

**OBTENCIÓN DE CONDUCTORES IÓNICOS CON BASE
EN EL SISTEMA DE ÓXIDO DE CIRCONIO**



JOSÉ LUIS NARVÁEZ SEMANATE

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2006**

**OBTENCIÓN DE CONDUCTORES IÓNICOS CON BASE
EN EL SISTEMA DE ÓXIDO DE CIRCONIO**

JOSÉ LUIS NARVÁEZ SEMANATE

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:

Ingeniero Físico

Director

Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2006**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Jorge Enrique Rodríguez Páez

Director

Jorge Washington Coronel García

Jurado

Miguel Corchuelo Mora

Jurado

Fecha de sustentación: Popayán, 11 de Diciembre de 2006

CONTENIDO

	Pág.
AGRADECIMIENTOS	15
RESUMEN	17
Capítulo 1. Planteamiento, Justificación y Objetivos	19
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	20
1.2. JUSTIFICACIÓN	21
1.3. OBJETIVOS	23
1.3.1. <i>Objetivo general</i>	23
1.3.2. <i>Objetivos específicos</i>	23
Capítulo 2. Marco Teórico	24
2.1. INTRODUCCIÓN	25
2.2. EL ZrO₂ COMO CONDUCTOR IÓNICO	27
2.2.1. <i>El óxido de circonio (ZrO₂) dopado con óxido de itrio (Y₂O₃) y dopado con óxido de calcio (CaO)</i>	29
2.3. ASPECTOS GENERALES DE LOS MECANISMOS DE CONDUCCIÓN	30
2.4. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL ZrO₂	32
2.4.1. <i>Método de precipitación controlada (MPC)</i>	33
2.4.2. <i>Método de precursor polimérico o Pechini (MPCH)</i>	35
2.5. PROCESAMIENTO CERÁMICO	36
2.5.1. <i>Sinterización</i>	36
2.5.2. <i>Caracterización de los compactos</i>	37
REFERENCIAS	38
Capítulo 3. Procedimiento Experimental	41
3.1. EQUIPOS Y REACTIVOS	42
3.2. SÍNTESIS DE LA MATERIA PRIMA	43
3.2.1. <i>Precipitación controlada</i>	43
3.2.1.1. <i>Curvas de valoración potenciométrica</i>	44
3.2.1.2. <i>Curvas de valoración conductimétrica</i>	47
3.2.1.3. <i>Proceso de lavado y re-dispersión</i>	49
3.2.2. <i>Precursor polimérico o Pechini</i>	49
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS	50
3.3.1. <i>Espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR)</i>	51
3.3.2. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	52
3.3.3. <i>Análisis térmicos (ATG y DSC)</i>	53
3.3.4. <i>Microscopia electrónica de transmisión (MET)</i>	54
3.4. PROCESAMIENTO CERÁMICO	55

3.4.1. <i>Curvas de prensado</i>	55
3.4.2. <i>Sinterización</i>	56
3.4.2.1. <i>Densidad en función de la temperatura</i>	56
3.4.2.2. <i>Densidad en función del tiempo</i>	57
3.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS	57
3.5.1. <i>Espectroscopia de Impedancia (IS)</i>	58
3.5.2. <i>Curvas de Arrhenius (σ Vs $1/T$)</i>	60
REFERENCIAS	61
Capítulo 4. Resultados y Discusión	63
4.1. PROCESO DE SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA	64
4.1.1. <i>Valoración potenciométrica</i>	64
4.1.1.1. <i>Solución 0.3M de Oxidloruro de Circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)</i>	64
4.1.1.2. <i>Solución 0.1M de Acetato de Itrio ($Y[CH_3COO]_3$)</i>	68
4.1.1.3. <i>Solución 0.3M de Acetato de Calcio ($Ca[CH_3COO]_2$)</i>	71
4.1.2. <i>Valoración conductimétrica</i>	72
4.1.2.1. <i>Solución 0.3M de Oxidloruro de Circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)</i>	73
4.1.2.2. <i>Solución 0.1M de Acetato de Itrio ($Y[CH_3COO]_3$)</i>	74
4.1.2.3. <i>Solución 0.3M de Acetato de Calcio ($Ca[CH_3COO]_2$)</i>	76
4.2. PROCESO DE SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE PRECURSOR POLIMÉRICO (PECHINI)	77
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS	82
4.3.1. <i>Evolución de los grupos funcionales presentes en la fase sólida</i>	82
4.3.1.1. <i>Polvos cerámicos obtenidos por el método de precipitación controlada</i>	82
4.3.1.2. <i>Polvos cerámicos obtenidos por el método de precursor polimérico</i>	92
4.3.2. <i>Fases cristalinas presentes en las muestras sólidas</i>	99
4.3.2.1. <i>Polvos cerámicos obtenidos por el método de precipitación controlada</i>	99
4.3.2.2. <i>Polvos cerámicos obtenidos por el método de precursor polimérico</i>	102
4.3.3. <i>Comportamiento térmico de los polvos cerámicos</i>	107
4.3.3.1. <i>Precipitación controlada</i>	107
4.3.3.2. <i>Precursor polimérico</i>	110
4.3.4. <i>Morfología y tamaño de partícula</i>	113
4.3.4.1. <i>Precipitación controlada</i>	114
4.3.4.2. <i>Precursor polimérico</i>	116
4.4. CONFORMADO DE LAS MUESTRAS	118
4.4.1. <i>Densidad en verde y densidad de muestras sinterizadas</i>	118
4.4.1.1. <i>Precipitación controlada</i>	118
4.4.1.2. <i>Precursor polimérico</i>	121
4.4.2. <i>Curvas de sinterización (ρ vs T y ρ vs t)</i>	126
4.4.2.1. <i>Curvas de sinterización obtenidas de compactos conformadas con polvos sintetizados por precipitación</i>	126
4.4.2.2. <i>Curvas de sinterización obtenidas de compactos conformadas con polvos sintetizados por Pechini</i>	128

4.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	132
4.5.1. <i>Espectroscopia de Impedancia Compleja: Curvas de Nyquist</i>	132
4.5.1.1. <i>Caracterización de las muestras obtenidas de polvos cerámicos sintetizados por precipitación controlada</i>	132
4.5.1.2. <i>Características eléctricas de muestras conformadas con polvos sintetizados por Pechini</i>	136
4.5.2. <i>Curvas de Arrhenius (Log σ en función de 1/T)</i>	149
4.5.2.1. <i>Comportamiento de las muestras conformadas con polvos cerámicos sintetizados por precipitación controlada</i>	150
4.5.2.2. <i>Comportamiento de las muestras conformadas con polvos cerámicos sintetizados por Pechini</i>	152
REFERENCIAS	160
Capítulo 5. Conclusiones	165
Capítulo 6. Anexos	168
ANEXO 6.1. <i>Espectros IR de los precursores y los óxidos de interés</i>	169
ANEXO 6.2. <i>Diagramas de equilibrio de fases</i>	171
ANEXO 6.3. <i>Espectroscopia de impedancia</i>	173
ANEXO 6.4. <i>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i>	178
ANEXO 6.5. <i>Recomendaciones y Trabajos Futuros</i>	181
REFERENCIAS	183

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 3.1. Conductividades equivalentes iónicas para diferentes iones	47
Tabla 4.1. Bandas características de los grupos funcionales de la circonia.	85
Tabla 4.2. Bandas características de los polvos cerámicos de ZrO_2 obtenidos por pechini.	94
Tabla 4.3. Densidades obtenidas para los diferentes sistemas estudiados después de sinterizarlos a $1450^\circ C$ durante una hora, donde T_s es la temperatura de sinterización, ρ_t la densidad teórica y ρ_e la densidad experimental. La materia prima fue sintetizada por MPC.	121
Tabla 4.4. Densidades obtenidas para los diferentes sistemas después de sinterizar a $1450^\circ C$ durante una hora (la materia prima fue sintetizada por Pechini).	126
Tabla 4.5. Valores de conductividad obtenidos para sistemas con base en ZrO_2 , sinterizados a $1450^\circ C$, cuyos polvos cerámicos utilizados fueron sintetizados por precipitación controlada.	136
Tabla 4.6. Valores de conductividad obtenidos a diferentes temperaturas para sistemas con base en ZrO_2 , sinterizados a 1400 y $1450^\circ C$, cuyos polvos cerámicos utilizados fueron sintetizados por Pechini.	140
Tabla 4.7. Valores de conductividad obtenidos a 360 , 380 y $410^\circ C$ para muestras del sistema $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$, conformados con polvos cerámicos sintetizados por Pechini, y sinterizados a 1400 y $1450^\circ C$.	142
Tabla 4.8. Valores de conductividad obtenidos de los gráficos de Nyquist para el sistema de circonia dopada con itria, diferentes concentraciones, a temperaturas de sinterización de 1400 y $1450^\circ C$.	144
Tabla 4.9. Valores de conductividad obtenidos a 385 , 415 y $430^\circ C$, con base en los espectros de impedancia compleja, para muestras del sistema $ZrO_2 - 10\% Y_2O_3$ sinterizadas a 1400 y $1450^\circ C$ (T_s representa la temperatura de sinterización y T_b temperatura de obtención del espectro).	146
Tabla 4.10. Valores de conductividad obtenidos de los espectros de impedancia compleja para los sistemas $ZrO_2 - 8\% CaO$ y $ZrO_2 - 15\% CaO$ que fueron sintetizados por el método Pechini.	149
Tabla 4.11. Valores de las energías de activación obtenidos para los sistemas de ZrO_2 estudiados, considerando diferentes métodos de síntesis, distintos dopantes y diferentes concentraciones de los mismos.	158
Tabla 6.1. Cuadro comparativo de las conductividades y energías de activación, para los sistemas puros y contaminados.	177

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Representación de los tres polimorfos de la circonia: a) cúbica, b) tetragonal y c) monoclinica.	28
Figura 2.2. Vacantes generadas por la incorporación de impurezas a la matriz de circonia.	30
Figura 3.1. Esquema del procedimiento experimental del método de precipitación controlada.	44
Figura 3.2. Representación de una curva de valoración potenciométrica.	46
Figura 3.3. (a) y (c) Circuitos RC comunes. (b) y (d) Planos complejos de impedancia de los circuitos (a) y (c), respectivamente. Las flechas indican la dirección de aumento de la frecuencia.	59
Figura 4.1. Curva característica de valoración potenciométrica para una concentración 0.3M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y las posibles zonas del proceso.	65
Figura 4.2. Posible estructura del oxi-hidróxido de circonio.	68
Figura 4.3. Curva de valoración potenciométrica obtenida para la concentración 0.1M de $(Y[CH_3COO]_3)$: (a) sin acidificar y a temperatura ambiente, (b) acidificada y a temperatura ambiente, (c) sin acidificar y a una temperatura de $60^\circ C$ y (d) acidificada y a $60^\circ C$, indicando las posibles zonas del proceso.	70
Figura 4.4. Curva de valoración potenciométrica para el sistema $(Ca[CH_3COO]_2)$ con concentración 0.3M, acidificado y trabajado a una temperatura de $60^\circ C$.	72
Figura 4.5. Curva característica de valoración conductimétrica para una concentración de 0.3M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.	73
Figura 4.6. Curva característica de valoración conductimétrica para una concentración de 0.1M de $(Y[CH_3COO]_3)$.	75
Figura 4.7. Curva de valoración conductimétrica para una concentración de 0.3M de $(Ca[CH_3COO]_2)$.	76
Figura 4.8. Partículas en suspensión que se formaron al adicionar el tetrabutóxido de circonio a la solución etilenglicol-ácido cítrico, durante la síntesis por Pechini.	77
Figura 4.9. Variación de la temperatura, en función del pH, al utilizar el método Pechini para sintetizar el polvo cerámico.	78
Figura 4.10. Características que presenta el sistema durante las diferentes etapas del proceso Pechini al adicionar la base: (a) pH ~ 1.0 , (b) pH ~ 4.0 , (c) pH ~ 6.5 y (d) pH ~ 8.5 .	79
Figura 4.11. Secuencia del proceso de formación de la resina polimérica durante el proceso Pechini.	80
Figura 4.12. Muestra pre-calcinada obtenida después de tratar térmicamente la resina a $350^\circ C$, por un periodo de 24 horas: (a) sin moler y (b) molida.	81

Figura 4.13. Espectro infrarrojo del ZrO ₂ comercial.	83
Figura 4.14. Espectro infrarrojo de la muestra 8YSZ obtenida por mezcla de óxidos.	84
Figura 4.15. Espectro infrarrojo correspondiente a la muestra 8YSZ sintetizado por precipitación controlada, (filtrado inicial).	85
Figura 4.16. Espectros IR del sólido 8YSZ sintetizado por precipitación controlada y tratado térmicamente a: (a) 250°C y (b) 700°C, por una hora.	86
Figura 4.17. Espectros IR de la muestra 8YSZ sintetizada por mezcla de óxidos, y tratada térmicamente a: (a) 250°C y (b) 700°C.	87
Figura 4.18. Superposición de los espectros IR de una muestra (a) producto del filtrado inicial y (b) lavada posteriormente con una solución de dietilamina.	88
Figura 4.19. Superposición de los espectros IR de una muestra (a) ZrO ₂ – 8% Y ₂ O ₃ y (b) ZrO ₂ – 10% Y ₂ O ₃ , tratados térmicamente a 700°C.	89
Figura 4.20. Espectros IR del sistema ZrO ₂ – 8% CaO obtenido por: (a) mezcla de óxidos y (b) precipitación controlada, tratada a 700°C.	90
Figura 4.21. Espectro IR del sólido ZrO ₂ con 15% CaO obtenido por precipitación controlada y tratado térmicamente a 700°C.	91
Figura 4.22. Superposición de los espectros IR para muestras de circonia que contienen (a) 8% CaO y (b) 8% Y ₂ O ₃ , tratados a 700°C.	92
Figura 4.23. Espectros IR del sistema ZrO ₂ – 8% Y ₂ O ₃ sin tratamiento térmico (pre-calcinado) (a) y tratado térmicamente a 600°C (b).	93
Figura 4.24. Espectros IR de muestras sólidas del sistema ZrO ₂ – 10% Y ₂ O ₃ , (a) sin tratamiento térmico (pre-calcinado) y (b) tratado a 600°C durante una hora.	94
Figura 4.25. Espectros IR de sólidos del sistema ZrO ₂ – 8% CaO: (a) sin tratamiento térmico (pre-calcinado) y (b) tratado a 600°C durante una hora.	95
Figura 4.26. Espectros IR de los sólidos del sistema ZrO ₂ – 15% CaO: (a) sin tratamiento térmico (pre-calcinado) y (b) tratado a 600°C durante una hora.	96
Figura 4.27. Superposición de los espectros IR correspondientes a polvos sintetizados por el método Pechini con una concentración de 8% de dopante de (a) Y ₂ O ₃ y (b) CaO.	97
Figura 4.28. Superposición de los espectros IR correspondientes a polvos cerámicos de ZrO ₂ dopados con CaO, obtenidos por pechini, con concentraciones de (a) 8% y (b) 15%.	98
Figura 4.29. Superposición de espectros IR correspondiente a los polvos cerámicos de circonia dopada con 15% moles de CaO obtenidos por (a) MPC y (b) MPCH.	98
Figura 4.30. Difractogramas de rayos X de muestras sólidas del sistema ZrO ₂ – 8% Y ₂ O ₃ obtenidas mediante precipitación controlada: (a) LAV4 a temperatura ambiente, (b) a 250°C, (c) a 500°C y (d) a 700°C.	100
Figura 4.31. Superposición de los difractogramas de los polvos cerámicos (a) ZrO ₂ – 8% CaO y (b) ZrO ₂ – 15% CaO tratados previamente a 700°C durante una hora.	101
Figura 4.32. Difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos (a) sin tratamiento térmico (pre-calcinado) y (b) tratado a 600°C, durante una hora, de	102

una muestra obtenida por Pechini compuesta por ZrO_2 y 8% Y_2O_3 .	
Figura 4.33. Superposición de los difractogramas de los polvos cerámicos (a) $ZrO_2 - 8\%CaO$ y (b) $ZrO_2 - 15\%CaO$ tratados previamente a $600^\circ C$ durante una hora, obtenidos por Pechini.	103
Figura 4.34. Difractogramas de rayos X obtenidos para polvos cerámicos sintetizados por precipitación controlada, con concentraciones de Y_2O_3 de (a) 8% y (b) 10%, tratados térmicamente a $700^\circ C$.	104
Figura 4.35. Difractogramas de rayos X correspondientes a polvos cerámicos con composición (a) $ZrO_2 - 8\%CaO$ y (b) $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$.	105
Figura 4.36. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras de $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$ obtenidos por (a) precipitación controlada y (b) precursor polimérico (Pechini).	106
Figura 4.37. Curva termogravimétrica obtenida para el óxido de circonio dopado con 8% en moles de óxido de calcio.	108
Figura 4.38. Curva termogravimétrica obtenida para el óxido de circonio dopado con 15% en moles de óxido de calcio.	109
Figura 4.39. Superposición de las curvas de TG correspondientes a circonia dopada con (a) 8% CaO y (b) 15% CaO .	109
Figura 4.40. Curva termogravimétrica obtenida para el óxido de circonio dopado con 8% en moles de óxido de calcio sintetizado por el método Pechini.	110
Figura 4.41. Curva termogravimétrica obtenida para el óxido de circonio dopado con 15% en moles de óxido de calcio sintetizado por el método Pechini.	111
Figura 4.42. Superposición de las curvas de TG correspondientes a circonia dopada con (a) 8% CaO y (b) 15% CaO .	112
Figura 4.43. Superposición de las curvas termogravimétricas correspondientes a polvos cerámicos obtenidos por (a) pechini y (b) precipitación controlada, con 8% moles de CaO .	113
Figura 4.44. Fotografías obtenidas con MET de muestras en polvo de: (a) $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$, (b) $ZrO_2 - 10\%Y_2O_3$, (c) $ZrO_2 - 8\%CaO$, y (d) $ZrO_2 - 15\%CaO$, sintetizados por precipitación controlada y tratados térmicamente a $700^\circ C$.	115
Figura 4.45. Fotografías obtenidas con MET de muestras en polvo de: (a) $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$, (b) $ZrO_2 - 10\%Y_2O_3$, (c) $ZrO_2 - 8\%CaO$, y (d) $ZrO_2 - 15\%CaO$, sintetizadas por Pechini y tratadas térmicamente a $600^\circ C$.	117
Figura 4.46. Curva de densidad en verde en función de la presión aplicada para conformar las pastillas de ZrO_2 con 8% Y_2O_3 sintetizado por precipitación controlada.	119
Figura 4.47. Curva de densidad en función de la presión utilizada para conformar pastillas de $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$ que fueron sinterizadas a $1450^\circ C$ durante una hora.	120
Figura 4.48. Curva de densidad en verde en función de la presión aplicada para conformar pastillas de los polvos cerámicos de ZrO_2 con 8% Y_2O_3 sintetizados por Pechini.	122
Figura 4.49. Curva de densidad en función de la presión aplicada para conformar pastillas obtenidas del sistema $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$ y que fueron sinterizadas a $1450^\circ C$.	123
Figura 4.50. Curva de densidad en verde en función de la presión de conformado	124

de las pastillas para el sistema de ZrO_2 con 10% Y_2O_3 .	
Figura 4.51. Curva de densidad en función de la presión de conformado de las pastillas del sistema $ZrO_2 - 10\%Y_2O_3$ cuyas muestras fueron sinterizadas a $1450^\circ C$.	125
Figura 4.52. Curva de densidad en función de la temperatura de sinterización obtenida para compactos conformados con polvos cerámicos de composición ZrO_2 con 8% Y_2O_3 y con una presión de conformado de 4400 Psi.	127
Figura 4.53. Curvas de densidad en función de la temperatura de sinterización obtenida para compactos conformados con polvos cerámicos de (a) $ZrO_2 - 8\%CaO$ y (b) $ZrO_2 - 15\%CaO$, bajo una presión de conformado de 4400 Psi.	128
Figura 4.54. Curva de densidad en función de la temperatura de sinterización obtenida para los compactos conformados con polvos cerámicos con composición $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$ conformados a una presión de 5200 Psi.	129
Figura 4.55. Curva de densidad en función de la temperatura de sinterización obtenida para los compactos conformados con polvos cerámicos de (a) $ZrO_2 - 8\%CaO$ y (b) $ZrO_2 - 15\%CaO$.	130
Figura 4.56. Curva de densidad en función del tiempo de sinterización obtenida para los compactos conformados con polvos cerámicos con composición $ZrO_2 - 8\%CaO$ (temperatura de sinterización $1050^\circ C$).	131
Figura 4.57. Superposición de los espectros de impedancia compleja obtenidos a diferentes temperaturas de polvos cerámicos compactados, sintetizados por precipitación controlada y con composición $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$, sinterizados a una temperatura de $1450^\circ C$.	133
Figura 4.58. Superposición de los espectros de impedancia compleja obtenidos a diferentes temperaturas de sólidos compactados, de polvos sintetizados por precipitación controlada, y con composición $ZrO_2 - 8\%CaO$, sinterizados a una temperatura de $1450^\circ C$.	134
Figura 4.59. Superposición de los espectros de impedancia compleja obtenidos, a diferentes temperaturas, para sólidos compactos de polvos cerámicos sintetizados por precipitación controlada, y con composición $ZrO_2 - 15\%CaO$, sinterizados a una temperatura de $1450^\circ C$.	135
Figura 4.60. Espectros de impedancia compleja obtenidos a una temperatura de $380^\circ C$ para los compactos con composición $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$, y sinterizados a diferentes temperaturas.	137
Figura 4.61. Espectros de impedancia compleja obtenidos a una temperatura de $430^\circ C$ para sólidos compactos con composición $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$, sinterizados a diferentes temperaturas.	139
Figura 4.62. Superposición de los espectros de impedancia compleja obtenidos de muestras sólidas compactadas, con composición $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$, sinterizados a: (a) $1400^\circ C$ y (b) $1450^\circ C$.	141
Figura 4.63. Espectros de impedancia compleja obtenidos a una temperatura de $380^\circ C$ para muestras compactadas, con composición $ZrO_2 - 10\%Y_2O_3$, sinterizadas a 1400 y $1450^\circ C$.	142
Figura 4.64. Espectros de impedancia compleja obtenidos a una temperatura de	143

430°C, para compactados del sistema $ZrO_2 - 10\% Y_2O_3$, sinterizados a 1400°C y 1450°C.	
Figura 4.65. Superposición de los espectros de impedancia compleja obtenidos, a diferentes temperaturas, para sólidos compactados del sistema $ZrO_2 - 10\% Y_2O_3$ sinterizados a: (a) 1400°C y (b) 1450°C.	145
Figura 4.66. Superposición de los espectros de impedancia compleja obtenidos, a diferentes temperaturas, de sólidos compactados de los sistemas (a) $ZrO_2 - 8\% CaO$ y (b) $ZrO_2 - 15\% CaO$ (polvos sintetizados por Pechini), y sinterizados a 1450°C.	148
Figura 4.67. Gráfico de Arrhenius, logaritmo de la conductividad total en función del inverso de la temperatura, obtenido para sólidos compactados del sistema $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$, conformados con polvos cerámicos sintetizados por MPC, sinterizados a 1450°C.	150
Figura 4.68. Superposición de los gráficos de Arrhenius correspondientes a los sistemas de ZrO_2 con diferente % en moles de CaO , conformados con polvos cerámicos sintetizados por MPC, y sinterizados a 1450°C.	151
Figura 4.69. Curva de Arrhenius correspondiente al “bulk” del material, con composición $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$, y sinterizado a 1400°C (se utilizó polvo cerámico sintetizado por Pechini).	152
Figura 4.70. Curva de Arrhenius del borde de grano de muestras sólidas del sistema $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$, conformadas con polvos cerámicos sintetizados por Pechini y sinterizado a 1400°C.	154
Figura 4.71. Curva de Arrhenius obtenida al considerar la conductividad total del sistema $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$, sinterizado a 1400°C.	155
Figura 4.72. Curvas de Arrhenius correspondientes al grano, borde de grano y conjunto grano-borde de grano obtenidas para sólidos compactos, conformados con polvos cerámicos con composición $ZrO_2 - 10\% Y_2O_3$ sintetizados por Pechini, y sinterizado a 1400°C.	156
Figura 4.73. Curvas de Arrhenius obtenidas considerando la conductividad total de las muestras con composición (a) $ZrO_2 - 8\% CaO$ y (b) $ZrO_2 - 15\% CaO$, sinterizadas a 1400°C.	157
Figura 6.1. Espectro infrarrojo del óxido de itrio.	169
Figura 6.2. Espectro infrarrojo del óxido de calcio (CaO) producto de la calcinación del acetato de calcio a 700°C durante 2 horas.	170
Figura 6.3. Diagrama de equilibrio de fases correspondiente al sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$.	171
Figura 6.4. Diagrama de equilibrio de fases correspondiente al sistema $ZrO_2 - CaO$.	172
Figura 6.5. Espectro de impedancia obtenido para los compactos conformados con $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$ y con una cantidad desconocida de cobalto sinterizados a 1400°C, a una temperatura de (a) 380 y (b) 430°C.	173
Figura 6.6. Espectro de impedancia obtenido para los compactos conformados con $ZrO_2 - 10\% Y_2O_3$ y con una cantidad desconocida de cobalto sinterizados a 1400°C, a una temperatura de (a) 380 y (b) 430°C.	175

Figura 6.7. Superposición de los gráficos de Arrhenius correspondientes al aporte total, obtenidos de los sistemas (a) $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$ y (b) $ZrO_2 - 10\% Y_2O_3$, contaminados con una cantidad de cobalto desconocida.	176
Figura 6.8. Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido correspondientes a: (a) MPC 8% Y_2O_3 , (b) MPCH 8% Y_2O_3 , (c) MPC 8% CaO y (d) MPCH 8% CaO.	178
Figura 6.9. Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido correspondientes a: (a) MPC 8% Y_2O_3 , (b) MPCH 8% Y_2O_3 , (c) MPC 8% CaO y (d) MPCH 8% CaO.	179

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

σ	Conductividad
$\sigma_{gi}, \sigma_{gb}, \sigma_t$	Conductividad del Interior del Grano, Borde de Grano, Total
ρ	Densidad
ρ_t, ρ_e	Densidad Teórica, Experimental
T_s	Temperatura de Sinterización
E_a	Energía de Activación
ATG	Análisis Termogravimétrico
ATD	Análisis Térmico Diferencial
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DRX	Difracción de Rayos X
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada Rápida de Fourier
MET	Microscopia Electrónica de Transmisión
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
MPC	Método de Precipitación Controlada
MPCH	Método Pechini
MCP	Modelo de Carga Parcial
IS	Espectroscopia de Impedancias
SOFC	Celda de Combustible de Óxido Sólido
CSZ	Circonia Cúbica Estabilizada
PSZ	Circonia Parcialmente Estabilizada
TZP	Poli-cristales de Circonia Tetragonal
LAV4	Cuarto Lavado
PVA	Alcohol Poli-vinílico

AGRADECIMIENTOS

Lo primero que debo decir en esta página es que durante la realización de mi trabajo de grado han colaborado un gran número de personas, que a parte de ser mis compañeros y familiares, son mis amigos y que siempre han estado conmigo, apoyándome y dándome fuerza y aliento para seguir adelante con mi formación profesional; muy probablemente se queden muchos por fuera de esta lista, pero los llevo muy sinceramente en mi corazón.

Mi más sincero agradecimiento al director de este trabajo de grado, al Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez, por su dedicación y vocación investigadora que han sido un gran ejemplo para mí vida a mi paso por la universidad. Por haberse apadrinado de mí y de mi trabajo para hacer de él un trabajo de grado digna de un Ingeniero Físico. Por haberme brindado su amistad y sus conocimientos.

A los jurados, Jorge Washington Coronel y Miguel Hugo Corchuelo, por haberse tomado el tiempo necesario para leer, revisar y corregir el documento de mi trabajo de grado.

A los profesores del Departamento de Física, Sonia, Oscar, Luis Fernando, entre otros, que durante toda mi carrera pusieron su granito de arena para ayudar en mi formación, no sólo profesional, sino también humana, cultural y social, por sus horas de arduo trabajo para transmitirme sus valiosos conocimientos y consejos.

A mis compañeros del prestigioso Grupo de Investigación CYTEMAC, Alejandra, Ana María, Rodrigo, Javier, Ángela, Alex, etc., por haberme brindado su sincera e invaluable amistad y por haberme dado la fuerza y el apoyo en los momentos difíciles por los que pasé en el transcurso de este trabajo.

A Ana Milena Cruz Rodríguez y Ana Candida, en el Laboratorio de Materiales Vítreos (LaMaV) de la Universidad Federal de São Carlos (Brasil), por su oportuna y valiosa colaboración en la caracterización eléctrica de las muestras mediante impedancia compleja y por la caracterización de difracción de rayos X.

Finalmente, en el lugar más importante figuran El Señor Padre y toda mi familia, en especial al ser más maravilloso, a la mujer que me dio la vida y que ha hecho de mí un hombre en todo el sentido de la palabra, mi madre, Socorro Semanate Navia. Por su sacrificio y apoyo incondicional, para que yo llevara a cabo mis estudios. A mi Padre, Luis Narváez, por su apoyo incondicional para culminar este primer escalón de mi vida profesional, a mis hermanas, Catalina y María Camila, a mis Abuelos, a mis Tíos y a mis Primos, porque son ellos la razón de mi existir.

RESUMEN

La circonia (ZrO_2) es un material cerámico de gran interés industrial y comercial. Por su elevada dureza, se utiliza en mezclas para mejorar las propiedades mecánicas de algunos materiales, para fabricar instrumentos de corte y cerámicos funcionales. Por su alto punto de fusión ($2650^\circ C$), superior al de la alúmina, es posible emplearlo para la fabricación de crisoles que se usan en fundición y aplicaciones refractarias. Gracias a que es un material biocompatible y resistente al desgaste, se usa para fabricar prótesis de cadera, rodilla y piezas dentales. Dopado con algunos óxidos presenta conductividad iónica, útil en la fabricación de celdas de combustible, sensores de gas, ventanas inteligentes, etc.

Este trabajo consistió en sintetizar circonia dopada con óxido de calcio o itrio por los métodos de precipitación controlada y precursor polimérico, o Pechini, partiendo de precursores que contenían los cationes de interés, como el oxiclورو de circonio, el acetato de itrio y el acetato de calcio; los porcentajes de los dopantes que se incorporaron a la matriz de circonia se establecieron en 8, 10 y 15%, con los cuales se garantizó la estabilización de la fase cúbica a temperatura ambiente. Se tomó como referencia el trabajo desarrollado por John Jairo Cabrera, egresado del programa de ingeniería Física, entre otros [2, 10, 15].

Las sales se diluyeron en agua destilada y se utilizó hidróxido de amonio como agente precipitante. Los polvos resultantes de la síntesis fueron sometidos a molienda durante una hora para homogeneizar, des-aglomerar y reducir el tamaño de las partículas. Fue necesario estudiar muy bien las variables involucradas en los procesos de síntesis, con el objeto de tener un buen control, en cuanto a las características morfológicas, estructurales y dimensionales de los polvos resultantes, ya que éstas influyen de manera directa sobre las propiedades finales de los óxidos, concretamente sobre las propiedades eléctricas. Las muestras se trataron térmicamente para obtener polvos cerámicos con

tamaño de partícula nanométrico que permitan conformar dispositivos bien densificados y aceptables propiedades de conductividad iónica.

Se utilizaron técnicas de análisis no destructivas para caracterizar la materia prima y los compactos conformados, mediante Difracción de Rayos X (DRX), para conocer las fases cristalinas presentes en la muestra, Espectroscopia Infrarroja con Transformada Rápida de Fourier (FTIR), para definir grupos funcionales que existen en la muestra, y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), para determinar la morfología y el tamaño de la partícula. Además se caracterizaron las muestras eléctricamente mediante impedancia compleja y curvas de conductividad en función del inverso de la temperatura, obteniendo la energía de activación necesaria para que los mecanismos de conducción iónica puedan darse.

Los resultados obtenidos de la investigación proporcionaron datos que permitieron establecer el efecto de los métodos de síntesis, de la cantidad y naturaleza de los dopantes, temperatura y tiempo de sinterización y presión de conformado de las muestras, sobre las propiedades eléctricas de los dispositivos conformados.

Capítulo 1

Planteamiento, Justificación y Objetivos

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Hoy en día la ciencia de los materiales constituye una sólida disciplina sobre la que se asienta buena parte del desarrollo de la tecnología. Un descubrimiento científico suele tardar muchos años, a veces siglos en llevarse a la práctica, sino se desarrolla el material que pueda hacer realidad la puesta en servicio del fenómeno. Un ejemplo bien patente lo constituyen los materiales, por cierto cerámicos, conductores iónicos, cuyo interés se ha incrementado en los últimos años debido a las características y aplicaciones que ellos presentan en el campo tecnológico. El óxido de circonio (ZrO_2) es uno de estos materiales de interés.

Actualmente, la investigación en el campo de los conductores iónicos está muy activa, entre los temas de interés está el uso de la circonia como materia prima para la fabricación de estos dispositivos, lo que ha llevado a buscar nuevos métodos de síntesis que permitan garantizar la reproducibilidad de las características nanométricas y de pureza química que se requieren.

En Colombia, el conocimiento y la tecnología de los conductores iónicos no están muy bien difundidos, lo que hace necesario realizar un mayor trabajo investigativo en esta temática, concretamente en conductores iónicos de estado sólido.

El problema principal a abordar en este trabajo de grado está relacionado con el efecto que tiene el método de síntesis, y el procesamiento cerámico, sobre las propiedades finales del producto; en particular, no se conoce completamente el efecto de los principales parámetros involucrados en el proceso tales como concentración, naturaleza de los precursores, y condiciones para el prensado y el tratamiento térmico a que debe someterse la pieza para su densificación y óptimo comportamiento como conductor iónico, propiedad necesaria para fabricar celdas de combustible como fuente alternativa de energía.

1.2. JUSTIFICACIÓN

El dióxido de circonio es un material cerámico que presenta características muy atractivas en el campo tecnológico e industrial; dependiendo del método de síntesis, procesamiento y conformado de la pieza final, se puede emplear como material para recubrimientos (barrera térmica) en motores y reactores nucleares, se puede alea con otros materiales mejorando algunas de sus propiedades mecánicas. La circonia presenta una dureza elevada (entre 8 y 9, superior a la alúmina que es de 7,5 en la escala de Mohs) lo cuál la hace especialmente útil para conformar mezclas con otros materiales. Además tiene un punto de fusión de 2650°C, superior al de la alúmina, lo que lo hace muy adecuado para fabricar crisoles de fundición y materiales refractarios. Por otro lado es un material biocompatible, por lo que se viene utilizando para realizar prótesis parciales y totales implantables en el cuerpo humano.

Otra aplicación de gran interés del ZrO_2 es como conductor iónico. Una vez que se estima la concentración de los dopantes, que permita garantizar la estabilización de la fase cúbica a temperatura ambiente, necesaria para generar vacancias en la estructura cristalina que permitan la conductividad iónica, con él se pueden fabricar celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), sensores de gas, ventanas inteligentes, etc. Los desarrollos que se pueden lograr en este tema son muy importantes ya que contribuyen al desarrollo de nuevos dispositivos para la generación de energía eléctrica con mayor eficiencia y menor contaminación (fuentes alternativas de energía). Lo anterior ha sido de gran utilidad para la generación de energía en las aeronaves de la NASA y para el desarrollo de una nueva generación de autos menos contaminantes. Las pilas de combustible también son empleadas en dispositivos estacionarios como instalaciones domésticas, electricidad domiciliaria, dispositivos portátiles como ordenadores, calculadoras y teléfonos móviles.

Por todo lo anterior es muy justificable un proyecto que investigue nuevos métodos de síntesis del ZrO_2 , dopado con CaO o Y_2O_3 , que esté interesado en optimizar el conformado de los mismos y en determinar el efecto de los anteriores procesos sobre las

propiedades finales del material compactado. Más aún cuando este tema de trabajo, conductores iónicos, es muy incipiente en nuestro país a pesar de la gran potencialidad de estos dispositivos en las nuevas tecnologías.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. *Objetivo general*

- ❖ Obtener óxido de circonio como conductor iónico, dopados con CaO o Y₂O₃, a partir de los métodos de síntesis precipitación controlada y precursor polimérico y determinar el efecto del método de síntesis y procesamiento cerámico sobre las características micro-estructurales y eléctricas de los materiales sinterizados.

1.3.2. *Objetivos específicos*

- ❖ Optimizar los parámetros involucrados en los métodos de síntesis, precipitación controlada y precursor polimérico, para obtener polvos cerámicos de ZrO₂ dopado con CaO o Y₂O₃ con tamaño de partícula nanométrico y baja aglomeración.
- ❖ Caracterizar los polvos cerámicos obtenidos para determinar las fases cristalinas presentes, grupos funcionales existentes en la muestra y su comportamiento ante tratamientos térmicos.
- ❖ Determinar el procesamiento cerámico más adecuado para obtener conductores iónicos bien densificados.
- ❖ Caracterizar eléctrica y micro-estructuralmente los conductores iónicos obtenidos para determinar la relación estructura – propiedades.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. INTRODUCCIÓN

Los materiales electro-cerámicos abarcan gran cantidad de compuestos con propiedades eléctricas muy variadas, mostrándose algunas de ellas inalcanzables para otro tipo de materiales ^[1], la circonia cúbica estabilizada (CSZ) es una de ellas. Tales propiedades les confieren más versatilidad en cuanto a sus posibles aplicaciones y abre una vía prácticamente ilimitada para obtener nuevos materiales con diferentes propiedades, mediante pequeñas modificaciones composicionales. La naturaleza cerámica es la mayor fuente de dificultades en su manipulación. La combinación entre fragilidad y dureza junto con el carácter refractario (habitualmente se necesita cocer el material a temperaturas muy altas para obtener una dosificación adecuada) hacen que desarrollar formas complejas en tamaño reducido sea un problema arduo. A menudo hay que añadir lo que tradicionalmente ha sido el punto débil de cualquier material cerámico, la reproducibilidad. Si bien se ha avanzado mucho, a medida que la necesidad de reducir dimensiones obliga a procesamientos más sofisticados, resurge la falta de reproducibilidad y la fiabilidad.

En los últimos años se viene manifestando un gran interés por el estudio de los llamados conductores iónicos rápidos o conductores superiónicos. Estos materiales se caracterizan por permitir el desplazamiento de átomos cargados eléctricamente a través de su estructura dando lugar a un transporte de carga o corriente eléctrica donde los portadores son iones. Esta peculiaridad hace de ellos pieza clave en diversas aplicaciones, entre las que se encuentran los sensores, las baterías recargables o las pilas de combustible ^[2]. En este sentido todavía hay interesantes fronteras por superar, por ejemplo extender la duración o capacidad de las baterías de litio actuales, o la reducción de la temperatura de funcionamiento de las células de combustible de oxígeno, debido a las malas prestaciones de los materiales empleados como electrolitos a temperatura ambiente. Para estas aplicaciones es fundamental que la oposición al transporte de carga sea la menor posible, por lo que el interés en los llamados conductores iónicos rápidos o superiónicos ha sido y continúa siendo muy elevado. Por otro lado, la investigación apunta hacia lograr un mejor entendimiento de los mecanismos que subyacen en el proceso de transporte o difusión de

los iones de estos materiales, para poder así avanzar en la preparación de materiales con mejores propiedades para su aplicación industrial.

El transporte de carga en los conductores iónicos sólidos tiene lugar mediante el salto de los iones, átomos cargados positiva o negativamente, a posiciones vecinas accesibles en la estructura del material. Para que tenga lugar, por tanto, el transporte o difusión de iones en estos materiales, se deben satisfacer algunas características. Los sólidos conductores iónicos deben presentar una estructura que sostenga mecánicamente al material pero que a su vez tenga posiciones accesibles a los iones que estén vacías, para permitir un desplazamiento de iones portadores de carga a través de la estructura del material. Estas posiciones deben ser energéticamente equivalentes, o casi equivalentes, a las ocupadas por dichos iones en equilibrio. Los iones móviles, en general, serán poco masivos, puesto que necesitan poder saltar con facilidad a estas posiciones vecinas. Por último, las posiciones accesibles a los iones deben estar conectadas entre sí, y lo que es casi más importante, deben formar un camino continuo que atraviese la muestra (percolación), para que se pueda dar una conducción iónica a largas distancias. En los materiales que poseen las características mencionadas se puede desarrollar una conducción iónica por saltos de los átomos cargados positiva o negativamente a través de las posiciones accesibles en la estructura del material.

La movilidad de los iones depende por lo tanto de la probabilidad de salto de los iones a posiciones vecinas, probabilidad que está activada térmicamente ^[2]. Dado que los iones tienen que superar una barrera de potencial para salir de su pozo energético y acceder a una posición vecina, la frecuencia efectiva de salto será mayor cuanto mayor sea la temperatura. El inverso de dicha frecuencia es el tiempo medio entre saltos, que lógicamente disminuirá al aumentar la temperatura. A una temperatura dada, y en equilibrio, el número de iones saltando en las distintas direcciones del espacio es estadísticamente el mismo, con lo que no se produce un desplazamiento efectivo de carga eléctrica en ninguna dirección. Sin embargo, si se somete a un conductor iónico a la presencia de un campo eléctrico, se favorecerán los saltos de iones en la dirección marcada por dicho campo, produciendo la aparición de una corriente eléctrica en la misma dirección. Por último mencionar que en los conductores iónicos la conductividad electrónica, si existe,

tiene un valor sensiblemente menor a la conductividad iónica. Por tanto, los electrones deben estar fuertemente ligados a los átomos, siendo predominante en estos compuestos el enlace iónico. Aquellos materiales que presentan una conducción electrónica comparable a la conducción iónica son los llamados conductores mixtos, y también tienen aplicación importante, por ejemplo, en otros elementos de baterías.

Hay una gran diversidad de materiales en los que se da un transporte de carga mediante el salto de los iones que van desde mono-cristales o cerámicas, hasta vidrios, y líquidos. La mayoría de trabajos de conductividad iónica tratan sobre vidrios, porque presentan una estructura desordenada que favorece la conducción iónica y son mejores candidatos para aplicaciones al no presentar bloqueo de los iones portadores en fronteras de grano ^[3, 4]. Entre estos materiales se encuentran: AgI, β -alúmina, conductores super-iónicos de sodio (NASICON) ^[5], conductores super-iónicos de litio (LISICON), algunas perovskitas ^[6], y conductores de oxígeno como óxidos de bismuto y vanadio BIFEVOX ^[7], o como los óxidos de circonia cúbica estabilizada ^[8]. También se han caracterizado compuestos vítreos como boratos de iones alcalinos ^[9].

2.2. EL ZrO_2 COMO CONDUCTOR IÓNICO

En estado natural, la circonia tiene una estructura cristalina monoclinica conocida como circonia no estabilizada, desde temperatura ambiente hasta 1150°C; a esta última temperatura se presenta una transformación martensítica a una estructura tetragonal. Por encima de 2370°C, el óxido presenta una estructura cristalina cúbica estable hasta la fusión del mismo a 2650°C. En la figura 2.1 se muestran éstas estructuras. El óxido de circonio también puede presentar una estructura ortorrómbica a altas presiones. Las cuatro formas de este óxido mantienen una estrecha relación con la estructura fluorita. La transformación monoclinica-tetragonal, que se produce a 1150°C, está acompañada por un cambio de volumen del orden de un 4% y 8% por desplazamiento de cizalladura, lo cual ocasiona la fragilización de la pieza ^[10].

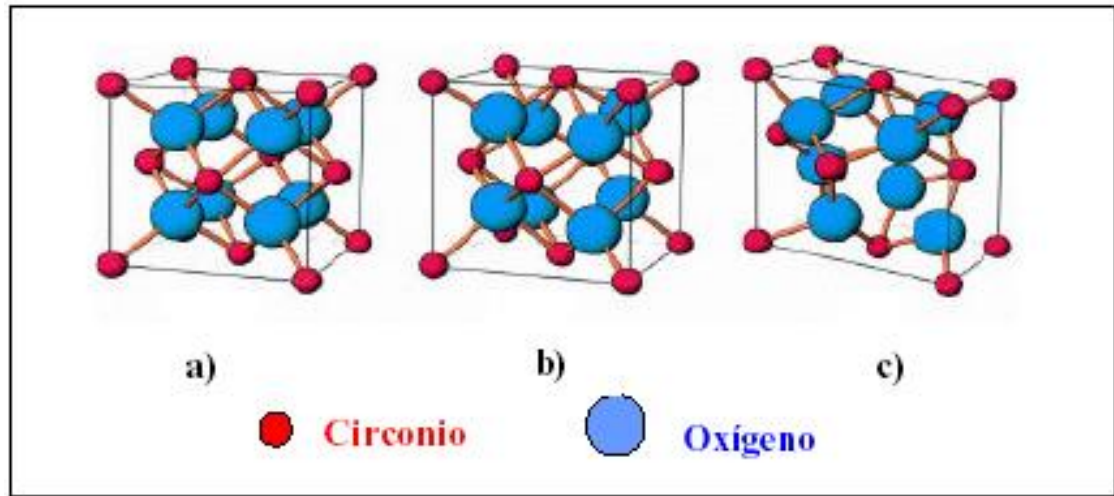


Figura 2.1. Representación de los tres polimorfos de la circonia: a) cúbica, b) tetragonal y c) monoclinica.

Con el fin de evitar la fractura de las piezas de circonia, debido al aumento de volumen durante la transformación de fase alrededor de los 1150°C, se busca estabilizar la estructura tetragonal aún a temperatura ambiente. Esto se logra dopando la circonia con algunos óxidos ($M^I O$ y $M_2^{II} O_3$); esta circonia recibe el nombre de circonia estabilizada y dependiendo del tipo y cantidad de óxido utilizado en el dopado, se puede obtener una fase cristalina tetragonal, cúbica o mezcla de ellas. Dentro de los tipos de circonia estabilizada se encuentra la circonia parcialmente estabilizada (PSZ), para la cual se utiliza alrededor de un 3% en moles de un óxido dopante, y permite obtener buenas propiedades mecánicas ^[11].

Otro tipo de circonia estabilizada son las conocidas como CSZ, o circonia cúbica estabilizada, las cuales tienen una fase cúbica totalmente estabilizada desde temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión. También se pueden obtener materiales policristalinos de circonia tetragonal parcialmente estabilizada (TZP) en los cuales, con pequeñas cantidades de dopante, se pueden obtener poli-cristales de circonia tetragonal. Estos son materiales monofásicos policristalinos, de grano muy pequeño, y fundamentalmente corresponden al sistema binario $ZrO_2 - Y_2O_3$ aunque también se prepara a partir de otros sistemas como $ZrO_2 - CeO_2$, $ZrO_2 - CaO$, $ZrO_2 - MgO - Y_2O_3$ y $ZrO_2 -$

TiO₂ – Y₂O₃. La adición de estos óxidos genera en la circonia vacancias de oxígeno, en una cantidad proporcional a la cantidad de óxido dopante, lo que le confiere cierta conductividad iónica al sistema ^[10, 11].

2.2.1. El óxido de circonio (ZrO₂) dopado con óxido de itrio (Y₂O₃) y dopado con óxido de calcio (CaO)

La conducción iónica surge cuando se dopa con óxidos de cationes aliovalentes, introduciendo con ello vacantes de oxígeno en la estructura cristalina, que hoy se sabe que son los defectos puntuales dominantes, y los responsables de la conducción iónica. Usando la notación de Kröger-Vink ^[12], la reacción de sustitución de Zr⁴⁺ por Y³⁺ puede expresarse como:



de modo que por cada molécula de Y₂O₃ se genera media vacante de oxígeno, y son éstas las que, siendo móviles dentro de la estructura cristalina, producen la conducción iónica.

Del mismo modo, la sustitución de Zr⁴⁺ por Ca²⁺, utilizando la misma notación:



de modo que por cada molécula de CaO se genera una vacante de oxígeno.

En la figura 2.2 se muestra el esquema de las vacantes generadas al dopar la circonia con Y₂O₃ o CaO.

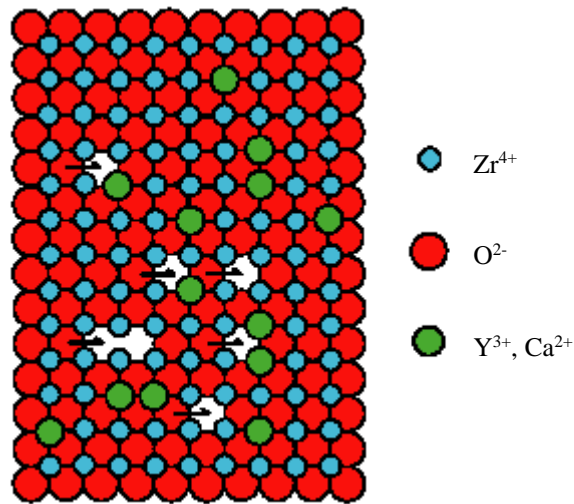


Figura 2.2. Vacantes generadas por la incorporación de impurezas a la matriz de circonia.

Como se observa en la figura 2.2, la incorporación de impurezas en la red de la circonia genera las vacancias necesarias para la movilidad de los iones de oxígeno. Estas vacancias deben estar conectadas entre sí para permitir un desplazamiento de largo alcance a través de la estructura.

2.3. ASPECTOS GENERALES DE LOS MECANISMOS DE CONDUCCIÓN

La conducción eléctrica ocurre por el alto grado de migración, ya sea de los electrones o de los iones. Usualmente en la conducción predomina uno u otro tipo de portador de carga, pero en algunos materiales inorgánicos ambos mecanismos son apreciables.

Para algunos materiales portadores de carga, la conductividad específica (conductividad de un cristal del material con constante de celda igual a la unidad) está dada por ^[13]:

$$\sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i \quad (2.3)$$

donde n_i es el número de portadores de carga de la especie i , e_i es su carga y μ_i su movilidad. Para electrones e iones monovalentes, e es la carga de un electrón.

Existe un pequeño grupo de sólidos llamados electrolitos sólidos, conductores iónicos rápidos o conductores superiónicos, en los cuales uno o más de los iones presentes en el material pueden moverse fácilmente. Tales materiales a menudo presentan estructuras cristalinas especiales en las cuales hay túneles o capas a través de las cuales los iones pueden moverse más fácilmente.

La magnitud de la conductividad iónica depende del número de vacancias presentes, cuya concentración está determinada por la historia térmica y la pureza del cristal. Estas vacancias normalmente son creadas a través de uno de los siguientes métodos: al calentar un cristal, el número de vacancias presentes en equilibrio termodinámico se incrementa exponencialmente. Por otro lado, si se introducen impurezas aliovalentes, se generan vacancias para preservar el balance de carga, tales vacancias son extrínsecas porque ellas no estarían presentes en estado puro.

La dependencia de la conductividad iónica con la temperatura usualmente está dada por la ecuación de Arrhenius ^[13]:

$$\sigma = A \exp (-E / RT) \quad (2.4)$$

donde E es la energía de activación, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. El factor A contiene información sobre la frecuencia vibracional de los iones potencialmente móviles. Las gráficas de $\text{Log } \sigma$ en función de T^{-1} normalmente dan una línea recta, cuya pendiente es $-E/R$, que da información sobre la energía de activación. En la región extrínseca, la relación entre la conductividad específica y la temperatura depende sólo de la movilidad catiónica, esta dependencia con la temperatura también está dada por una expresión Arrhenius ^[13]:

$$\mu = \mu_o \exp (-E_m / RT) \quad (2.5)$$

donde E_m es la energía de activación para la migración de vacancias catiónicas.

En la región extrínseca la conductividad iónica depende de la concentración de vacancias y la movilidad de los iones. Esta expresión es una combinación de las ecuaciones (2.4) y (2.5):

$$\sigma = ne\mu_o \exp (-E_m / RT) \quad (2.6)$$

En la región de conductividad intrínseca, a altas temperaturas, la concentración de vacancias inducidas térmicamente es mayor que la concentración de vacancias generadas por los dopantes de tal manera que el número de éstas, n , es dependiente de la temperatura y también está dada por una ecuación de Arrhenius ^[13]:

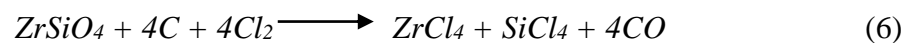
$$n = NK \exp (-E_f / 2RT) \quad (2.7)$$

donde $E_f/2$ es la energía de activación para la formación de una mol de vacancias catiónicas.

2.4. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL ZrO₂

Dentro de los principales métodos de obtención de la circonia se encuentran los que se indican a continuación; inicialmente se mencionarán los métodos convencionales.

a) Técnica de descomposición térmica y cloración. Se conforma una mezcla íntima entre circón y carbón después de la molienda, mezcla que es sometida directamente a la exposición de cloro entre 800 – 1200°C en un horno o cámara donde ocurre la siguiente reacción ^[14]:



El circonio tetraclorado, después de ser destilado, es condensado selectivamente entre 150 – 180°C para eliminar la mayor cantidad de impurezas. Después de la hidrólisis con agua, se obtiene una solución de oxiclورو de circonio o cloruro de circonio; el $ZrOCl_2$ se usa para la preparación de polvos de circonia.

b) Técnica de descomposición utilizando un óxido alcalino. El circonio puede ser descompuesto con NaOH o Na_2CO_3 . En presencia de NaOH, el circonio se descompone entre 600° - 700°C formando circonato de sodio, silicato circonato de sodio y silicato de sodio. El grado de descomposición depende de parámetros tales como tamaño de partícula del circonio, temperatura y tiempo de descomposición, etc. ^[14].

c) Técnica de descomposición en plasma. Cuando las partículas de circonio se introducen en un reactor de plasma estable, entre 6000° - 15000°C, y es apagado rápidamente, la disociación del circonio ocurre a través de la formación de los óxidos constituyentes, ZrO_2 y SiO_2 principalmente. El grado de disociación depende de parámetros del proceso tales como tamaño de partícula del circonio, tasa de flujo del gas argón, etc. ^[14].

A continuación se realizará una breve descripción de los métodos de síntesis empleados en este trabajo para obtener los polvos cerámicos de circonia dopada con óxido de itrio y con óxido de calcio.

2.4.1. Método de precipitación controlada (MPC)

En el proceso de precipitación se produce la formación de una o más fases, de composición diferente, a partir de un sistema original constituido por una sola fase homogénea. En este caso la fase homogénea corresponde a una disolución acuosa de la sal metálica $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ que se constituye en el sistema precursor. Los productos base, precursores, normalmente utilizados en el proceso de precipitación son hidróxidos, carbonatos, cloruros, sulfatos, oxalatos, etc. del metal de interés o un oxiclورو como en el

presente trabajo. El precipitado puede ser a su vez un hidróxido, un carbonato, un sulfato, un oxalato o compuestos metálicos. Los diferentes precipitados se modifican, o transforman, mediante tratamientos de re-dispersión en un solvente y envejecimiento, o térmicos produciendo polvos cerámicos con tamaño de partícula pequeño ^[10].

Frente a las reacciones en fase sólida, y fase vapor, las partículas obtenidas por procesos de precipitación controlada presentan las siguientes ventajas:

1. Alta homogeneidad del catión, o cationes, en el sistema.
2. Partículas coloidales con superficies muy activas.
3. Capacidad de obtener características morfológicas y estructurales predeterminadas debido al estricto control de las diferentes etapas del proceso.
4. Bajo costo industrial.

Los conceptos básicos se derivan del tratamiento termodinámico del proceso de condensación de un líquido a partir de una fase vapor y son aplicados al proceso de precipitación de sólidos en un líquido, aún siendo éste un proceso dinámico y por lo tanto mucho más complejo. En general, la obtención de partículas sólidas como precipitado de una disolución se puede considerar como un proceso de dos etapas: formación de los núcleos del cristal (nucleación) y su crecimiento posterior a partir de soluciones sobresaturadas. Modificando las condiciones de precipitación se pueden cambiar las características del producto final. Evitando concentraciones locales grandes de reactivos, en el seno del líquido, y controlando la cinética de la reacción, tanto la velocidad de nucleación como la de crecimiento pueden ser manipuladas para formar cristales con ciertas características. La nucleación como proceso se ve beneficiada en un medio homogéneo en el cual los precursores que reaccionan, a un pH adecuado para que ocurra la reacción, se manejan de manera controlada ^[10, 16].

Los óxidos cerámicos pueden ser obtenidos por varios métodos. Estos compuestos pueden ser sintetizados directamente a partir de un precursor químico, que contiene el catión M^+ presente en el óxido final, disolviéndolo en un medio líquido como en este trabajo. Estas transformaciones químicas son complejas e involucran reacciones que

compiten a nivel molecular, entre ellos están la reacción responsable de la formación de las estructuras abiertas y la que permita la conformación del sólido denso. Los precursores químicos pueden ser clasificados en dos grupos: las sales metálicas y los alcóxidos. En este trabajo se emplea una sal metálica M_mX_n donde M es el metal y X un grupo aniónico. Una descripción mucho más amplia de este método se encuentra en la referencia ^[15].

2.4.2. Método de precursor polimérico o Pechini (MPCH)

El proceso inicia con el conformado de un complejo entre cationes mezclados con un ácido hidroxi-carboxílico (preferiblemente ácido cítrico). Varias sales catiónicas pueden ser usadas, tales como cloruros, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos y nitratos. El nitrato, por ejemplo, y la solución de ácido cítrico se mezclan con un poli-alcohol (alcohol hidroxilo, etilen/dietilen-glicol); el sistema en continua agitación se calienta a una temperatura entre 80 y 110°C hasta obtener una solución clara. Calentando el sistema a temperatura moderada (entre 100 y 150°C) se favorece una reacción de condensación que coexiste con la formación de moléculas de agua. Durante el calentamiento, a temperatura moderada, se produce la poli-esterificación y más agua es eliminada, generándose una “resina” sólida polimérica ^[17].

La idea general es distribuir los cationes a lo largo de la estructura polimérica. La calcinación de la resina en aire o en otros gases causa perturbación del polímero, que “carboniza” alrededor de los 300°C; se asume que hay poca segregación de varios cationes que quedan atrapados en el proceso. Posteriormente, los cationes son oxidados para formar cristalitas de óxidos mezclados entre 500 y 900°C. El proceso es bastante complejo y tiene muchas variables experimentales que afectan el producto final ^[17]. Un estudio más amplio sobre este método se puede encontrar en la referencia ^[18].

2.5. PROCESAMIENTO CERÁMICO

La tasa de densificación, dp/dt , depende del tamaño de grano, d , como es predicho por varios modelos de sinterización ^[19, 20, 21]: $dp/dt \propto (1/d)^n$ donde el tamaño de grano, exponente n , tiene un valor de 3 o 4 dependiendo del mecanismo de difusión dominante (a través de la red o a lo largo de los bordes de grano). Por lo tanto, una disminución del tamaño de grano por un factor de 2 incrementará la tasa de densificación por aproximadamente un orden de magnitud.

2.5.1. Sinterización

Las nanopartículas pueden ser sinterizadas por varias técnicas pero la consolidación de cerámicos completamente densos sin crecimiento exagerado de los granos representa aún un desafío. El factor limitante más grande en el proceso de sinterización de muchos polvos ultra-finos para la completa sinterización es la presencia de aglomerados ^[22]. Durante la compactación esos aglomerados se comportan como grandes entidades introduciendo una gran variación en el tamaño de los poros. Los poros solo pueden ser removidos a altas temperaturas y largos tiempos de sinterizado, resultando en un crecimiento exagerado de los granos.

Un polvo compacto presenta un exceso de energía libre superficial la cual es reducida durante la sinterización mediante dos mecanismos: crecimiento del grano y densificación. La densificación ocurre si la materia es transportada desde el borde de grano al cuello en la intersección del poro y del borde. En el estado inicial el número de partículas en contacto aumenta, se forman los cuellos y el volumen de poros disminuye. En el estado intermedio, se forman poros esféricos y puede ocurrir coarsening. En el estado final de la sinterización, crecen los granos y densifica el material ^[23].

2.5.2. Caracterización de los compactos

La densidad de los compactos en verde y sinterizados es medida tomando las medidas geométricas y la masa de las muestras. El volumen total de los poros en la etapa inicial, asumiendo geometría cilíndrica, frecuentemente es medido por el método de adsorción de nitrógeno ^[24]. Gráficas de densidad en función de la presión, en función de la temperatura y del tiempo de sinterización son requeridas para determinar las condiciones más adecuadas para conformar los compactos ^[25].

REFERENCIAS

1. Rodríguez, S., “*Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Titanato de Bario, BaTiO₃*”, Tesis de Pregrado, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Universidad del Cauca, (2004).
2. Rivera, A. C., “*Movilidad Iónica en Conductores Superiónicos: Movilidad Local, Percolación y Relajación Vibracional*”, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, (2003).
3. Angell, C. A., and *Annu. Rev. Phys. Chem.*, pp 43, 693, (1992).
4. Robertson, A. D., West A. R., and Ritchie, A. G., *Solid State Ionics*, pp 104, 1, (1997).
5. Mouahid, F. E., Zahir, M., Maldonado-Manso, P., Bruque, S., Losilla, E. R., Aranda, M. A. G., Rivera, A., León, C., and Santamaría, J., *J. Mater. Chem.*, pp 3258, (2001).
6. Rivera, A., Várez, A., Sanz, J., Santamaría, J., and León, C., *J. of Alloys and Compounds*, pp 323-324, 545, (2001).
7. Peña, V., Rivera, A., León, C., Santamaría, J., García-González, E., y González-Calbet, J. M., *Chem. Mater.*, pp 14, 1606, (2002).
8. Rivera, A., Santamaría J., and León, C., *Appl. Phys. Lett.*, pp 78, 610, (2001).

9. Rivera, A., Santamaría, J., León, C., Sanz, J., Varsamis, C. P., Chryssikos, G. D., and Ngai, K. L., *J. Non-Cryst. Solids*, pp 307-310C, 1024, (2002).
10. Águila, F. C., “*Procesado, Sinterización, Estabilidad y Propiedades de Materiales Cerámicos de Circonia Tetragonal en los Sistemas $ZrO_2 - TiO_2 - CeO_2$ y $ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3$* ”, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, (1998).
11. Chaim R., and Hefetz, M., “*Fabrication of Dense Nanocrystalline $ZrO_2 - 3 \text{ wt.} \% Y_2O_3$ by Hot-Isostatic Pressing*”, *J. Mater. Res.*, pp 13 [7], 1875, (1998).
12. Kröger F. A., and Vink, H. J., “*Solid State Physics*”, v.3, Edited by F. Seitz and D. Turnbull. Academic Press: New York, 1956.
13. West A. R., “*Solid State Chemistry and its Applications*”. John Wiley & Sons Inc., (1984).
14. Ganguli, D., and Chatterjee, M., “*Ceramic Powder preparation: A Handbook*”, Kluwer Academic Publishers, (1997).
15. Cabrera, J. J., “*Síntesis y Caracterización de Oxido de Circonio*”, Tesis de Pregrado, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Universidad del Cauca, (2003).
16. Tezak, B., and Dept. of Physical Chemistry, Institute “Ruder Bosković”, “*Coulombic and Stereochemical Factors of Colloid Stability of Precipitating Systems*”, (1966).
17. Eror, N. G., and Anderson, H. U., “*Polymeric Precursor Synthesis of Ceramic Materials*”, in *Better Ceramics Through Chemistry*, Ed. Ited, pp. 571 – 77, (1986).

18. Ahumada, L. M., “*Síntesis y Caracterización de Silicatos de Calcio Utilizando Como Precursor de Sílice la Cascarilla de Arroz*”, Tesis de Pregrado, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Universidad del Cauca, (2005).
19. Coble, R. L., J. Appl. Phys., pp 32, 787, (1961).
20. Herring, C., J. Appl. Phys., pp 2, 301, (1950).
21. Swinkels F. B., and Ashby, M. F., Acta Metall., pp 29, 259, (1981).
22. Yan, M. F., chapter “*Solid State Sintering*” in Engineered Materials Handbook, Volume 4 “*Ceramics and Glasses*”, S. J. Shneider, (chairman) ASM International, pp 304, (1991).
23. German, R. M., chapter “*Fundamentals of Sintering*” in Engineered Materials Handbook, Volume 4 “*Ceramics and Glasses*”, S. J. Shneider, (chairman) ASM International, pp 260, (1991).
24. Barret, E. P., Joyner, L. G., and Halenda, P. P., J. Am. Ceram. Soc., pp 73, 373, (1951).
25. Graaf, M. A. C. G., Ter, J. H. H., and Burggraaf, A. J., J. Mater. Sci., pp 20, 1407, (1985).

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

3.1. EQUIPOS Y REACTIVOS

A continuación se citan los equipos y reactivos utilizados, en este trabajo, para la síntesis y procesamiento de los polvos cerámicos.

Equipos:

- pH-metro Metrohm 744.
- Docimat Metrohm 775.
- Conductímetro Metrohm 712.
- Agitador Ultra-Turrax T50 Basic.
- Molino de Atricción RW16 Basic.
- Horno MaxThermo MC-2838P.
- Prensa uniaxial.
- Troquel cilíndrico.
- Sistema de Vacío B-169 Büchi.

Reactivos:

- Oxiclورو de circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$; Acros 98%).
- Acetato de itrio ($Y[CH_3COO]_3$; Aldrich 99,9%).
- Acetato de calcio ($Ca[CH_3COO]_2$; Carlo Erba 99%).
- Acido nítrico (HNO_3 ; Carlo Erba 65%).
- Hidróxido de amonio (NH_4OH ; Mallinckrodt 28%).
- Etilenglicol ($C_2H_6O_2$; Mallinckrodt 99,8%).
- Acido cítrico ($C_6H_8O_7$; Carlo Erba 99,5%).
- Tetrabutóxido de circonio ($Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$; Aldrich 80%).
- Dietilamina ($[C_2H_5]_2NH$; Aldrich 98%).

3.2. SÍNTESIS DE LA MATERIA PRIMA

Una de las etapas más importantes, sino la más relevante, es aquella a través de la cual se obtiene la materia prima. Es necesario tener un control especial sobre todos los parámetros que intervienen en el proceso de síntesis, tales como el pH del sistema, la temperatura, la velocidad de adición del precipitante, entre otros, ya que de ellos dependerá la obtención de partículas con tamaño nanométrico que permitan obtener dispositivos con alta densidad, característica necesaria en los materiales electro-cerámicos.

En este proyecto se utilizaron dos (2) métodos de síntesis para obtener los polvos cerámicos de ZrO_2 dopados con Y_2O_3 y CaO .

3.2.1. *Precipitación controlada*

En este método de síntesis se disolvieron inicialmente los precursores de los cationes de interés, en recipientes separados, en agua destilada y des-ionizada; cada sistema se mantuvo en agitación constante hasta la completa disolución de las sales, es decir, hasta obtener una solución homogénea y transparente. Posteriormente, los sistemas fueron llevados a los respectivos valores de pH, determinados de las curvas de valoración potenciométricas obtenidas previamente, adicionando cantidades controladas de NH_4OH utilizando para ello un dosificador. Las soluciones se dejaron envejecer durante 24 horas y se mezclaron utilizando un agitador de alta cizalla a 5000 rpm, durante 10 minutos, para favorecer una mezcla íntima entre las suspensiones. Usualmente, después de la agitación, se suele filtrar la suspensión resultante, con la ayuda de un sistema de vacío, se pone a secar el sólido húmedo y de esta manera se obtiene la materia prima. En otros casos, como ocurrió en este trabajo, los precursores contienen aniones que hay que eliminar, por ejemplo cloruros en el caso del oxiclورو de circonio; la no eliminación adecuada del anión puede ocasionar problemas en las etapas siguientes del procesamiento cerámico. Para esto se realizaron cuatro lavados con soluciones de dietilamina. El sólido húmedo, producto del filtrado, se re-dispersó en una solución de dietilamina 0.01M, utilizando nuevamente el

agitador, y el sistema se dejó envejecer en esta solución por 24 horas; este proceso se repitió tres veces más. Al final del último lavado se secó el sólido húmedo en una estufa y se maceró el producto en el mortero de Ágata.

En la figura 3.1 se muestra el esquema del procedimiento seguido para la síntesis de la materia prima.

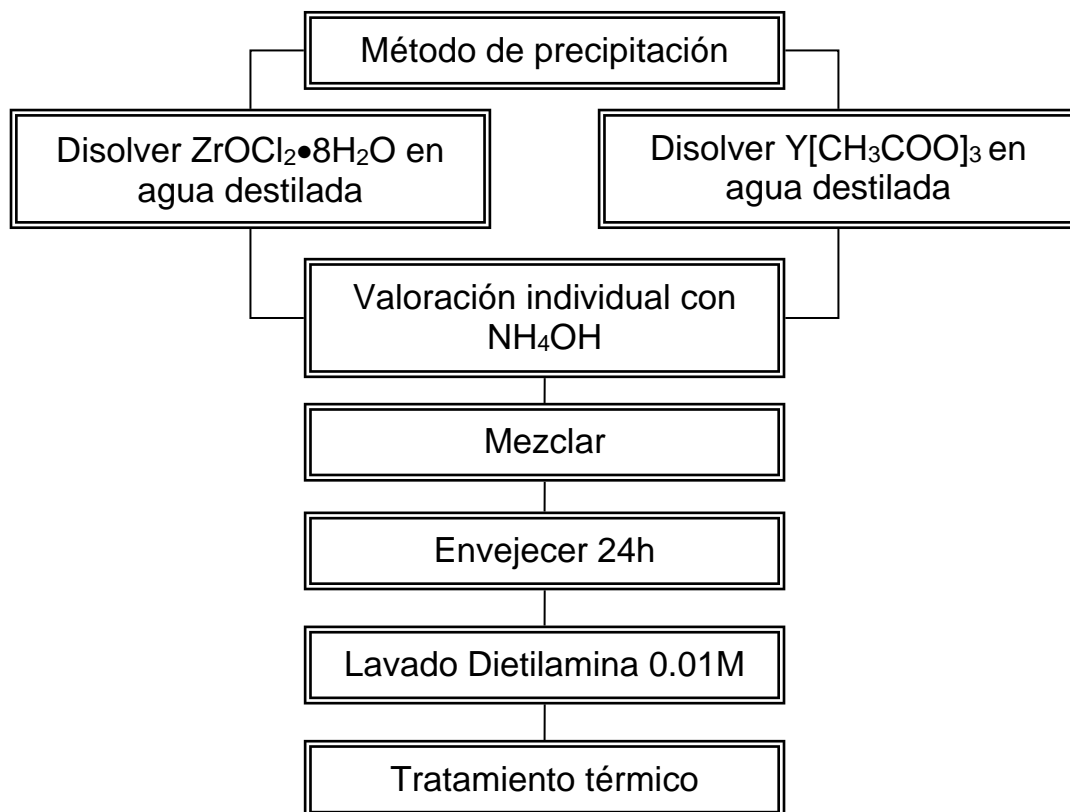


Figura 3.1. Esquema del procedimiento experimental del método de precipitación controlada.

3.2.1.1. *Curvas de valoración potenciométrica*

Uno de los puntos más importantes de cualquier método volumétrico es la detección del *punto de equivalencia*. Dicho punto corresponde a la cantidad de reactivo valorante que es equivalente exactamente a la sustancia que se está valorando.

La detección del punto equivalente en un método analítico debe ser rápida, precisa y simple. Para ello se emplean sustancias llamadas indicadores, que se añaden en pequeña cantidad a la disolución que va a valorarse y que, por intercambio de alguna partícula específica, permite la detección del punto equivalente.

En el caso específico de una valoración ácido-base, la partícula específica que se considera es el ión hidrógeno. Por lo tanto, estas sustancias indicadoras son sensibles a dicho ión, de manera que por ganancia o pérdida del mismo se transforman en otra sustancia que posee un color diferente de la de partida. Este cambio de color determinará el *punto final* de la valoración.

El advenimiento de técnicas instrumentales de análisis permitió incorporar nuevas formas de detección, del punto equivalente, que son más exactas que las que utilizan sustancias indicadoras. Estas técnicas determinan alguna propiedad fisicoquímica asociada a alguna especie química de interés para la determinación que se está realizando. Para el caso de una reacción ácido-base se utiliza el potencial eléctrico como propiedad fisicoquímica a medir.

La potenciometría consiste, entonces, en la medida del potencial de una celda en condiciones de equilibrio (corriente = 0). Mediante la misma, se puede obtener información acerca de la concentración de las especies electro-activas presentes. Dicha celda está constituida por un electrodo indicador, sensible a la actividad del ión de interés (en este caso, ión hidrógeno), y un electrodo de referencia cuyo potencial permanece constante durante la medida. El potencial de la celda se mide utilizando un mili-voltímetro de alta impedancia, tal que se cumple la siguiente relación ^[1, 2]:

$$E_{medido} = E_{ind} - E_{ref} \quad (3.1)$$

donde E_{medido} corresponde al potencial de la celda, E_{ind} al potencial del electrodo indicador y E_{ref} al potencial del electrodo de referencia. En consecuencia, el potencial de la celda variará en la medida en que el potencial del electrodo indicador lo haga. En una valoración potenciométrica, la reacción de valoración consume iones hidrógeno y la variación en la concentración de dicha especie es detectada por el electrodo indicador.

En el caso particular de valoraciones ácido-base se utiliza un electrodo combinado de vidrio, puesto que su membrana de vidrio es sensible al pH o sea a la concentración de iones hidrógeno. Este electrodo está constituido por dos tubos, uno externo y otro interno, que contienen al electrodo indicador y al electrodo de referencia; el mili-voltímetro de alta impedancia al que se conectan los electrodos recibe el nombre particular de pH-metro.

Las curvas de valoración ácido-base presentan una importante variación en el valor de pH entre el comienzo de la valoración y pasado el punto equivalente (figura 3.2). Este salto será más pronunciado cuanto mayor sea la K_a (constante de disociación ácida) o la K_b (constante de hidrólisis alcalina) del ácido o la base que se estén valorando, respectivamente. El punto final de la valoración corresponde al punto de inflexión de la curva de valoración; este punto de inflexión puede ser determinado con elevada exactitud por métodos gráficos ^[1, 2].

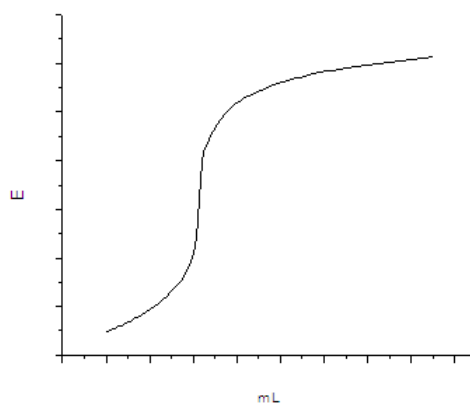


Figura 3.2. Representación de una curva de valoración potenciométrica ^[1, 2].

La detección potenciométrica del punto final puede, además, utilizarse en muchas circunstancias y proporciona datos más precisos que los que se obtendrían con la misma técnica empleando indicadores. Es especialmente útil para la titulación de soluciones coloreadas o turbias

Para la obtención de las curvas de valoración, de los sistemas de interés, se utilizó el pH-metro 744 y del dosificador 775 de Metrohm.

3.2.1.2. Curvas de valoración conductimétrica

Dentro de los métodos instrumentales de detección del punto de equivalencia, el método conductimétrico es uno de los más utilizados en valoraciones, principalmente en valoraciones ácido-base, complejo-métricas y conformación de precipitado ^[1, 2].

Las disoluciones electrolíticas, es decir, aquellas que poseen especies cargadas disueltas (cationes y aniones) poseen la capacidad de conducir la corriente. Cuando se aplica un campo eléctrico a la disolución, las especies cargadas se mueven en la disolución permitiendo el flujo de corriente. La capacidad de los diferentes iones para conducir la corriente depende principalmente del tamaño y de la carga de los mismos: cuanto más pequeños y más cargados mayor será la capacidad para la conducción. Los iones hidrógeno e hidróxido poseen la mayor capacidad para conducir la corriente, pues poseen mecanismos particulares para moverse dentro de las disoluciones acuosas que los hacen excelentes conductores de la corriente. Puesto que estos iones son muy importantes en la valoración ácido-base, la medida de la conducción de la corriente por ellos generada brinda un método adecuado para su valoración ^[1, 2, 3].

El parámetro que permite comparar la capacidad para conducir la corriente de los distintos iones es la conductividad equivalente iónica a dilución infinita, que se simboliza con la letra griega λ_o . En la Tabla 3.1 se resumen algunos valores de conductividad equivalente de iones de interés analítico, en donde se observa claramente la mayor capacidad que tiene los iones H^+ y OH^- para conducir la corriente.

Tabla 3.1. Conductividades equivalentes iónicas para diferentes iones

Catión	λ_o (ohm⁻¹cm²eq⁻¹)	Anión	λ_o (ohm⁻¹cm²eq⁻¹)
NH ₄ ⁺	73.5	ClO ₄ ⁻	67.0
Ca ²⁺	59.5	NO ₃ ⁻	71.5
H ⁺	350.0	OH ⁻	200.0

Para el caso de la valoración de un ácido débil, como el ácido acético, la fracción del mismo que se encuentra disociada es muy baja y principalmente se encontrará en la forma protonada HAc. Esto tiene como consecuencia que la conducción del HAc en medio acuoso sea muy baja.

Durante el transcurso de la valoración con hidróxido de sodio (antes del punto equivalente), los iones hidróxido (muy conductores, ver Tabla 3.1) son consumidos por el ácido acético en una proporción 1:1 (base molar), por lo que no cabe esperar un gran cambio en la conductividad de la disolución. El único cambio que puede ser detectado es el producido por la adición de iones sodio (del agente titulante), pero como su conductividad equivalente iónica es relativamente baja sólo se podrá observar un ligero cambio en la conductividad de la disolución.

Cuando se agrega una cantidad de agente titulante que excede el punto equivalente, los iones hidróxido en exceso ya no son consumidos y son capaces de conducir la corriente. Debido al alto valor de su conductividad equivalente iónica, la conductividad de la disolución aumentará progresivamente y en forma importante.

En resumen, podemos distinguir dos comportamientos: antes del punto equivalente se observa un aumento ligero de la conductividad y después un aumento importante de este parámetro; ambos comportamientos son lineales pues la conductividad es directamente proporcional a la concentración iónica. Sin embargo, las pendientes antes y después del punto equivalente serán netamente diferentes debido a las diferentes capacidades para la conducción de la corriente que poseen los iones involucrados.

Para determinar las curvas de valoración conductimétrica se utilizó el conductímetro 712 de Metrohm. Basados en las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica se determinan los valores de pH adecuados para precipitar compuestos, hidróxidos principalmente, del catión de interés. Además estas curvas permitirán controlar la reproducibilidad del proceso.

3.2.1.3. *Proceso de lavado y re-dispersión*

Durante la adición del NH_4OH , al sistema que contiene la sal de circonio, se forman complejos intermedios de circonio del tipo oxi-hidroxo y/o oxi-hidróxido de circonio considerando la carga del catión y el pH al que se realizó el proceso; además en el gel final se encuentran presentes iones cloro debido a la naturaleza del precursor, son estos iones los que se tratan de eliminar mediante este procedimiento.

Al finalizar el proceso de adición del precipitante, el precipitado se deja en reposo en el líquido madre por 24 horas y luego se filtra. El sólido húmedo se re-dispersa en un solvente, en este caso se utilizó una solución de dietilamina. Con este proceso se busca, además, modificar las propiedades de las partículas del precipitado tales como morfología y tamaño, las cuales son de interés en este trabajo porque influyen en el comportamiento eléctrico.

Cuando al gel se le adiciona el solvente, el sistema se somete a una agitación fuerte en el ultra-turrax T50 para homogenizar la suspensión y favorecer la re-dispersión de los compuestos formados; además se favorece el rompimiento de los aglomerados. El precipitado se deja en reposo durante 24 horas más y este proceso de lavado y re-dispersión se realiza cuatro veces.

3.2.2. *Precursor polimérico o Pechini*

En 1967 M. Pechini patentó un proceso de síntesis que fue usado para producir, entre otros, circonatos, ferritas y aluminatos ^[15, 16].

En este trabajo de investigación se utilizó el método anteriormente mencionado con el objetivo de obtener polvos cerámicos de alta pureza y con tamaño de partícula nanométrico, requerimientos esenciales para la fabricación de electrolitos sólidos con buenas propiedades de conducción iónica.

El procedimiento que se llevó a cabo para realizar la síntesis fue disolver ácido cítrico en etilenglicol, que previamente se calentó a 70°C , manteniendo una relación 1:4

molar, respectivamente. Cuando el ácido cítrico se disolvió completamente, y se obtuvo una solución totalmente transparente, se agregaron los precursores de interés, en este caso, acetato de itrio y tetrabutóxido de circonio. El método requiere, preferiblemente, que se obtenga una solución totalmente homogénea y transparente después de haber adicionado todos los precursores. En este trabajo no se logró esta condición debido a que el precursor de circonio se hidroliza fácilmente. La solución se dejó en agitación constante durante 24 horas para tratar de re-disolver los precipitados que se formaron con la adición del tetrabutóxido de circonio; no se obtuvieron los resultados esperados. Posteriormente, a temperatura ambiente, se adicionó hidróxido de amonio hasta llevar el sistema a un pH de 8.5, pH en el cual la temperatura alcanzó 44°C evidenciando reacciones bastante exotérmicas; por otro lado se re-disolvieron en gran parte los precipitados que previamente se habían formado. El paso siguiente fue colocar el sistema a una temperatura de 140°C para eliminar el solvente, y favorecer las reacciones de poli-esterificación, obteniéndose al final de este proceso una resina esponjosa. Por último, se puso el sistema en una estufa a 350°C, durante 24 horas; al término de este tiempo se obtiene un material de color marrón que fácilmente se retiró del recipiente para molerlo.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS

Las muestras obtenidas al final del proceso de síntesis fueron caracterizadas con el fin de determinar su naturaleza química, estructura cristalina, morfología y tamaño de partícula, comportamiento térmico y comportamiento eléctrico (iónico). Para esto se emplearon técnicas de caracterización no destructivas, tales como, Espectroscopia Infrarroja con Transformada Rápida de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Análisis Termo-gravitacional (ATG) y Espectroscopia de Impedancias (IS) con muestras sinterizadas.

3.3.1. Espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica que utiliza la interacción de la radiación con la materia para determinar los grupos funcionales que existen en la muestra, con base en los modos vibracionales de los mismos ^[1]. Los datos que se obtienen de la espectroscopia se representan en un espectro. El espectro es un diagrama donde se registra la variación de la intensidad de la radiación transmitida o absorbida, en función de su longitud de onda. Un espectro se puede utilizar para obtener información sobre los modos vibracionales de las moléculas, las geometrías moleculares, los enlaces químicos, las interacciones entre las moléculas, y procesos relacionados ^[1, 4]. A menudo los espectros se utilizan para identificar los componentes de una muestra (análisis cualitativo). Los espectros también se pueden utilizar para medir la cantidad de un compuesto presente en la muestra (análisis cuantitativo); se dice que el espectro de una sustancia pura es su "huella dactilar". En los términos más simples, la espectroscopia requiere de una fuente de energía, comúnmente un láser, y un dispositivo para medir el cambio que experimenta la radiación después de haber interactuado con la muestra (a menudo un espectrofotómetro o un interferómetro). Las aplicaciones de la espectroscopia son múltiples: análisis de polímeros y aditivos, estudios forenses, identificación de contaminantes ambientales, en la medicina, en diversas áreas de la química (organometálica, orgánica, inorgánica, agrícola, industrial), etc. Existen varios tipos de espectroscopia infrarroja, y entre ellas se destaca la que emplea la transformada rápida de Fourier. Esta es una familia de técnicas espectroscópicas en las que la muestra es irradiada por todas las longitudes de onda relevantes simultáneamente por un período de tiempo corto. El espectro de absorción es obtenido aplicando un análisis matemático al patrón de la energía que resulta.

La espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier se utilizó en este trabajo para hacer un análisis cualitativo de las muestras, es decir, con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en los polvos cerámicos obtenidos. El equipo que se utilizó para este propósito, de marca ST Termo Nicolette 200, tiene un rango de medida entre 4000 y 400 cm^{-1} .

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X corresponden a una radiación electromagnética cuya longitud de onda va desde 10 nm hasta 0,001 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$); cuanto menor la longitud de onda de los rayos X mayor es su energía y poder de penetración. Cuando los rayos X atraviesan un cristal, los átomos dispuestos de una manera regular y periódica se comportan como una red de difracción desviando los rayos y generando imágenes regulares. Los registros fotográficos de esta difracción suministran una base para deducir muchos datos relativos a la naturaleza del cristal ^[5]. Por lo tanto, la disposición de los átomos en el seno de un cristal puede determinarse utilizando difracción de los rayos X; esto permite conocer la estructura del cristal. La muestra a estudiar puede ser mono-cristalina (un solo cristal) o policristalina (muestra en polvo). La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes en una muestra.

La difracción tiene como base las interferencias ópticas que ocurren cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. En 1923 Bragg observó que las condiciones para que ocurriera interferencia constructiva de los rayos X se podían deducir considerando lo que sucedía cuando un plano simple reflejaba los rayos X (reflexión especular): cada plano se rotula utilizando una triplete de números denominada índices de Miller. Para que haya interferencia constructiva es necesario que las ondas que interfirieran tengan la misma frecuencia y estén en fase, lo que lleva a la ley de Bragg ($n\lambda = 2d\text{Sen}\theta$) ^[6]. Gracias a esta ley es posible determinar la distancia de separación entre planos cristalinos de la misma familia.

En este trabajo se utilizó difracción de rayos X, para caracterizar los polvos cerámicos obtenidos, con el fin de determinar las fases cristalinas presentes en las muestras, debido a la estrecha relación que existe entre estructura cristalina y propiedades del compuesto.

Esta caracterización se realizó en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, utilizando un Difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB. Las condiciones de medición fueron las siguientes: voltaje 40 kV;

corriente 15 mA; muestreo 0.02° (2θ); tiempo de muestreo 2s; rango de medición $10-70^\circ$ (2θ); y utilizando la radiación $K\alpha_1$ del Cu.

3.3.3. Análisis térmicos (ATG y DSC)

El análisis térmico puede ser definido como la medida de las propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura. Sin embargo, en la práctica, el término análisis térmico es usado para cubrir ciertas propiedades específicas. Estas son entalpía, capacidad calorífica, masa y coeficiente de expansión térmica. Los sólidos son “térmicamente activos” de una forma u otra y pueden ser estudiados por análisis térmico. El uso del análisis térmico, en la ciencia de estado sólido, es variado e incluye el estudio de las reacciones en estado sólido, descomposición térmica, transiciones de fase y la determinación de los diagramas de fase.

Las dos principales técnicas de análisis térmico son el análisis termogravimétrico (ATG), que automáticamente registra el cambio de peso de una muestra en función de la temperatura o el tiempo, y el análisis térmico diferencial (ATD) que mide la diferencia de la temperatura, ΔT , entre una muestra y un material inerte de referencia como función de la temperatura. Una técnica estrechamente relacionada con el ATD es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la DSC, el equipo está diseñado para permitir una medida cuantitativa de los cambios de entalpía que ocurren en una muestra en función de la temperatura o el tiempo ^[7].

La termo-gravimetría es una técnica para medir el cambio de peso de una muestra en función de la temperatura o el tiempo y el resultado usualmente aparece en una gráfica continua. La muestra, generalmente unos pocos miligramos en peso, es calentada a velocidad constante, generalmente en el rango de 1 a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, y mantiene un peso constante, W_i , hasta que esta comienza a descomponerse a una temperatura T_i . Bajo estas condiciones de calentamiento dinámico, la descomposición tiene lugar usualmente en un rango de temperaturas, T_i a T_f , y una segunda meseta de peso constante es observada por encima de T_f , el cual corresponde al peso residual W_f . Los pesos W_i y W_f , y la diferencia de

peso ΔW , son propiedades fundamentales de la muestra y pueden ser usadas para cálculos cuantitativos de los cambios de composición, etc. En contraste, las temperaturas T_i y T_f dependen de variables tales como velocidad de calentamiento, naturaleza del sólido (por ejemplo tamaño de partícula) y la atmósfera en la que se encuentra la muestra; el efecto de la atmósfera puede ser dramático. Los valores de T_i y T_f dependen de condiciones particulares del experimento, por eso no representan, necesariamente, la temperatura exacta de descomposición. El análisis térmico diferencial es una técnica en que la temperatura de la muestra a estudiar es comparada con la de un material inerte, de referencia, durante un cambio de temperatura programado. La temperatura de la muestra y la de la referencia debería ser la misma hasta que algún evento térmico suceda, tal como la fusión, descomposición o cambio de la estructura cristalina de la muestra; en caso de que la temperatura de la muestra se retrase con respecto a la de referencia es un cambio endotérmico y si se adelanta es exotérmico [8].

En este trabajo se utilizó un análisis termo-gravitacional estático con el fin de determinar la temperatura adecuada para la obtención de los óxidos de interés. Para obtener estas curvas se tomó 0.2 g de material en polvo y se llevó a temperaturas de 350, 400, 450, 500, 550, 600 y 650°C, a una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto, y se mantuvo a cada una de estas temperaturas durante un tiempo de 5 minutos. El horno utilizado, de marca MaxThermo MC-2838P, posee un rango de temperatura entre temperatura ambiente hasta 1100°C.

3.3.4. *Microscopia electrónica de transmisión (MET)*

Esta técnica permite la observación de estructuras ultra-finas, sobre una pantalla fosforescente, gracias a la visualización de las desviaciones que sufren los electrones cuando atraviesan la muestra de interés. Con un diseño similar a un microscopio óptico, este equipo permite estudiar la organización de tejidos y células así como la micro-estructura de láminas delgadas o pequeñas partículas. Además da una rápida información de la morfología que presentan los elementos que componen una muestra [1, 6, 7]. Esta

microscopia tiene como aplicación la determinación de ultra-estructuras de células, bacterias, etc., localización y diagnóstico de virus, control sobre el deterioro de los materiales, grado de cristalinidad y morfología, defectos en semiconductores, etc.

En este trabajo de grado se utilizó MET para determinar la morfología y el tamaño de partícula de los polvos cerámicos sintetizados. Para esta labor se utilizó un equipo de marca JEOL – 1200 EX, que pertenece a la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca.

3.4. PROCESAMIENTO CERÁMICO

Para obtener los dispositivos de interés es necesario conformar piezas cerámicas, prensando la materia prima y luego sinterizándola. Las condiciones adecuadas para este procesamiento cerámico se determinaron como se indica a continuación.

3.4.1. *Curvas de prensado*

Estas curvas permiten determinar el valor más adecuado de presión para alcanzar el máximo valor de densidad en verde. Para ello un gráfico de la densidad relativa de la muestra en función del logaritmo de la presión aplicada se debe obtener. En la curva generalmente se observan dos regiones lineales y son los aglomerados de partículas los principales causantes de esa presión de transición. A bajas presiones romper los aglomerados no es posible y la densidad en verde es determinada por el re-acomodamiento de las partículas en los mismos; a altas presiones se rompen los aglomerados y ocurre un aumento apreciable de las densidades en verde ^[9, 14]. En este trabajo se obtuvieron estas curvas para determinar la presión más adecuada para conformar compactos lo más densos posibles, ya que dependiendo de la condición de densidad lograda se van a tener diferentes respuestas eléctricas debido a la existencia de distintas fases y a la presencia de bordes de grano, granos, poros y electrodo. Es por lo tanto importante, por lo menos, reducir al

máximo la existencia de poros en la micro-estructura de la pastilla. Esto se podría lograr conformando las pastillas con polvos cerámicos de tamaño nanométrico y sometidos a presiones elevadas.

Para ejercer sobre las muestras en polvo presiones relativamente altas (teniendo en cuenta fallas de diseño de la máquina), se utilizó una prensa hidráulica uniaxial hecha en el laboratorio, cuya máxima presión de operación era de 5200 Psi (~36 MPa). Las presiones empleadas fueron: 2000, 2400, 2800, 3200, 3600, 4000, 4400, 4800 y 5200 Psi. El troquel empleado para el conformado de las pastillas se fabricó en acero 3340, con un diámetro interno de 12.40 mm. Se hizo el estudio de la densidad de las pastillas en función de la presión aplicada, en verde y sinterizadas, así como también el estudio de la densificación en función de la temperatura y del tiempo de sinterización, determinándose así los parámetros más adecuados para el conformado y densificación de las muestras.

La densidad de los materiales se determinó mediante la medida de sus dimensiones, con un calibrador digital, y de su masa, con una balanza de precisión. La densidad teórica de los compuestos, (ρ_t), se calculó por la regla de las mezclas ^[17] a partir de las densidades de la circonia, de la itria y de la calcia, y de la fracción porcentual de cada compuesto.

3.4.2. Sinterización

3.4.2.1. Densidad en función de la temperatura

Después de definir los valores de presión más adecuados para conformar los compactos, se determinó la temperatura de sinterización que permitiera alcanzar la mayor densificación de la pieza. Dado que los procesos fisicoquímicos que ocurren durante la sinterización del material, como los difusionales que favorecen el transporte de masa, son mecanismos térmicamente activados que conducen a la densificación de la pieza cerámica a través de la formación de cuellos, crecimiento de los granos y por lo tanto contracción de material ^[6, 10, 14]. Para obtener esta curva, el material compacto fue sometido a temperaturas de 800, 900, 1050, 1350 y 1450°C, a una velocidad de 3°C/min, todas durante una hora. Los

datos de las temperaturas de 800 – 1050°C fueron tomados utilizando un horno perteneciente al Laboratorio de Síntesis y Procesamiento Cerámico de la Universidad del Cauca. Para las otras dos temperaturas se utilizó un horno marca TKC, cuya temperatura máxima es de 1500°C, equipo de la Universidad del Valle.

3.4.2.2. Densidad en función del tiempo

Generalmente se observan diferencias considerables entre cerámicos sinterizados en aire y sinterizados en nitrógeno. Para muestras sinterizadas en aire, los poros grandes pueden crecer a expensas de los pequeños, resultando en un incremento considerable del tamaño del poro. Los cambios en la distribución del tamaño de los poros, y el continuo decrecimiento del área específica a temperaturas bajas (< 600°C), revelan que están ocurriendo modificaciones micro-estructurales; en este rango de temperatura los poros pequeños son eliminados presumiblemente por difusión superficial ^[11]. Estos procesos también serán dependientes del tiempo por lo cual es necesario hacer un estudio para determinar cual es el tiempo más adecuado para realizar la sinterización. En este trabajo, una vez definida la temperatura de sinterización ideal, se definió el tiempo más adecuado para obtener una buena densificación (>94%). Por las limitaciones de infraestructura en hornos, se escogió una temperatura de sinterización de 1050°C y se varió el tiempo de residencia de la muestra (30, 60, 90, 120, 150, 180 y 210 min).

3.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS

Con el fin de determinar el comportamiento eléctrico de muestras sinterizadas, de los sistemas estudiados, se utilizó espectroscopia de impedancia compleja.

3.5.1. *Espectroscopia de Impedancia (IS)*

La espectroscopia de impedancia compleja es una técnica de caracterización en la cual se aplica un estímulo eléctrico (voltaje o corriente) al material y se observa la respuesta (corriente o voltaje) del mismo. Usualmente se mide la impedancia directamente, en el dominio de las frecuencias, aplicando un voltaje de una sola frecuencia a la interfaz y se determina el cambio de fase y amplitud, o sea la parte real e imaginaria, de la corriente resultante a esa frecuencia. Se asume que las propiedades del sistema material-electrodo son invariantes con el tiempo; esta es la hipótesis básica para la IS y permite determinar estos parámetros, sus interrelaciones y la dependencia que tienen con variables como temperatura, presión parcial de oxígeno y corriente o voltaje bias aplicado ^[12].

Una multitud de procesos microscópicos tienen lugar a través de la celda cuando se estimula eléctricamente el sistema, lo cual lleva a una respuesta eléctrica global. Entre ellos está el transporte de electrones a través de conductores electrónicos, la transferencia de electrones en la interface electrodo-electrolito y el flujo de átomos cargados, o aglomerados, vía defectos en el electrolito. El flujo de partículas cargadas puede ser adicionalmente impedido por estructuras de bandas anómalas en los bordes de grano (particularmente si hay presentes segundas fases en esas regiones) y por defectos puntuales en el bulk del material.

Cualquier propiedad intrínseca que influya sobre la conductividad de un sistema material-electrodo, o un estímulo externo, puede ser estudiada con IS. Los parámetros derivados de un espectro de IS caen generalmente dentro de dos categorías: (a) aquellos que están directamente relacionados con el material, tales como conductividad, constante dieléctrica, movilidad de carga, equilibrio de las especies cargadas y (b) aquellos pertinentes a la interface material-electrodo, como la velocidad de adsorción-reacción, la capacitancia en la región de la interface y el coeficiente difusional de especies neutras en el electrodo ^[12, 13].

Las condiciones de trabajo que se utilizaron para este estudio fueron las siguientes: las muestras fueron pulidas con carburo de silicio, granulometría 380, y después con granulometría 1000 para dar una mejor acabado, y posteriormente se pasaron por lija 1200,

para facilitar posteriormente el retirar el electrodo. Los materiales fueron electrodados utilizando sputtering con alvo de platina Bal-tec 54 mm LZ 02228 KN, 5 minutos por cada lado.

Las medidas de impedancia fueron realizadas utilizando un Solartron 1260 Impedance/Gain Phase Analyzer con las siguientes especificaciones: potencial DC 0 V; amplitud 500 mV; rango de frecuencia 0.1 Hz – 10 MHz; tiempo de integración 0.2 segundos; puntos por década, 10.

El equipo muestra una gráfica de la parte imaginaria de la impedancia en función de la parte real de la misma, como se muestra en la figura 3.3 (b) y (d). Los circuitos que se muestran en la figura 3.3 (a) y (c) son utilizados para simular los fenómenos fisicoquímicos que ocurren al interior del compacto y para ajustar las gráficas cuando existe dispersión en frecuencias.

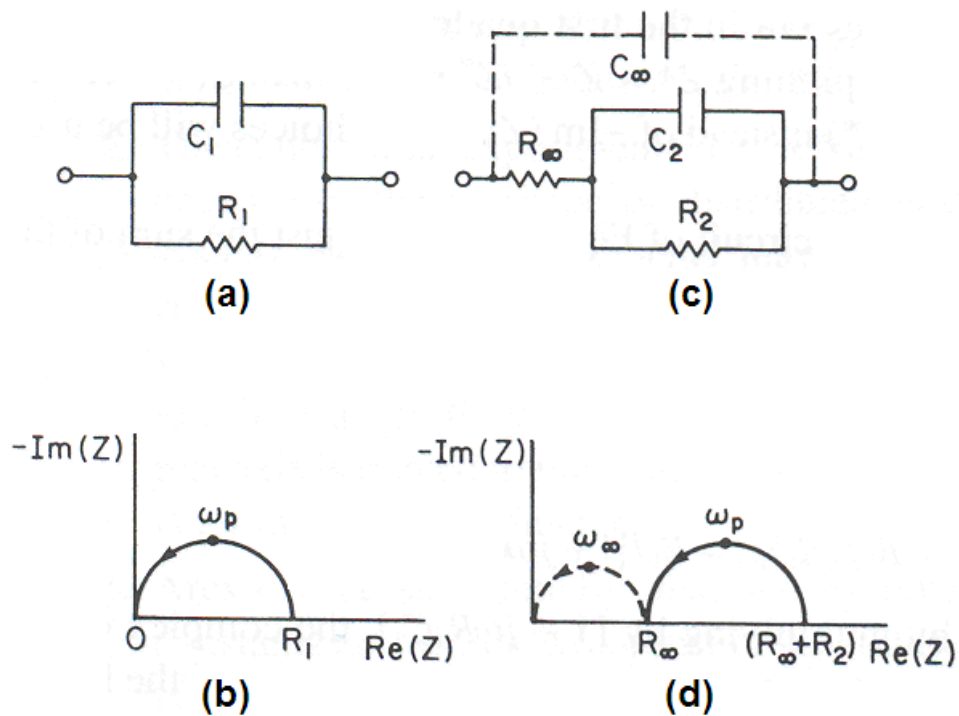


Figura 3.3. (a) y (c) Circuitos RC comunes. (b) y (d) Planos complejos de impedancia de los circuitos (a) y (c), respectivamente. Las flechas indican la dirección de aumento de la frecuencia ^[12].

La figura 3.3 muestra dos circuitos RC comunes en espectroscopia de impedancia y su respuesta típica en el plano complejo de Z . La respuesta de la figura 3.3 (a) aparece en los resultados de IS de muchos sólidos y líquidos. Todo sistema material-electrodo en una celda de medida tiene una capacitancia geométrica $C_g \equiv C_\infty = C_1$ y una resistencia del bulk $R_b \equiv R_\infty = R_1$ en paralelo con esa capacitancia. Estos elementos conducen a una constante de tiempo $\tau_D = R_\infty C_\infty$, la constante de relajación dieléctrica del material ^[12].

3.5.2. Curvas de Arrhenius (σ Vs $1/T$)

Estas gráficas fueron construidas tomando los logaritmos de las conductividades medidas, en todo el rango de temperaturas utilizado, en función del inverso de la temperatura. Como resultado se obtuvo una línea recta cuya pendiente dio información sobre la energía de activación para la migración de los iones de oxígeno. En este trabajo se utilizaron estas curvas para obtener las energías de activación de todos los sistemas estudiados, datos importantes ya que indican que tan fácil o difícil ocurren los mecanismos de movilidad iónica al interior del sólido. Además, se pueden comparar estas energías y relacionarlas con el efecto que tiene el método de síntesis, el dopante y la concentración del mismo sobre las propiedades eléctricas de los dispositivos conformados.

REFERENCIAS

1. Skoog, D., and Leary, J., “*Análisis Instrumental*”, Ed. McGraw-Hill, pp 297-339, 418-449, 600-01, (1994).
2. Harris, D., “*Análisis Químico Cuantitativo*”, Ed. Iberoamericana, pp 385-394, 418, 436-443, (1992).
3. Cabrera, J. J., “*Síntesis y Caracterización de Oxido de Circonio*”, Tesis de Pregrado, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Universidad del Cauca, (2003).
4. Nakamoto, K., “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, part A, John Wiley & Sons, Inc., 5ta edition, (1978).
5. Kittel, C., “*Introduction to Solid State Physics*”, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1996).
6. Callister, W. D., “*Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*”, John Wiley & Sons, Inc., (2000).
7. West, A., “*Solid State Chemistry and its Applications*”, John Wiley & Sons Inc., (1984).
8. Mackenzie, R. C., “*Differential Thermal Analysis: Fundamental Aspects*”, Academic Press Inc, (1970).
9. Winterer, M., “*Nanocrystalline Ceramics: Synthesis and Structure*”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2002).

10. Kingery W. D., and Francois, B., in “*Sintering and Related Phenomena*”, G. C. Kuczynski, N. A. Hooton and C. F. Gibbon, Gordon and Breach, New York, (1967), pp 23.
11. Hahn, H., Logas, J., and Averbach, R. S., *J. Mater. Res.* pp 5 (1990), 609.
12. Macdonald, J. R., “*Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*”, John Wiley & Sons Inc, (1987).
13. Barsoukov E., and Macdonald, J. R., “*Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*”, Wiley – Interscience, (2005).
14. Águila, F. C., “*Procesado, Sinterización, Estabilidad y Propiedades de Materiales Cerámicos de Circonia Tetragonal en los Sistemas $ZrO_2 - TiO_2 - CeO_2$ y $ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3$* ”, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, (1998).
15. Gülgün, M. A., Popoola, O. O., and Kriven, W. M., *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 2, pp 531-539, (1994).
16. Eror, N. G., and Anderson, H. U., in “*Proceedings of Material Research Society Symposium*”, Materials Research Society, pp 571, (1986).
17. Ingel, R. P., and Lewis III, D., “*Lattice Parameters and Density for Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2* ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [4], pp 325-332, (1986).

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1. PROCESO DE SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA

4.1.1. Valoración potenciométrica

Las curvas de valoración potenciométrica constituyen una herramienta de control muy útil durante el proceso de síntesis, permitiendo además, visualizar las zonas en las que ocurren cambios bruscos de pH; estas curvas dan una idea de los posibles procesos y reacciones que ocurren en el seno de la solución. El control que se tiene sobre el pH del sistema, la velocidad de suministro del precipitante y la velocidad de agitación son las características más importantes del método de precipitación controlada, el control de estas variables garantiza la reproducibilidad del proceso.

4.1.1.1. Solución 0.3M de Oxiclورو de Circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)

Con base en trabajos realizados previamente ^[1], y teniendo en cuenta la limitación de reactivos por el costo de los mismos, se decidió adoptar y trabajar directamente con los parámetros establecidos como resultados de estos, concretamente para el sistema circonio.

Para obtener la solución 0.3M se emplearon 19.340 g de oxiclورو de circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$; Acros 98%) disueltos en 200 mL de agua destilada y des-ionizada y el sistema presentó un pH inicial de ~1.0; la velocidad de adición del precipitante fue de 0.02 mL cada 15 segundos y la disolución fue llevada hasta un pH de 9.0. Este sistema, debido a su concentración, requirió aproximadamente de un minuto para que la sal se disolviera completamente y se estabilizara el pH inicial, en este momento la solución se tornó totalmente transparente e incolora. La figura 4.1 ilustra la curva característica de valoración potenciométrica obtenida para la concentración 0.3M del precursor.

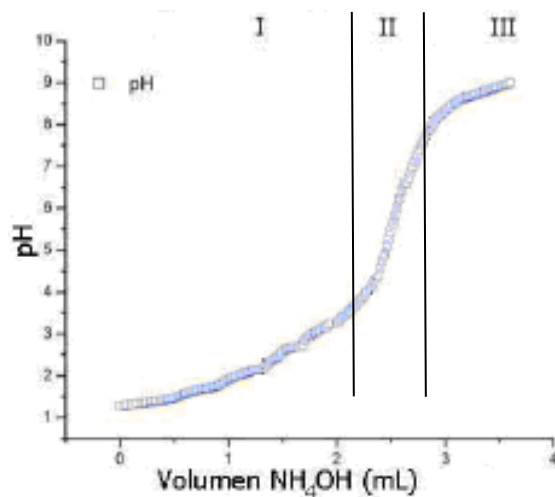


Figura 4.1. Curva característica de valoración potenciométrica para una concentración 0.3M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y las posibles zonas del proceso ^[1].

Cuando se inició el proceso de adición del precipitante, hidróxido de amonio (NH_4OH ; Mallinckrodt 28%), inmediatamente se formaron pequeños grumos, producto de la reacción entre las especies químicas presentes en la solución y el agente precipitante; el aumento de pH fue bastante lento y la temperatura del sistema se mantuvo prácticamente constante.

Durante la precipitación fue necesario tener especial cuidado con los electrodos del pH-metro y del conductímetro así como con la manguera del dosificador, ya que como la cantidad de precipitado era apreciable este tiende a acumularse en estos elementos ocasionando que la solución, aún en agitación, no sea homogénea.

Cuando el pH alcanzó el valor de 1.1 se pudo observar una cantidad de partículas en la solución similar a una tormenta de copos de nieve, aunque esta en general se mantuvo translúcida. Cuando el pH alcanzó un valor de 3.5, la solución se tornó totalmente blanca y opaca y sobre toda la superficie de la suspensión se observó una pequeña película de partículas coloidales. Se registró un rápido aumento del pH entre los valores 4 - 8, rango en el que se observó un aumento en la cantidad de fase sólida presente en el sistema, además, la capa de la superficie se tornó más gruesa. Al alcanzar el valor de pH final, definido de la

curva de la figura 4.1, el sistema se satura por la gran cantidad de precipitado presente y la agitación fue prácticamente inútil.

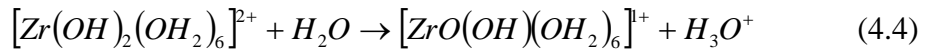
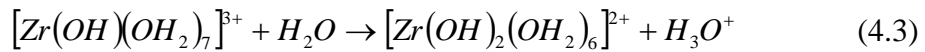
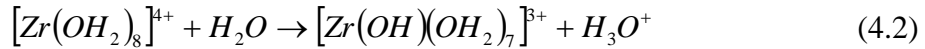
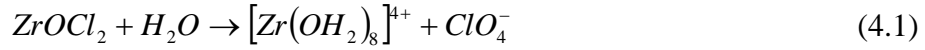
Cuando se dejó de agitar la suspensión, se apreció que las pequeñas partículas en suspensión comenzaron a sedimentarse en el fondo del vaso, favoreciéndose una separación de fases: sólida en el fondo del recipiente y líquida en la parte superior del mismo.

Considerando el comportamiento de la curva de valoración potenciométrica de la figura 4.1, se pueden apreciar tres zonas bien definidas (los límites de las zonas se establecieron de manera cualitativa y teniendo en cuenta el cambio en la pendiente) y que deben reflejar el desarrollo de procesos físico-químicos en el seno del sistema.

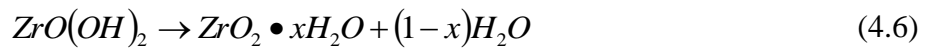
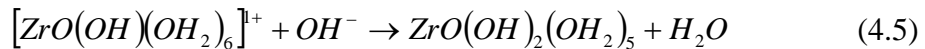
En la Zona I, la variación del pH del sistema ocurre muy lentamente debido a un alto consumo de iones OH^- por el sistema como consecuencia del proceso de neutralización de especies de naturaleza ácida presentes en la solución, así como por el desarrollo de las reacciones de hidrólisis y condensación de las especies hidratadas de circonio; la asociación de las especies poli-nucleares favorece la formación de embriones (aglomerados de las especies poli-nucleares de circonio). La Zona II presenta un aumento brusco del pH donde los embriones alcanzarían su tamaño crítico formándose los núcleos (aglomeración de embriones) los cuales comenzarían a crecer. Por último, en la Zona III, se alcanzaría la saturación del sistema, los núcleos crecidos comienzan a experimentar efectos de desgaste químico y disolución y empezarían a formarse las partículas secundarias (aglomerados de estas partículas primarias); los flóculos que se forman pueden sedimentarse ocasionando la separación de fases líquido-sólido ya mencionada.

Al disolverse y disociarse la sal de circonio se puede formar, como principal especie presente en el sistema, iones hidratados de circonio $[\text{Zr}(\text{OH}_2)_8]^{4+}$, para los cuales hay que considerar que el número de coordinación del circonio es 8 ^[2]. Por otro lado, considerando la carga formal del Zr^{4+} , se debe esperar que en el sistema existan complejos hidroxilo y oxihidroxilo de circonio más que el complejo octa-acuo indicado anteriormente. En la referencia ^[1] se realiza una amplia descripción de los posibles complejos de circonio que se pueden formar durante la hidrólisis de dicho catión, considerando la electronegatividad promedio del complejo y las cargas parciales de cada especie, considerando el modelo de carga parcial ^[2].

Con base en el comportamiento del circonio se pueden proponer las siguientes reacciones de hidrólisis ^[1].



En las reacciones anteriores se puede observar la gran cantidad de liberación de iones H^+ lo que ocasionaría que el valor del pH inicial del sistema sea bajo tal como se evidencia experimentalmente. Al adicionar la base, se favorece la formación del óxido hidratado, a partir de los complejos obtenidos por las reacciones de hidrólisis, de acuerdo al siguiente mecanismo:



por lo que la formación del óxido hidratado estaría precedida por la formación de un hidróxido. La transformación de este hidróxido a un oxi-hidróxido tiene lugar rápida e irreversiblemente, tanto que en la práctica el precipitado no es un hidróxido ^[3]. La posible estructura final del oxi-hidróxido de circonio se representa en la figura 4.2.

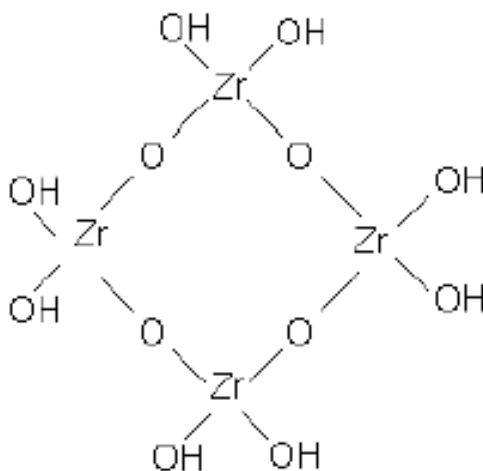


Figura 4.2. Posible estructura del oxi-hidróxido de circonio.

4.1.1.2. Solución 0.1M de Acetato de Itrio ($Y[CH_3COO]_3$)

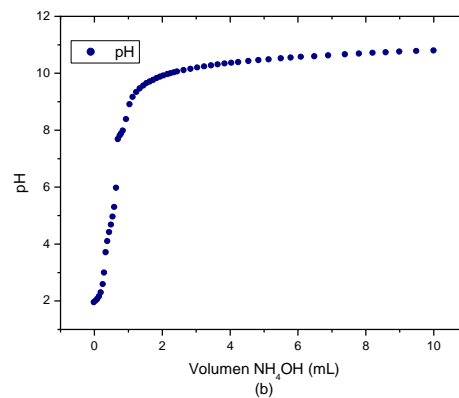
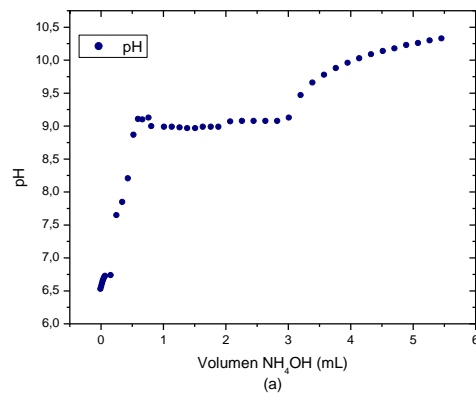
Para el trabajo con este precursor no se contó con una información previa sobre el comportamiento del itrio en soluciones acuosas. Se tomaron diferentes curvas de valoración, con una concentración 0.1M de acetato de itrio, a temperaturas de trabajo ambientales y a 60°C, acidificando o no la solución; lo anterior se realizó con el fin de definir las condiciones más adecuadas para efectuar la síntesis.

Después de ver los comportamientos del sistema, teniendo en cuenta cada una de las variables mencionadas, se establecieron las siguientes condiciones de trabajo: solución 0.1M acidificada con ácido nítrico 0.1M, llevando el sistema a una temperatura de 60°C y pH final de 8.5, condiciones que garantizan la completa disolución del precursor y una cantidad suficiente de producto.

Para obtener la concentración 0.1M de la solución se disolvieron 4.850 g de acetato de itrio ($Y[CH_3COO]_3$; Aldrich 99,9%) en 180 mL de agua destilada y des-ionizada, la solución se acidificó agregando ácido nítrico 0.1M a temperatura ambiente, luego se suministró energía térmica hasta alcanzar una temperatura de 60°C, la cual se mantuvo constante hasta el final del proceso de adición de la base. Las condiciones anteriores

permitieron disolver la sal completamente y de una manera homogénea, además, permitió tener un mayor control sobre el pH del sistema, ya que las pruebas realizadas sin acidificar la solución y sin suministrar temperatura, mostraron un comportamiento inestable y mayor consumo de hidróxido de amonio. El pH inicial de la solución fue 2.18, y era totalmente transparente; adicionando 0.05 mL de NH_4OH cada 10 segundos, se llevó el sistema hasta un valor de pH de 8.5.

Al igual que en el sistema con la sal de circonio, la solución de la sal de itrio se fue tornando opaca, pasando por la formación de los copos de nieve hasta notarse plenamente el precipitado el cual era de un color totalmente blanco. La figura 4.3 ilustra el comportamiento de los sistemas de itrio analizados y la variación con los diferentes parámetros empleados.



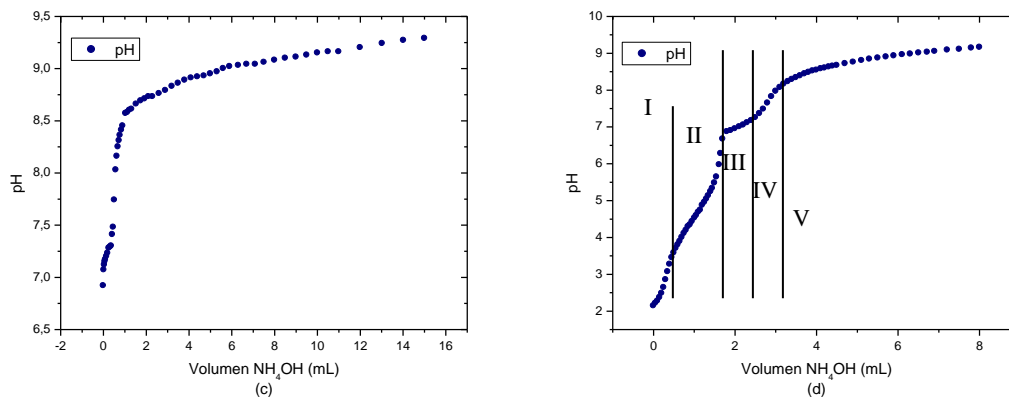


Figura 4.3. Curva de valoración potenciométrica obtenida para la concentración 0.1M de $Y[CH_3COO]_3$: (a) sin acidificar y a temperatura ambiente, (b) acidificada y a temperatura ambiente, (c) sin acidificar y a una temperatura de $60^\circ C$ y (d) acidificada y a $60^\circ C$, indicando las posibles zonas del proceso.

Como puede verse en la figura 4.3 (a) la curva es bastante inestable por lo que es difícil controlar el sistema. Por otro lado, las curvas (b), (c) y (d) tiene un mejor comportamiento por lo que cualquiera de estas condiciones se podrían tomar para realizar la síntesis de la materia prima. Pero, como se observa, las curvas obtenidas calentando el sistema alcanzan el pH adicionando una menor cantidad de NH_4OH y a un pH menor. De acuerdo a lo expuesto anteriormente, se decidió trabajar con las condiciones que conducen a un comportamiento del sistema representado por la curva (d).

Cuando se inició el proceso de adición del hidróxido de amonio, el pH de la solución aumentó de una manera rápida pero la misma se mantuvo transparente e incolora; este comportamiento se mantuvo hasta alcanzar un pH aproximado de 5.0. En este punto, el sistema empezó a tornarse opaco por la formación de los copos de nieve. A un valor de pH de 7.2 la solución era más opaca, y finalmente a un pH de 8.5, la solución presenta partículas mucho más grandes y no se alcanzan a ver los electrodos.

A diferencia del sistema con circonio, cuando se alcanzó el pH de saturación en la solución de itrio, zona en la que el pH permanece casi constante, la solución tenía un aspecto muy turbio pero se pudo seguir agitando normalmente.

Considerando el comportamiento de la curva de valoración potenciométrica de la figura 4.3 (d) se puede ver que en la Zona I la variación del pH del sistema ocurre rápidamente, región que representaría la neutralización de los iones H^+ por los OH^- suministrados por el precipitante. Además comenzaría a desarrollarse las reacciones de hidrólisis y condensación. En la Zona II, por encima de pH 5, se empiezan a formar los embriones y los núcleos, sistema opaco, en la Zona III los embriones han crecido un poco más, en la Zona IV los embriones alcanzan su tamaño crítico y en la Zona V los embriones nucleon, alcanzándose la saturación del sistema.

4.1.1.3. Solución 0.3M de Acetato de Calcio ($Ca[CH_3COO]_2$)

Para obtener una concentración 0.3M de la solución se disolvieron 10.570 g de acetato de calcio ($Ca[CH_3COO]_2$; Carlo Erba 99%) en 200 mL de agua destilada y des-ionizada, la solución se acidificó agregando ácido nítrico para obtener una solución 0.1M, y se trabajó a una temperatura de 60°C para garantizar la completa disolución de la sal. El pH inicial fue 4.5 y la solución era completamente transparente. La velocidad de adición del NH_4OH fue de 0.05 mL cada 10 segundos y el pH final fue de 10.10.

A diferencia de los dos sistemas anteriores, este sistema se mantuvo totalmente transparente e incoloro durante todo el proceso de adición de la base, no se observó formación alguna de precipitado ni durante ni al final del proceso; el envejecimiento de la disolución por un periodo de 24 horas, y su posterior secado a 60°C, permitió la obtención de una fase sólida. En la figura 4.4 se muestra una curva de valoración potenciométrica, típica del sistema con calcio, en ella se presenta una zona de neutralización, donde la curva presenta pequeños cambios de pendiente, la zona de formación de embriones y nucleación, donde los cambios de pendiente son más evidentes y abruptos, y por último la saturación del sistema, cuando la curva presenta una pendiente prácticamente constante.

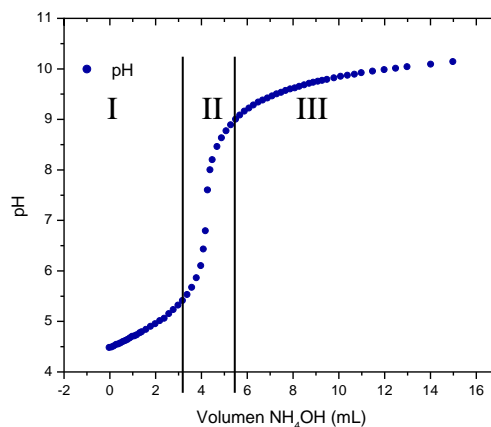


Figura 4.4. Curva de valoración potenciométrica para el sistema $(\text{Ca}[\text{CH}_3\text{COO}]_2)$ con concentración 0.3M, acidificado y trabajado a una temperatura de 60°C .

De las tres regiones bien definidas, en la región I el pH se mantuvo prácticamente constante hasta la adición de 3.5 mL de la base, lo que indica que ocurren reacciones que consumen gran cantidad de OH^- : reacciones como la neutralización de especies ácidas, presentes en la solución, por los OH^- provenientes del NH_4OH , conformación del CH_3COOH , y formación de especies poli-nucleares y embriones ^[4]. En la región II se observa un aumento brusco del pH, lo que indica que el consumo de OH^- es mucho menor o sea que las especies ácidas han sido neutralizadas y los núcleos se han formado. Finalmente, en la región III, se presenta una variación muy suave del pH lo cual indica la saturación del sistema con posible precipitación de compuestos de calcio. Un estudio más cuidadoso de los fenómenos que ocurren durante el proceso de síntesis de los compuestos de calcio se indica en literatura ^[4].

4.1.2. Valoración conductimétrica

Al igual que las curvas de valoración potenciométrica, las curvas de valoración conductimétrica además de dar información sobre el proceso de síntesis permiten garantizar

la reproducibilidad del proceso. Estas curvas de valoración conductimétrica se obtuvieron simultáneamente con las curvas potenciométricas.

4.1.2.1. Solución 0.3M de Oxiclورو de Circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)

Cuando se inició la adición del precipitante se procedió a registrar los datos de conductividad específica en función de la cantidad de NH_4OH adicionada al sistema, el valor inicial para esta concentración se encontró en el rango de 49 y 51 mS/cm. En la figura 4.5 se ilustra la curva característica de conductividad específica obtenida para un sistema de concentración 0.3M de acetato de calcio. Debido a la gran cantidad de precipitado que se forma en el sistema, se suelen presentar ciertas zonas donde no se observan variaciones de la conductividad generando una lectura errónea de este parámetro. Sin embargo, limpiando regularmente el electrodo durante el registro de datos, se pueden obtener curvas como la de la figura 4.5; repitiendo varias veces el proceso se obtuvieron curvas similares lo que garantiza la reproducibilidad del proceso.

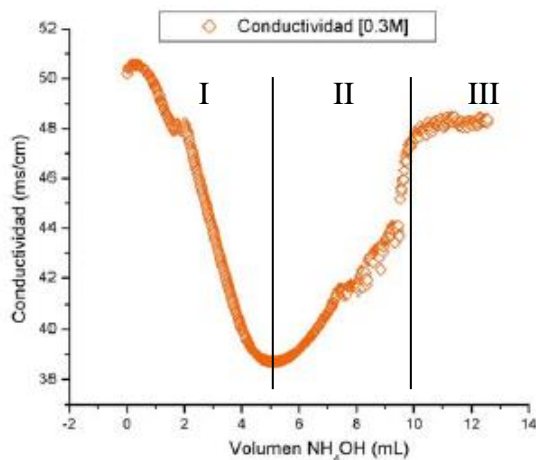


Figura 4.5. Curva característica de valoración conductimétrica para una concentración de 0.3M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

En la figura 4.5 se ven claramente tres zonas bien definidas. La primera, disminución de la conductividad específica al adicionar NH_4OH , tiene una forma que indica la valoración de un ácido fuerte con una base, tal que se van neutralizando los H^+ existentes en el sistema por el OH^- procedente de la base. En la Zona II, se hace evidente una gran cantidad de precipitante y por lo tanto una alta poli-condensación del gel que sería la causa de las irregularidades que presenta esta parte de la curva; por su forma representaría la valoración de un ácido débil con una base débil ^[5, 6]. La última zona correspondería a la saturación del sistema. Un estudio más detallado sobre éste comportamiento se indica en la literatura ^[1].

4.1.2.2. Solución 0.1M de Acetato de Itrio ($\text{Y}[\text{CH}_3\text{COO}]_3$)

El valor de conductividad específica inicial que presentó éste sistema fue de 9.5 mS/cm, a un pH de 2.18. Hay que recordar que esta curva fue obtenida realizando el proceso a una temperatura de 60°C y acidificando la solución con ácido nítrico (0.1M). El proceso de toma de datos, para éste parámetro, se realizó con normalidad y se tuvo un buen control sobre el comportamiento de la disolución. En la figura 4.6 se muestra la curva obtenida para esta concentración.

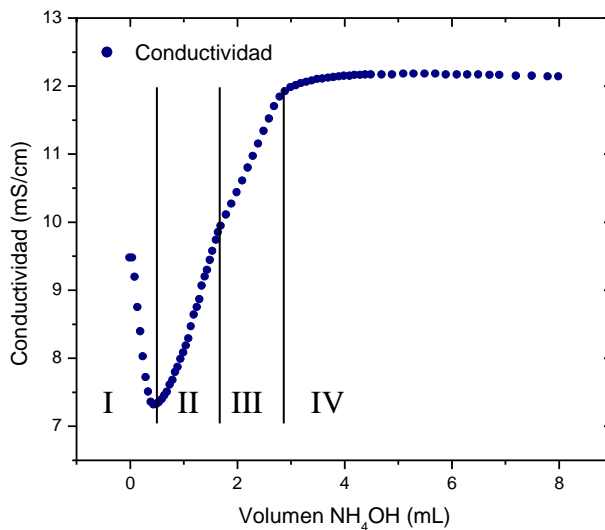


Figura 4.6. Curva característica de valoración conductimétrica para una concentración de 0.1M de $\text{Y}[\text{CH}_3\text{COO}]_3$.

En esta curva se observan cuatro (4) regiones bien demarcadas. En la Zona I se aprecia una caída lineal en la conductividad debido, a la neutralización de los iones H^+ por los OH^- que aporta al sistema la base; este comportamiento se mantuvo hasta un valor de pH de 3.4 y un volumen adicionado de NH_4OH de aproximadamente 0.45 mL. La forma de esta porción de la curva corresponde a la que se presenta cuando se valora un ácido fuerte [5, 6]. A partir de este punto, la conductividad se incrementa linealmente hasta un valor de pH de 6.6 reflejando la valoración de una especie de naturaleza ácido débil (Zona II). A un volumen adicionado de 1.702 mL se presenta un ligero cambio en la pendiente y la curva continua con un comportamiento cuasi-lineal lo que indicaría que se están valorando especies poli-nucleares de naturaleza ácido débil (Zona III). Al alcanzar un pH de 8.1 se estabiliza el valor de este parámetro indicando la saturación del sistema (Zona IV).

4.1.2.3. Solución 0.3M de Acetato de Calcio ($\text{Ca}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$)

El sistema se sometió a una temperatura constante de 60°C y se acidificó la solución con ácido nítrico 0.1M. Para éste sistema el conductímetro marcó inicialmente un valor de 24.6 mS/cm a un pH de 4. En la figura 4.7 se muestra la curva de valoración conductimétrica obtenida para este sistema.

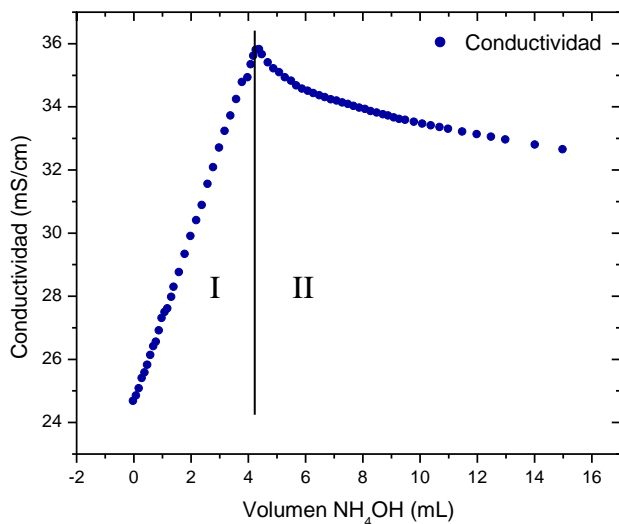


Figura 4.7. Curva de valoración conductimétrica para una concentración de 0.3M de ($\text{Ca}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$).

En esta curva sólo se observan dos zonas delimitadas, con un máximo a 35.8 mS/cm que se presenta a un valor de pH 8.0. En la Zona I se aprecia un incremento lineal en la conductividad específica del sistema, y en la Zona II se observa una disminución de la conductividad debido a la saturación del sistema lo que dificulta la movilidad de las especies, reiterando que en esta región predominan los núcleos crecidos y la aglomeración de los mismos.

4.2. PROCESO DE SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE PRECURSOR POLIMÉRICO (PECHINI)

La obtención de nanopartículas utilizando el método Pechini requiere la preparación de soluciones homogéneas, sin presencia de precipitados ni partículas en suspensión ^[34]. En este trabajo se realizó la síntesis de circonia dopada con itria y dopada con calcia. Una vez que se disolvieron los precursores, se dejó el sistema en agitación constante durante 24 horas. En el sistema se formó un precipitado pero con la adición del hidróxido de amonio, hasta alcanzar un valor de pH de 8.5, la solución se fue tornando progresivamente más oscura, pasando de un color habano a un color café, desapareciendo parcialmente los precipitados. En la figura 4.8 se pueden ver las partículas que se formaron al adicionar el tetrabutóxido de circonio.



Figura 4.8. Partículas en suspensión que se formaron al adicionar el tetrabutóxido de circonio a la solución etilenglicol-ácido cítrico, durante la síntesis por Pechini.

Inicialmente, cuando se dio comienzo a la adición del hidróxido de amonio, a temperatura ambiente, el pH fue bastante ácido; el pH promedio para todos los sistemas fue de 1.0. La temperatura del sistema se incrementó relativamente rápido, 3°C por unidad de pH, lo que hace prever que las reacciones de formación del éster son bastante exotérmicas.

En la figura 4.9 se indica la variación de la temperatura en función del pH, comportamiento característico para los sistemas estudiados.

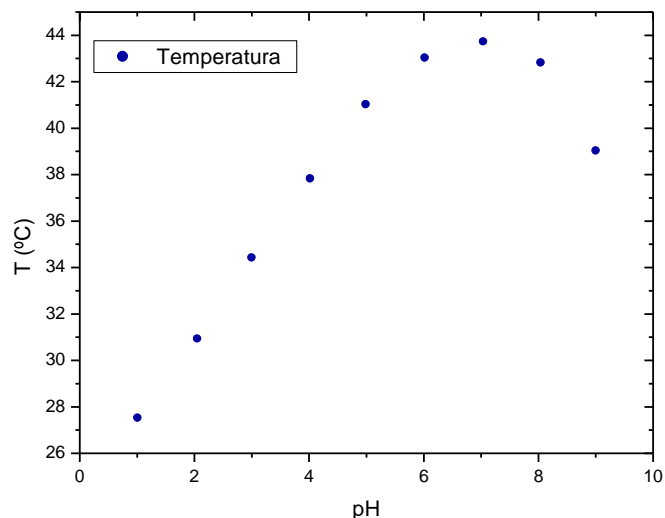


Figura 4.9. Variación de la temperatura, en función del pH, al utilizar el método Pechini para sintetizar el polvo cerámico.

Como se puede observar, al alcanzar un valor de pH de 7.0 se alcanzó la máxima temperatura de las reacciones, $\sim 44^{\circ}\text{C}$, la cual comenzó posteriormente a descender por lo que se presume que las reacciones de poli-esterificación ya no son tan importantes ^[34]. En la figura 4.10 se ilustran las diferentes etapas del proceso durante la adición de la base. Es necesario indicar que aunque el sistema comienza a tornarse transparente ésta condición no se alcanza totalmente, lo que indica que en el sistema se formó un precipitado. Lo anterior pone en evidencia, que para el precursor de circonio, las reacciones de hidrólisis son muy rápidas por lo que sería necesario adicionar un acomplexante, ácido acético o Acac, para controlar la velocidad de estas reacciones en el sistema e impedir así la formación del precipitado.

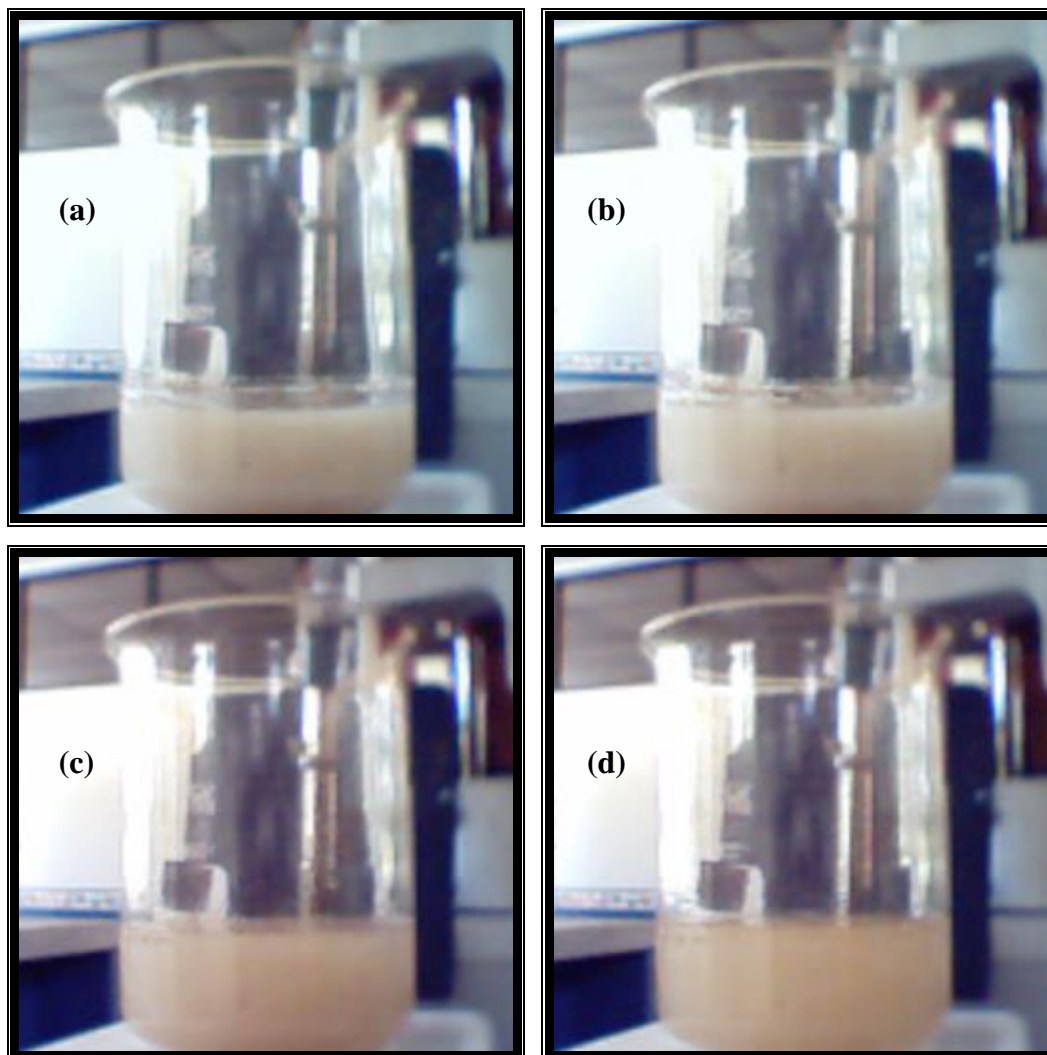


Figura 4.10. Características que presenta el sistema durante las diferentes etapas del proceso Pechini al adicionar la base: (a) pH \sim 1.0, (b) pH \sim 4.0, (c) pH \sim 6.5 y (d) pH \sim 8.5.

La figura 4.10 (a) corresponde al sistema sin adición de la base, en ella persisten las partículas en suspensión. La figura 4.10 (b) muestra la solución a un pH de 4.0 donde las partículas están suspendidas en la solución pero son más pequeñas. En la figura 4.10 (c) se ve que la solución se va tornando homogénea y que disminuyen los aglomerados. Además, visualmente, la viscosidad disminuye en gran medida ya que el magneto utilizado para la

agitación, aumenta su velocidad de rotación. En la figura 4.10 (d) se alcanzó el pH deseado y al comparar las imágenes se puede ver un cambio en la coloración del sistema.

Inmediatamente después de alcanzar el pH deseado, se esperaron unos minutos hasta que se estabilizó completamente este parámetro. El paso siguiente fue suministrarle temperatura, 140°C, a la solución para evaporar el solvente y estimular el proceso de poliesterificación, obteniéndose un sistema polimérico, altamente viscoso, conocido como resina.

En la figura 4.11 se muestra la evolución del sistema durante la formación de la resina.

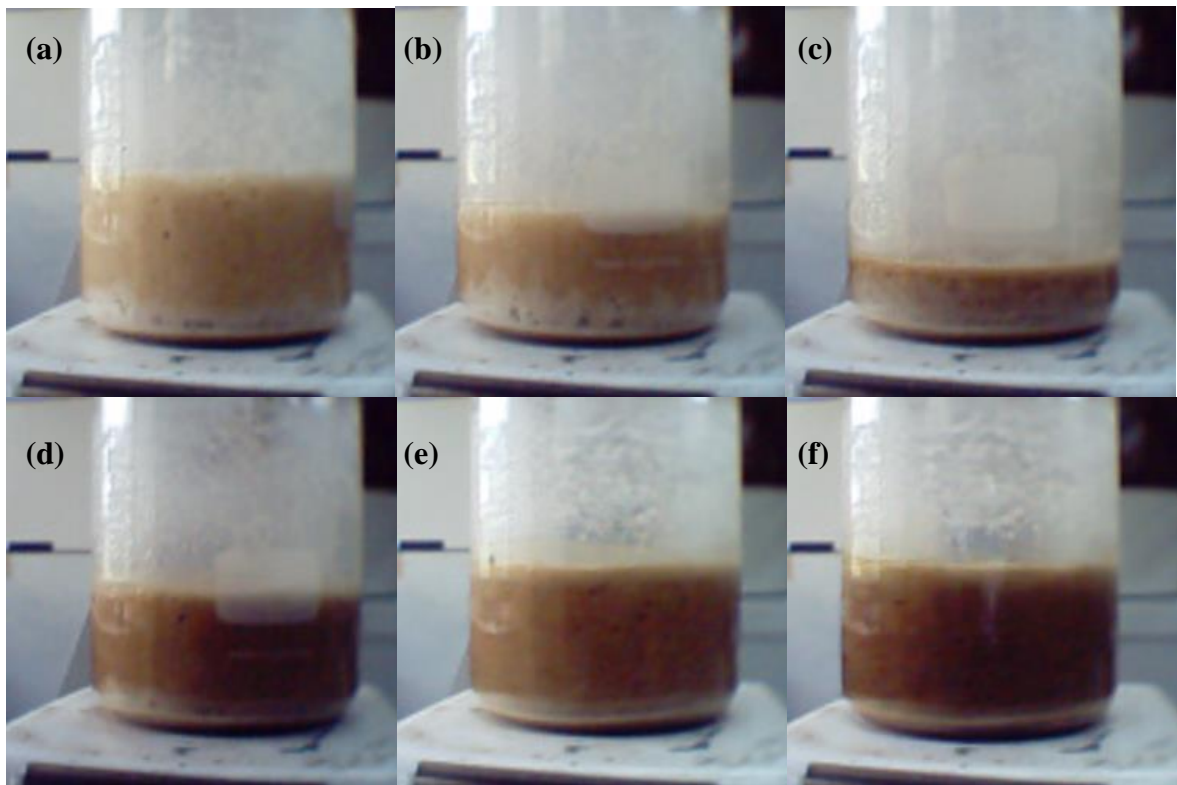


Figura 4.11. Secuencia del proceso de formación de la resina polimérica durante el proceso Pechini.

En la figura 4.11 (a) se puede ver vapor de agua adherido a las paredes del recipiente, siendo el volumen de la solución de aproximadamente 400 mL. Como se ve en la figura 4.11 (b), se sigue evaporando el solvente y el volumen continúa disminuyendo, llegando a ser de aproximadamente 200 mL, figura 4.11 (c). La evaporación del solvente llevó a que la suspensión se tornara muy viscosa. Finalmente, las figuras 4.11 (e) y 4.11 (f) muestran la producción del “puff”, hinchamiento del sistema que llenó todo el recipiente, momento en el que se suspendió el suministro de energía térmica y se sometió la resina a pre-calcinado en una estufa a 350°C durante 24 horas. Al término de las 24 horas se obtuvo el material que se muestra en la figura 4.12.

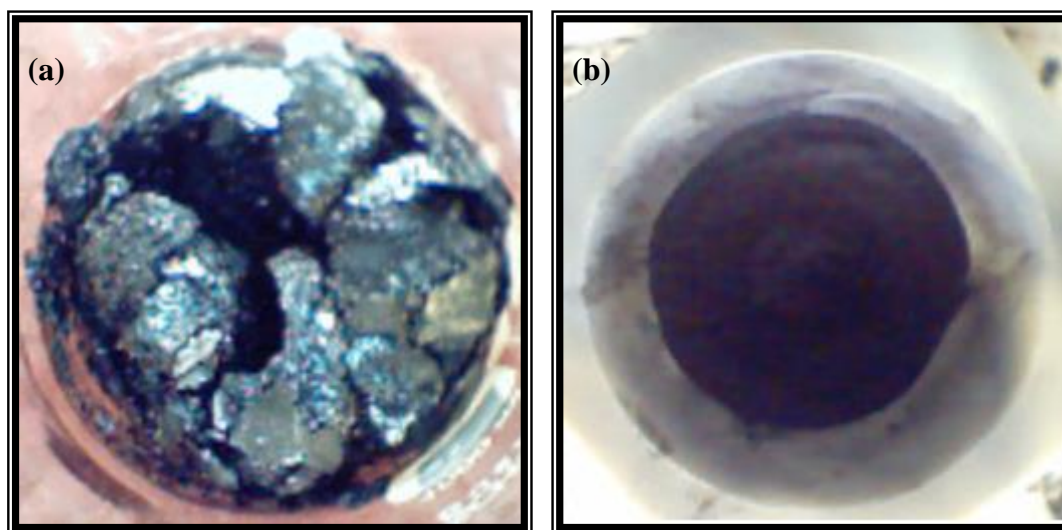


Figura 4.12. Muestra pre-calcinada obtenida después de tratar térmicamente la resina a 350°C, por un periodo de 24 horas: (a) sin moler y (b) molida.

En la figura 4.12 se puede observar, al lado izquierdo, la muestra tratada térmicamente a 350°C. Ella presenta una textura en forma de aglomerados blandos que fue fácil retirarlo del recipiente. Al lado derecho de la figura 4.12, se observa el material obtenido después de moler manualmente en el mortero de Agata la muestra pre-calcinada; claramente es un material muy fino.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS

Luego de realizar la síntesis y los procesos de lavado y re-dispersión, las muestras se caracterizaron utilizando técnicas de análisis no destructivas para conocer su microestructura y morfología: con Difracción de Rayos X para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras, Espectroscopia Infrarroja con Transformada Rápida de Fourier para conocer los grupos funcionales existentes en las mismas, Microscopía Electrónica de Transmisión para observar la morfología y el tamaño de las partículas y Análisis Termogravimétrico para conocer las reacciones que ocurren cuando las muestras se someten a tratamientos térmicos. Para conocer el comportamiento eléctrico de muestras sinterizadas se utilizó Impedancia Compleja.

4.3.1. *Evolución de los grupos funcionales presentes en la fase sólida*

4.3.1.1. *Polvos cerámicos obtenidos por el método de precipitación controlada*

Para hacer el seguimiento de la evolución de los grupos funcionales presentes en las muestras, se tomaron espectros de infrarrojo a muestras obtenidas en diferentes etapas del proceso, tales como, producto sin lavado y sin tratamiento térmico, producto del último lavado y del polvo cerámico tratado térmicamente a 700°C; mediante este seguimiento se pudo tener información sobre los fenómenos físico-químicos que van ocurriendo durante la formación de las nanopartículas en el sistema.

Para tener un referente, se tomó el espectro infrarrojo del óxido de circonio que se vende comercialmente (Figura 4.13) y que no tiene ningún tratamiento físico/químico. Considerando que la estructura cristalina estable del ZrO_2 a temperatura ambiente es la monoclinica ^[1, 37], este espectro servirá como patrón de referencia y comparación para los otros espectros de los polvos obtenidos por rutas químicas.

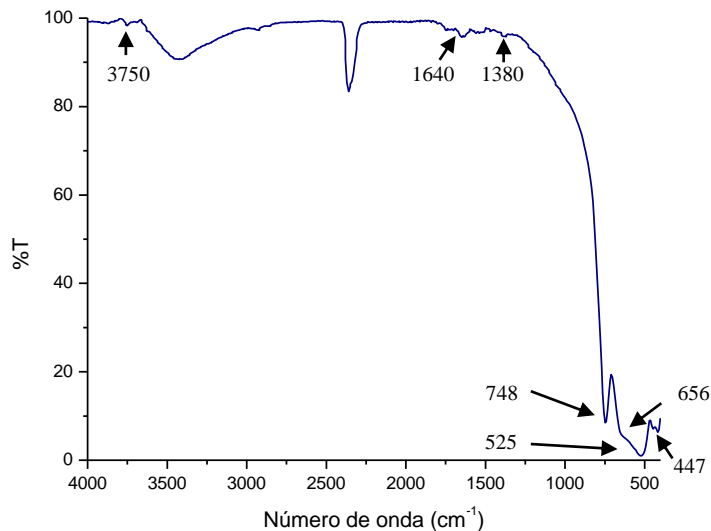


Figura 4.13. Espectro infrarrojo del ZrO₂ comercial.

En la figura 4.13 se puede observar que el espectro tiene pocas bandas. Las bandas que dan información vibracional de los grupos funcionales que contienen al Zr se encuentran, principalmente, en la zona de bajo número de onda, es decir, aproximadamente entre 400 cm⁻¹ y 1500 cm⁻¹ [26]. La banda a ~450 cm⁻¹ contiene información del grupo funcional O-Zr-O, la vibración del grupo Zr-OH₂ se puede asociar a la banda situada a 750 cm⁻¹ [1]. El enlace Zr-O está representado por la banda a 1380 cm⁻¹. La banda cercana a los 2360 cm⁻¹ está asociada al enlace C-O y la de 3400 cm⁻¹ corresponde al grupo OH [7]; la banda a 3750 cm⁻¹ está asociada a los enlaces de ZrO-H [8]. En la región de bajo número de onda es importante tener en cuenta no solo la ubicación de las bandas sino la forma de las mismas porque estas características pueden ayudar a identificar el tipo de fase cristalina que presenta la circonia.

Otro espectro tomado como referente es el del óxido de itrio, Y₂O₃, ya que con éste óxido se dopó la matriz de circonia. En la figura 6.1 del anexo 6.1 se muestra el espectro obtenido para éste compuesto.

Otro aspecto de interés, y que se tomó como referente, fue el de la circonia dopada con 8% en moles de itria, muestra obtenida por el método de mezcla de óxidos a temperatura ambiente (figura 4.14).

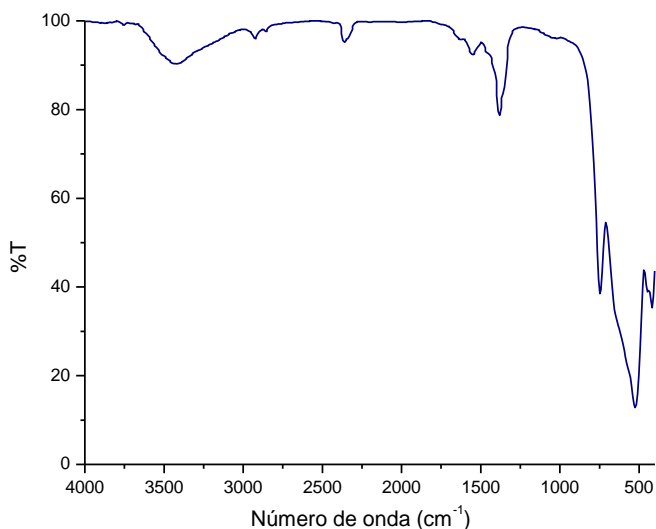


Figura 4.14. Espectro infrarrojo de la muestra 8YSZ obtenida por mezcla de óxidos.

Observando la figura 4.15 se puede apreciar que la forma del espectro en la región de bajo número de onda, y en general en todo el espectro, es muy similar a la obtenida para el polvo comercial sin dopado, figura 4.13, salvo la intensidad de las bandas y la acentuada intensificación de la banda a un número de onda de 1380 cm^{-1} . El comportamiento anterior era de esperarse ya que con la simple mezcla de los óxidos correspondientes no se favorecen cambios estructurales, por lo que la circonia (fase mayoritaria) seguirá presentando una estructura monoclinica [38, 39, 40]. Por otro lado, las bandas asociadas al óxido de itrio no se hacen evidentes en el espectro de la figura 4.14 porque estarían solapadas con las de la circonia.

En la Tabla 4.1 se indica la asignación de bandas a los grupos funcionales correspondientes para la muestra de circonia dopada con itria; para ello se utilizaron datos indicados en la literatura [1, 35].

Tabla 4.1. Bandas características de los grupos funcionales de la circonia ^[1, 35].

Tipo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
O-Zr-O	1380, 832, 515, 480 - 450
ZrO-H	3750 - 3700, 1100
Zr-OH ₂	1650 - 1600, 750, 600

En la figura 4.15 se muestra el espectro obtenido para los polvos de ZrO₂ dopados con 8% en moles de Y₂O₃, sintetizados por el método de precipitación controlada, sin tratamiento térmico, resultante del filtrado inicial.

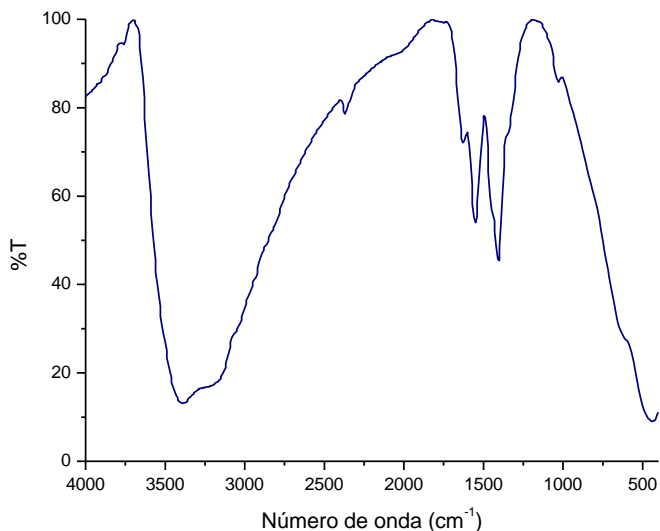


Figura 4.15. Espectro infrarrojo correspondiente a la muestra 8YSZ sintetizado por precipitación controlada, (filtrado inicial).

La forma del espectro de la figura 4.15, en la región de bajo número de onda, es diferente a la que presenta el espectro correspondiente a la muestra obtenida por el método de mezcla de óxidos, figura 4.14, por lo que se puede inferir que la fase cristalina que puede presentar el compuesto de circonio que se obtiene por éste método de síntesis, aún sin tratamiento térmico, es diferente a la monoclinica. Teniendo en cuenta que el precursor de

itrio es un acetato, el doblete alrededor de 1550 cm^{-1} se asocia al grupo carboxilo, $-\text{COO}$, y corresponde a los modos de tensión asimétrico y simétrico; las bandas del agua y del CO_2 siguen presentes [4]. Las bandas asociadas a los enlaces del circonio se desplazan hacia la derecha con respecto a los datos de la figura 4.14.

Para obtener los polvos cerámicos de interés, y por lo tanto la fase cristalina requerida para la funcionalidad buscada para el material, el sólido obtenido del proceso de síntesis se trató térmicamente. En la figura 4.16 se indican los espectros IR obtenidos para los polvos tratados a 250°C y 700°C , durante una hora, al aire.

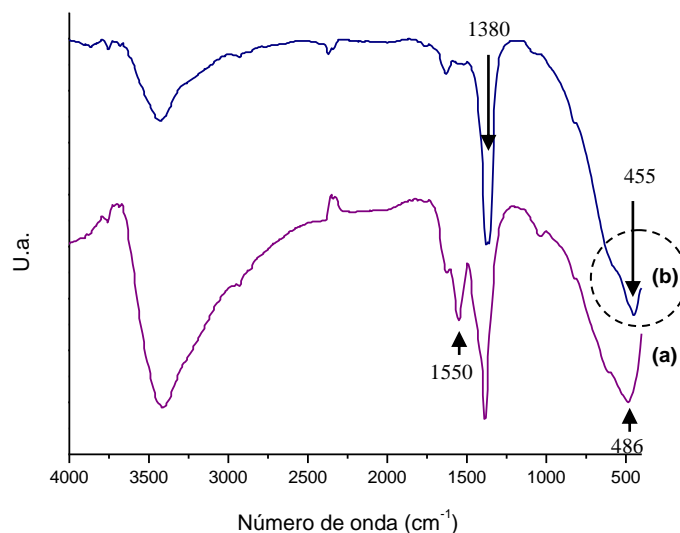


Figura 4.16. Espectros IR del sólido 8YSZ sintetizado por precipitación controlada y tratado térmicamente a: (a) 250°C y (b) 700°C , por una hora.

De los espectros de la figura 4.16 se puede extraer lo siguiente: En la muestra tratada a 250°C persiste el grupo carboxílico, par de bandas alrededor de 1500 cm^{-1} . Además la banda a 1380 cm^{-1} , perteneciente a enlaces Zr-O, se hace evidente, lo que podría asociarse a la consolidación de la estructura del ZrO_2 . Observando la forma de la banda a bajos números de onda, esta es diferente a la que presenta el espectro de la figura 4.13 por lo que hace prever que es una fase diferente a la monoclinica la que presenta esta muestra.

Como se verá más adelante, con el estudio de Rayos X, este espectro corresponde a una muestra que contiene circonia cúbica estabilizada. Este resultado da una forma de identificar la fase cristalina de interés del circonio, en este caso la cúbica, observando la posición y la forma de las bandas en el espectro, apreciación que se puede verificar con un análisis de Difracción de Rayos X.

Según el espectro de la muestra tratada a 700°C, figura 4.16 (b), se intensifica la banda a 1380 cm⁻¹ y desaparece el doblete asociado al grupo COO⁻, alrededor de 1500 cm⁻¹. Es más evidente la presencia de los enlaces Zr-O, circunferencia puntuada, y la forma de la banda es diferente a la del espectro de la figura 4.13.

En la figura 4.17 se muestran los espectros obtenidos a 250 y 700°C para la misma composición preparada por mezcla de óxidos.

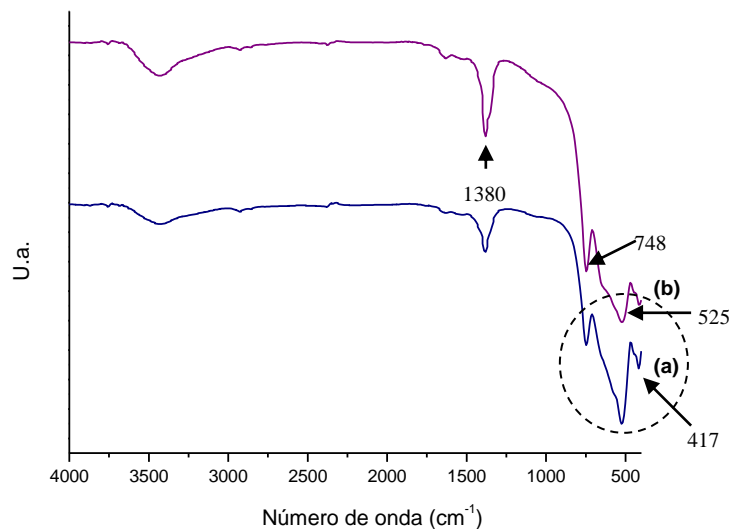


Figura 4.17. Espectros IR de la muestra 8YSZ sintetizada por mezcla de óxidos, y tratada térmicamente a: (a) 250°C y (b) 700°C.

Comparando los espectros de las figuras 4.16 y 4.17, concretamente los de las muestras tratadas a 700°C, las variaciones en la posición y la forma de las bandas en los espectros son grandes, lo que lleva a anotar que el método de síntesis, tiene un gran efecto

sobre la posible fase cristalina de la circonia que se estabiliza, por lo tanto hay que optimizar los parámetros de síntesis para obtener la circonia cúbica.

Otro aspecto a tener en cuenta en el método de síntesis es que uno de los precursores, más precisamente el de circonio, tiene cloruros, y éstos como no son de interés, por el contrario puede influir negativamente sobre las características eléctricas del electrolito, hay que eliminarlos o minimizarlos realizando una serie de lavados con dietilamina. En la figura 4.18 se muestra la superposición de los espectros IR correspondientes a una muestra sin lavar y la misma lavada cuatro veces con dietilamina.

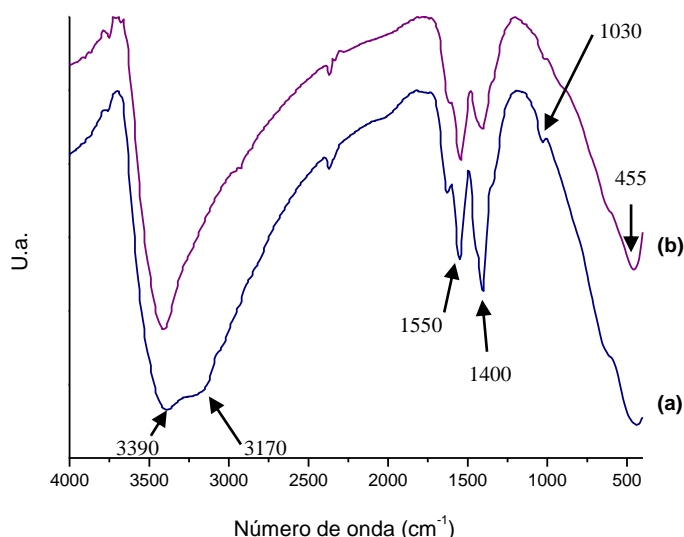


Figura 4.18. Superposición de los espectros IR de una muestra (a) producto del filtrado inicial y (b) lavada posteriormente con una solución de dietilamina.

En la figura 4.18 se puede observar que las bandas asociadas al grupo carboxilo, doblete alrededor de 1500 cm^{-1} , están presentes, además la forma en la zona de bajo número de onda no está bien definida. En el espectro de la figura 4.18 (b) se ve que, después de realizar los cuatro lavados, las bandas asociadas al grupo COO^- disminuyen su intensidad. Debido al ancho de la banda a bajos números de onda no es posible concluir nada con relación a la presencia o no de cloruros.

Hasta aquí sólo se ha hecho la descripción y el análisis de los espectros de IR obtenidos para los polvos cerámicos del sistema ZrO_2 (92%) – Y_2O_3 (8%); un trabajo análogo se realizó para las composiciones ZrO_2 (90%) – Y_2O_3 (10%), ZrO_2 (92%) – CaO (8%) y ZrO_2 (85%) – CaO (15%), para determinar el efecto de la concentración y naturaleza del aditivo.

En la figura 4.19 se muestra la superposición de los espectros IR correspondientes a una muestra con 8% y con 10% en moles de Y_2O_3 .

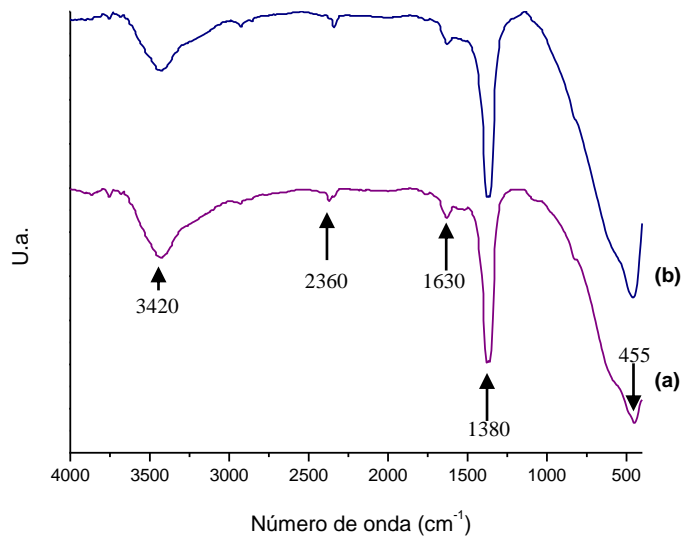


Figura 4.19. Superposición de los espectros IR de una muestra (a) ZrO_2 – 8% Y_2O_3 y (b) ZrO_2 – 10% Y_2O_3 , tratados térmicamente a 700°C .

Comparando los espectros (a) y (b) de la figura 4.19 no se ven grandes cambios tanto en la ubicación como en la forma de las bandas lo que lleva a concluir que el efecto de esa concentración sobre la optimización de las características finales del sólido sea mínimo o despreciable.

El estudio del sistema ZrO_2 – CaO se inició tomándole el espectro IR al CaO que se obtuvo de la calcinación del acetato de calcio. En la figura 6.2 del anexo 6.1 se muestra el

espectro infrarrojo obtenido para este óxido, donde se aprecian las bandas más importantes para las vibraciones calcio – oxígeno.

En la figura 4.20 se muestran los espectros de los sólidos obtenidos por mezcla de óxidos y precipitación controlada del sistema $ZrO_2 - 8\%CaO$.

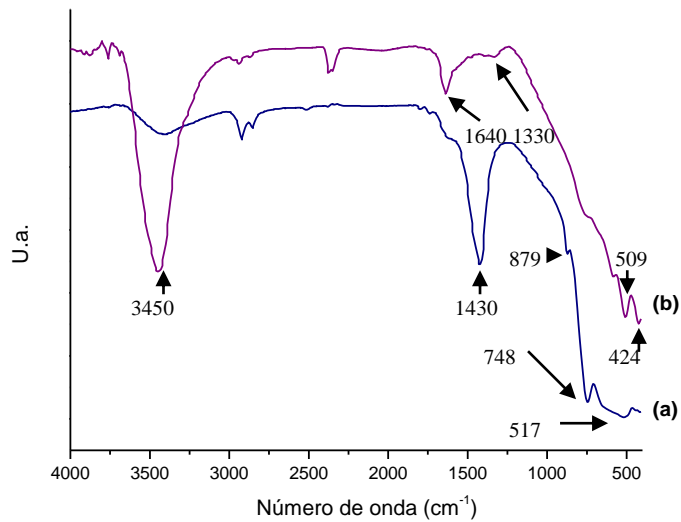


Figura 4.20. Espectros IR del sistema $ZrO_2 - 8\%CaO$ obtenido por: (a) mezcla de óxidos y (b) precipitación controlada, tratada a $700^\circ C$.

En el espectro IR de la figura 4.20 (a) se evidencia la existencia del grupo funcional Ca-OH por la presencia de la banda a 1430 cm^{-1} (ver figura 6.2 en el anexo 6.1) [4]. También se observa, aunque no de una manera muy marcada, la banda a 879 cm^{-1} ; la banda que en la figura 6.2 del anexo 6.1 estaba a 710 cm^{-1} en éste espectro se ha desplazado a un valor de 748 cm^{-1} debido, posiblemente, a interacciones con el circonio o con el calcio [1, 4]. Se puede deducir, por la forma del espectro, que la fase cristalina predominante en el material es la circonia monoclinica (ver la figura 4.13).

La figura 4.20 (b) muestra el espectro infrarrojo obtenido para los polvos cerámicos dopados con 8% en moles de CaO, material sintetizado por precipitación controlada. En él se pueden observar las bandas a $1630, 748, 571$ y 501 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones Zr-O y Ca-O [1, 4], además la forma del espectro no corresponde a la fase monoclinica de la circonia, el sólido podría contener circonia cúbica o tetragonal o una mezcla de las dos.

Observando los espectros de la figura 4.20 es evidente el efecto del método de síntesis sobre la naturaleza del material obtenido.

En la figura 4.21 se muestra el espectro IR de la muestra $\text{ZrO}_2 - 15\% \text{CaO}$ obtenida por precipitación controlada y tratada a 700°C .

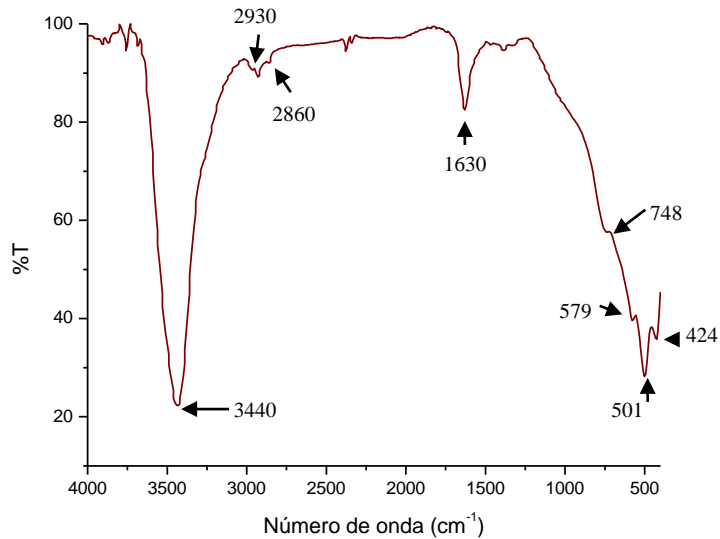


Figura 4.21. Espectro IR del sólido ZrO_2 con 15% CaO obtenido por precipitación controlada y tratado térmicamente a 700°C .

Básicamente se observan las mismas bandas que en el espectro de la figura 4.20 (b), 1630 , 748 , 571 y 501 cm^{-1} , salvo una nueva banda a 424 cm^{-1} ; en esencia los espectros son similares y no se deben esperar grandes cambios en las características de los materiales conformados con diferente % de Ca .

En la figura 4.22 se muestran los espectros de los sólidos que contienen 8% de Y_2O_3 y 8% de CaO , tratados a 700°C . En ellos se observan pequeñas variaciones a bajos números de onda o sea relacionados con la estructura de los enlaces Zr-O . Esto indica que el dopante adicionado tiene efecto sobre la fase cristalina del ZrO_2 presente en la muestra.

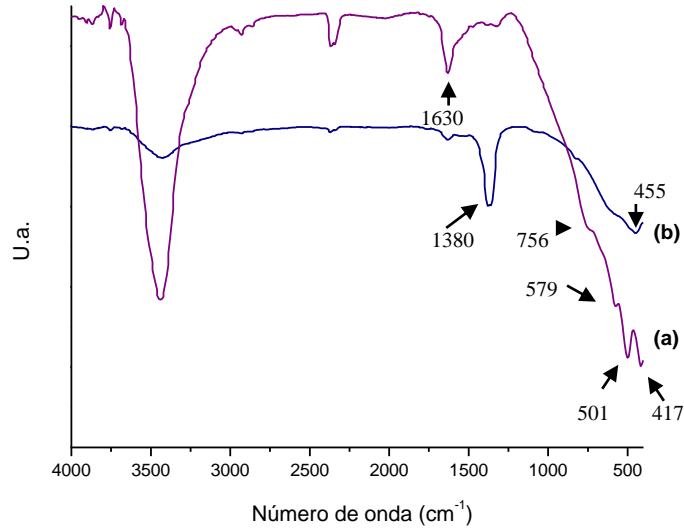


Figura 4.22. Superposición de los espectros IR para muestras de circonia que contienen (a) 8% CaO y (b) 8% Y₂O₃, tratados a 700°C.

4.3.1.2. *Polvos cerámicos obtenidos por el método de precursor polimérico*

En este método de síntesis se tienen, básicamente, dos etapas importantes y en ellas se tomaron muestras para analizar; el pre-calcinado del material y el tratamiento térmico del polvo cerámico a 600°C, durante una hora, para obtener el óxido de interés.

Inicialmente se obtuvieron los óxidos de circonio dopados con 8 y 10% en moles de óxido de itrio. En la figura 4.23 se presenta la superposición de los espectros IR correspondientes a la muestra pre-calcinada y a la tratada térmicamente a 600°C, la cual contiene 8% de Y₂O₃.

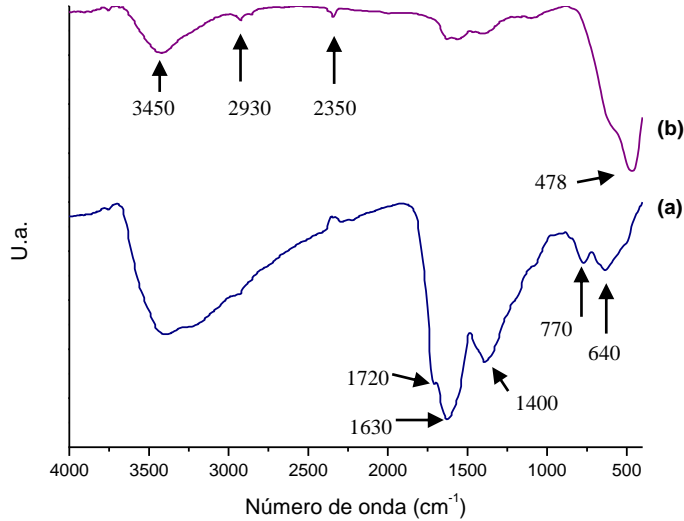


Figura 4.23. Espectros IR del sistema $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$ sin tratamiento térmico (pre-calcinado) (a) y tratado térmicamente a $600^\circ C$ (b).

Como puede verse en la superposición de espectros de la figura 4.23, el material producto del pre-calcinado, figura 4.23 (a), tiene gran cantidad de parte orgánica: la banda a 1400 cm^{-1} corresponde al ácido cítrico ^[4] y la banda a 1640 cm^{-1} , asociada al circonio, empieza a formarse. En el espectro (b) de la figura 4.23, los grupos orgánicos se han eliminado, en gran parte, y se observa una banda en la región de bajo número de onda cuya forma es muy familiar con relación a varios de los espectros anteriores. En los dos espectros se observan las bandas a 3450 cm^{-1} y 2350 cm^{-1} que se asocian a grupos OH y CO, respectivamente, y una banda pequeña alrededor de 2930 cm^{-1} que se puede asociar a un modo vibracional del etilenglicol ^[4]. En la tabla 4.2 se indican las frecuencias más importantes de los espectros de los polvos cerámicos obtenidos por pechini y la asignación a ciertos grupos funcionales; este proceso de asignación se realizó utilizando la información de la literatura ^[1, 4, 26].

Tabla 4.2. Bandas características de los polvos cerámicos de ZrO_2 obtenidos por pechini.

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3450	OH
2930	Etilenglicol (CH)
2350	CO
1640, 1520	Enlaces que contienen al Y
1720, 1400	Acido cítrico (CO)
760, 620, 480 - 450	Zr-OH ₂

En la figura 4.24 se muestra la superposición de los espectros del sólido pre-calcinado y el del tratado térmicamente a $600^{\circ}C$, durante una hora, para el sistema $ZrO_2 - 10\% Y_2O_3$. Las bandas que presentan estos espectros de la figura 4.24 son similares a las que aparecen en la figura 4.23 y se referencian en la tabla 4.2.

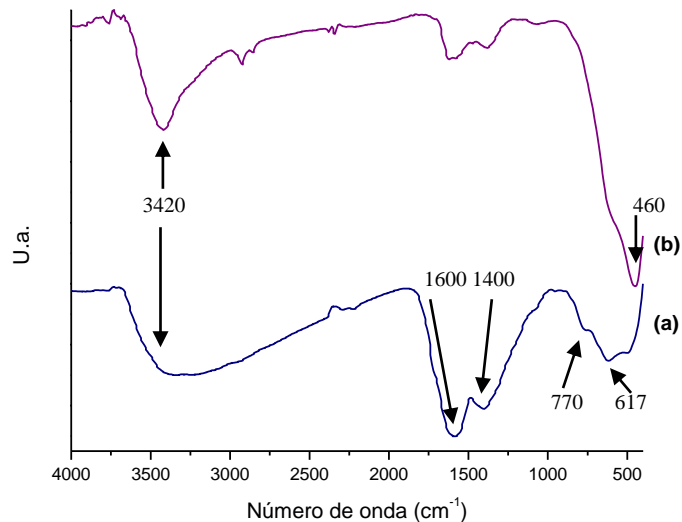


Figura 4.24. Espectros IR de muestras sólidas del sistema $ZrO_2 - 10\% Y_2O_3$, (a) sin tratamiento térmico (pre-calcinado) y (b) tratado a $600^{\circ}C$ durante una hora.

Los espectros IR correspondientes al sistema $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{CaO}$, pre-calcinado y tratado a 600°C por una hora, se muestran en la figura 4.25.

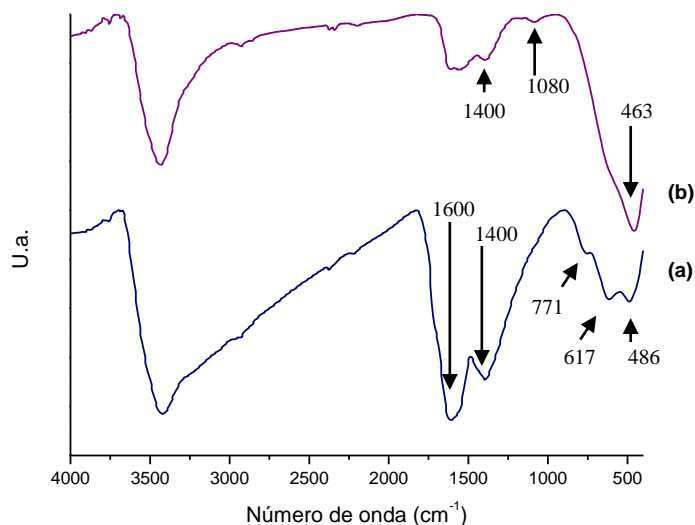


Figura 4.25. Espectros IR de sólidos del sistema $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{CaO}$: (a) sin tratamiento térmico (pre-calcinado) y (b) tratado a 600°C durante una hora.

El espectro (a), de la figura 4.25, presenta bandas que se pueden asociar a grupos orgánicos provenientes de los precursores, mientras que en el espectro (b) prevalecen las bandas pertenecientes a los enlaces del circonio (1380 , 617 , 463 cm^{-1}) [1, 35] y del calcio (1050 y $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$) [4]. Observando la forma de la banda a bajos números de onda del espectro (b) de la figura 4.25, esta no corresponde a la que presenta el circonio monoclinico (ver figura 4.13).

En la figura 4.26 se muestran los espectros IR de la muestra pre-calcinada y la tratada térmicamente a 600°C , durante una hora, para una concentración de 15% en moles de calcio.

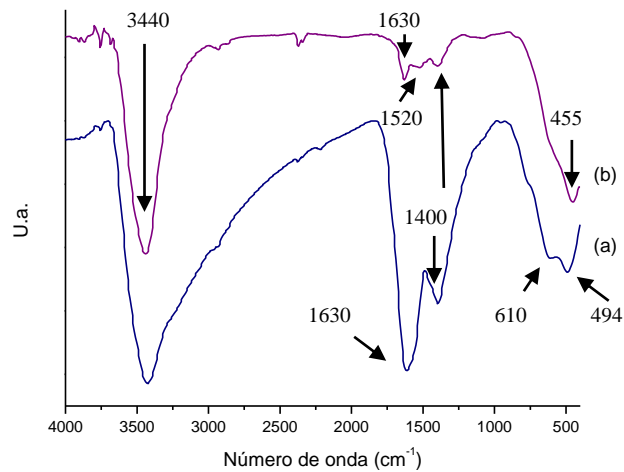


Figura 4.26. Espectros IR de los sólidos del sistema $ZrO_2 - 15\%CaO$: (a) sin tratamiento térmico (pre-calcinado) y (b) tratado a $600^\circ C$ durante una hora.

Las bandas que presenta el espectro son similares al de la muestra con 8% en moles de CaO, figura 4.25.

Para culminar el estudio de las muestras utilizando espectroscopia infrarroja, se realizará una serie de superposiciones de espectros donde se pondrá de manifiesto el efecto de la naturaleza y la concentración de los dopantes y de los métodos de síntesis utilizados en la obtención de los polvos cerámicos de interés.

En la figura 4.27 se muestran los espectros IR correspondientes a muestras que contienen el mismo porcentaje de dopante (8%), sintetizadas utilizando el mismo método, pero variando la naturaleza del mismo.

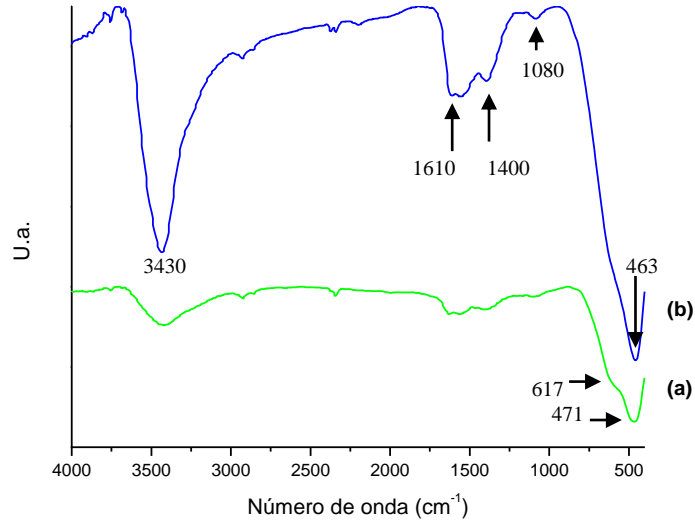


Figura 4.27. Superposición de los espectros IR correspondientes a polvos sintetizados por el método Pechini con una concentración de 8% de dopante de (a) Y_2O_3 y (b) CaO .

Como puede observarse en la figura 4.27, las diferencias radican, principalmente, en que el espectro de la muestra con 8% de CaO , figura 4.27 (b), presenta bandas más intensas a 3430 y 1610 cm^{-1} , correspondiente a grupos OH , y 1390 , 1080 y 463 cm^{-1} que se pueden asociar a enlaces del circonio [1, 4]; esto se puede deber a la cantidad de muestra utilizada para conformar la muestra. Las bandas a bajos números de onda tienen una forma muy parecida, es decir, con los dos dopantes y a la misma temperatura se logra la misma fase cristalina del circonio; como lo indicarán los estudios de DRX, en ellas predomina la estructura cúbica.

La superposición de los espectros IR correspondientes a muestras sólidas con diferente porcentaje del dopante, CaO obtenidas por el método Pechini, se muestra en la figura 4.28. En ellos no se ven grandes variaciones y la fase cristalina del circonio que existe en estas muestras no es la monoclinica.

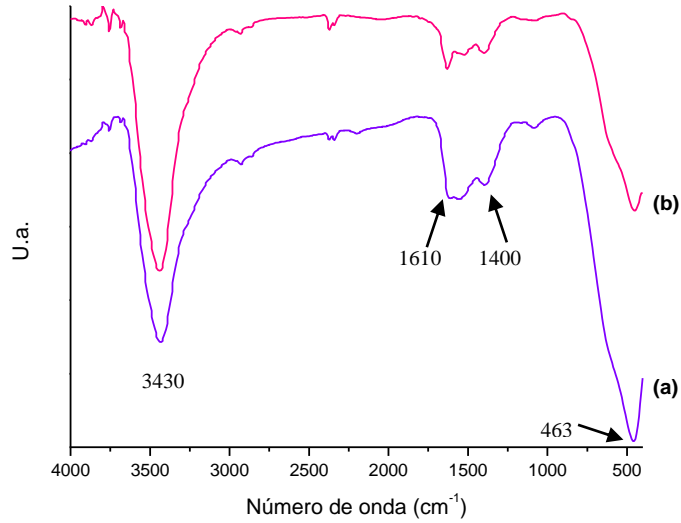


Figura 4.28. Superposición de los espectros IR correspondientes a polvos cerámicos de ZrO_2 dopados con CaO, obtenidos por pechini, con concentraciones de (a) 8% y (b) 15%.

Por último se presentan los espectros IR de muestras sintetizadas utilizando diferentes métodos de síntesis y que contenían el mismo % en moles de CaO (figura 4.29).

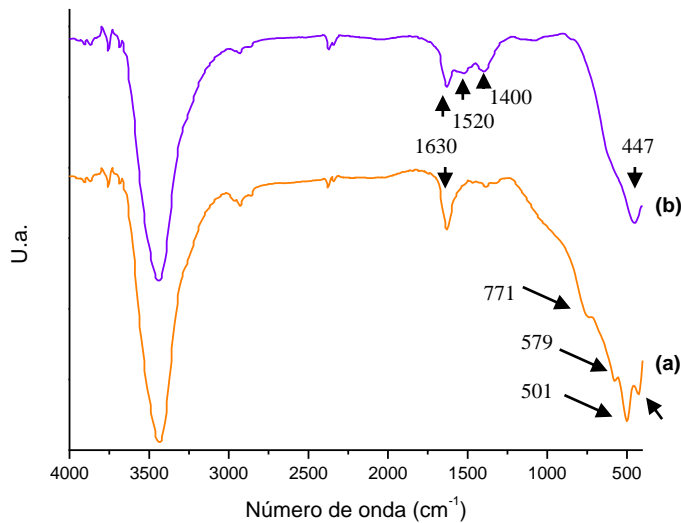


Figura 4.29. Superposición de espectros IR correspondiente a los polvos cerámicos de circonia dopada con 15% moles de CaO obtenidos por (a) MPC y (b) MPCH.

En estos espectros se observa una diferencia importante en la región de 1700 a 400 cm^{-1} . En el espectro (a) se presenta una banda a 1630 cm^{-1} mientras que en (b) se observan tres bandas de menor intensidad a 1630, 1520 y 1400 cm^{-1} . A bajos números de onda también se presentan diferencias en los espectros. Dado que es allí donde se tiene la información del enlace Zr-O, esta diferencia indicaría que hay distinta disposición estructural del Zr y el O en cada una de ellas; también efectos de la morfología de las partículas pueden ayudar a justificar esta diferencia, tal como se indica para otros sistemas [36].

4.3.2. Fases cristalinas presentes en las muestras sólidas

4.3.2.1. Polvos cerámicos obtenidos por el método de precipitación controlada

Después de obtener la materia prima con la que se conformaron los electrolitos sólidos, fue necesario conocer si éstos presentaban la estructura cristalina adecuada para la conducción iónica. Para ello se tomaron difractogramas de rayos X a los polvos cerámicos, obtenidos por precipitación controlada, resultantes del último lavado con la solución 0.01M de dietilamina y del tratamiento térmico a 250, 500 y 700°C. En la figura 4.30 puede verse la superposición de los difractogramas a las diferentes temperaturas de tratamiento.

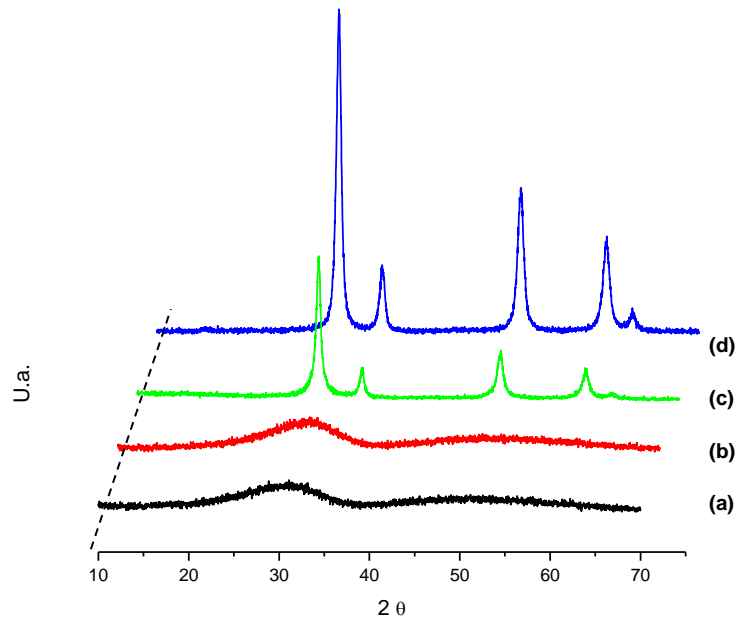


Figura 4.30. Difractogramas de rayos X de muestras sólidas del sistema $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidas mediante precipitación controlada: (a) LAV4 a temperatura ambiente, (b) a 250°C , (c) a 500°C y (d) a 700°C .

En la figura 4.30 se ve que el polvo cerámico obtenido al final de los cuatro lavados con dietilamina, sin ningún tratamiento térmico, es amorfo, figura 4.30 (a). Para favorecer la cristalización de la muestra se requiere tratarla térmicamente. En la figura 4.30 (b) se observa que tratando el sólido a 250°C el material sigue siendo amorfo. Al utilizar una temperatura de tratamiento de 500°C se favoreció la formación de la fase cúbica del circonio (PDF 82-1246) ^[9, 15] como única fase cristalina presente en la muestra, (figura 4.30 (c)). Por otro lado, considerando el ancho medio de los picos, a la altura media de los mismos, se puede concluir que el tamaño de los cristalitas es grande, es decir, que el material no está aún bien cristalizado; se espera, además, que el tamaño de las partículas sea pequeño. Al tratar térmicamente la muestra a 700°C , figura 4.30 (d), se puede ver que el ancho de los picos a su altura media disminuye por lo que el material está mejor cristalizado; además, el pico ubicado a 62.62° se hace bastante evidente. No obstante, pensando en el procesamiento cerámico, es más conveniente trabajar con los polvos

cerámicos correspondientes al difractograma (c) de la figura 4.30, debido a que como el material no está bien cristalizado, y el tamaño de sus partículas es pequeño, ellos deberían ser muy reactivos porque tendrían una alta área superficial.

Los difractogramas de las muestras con el mismo dopante, pero con concentración 10% en moles, fueron similares a los de la figura 4.30. Por lo tanto, la variación del porcentaje del dopante adicionado, en el rango estudiado, no afecta las características del polvo cerámico sintetizado.

A continuación se mostrarán los difractogramas, obtenidos en otras condiciones de toma de datos, correspondientes al dopado con óxido de calcio.

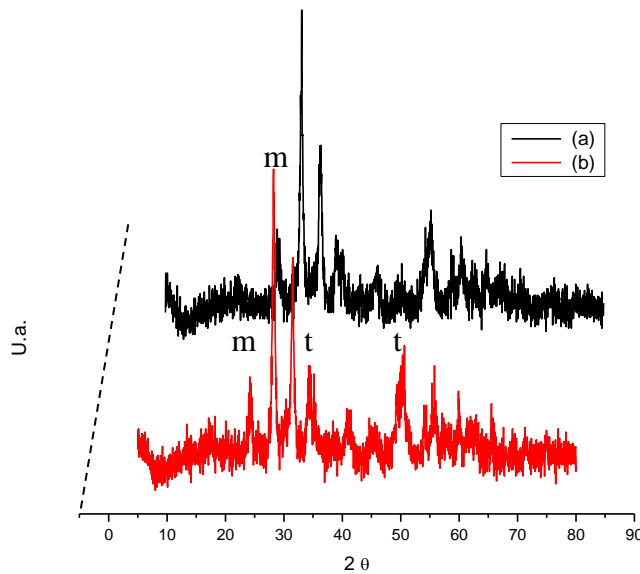


Figura 4.31. Superposición de los difractogramas de los polvos cerámicos (a) $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{CaO}$ y (b) $\text{ZrO}_2 - 15\% \text{CaO}$ tratados previamente a 700°C durante una hora.

En la figura 4.31 se observan los difractogramas de rayos X correspondientes a polvos cerámicos de circonia dopada con 8% y 15% moles de óxido de calcio, respectivamente. Los picos de difracción que muestra la figura 4.31 (a) y (b) corresponde a la estructura monoclinica con algunas trazas de estructura tetragonal. Estos datos fueron comparados con el PDF 31-0323 ^[9] de la base de datos ICCD (International Centre for Diffraction Data). La posible explicación a esto, es que durante la etapa de filtrado, los

cationes de calcio se perdieron en gran parte, por eso no se logró la estabilización de la fase cúbica de la circonio. Por otro lado, puede ser que a temperaturas menores a las que se trataron los polvos cerámicos en este estudio, sí se retenga la fase cúbica, estudio que se podría realizar en un trabajo futuro.

4.3.2.2. *Polvos cerámicos obtenidos por el método de precursor polimérico*

En la figura 4.32 se muestra la superposición de los difractogramas de rayos X de los sólidos sin tratamiento térmico (pre-calcinado) y tratado a 600°C, durante una hora, de la muestra $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$.

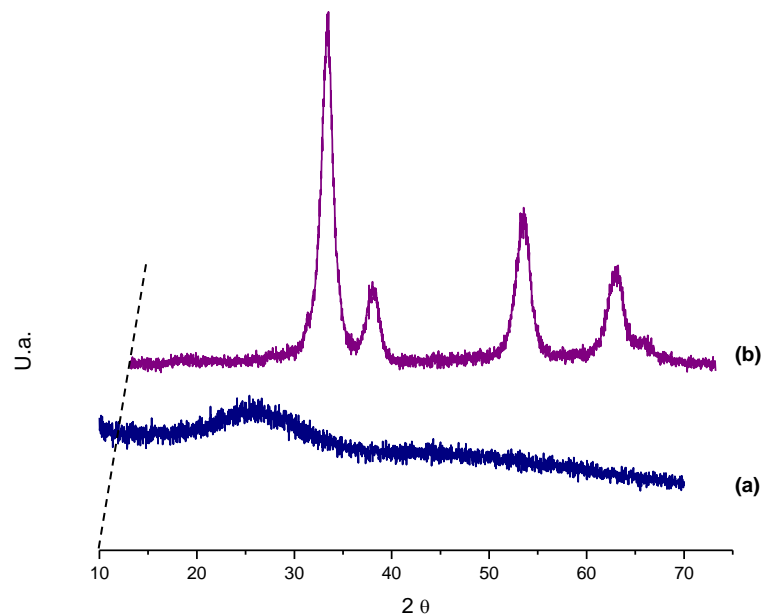


Figura 4.32. Difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos (a) sin tratamiento térmico (pre-calcinado) y (b) tratado a 600°C, durante una hora, de una muestra obtenida por Pechini compuesta por ZrO_2 y 8% Y_2O_3 .

El difractograma 4.32 (a) corresponde a la muestra obtenida del pre-calcinado de la resina; como se aprecia es totalmente amorfa. El difractograma (b) muestra que el

tratamiento a 600°C favoreció la cristalización de la muestra presentando como fase principal la circonia cúbica ^[15]. Observando el ancho de los picos a la altura media se puede concluir que la muestra no está aún bien cristalizada y que el tamaño de cristalito es pequeño ^[10].

En la figura 4.33 se muestra la superposición de los difractogramas de rayos X correspondientes a los polvos cerámicos dopados con calcia.

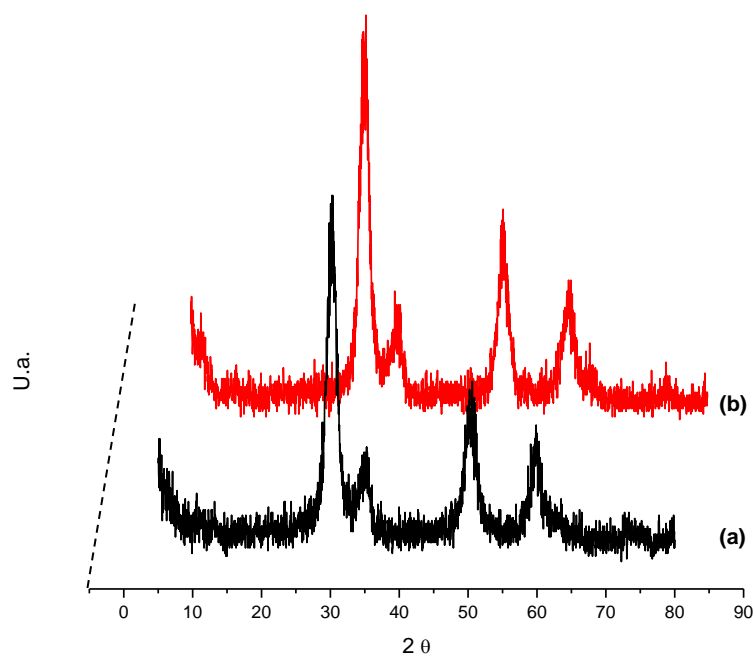


Figura 4.33. Superposición de los difractogramas de los polvos cerámicos (a) $ZrO_2 - 8\%CaO$ y (b) $ZrO_2 - 15\%CaO$ tratados previamente a 600°C durante una hora, obtenidos por Pechini.

En la figura 4.33 se observa un difractograma mucho más limpio que el que se obtuvo por el método de precipitación controlada. En (a) y (b) se obtuvo la fase cúbica (PDF 82-1246).

Para determinar el efecto que tiene la cantidad de dopante, adicionado a la muestra, sobre la estructura cristalina del material, en la figura 4.34 se presenta la superposición de

los difractogramas correspondientes a polvos cerámicos sintetizados por el método de precipitación controlada dopados con 8 y 10% de Y_2O_3 y tratados térmicamente a $700^\circ C$.

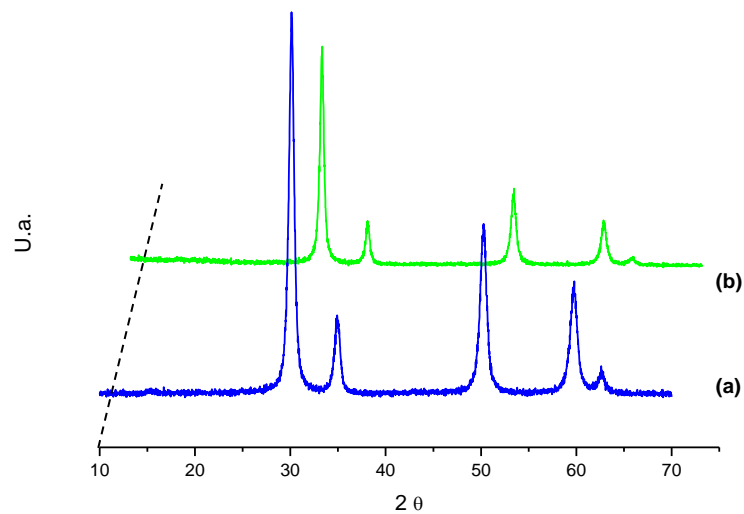


Figura 4.34. Difractogramas de rayos X obtenidos para polvos cerámicos sintetizados por precipitación controlada, con concentraciones de Y_2O_3 de (a) 8% y (b) 10%, tratados térmicamente a $700^\circ C$.

En esencia los difractogramas son similares, resultado que era de esperarse ya que el porcentaje de dopante incorporado no es tan distinto. No obstante, hay una diferencia en el pico que se presenta alrededor de los 62.62° , está mejor definido en el material dopado con 8% de itria, figura 4.34 (a). Además, los picos del difractograma (b), de la figura 4.34, con el 10%, son más agudos, lo que indica que la muestra está más cristalizada. En ambas muestras, la fase cristalina más importante es la circonia cúbica (PDF 82-1246).

Los dopantes que se utilicen para estabilizar la fase cúbica de la circonia a temperatura ambiente, son importantes, ya que de ellos depende la cantidad de sitios vacantes que se generen en la estructura, afectando positiva o negativamente los mecanismos de conducción. Este efecto se muestra en la figura 4.35.

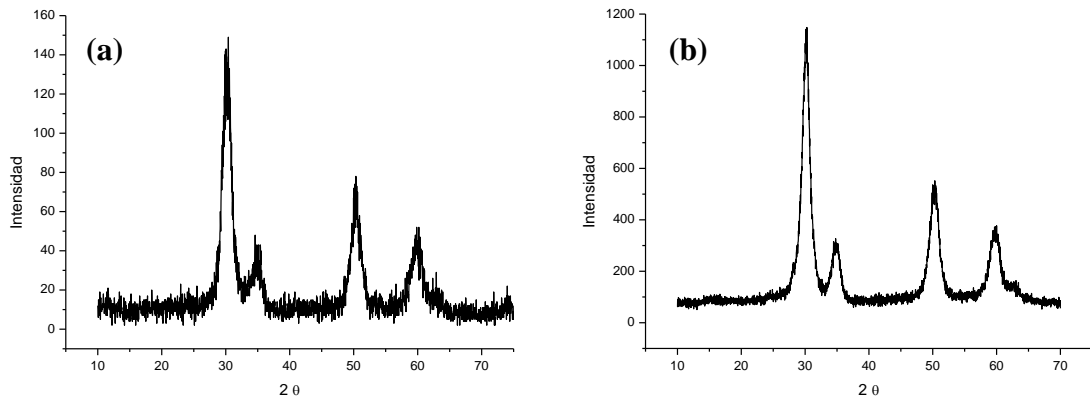


Figura 4.35. Difractogramas de rayos X correspondientes a polvos cerámicos con composición (a) $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{CaO}$ y (b) $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$.

En la figura 4.35 se observan los difractogramas de los polvos cerámicos tratados térmicamente bajo las mismas condiciones y obtenidos por el mismo método de síntesis, sólo difieren en la naturaleza del dopante, aunque se ve claramente la influencia de éste parámetro sobre la estructura y cristalización de la circonia, en (a) el material está poco cristalizado mientras que en (b) hay una mejor cristalización.

Con el ánimo de determinar el efecto que tiene el método de síntesis sobre las fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos obtenidos, se realizó la superposición de los difractogramas de muestras de circonia con la misma concentración y naturaleza del dopante, pero obtenidas por rutas de síntesis diferentes (figura 4.36).

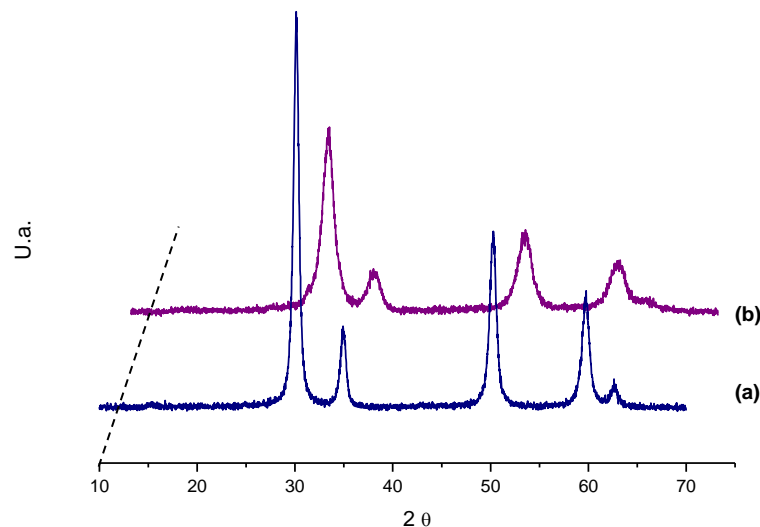


Figura 4.36. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras de $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ obtenidos por (a) precipitación controlada y (b) precursor polimérico (Pechini).

Como se observa en la figura 4.36, se obtuvo como fase cristalina principal la circonia cúbica a través de los dos métodos de síntesis. La diferencia básica radica en que por precipitación, figura 4.36 (a), los polvos cerámicos cristalizan mejor que por pechini. La muestra obtenida por Pechini, figura 4.36 (b), presenta un tamaño de cristalito menor, característica que se ve reflejada en el ancho a la altura media de los picos; por otro lado el pico a un ángulo de 62.62° no es muy evidente en esta muestra. Para efectos de conformar dispositivos electro-cerámicos, utilizando la materia prima sintetizada, interés del presente trabajo, se prefieren partículas nanométricas que permitan obtener dispositivos densos al sinterizar materiales compactados.

Por último cabe mencionar que existe una dificultad generalizada para diferenciar con precisión la fase cúbica de la fase tetragonal, ya que los picos de las dos estructuras difieren sólo en algunas décimas de grado. No obstante, existen dos razones de peso que confirman la obtención de la estructura cúbica completamente estabilizada en este trabajo: la primera es que no se presenta el pico a 43.2° , característico de la fase tetragonal ^[16], y la

segunda, es que las concentraciones estudiadas, de acuerdo a los diagramas de fases para estos compuestos, garantizan y confirman la obtención de la fase cristalina buscada (ver anexo 6.2).

4.3.3. Comportamiento térmico de los polvos cerámicos

Las curvas de ATG son útiles para determinar las temperaturas a las cuales ocurren las reacciones endotérmicas o exotérmicas en las muestras al someterlas a tratamientos térmicos, y establecer la temperatura adecuada para obtener los óxidos de interés.

4.3.3.1. Precipitación controlada

Inicialmente se realizó el análisis del comportamiento térmico de polvos cerámicos que contienen óxido de calcio como dopante, $ZrO_2 - 8\%CaO$. La curva de TG fue realizada localmente utilizando los equipos disponibles en el laboratorio; las temperaturas escogidas para determinar la pérdida de peso fueron 350, 400, 450, 500, 550, 600 y 650°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min y un tiempo de permanencia a dicha temperatura de cinco (5) minutos. Conociendo el peso del crisol vacío (m_c), el peso de la muestra después de haberse sometido al tratamiento térmico se determinó restándole al peso crisol-masa, sacado del horno y enfriado, el del crisol vacío. En la figura 4.37 se muestra la curva termogravimétrica obtenida para el sistema anteriormente referenciado.

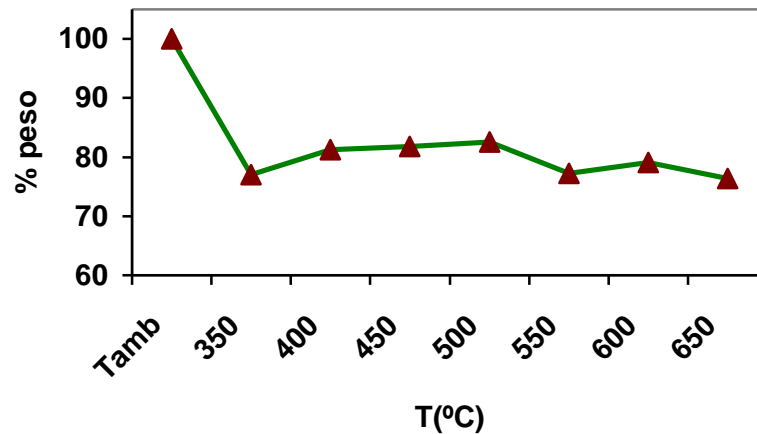


Figura 4.37. Curva termogravimétrica obtenida para el óxido de circonio dopado con 8% en moles de óxido de calcio.

Como puede verse en la figura 4.37, la muestra al tratarse térmicamente entre 25 y 350°C presenta una gran pérdida de material, cerca del 23%, que puede deberse principalmente a la eliminación de agua absorbida o constitucional y a la eliminación de algo de parte orgánica. De los 400 a los 500°C se aprecia un aumento del peso del sólido, que frecuentemente se asocia a procesos de oxidación de los cationes que en este caso no se puede presentar ya que el circonio y el calcio tienen valencias 4^+ y 2^+ , respectivamente, y no hay lugar a otros estados de oxidación; este incremento de peso se puede asociar a la aniquilación de vacancias existentes en la estructura por efecto de la incorporación de oxígenos, oxidación, ya que se trabajó en una atmósfera de aire ^[11]. De los 500 a los 550°C se presenta de nuevo una pérdida de peso en la muestra, que se puede atribuir a la eliminación de material orgánico proveniente de los precursores, a la desorción del oxígeno que se había incorporado a la muestra y a la des-hidroxilación de la estructura que puede ocasionar re-cristalización de la circonia ^[12, 13]. A partir de esta última temperatura, la pérdida de peso cesa alcanzándose una condición de peso constante.

En la figura 4.38 se muestra la curva termogravimétrica obtenida para el sistema $ZrO_2 - 15\%CaO$.

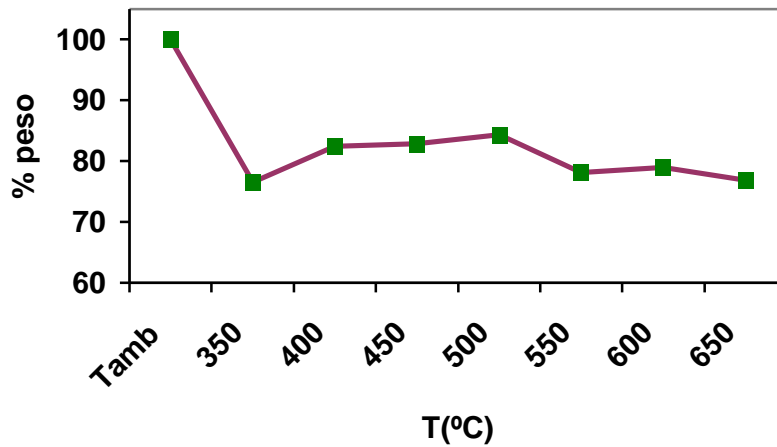


Figura 4.38. Curva termogravimétrica obtenida para el óxido de circonio dopado con 15% en moles de óxido de calcio.

Como se puede ver en la figura 4.38, el comportamiento de ésta curva es similar al que presentó el sistema con 8% de CaO; se definen las mismas zonas con diferencias mínimas entre sí. Superponiendo las dos curvas se observa que el comportamiento de los dos sistemas es prácticamente el mismo (figura 4.39).

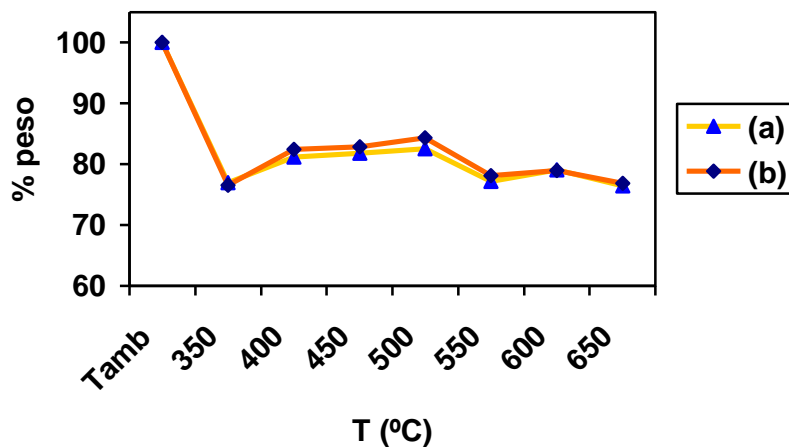


Figura 4.39. Superposición de las curvas de TG correspondientes a circonia dopada con (a) 8% CaO y (b) 15% CaO.

Observando la superposición de las curvas de TG, figura 4.39, se puede concluir que los fenómenos que ocurren en ellas son los mismos: Primero, eliminación del agua absorbida y parte de material orgánico; segundo, una ganancia de peso debido a procesos de absorción de oxígeno que aniquila vacancias de la red; tercero, pérdida de masa debida a procesos de desorción de oxígeno, des-hidroxilación con re-cristalización de la circonia. Por los resultados obtenidos se puede deducir que el efecto que tiene la cantidad de CaO sobre la respuesta al tratamiento térmico de los polvos cerámicos sintetizados, al menos para las concentraciones adoptadas en este trabajo, es mínimo.

4.3.3.2. Precursor polimérico

Los reactivos utilizados en el método Pechini, para la obtención de los polvos cerámicos nanométricos, son principalmente compuestos orgánicos, por lo que es de esperar una gran pérdida de peso de las muestras durante la realización de los respectivos tratamientos térmicos. En la figura 4.40 se muestra la curva de TG obtenida para la muestra $ZrO_2-8\%CaO$.

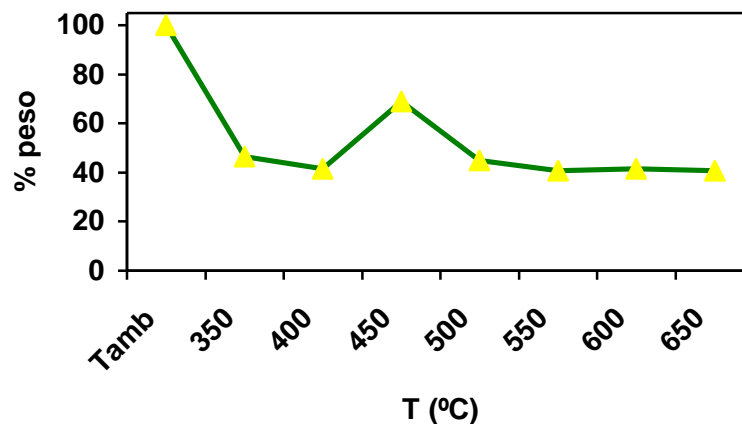


Figura 4.40. Curva termogravimétrica obtenida para el óxido de circonio dopado con 8% en moles de óxido de calcio sintetizado por el método Pechini.

Como muestra la figura 4.40, el comportamiento de la muestra es similar al que presentan los polvos cerámicos obtenidos por MPC, sólo que la ganancia de peso es más evidente en la obtenida por el método Pechini. Inicialmente se aprecia una gran pérdida de peso, casi del 60%, debido a la oxidación de la fase orgánica que está presente en alta cantidad en la muestra. La ganancia de peso entre 400 y 450°C se puede justificar considerando la oxidación del material tal como se explicó anteriormente.

En la figura 4.41 se ilustra el comportamiento ante tratamientos térmicos de la muestra con 15% en moles de CaO.

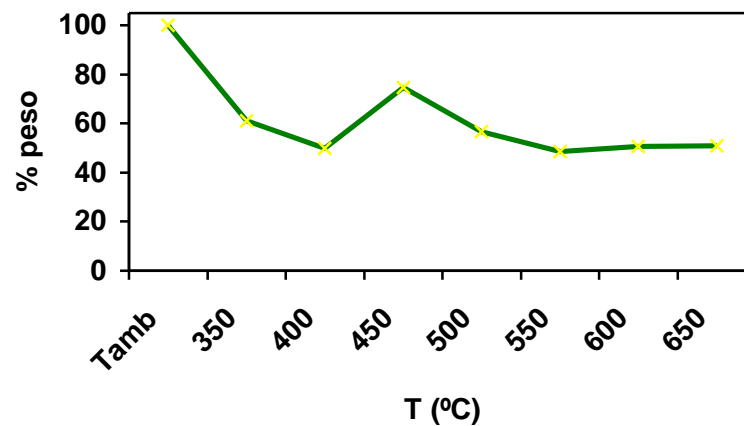


Figura 4.41. Curva termogravimétrica obtenida para el óxido de circonio dopado con 15% en moles de óxido de calcio sintetizado por el método Pechini.

Como se aprecia en la figura 4.41, el comportamiento es similar al que presentó la muestra con 8%; los mismos procesos utilizados para justificar el comportamiento de la muestra con 8% de CaO, figura 4.40, se pueden utilizar para la de 15% de CaO. En la figura 4.42 se muestra la superposición de las curvas de TG obtenidas para las concentraciones 8 y 15% de CaO, de polvos sintetizados por el método Pechini.

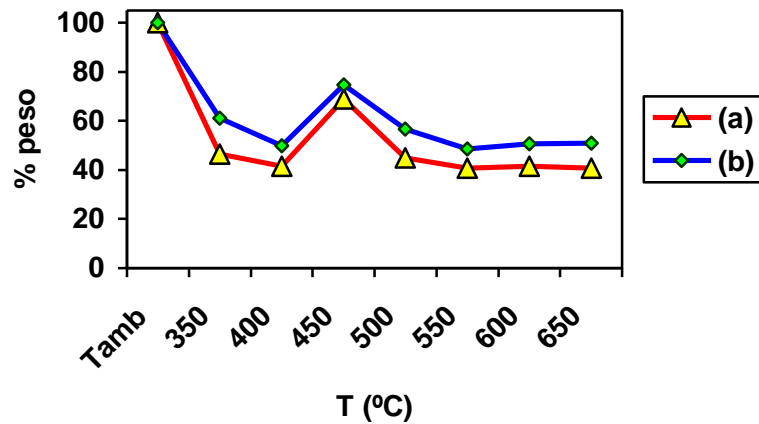


Figura 4.42. Superposición de las curvas de TG correspondientes a circonia dopada con (a) 8% CaO y (b) 15% CaO.

Como se ve en la figura 4.42, el comportamiento de las dos muestras es similar y ocurre lo mismo que con las muestras obtenidas por precipitación controlada, la pérdida de peso es mayor para la muestra con 8% de CaO. Teniendo en cuenta las superposiciones realizadas, figuras 4.39 y 4.42, se puede apreciar que aunque el procedimiento experimental realizado no fue muy riguroso y fino, los datos son coherentes entre sí, por lo tanto las curvas de caracterización son confiables.

Por último, en la figura 4.43 se muestra la superposición de las curvas de TG correspondientes a muestras sintetizadas utilizando los dos métodos de síntesis, con un porcentaje de dopante del 8%.

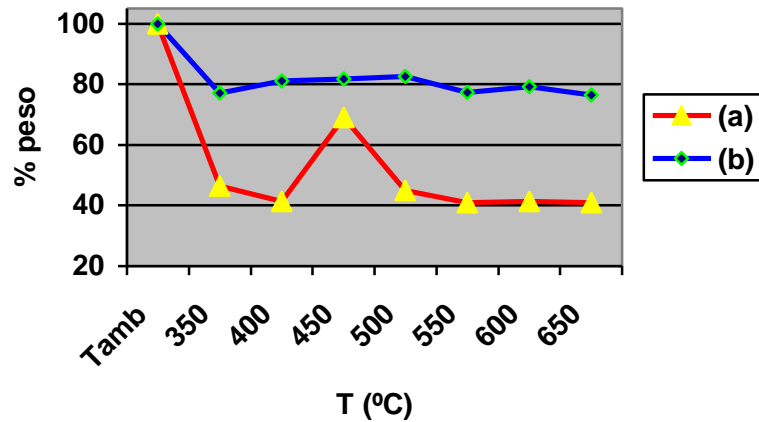


Figura 4.43. Superposición de las curvas termogravimétricas correspondientes a polvos cerámicos obtenidos por (a) pechini y (b) precipitación controlada, con 8% moles de CaO.

En la figura 4.43 se observa que tanto para la muestra sintetizada por Pechini como para la obtenida por precipitación, la temperatura a la que se alcanza peso constante es aproximadamente a los 550°C. Es decir que, para los dos métodos de obtención de nanopartículas, la temperatura mínima a la que hay que tratar los polvos cerámicos para obtener los óxidos de interés es la misma (~600°C). La mayor pérdida de material se presenta en las muestras obtenidas por el método Pechini debido a la eliminación de la fase orgánica que existe en ella en gran cantidad.

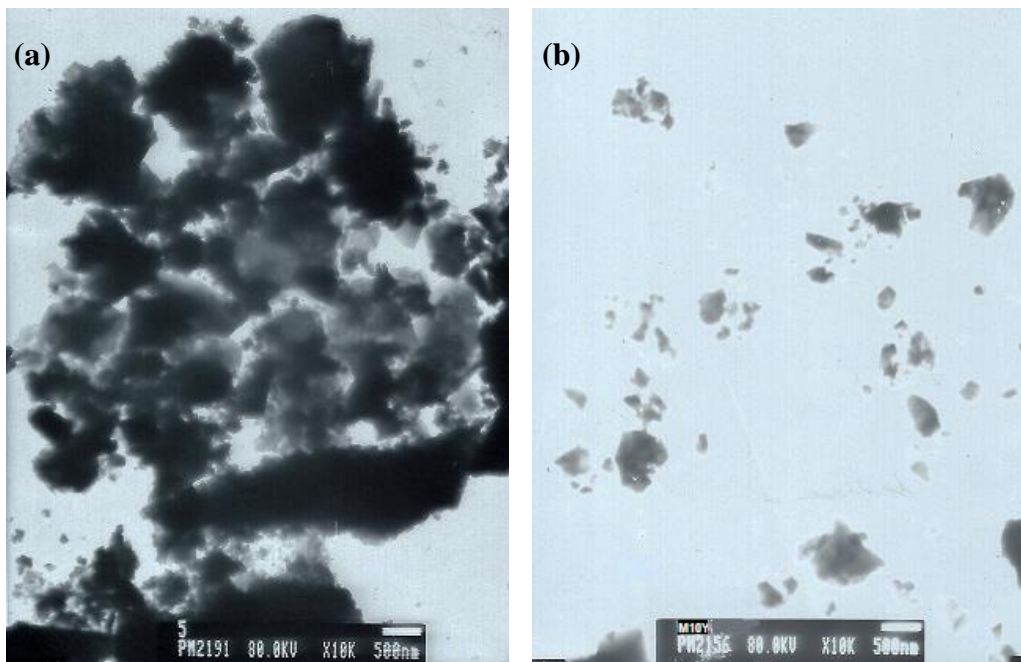
4.3.4. Morfología y tamaño de partícula

Como se mencionó anteriormente, la morfología y el tamaño de partícula son características que tienen efecto directo sobre las propiedades finales de los polvos cerámicos, y por lo tanto de los dispositivos que se fabrican con ellos, influyendo en sus propiedades eléctricas, mecánicas, magnéticas y ópticas. Por otra parte, el objeto de utilizar polvos con tamaño nanométrico, en el conformado de los materiales compactos, es obtener materiales densos con el fin de controlar el efecto de los bordes de grano y reducir la

presencia de porosidad en el dispositivo ^[32]. Es por esto que es importante conocer el tamaño y la morfología de las partículas para determinar su efecto sobre el comportamiento eléctrico de los conductores iónicos.

4.3.4.1. *Precipitación controlada*

En la figura 4.44 se muestran las fotografías obtenidas con MET de los polvos cerámicos de circonia, dopados con óxido de itrio y óxido de calcio, sintetizados con el método de precipitación controlada.



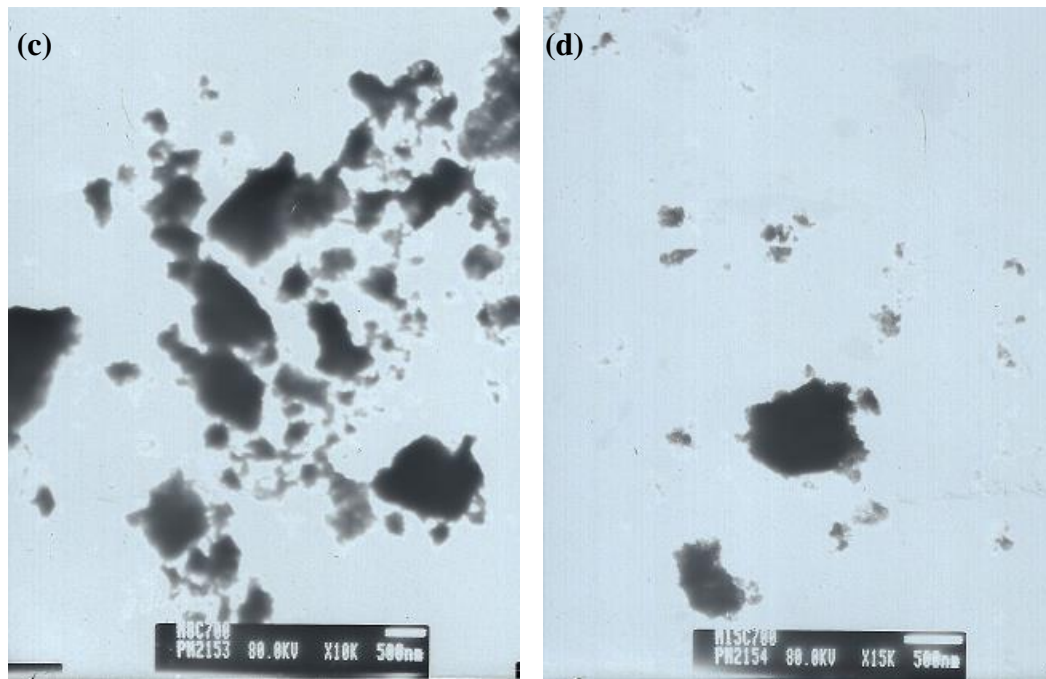


Figura 4.44. Fotografías obtenidas con MET de muestras en polvo de: (a) $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$, (b) $\text{ZrO}_2 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$, (c) $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{CaO}$, y (d) $\text{ZrO}_2 - 15\% \text{CaO}$, sintetizados por precipitación controlada y tratados térmicamente a 700°C .

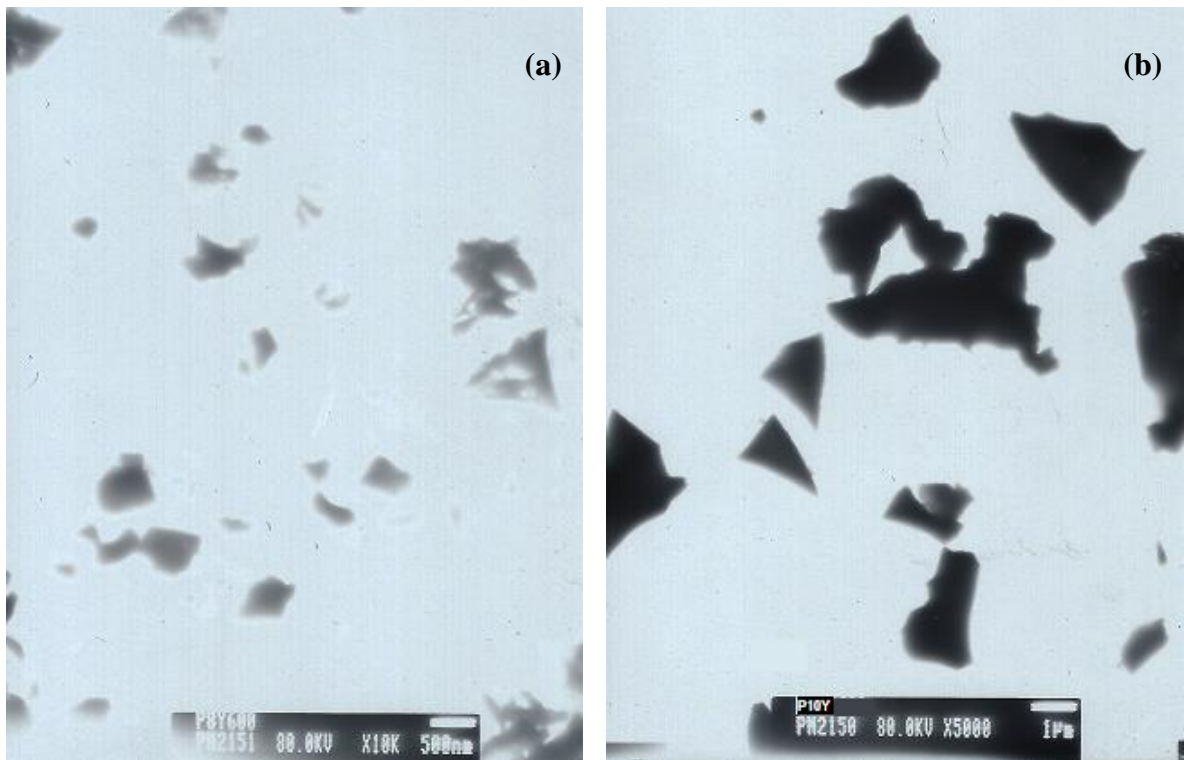
Los cristales de óxido de circonio deberían presentar un hábitad de crecimiento determinado por la estructura tipo fluorita; lo anterior es válido para el caso de monocristales. Pero debido a que las muestras obtenidas son poli-cristalinas, la naturaleza del solvente donde ellas crecen y las condiciones que presenta el sistema (temperatura, pH, concentración), la forma que adquiere el cristal se puede modificar ^[1].

Como se observa en la figura 4.44 (a), hay gran cantidad de partículas secundarias, aglomerados (partículas oscuras), que se deben formar por la unión de las partículas más pequeñas, partículas primarias. Observando más cuidadosamente las partículas primarias, su morfología es esferoidal con un tamaño entre 80 y 100 nm. En la figura 4.44 (b) se observan partículas más dispersas con un tamaño similar al anterior. En las figuras 4.44 (c) y (d), aunque el tamaño de los aglomerados es del orden de los 500 nm, el tamaño de las partículas primarias se encuentra también en el rango de los 80 y 100 nm.

Durante el lavado del precipitado se deben presentar procesos como re-dispersión, desgaste químico de las partículas (debido a la interacción soluto-solvente) y re-cristalización de los complejos que se desprenden de la superficie de las mismas, afectan su morfología ya que el ataque del solvente puede ser preferencial sobre ciertas direcciones del cristal; la polaridad del solvente es un parámetro importante para este proceso. Los procesos anteriores permiten justificar las variaciones morfológicas y dimensionales que se observan en las partículas de las fotografías (a), (b), (c) y (d), figura 4.44.

4.3.4.2. Precursor polimérico

En la figura 4.45 se muestran las fotografías obtenidas con MET de los polvos cerámicos de circonia, dopados con óxido de itrio y óxido de calcio, sintetizados utilizando el método de precursor polimérico (Pechini).



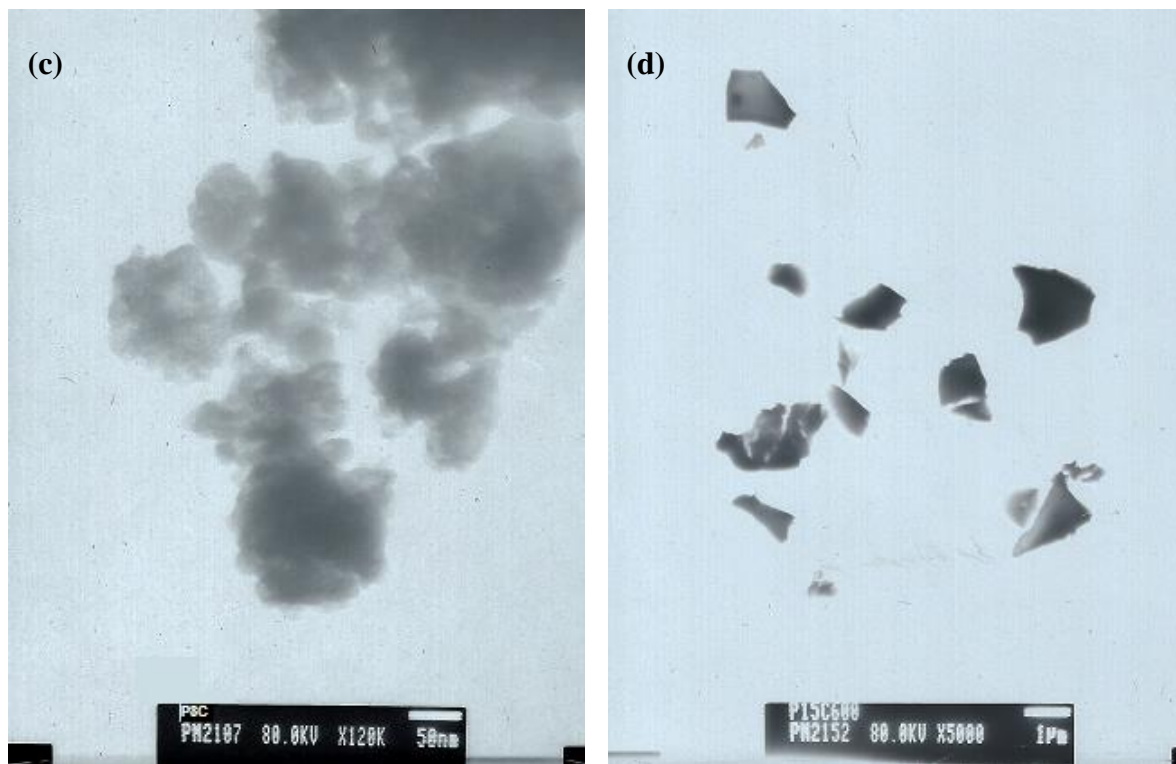


Figura 4.45. Fotografías obtenidas con MET de muestras en polvo de: (a) $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$, (b) $\text{ZrO}_2 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$, (c) $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{CaO}$, y (d) $\text{ZrO}_2 - 15\% \text{CaO}$, sintetizadas por Pechini y tratadas térmicamente a 600°C .

En la figura 4.45 (a) se aprecian partículas con morfología esferoidal y tamaño nanométrico (~ 50 nm), además de aglomerados entre 300 y 500 nm. Para los polvos dopados con 10% de itria y 15% de calcia, figuras 4.45 (b) y (d), se aprecian aglomerados mucho más grandes, del orden de los micrómetros. Esta característica se puede utilizar para justificar el porqué los compactos conformados con estos polvos cerámicos, aún teniendo tamaños de partícula menores que los obtenidos por precipitación controlada, presentaron densidades menores. Lo anterior lleva a considerar que fueron los aglomerados, y no las partículas, los que no favorecieron la buena densificación de las pastillas. Como se indicó, el tamaño y la morfología de las partículas influyen de manera directa sobre la microestructura y por lo tanto sobre las propiedades del material; en el caso concreto de conductores iónicos, a medida que disminuye el tamaño de grano la contribución de los

bordes de grano a la respuesta eléctrica crece, mientras que la contribución de los granos permanece prácticamente constante ^[14].

4.4. CONFORMADO DE LAS MUESTRAS

Los conductores iónicos requieren alta densidad y muy poca porosidad para favorecer el flujo de corriente iónica. Para conformar los electrolitos sólidos se sometieron las muestras en polvo a presiones adecuadas, utilizando para ello un troquel (molde) cilíndrico, lo que permitió obtener un dispositivo con forma de disco compacto o pastilla tal como se indica en el numeral 3.4.1 del capítulo 3.

Para fabricar las pastillas en todos los casos se utilizó 0.5 g de muestra en polvo, previamente tratada a la temperatura de obtención del óxido de circonio cúbico estabilizado y sometida a molienda en atricción durante dos horas para romper los aglomerados que pueden existir en la muestra. Para los polvos cerámicos obtenidos por Pechini, las pastillas fueron satisfactoriamente conformadas sin necesidad de adicionar agentes aglomerantes, mientras que para los discos conformados con polvos cerámicos sintetizados por precipitación controlada fue necesario utilizar glicerina o alcohol poli-vinílico (PVA) como aglomerante. Lo anterior se debe a que las partículas obtenidas por MPC son más grandes que las obtenidas por MPCH, lo que dificulta su compactación.

4.4.1. *Densidad en verde y densidad de muestras sinterizadas*

4.4.1.1. *Precipitación controlada*

En la figura 4.46 se muestra la curva de densidad, en función de la presión aplicada, para pastillas conformadas con polvos cerámicos de circonia dopados con 8% en moles de itria y tratados a 700°C para garantizar que la única fase cristalina presente en el sólido fuera la circonia cúbica estabilizada.

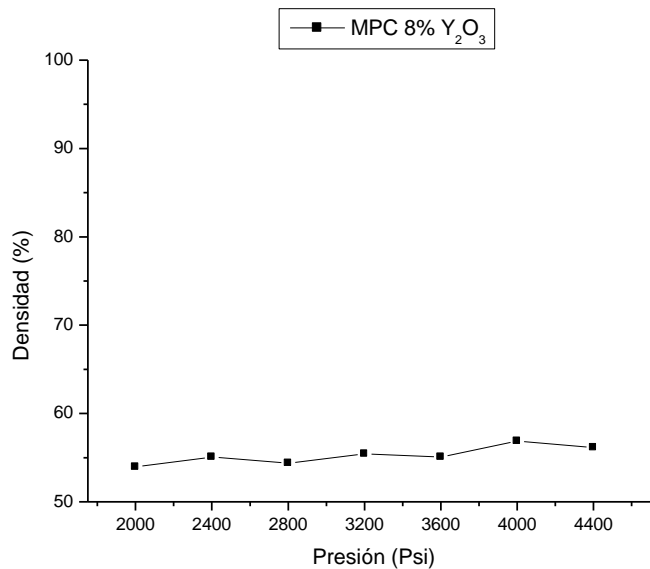


Figura 4.46. Curva de densidad en verde en función de la presión aplicada para conformar las pastillas de ZrO_2 con 8% Y_2O_3 sintetizado por precipitación controlada.

En la figura 4.46 se muestra la gráfica en porcentaje de la densidad teórica para tener una mejor apreciación de la densidad obtenida experimentalmente; la densidad teórica (ρ_t) para esta solución sólida era de 5.783 g/cm^3 . El comportamiento de la curva es bastante normal, se espera que a bajas presiones no se rompan los aglomerados, solo se reacomoden, y la densidad en verde para estos valores de presión sea determinada por este reacomodamiento de los aglomerados. Para altos valores de presión se debe favorecer el rompimiento de los aglomerados y por lo tanto el aumento de la densidad en verde ^[16, 17]. Se puede ver, en general, que las densidades medidas fueron bajas, 56.87% en el mejor de los casos; además, la tendencia de la curva es aumentar la densidad de las muestras a medida que se incrementa la presión de conformado.

Con el fin de aumentar la densidad de la muestra compactada fue necesario sinterizarla. En la figura 4.47 se representa la densidad de las muestras en función de la presión, utilizada para conformarla; después de sinterizarlas a 1450°C durante una hora a una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, en atmósfera de aire.

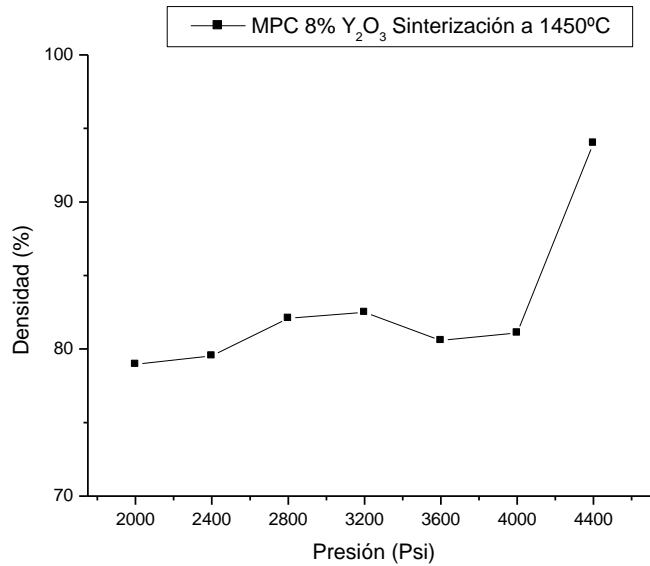


Figura 4.47. Curva de densidad en función de la presión utilizada para conformar pastillas de $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$ que fueron sinterizadas a $1450^\circ C$ durante una hora.

En la figura 4.47 se ve claramente que mediante el tratamiento térmico se han favorecido los mecanismos de densificación, es decir, el transporte de masa, o difusión, que propicia la formación de cuellos y el crecimiento de los granos, dando como resultado una densificación aceptable de la muestra, de ~94% para 4400 Psi (~30 MPa). Es evidente cómo el incremento de la presión mejora la densidad de las pastillas, ya que para presiones altas las partículas se forzan a estar más juntas, dejando poco espacio vacío entre ellas. De acuerdo a estos resultados, las muestras a las que se les realizó la caracterización eléctrica se conformaron a 4400 Psi. Tomando como referencia las anteriores curvas, y sabiendo que las mejores densidades se obtuvieron a presiones de 4400 Psi, se decidió mantener esta condición para el resto de las composiciones.

En la tabla 4.3 se indican las densidades experimentales más altas, comparadas con las densidades teóricas, para los diferentes sistemas estudiados.

Tabla 4.3. Densidades obtenidas para los diferentes sistemas estudiados después de sinterizarlos a 1450°C durante una hora, donde T_s es la temperatura de sinterización, ρ_t la densidad teórica y ρ_e la densidad experimental. La materia prima fue sintetizada por MPC.

Sistema	Presión (Psi)	T_s (°C)	ρ_t (g/cm ³)	ρ_e (g/cm ³)	ρ_e (%)
ZrO ₂ – 8%Y ₂ O ₃	4400	1450	5.783	5.437	94.02
ZrO ₂ – 8%CaO			5.649	4.857	85.98
ZrO ₂ – 15%CaO			5.474	4.813	87.93

4.4.1.2. Precursor polimérico

Como se vio en las imágenes obtenidas con microscopia electrónica de transmisión, figura 4.45, el tamaño promedio de partícula alcanzado por éste método de síntesis fue más pequeño que el que se consiguió con el método de precipitación controlada, por consiguiente, era de esperarse que las densidades medidas de las muestras en el presente caso fueran mayores ya que las partículas estarían más íntimamente compactadas.

En la figura 4.48 se presenta la gráfica de densidad en verde en función de la presión aplicada para conformar una pastilla de ZrO₂ dopada con 8% de Y₂O₃.

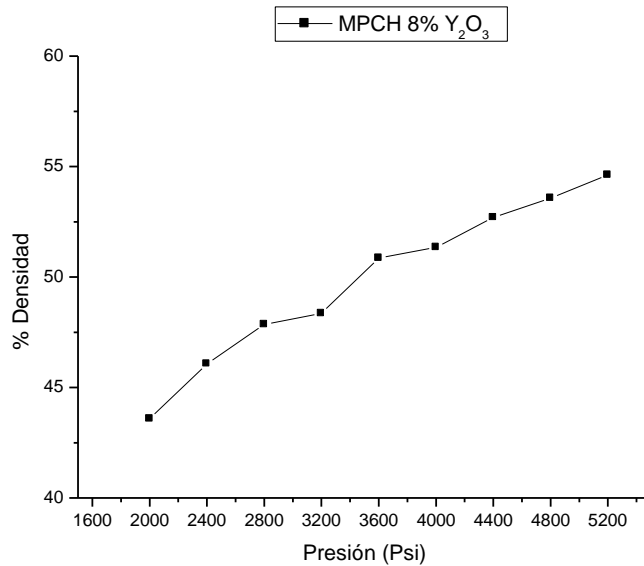


Figura 4.48. Curva de densidad en verde en función de la presión aplicada para conformar pastillas de los polvos cerámicos de ZrO_2 con 8% Y_2O_3 sintetizados por Pechini.

En la figura 4.48 se puede ver un comportamiento normal para este tipo de curvas de prensado; se aprecia que a medida que aumenta la presión aplicada para conformar la muestra se incrementa la densidad, así a 5200 Psi (~36 MPa) se obtiene una densidad del 54.62% de la densidad teórica. El comportamiento de la curva de prensado era el esperado más no los valores medidos ya que utilizando polvos cerámicos por el método anterior y aglomerantes se obtuvo una mejor compactación entre las partículas.

El comportamiento de las muestras sinterizadas a 1450°C, prensadas a diferentes valores, se indica en la figura 4.49.

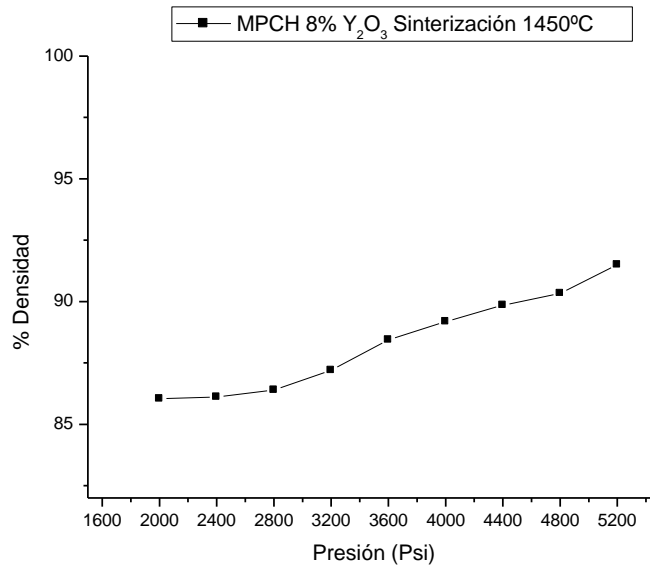


Figura 4.49. Curva de densidad en función de la presión aplicada para conformar pastillas obtenidas del sistema $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$ y que fueron sinterizadas a $1450^\circ C$.

Como se observa, la densidad de la muestra se incrementa al aumentar la presión y la máxima densidad, 91.50%, se obtiene para una presión de 5200 Psi; este porcentaje de densidad teórica es bajo comparado con las pastillas conformadas de polvos cerámicos obtenidos por precipitación controlada (figura 4.47).

Un comportamiento similar se obtiene para el ZrO_2 dopado con el 10% (su densidad teórica es de 5.766 g/cm^3). En la figura 4.50 se indica como varió la densidad en verde en función de la presión ejercida sobre los polvos cerámicos para conformar la pastilla.

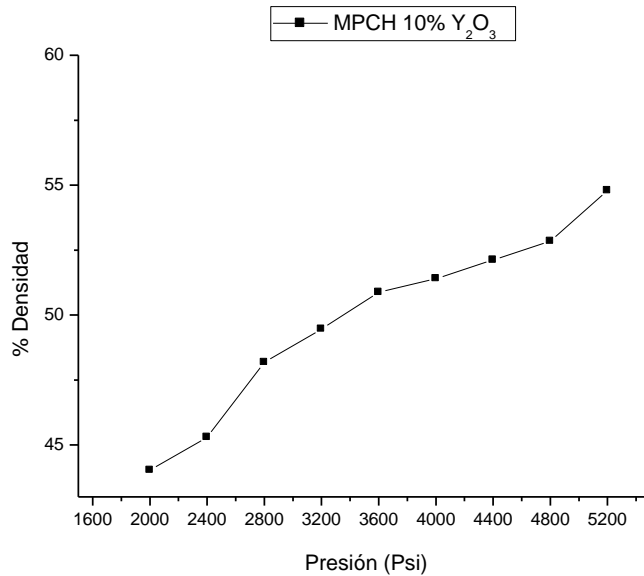


Figura 4.50. Curva de densidad en verde en función de la presión de conformado de las pastillas para el sistema de ZrO_2 con 10% Y_2O_3 .

Para ésta composición, como lo muestra la figura 4.50, se obtuvo una densidad en verde del 54.79% a 5200 Psi contra 54.62% obtenida bajo las mismas condiciones pero con una muestra que tenía una concentración del 8% en moles de itria. Por lo anterior, se puede concluir que la concentración del dopante no influye sobre la densidad de la muestra para las condiciones en el presente trabajo. Por otro lado, después de sinterizar las pastillas a 1450°C, durante una hora a una velocidad de calentamiento de 3°C/min, se obtuvo la curva que se muestra en la figura 4.51.

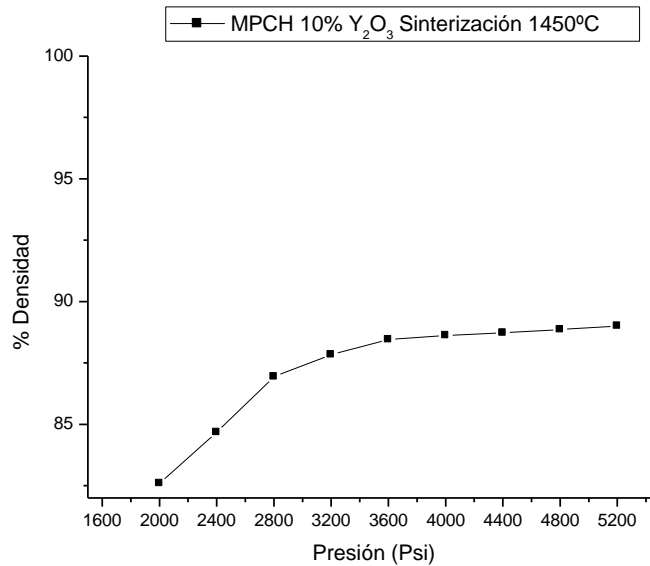


Figura 4.51. Curva de densidad en función de la presión de conformado de las pastillas del sistema $ZrO_2 - 10\% Y_2O_3$ cuyas muestras fueron sinterizadas a $1450^\circ C$.

En la figura 4.51 se puede observar que a la presión a 5200 Psi se obtuvo una muestra con una densidad del 89%, un poco más baja que para la muestra con una concentración del 8% de itria, 91.50%, conformada a la misma presión. Estas curvas de prensado se utilizaron como referentes para el resto de las composiciones estudiadas obtenidas por este método.

En la tabla 4.4 se da un resumen de las densidades experimentales más altas obtenidas para las diferentes composiciones de las muestras conformadas con polvos sintetizados por Pechini. De acuerdo a los valores obtenidos, las densidades de las muestras sinterizadas fueron bajas, sobre todo para las que contenían calcio.

Tabla 4.4. Densidades obtenidas para los diferentes sistemas después de sinterizar a 1450°C durante una hora (la materia prima fue sintetizada por Pechini).

Sistema	Presión (Psi)	T _s (°C)	ρ _t (g/cm ³)	ρ _e (g/cm ³)	ρ _e (%)
ZrO ₂ – 8%Y ₂ O ₃	5200	1450	5.783	5.291	91.50
ZrO ₂ – 10%Y ₂ O ₃			5.766	5.131	89.00
ZrO ₂ – 8%CaO			5.649	4.855	85.95
ZrO ₂ – 15%CaO			5.474	4.482	81.88

Comparando los datos de las tablas 4.3 y 4.4, las muestras conformadas con polvos sintetizados por precipitación adquieren valores más altos de densidad que para las que contenían polvos obtenidos por Pechini.

4.4.2. *Curvas de sinterización (ρ vs T y ρ vs t)*

Es importante establecer, utilizando la presión de conformado que permitió obtener la máxima densidad del material compactado, la temperatura adecuada para obtener una densidad óptima de la pastilla. Para ello se realizaron curvas de sinterización en función de la temperatura.

4.4.2.1. *Curvas de sinterización obtenidas de compactos conformadas con polvos sintetizados por precipitación*

En la figura 4.52 se muestra la curva de densidad en función de la temperatura de sinterización obtenida para los compactos conformados con polvos cerámicos, cuya composición fue de ZrO₂ con 8%Y₂O₃ y que fueron prensados aplicando una presión de 4400 Psi.

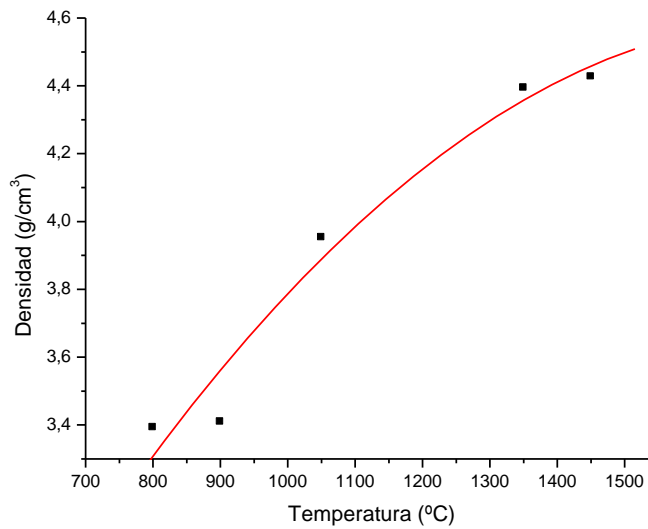


Figura 4.52. Curva de densidad en función de la temperatura de sinterización obtenida para compactos conformados con polvos cerámicos de composición ZrO_2 con 8% Y_2O_3 y con una presión de conformado de 4400 Psi.

Como se puede ver en la figura 4.52, a medida que se aumenta la temperatura de sinterización se consigue mejor densificación de los compactos, resultado consistente con la literatura ^[18] donde se establece que los mecanismos difusionales son procesos térmicamente activados o sea dependientes de la temperatura. Considerando estos resultados se tomó como temperatura de sinterización la de 1450°C para los compactos que se caracterizaron eléctricamente.

En la figura 4.53 se muestran las curvas de sinterización correspondientes a los compactos conformados con polvos cerámicos dopados con calcio.

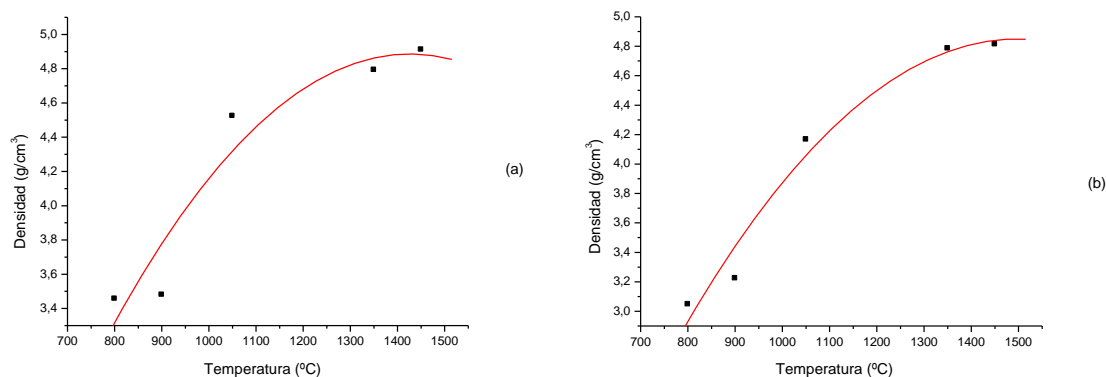


Figura 4.53. Curvas de densidad en función de la temperatura de sinterización obtenida para compactos conformados con polvos cerámicos de (a) $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{CaO}$ y (b) $\text{ZrO}_2 - 15\% \text{CaO}$, bajo una presión de conformado de 4400 Psi.

Las curvas de la figura 4.53 son semejantes a la de la muestra anterior (figura 4.52); la densidad aumenta al incrementar la temperatura de sinterización, llegando a un punto donde el valor de la misma no varía de manera apreciable, es decir, se va llegando a la máxima densidad de sinterización para las condiciones utilizadas. Teniendo en cuenta la tendencia de la curva, se recomendaría sinterizar las pastillas a una temperatura mayor a los 1500°C durante más tiempo (180 min) ^[19] para obtener una mejor densificación de las muestras.

4.4.2.2. *Curvas de sinterización obtenidas de compactos conformadas con polvos sintetizados por Pechini*

En la figura 4.54 se muestra la curva de sinterización obtenida para las pastillas conformadas con los polvos cerámicos sintetizados por Pechini y con composición $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$, conformadas a una presión de 5200 Psi.

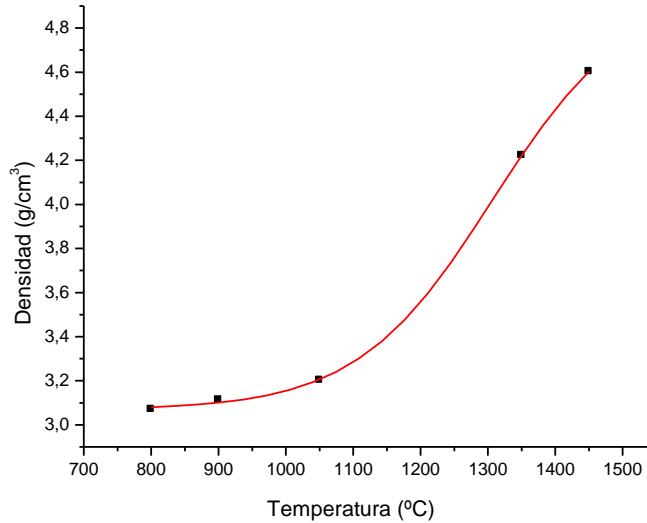


Figura 4.54. Curva de densidad en función de la temperatura de sinterización obtenida para los compactos conformados con polvos cerámicos con composición $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$ conformados a una presión de 5200 Psi.

En la figura 4.54 se observa un comportamiento diferente de la curva de densificación al obtenido para las pastillas conformadas con polvos cerámicos sintetizados con el método de precipitación (figuras 4.52 y 4.53), donde la máxima densidad se alcanzaba a una temperatura aproximada de 1500°C; en éste caso se observa que para temperaturas hasta ~1100°C la densificación de la muestra es muy baja (debe actuar principalmente la difusión superficial como mecanismo de transporte de masa) y a partir de esta temperatura la densidad de la muestra se incrementa apreciablemente lo que indica que se requieren temperaturas más altas para lograr buenas densidades, lo que está en contra del hecho de tener partículas más reactivas que necesitarían de menores temperaturas de tratamiento térmico, para sinterizar. Esto se puede deber a errores cometidos en las mediciones de volumen de los compactos, por lo que se sugiere que las medidas de densidad se hagan mediante el método de Arquímedes, o a que no se pudieron romper los aglomerados durante el prensado y se presentaron dos etapas de sinterización: una intra-aglomerados (entre las partículas que conforman los aglomerados) y otra inter-aglomerados, generándose una estructura de poros difícil de eliminar; la forma de la curva

4.54 podría estar indicando la ocurrencia de las dos etapas. Este es un tema que hay que investigar en un futuro cercano utilizando técnicas como adsorción de nitrógeno, porosimetría de mercurio y dilatometría, principalmente.

En la figura 4.55 se muestran las curvas de sinterización de muestras de ZrO_2 dopadas con CaO.

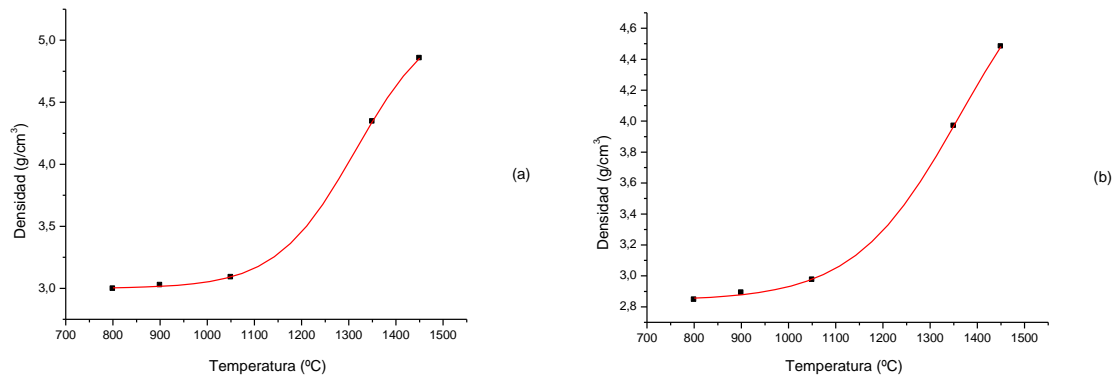


Figura 4.55. Curva de densidad en función de la temperatura de sinterización obtenida para los compactos conformados con polvos cerámicos de (a) $ZrO_2 - 8\% CaO$ y (b) $ZrO_2 - 15\% CaO$.

El comportamiento de éstas es similar al que muestra la figura 4.54. También se aprecia que para estas composiciones se requieren temperaturas de sinterización más altas para lograr densidades aceptables. Lo anterior se puede corroborar con los datos indicados en la tabla 4.4, donde se tiene que a una temperatura de $1450^{\circ}C$ tan sólo se alcanza, en el mejor de los casos, una densidad del 91.50%. El análisis realizado para la muestra que contiene 8% en moles de Y_2O_3 es válido también para el presente caso. Además, la forma de las curvas de las figuras 4.54 y 4.55 son similares a las obtenidas para el ZrO_2 dopado con Al_2O_3 [16].

Otro parámetro importante a tener en cuenta en los procesos de densificación es el efecto del tiempo de sinterización.

En la figura 4.56 se muestra la curva de densidad de la muestra en función del tiempo de sinterización para una temperatura de $1050^{\circ}C$. Se tomó esta temperatura de sinterización porque el laboratorio no cuenta con un horno que alcance temperaturas de

1500°C y el que se utilizó, el de la Universidad del Valle, es muy solicitado para realizar tratamientos térmicos por otros grupos de Investigación.

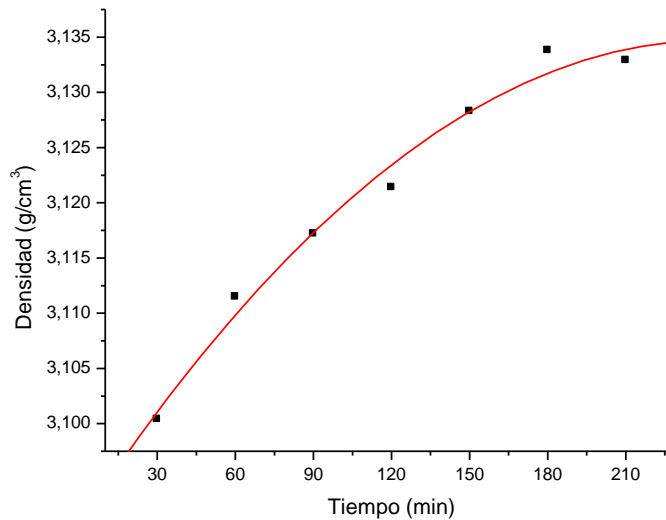


Figura 4.56. Curva de densidad en función del tiempo de sinterización obtenida para los compactos conformados con polvos cerámicos con composición $ZrO_2 - 8\% CaO$ (temperatura de sinterización 1050°C).

Como lo muestra la figura 4.56, el tiempo más adecuado para sinterizar las pastillas sería 180 minutos (3 horas), para las condiciones utilizadas. Este resultado explicaría en parte la baja densidad obtenida en los compactos sinterizados en este trabajo; para sinterizar las muestras se utilizó una hora. Por encima de las tres (3) horas de sinterización, la densidad comienza a disminuir; esto se puede deber a la coalescencia de los poros, o a que los poros grandes crezcan a expensas de los pequeños, lo cual hace que la pieza presente poros más grandes y por lo tanto menor densificación ^[20].

4.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Dado que el objetivo principal de este trabajo de investigación fue el de obtener y caracterizar conductores iónicos del sistema ZrO_2 , la caracterización con impedancia compleja se constituyó en una técnica de análisis muy importante ya que ésta permitió obtener datos de resistencia, conductancia y capacitancia, tanto del borde de grano como del grano. Los resultados obtenidos permitieron determinar el efecto de los parámetros de síntesis y procesamiento cerámico utilizados sobre el comportamiento del dispositivo final.

Las muestras fueron pulidas para dar un mejor acabado, además de permitir una mayor adherencia de los electrodos a las muestras.

Las medidas fueron realizadas en la Universidad Federal de São Carlos (Brasil), gracias a la colaboración de la Ing. Ana Milena Cruz y a la Dra. Ana Candida Rodríguez.

4.5.1. *Espectroscopia de Impedancia Compleja: Curvas de Nyquist*

En los cerámicos donde es posible diferenciar las resistencias del interior del grano de las del borde de grano, este tipo de curvas facilita el estudio para determinar el efecto de las condiciones de sinterización, el crecimiento de grano y precipitación de segundas fases sobre el comportamiento eléctrico de los dispositivos. Los cerámicos con base en circonia se pueden estudiar favorablemente con esta técnica debido a que de ellos se puede obtener una buena respuesta espectral de origen micro-estructural ^[12].

4.5.1.1. *Caracterización de las muestras obtenidas de polvos cerámicos sintetizados por precipitación controlada*

En la figura 4.57 se muestra una superposición de los espectros de impedancia obtenidos, a diferentes temperaturas, de las pastillas con composición $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$ sinterizadas a $1450^\circ C$; el polvo cerámico utilizado fue sintetizado por precipitación.

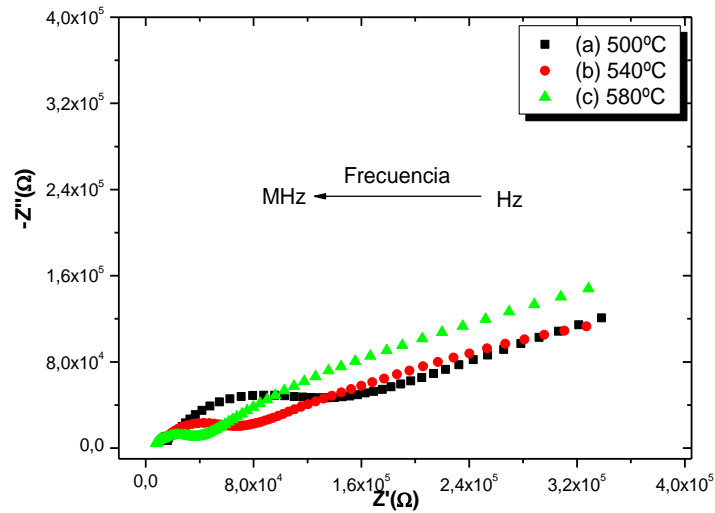


Figura 4.57. Superposición de los espectros de impedancia compleja obtenidos a diferentes temperaturas de polvos cerámicos compactados, sintetizados por precipitación controlada y con composición $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$, sinterizados a una temperatura de 1450°C .

En esta figura 4.57 se observa un solo “semicírculo” que realmente contiene los semicírculos asociados al grano y al borde de grano; la respuesta que prima es la de la interface material-electrodo que se registra a bajas frecuencias ^[32]. Al no contar con una herramienta de deconvolución, que permita diferenciar los semicírculos, se decidió tomar los parámetros totales del sistema, la resistencia principalmente. En la figura 4.57 se puede ver claramente como la resistencia del material disminuye al incrementar la temperatura del sistema, generando mayor movilidad de los portadores de carga, en este caso de los iones de oxígeno. Con base en los datos de resistividad, y los dimensionales de la muestra, se obtuvo la conductividad para cada condición de temperatura siendo estas de: (a) 8.48×10^{-7} para 500°C , (b) 1.61×10^{-6} para 540°C y (c) 3.04×10^{-6} S/cm a 580°C . Otro aspecto a resaltar de estas curvas es que al incrementar la temperatura la parte asociada a la interface material-electrodo se va apartando de una línea recta, que es el comportamiento que se espera, indicando que ocurre una interacción electrodo-cerámico.

En la figura 4.58 se muestran dos espectros de impedancia obtenidos para el sistema de circonio dopado con 8% de óxido de calcio; los polvos utilizados fueron sintetizados por precipitación.

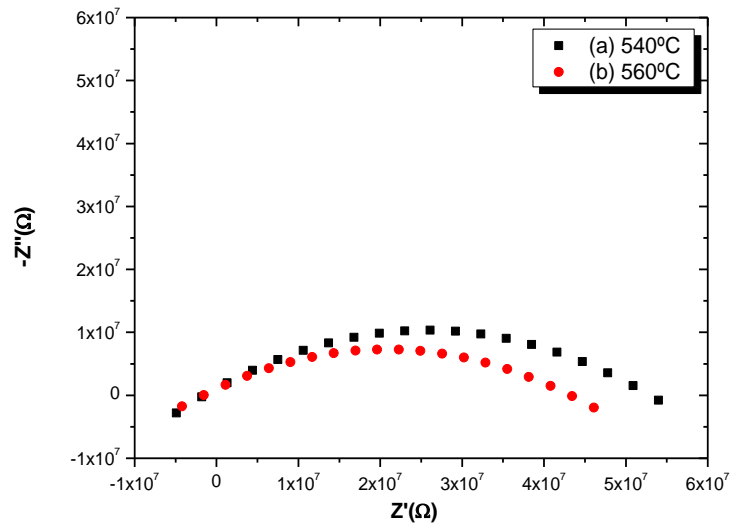


Figura 4.58. Superposición de los espectros de impedancia compleja obtenidos a diferentes temperaturas de sólidos compactados, de polvos sintetizados por precipitación controlada, y con composición $ZrO_2 - 8\%CaO$, sinterizados a una temperatura de $1450^\circ C$.

Como se puede ver en la Figura 4.58, no es evidente el aporte de la interface electrodo-cerámico a la respuesta total del sistema. Se observa que al pasar de 540 a $560^\circ C$ disminuye la resistencia total del sistema. De las curvas de la figura 4.58 es complicado obtener por deconvolución los semicírculos asociados al “bulk” y al borde de grano del cerámico; una primera estimación de la resistividad total llevó a valores de conductividad de; $2.56 \times 10^{-9} S/cm$ para la muestra calentada a $540^\circ C$ y $3.20 \times 10^{-9} S/cm$ para la calentada a $560^\circ C$.

Los espectros de impedancia compleja del sistema dopado con 15% de óxido de calcio, sometido a diferentes temperaturas, se indican en la figura 4.59.

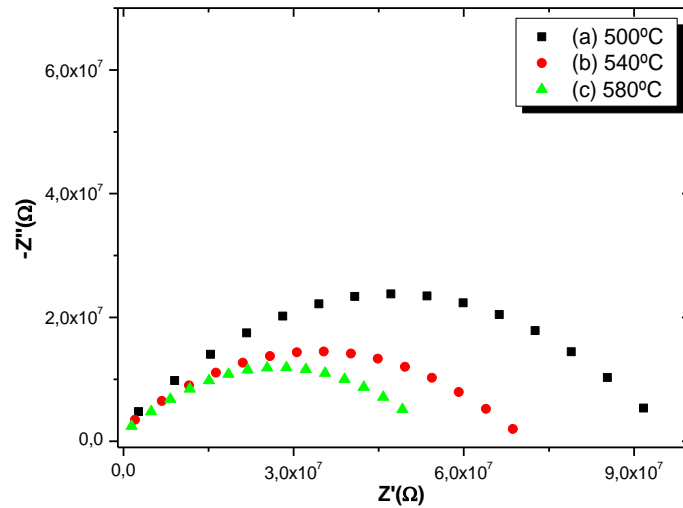


Figura 4.59. Superposición de los espectros de impedancia compleja obtenidos, a diferentes temperaturas, para sólidos compactos de polvos cerámicos sintetizados por precipitación controlada, y con composición $\text{ZrO}_2 - 15\% \text{CaO}$, sinterizados a una temperatura de 1450°C .

Con base en los datos de la figura 4.59 se obtuvo que los valores de conductividad total eran de aproximadamente: (a) $1.49 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ para la muestra calentada a 500°C , (b) $1.99 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ para la calentada a 540°C y (c) $2.78 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ para la de 580°C . La tendencia de estos valores es que la conductividad debe aumentar a medida que se incrementa la temperatura. Los “fitting” o ajustes de las curvas se realizan usualmente con Zview, software que simula los fenómenos físico-químicos mediante circuitos equivalentes (ver figura 3.3), en este caso no se contó con esa herramienta de trabajo por lo que se optó por hacer un fitting polinomial utilizando Origin, software para el tratamiento de datos.

En la tabla 4.5 se indican los valores de conductividad obtenidos para los sistemas estudiados hasta el momento.

Tabla 4.5. Valores de conductividad obtenidos para sistemas con base en ZrO_2 , sinterizados a $1450^\circ C$, cuyos polvos cerámicos utilizados fueron sintetizados por precipitación controlada.

Sistema	Método de síntesis	Conductividades (S/cm)
$ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$	MPC	8.48×10^{-7} ($500^\circ C$)
		1.61×10^{-6} ($540^\circ C$)
		3.04×10^{-6} ($580^\circ C$)
$ZrO_2 - 8\% CaO$	MPC	2.56×10^{-9} ($540^\circ C$)
		3.20×10^{-9} ($560^\circ C$)
$ZrO_2 - 15\% CaO$	MPC	1.49×10^{-9} ($500^\circ C$)
		1.99×10^{-9} ($540^\circ C$)
		2.78×10^{-9} ($580^\circ C$)

Los valores de dicha tabla indican que el sistema que presenta mayor conductividad, para el intervalo de temperatura analizado, es el que contiene 8% de Y_2O_3 ; se presenta una diferencia de dos órdenes de magnitud en la conductividad al cambiar de dopante, itrio por calcio, esto se podría justificar por el hecho de tener la estructura monoclinica en estos sistemas (ver figura 4.31), no apta para la conducción iónica.

4.5.1.2. Características eléctricas de muestras conformadas con polvos sintetizados por Pechini

Los compactos conformados con polvos cerámicos obtenidos por Pechini, 8 y 10% en moles de Y_2O_3 , fueron sinterizados en el Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA – Argentina), a 1400 y $1450^\circ C$. Durante este proceso se presentó accidentalmente una contaminación de cobalto en las muestras sinterizadas a $1400^\circ C$; afortunadamente fueron enviadas muestras suficientes por lo que se pudo obtener las caracterizaciones eléctricas tanto de las muestras puras como de las contaminadas. En el

anexo 6.3 se indicará el efecto que tuvo esta contaminación sobre la conductividad de los compactos.

En la figura 4.60 se muestran los espectros de impedancia compleja obtenidos a 380°C para los compactos, conformadas con polvos cerámicos de $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$, sinterizados a 1400 y 1450°C durante una hora.

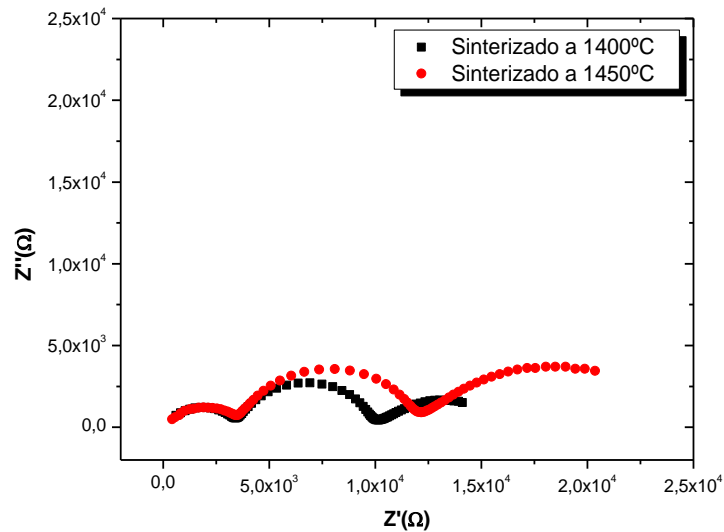


Figura 4.60. Espectros de impedancia compleja obtenidos a una temperatura de 380°C para los compactos con composición $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$, y sinterizados a diferentes temperaturas.

En la figura 4.60 son evidentes dos semicírculos: uno a altas frecuencias (de izquierda a derecha, el primero) que corresponde al “bulk” del material y uno a bajas frecuencias asociado al borde de grano [21, 22, 23]. Después del segundo semicírculo se comienza a ver otro efecto, aparentemente un tercer semicírculo, que podría ser un efecto de electrodo diferente al que se observa convencionalmente, y cuyo comportamiento se rige por el modelo de Warburg (una línea recta inclinada hacia la derecha después del segundo semicírculo). Como se ha mencionado, la incorporación de dopantes en la estructura debería favorecer el comportamiento eléctrico del electrolito; el efecto de estos compuestos se puede interpretar de la siguiente manera. Los dopantes, además de sustituir iones de Zr^{4+}

creando un des-balance de carga y por lo tanto defectos ionizados, se pueden ubicar en los bordes de grano creando bordes uniformes (continuos) o no uniformes (discretos); los bordes continuos presentarían una energía superficial mayor que los discretos, por lo que para aplicaciones eléctricas se requerirían los segundos ^[18]. Es necesario resaltar que aunque la resistencia del borde de grano tiene un menor valor que la del interior del grano, esto no implica que la conductividad del borde sea mayor que la del interior del grano o que la corriente iónica se desplace a lo largo de los bordes de grano. Como lo indica la literatura ^[12], para el caso de la circonia cúbica se esperan semicírculos pequeños para los bordes de grano, y para la circonia tetragonal, los semicírculos deberían ser grandes. La figura 4.60 muestra que para el sólido sinterizado a 1400°C se obtienen semicírculos cuyas conductividades serían de 5.16×10^{-5} S/cm para el grano y de 2.65×10^{-5} S/cm para el borde de grano. Por otro lado, para la muestra sinterizada a 1450°C, las conductividades para el grano y el borde de grano fueron de 5.19×10^{-5} y 2.08×10^{-5} S/cm, respectivamente. Como se puede ver, la conductividad del grano, en ambos casos, es mayor que la del borde de grano, por lo que la mayor contribución a los mecanismos de conducción iónica estaría dada, principalmente, por el bulk. Según la referencia ^[12], este sería el comportamiento de un material si predomina la fase tetragonal; pero de manera general se puede concluir que en la materia prima sintetizada en este trabajo debería existir una mezcla de fases tetragonal y cúbica, figuras 4.33.

En la figura 4.61 se muestran los espectros de impedancia obtenidos a una temperatura de 430°C para las pastillas sinterizadas a las temperaturas indicadas.

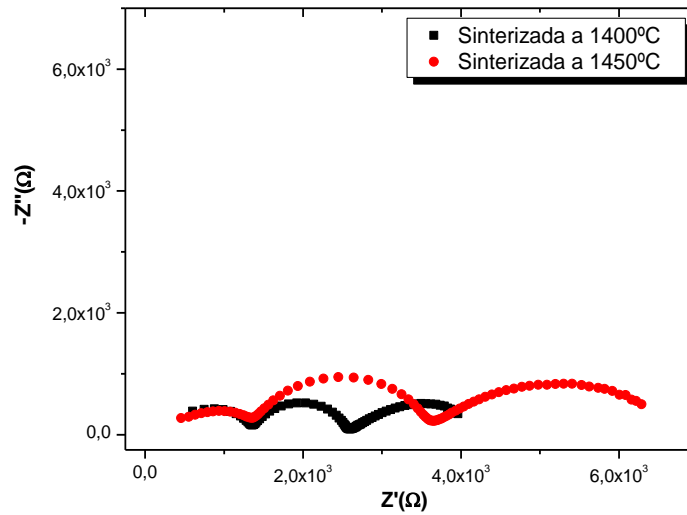


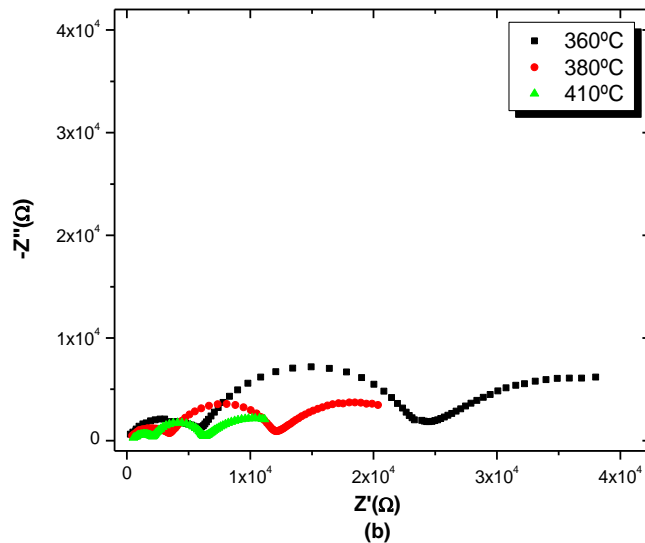
Figura 4.61. Espectros de impedancia compleja obtenidos a una temperatura de 430°C para sólidos compactos con composición $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$, sinterizados a diferentes temperaturas.

En la figura 4.61 se puede ver, al igual que en la figura 4.60, que las conductividades calculadas para el grano, para las muestras analizadas, son muy similares, $1,30 \times 10^{-4}$ S/cm para la sinterizada a 1400°C y $1,35 \times 10^{-4}$ S/cm para la sinterizada a 1450°C. Para los bordes de grano se obtienen conductividades de $1,43 \times 10^{-4}$ y $7,81 \times 10^{-5}$ S/cm, respectivamente. Como se puede apreciar, la conductividad de los bordes de grano es ligeramente menor que la de los granos. El hecho de que la contribución de los bordes de grano sea pequeña sugiere que el tamaño de los granos es grande ^[14]. Observando la tabla 4.6 se puede concluir que el incremento de la temperatura de sinterización afecta más la conductividad de los bordes de grano.

Tabla 4.6. Valores de conductividad obtenidos a diferentes temperaturas para sistemas con base en ZrO_2 , sinterizados a 1400 y 1450°C, cuyos polvos cerámicos utilizados fueron sintetizados por Pechini.

Muestra	Temperatura del ensayo (°C)	Temperatura de sinterización (°C)	Conductividad (S/cm)	
			σ_{gi}	σ_{gb}
$\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$	380	1400	5.16×10^{-5}	2.65×10^{-5}
		1450	5.19×10^{-5}	2.08×10^{-5}
	430	1400	1.30×10^{-4}	1.43×10^{-4}
		1450	1.35×10^{-4}	7.81×10^{-5}

En la figura 4.62 se muestra la superposición de los espectros de impedancia compleja obtenidos a tres temperaturas distintas para los sólidos compactos, con composición $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$, sinterizados a 1400 y 1450°C.



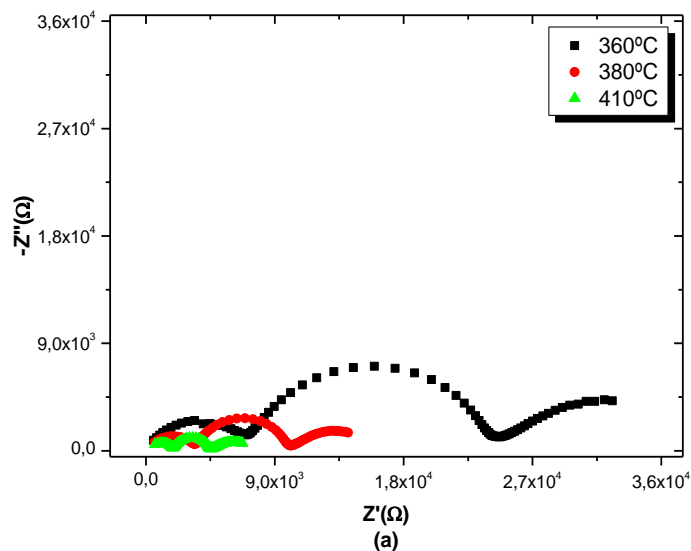


Figura 4.62. Superposición de los espectros de impedancia compleja obtenidos de muestras sólidas compactadas, con composición $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$, sinterizados a: (a) 1400°C y (b) 1450°C .

En estas superposiciones es más apreciable la influencia que tiene la temperatura sobre la conductividad de las muestras. Tanto en (a) como en (b) se observa cómo al incrementar la temperatura los semicírculos se van desplazando hacia la izquierda indicando que la resistencia disminuye y por lo tanto la conductividad aumenta. Los valores de conductividad obtenidos para el “bulk”, el borde de grano y el total para las muestras analizadas, figura 4.62, se resumen en la tabla 4.7. Los resultados indicados en la figura 4.62 y plasmados en la tabla 4.7, resaltan la importancia que tiene la temperatura sobre los mecanismos de movilidad iónica, generación de vacancias y procesos difusionales principalmente, ya que ellos son activados térmicamente. Por otro lado, el incremento de la temperatura aumentaría la frecuencia vibracional de los iones facilitando la salida de los mismos de sus pozos de potencial, aumentando así la probabilidad de que los portadores de carga puedan saltar a sitios adyacentes vacíos [24, 25, 26].

Los valores de conductividad de la tabla 4.7 indican que la mayor conductividad se presenta en los granos (σ_{gi}) y que al aumentar la temperatura a la que se realiza el ensayo,

en el intervalo de temperatura utilizado, los valores de conductividad se incrementan. Por otro lado, el incremento de la temperatura de sinterización no modifica apreciablemente la conductividad.

Tabla 4.7. Valores de conductividad obtenidos a 360, 380 y 410°C para muestras del sistema $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$, conformados con polvos cerámicos sintetizados por Pechini, y sinterizados a 1400 y 1450°C.

Sistema	T_s (°C)	T_{ts} (°C)	Conductividad (S/cm)		
			σ_{gi}	σ_{gb}	σ_t
$ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$	1400	360	2.53×10^{-5}	1.00×10^{-5}	7.17×10^{-6}
		380	5.16×10^{-5}	2.65×10^{-5}	1.75×10^{-5}
		410	9.32×10^{-5}	6.63×10^{-5}	3.87×10^{-5}
	1450	360	3.08×10^{-5}	9.68×10^{-6}	7.36×10^{-6}
		380	5.19×10^{-5}	2.08×10^{-5}	1.48×10^{-5}
		410	8.59×10^{-5}	4.31×10^{-5}	2.87×10^{-5}

Los espectros de impedancia compleja correspondientes a muestras del sistema $ZrO_2 - 10\%Y_2O_3$ se indican en la figura 4.63.

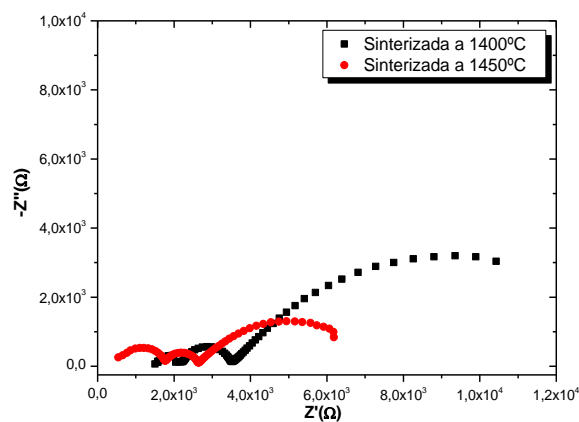


Figura 4.63. Espectros de impedancia compleja obtenidos a una temperatura de 380°C para muestras compactadas, con composición $ZrO_2 - 10\%Y_2O_3$, sinterizadas a 1400 y 1450°C.

En la figura 4.63 se observa que para la muestra sinterizada a 1400°C el semicírculo correspondiente al grano es más pequeño que el del borde de grano, lo que indica que habría un mayor aporte a la conductividad global del sistema por parte del grano; según la literatura ^[12] esta muestra presentaría una combinación de fases tetragonal y cúbica del ZrO₂. Para la muestra sinterizada a 1450°C se observa lo contrario, el semicírculo correspondiente al borde de grano es más pequeño, indicando que él es el que más aporta a la conductividad total, como se ve en la tabla 4.8; de acuerdo a la literatura ^[12] la circonia presentaría como fase predominante la cúbica ^[12].

La figura 4.64 muestra los espectros de impedancia compleja obtenidos, a una temperatura de 430°C, para las pastillas con 10% Y₂O₃ sinterizadas a 1400 y 1450°C.

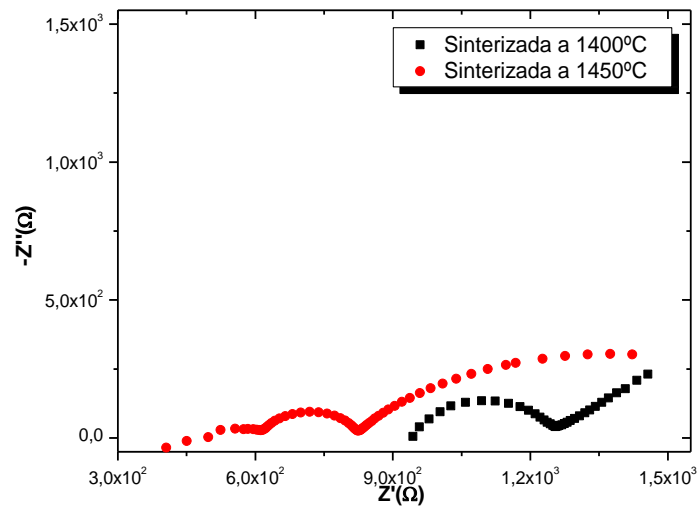


Figura 4.64. Espectros de impedancia compleja obtenidos a una temperatura de 430°C, para compactados del sistema ZrO₂ – 10% Y₂O₃, sinterizados a 1400°C y 1450°C.

Como puede verse en la figura 4.64, tanto para las muestras sinterizadas a 1400°C como a 1450°C, el semicírculo a altas frecuencias, correspondiente al grano, no es evidente por lo que no fue posible determinar los aportes a la conductividad del grano y del borde de grano por separado, por tanto se determinó la conductividad total del sistema tomando el

valor aproximado del intercepto del semicírculo con el eje real; estos datos se indican en la tabla 4.8.

En la tabla 4.8 se presenta una comparación entre los valores de conductividad obtenidos para las dos composiciones de las muestras, con 8 y 10% de Y_2O_3 , a las temperaturas de sinterización escogidas, 1400 y 1450°C, y a las temperaturas de obtención de los espectros, 380 y 430°C. Una vez más, la conductividad del bulk está denotada por σ_{gi} , la del contorno por σ_{gb} y la total por σ_t .

Tabla 4.8. Valores de conductividad obtenidos de los gráficos de Nyquist para el sistema de circonia dopada con itria, diferentes concentraciones, a temperaturas de sinterización de 1400 y 1450°C.

Sistema	T_s (°C)	T_{ts} (°C)	Conductividad (S/cm)		
			σ_{gi}	σ_{gb}	σ_t
ZrO₂ – 8%Y₂O₃	1400	380	5.16×10^{-5}	2.65×10^{-5}	1.75×10^{-5}
		430	1.30×10^{-4}	1.43×10^{-4}	6.81×10^{-5}
	1450	380	5.19×10^{-5}	2.08×10^{-5}	1.48×10^{-5}
		430	1.35×10^{-4}	7.81×10^{-5}	4.95×10^{-5}
ZrO₂ – 10%Y₂O₃	1400	380	1.00×10^{-4}	1.40×10^{-4}	5.83×10^{-5}
		430	-	-	1.64×10^{-4}
	1450	380	1.10×10^{-4}	2.23×10^{-4}	7.37×10^{-5}
		430	-	-	2.36×10^{-4}

En la figura 4.65 se muestra una superposición de espectros de impedancia compleja, a diferentes temperaturas, para las pastillas con composición $ZrO_2 - 10\%Y_2O_3$ sinterizadas a 1400 y 1450°C.

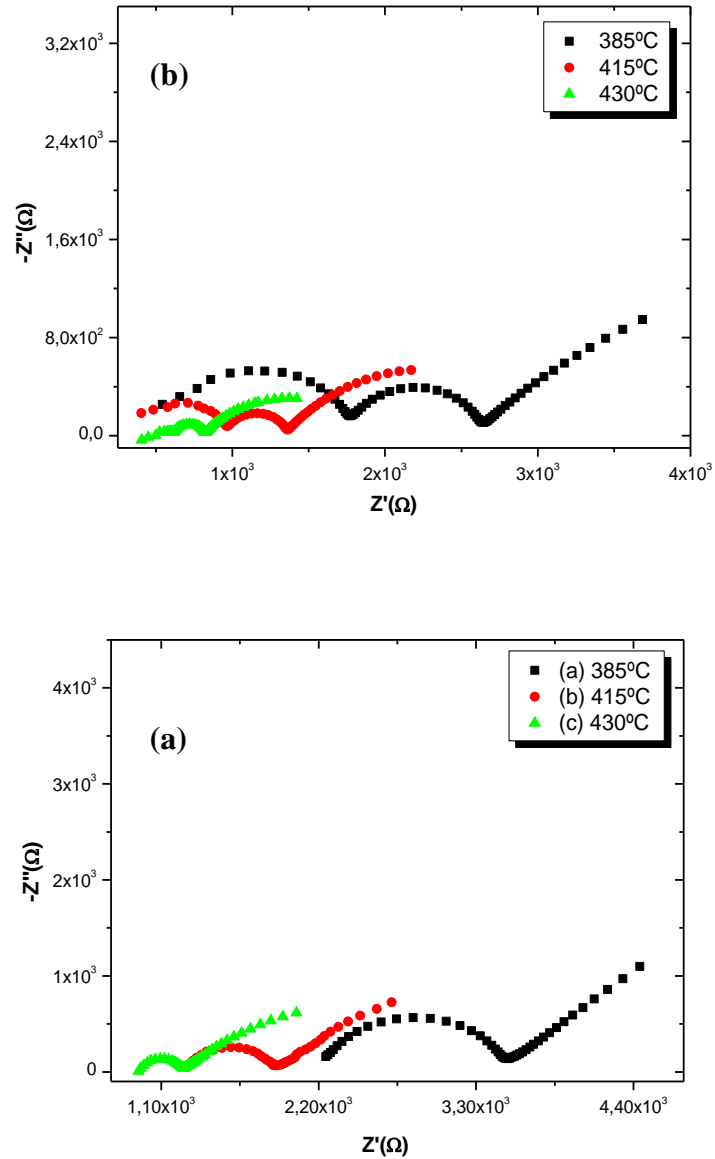


Figura 4.65. Superposición de los espectros de impedancia compleja obtenidos, a diferentes temperaturas, para sólidos compactados del sistema $\text{ZrO}_2 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$ sinterizados a: (a) 1400°C y (b) 1450°C .

Los datos de la figura 4.65 (a) fueron corregidos ya que en la zona de altas frecuencias se presentó un comportamiento anormal del sistema debido, muy

probablemente, a fallas en el analizador de impedancias y en los electrodos depositados sobre las caras de los compactos; en estos gráficos sólo fue posible obtener información sobre la resistividad total de la muestra. En la figura 4.65 (b) son distinguibles con facilidad los dos semicírculos correspondientes a la respuesta eléctrica del grano y del borde de grano, respectivamente. Esta distinción es posible sólo hasta una temperatura de ~415°C, a partir de ella comienza a desaparecer el semicírculo correspondiente al bulk, dificultándose la localización precisa de su resistencia en la gráfica.

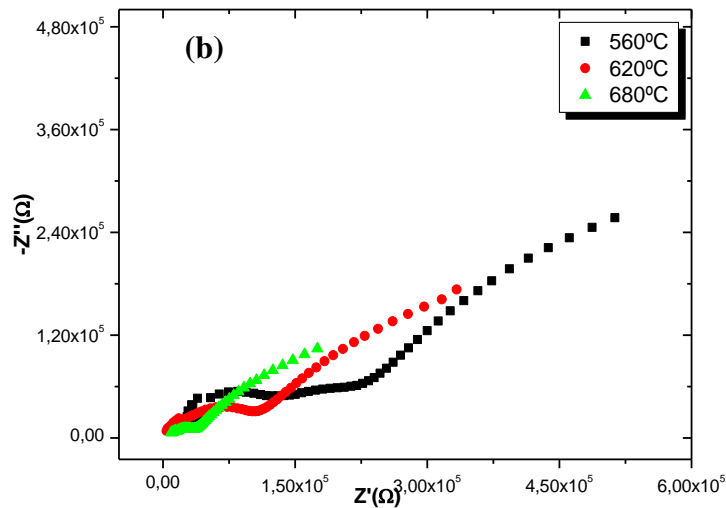
En la tabla 4.9 se indican los valores de conductividad para el grano (σ_{gi}), borde de grano (σ_{gb}) y total del sistema (σ_t), obtenidas a 385, 415 y 430°C para pastillas conformadas con polvos cerámicos sintetizados por Pechini, cuya composición era $ZrO_2 - 10\%Y_2O_3$, y sinterizadas a 1400 y 1450°C. Observando estos valores se puede concluir que la conductividad aumenta al incrementar la temperatura e la que se realiza el ensayo; no se observan cambios apreciables en los valores de conductividad al aumentar la temperatura de sinterización.

Tabla 4.9. Valores de conductividad obtenidos a 385, 415 y 430°C, con base en los espectros de impedancia compleja, para muestras del sistema $ZrO_2 - 10\%Y_2O_3$ sinterizadas a 1400 y 1450°C (T_s representa la temperatura de sinterización y T_{ts} temperatura de obtención del espectro).

Sistema	T_s (°C)	T_{ts} (°C)	Conductividad (S/cm)		
			σ_{gi}	σ_{gb}	σ_t
$ZrO_2 - 10\%Y_2O_3$	1400	385	-	-	5.86×10^{-5}
		415	-	-	1.08×10^{-4}
		430	-	-	1.64×10^{-4}
	1450	385	1.10×10^{-4}	2.23×10^{-4}	7.37×10^{-5}
		415	2.02×10^{-4}	4.90×10^{-4}	1.43×10^{-4}
		430	3.19×10^{-4}	9.18×10^{-4}	2.37×10^{-4}

Los valores de conductividad indicados en la tabla 4.8, obtenidos para el sistema circonio-itrio, son similares a los reportados en la literatura [27], por lo cual puede concluirse que los parámetros escogidos, teniendo en cuenta las limitaciones e inconvenientes presentados durante el desarrollo del trabajo, si bien no son los mejores, por lo menos están dentro de lo esperado. Además se observa que al incrementar el contenido de Y_2O_3 en el sistema, aumenta la conductividad. Ahora se estudiará el comportamiento eléctrico de los sistemas $ZrO_2 - 8\%CaO$ y $ZrO_2 - 15\%CaO$ para determinar, comparando con los resultados obtenidos para el sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$, el efecto de la naturaleza de los dopantes sobre las características eléctricas de los electrolitos fabricados.

En la figura 4.66 se muestra la superposición de los espectros de impedancia compleja, obtenidos a temperaturas de 560, 620 y 680°C, para sólidos compactados con polvos cerámicos sintetizados por Pechini y sinterizados a 1450°C.



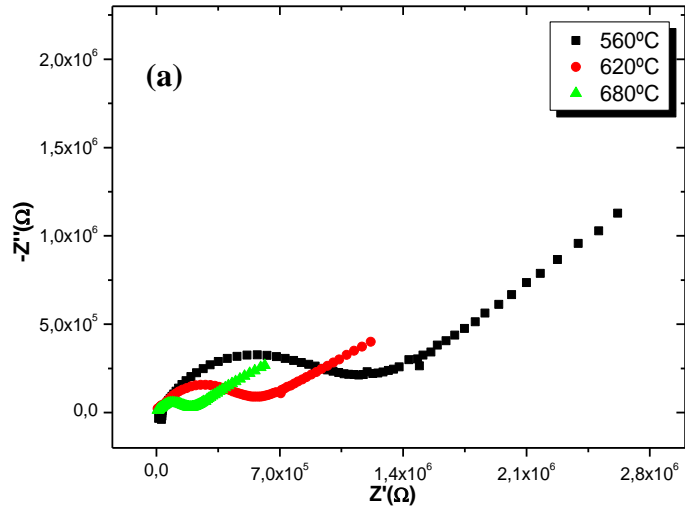


Figura 4.66. Superposición de los espectros de impedancia compleja obtenidos, a diferentes temperaturas, de sólidos compactados de los sistemas (a) ZrO₂ – 8%CaO y (b) ZrO₂ – 15%CaO (polvos sintetizados por Pechini), y sinterizados a 1450°C.

En la figura 4.66 (a) se aprecia sólo un “semicírculo”, bien definido, que debe contener la información del conjunto grano-borde de grano y el fenómeno de polarización de los electrodos, a bajas frecuencias, que presenta un comportamiento tipo Warburg ^[12, 21]. En la figura 4.66 (b) se observa, a diferencia de la figura 4.66 (a), una razonable diferenciación entre el semicírculo correspondiente al grano y el semicírculo correspondiente al borde de grano, sin embargo, no es adecuada esta distinción para extraer los aportes individuales a la conductividad total. Por lo tanto, para no trabajar con datos que pueden presentar un porcentaje alto de error, se tomaron las conductividades totales en los tres casos. Los datos de conductividad se tabularon en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Valores de conductividad obtenidos de los espectros de impedancia compleja para los sistemas $\text{ZrO}_2 - 8\%\text{CaO}$ y $\text{ZrO}_2 - 15\%\text{CaO}$ que fueron sintetizados por el método Pechini.

Sistema	T_s (°C)	T_{ts} (°C)	Conductividad, σ_t , (S/cm)
$\text{ZrO}_2 - 8\%\text{CaO}$	1450	560	1.19×10^{-7}
		620	2.41×10^{-7}
		680	7.07×10^{-7}
$\text{ZrO}_2 - 15\%\text{CaO}$	1450	560	6.46×10^{-7}
		620	1.31×10^{-6}
		680	4.00×10^{-6}

De los datos de la tabla 4.10 se puede ver que al aumentar la temperatura del ensayo, T_{ts} , se incrementa el valor de la conductividad y que al aumentar la temperatura de sinterización, T_s , también se incrementa la conductividad.

Comparando los valores de conductividad de las tablas 4.8 y 4.10 se puede concluir que, para las condiciones de trabajo utilizadas en este proyecto, es de esperar que el sistema $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ presente valores de conductividad más altos que los del sistema $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$, casi de dos órdenes de magnitud. Aunque las temperaturas a las que se realizaron los ensayos, T_{ts} , no fueron las mismas, las del sistema con Y_2O_3 fueron menores por lo que al incrementar el valor de la T_{ts} los valores de conductividad deberían ser mayores, si se considera la tendencia de los mismos en la tabla 4.8.

4.5.2. Curvas de Arrhenius ($\text{Log } \sigma$ en función de $1/T$)

Como se mencionó anteriormente, los mecanismos que favorecen la conductividad iónica se activan térmicamente por lo que las curvas de Arrhenius permiten determinar la energía de activación de los procesos, además, de dar información sobre cómo se modifica el comportamiento de las muestras a medida que se incrementa la temperatura.

4.5.2.1. Comportamiento de las muestras conformadas con polvos cerámicos sintetizados por precipitación controlada

En la figura 4.67 se muestra el gráfico de Arrhenius obtenido considerando la conductividad total, grano más borde de grano, para sólidos compactados del sistema $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$, conformados con polvos cerámicos sintetizados por MPC, y sinterizados a 1450°C durante una hora.

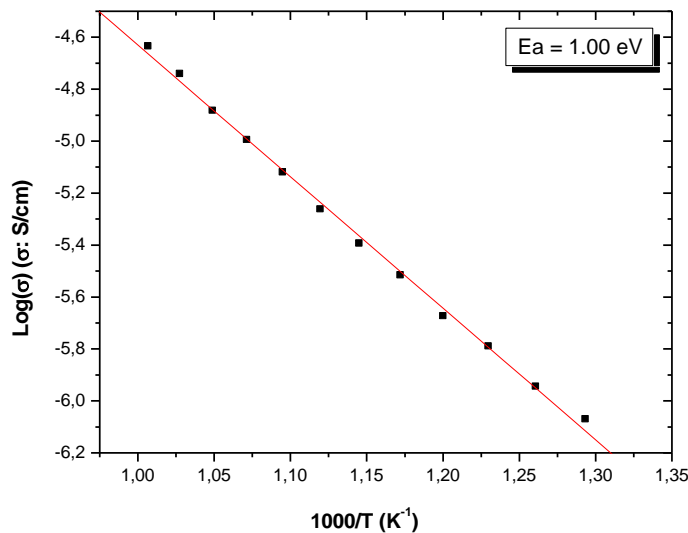


Figura 4.67. Gráfico de Arrhenius, logaritmo de la conductividad total en función del inverso de la temperatura, obtenido para sólidos compactados del sistema $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$, conformados con polvos cerámicos sintetizados por MPC, sinterizados a 1450°C .

En esta figura, 4.67, se aprecia un aumento lineal del logaritmo de la conductividad total al incrementar la temperatura de las pastillas. Teniendo en cuenta la relación que se establece entre la conductividad y el inverso de la temperatura, $\sigma \propto \exp(-E_a/KT)$, la pendiente de la línea recta de la figura 4.67 permite obtener el valor de la energía de activación que para el presente caso es de ~ 1.00 eV, energía mínima necesaria para favorecer el movimiento de los iones O^{2-} a través de la estructura.

Por otro lado, en la figura 4.68 se muestra la superposición de los gráficos de Arrhenius correspondientes a los sistemas $ZrO_2 - 8\%CaO$ y $ZrO_2 - 15\%CaO$, conformados con polvos cerámicos sintetizados por MPC, y sinterizados a $1450^\circ C$.

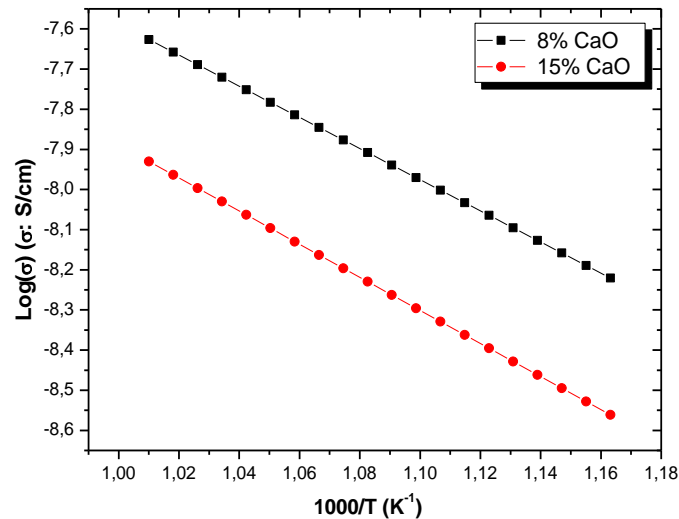


Figura 4.68. Superposición de los gráficos de Arrhenius correspondientes a los sistemas de ZrO_2 con diferente % en moles de CaO, conformados con polvos cerámicos sintetizados por MPC, y sinterizados a $1450^\circ C$.

Como se puede ver en la figura 4.68, la energía de activación calculada para la muestra con 8% en moles de CaO es de 0,77 eV mientras que para la de 15%CaO es de 0,82 eV. Estos resultados indican que el mejor comportamiento eléctrico, para muestras que contienen polvos sintetizados por precipitación y dopados con CaO, lo presenta el sólido con 8% en moles de CaO, ya que su energía de activación es menor y por lo tanto más fácil sería activar los mecanismos de conductividad iónica.

Comparando las gráficas de las figuras 4.67 y 4.68, la conductividad es mejor para el sistema que contiene Y_2O_3 aunque el valor de energía de activación sea mayor, 1,00 eV frente a 0,77 y 0,82 eV, lo que pone en evidencia la importancia de la micro-estructura del material y por lo tanto la presencia de vacancias para favorecer el movimiento de los iones.

4.5.2.2. Comportamiento de las muestras conformadas con polvos cerámicos sintetizados por Pechini

Debido a que para los sistemas conformados con polvos cerámicos sintetizados por Pechini es posible diferenciar claramente el aporte del grano y el borde de grano a la conductividad total, se pueden determinar los valores de energía de activación para los procesos que ocurren en cada una de estas regiones y que favorecen la conductividad. En la figura 4.69 se muestra la curva de Arrhenius correspondiente al “bulk” del material, pastillas de $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ sinterizadas a 1400°C .

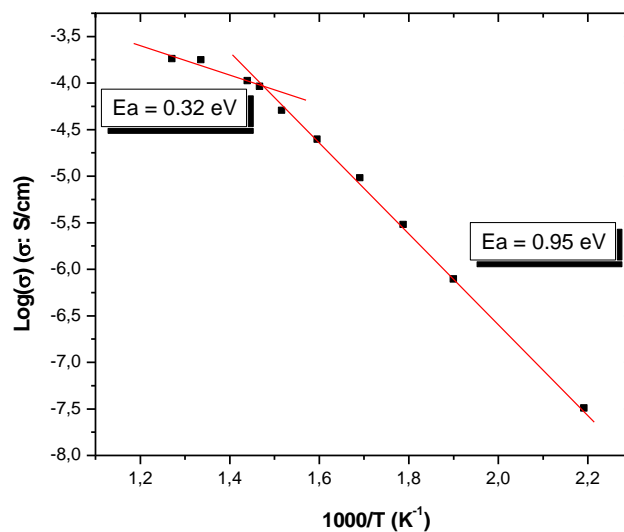


Figura 4.69. Curva de Arrhenius correspondiente al “bulk” del material, con composición $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$, y sinterizado a 1400°C (se utilizó polvo cerámico sintetizado por Pechini).

En la figura 4.69, los puntos graficados corresponden a valores de conductividad obtenidos para temperaturas entre 180 y 550°C . Claramente se ve que en este intervalo de temperatura existen dos regiones demarcadas por un cambio en la pendiente, es decir, cambio en la energía de activación. La región extrínseca (denominada así porque priman las vacancias inducidas por la incorporación de impurezas aliovalentes ^[33]), que iría desde 180 hasta $\sim 410^\circ\text{C}$, tiene una energía de activación de 0.95 eV . Para temperaturas mayores se

ingresaría en la región intrínseca (donde las vacancias presentes en equilibrio termodinámico, generadas por el incremento de la temperatura, son las que priman ^[33]) cuya energía de activación es de 0.32 eV. Como se puede ver, el cambio en la energía de activación es bastante grande, lo cual motivó a realizar un estudio con DSC, Calorimetría Diferencial de Barrido, desde temperatura ambiente hasta los 430°C, de tal forma que se abarcara la temperatura de transición (410°C), y de esta forma intentar explicar ese cambio brusco que también se nota en los espectros de impedancia compleja, donde en ocasiones se obtienen conductividades del orden de 10^{-4} S/cm, muy altas con respecto a las reportadas en la literatura ^[6], estos gráficos se mostrarán en el anexo 6.4, ver también la tabla 4.8. Por otro lado, se nota el efecto del incremento de la temperatura sobre las medidas de conductividad, ya que como se ha dicho, la conductividad es un mecanismo activado térmicamente.

Por otro lado, la gráfica de Arrhenius obtenida para el borde de grano de las muestras con 8% en moles de Y_2O_3 , sinterizadas a 1400°C, se indican en la figura 4.70. En ella se observa un comportamiento lineal de $\text{Log } \sigma$ en función de $1/T$, de tal manera que la energía de activación presentó un valor de 1.12 eV. Los datos de las figuras 4.69 y 4.70 indican que el mayor aporte a la conductividad está dado por parte del “bulk” del material por cuanto requiere de menor energía para que se activen los mecanismos de movilidad iónica que actúan en esta región del material. Estos resultados corroboran el comportamiento de los espectros de impedancia compleja, ya que ellos también indican un mayor aporte a la conductividad total del sistema por parte del bulk ^[28] (ver figura 4.62).

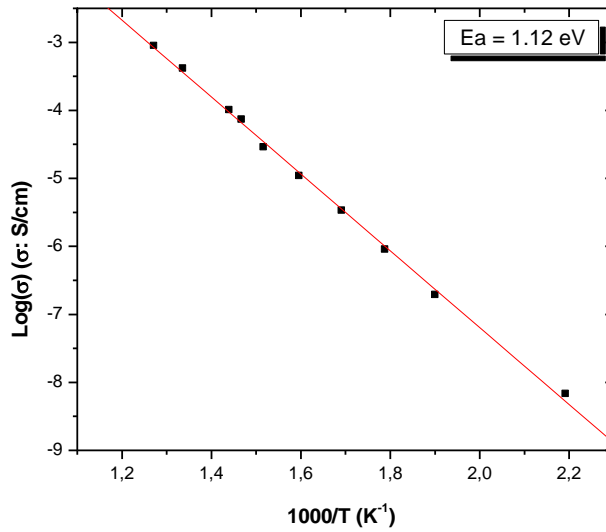


Figura 4.70. Curva de Arrhenius del borde de grano de muestras sólidas del sistema $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$, conformadas con polvos cerámicos sintetizados por Pechini y sinterizado a 1400°C .

Comparando las curvas de Arrhenius de la figura 4.69, $E_a = 0.95 \text{ eV}$, y la de la figura 4.70, $E_a = 1.12 \text{ eV}$, de acuerdo a la literatura [12] se puede concluir que en el material predomina la fase tetragonal de la circonia.

La figura 4.71 indica los resultados obtenidos al considerar la conductividad total del sistema.

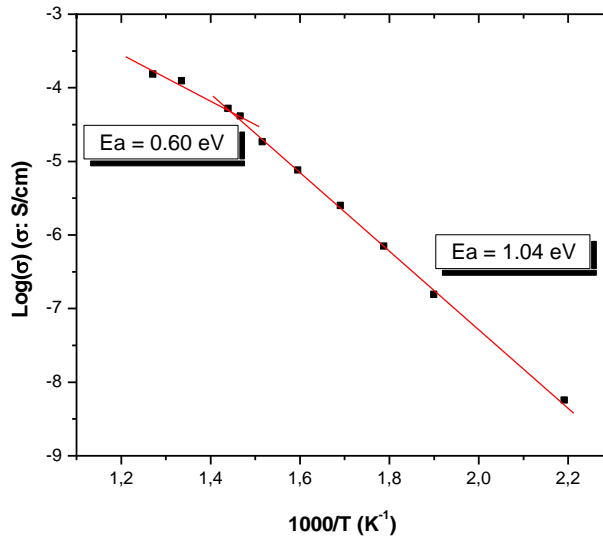


Figura 4.71. Curva de Arrhenius obtenida al considerar la conductividad total del sistema $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$, sinterizado a 1400°C .

Como era de esperarse, la energía de activación “total” para este caso es un promedio de la energía de activación del grano y del borde de grano, valores que son coherentes con los encontrados en la literatura [28, 29]. Además, se observa un cambio en la pendiente alrededor de la temperatura de 410°C , similar al que se presenta en la curva de la figura 4.69.

En la figura 4.72 se muestran las curvas de Arrhenius obtenidas para el sistema con 10% en moles de Y_2O_3 , sinterizado a 1400°C , considerando el grano, el borde de grano y la conductividad total.

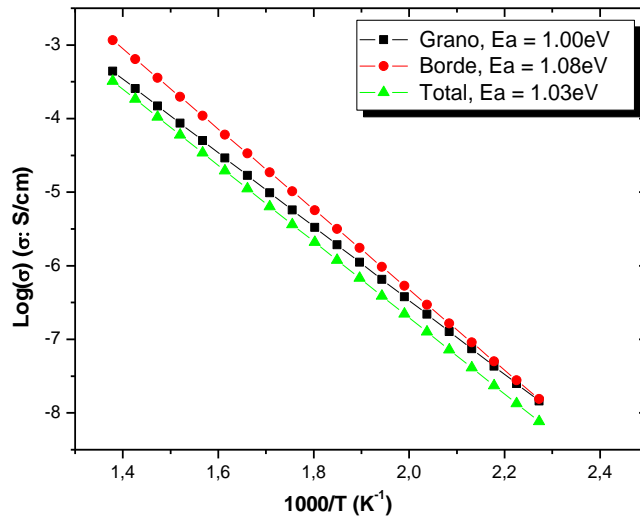


Figura 4.72. Curvas de Arrhenius correspondientes al grano, borde de grano y conjunto grano-borde de grano obtenidas para sólidos compactos, conformados con polvos cerámicos con composición $\text{ZrO}_2 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$ sintetizados por Pechini, y sinterizado a 1400°C .

En ellas se observa un aumento de la conductividad al incrementar la temperatura y aunque ellas son muy semejantes, el mayor aporte lo da el grano cuya energía de activación es de 1.00 eV, resultados que concuerda con el reportado por Bauerle y Hrizo ^[30] a temperaturas inferiores a 700°C . Con base en los valores de la energía de activación obtenidos tanto para el grano, 1.00 eV, como para el borde de grano, 1.08 eV, se puede concluir que en esta muestra predomina la fase cúbica de la circonia ^[12, 31]. Comparando los valores de las energías de activación correspondientes a las curvas de las figuras 4.69 4.70, 4.71 y 4.72, se observa que son similares, por lo tanto se puede decir que el efecto de la concentración de Y_2O_3 sobre la respuesta eléctrica del material es mínimo.

La figura 4.73 muestra la superposición de las curvas de Arrhenius correspondiente a la contribución grano-borde de grano de las muestras $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{CaO}$ y $\text{ZrO}_2 - 15\% \text{CaO}$.

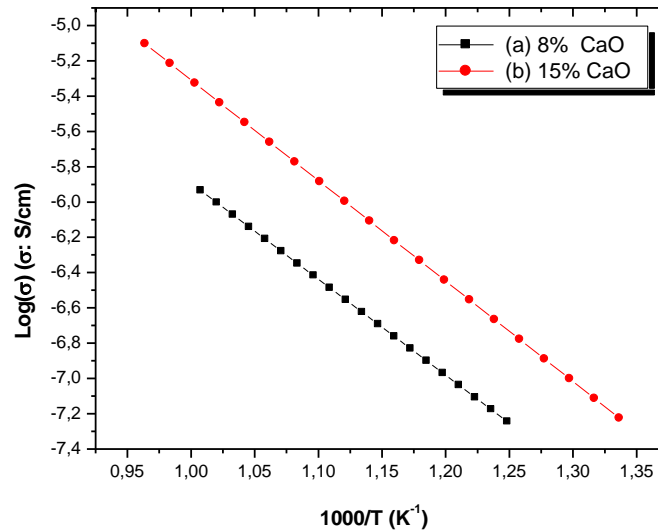


Figura 4.73. Curvas de Arrhenius obtenidas considerando la conductividad total de las muestras con composición (a) $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{CaO}$ y (b) $\text{ZrO}_2 - 15\% \text{CaO}$, sinterizadas a 1400°C .

La figura 4.73 muestra que como la diferencia en la concentración de CaO en las muestras es un poco mayor que para el caso de Y_2O_3 , las líneas se observan más separadas entre sí aunque estas últimas presentan un valor de energía de activación similar, 1.08 eV para 8% en moles de CaO y 1.13 eV para 15% de CaO. Por otro lado se observa que los valores de conductividad eléctrica obtenidos, para las muestras cuya respuesta se indican en la figura 4.73, son mayores para la que tiene una concentración de 15% de óxido de calcio; por ejemplo, a 700°C las conductividades correspondientes a las muestras con 8 y 15% son 1.01×10^{-6} y 7.29×10^{-6} S/cm, respectivamente. Comparando la figura 4.73 con la figura 4.68, se hace evidente la influencia del método de síntesis sobre las propiedades eléctricas de las muestras sinterizadas. En la figura 4.68 la curva asociada a la muestra con 8%CaO está por encima de la de 15% en moles CaO, mientras que en la figura 4.73, sucede al contrario. De acuerdo a estos resultados, se puede concluir que cuando se utiliza el método de precipitación controlada para sintetizar los polvos cerámicos que se conforman, presenta mejor comportamiento eléctrico el sistema dopado con 8% de calcio, mientras que si se

utiliza el método Pechini el mejor comportamiento lo presenta la muestra con el 15% en moles de CaO. Es necesario realizar un estudio más cuidadoso al respecto, tomando más concentraciones, y relacionar estos resultados con la micro-estructura del material.

En la tabla 4.11 se resumen los valores de energías de activación correspondientes a los sistemas estudiados hasta el momento.

Tabla 4.11. Valores de las energías de activación obtenidos para los sistemas de ZrO₂ estudiados, considerando diferentes métodos de síntesis, distintos dopantes y diferentes concentraciones de los mismos.

Método de síntesis	Sistema	Energía de activación, E_a, (eV)
MPC	ZrO ₂ – 8% Y ₂ O ₃	1.00
	ZrO ₂ – 8% CaO	0.77
	ZrO ₂ – 15% CaO	0.82
MPCH	ZrO ₂ – 8% Y ₂ O ₃	1.04
	ZrO ₂ – 10% Y ₂ O ₃	1.03
	ZrO ₂ – 8% CaO	1.08
	ZrO ₂ – 15% CaO	1.13

Observando la tabla 4.11 se ve que, aunque los valores de la energía de activación no se modifican apreciablemente, los menores valores se obtienen para muestras sintetizadas por precipitación controlada y que contienen 8% en moles de CaO. Otra conclusión importante que también se puede extraer de la tabla 4.11 es que el método de síntesis afecta el comportamiento de los sistemas de ZrO₂.

En general, los valores de conductividad eléctrica que presentaron los materiales con base en ZrO₂ están entre $\sim 10^{-7}$ y $\sim 10^{-4}$ S/cm, dependiendo de la naturaleza y concentración del dopante además del método de síntesis, hace prever un comportamiento favorable como conductor iónico a temperaturas más altas. Indudablemente el sistema ZrO₂ dopado con Y₂O₃ es el que presenta mejores posibilidades; por ejemplo la muestra con

10% Y_2O_3 , sintetizado el polvo cerámico por Pechini, y sinterizado el sólido compacto a 1450°C presenta una conductividad de $2.36 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ (ver tabla 4.8).

REFERENCIAS

1. Cabrera, J. J., “*Síntesis y Caracterización de Oxido de Circonio*”, Tesis de Pregrado, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Universidad del Cauca, (2003).
2. Jolivet, J. P., Henry, M., and Livage, J., “*Metal Oxide Chemistry and Synthesis*”, John Wiley & Sons Ltd, New York, (2000).
3. Crow, D. R., “*Principles and Applications of Electrochemistry*”, Chapman and Hall Ltd, 1988.
4. Ahumada, L. M., “*Síntesis y Caracterización de Silicatos de Calcio Utilizando Como Precursor de Sílice la Cascarilla de Arroz*”, Tesis de Pregrado, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Universidad del Cauca, (2005).
5. Bard, A. J., “*Electrochemical Methods: fundamentals and applications*”, 2d ed., (1990).
6. Koryta, J., “*Ions, electrodes and membranes*”, 2d ed., (1991).
7. Nakamoto, K., “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, part A, John Wiley & Sons, Inc., 5ta edition, (1978).
8. Michael, Z., Hu, C., Hunt, R. D., Payzant, E., and Hubbard, C. R., “*Nanocrystallization and Phase Transformation in Monodispersed Ultrafine Zirconio Particles from Varius Homogeneous Precipitation Methods*”, J. Am. Ceram. Soc, 82, pp 2313 – 20, (1999).

9. International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD), Software.
10. Sánchez-Bajo, F., Cumbreira, F. L., Guiberteau, F., and Dminguez-Rodríguez, A., “*Microestructural Caracterizacion of Y-PSZ (4 mol%) Polycrystals by Means of X-Ray Diffraction Experiments*”, Mater. Lett., 15, pp 39-44 (1992).
11. Flynn, C. P., “*Point Defects and Diffusion*”, Clarendon Press: Oxford, 1972..
12. Macdonald, J. R., “*Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*”, John Wiley & Sons Inc, (1987).
13. Mackenzie, R. C., “*Differential Thermal Analysis: Fundamental Aspects*”, Academic Press Inc, (1970).
14. Aoki, M., Chiang, Y., Kosacki, I., Lee, L., Tuller, H., and Liu, Y., “*Solute Segregation and Grain-Boundary Impedance in High-Purity Stabilized Zirconia*”, J. Am. Ceram. Soc. 79 [5], pp 1169-80, (1996).
15. Dell’Agli, G., and Mascolo, G., “*Zirconia-Yttria (8 mol%) Powders Hydrothermally Synthesized from different Y-based Precursors*”, J. European Ceram. Soc., 24, pp 915–918, (2004).
16. Winterer, M., “*Nanocrystalline Ceramics: Synthesis and Structure*”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2002).
17. Graaf, M. A. C. G., Ter, J. H. H., and Burggraaf, A. J., J. Mater. Sci., 20, pp 1407, (1985).
18. Callister, W. D., “*Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*”, John Wiley & Sons, Inc., (2000).

19. Chaim, R., and Hefetz, M., “*Fabrication of Dense Nanocrystalline $ZrO_2 - 3 \text{ wt.}\%$ Y_2O_3 by Hot-Isostatic Pressing*”, J. Mater. Res., 13 [7], 1875, (1998).
20. Kingery W. D., and Francois, B., in “*Sintering and Related Phenomena*”, G. C. Kuczynski, N. A. Hooton and C. F. Gibbon, Gordon and Breach, New York, (1967), pp 23.
21. Barsoukov, E., and Macdonald, J. R., “*Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*”, Wiley – Interscience, (2005).
22. Badwal, S. P. S., “*Grain Boundary Resistivity in Zirconia-Based Materials: Effect of Sintering Temperatures and Impurities*”, Solid State Ionics, 76:67-80, (1995).
23. Cachadiña, I., Solier, J. D., Sánchez-Bajo, F., y Domínguez-Rodríguez, A., “*Uniones Superplásticas de Muestras Y-TZP: Comportamiento Eléctrico*”, En revisión, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.
24. Acosta, V., Cowan, C. L., and Graham, B. J., “*Curso de Física Moderna*”, Harper & Row, Publishers, Inc., (1994).
25. Rivera, A. C., “*Movilidad Iónica en Conductores Superiónicos: Movilidad Local, Percolación y Relajación Vibracional*”, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, (2003).
26. Águila, F. C., “*Procesado, Sinterización, Estabilidad y Propiedades de Materiales Cerámicos de Circonia Tetragonal en los Sistemas $ZrO_2 - TiO_2 - CeO_2$ y $ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3$* ”, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, (1998).

27. Gianghong, G., Ying, L., Zilong, T., Yusheng, X., and Zhongtai, Z., “*Temperature-Dependence of the Lattice Conductivity of Mixed Calcia/Yttria-Stabilized Zirconia*”, *Materials Chem. and Phys.*, 79, pp 212-216, (2002).
28. Cachadiña, I., Solier, J., Tatuarte, I. D., Sánchez, F., y Domínguez, A., “*Espectroscopia de Impedancia de Monocristales 4.7 mol% Y-PSZ*”, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 34 [5-6], pp 391-394, (1995).
29. Solier, J. D., Pérez, M, A., Domínguez, A., and Heder, A. H., “*Low-Temperature Ionic Conductivity of 9.4-mol%-Yttria-Stabilized-Zirconia Single Crystals*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [8], pp 1500-02, (1989).
30. Bauerle, J. E., y Hrizo, J., “*Interpretation of the Resistivity Temperature Dependence of High Purity $(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.10}$* ”, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, pp 565-570, (1969).
31. Badwal, S. P. S., “*Electrical Conductivity of Single Crystal and Polycrystalline Yttria-Stabilized Zirconia*”, *J. Mater. Sci.*, 19, pp 176-1776, (1984).
32. Cachadiña, I., Solier, J. D., Sánchez, F., y Domínguez, A., “*Respuesta Eléctrica de Nanocristales $ZrO_2 - 3mol\%Y_2O_3$* ”, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 38 [6], pp 611-614, (1999).
33. West, A. R., “*Solid State Chemistry and its Applications*”. John Wiley & Sons Inc., (1984).
34. Eror, N. G., and Anderson, H. U., “*Polymeric Precursor Synthesis of Ceramic Materials*”; pp. 571 – 77 in *Better Ceramics Through Chemistry*, Ed. Ited, (1986).

35. Guo, G. Y., and Chen, Y. L., “*New zirconium hydroxide*”, J. Mater. Sci., 39, pp 4039-4043, (2004).
36. Vergés, M. A., and Serna, C. J., “*Morphological Characterization of ZnO Powder by X-Ray and IR Spectroscopy*”, J. Mater. Sci., 7, pp 970-972, (1988).
37. Tekeli, S., Erdogan, M., Aktas, B., “*Influence of α -Al₂O₃ Addition on Sintering and Grain Growth Behaviour of 8 mol% Y₂O₃-Stabilized Cubic Zirconia (c-ZrO₂)*”, Ceramics International, 30, pp 2203-09, (2004).
38. Badwal, S. P. S., “*Ceramic Superionic Conductors*”, in R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (Eds.), Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment, vol. 11, VCH Publishers, Inc., New York, pp. 588, (1994).
39. Li, P., and Chen, I. W., “*Effect of Dopants on Zirconia Stabilization – an X-Ray Absorption Study: I. Trivalent Dopants*”, J. Am. Ceram. Soc., 77 (1), pp 118–128, (1994).
40. M. C., Fuertes and Porto, J. M., “*Mechanochemical Synthesis and Thermal Evolution of La³⁺ – ZrO₂ Cubic Solid Solutions*”, Ceramics International, 30, pp 2137-42, (2004).

Capítulo 5

Conclusiones

Del trabajo realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El FTIR del material obtenido por mezcla de óxidos mostró fase monoclinica aún tratándolo a 700°C mientras que los polvos cerámicos, sintetizados, evidenciaron la presencia de fase cúbica desde los 500°C, por lo que se pone de manifiesto que el método de síntesis influye sobre las características de los polvos cerámicos.
- Los difractogramas de rayos X permitieron observar que los polvos cerámicos, sintetizados por MPC, cristalizaron mejor que los obtenidos por MPCH.
- En este trabajo se pudo asegurar la obtención de la fase cúbica, y no de la tetragonal, basados en la ausencia del pico a 42.3° correspondiente al plano (102) de la fase tetragonal, en las muestras sintetizadas y tratadas térmicamente, además, mediante el análisis del diagrama de equilibrio de fases para el sistema trabajado.
- Las fotografías obtenidas por microscopia electrónica evidenciaron la obtención de nanopartículas (~80 nm) con morfología no definida, además, de la presencia de aglomerados (~600 nm), mucho más evidentes en la materia prima sintetizada por Pechini (1 μm).
- La presencia de estos aglomerados limitó la obtención de buenas densidades en verde y posteriormente de las muestras sinterizadas; en el caso de los compactos conformados con materia prima obtenida por MPCH, utilizando presiones aún mayores (5200 Psi) que las utilizadas en precipitación (4400 Psi), se obtuvieron densidades más bajas
- La mayor densificación, en verde (~55%) y después de sinterizar (~94%), se obtuvo para los compactos conformados con polvos cerámicos obtenidos por precipitación

controlada (sistema $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$), prensando a 4400 Psi y sinterizando a 1450°C , por una hora.

- El uso de espectroscopia de impedancia compleja permitió conocer el comportamiento eléctrico de los electrolitos sólidos conformados. Los valores calculados para la conductividad, 10^{-4} S/cm a $\sim 400^\circ\text{C}$, obtenido para los compactos, conformados con material sintetizado por MPCH (sistema $\text{ZrO}_2 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$), son buenos considerando datos de la literatura (10^{-3} S/cm a $\sim 800^\circ\text{C}$).
- Entre los sistemas estudiados, los dopados con óxido de itrio presentaron mejor comportamiento eléctrico, valores más altos de conductividad y bajas energías de activación ($< 1.13 \text{ eV}$).
- Los porcentajes de los dopantes utilizados en este trabajo revelaron que con pequeñas cantidades, la estructura cristaliza mejor, sin embargo, los valores más altos de conductividad lo presentaron los sistemas menos cristalizados, claro, son más reactivos.
- En general todos los sistemas que presentaron fase cúbica mostraron valores de energías de activación similares ($1.00 - 1.13 \text{ eV}$), independiente del método de síntesis, de la cantidad y de la naturaleza del dopante, lo cual indica que los mecanismos de conducción son los mismos.

Capítulo 6

Anexos

ANEXO 6.1

- *Espectros IR de los precursores y los óxidos de interés*

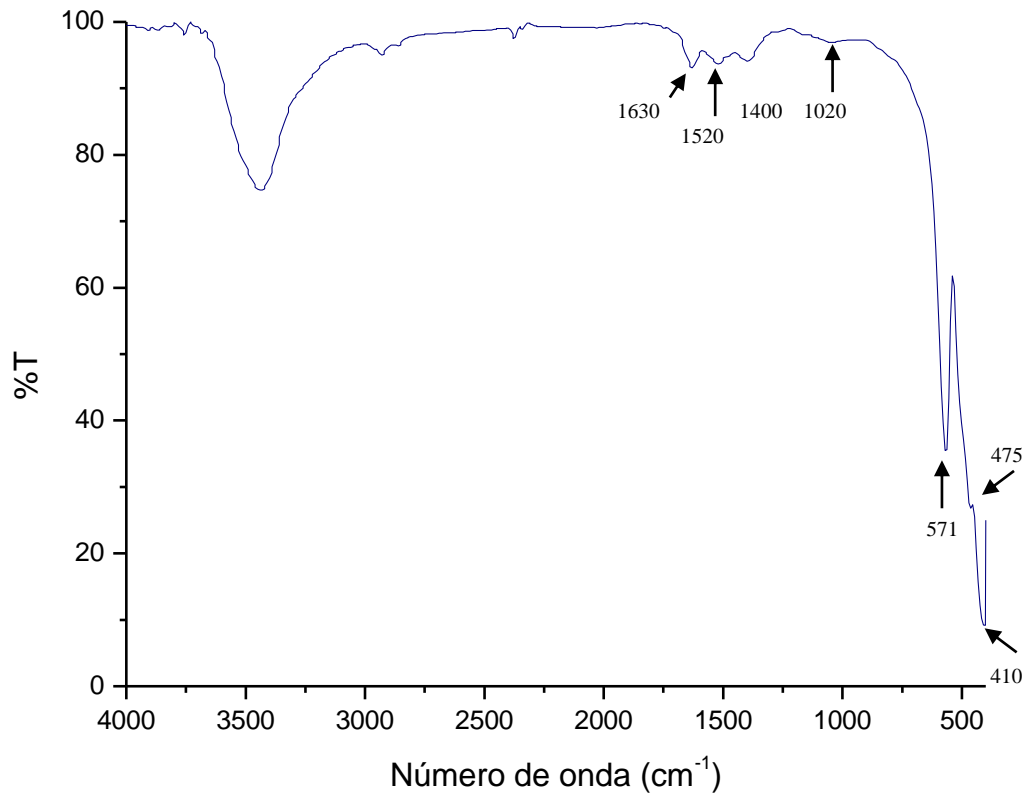


Figura 6.1. Espectro infrarrojo del óxido de itrio.

Como se ve en la figura 6.1, las bandas características para la itria también están enmarcadas en regiones con bajo número de onda. Las bandas a 1630, 1520, 1400, 1020, 571, 475 y 410 cm^{-1} son las correspondientes a los diferentes enlaces del itrio con el oxígeno.

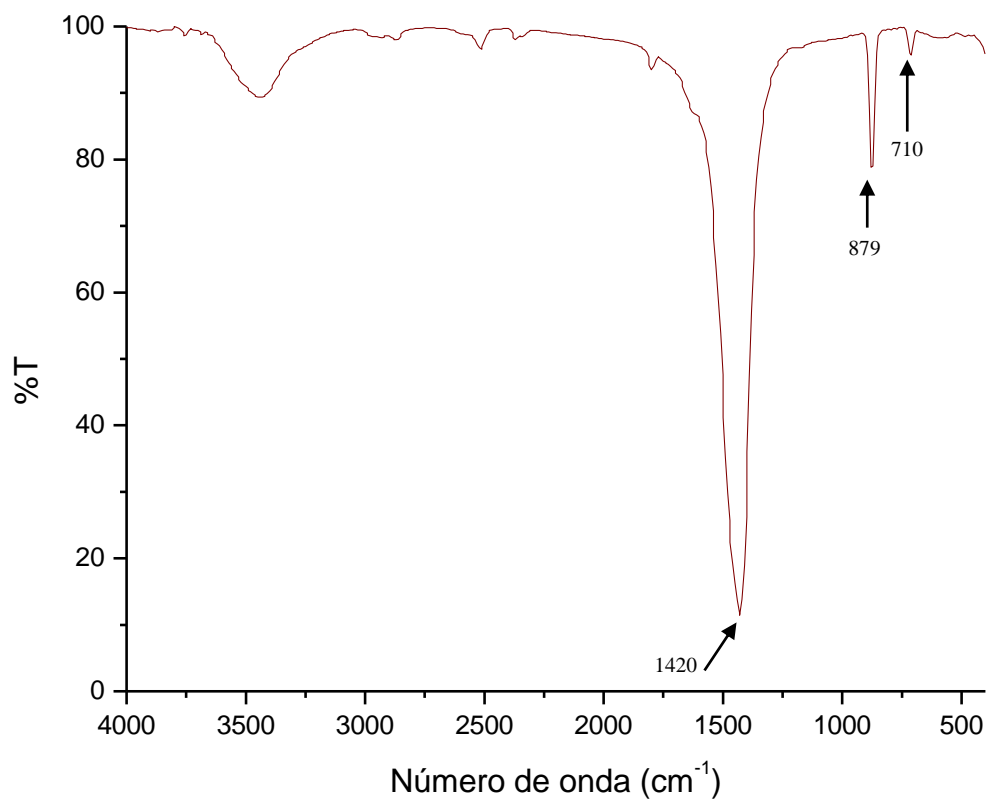


Figura 6.2. Espectro infrarrojo del óxido de calcio (CaO) producto de la calcinación del acetato de calcio a 700°C durante 2 horas.

En la figura 6.2 se observan tres bandas, principalmente, a los números de onda de 1430, 879 y 710 cm^{-1} correspondientes a los diferentes modos vibracionales del Ca con el O, Ca-O, o con el OH, Ca-OH.

ANEXO 6.2

- *Diagramas de equilibrio de fases*

En los diagramas de equilibrio de fases se establecen las concentraciones a las cuales es posible obtener una determinada estructura cristalina a una temperatura dada. En las siguientes figuras se presentan los respectivos diagramas de fase para los sistemas estudiados en esta tesis investigativa.

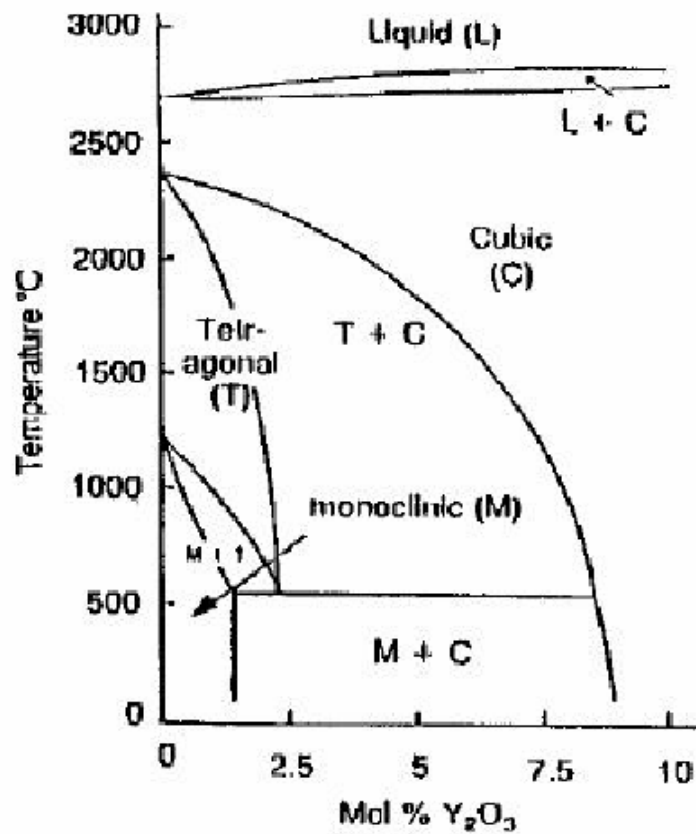


Figura 6.3. Diagrama de equilibrio de fases correspondiente al sistema ZrO₂ - Y₂O₃.

Como se puede apreciar en la figura 6.3, las concentraciones estudiadas para éste sistema, 8% y 10%, tanto para los polvos cerámicos obtenidos por precipitación como para los obtenidos por pechini, y las temperaturas a que fueron tratados, 700° y 600°C, respectivamente, se enmarcan en la región de fase cúbica, por éste motivo se corrobora que los DRX obtenidos para estos sistemas corresponden a esta fase.

A continuación se muestra el diagrama de equilibrio de fases correspondiente a los sistemas $ZrO_2 - CaO$.

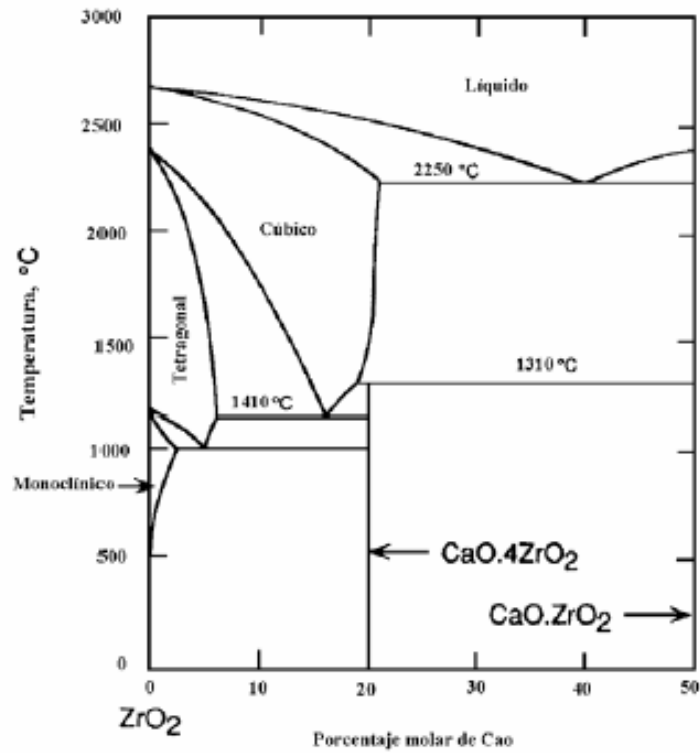


Figura 6.4. Diagrama de equilibrio de fases correspondiente al sistema $ZrO_2 - CaO$.

ANEXO 6.3

- *Espectroscopia de impedancia*

Como se había mencionado en el Capítulo 4, durante la sinterización de los compactos conformados con polvos cerámicos de $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$, obtenidos mediante Pechini y sinterizados a 1400°C durante una hora, se produjo una contaminación de las muestras con residuos de cobalto. Dado que este “dopado” no estaba entre los planes de la investigación no se tuvo en cuenta para los análisis de resultados, pero, vale la pena estudiar muy superficialmente, qué efecto tuvo este percance sobre las propiedades eléctricas de las muestras.

En la figura 6.5 se muestra el espectro de impedancia para los compactos conformados con circonia dopada con 8% moles de itria y con una cantidad desconocida de cobalto. En la figura 6.5 se muestra el espectro de impedancia para los compactos conformados con circonia dopada con 8% moles de itria y con una cantidad desconocida de cobalto sinterizados a 1400°C , a una temperatura de (a) 380°C y (b) 430°C .

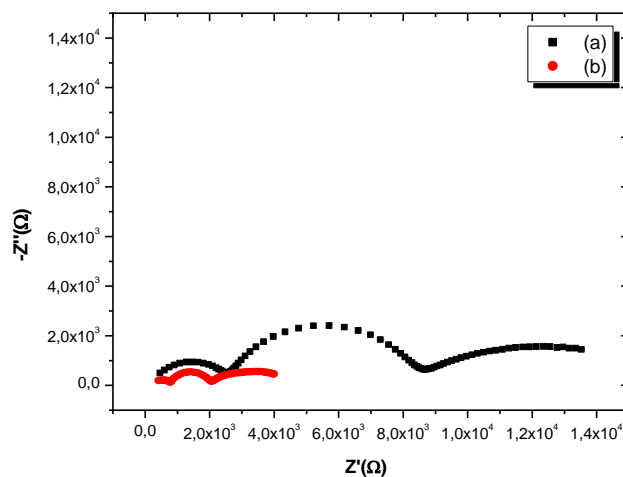


Figura 6.5. Espectro de impedancia obtenido para los compactos conformados con $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ y con una cantidad desconocida de cobalto sinterizados a 1400°C , a una temperatura de (a) 380°C y (b) 430°C .

Como se observa en la figura 6.5, el comportamiento general sigue siendo el mismo, se observan dos semicírculos bien definidos, correspondientes a la contribución del grano (altas frecuencias) y al borde de grano (bajas frecuencias), además, la parte que caracteriza la interfaz material-electrodo. A medida que se incrementa la temperatura, los semicírculos se van desplazando hacia la izquierda disminuyendo la resistividad. La mayor contribución a la conductividad la sigue ofreciendo el grano, 9.17×10^{-5} para (a) y 2.94×10^{-4} S/cm para (b), para el borde de grano se tiene, 2.70×10^{-5} y 1.13×10^{-4} S/cm, respectivamente.

Comparando estos datos con los que se muestran en la tabla 4.8, se observa que a 380°C la conductividad del grano es ligeramente mayor, y la conductividad del borde de grano es un orden de magnitud mayor. Por otro lado, al incrementar la temperatura en 50°C , el sistema contaminado presenta un aumento considerable en la conductividad del grano, un orden de magnitud, en cambio, la del borde permanece casi invariable. Lo anterior se podría explicar considerando que el cobalto tiene dos estados de oxidación, 2^{+} y 3^{+} , por lo tanto, reforzaría el mecanismo de generación de vacancias en la estructura incrementando la conductividad global.

En la figura 6.6 se muestra el espectro de impedancia obtenido para los compactos conformados con circonia dopada con 10% moles de itria y con una cantidad desconocida de cobalto.

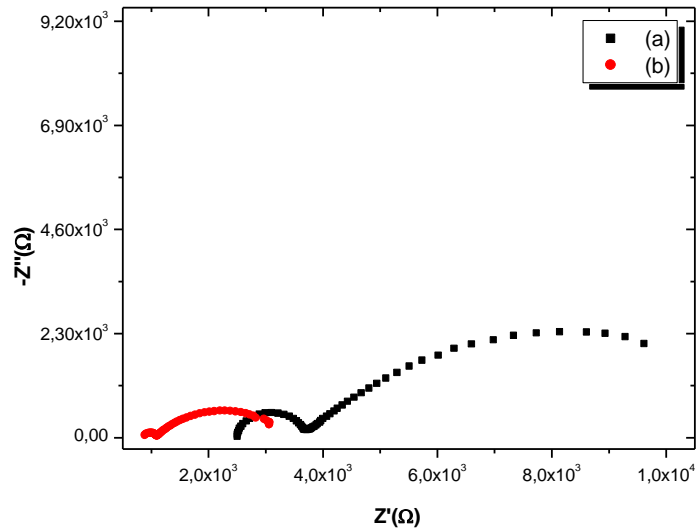


Figura 6.6. Espectro de impedancia obtenido para los compactos conformados con $\text{ZrO}_2 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$ y con una cantidad desconocida de cobalto sinterizados a 1400°C , a una temperatura de (a) 380°C y (b) 430°C .

Comparando la figura 6.6 con la figura 4.64, se observa que sólo hay un solo semicírculo bien definido, por lo que se compararán los datos con la conductividad total. Las conductividades extraídas de la figura 6.6 para (a) y (b) son, 5.23×10^{-5} y 1.75×10^{-4} S/cm, de la tabla 4.8 se tiene, 3.70×10^{-5} y 1.64×10^{-4} S/cm para las muestras puras a 380°C y 430°C respectivamente. En este caso, el cobalto aumento levemente la resistividad total, disminuyendo de igual forma la conductividad.

- **Gráficos de Arrhenius**

En las siguientes figuras se mostrarán los gráficos de Arrhenius correspondientes a los sistemas dopados con 8 y 10% moles de itria, y dopado con cobalto en cantidad desconocida.

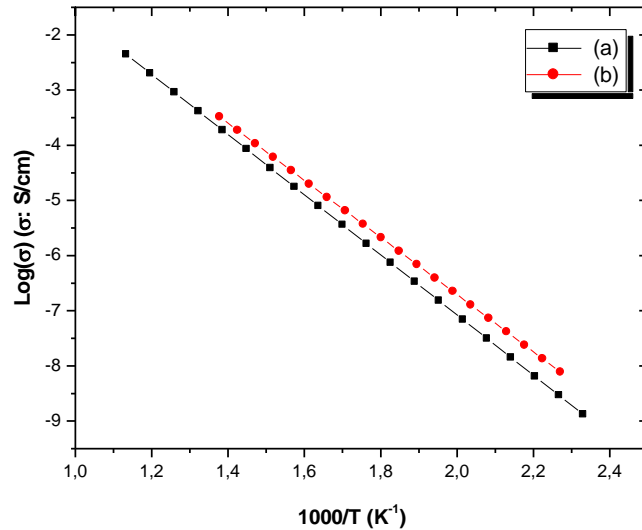


Figura 6.7. Superposición de los gráficos de Arrhenius correspondientes al aporte total, obtenidos de los sistemas (a) $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ y (b) $\text{ZrO}_2 - 10\% \text{Y}_2\text{O}_3$, contaminados con una cantidad de cobalto desconocida.

De la figura 6.7, se obtuvieron las energías de activación, que para (a) dio un valor de 1.08 eV y para (b) 1.03 eV. No obstante, aunque la energía de activación para (b) es menor comparada con la energía obtenida para (a), se aprecia que (b) requeriría temperaturas más elevadas para alcanzar valores de conductividad comparables a las de (a) que los alcanzaría con temperaturas menores. Estos datos concuerdan con los espectros de impedancia mostrados en las figuras 6.5 y 6.6, donde se observa que la composición de $8\% \text{Y}_2\text{O}_3 + X\% \text{Co}$, presenta mayor conductividad que la composición con $10\% \text{Y}_2\text{O}_3 + X\% \text{Co}$. Por otro lado, comparando estos datos con los obtenidos para los correspondientes sistemas puros (1.04 y 1.03 eV, respectivamente), la energía de activación obtenida para la composición (a) con el sistema contaminado es ligeramente mayores, mientras que la energía obtenida de (b) permanece invariable.

Estos análisis fueron hechos desde el punto de vista de la generación extra de vacancias en la estructura por la incorporación de otro catión di/trivalente. En trabajos

futuros se puede hacer el estudio teniendo en cuenta la posible influencia de este catión en el crecimiento de los granos.

En la tabla 6.1 se muestra una comparación para el sistema contaminado y para el sistema puro, sinterizados a 1400°C.

Tabla 6.1. Cuadro comparativo de las conductividades y energías de activación, para los sistemas puros y contaminados.

Sistema	T _{ts} (°C)	Conductividad (S/cm)			E _a (eV)
		σ _{gi}	σ _{gb}	σ _t	
ZrO₂ – 8%Y₂O₃ (Puro)	380	5.15 x 10 ⁻⁵	1.75 x 10 ⁻⁵	1.31 x 10 ⁻⁵	1.04
	430	1.30 x 10 ⁻⁴	6.82 x 10 ⁻⁵	4.48 x 10 ⁻⁵	
ZrO₂ – 8%Y₂O₃ (Contaminado)	380	9.17 x 10 ⁻⁵	2.70 x 10 ⁻⁵	1.57 x 10 ⁻⁵	1.08
	430	2.94 x 10 ⁻⁴	1.13 x 10 ⁻⁴	6.14 x 10 ⁻⁵	
ZrO₂ – 10%Y₂O₃ (Puro)	380	1.00 x 10 ⁻⁴	5.86 x 10 ⁻⁵	3.70 x 10 ⁻⁵	1.03
	430	-	-	1.64 x 10 ⁻⁴	
ZrO₂ – 10%Y₂O₃ (Contaminado)	380	-	-	5.23 x 10 ⁻⁵	1.03
	430	-	-	1.75 x 10 ⁻⁴	

ANEXO 6.4

- *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

Las curvas obtenidas desde temperatura ambiente hasta los 430°C, con un equipo DSC Q100 de TA Instruments, mostraron comportamientos anormales (ver figura 6.8). Posteriormente se hicieron medidas a temperaturas inferiores, soportadas por el equipo DSC 2920 de TA Instruments, se pudieron apreciar, principalmente, picos endotérmicos, (ver figura 6.9).

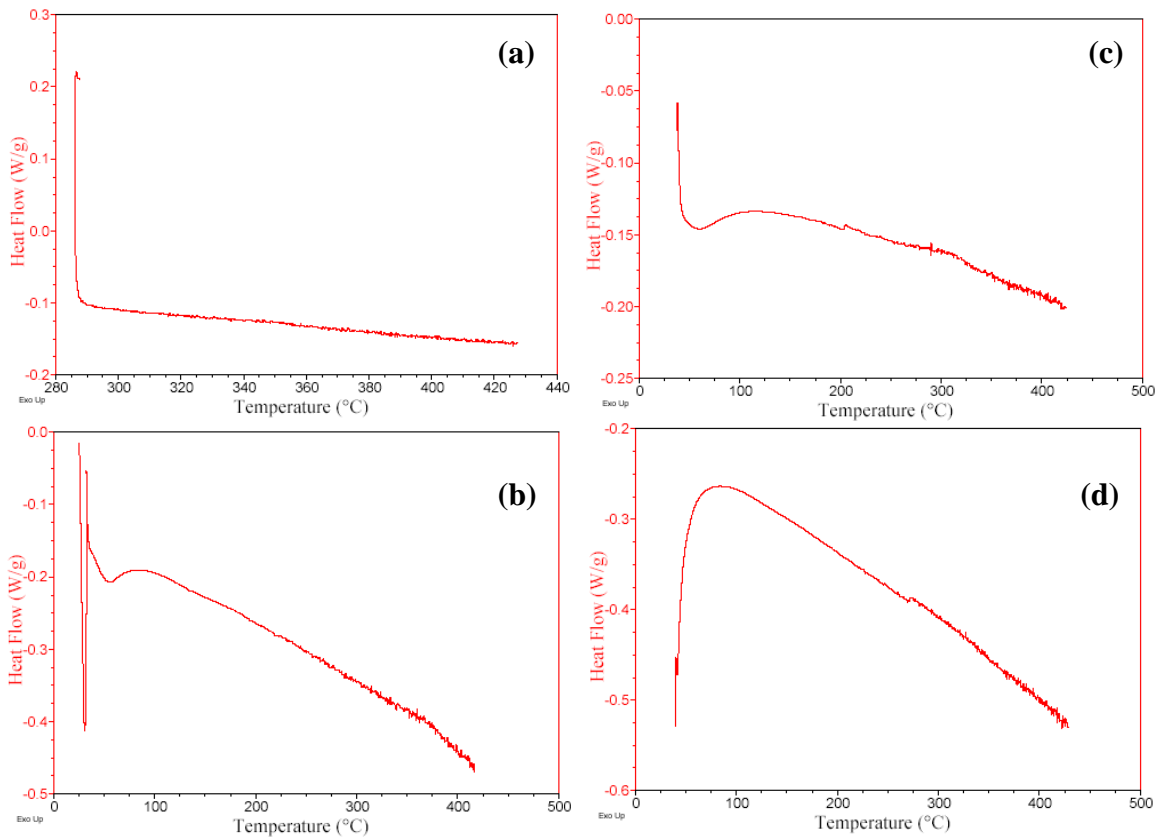


Figura 6.8. Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido correspondientes a: (a) MPC 8% Y₂O₃, (b) MPCH 8% Y₂O₃, (c) MPC 8% CaO y (d) MPCH 8% CaO.

En la figura 6.8 se observa un comportamiento bastante extraño en la línea de base, por lo que no se pudo obtener información importante alrededor de los 410°C, temperatura a la que ocurre un cambio en la pendiente en los gráficos de Arrhenius, energía de activación, (ver figuras 4.69 y 4.71). Sin embargo, en la literatura se reporta un pico exotérmico que se encuentra a 405°C correspondiente a un compuesto precipitado de $Zr(OH)_4$ [1, 2, 3].

En la figura 6.9 se muestran las curvas obtenidas con el equipo DSC 2920, el cual sólo permitió alcanzar los 300°C.

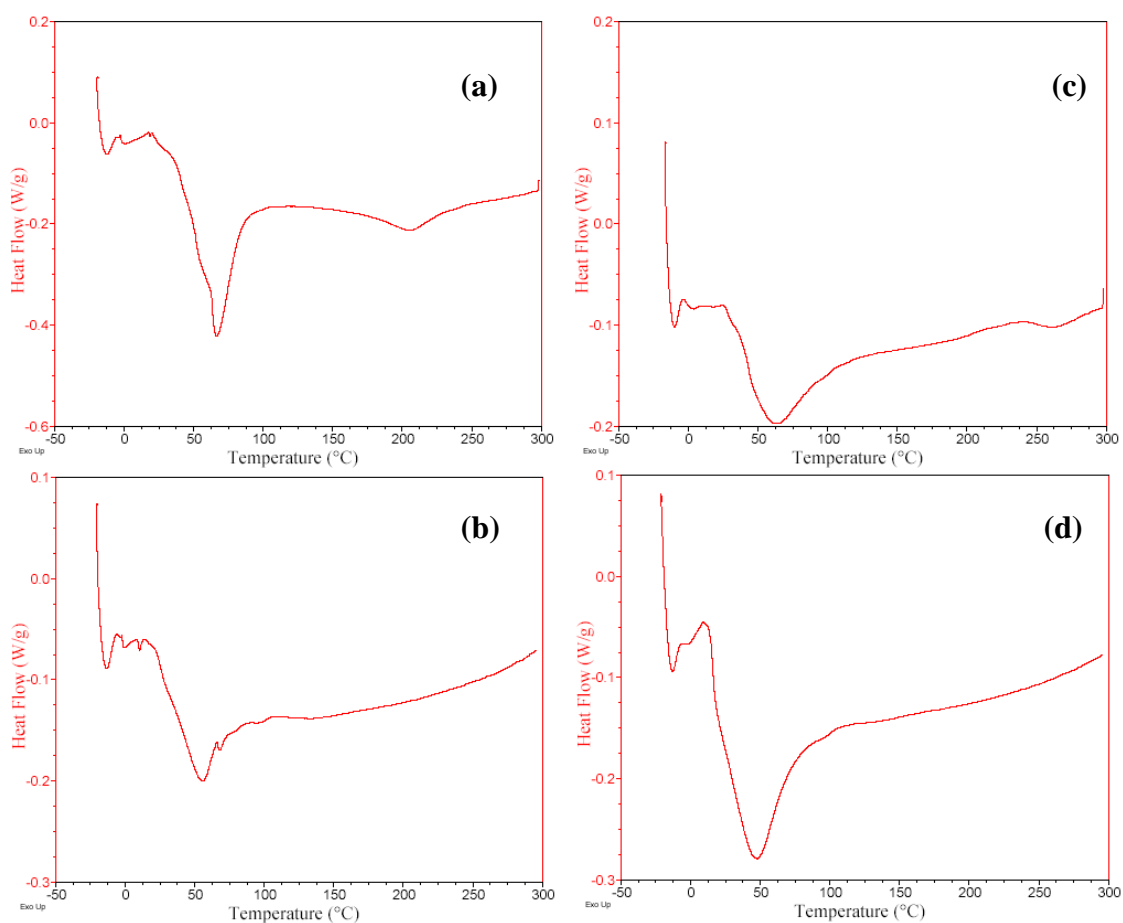


Figura 6.9. Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido correspondientes a: (a) MPC 8% Y_2O_3 , (b) MPCH 8% Y_2O_3 , (c) MPC 8% CaO y (d) MPCH 8% CaO.

En las gráficas (a) y (c) de la figura 6.9, correspondientes a polvos cerámicos sintetizados por precipitación controlada, se observan dos picos endotérmicos a $\sim 50^{\circ}\text{C}$ y a $\sim 200^{\circ}\text{C}$, los cuales podrían indicar, evaporación de agua fisisorbida y precipitación del compuesto $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ^[1, 2, 3].

ANEXO 6.5

- ***Recomendaciones***

Debido a que las densidades obtenidas después de la sinterización a 1450°C durante una hora fueron bajas, ~95%, comparadas con las reportadas en la literatura (>98%), inconveniente que afecta la respuesta eléctrica de los materiales conformados, es recomendable utilizar presiones más altas para el conformado de los compactos, y hacer un estudio mucho más cuidadoso del programa de tratamiento térmico a que deben ser sometidos los mismos para lograr una mejor densificación minimizando el efecto adverso de terceras fases (poros) en la estructura.

Como se vio en los difractogramas de rayos X correspondientes a los polvos cerámicos de ZrO₂ dopados con 8 y 15% de CaO sintetizados por precipitación controlada, figura 4.31, la fase cristalina presente es la monoclinica, debido muy posiblemente a que en los procesos de lavado y re-dispersión, realizados mediante filtrado, se perdieron gran parte de los cationes de calcio responsables de la estabilización de la fase cúbica de la circonia a temperatura ambiente, por lo tanto, se recomienda hacer uso de otra herramienta distinta del filtrado, por ejemplo el Rota-evaporador, para eliminar los solventes y evitar la pérdida parcial o total de los cationes estabilizantes.

- ***Trabajos Futuros***

La síntesis de materiales electro-cerámicos exige un control muy especial sobre los parámetros que intervienen en el proceso, de tal forma que al final se obtengan polvos cerámicos con distribución de tamaños de partícula nanométricos muy uniformes. Para ello, se debe tener en cuenta el control de crecimiento de los granos ya que estos influyen sobre el comportamiento eléctrico de los dispositivos conformados, para ellos sería prudente estudiar el efecto de la alúmina, Al₂O₃, como inhibidor del crecimiento de los mismo ^[4],

además, se puede estudiar el efecto de otros dopantes sobre las características de interés de este trabajo, como la incorporación de MgO y CeO ^[5], como generadores de vacancias. Por otro lado, el desafío existente en la tecnología de las celdas de combustible, fabricadas con electrolitos sólidos de CSZ, es la disminución de la temperatura de operación. Otro aspecto que quedó vacío fue la temperatura de transición en las gráficas de Arrhenius, cambio en la pendiente al pasar de la región de bajas a altas temperaturas, donde se observó una disminución significativa en la energía de activación para el movimiento de los iones de oxígeno. Por lo anteriormente mencionado, se justificaría la realización de un trabajo investigativo en el que se profundice mucho más sobre estos temas, con el propósito de obtener propiedades eléctricas mucho mejores que las obtenidas en esta tesis investigativa.

REFERENCIAS

1. Bhattacharyya, S. K., and Kameswari, S. J., J. Chim. Phys., 56, pp 823-829, (1959).
2. Cyprès, R., Wollast, R., and Raucq, J., Ber. dt. keram. Ges., 40, pp 527-532, (1963).
3. Komissarova, L. N., Simanov, Yu. P., and Vladimirova, Z. A., Zh. Neorg. Khim., 5, pp 1413-1417, (1960).
4. Srdic, V. V., Winterer, M., Möller, G., and Hahn, H., J. Am. Ceram. Soc., 84, pp 2771, (2001).
5. Stevens, R., "*Zirconia and Zirconia Ceramics*", Magnesium Elektron pub., No 113, (1986).