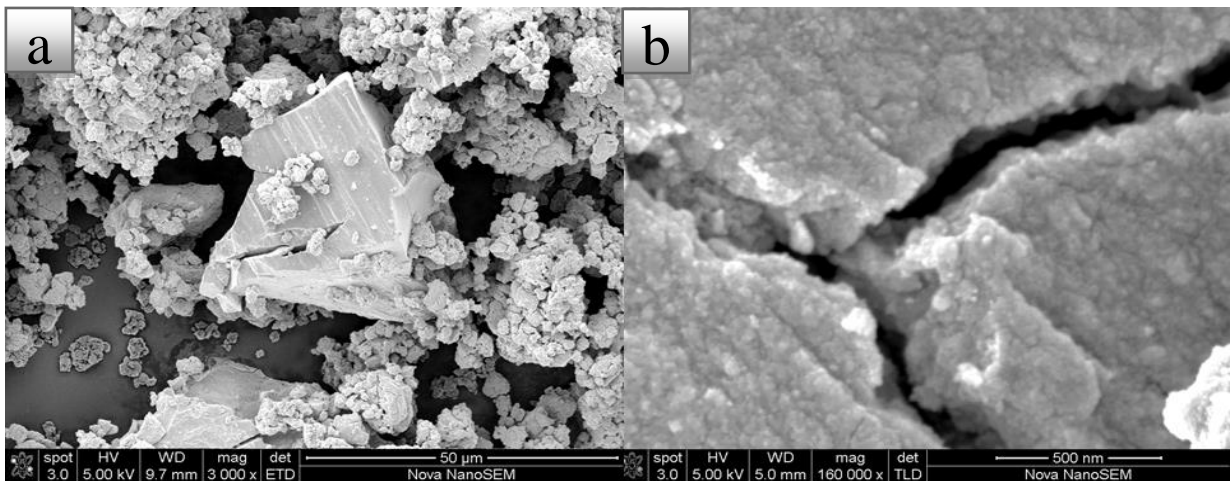


Figura 2. a) Imagen obtenida con ETD. b) Imagen obtenida con TLD.

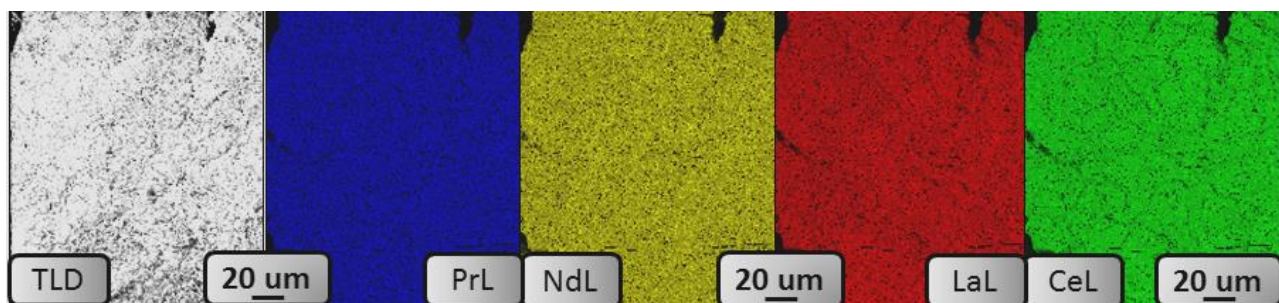


Fig.3 Mapeo elemental de La,Ce,Nd,Pr

#### REFERENCIAS

- [1] Millet, P.; Grigoriev, S. "Water Electrolysis Technologies" Cap. 2 en "Renewable Hydrogen Technologies" L. M Gandía, G. Arzamendi, P. M. Diéguez (Ed.), London, Elsevier, pp. 19-41.  
 [2] Obregón, S.A., Andrade Gamboa, J.J., Esquivel, M.R., (2012), "Synthesis of Al-containing  $MmNi_5$  by mechanical alloying: milling stages, structure parameters and thermal annealing". *Int. J. Hydrogen Energy*. 37: 14872-14977.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a ANPCyT (PICT 0092-2011) y UNComa (04/B183) por financiamiento parcial del trabajo de investigación.

