



ESTUDIO CINÉTICO-TERMODINÁMICO DE FORMACIÓN DE ÓXIDOS UTILIZADOS EN APLICACIONES AMBIENTALES Y ENERGÉTICAS

Marcelo R. Esquivel^{(1,2,3)*} y Eugenia Zelaya⁽²⁾

⁽¹⁾Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida Bustillo km 9500, Bariloche, Rio Negro, Argentina.

⁽²⁾CONICET, Centro Atómico Bariloche, Avenida Bustillo km 9500, Bariloche, Rio Negro, Argentina.

⁽³⁾CRUB, Universidad Nacional del Comahue, Quintral 1250, Bariloche, Rio Negro, Argentina.

*Correo electrónico: esquivel@cab.cnea.gov.ar

RESUMEN

Los óxidos base CeO_2 son utilizados en dispositivos basados en procesos de óxido reducción y transporte del tipo iónico y electrónico, tanto en aplicaciones ambientales como energéticas [1]. Al ser tan amplio dicho rango, los procesos de síntesis y diseño tanto de la nano como de la microestructura del óxido ganan protagonismo para cumplimentar todos los requisitos solicitados a las mismas [2]. En este trabajo, se sintetiza un óxido base CeO_2 por oxidación directa de la aleación precursora en aire. Se caracteriza la cinética y la termodinámica de la formación del producto por mediciones isotérmicas y anisotérmicas por DSC (TA Instruments, 2910). Se estudia la morfología de reactivos y productos por SEM (Nova NanoSEM 230, FEI) y TEM (CM 200 UT, FEI) y los aspectos nano y microestructurales por TEM y XRD (PANalytical Empyrean). Las estructuras halladas se refinan por el método Rietveld utilizando el software Fullprof. La composición elemental se analiza por EDS (Nova NanoSEM 230) y la termodinámica de la formación del producto por métodos de minimización de energía libre. Se determina que la aleación original presenta una fase principal descrita por el grupo espacial ($Fm\bar{3}m$) con los lantánidos distribuidos en posición de Wyckoff 4a y un parámetro de celda $a = 4.0(5) \text{ \AA}$. La cinética de la formación isotérmica es compleja con al menos dos etapas en paralelo/serie. El producto es una fase principal descrita por el grupo espacial ($Fm\bar{3}m$) con un parámetro de celda $a = 5.480(5) \text{ \AA}$. En esta estructura, los lantánidos se hallan localizados en las posiciones de Wyckoff 4a y oxígeno en 8c. La morfología observada y los modelos de reacción gas sólido aplicados indican que el mecanismo de formación del óxido está controlado por procesos cinéticos asociados a nucleación y crecimiento con la morfología superficial apropiada para los dispositivos seleccionados [3].

ABSTRACT

Oxides based on CeO_2 structure are used in devices applied to schemes involving oxidation reduction and ionic-electronic transport processes. These devices are utilized in environmental and energy applications [1]. Since this application field is quite broad, the synthesis and design of the nano and microstructure becomes relevant to fulfill all the requirements of these devices [2]. In this work, it is synthesized a CeO_2 -based oxide through direct oxidation of the alloy precursor. The oxide formation kinetics and thermodynamics are characterized by isothermal and non-isothermal DSC measurements (TA Instruments, 2910). Reactants and products morphology are studied by SEM (Nova NanoSEM 230, FEI) and TEM (CM 200 UT, FEI). Nano and microstructure are studied by TEM and XRD (PANalytical Empyrean). The structures found are refined by using Rietveld method with Fullprof software. Elemental composition is analyzed by EDS (Nova NanoSEM 230, FEI). Thermodynamics of product formation is studied by energy minimization methods. It is found that precursor consist on a main alloy phase. It is described by space group $Fm\bar{3}m$ with lanthanides located in Wyckoff positions 4a. The cell parameter found is $a = 4.0(5) \text{ \AA}$. The

oxide formation kinetics is complex and it involves at least two stages in parallel/series. The product consists on an oxide as the main phase. The structure is described by Fm3m space group with lanthanides located in Wyckoff positions 4a and oxygen in 8c. The morphology observed and kinetics reaction models applied indicate that the product formation is controlled by nucleation and growth mechanisms. The superficial morphology is appropriated for use in the selected devices [3].

REFERENCIAS

1. A. I. B. Rondão, S. G. Patrício, F. M.L. Figueiredo, F. M.B. Marques, “Composite electrolytes for fuel cells: Long-term stability under variable atmosphere”; *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39 (2014), p. 5460-5469.
2. J. Fergus, “Electrolytes for solid oxide fuel cells”; *Journal of Power Sources*, Vol. 162 (2006), p. 30-40.
3. S.M. Sarge, G. W.H. Höhne and W. Hemminger, “Calorimetry, Fundamentals, Instrumentation and Applications”; 2014, Wiley-VCH, Inc.

TÓPICO DEL CONGRESO O SIMPOSIO: T05

PRESENTACIÓN (ORAL O PÓSTER): P (Poster).