

## CARACTERIZACIÓN DE NANO Y MICROESTRUCTURAS DE FASES PRESENTES EN EL SISTEMA La,Ce,Nd,Pr-O POR TEM Y XRD

Marcelo R. Esquivel (1,2), Eugenia Zelaya (1)

(1) Centro Atómico Bariloche, CNEA-CONICET, 8400 Bariloche, Argentina. (2) CRUB-UNCo, Quintral 1250, 8400 Bariloche, Argentina.

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

Los sistemas reactivos consistentes en aleaciones de lantánidos -oxígeno son sumamente interesantes por sus aplicaciones prácticas en áreas tan diversas como las de las tecnologías nuclear, energética y ambiental [1]. La aplicación de estos materiales a estos campos tecnológicos están relacionados con las características nano, micro y estructurales de las fases obtenidas en este sistema. Estas características dependen fuertemente de la temperatura y tiempo del tratamiento térmico. A temperaturas menores a 400 °C, las fases presentes no tienen desarrollos cristalinos marcados, por lo que la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) es especialmente adecuada para caracterizar los materiales y complementar los resultados obtenidos a partir de técnicas de mayor estadística, pero de menor resolución, tales como difracción de rayos X convencional (XRD).

El objetivo de este trabajo es caracterizar las fases presentes en una muestra comercial de aleación de lantánidos  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$  (REacton, 98,6% pureza de lantánidos) y en su óxido derivado correspondiente:  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$ . El óxido es obtenido por tratamiento térmico en aire de la aleación de lantánidos, en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) a temperaturas de hasta 550 °C a velocidades de calentamiento de 5 °C/min. Para ello, se utilizó un equipo DSC 2970 (TA Instruments) y un horno mufla capaz de alcanzar 1700 °C. Las muestras fueron analizadas por TEM en un microscopio FEI CM 200 UT operando a 200 keV y por XRD en un difractómetro PANalytical Empyrean utilizando la radiación  $\text{CuK}\alpha$ .

La muestra comercial de  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$  es obtenida por electrólisis como subproducto de la purificación de minerales de Batnaesita a temperaturas menores a 100 °C [2]. En la Figura 1 se presenta una partícula típica. La Figura 1a es una micrografía de campo claro donde se observa la morfología característica. La imagen contiene un aglomerado de formas irregulares cuyas partículas no superan los 100 nm. La micrografía correspondiente de campo oscuro se presenta en la Figura 1.b. Los dominios cristalinos de este tipo de fase son de tamaño menor a 20 nm lo cual es congruente con observaciones previas obtenidas sobre mediciones de XRD. Como también puede notarse en esa figura, los dominios cristalinos no evidencian un hábito característico. En la Figura 1.c se presenta el patrón asociado de anillos. La estructura propuesta para el mismo pertenece al sistema cúbico, al grupo espacial (G.E.)  $Fm\bar{3}m$  con los lantánidos distribuidos aleatoriamente en la posición de Wyckoff 4.a. El valor para el parámetro de celda obtenido a partir de la medición de los anillos es  $a = 4.0(5)$  Å.

En la Figura 2.a se presenta una micrografía de campo claro de  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$  tratado térmicamente en aire a 1400 °C por 12 h. La fase se corresponde con  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$ . La misma fue caracterizada por DRX y refinada por el método Rietveld hallándose que pertenece al G.E.  $Fm\bar{3}m$  con los lantánidos localizados en forma aleatoria en las posiciones de Wyckoff 4a con un valor de  $Z = 4$ . El parámetro de celda hallado es  $a = 5.480(5)$  Å con valores de tamaño de cristalita cercanos a 1000 Å para un valor de bondad de ajuste  $\chi^2 = 1.5$ . En la micrografía puede evidenciarse claramente el fuerte desarrollo cristalino del aglomerado de partículas con bordes biselados y hábitos claramente desarrollados congruentes con el G.E.  $Fm\bar{3}m$ . En la Figura 2.b se presenta un patrón de difracción de anillos de la muestra. Los índices presentados se corresponden con una estructura perteneciente a este G.E. El valor del parámetro de celda obtenido es  $a = 5.4(8)$  Å. Este valor coincide, dentro de los parámetros de detección de cada técnica, con los obtenidos por XRD.

Puede concluirse que como la síntesis de la aleación  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$  se realiza en condiciones lejanas del equilibrio (definidas por la cinética de deposición en el cátodo), no se observa en las partículas el hábito cristalino característico que permita asociarla a la morfología definida por el grupo espacial. La estructura hallada no es congruente con aquella de los metales Ce, Pr, La, Nd a temperaturas cercanas a ambiente [2,3]. Por el contrario, el hábito de su óxido correspondiente, es claro y queda definido por las condiciones de obtención en equilibrio. Es de notarse que la nucleación y crecimiento del óxido a partir de la aleación conlleva a la evidente

## 4° Congreso de la Asociación Argentina de Microscopía (SAMIC 2016)

aparición de la fuerza impulsora intrínseca definida por su G.E, lo cual puede sólo ser claramente apreciado en base a los resultados obtenidos por la técnica de TEM.

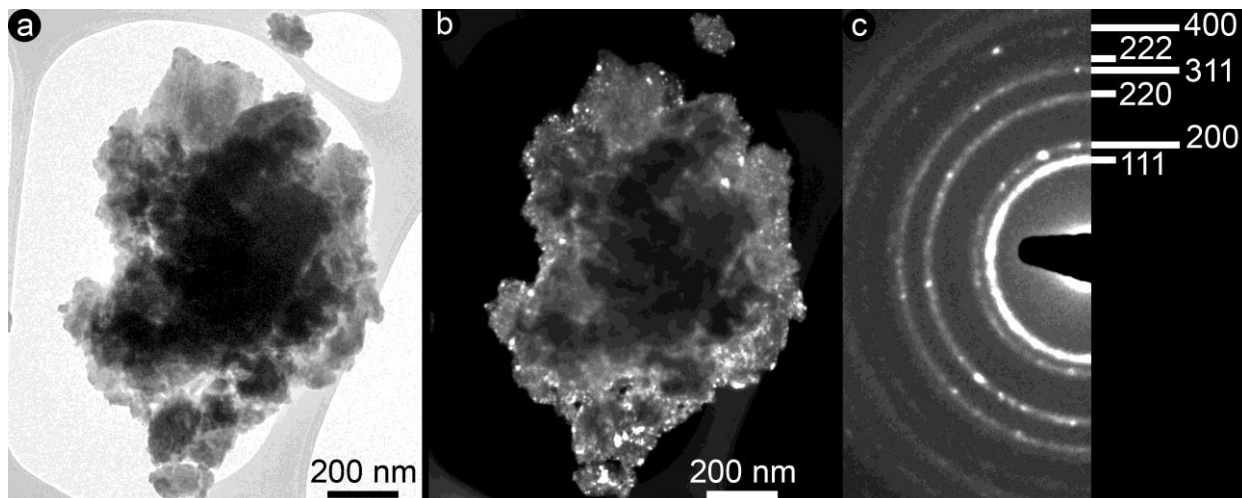


Figura 1. Muestra  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$ . a) Micrografía de campo claro. b) Micrografía de campo oscuro. c) Mitad izquierda de patrón de difracción de anillos indexados consistentemente como  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}$ .

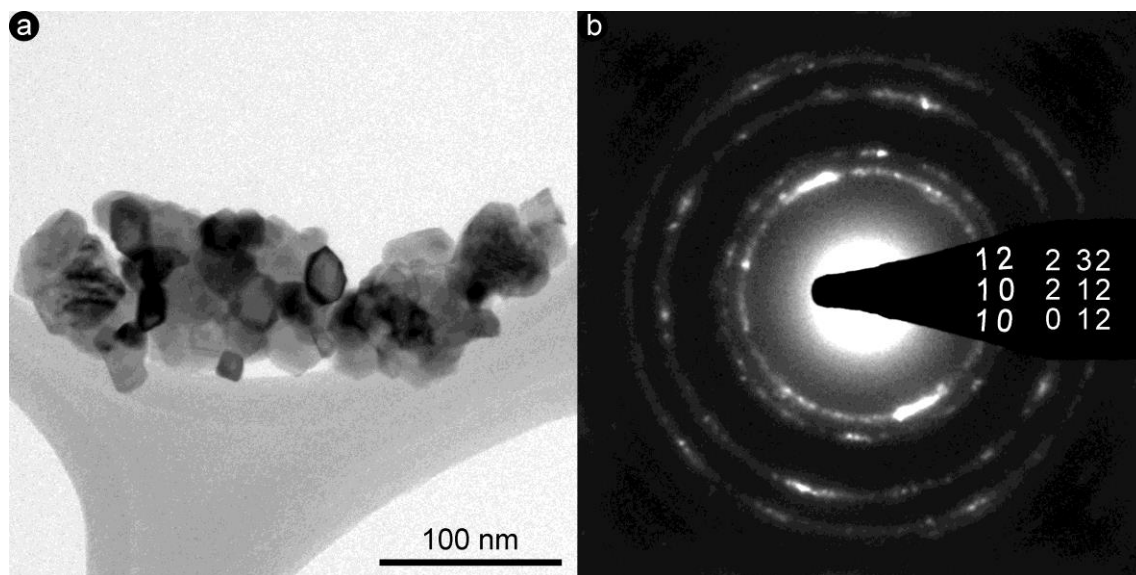


Figura 2. Muestra  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$ . a) Micrografía de campo claro. b) Patrón de difracción de anillos indexados consistentemente como  $\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.52}\text{Nd}_{0.17}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_2$ .

#### 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] Fort, D., (1987) "The purification and crystal growth of rare earth metals using solid state electrotransport". *J. Less Common Met.* 134:45-65.
- [3] Palmer, P.E., Burkholder, H.R., Beaudry, B.J. Gschneidner Jr, K. A., (1982) "The preparation and some properties of pure misch metal" *J. Less Common Met.* 87: 135-148.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a ANPCyT (PICT 0092-2011 y PICT 0643-2011) y UNComa (04/B183) por financiamiento parcial del trabajo de investigación.