

**SINTESIS DE β -ALÚMINA POR RUTAS QUÍMICAS Y ESTUDIO DE SU CONFORMADO
CERÁMICO**

CHRISTHY VANESSA RUIZ MADROÑERO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACION
INGENIERIA FISICA
POPAYAN
2008**

**SINTESIS DE β -ALÚMINA POR RUTAS QUÍMICAS Y ESTUDIO DE SU CONFORMADO
CERÁMICO**

CHRISTHY VANESSA RUIZ MADROÑERO

**Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de
INGENIERA FÍSICA**

Director:

Dr. Jorge Enrique Rodríguez Paéz

Grupo CYTEMAC

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACION
INGENIERIA FISICA
POPAYAN
2008**

NOTA DE ACEPTACIÓN

JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ PÁEZ, Dr
Director

Jurado

Jurado

Fecha de sustentación: Popayán, 09 de Diciembre del 2008

INDICE GENERAL

1. RESUMEN	14
2. PREFACIO.....	16
3. OBJETIVOS.....	18
3.1 General	18
3.2 Específicos	18
4. INTRODUCCION GENERAL	19
4.1 Características Generales de la β -alúmina	19
4.2 Usos de la β -alúmina.....	21
4.3 Obtención y procesamiento cerámico de la β -alúmina	23
5. SINTESIS DE β-ALÚMINA: SIN Y CON DOPANTES	25
5.1 Método de Precipitación Controlada	25
5.1.1 Procedimiento Experimental	26
5.1.1.1 Esquema del Proceso Experimental.....	26
5.1.1.2 Valoración Potenciométrica	28
5.1.1.3 Valoración Potenciométrica del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$	29
5.1.1.4 Caracterización del polvo cerámico obtenido	32
• Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	32
• Efecto de la concentración del Precipitante	37
• Difracción de Rayos X (DRX)	40
• Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD/TG)	42
• Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	46
5.2 Método de Precursor Polimérico (Pechini).....	51
5.2.1 Procedimiento Experimental.....	53
5.2.1.1 Esquema del Procedimiento Experimental.....	53
5.2.1.2 Caracterización del polvo cerámico obtenido	55
• Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	55
• Difracción de Rayos X (DRX)	59
• Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD/TG)	61
• Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	62
5.3 Efecto de la estequiometria en la síntesis de β -alúmina	65
5.3.1 Procedimiento Experimental.....	65
5.3.2. Caracterización del polvo cerámico obtenido.....	65
◦ Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	65
◦ Difracción de Rayos X (DRX)	69
◦ Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	71
5.4 Síntesis de Na- β -alúmina dopada con Magnesio	73
5.4.1 Procedimiento Experimental.....	73

5.4.2	Caracterización del polvo cerámico.....	74
	• Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	74
	• Difracción de Rayos X (DRX)	84
	• Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	91
5.5	Síntesis de Na- β -alúmina dopada con Estroncio.....	94
5.5.1	Procedimiento Experimental.....	94
5.5.2	Caracterización del polvo cerámico.....	95
	• Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	95
	• Difracción de Rayos X (DRX)	105
	• Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	110
6. PROCESAMIENTO CERÁMICO DE POLVOS DE Na-β-ALÚMINA SINTETIZADOS		
.....		113
6.1	Aspectos generales del procesamiento de piezas cerámicas	113
6.1.1	Obtención de piezas en verde	115
6.2	Sinterización de las piezas cerámicas	117
6.2.1	Aspectos generales de la sinterización.....	117
6.2.2	Procedimiento Experimental	119
6.2.3	Caracterización Microestructural de piezas sinterizadas	124
7. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS PIEZAS CERÁMICAS		128
7.1	Difusión como un proceso térmicamente activado	128
7.1.1	Espectroscopia de Impedancia.....	129
7.2	Espectros de Impedancia	131
7.3	Curvas de Arrhenius y Energía de Activación	135
8. CONCLUSIONES		138
9. TRABAJOS FUTUROS		141
BIBLIOGRAFIA		142

AGRADECIMIENTOS

*“No puede responder otra cosa que gracias y gracias”
(William Shakespeare)*

A Gladys Madroñero y Hugo Ruiz, mis padres, que siempre me han apoyado, por su disposición, su compañía fiel, su cariño sincero y por todo su esfuerzo para brindarme la oportunidad de ser cada día mejor persona. A mis hermanos, Fabián y Andrés, por su cariño y compañía. Gracias, porque todo lo que soy y espero ser es para ustedes y por ustedes.

A David, porque todos los días, desde la distancia, sus palabras y cariño son la inspiración para alcanzar mis objetivos.

Al profesor Jorge Enrique Rodríguez por sus aportes para el desarrollo de este trabajo y a todos los profesores del Departamento de Física que fueron mi fuente de conocimiento y formación.

A Fernando Londoño, porque por su apoyo, gestión y colaboración se logró la culminación de este trabajo.

A la Dra. Dulcina Ferreira de Souza directora del Laboratorio “Preparación y caracterización eléctrica de cerámicas”, del DEMA, Universidad Federal de Sao Carlos por haberme dado la oportunidad de estar en su laboratorio, facilitarme sus instalaciones y por sus valiosos aportes para la realización de este trabajo. Al Dr. Glauber Godoi, por su tiempo y asesoría durante mi estancia en el laboratorio y a todos sus integrantes por hacer grata mi estadía.

A la vida por haberme permitido estar aquí, por darme la capacidad de aprender, además por haberme dado la oportunidad de conocer muchas personas valiosas que me acompañaron en este proceso. Por darme la oportunidad de ver, aprovechar y descubrir el mundo.

INDICE DE GRAFICAS

Figura 1.	Arreglo de átomos en el plano perpendicular al eje a.	20
Figura 2.	Estructura cristalina de Na-β-alúmina. La mitad de la celda unitaria son capas densas de empaquetamiento de Al ⁺³ y O ⁻² (bloques espinela) separadas por capas pobremente empaquetadas que contienen Na y O ⁻² (planos de conducción).....	20
Figura 3.	(a) Esquema de la celda de Na-S que utiliza como electrolito β-alúmina (NGK INSULATORS, LTD). (b) Diagrama del principio de funcionamiento de la celda.	22
Figura 4.	Diagrama del proceso experimental denominado método de Precipitación..	27
Figura 5.	Curva de valoración potenciométrica. Diferentes etapas de la precipitación.....	29
Figura 6.	Curva de valoración potenciométrica correspondiente a una solución 0.1M de Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O a 0.1M utilizando para valorar una solución 2M de NaOH.....	30
Figura 7.	Valoración Potenciométrica de la solución 0.1M de Al (NO ₃) ₃ precipitado utilizando soluciones de NaOH a diferentes concentraciones (0.5M, 1M y 2M).....	31
Figura 8.	Espectros de infrarrojo correspondientes a muestras con concentración de hidróxido de sodio de 2M y 0.1 M de nitrato de aluminio. (a) Sin Tratamiento térmico, (b) Tratamiento térmico a 1000°C y (c) Tratamiento térmico a 1200°C.....	34
Figura 9.	Espectros de infrarrojo correspondientes a muestras con concentración de hidróxido de sodio de 2M y 0.1 M de nitrato de aluminio tratados térmicamente por una hora a: (a) 1350°C, (b) 1450°C y (c) 1500°C.....	36
Figura 10.	Espectros de infrarrojo correspondientes a muestras obtenidas del sistema 0.1M de nitrato de aluminio precipitado con una solución 0.5 M de hidróxido de sodio tratadas térmicamente a: (a) 1000°C y (b) 1200°C.....	38
Figura 11.	Espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras sólidas del sistema 0.1M de nitrato de aluminio precipitada con una solución de 1M de hidróxido de sodio tratadas térmicamente a: (a) 1000°C y (b) 1200°C.....	39
Figura 12.	Esquema de la Ley de Bragg.....	40
Figura 13.	Difractogramas de Rayos X de los sólidos obtenidos del sistema 0.1M de nitrato de aluminio usando como precipitante una solución 2M de hidróxido de sodio (pH=11.24) tratada térmicamente a: (a) 800°C, (b) 1000°C, (c) 1200°C y (d) 1500°C por una hora.. .	42
Figura 14.	Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra sólida del sistema 2M de hidróxido de sodio y 0.1M de nitrato de aluminio (pH=11.24).	43
Figura 15.	Espectros de infrarrojo para la muestra a 2M de concentración de hidróxido de sodio y 0.1M de nitrato de aluminio a pH=11.24 tratada térmicamente. a) 500°C y b) 800°C.	45
Figura 16.	Esquema del Microscopía Electrónica de Barrido.	47

Figura 17.	Micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido correspondientes a muestras sintetizadas por el método de Precipitación controlada y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 1000°C y (b) 1500°C.....	48
Figura 18.	Representación esquemática de la condensación entre el catión metálico, ácido cítrico y un poliol: Etapas del método Pechini.....	52
Figura 19.	Esquema del proceso experimental utilizado para obtener polvos cerámicos del sistema aluminio-sodio por el método de Precursor Polimérico.....	53
Figura 20.	Espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras sintetizada por el método de Pechini y que posteriormente fueron tratadas térmicamente, por una hora a: (a) Precalcinado 350°C, (b) 1000°C y (c) 1200°C.....	56
Figura 21.	Espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras sintetizada por el método de Pechini y que posteriormente fueron tratadas térmicamente, por una hora a: (a) 1350°C, (b) 1400°C y (c) 1450°C.....	58
Figura 22.	Difractogramas de Rayos X correspondientes a muestras obtenidas por Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) Precalcinado 350°C, (b) 1000°C, (c) 1200°C, (d) 1350°C y (e) 1450°C.....	60
Figura 23.	Difractograma de Rayos X y espectro infrarrojo correspondiente a la muestra donde se evidencia la presencia de Na-β-alúmina tratada térmicamente a 1450°C, obtenida por el método Pechini.....	61
Figura 24.	Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra sólida sintetizada por el método de Pechini (precalcinada).....	62
Figura 25.	Micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido para la muestra sintetizada por el método Pechini tratada térmicamente a: (a) 1000°C, (b) 1350°C y (c) 1450°C. .	63
Figura 26.	Espectros IR correspondientes a muestras estequiométricas sintetizadas por el método Pechini tratadas térmicamente a: (a) 1000°C, (b) 1100°C y (c) 1200°C.....	67
Figura 27.	Espectros IR correspondientes a muestras estequiométricas sintetizadas por el método Pechini tratadas térmicamente a: (a) 1300°C, (b) 1350°C y (c) 1450°C.....	68
Figura 28.	Difractogramas de Rayos X correspondientes a muestras obtenidas por Pechini y tratadas térmicamente, por una hora a: (a) Precalcinado 350°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1350°C y (e) 1450°C.....	70
Figura 29.	Micrografías obtenidas con Microscopia Electrónica de Barrido de la muestra estequiométrica sintetizada por el método Pechini y tratada térmicamente durante una hora a: (a) 1100°C, (b) 1350°C y (c) 1450°C.....	72
Figura 30.	Espectros IR correspondientes a las muestras con composición 95%Al ₂ O ₃ -5%MgO sintetizadas por el método de Pechini y tratadas térmicamente, por una hora a: (a) 1000°C, (b) 1100°C y (c) 1200°C.....	75
Figura 31.	Espectros IR correspondientes a las muestras con composición 95%Al ₂ O ₃ -5%MgO sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 1300°C, (b) 1350°C y (c) 1450°C.....	76
Figura 32.	Espectros IR correspondientes a las muestras con composición 80%Al ₂ O ₃ -20%MgO sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 1000°C y (b) 1200°C.....	78

Figura 33.	Espectros IR correspondientes a las muestras con composición 80%Al ₂ O ₃ -20%MgO sintetizadas por el método Pechini tratada térmicamente por una hora a: (a) 1350°C y (b) 1450°C.....	79
Figura 34.	Espectros IR correspondientes a las muestras con composición 50%Al ₂ O ₃ -50%MgO sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 1000°C y (b) 1200°C.....	80
Figura 35.	Espectros IR correspondientes a las muestras con composición 50%Al ₂ O ₃ -50%MgO sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 1350°C y (b) 1450°C.....	82
Figura 36.	Difractogramas de Rayos X correspondientes a las muestras con composición 95%Al ₂ O ₃ -5%MgO sintetizadas por Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 350°C, (b)1000°C, (c) 1350°C y (d) 1450°C.....	85
Figura 37.	Difractogramas de Rayos X correspondientes a las muestras con composición 95%Al ₂ O ₃ -5%MgO sintetizadas por Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 350°C, (b) 1000°C y (c) 1350°C.....	87
Figura 38.	Difractogramas de Rayos X correspondientes a las muestras con composición 95%Al ₂ O ₃ -5%MgO sintetizadas por Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 350°C, (b) 1000°C y (c) 1350°C.....	89
Figura 39.	Microfotografías obtenidas con MEB de los polvos con composición 95%Al ₂ O ₃ -5%MgO y que fueron tratados térmicamente a: (a)1000°C, (b) 1350°C y (c) 1450°C.....	92
Figura 40.	Microfotografías obtenidas con MEB de los polvos con composición 80%Al ₂ O ₃ -20%MgO y que fueron tratados térmicamente a: (a) 1000°C y (b) 1350°C.....	93
Figura 41.	Espectros IR correspondientes a muestras con composición 80%Na ₂ O-20%SrO sintetizadas por el método de Pechini y tratadas térmicamente a: (a) 1000°C, (b) 1100°C y (c) 1200°C.....	97
Figura 42.	Espectros IR correspondientes a muestras con composición 80%Na ₂ O-20%SrO sintetizadas por el método de Pechini y tratadas térmicamente a: (a) 1300°C, (b) 1350°C y (c) 1450°C.....	98
Figura 43.	Espectros IR correspondientes a muestras con composición 50%Na ₂ O-50%SrO sintetizadas por el método de Pechini y tratadas térmicamente a: (a) 1000°C y (b)1200°C.....	100
Figura 44.	Espectros IR correspondientes a muestras con composición 50%Na ₂ O-50%SrO sintetizadas por el método de Pechini y tratadas térmicamente a: (a) 1350°C y (b) 1450°C.....	101
Figura 45.	Espectros IR correspondientes a muestras con composición 95%Na ₂ O-5%SrO sintetizadas por el método de Pechini y tratadas térmicamente a: (a) 1000°C, (b) 1200°C, (c) 1350°C y (d) 1450°C.....	103
Figura 46.	Difractogramas de Rayos X correspondientes a muestras con composición 50%Na ₂ O-50%SrO sintetizadas por Pechini y tratadas térmicamente durante una hora a: (a) 350°C, (b)1000°C y (c) 1350°C.....	106
Figura 47.	Difractogramas de Rayos X correspondientes a muestras con composición 80%Na ₂ O-20%SrO sintetizada por Pechini y tratadas térmicamente durante una hora a: (a)350°C, (b)1000°C y (c) 1350°C.....	107
Figura 48.	Representación esquemática de los planos de conducción de la magnetoplumbita y la β-alúmina. Círculos grandes rellenos representan los cationes grandes, pequeños círculos rellenos son iones de Al, y círculos grandes sin relleno son oxígenos.....	109

Figura 49.	Fotografías de MEB correspondientes a muestras con composición 80%Na ₂ O-20%SrO y sometidas a tratamientos a diferentes temperaturas por una hora: (a)1000°C y (b) 1350°C.	110
Figura 50.	Fotografías de MEB correspondientes a muestras con composición 50%Na ₂ O-50%SrO y sometidas a tratamientos a diferentes temperaturas por una hora: (a)1000°C y (b) 1350°C.	111
Figura 51.	Esquema del prensado Uniaxial.	113
Figura 52.	Esquema del prensado Isostático.	114
Figura 53.	Curva de prensado (Densidad v.s Presión) correspondiente al sistema de Na-β-alúmina sintetizado por Pechini.	116
Figura 54.	Modelo de dos esfera que muestra el desarrollo de un cuello de sinterización entre las dos partículas que finalmente coalescen formando una partícula mayor.	118
Figura 55.	Representación esquemática de las rampas de calentamiento utilizadas para obtener la curva de densificación de las piezas.	120
Figura 56.	Curva de densificación (densidad v.s temperatura) correspondiente al sistema Na-β-alúmina	120
Figura 57.	Curva de contracción ($\Delta l/l_0$) v.s Temperatura) correspondiente a muestras del sistema sistema Na-β-alúmina.	121
Figura 58.	Curva de densidad en función del tiempo de sinterización correspondiente al sistema Na-β-alúmina sinterizadas a 1350°C	122
Figura 59.	Representación de los valores de la densidad obtenidas experimentalmente. ..	123
Figura 60.	Muestras utilizadas para realizar el análisis microestructural con MEB.	124
Figura 61.	Microestructura de las muestras de Na-β-alúmina sinterizadas a 1350°C.	125
Figura 62.	Microestructura de la superficie de piezas con composición 95%Al ₂ O ₃ -5%MgO sinterizada a 1350°C.	125
Figura 63.	Microestructura de la superficie de las piezas con composición 80%Al ₂ O ₃ -20%MgO sinterizada a 1350°C	126
Figura 64.	Microestructura de la superficie de piezas con composición 80%Na ₂ O-20%SrO sinterizadas a 1350°C.	127
Figura 65.	Microestructura de la superficie de piezas con composición 50%Na ₂ O-50%SrO sinterizadas a 1350°C	127
Figura 66.	Esquema que muestra la variación de la energía libre cuando un átomo salta de un sitio normal a uno vecino. Se indica la manera como la energía libre de la red entera variaría con la difusión del átomo cuando el se mueve desde la configuración (a) a la (b) y a (c). ..	128
Figura 67.	Diagrama de los espectros de EI y su circuito equivalente para un semicírculo perfecto.	130
Figura 68.	Muestra sinterizada de Na-β-alúmina, con electrodo de Pt, que se utilizó para realizar el análisis con EI.	131

- Figura 69.** Espectros de impedancia a 300°C de muestras sinterizadas a 1350°C correspondientes a diferentes composiciones: (a) Na-β-alúmina, (b) 80%Al₂O₃-20%MgO, (c) 95%Al₂O₃-5%MgO, (d) 80%Na₂O-20%SrO y (e) 50%Na₂O-50%SrO. Se indican sus circuitos equivalentes. 133
- Figura 70.** Espectros de impedancia a 400°C de muestras sinterizadas a 1350°C correspondientes a diferentes composiciones: (a) Na-β-alúmina, (b) 80%Al₂O₃-20%MgO, (c) 95%Al₂O₃-5%MgO, (d) 80%Na₂O-20%SrO y (e) 50%Na₂O-50%SrO 134
- Figura 71.** Curvas de Arrhenius correspondientes a muestras con diferente composición y que fueron sinterizadas a 1350°C por 2 horas. 136

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Principales bandas en los espectros de infrarrojo de sólidos correspondientes al sistema 0.1M de nitrato de aluminio precipitado con 2M de hidróxido de sodio, (pH=11.24), y tratados térmicamente a diferentes tratamientos térmicos.....	37
Tabla 2.	Principales bandas que aparecen en los espectros de infrarrojo de las muestras sólidas obtenidas por el método de Pechini y tratadas a diferentes temperaturas.	59
Tabla 3.	Principales bandas presentes en los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras estequiométricas obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.....	69
Tabla 4.	Peso en moles de los precursores de aluminio y magnesio y porcentajes en los cuales se emplearon para la síntesis de Na-β-alúmina dopada con Mg.	74
Tabla 5.	Principales bandas presentes en los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras con composición 95%Al ₂ O ₃ -5%MgO obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.	77
Tabla 6.	Principales bandas presentes en los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras con composición 80%Al ₂ O ₃ -20%MgO obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.	80
Tabla 7.	Principales bandas presentes en los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras con composición 50%Al ₂ O ₃ -50%MgO obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.	83
Tabla 8.	Principales fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos con composición 95%Al ₂ O ₃ -5%MgO tratados térmicamente a diferentes temperaturas.....	86
Tabla 9.	Principales fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos con composición 80%Al ₂ O ₃ -20%MgO tratados térmicamente a diferentes temperaturas.....	88
Tabla 10.	Principales fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos con composición 50%Al ₂ O ₃ -50%MgO tratados térmicamente a diferentes temperaturas.....	90
Tabla 11.	Porcentaje en moles de los precursores de sodio y estroncio y las cantidades utilizadas de los mismos durante la síntesis de la β-alúmina dopada con estroncio.	94
Tabla 12.	Principales bandas presentes en los espectros IR correspondientes a las muestras con composición 80%Na ₂ O-20%SrO obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.....	99
Tabla 13.	Principales bandas presentes en los espectros IR correspondientes a las muestras con composición 50%Na ₂ O-50%SrO obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.....	102
Tabla 14.	Principales bandas presentes en los espectros IR correspondientes a las muestras con composición 95%Na ₂ O-5%SrO obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.....	104
Tabla 15	Principales fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos con composición 50%Na ₂ O-50%SrO tratados térmicamente a diferentes temperaturas.....	106

Tabla 16	Principales fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos con composición 80%Na ₂ O-20%SrO tratados térmicamente a diferentes temperaturas.....	108
Tabla 17	Datos de densidad y Presión de la curva de Prensado.....	116
Tabla 18.	Datos de densidad y temperatura de sinterización de la curva de densificación..	120
Tabla 19.	Datos de $\Delta l/l_0$ y Temperatura de la curva de contracción.	121
Tabla 20.	Datos de densidad y tiempo para la muestra prensada de Na- β -alúmina sinterizada a 1350°C.	122
Tabla 21.	Valores de densidad obtenidos para piezas conformadas con polvos de diferente composición, sintetizados por el método Pechini, sinterizadas a 1350°C durante 2 horas.	123
Tabla 22.	Energías de Activación calculadas para las muestras sinterizadas a 1350°C, por 2 horas, y que tienen diferentes composiciones.....	136

1. RESUMEN

El creciente desarrollo científico y tecnológico en el área de los materiales ha permitido abordar temas como el de los conductores iónicos de estado sólido, que son utilizados en la conformación de fuentes alternativas de energía, dadas las propiedades que presentan. Además, los dispositivos iónicos en Estado Sólido como baterías de alto rendimiento, celdas combustibles y de electrolisis, sensores químicos, convertidores termoeléctricos y celdas solares fotogalvánicas son de gran interés práctico en vista de su producción de energía y los requerimientos de control medio ambiental. El incipiente conocimiento y experiencia que tiene Colombia en el tema de los conductores iónicos en estado sólido, impulsaron este estudio, con el fin de adquirir y generar conocimientos que favorezcan el desarrollo de este tema. El estudio se realizó utilizando los sistemas Na- β -alúmina, Na- β -alúmina dopada con magnesio y Na- β -alúmina dopada con estroncio, los dos últimos sistemas permitieron conocer el efecto de estos dos dopantes sobre las propiedades de densificación y conducción iónica en el producto obtenido.

Las actividades que se desarrollaron para cumplir el objetivo propuesto involucraron la síntesis de la materia prima, empleando para ello los métodos de precursor polimérico (Pechini) y precipitación controlada, prestando especial atención al control de los parámetros que favorecieron mejoras en las características del producto final.

La caracterización del polvo cerámico sintetizado con el método de precipitación controlado, utilizando espectroscopia IR permitió conocer que bandas correspondientes al enlace Al-O se obtuvieron en muestras sin tratamiento térmico y se intensificaron para tratamientos a temperaturas desde 1000°C hasta 1500°C, las vibraciones correspondientes al enlace O-Na-O se observaron a partir del tratamiento térmico a 1000°C. La caracterización por Difracción de Rayos X de las muestras obtenidas por Precipitación indicaron que la fase obtenida principalmente a partir del tratamiento a 800°C corresponde a un aluminato de sodio (NaAlO_2), en el tratamiento a 1500°C se presenta una combinación de fases, mayoritariamente la correspondiente a NaAlO_2 , y en menor proporción Na- β -alúmina. Las micrografías obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) permitieron observar que las partículas de los polvos tratados a 1000°C y 1500°C tienen un tamaño micrométrico y presentan forma irregular.

La caracterización por espectroscopia IR de los polvos sintetizados por el método de Pechini, indicó el espectro característico de la Na- β -alúmina en la muestra que fue tratada a 1450°C por una hora, y la caracterización por DRX corroboró los resultados obtenidos por IR, ya que en el difractograma de esta muestra se obtuvieron mayoritariamente picos asociados a la fase de interés. Para los polvos obtenidos por Pechini, Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) permitió conocer que para los diferentes tratamientos térmicos a los cuales fueron sometidas las muestras, 1000°C, 1350°C y 1450°C se observaron partículas aglomeradas del tamaño del orden de las micras.

Posteriormente, se utilizó el procesamiento cerámico para conformar piezas prensando uniaxialmente; los polvos que presentaron Na- β -alúmina como fase principal fueron prensados a 160 MPa. El estudio de sinterabilidad, de las muestras prensadas usando las curvas de densidad en función de la temperatura, contracción ($\Delta l/l_0$ vs T) y la curva de temperatura en función del tiempo, permitieron definir que la temperatura más adecuada de sinterización era de 1350°C por un tiempo de 2 horas. La caracterización microestructural de las piezas sinterizadas de Na- β -alúmina por Microscopia Electrónica de Barrido permitió observar estructura laminares no homogéneas, sin porosidad evidente y tamaño de granos de $\sim 0,3 \mu\text{m}$.

Empleando Espectroscopia de Impedancia (EI) se encontró que para todas las muestras analizadas, sin dopado (Na- β -alúmina) y las dopadas con estroncio y magnesio a diferentes porcentajes, las muestras más conductoras según los espectros de impedancia, son las muestras Na- β -alúmina, 80%Na₂O-20%SrO y 80%Al₂O₃-20%MgO, respectivamente, y las de menor conductividad 95%Al₂O₃-5%MgO y 50%Na₂O-50%SrO. Los valores de energía de activación determinados a partir de las curvas de Arrhenius, dieron valores de 0,46 eV y 0,58 eV para las muestras dopadas con magnesio, la muestra con porcentaje de dopado de estroncio de 50%Na₂O-50%SrO, 0,57 eV, mientras que para las muestras con composición Na- β -alúmina y 80%Na₂O-20%SrO se presentaron dos regiones con diferente mecanismo de conducción, con valores de energía de activación de 0,50 eV y 0,86 eV para el primer sistema mencionado, y 0,52 eV y 0,78 eV para el sistema dopado con estroncio.

2. PREFACIO

El incipiente desarrollo en Colombia en el tema de los Conductores Iónicos, con base en materiales cerámicos, pone en evidencia la necesidad de investigar en este tema para adquirir conocimiento y experiencia en él. La experiencia que se adquiriera permitiría abordar estudios más específicos pensando en fortalecer esta área de estudio con el fin de dar comienzo a la generación de dispositivos que se puedan usar como fuentes alternativas de energía. Por lo tanto, este estudio no solo es de interés científico sino también industrial, especialmente para el sector energético del país; además, la continua transformación a la que se ha visto expuesta la naturaleza, por la explotación indebida y mal uso de los recursos, ha llevado a la ciencia a identificar fuentes alternativas de energía.

La actividad investigativa actual involucra el estudio de las propiedades de los conductores iónicos considerando su uso como electrolitos sólidos para conformar pilas de combustible, dispositivos que constituyen una alternativa para generar energía. Además, los conductores iónicos se pueden utilizar en celdas electrolíticas, sensores químicos, convertidores termoeléctricos y celdas solares fotogalvánicas [1]. Las baterías son útiles porque son capaces de funcionar en un intervalo amplio de temperaturas, presentan una larga vida de almacenamiento y es posible fabricarlas de tamaño pequeño. Por otro lado, el uso de los conductores iónicos en la producción de baterías secundarias o de almacenamiento también es importante ya que éstas son reversibles. Los retos actuales están centrados en la obtención de dispositivos con más capacidad de energía y potencia, larga vida, materiales económicos, con alta sensibilidad y estabilidad [1].

El interés en la optimización de la conductividad iónica de la β -Alúmina radica en su aplicación como electrolito sólido en fuentes alternativas de energía, debido a su alta estabilidad química y física, a altas temperaturas, que la capacitan para conformar fuentes de poder. Para dar cumplimiento a este objetivo, se debe estudiar desde la síntesis de la materia prima, para tener un control sobre las características microestructurales y composicionales de la partícula, la conformación de piezas densificadas hasta su caracterización eléctrica y microestructural. En todas las etapas se debe prestar especial atención al control de los diferentes parámetros involucrados en el proceso, así como en

la determinación del efecto de los mismos sobre las propiedades del producto final. Es importante analizar: ¿Cuáles son las condiciones apropiadas de síntesis con el fin de obtener polvos cerámicos nanométricos, con composición química adecuada y homogénea?, ¿Qué condiciones se requieren para sinterizar piezas, utilizando esta materia prima, que permitan obtener la mayor densificación de las mismas?, y por último ¿Cómo se relaciona la estructura de las piezas con sus propiedades físicas y microestructurales?.

Por lo dicho anteriormente es muy conveniente, y necesario, que siendo la Universidad del Cauca una fuente de conocimiento importante, en la región sur-occidental colombiana, se involucre con el desarrollo de esta problemática. Concretamente, el desarrollo del presente trabajo de grado busca generar nuevo conocimiento y experiencia alrededor de la β -Alúmina, como conductor iónico, y vislumbrar su aplicación como electrolito sólido en fuentes alternativas de energía.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Sintetizar β -Alúmina con y sin dopantes a través de rutas químicas y sinterizar el polvo cerámico obtenido con el fin de conformar cerámicas con propiedades de conducción iónica.

3.2. Objetivos Específicos

- Emplear los métodos de precursor polimérico (Pechini) y precipitación controlada para obtener polvos cerámicos con partículas de tamaño nanométrico. Optimizar los parámetros más importantes que haya que considerar en estos procesos de síntesis.
- Caracterizar los polvos cerámicos obtenidos para determinar los grupos funcionales presentes en la muestra, las fases cristalinas existentes y la morfología y el tamaño de partícula.
- Estudiar la sinterabilidad del polvo cerámico para determinar las condiciones más adecuadas de conformación de pastillas con el fin de obtener una alta densificación de las mismas.
- Caracterizar microestructural y eléctricamente las piezas sinterizadas para determinar la relación estructura-propiedades que ellas presenten, enfatizando en su comportamiento como conductor iónico.

4. INTRODUCCION GENERAL

Los dispositivos iónicos de estado sólido tales como las baterías de alto desempeño, las celdas de combustible, los sensores químicos, los convertidores termoeléctricos, entre otros, son de gran interés actual considerando su uso en la generación de energía y las necesidades ambientales. Los desafíos relacionados con estos dispositivos se centran en la obtención de energía, considerando largos tiempos de funcionamiento con materiales de bajo costo, favoreciendo la sensibilidad y la alta estabilidad. La ingeniería de los nuevos dispositivos está basada en un mejor diseño de los materiales para las celdas, para obtener una mayor eficiencia [1].

El desarrollo de los materiales iónicos de estado sólido fue catalizado por el descubrimiento de la alta conductividad iónica en β -alúmina, reportada por Y.-F. Yap y J.T. Kummer en 1965. El estudio de la β -alúmina, así como el avance en el desarrollo tecnológico de la batería de sodio/ β -alúmina/azufre, ha sido tema de investigación para explicar el transporte iónico rápido en sólidos [3].

4.1. Características Generales de la β -alúmina

La estructura hexagonal de este compuesto presenta valores de constante de red de: $a=5.59 \text{ \AA}$ y $c=22.53 \text{ \AA}$. Los iones de sodio están situados exclusivamente en planos que contienen pobre empaquetamiento con un número igual de iones de Na y O, además, esta capa contiene solo una cuarta parte del número de oxígenos que normalmente poseen las otras capas de empaquetamiento. Estos planos están separados 11.23 \AA y son perpendiculares al eje c, Figura 1. Entre estos planos que contienen iones de sodio existen cuatro capas de empaquetamiento compacto de oxígenos, también perpendiculares al eje c, con iones aluminio en posiciones octahedrales y tetrahedrales. Los bloques de empaquetamiento compacto, que contienen cuatro capas empaquetadas de oxígeno y aluminio, corresponden a los denominados “bloques espinela”. El término “bloque espinela” deriva de la similitud de estos bloques con la estructura espinela, “ MgAl_2O_4 ”. Las capas de empaquetamiento compacto de oxígenos se encuentran encima y debajo de los planos en los que se sitúan los sodios, separadas entre sí 4.76 \AA , y

enlazadas no solo por los iones de Na sino también por enlaces Al-O-Al que se presentan para cada ion Na [2,3].

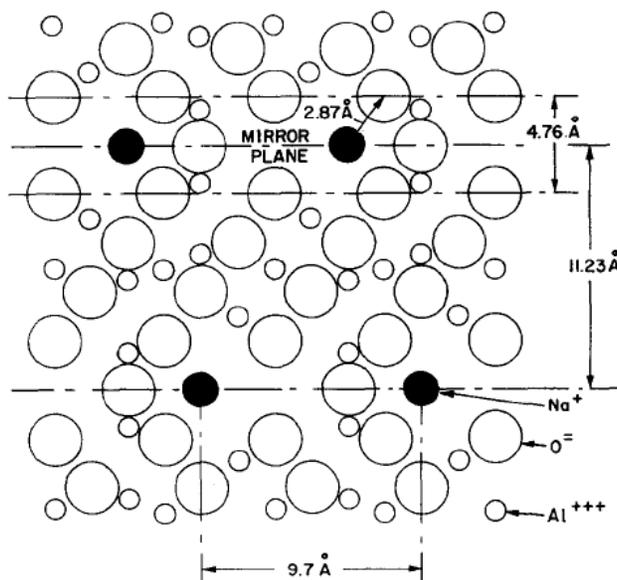


Figura 1. Arreglo de los átomos en el plano perpendicular al eje a en Na-β-alúmina [3].

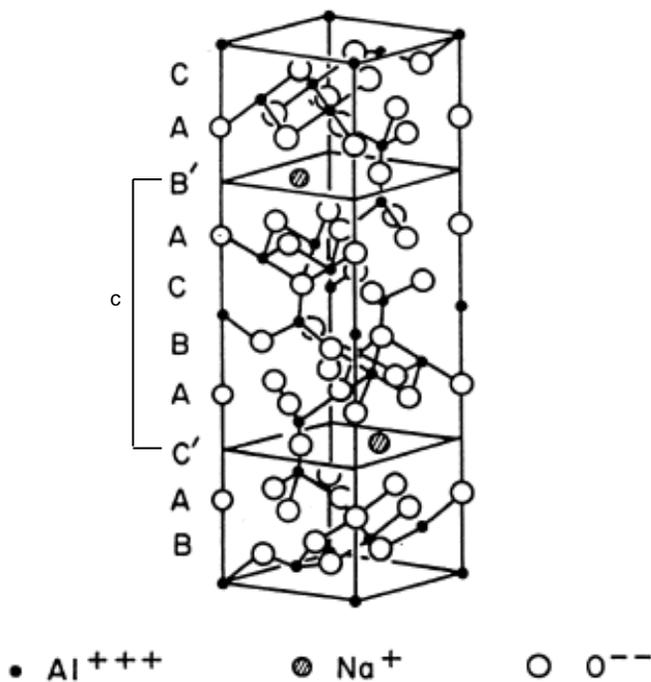


Figura 2. Estructura cristalina de Na-β-alúmina. La mitad de la celda unitaria son capas densas de empacotamiento de Al³⁺ y O²⁻ (bloques espínela) separadas por capas pobremente empaquetadas que contienen Na y O²⁻ (planos de conducción).

La estequiometría global de la estructura se muestra, capa por capa, en la Figura 2, la secuencia de las capas es C' (ABCA)B'(ACBA)C'...., donde los paréntesis agrupan las cuatro capas de empaquetamiento compacto y las capas intermedias se refieren a la quinta capa de oxígenos, donde se encuentra los iones de sodio. Los iones de Na, Figura 2, están localizados en las caras de la parte superior e inferior de la media celda. Estos iones de Na pueden moverse fácilmente por dos razones: (i) hay abundancia de vacancias de oxígeno de modo que pueden escoger entre varios sitios, y (ii) los iones Na son más pequeños que los O^{2-} . La conducción en la β -alúmina ocurre sólo dentro de los planos que contienen las posiciones vacías de oxígeno; esto porque los cationes metálicos no pueden entrar en los bloques densos espinela pero si moverse fácilmente de un sitio a otro dentro del plano. La β -alúmina nunca se encuentra en la forma estequiométrica ya que siempre tiene un exceso de Na_2O , lo que es conveniente ya que los compuestos ricos en sodio tienen una conductividad mucho mayor que la β -alúmina estequiométrica. Esta no estequiometría hace que los iones de sodio adicionales tengan que compensarse con un contradefecto para mantener la carga total del compuesto en cero, esta compensación de carga se logra por la presencia de los iones extra de oxígeno, de tal manera que la fórmula global puede escribirse como $(Na_2O)_{1+x} \cdot 11Al_2O_3$. Los iones de sodio y oxígeno adicionales ocupan la quinta capa del óxido, los iones O^{2-} se fijan en esta posición por un Al^{+3} que sale del bloque espinela y los Na se ubican en el pozo "móvil" de los iones. Los iones Na fluyen tan bien que la conductividad iónica de la β -alúmina, a $300^\circ C$, se aproxima a la de los electrolitos líquidos típicos a temperatura ambiente [2].

4.2. Usos de la β -alúmina

El principal y más conocido uso que tiene la Na- β -alúmina es como electrolito en celdas de combustible; la más conocida de estas es la de sodio/azufre donde el sodio y el azufre son los electrodos. El electrodo de azufre contiene una matriz de filtro de carbón que sirve como un inyector de electrones y en la descarga, iones de sodio viajan a través del electrolito para formar polisulfuros de sodio sobre un rango de estequiometría. Las celdas son operadas entre $322^\circ C$ y $352^\circ C$ para conservar los productos de descarga en estado líquido lo que incrementa la conductividad del electrolito de β -alúmina, condición que

define de manera muy precisa los materiales requeridos para el flujo de colector y el sellado hermético^[4] (Figura 3 (a)).

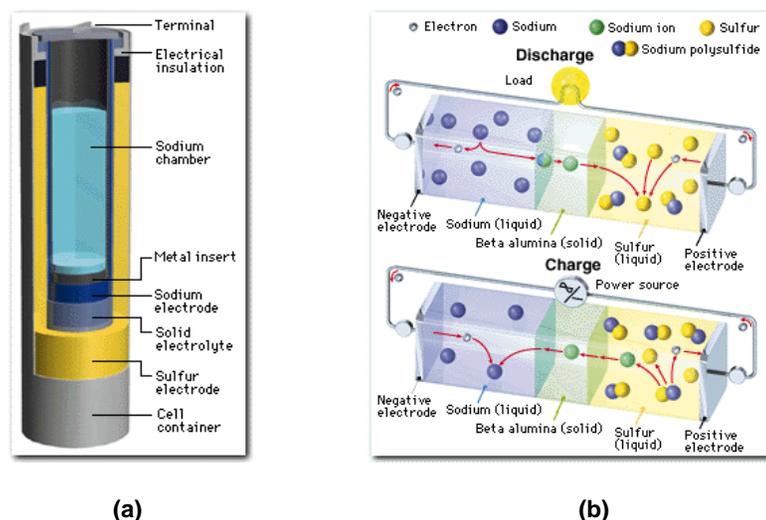


Figura 3. (a) Esquema de la celda de Na-S que utiliza como electrolito β -alúmina (NGK INSULATORS, LTD). (b) Diagrama del principio de funcionamiento de la celda ^[8].

La celda funciona de la siguiente manera (Figura 3 (b)). En la interfase sodio-electrolito, cada uno de los átomos de sodio pierde un electrón y entra a las capas de Na en el cristal de β -alúmina produciéndose electrones de acuerdo con la siguiente reacción ^[2]:



En la interfase azufre-electrolito se lleva a cabo una reacción compleja con formación de polisulfuros de sodio. En las etapas iniciales de descarga, una de las reacciones podría ser ^[2]:



de tal manera que la reacción global de la celda sería entonces:



Después se formarían polisulfuros menores y la descarga terminaría con la conformación de un compuesto con composición aproximada de Na_2S_3 . A pesar de su complejidad, el proceso del electrodo puede invertirse aplicando corriente de una fuente externa. Existe un gran interés comercial por esta celda debido a que implica una reacción altamente energética entre sustancias ligeras, por lo que puede proporcionar una densidad de energía elevada, y reversible, de tal manera que la celda se pueden recargar [2].

Por otra parte, la β -alúmina también puede ser usada como un dispositivo termoeléctrico que convierte calor directamente en energía eléctrica. El generador termoeléctrico usa sodio como un fluido que trabaja en dos regiones separadas por una membrana de β -alúmina; la membrana encuentra aplicación como membrana iónica selectiva en una variedad de procesos químicos de manufactura [4]. También se ha estudiado el uso de β -alúmina con tierras raras, Sr- β -alúmina como electrolitos para sensores de CO_2 , donde una película delgada de una fase sólida auxiliar ayudaría a controlar la reacción virtual de la celda en la que el camino de la actividad de los componentes gaseosos medidos estarían relacionados con las especies móviles en el electrolito [9,10,11].

4.3. Obtención y procesamiento cerámico de la β -alúmina

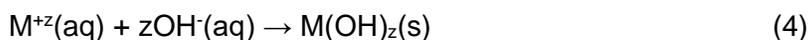
Con relación a su obtención, la síntesis convencional de Na- β -alúmina se realiza por reacción en estado sólido de α -alúmina con Na_2CO_3 y una pequeña cantidad de MgO y/o Li_2O como estabilizadores, también se puede obtener por la mezcla directa de α -alúmina con NaNO_3 , NaOH o NaAlO_2 [4]. Se han utilizado otros métodos no convencionales para obtener este compuesto tales como las rutas químicas, entre ellas [5,6,7]: hidrólisis de alcóxidos, sol-gel, co-precipitación y combustión, principalmente. Aunque el método de síntesis por combustión produce una sola fase del material a una baja temperatura, 500°C , es necesario un tratamiento a altas temperatura (1600°C) para obtener la estructura β -alúmina [7]. Las otras rutas químicas, sol-gel y co-precipitación, son utilizadas para obtener una sola fase del material pero se requiere, para ello, prolongados tratamientos térmicos, durante varias horas, a temperaturas que exceden los 1500°C . Para la mayoría de las aplicaciones, la fase pura β -alúmina compacta en la forma deseada y se sinteriza para obtener materiales con alta densidad. Es bien conocido que la β -alúmina sintetizada, por el método convencional, no sinteriza bien a temperaturas por

debajo de 1577°C. Una alta temperatura de sinterización produce una pérdida de sodio, lo que ocasionaría una variación en la composición de la muestra y una disminución de la conductividad eléctrica en el sólido sinterizado, condición que se debe tener en cuenta cuando la β -alúmina se utiliza como electrólito sólido en ciertos dispositivos [7].

5. SINTESIS DE β -ALÚMINA SIN Y CON DOPANTES

5.1. Método de Precipitación Controlada

El método de precipitación es un método de síntesis de polvos cerámicos en el cual se parte de una solución. El proceso de precipitación, a partir de los correspondientes precursores de los cationes de interés disueltos en una solución líquida, frecuentemente acuosa, se realiza adicionando un compuesto químico (agente precipitante) que reacciona con los complejos presentes en el seno de la solución o evaporando el disolvente; otra alternativa consiste en adicionar la solución precursora a una solución que contiene el agente precipitante en exceso. En ambos casos se produce una disminución de la solubilidad de los compuestos, lo que conduce a la precipitación del metal, generalmente en forma de hidróxido u óxido. Se trata, por tanto, de procesos que involucran reacciones de hidrólisis de especies mononucleares en alcoholes, soluciones acuosas que contienen sales metálicas o compuestos inorgánicos, que llevan a la obtención de nuevas especies a través de la siguiente reacción:



Las etapas del proceso se pueden definir así: (1) Nucleación: Formación de embriones y núcleos en la solución, apreciándose una ligera turbidez en el sistema. (2) Crecimiento: La turbidez del sistema es más intensa indicando que en principio el tamaño de partícula del precipitado es muy pequeño, con polvos desaglomerados conformando una suspensión estable. (3) Sedimentación y Envejecimiento: Las partículas crecen y se unen aumentando el estado de aglomeración y por lo tanto favoreciendo su sedimentación. Las principales variables a considerar durante el desarrollo del proceso, son las siguientes: (a) La concentración de los reactivos que afecta el tamaño de partícula, incrementando la concentración del precursor metálico se aumentaría el número de núcleos, alto grado de sobresaturación, que ocasionaría la reducción del tamaño de partícula. (b) el pH del sistema, que puede favorecer la formación de ciertos compuestos cuya presencia depende de los valores de este parámetro; hay que evitar precipitaciones incompletas, a un pH bajo, o por el contrario la formación de complejos solubles a valores de pH muy alto. (c) La temperatura del sistema afecta la solubilidad de las sales. (d) La presencia de

aniones y cationes en el sistema favorece la formación de complejos solubles que afectan notablemente el proceso de precipitación. (e) Prevenir la aparición de aglomerados, para lo cual se utiliza agitación vigorosa de la solución durante y después de la precipitación. Es necesario eliminar los aniones de las sales metálicas precursoras, para lo cual se lava el precipitado con disolventes orgánicos, disminuyendo la tensión superficial, y luego se seca el sólido entre 70-90°C para que en caso de formación de aglomerados, estos sean blandos y por lo tanto fácilmente eliminables.

Al igual que otros métodos de síntesis, el de precipitación también presenta una serie de desventajas, como que los materiales obtenidos utilizando precipitación pueden presentar impurezas generadas por los agentes precipitantes debido a una incompleta o no uniforme precipitación, o a una incorrecta operación de lavado que puede provocar, además, si no se realiza de forma adecuada, pérdidas del material con las consecuentes desviaciones estequiométricas [12].

La variable más importante considerada en el proceso de síntesis de Na-β-alúmina utilizando el método de precipitación controlada para este trabajo fue la concentración del precipitante (NaOH).

5.1.1. Procedimiento experimental

5.1.1.1. Esquema del proceso experimental de síntesis

El diagrama de la Figura 4 muestra el esquema del proceso experimental desarrollado para obtener los polvos cerámicos de interés por el método de Precipitación Controlada.

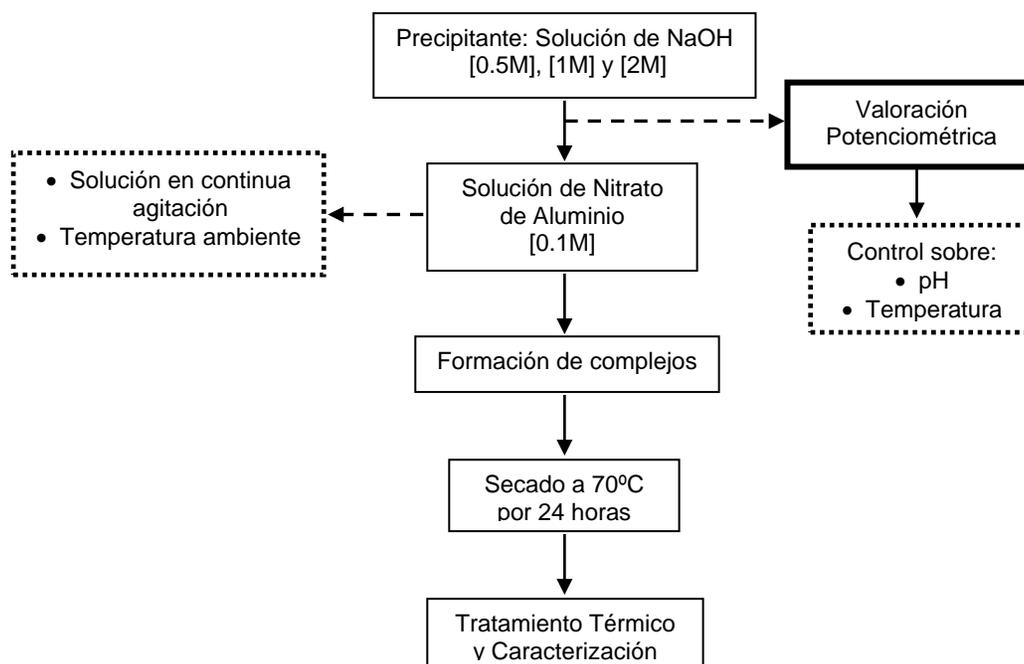


Figura 4. Diagrama del proceso experimental denominado método de Precipitación.

A una solución 0.1M de nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Marca Merck-95% de pureza), disuelta en un volumen de 50 ml de agua destilada en continua agitación, se adicionó una solución de hidróxido de sodio (NaOH-Marca Mallinckrodt-98.7% de pureza) a concentraciones de 0.5M, 1M y 2 M disuelta en un volumen de 100 ml de agua destilada.

Empleando el Dosimat Metrohm 775 se adicionó de manera controlada un volumen adecuado de precipitante y se realizaron las medidas de pH utilizando el pH-metro Metrohm 744 y, un electrodo de vidrio previamente calibrado. Las curvas de valoración potenciométrica se construyeron tomando los valores de pH como función del volumen de hidróxido de sodio adicionado a las soluciones con concentraciones de [0.5M], [1M] y [2 M]. La adición del precipitante se realizó incorporando 0.030 ml cada 17 seg, manteniendo el sistema en continua agitación, hasta alcanzar un valor de pH de aproximadamente 11.

La suspensión final se secó en una estufa a una temperatura aproximada de 70°C durante 24 horas. Después, el sólido resultante se macero, utilizando un mortero de ágata, para

eliminar los aglomerados y finalmente éste sólido resultante fue sometido a tratamientos térmicos y caracterizaciones.

5.1.1.2. Valoración Potenciométrica

La valoración potenciométrica del sistema se realizó utilizando curvas que indican como varía el potencial de Hidrógeno (pH) de la solución, en función del volumen de base adicionada. Mediante las curvas de valoración se pudieron identificar las principales etapas del proceso y mediante esta información, controlar el desarrollo de los diferentes procesos fisicoquímicos que ocurren dentro del sistema.

El proceso inicial está relacionado con las reacciones que ocurren en el interior de la solución acuosa al disolver cada una de las sales. Los agentes precipitantes que se utilizan normalmente son: hidróxido de Amonio (NH_4OH) e hidróxido de Sodio (NaOH). Si se utiliza hidróxido de sodio (NaOH), el sodio, que es un catión cuyo radio iónico es pequeño, puede entrar en la estructura del “precursor” y dependiendo del tipo de sal se pueden obtener diferentes resultados tanto estructurales como morfológicos [13,14]. A la solución, nitrato de aluminio disuelto en el solvente, se le adicionó controladamente el agente precipitante pudiéndose identificar dos etapas globales importantes durante el proceso: la nucleación de la fase sólida y el crecimiento de los núcleos. El proceso de nucleación, según la literatura [15], se puede dividir en dos subprocesos y el de crecimiento de los mismo en tres, así [15]:

- Estructura ideal de líquido. Al inicio de la precipitación, la solución es ópticamente homogénea, transparente y muy sensible a cambios de concentración y de temperatura; pequeñas adiciones de precipitante pueden originar especies mononucleares e iónicas dentro del sistema.
- Formación de complejos, oligómeros y especies polinucleares. Una vez el sistema empieza a saturarse de dichas especies se conforman embriones, agregados de especies químicas, cuya estructura interna no es estable y por tanto muy compleja.
- Consolidación de los núcleos como unidades de crecimiento. Los embriones adquieren un tamaño crítico y empezarán a crecer a medida que se adiciona más

precipitante. A partir de este punto el sistema no es reversible, aunque posee un equilibrio inestable.

- Crecimiento de los núcleos después de que son formados, crecimiento procede usualmente por difusión de especies químicas que se incorporan a la superficie de los núcleos ^[16]. Así, los núcleos poseen una capa difusa de iones que atraen a las demás especies, dando paso a la conformación de partículas primarias. Es de resaltar que estos núcleos ya poseen una estructura cristalina interna.
- Conformación de los aglomerados. La última fase de la precipitación es la conformación de partículas secundarias, partículas suficientemente grandes y estables, cuyo crecimiento puede continuar por el proceso de “Ostwald ripening” donde las partículas grandes crecen a expensas de las pequeñas ^[16]. La Figura 5 resume las diferentes etapas del proceso de precipitación ^[17].

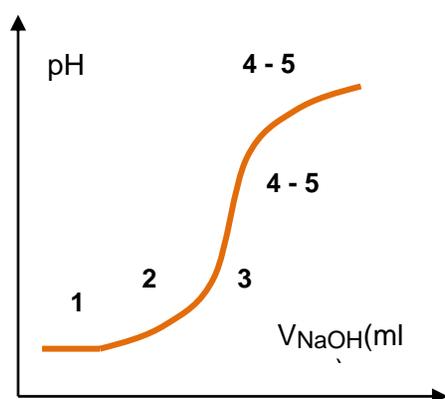


Figura N°5. Curva de valoración potenciométrica. Diferentes etapas del proceso de precipitación.

1. Especies polinucleares.
2. Formación de embriones
3. Núcleos como unidad crecimiento.
4. Crecimiento de los núcleos. Partículas primarias
5. Partículas secundarias con estructura cristalina.

5.1.1.3. Valoración potenciométrica del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$

La curva de valoración potenciométrica que se muestra en la Figura 6 obtenida en este trabajo corresponde a una solución 0.1M de nitrato de aluminio utilizando como precipitante una solución 2M de hidróxido de sodio. En la curva se pueden identificar cuatro regiones que corresponderían a las etapas del proceso de formación del precipitado. En la región “ab” ocurre una variación del pH no tan representativa como en la región “cd”, donde la pendiente de la curva indica un cambio rápido en los valores del pH. La región “bc” es una zona casi plana donde se observaron variaciones pequeñas de

los valores del pH lo que indica un alto consumo de OH^- . La región “de” corresponde a la región de saturación de la disolución.

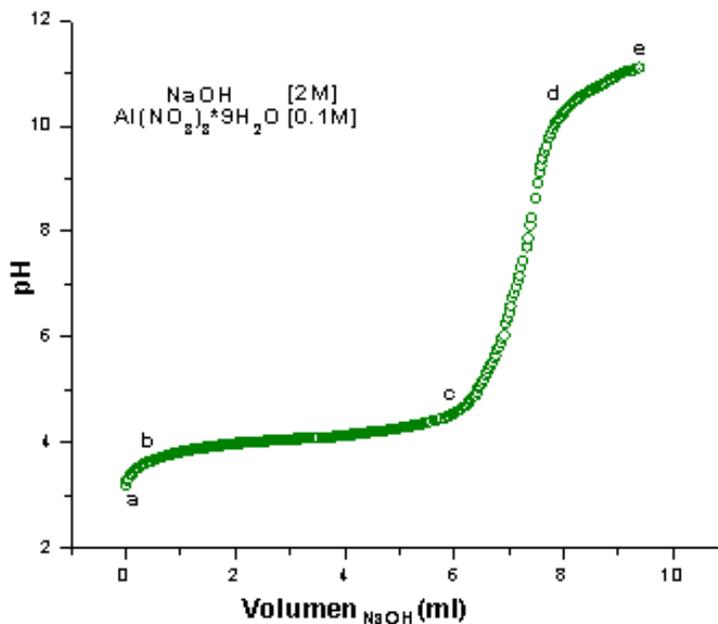


Figura 6. Curva de valoración potenciométrica correspondiente a una solución 0.1M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 0.1M utilizando para valorar una solución 2M de NaOH.

En la región “ab”, el agente precipitante interacciona con las especies químicas que existen en la solución de nitrato de aluminio, que presenta una ligera turbidez indicando la formación de agregados coloidales. El ligero incremento del valor de pH en esta región se puede deber a la neutralización de los protones H^+ generados durante la formación de especies mononucleares a través de las reacciones de hidrólisis, por los OH^- generados por la disociación del NaOH. En la región “bc” deben conformarse especies mono y polinucleares, a través de las reacciones de hidrólisis y condensación, las cuales conformarían los embriones de la fase sólida, y posteriormente los núcleos. Como en el sistema está presente el ión nitrato es posible que se forme un dímero que contenga este anión, como por ejemplo el $(\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2(\text{NO}_3)_6)^{-2}$, además de especies polinucleares del tipo $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{+4}$, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{+7}$ y el $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_9]^{+5}$, las que a su vez pueden llevar a la formación de $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_4$ en el sistema^[18,19].

En la región “cd”, donde se presenta una marcada variación del pH, se reduce la eficiencia del proceso de conformación de complejos de aluminio y la formación de

núcleos de la fase sólida debido al bajo consumo de OH^- por el sistema, acompañada por un gran aumento del pH.

En la región “de” correspondiente a la saturación del sistema, el color blanco de la suspensión se hizo muy intenso y los fenómenos que podrían predominar serían el de redisolución de la fase sólida y la formación de aglomerados de partículas coloidales [6].

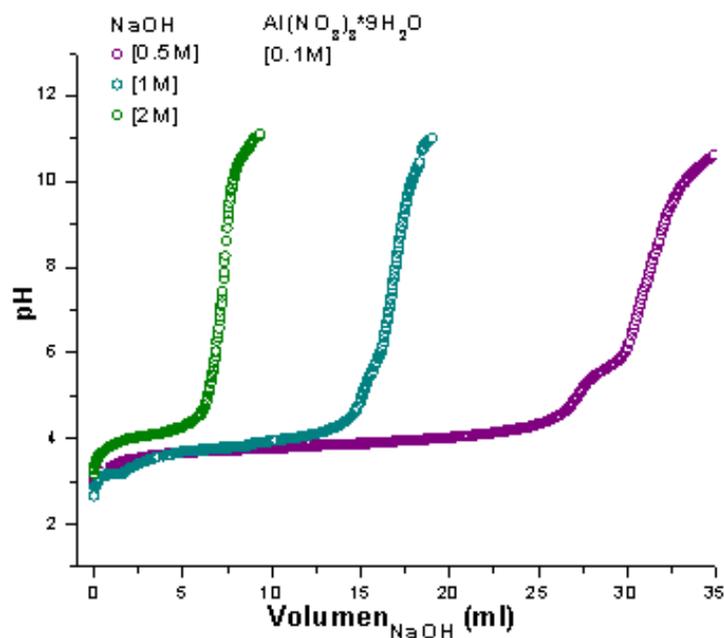


Figura 7. Valoración Potenciométrica de la solución 0.1 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ precipitado utilizando soluciones de NaOH a diferentes concentraciones (0.5 M , 1 M y 2 M).

En la Figura 7 se muestran las curvas de valoración potenciométrica obtenidas al considerar como valorador diferentes concentraciones de solución de hidróxido de sodio y manteniéndose constante la concentración de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Para las curvas de valoración obtenidas con concentración de hidróxido de sodio de 0.5 M y 1 M se observa un ligero aumento del pH en la región “bc” lo que evidencia la formación de los núcleos como unidad de crecimiento.

Se observa en la Figura 7 que para mayores concentraciones del precipitante se debe adicionar un menor volumen de éste para alcanzar un mismo valor de pH lo que ocasiona que las curvas se desplacen hacia la izquierda al aumentar la concentración. Para la concentración de 2 M de hidróxido de sodio, el volumen adicionado fue de 9.402 ml , para

la concentración de 1M fue de 19.096 ml y para la concentración de 0.5M fue de 37.476 ml.

5.1.1.4. Caracterización del polvo cerámico obtenido

- **Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)**

La región del infrarrojo puede ser dividida en tres regiones distintas; el infrarrojo lejano que se encuentra entre 10 cm^{-1} y 650 cm^{-1} , el infrarrojo cercano que comprende números de onda entre 4000 cm^{-1} y 12500 cm^{-1} , y el infrarrojo medio con números de onda entre 650 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} . El infrarrojo medio es de gran interés ya que allí ocurren las transiciones fundamentales, llamadas así porque la molécula pasa del estado fundamental, de menor energía, al estado excitado inmediatamente superior. Esta característica hace de la Espectroscopia Infrarroja una técnica excelente para caracterizar compuestos orgánicos e inorgánicos, ya que cada enlace, característico de un cierto grupo funcional, presenta una banda de vibración a una frecuencia específica.

Las oscilaciones asociadas a ciertos modos vibracionales pueden provocar que, cuando un haz de radiación infrarroja incide sobre la materia, las frecuencias entren en resonancia y se produzca un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Los tipos de enlace implicados en el enlace, el entorno químico de dicho enlace y la concentración de los enlaces presentes, tienen un comportamiento característico.

Prácticamente a todos los compuestos moleculares pueden se les puede asignar una serie de bandas de absorción. Cada banda corresponde a un modo vibracional de un enlace en concreto dentro de la molécula: el conjunto constituye la **huella dactilar** del compuesto (señales huella: señales elegidas para que informen inequívocamente sobre el compuesto objeto de análisis). La eficacia de la espectroscopia de infrarrojo se basa en que cada compuesto tiene un comportamiento único frente a un haz de radiación infrarroja. La técnica permite un análisis cualitativo para la caracterización de un compuesto nuevo, identificar la presencia o no de un determinado compuesto en una

mezcla o en una muestra pura, y además hacer el seguimiento de la evolución de las bandas [20].

La espectroscopia de infrarrojo permitió determinar los grupos funcionales presentes en las muestras sólidas sintetizadas por los métodos químicos empleados y además hacer el seguimiento de la transformación de los enlaces al tratar térmicamente los polvos. La caracterización por Infrarrojo se realizó utilizando el equipo Termo Nicolet IR200 Spectrometer entre los números de onda 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

En la Figura 8 se muestran los espectros de infrarrojo de un sólido obtenido por precipitación a un pH de 11.24 de un sistema 0.1M de nitrato de aluminio precipitado con una solución 2M de hidróxido de sodio. La Figura 8 (a) corresponde a la muestra sólida sin ningún tratamiento térmico. En este espectro se pueden identificar la banda amplia en $\sim 3460\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al modo de tensión asimétrico y simétrico del enlace O-H del agua, y la banda a $\sim 1637\text{ cm}^{-1}$ asociada al modo de flexión del enlace H-O-H. La banda aguda a $\sim 1383\text{ cm}^{-1}$ se asocia al modo de tensión asimétrico del NO_3^{-1} y las ubicada a $\sim 830\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ pueden corresponder al modo de flexión simétrico, debido a la posible formación de NaNO_3 o la presencia de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ por el precursor empleado. Las bandas pequeñas que se encuentran entre $\sim 1155\text{ cm}^{-1}$ y 968 cm^{-1} se asocian a enlaces de tipo M-OH, donde M puede ser un átomo de sodio (Na) o aluminio (Al) [21]. La banda alrededor de 525 cm^{-1} se puede asociar modos de vibración de enlaces del tipo Al-O [19].

Para la muestra con tratamiento térmico a 1000°C Figuras 8 (b), se observa una reducción significativa de las bandas asociadas a los enlaces del tipo O-H y H-OH, al igual que la intensidad de la banda asociada a ión NO_3^{-1} . En la muestra tratada a 1200°C por una hora, Figura 8 (c), las bandas asociadas a los enlaces del agua son intensas, esto posiblemente a un alto carácter higroscópico, que se observó en el sólido obtenido puesto que al exponerlo al ambiente, usualmente se acumulaba formando aglomeraciones.

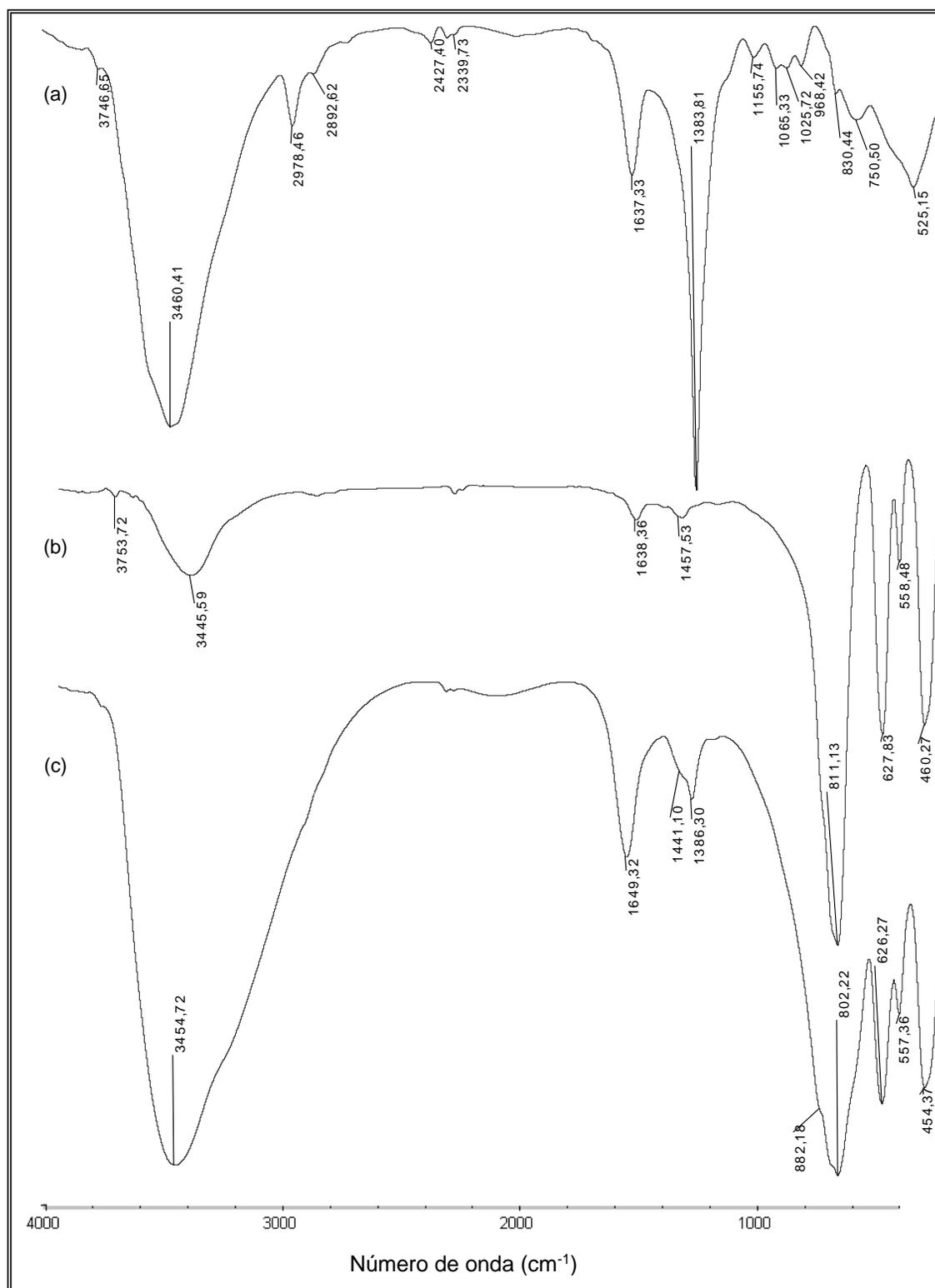


Figura 8. Espectros de infrarrojo correspondientes a muestras con concentración de hidróxido de sodio de 2M y 0.1 M de nitrato de aluminio. (a) Sin Tratamiento térmico, (b) Tratamiento térmico a 1000°C y (c) Tratamiento térmico a 1200°C.

En el espectro de la muestra tratada térmicamente a 1000°C se identifica la banda alrededor de 811 cm^{-1} que se puede asociar a enlaces de especies triangulares del tipo O-O. Además, las bandas a ~627 cm^{-1} y ~558 cm^{-1} corresponderían a modos vibracionales del enlace Al-O y la banda aguda a ~460 cm^{-1} se podría asociar a vibraciones del enlace O-Na-O [18,19]. La muestra que se trató térmicamente a 1200°C presentó, a diferencia de la tratada a 1000°C, una banda débil ubicada en ~882 cm^{-1} posiblemente asociada también a enlaces del tipo O-O.

Para conocer la evolución del sistema de interés al tratarlo térmicamente, Figura 9, se muestran los espectros correspondientes a muestras tratadas 1350°C, 1450°C y 1500°C por una hora. Se observa que a 1350°C, Figura 9 (a), las bandas que aparecieron al tratar la muestra a 1200°C permanecen y ocurren algunos desplazamientos hacia menores números de onda como es el caso de la banda que se encontraba a ~882 cm^{-1} y que con este tratamiento se desplazó a ~877 cm^{-1} , haciéndose más evidente así como la banda a ~450 cm^{-1} ; lo anterior reitera el fortalecimiento de los enlaces correspondientes a estas bandas. Las bandas de los enlaces O-H y H-O-H permanecen a pesar de las altas temperaturas de tratamiento.

Para el espectro de la muestra tratada a 1450°C, Figura 9 (b), se hace evidente la aparición de un doblete alrededor de ~425 cm^{-1} , posiblemente asociado a enlaces del tipo O-Na-O, y la banda muy débil a ~1035 cm^{-1} se hace evidente, banda que puede corresponder a enlaces de tipo Al-O. El espectro de la muestra tratada a 1500°C se ilustra en la Figura 9 (c), siendo muy similar al espectro de la muestra tratada a 1450°C siendo más evidente la banda ubicada a ~1029 cm^{-1} .

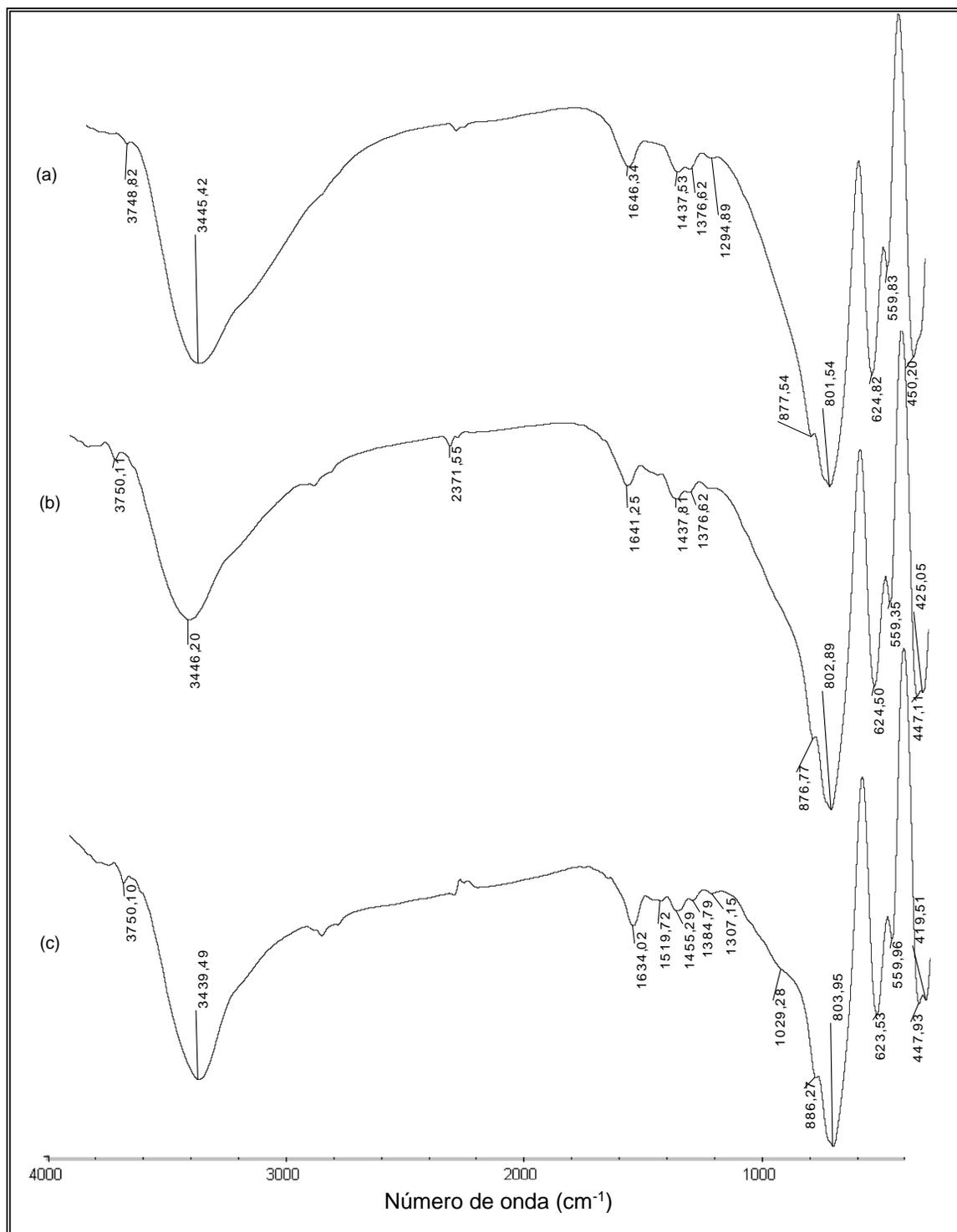


Figura 9. Espectros de infrarrojo correspondientes a muestras obtenidas de una solución 0.1M de nitrato de aluminio precipitada con una solución 2M de NaOH y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 1350°C, (b) 1450°C y (c) 1500°C.

En la Tabla 1, se resumen las bandas más representativas presentes en los espectros de los polvos sintetizados por el método de precipitación controlada, con y sin tratamiento térmico, para el sistema 0.1M de nitrato de aluminio precipitado con una solución 2M de hidróxido de sodio.

Tabla 1. Principales bandas en los espectros de infrarrojo de sólidos correspondientes al sistema 0.1M de nitrato de aluminio precipitado con 2M de hidróxido de sodio, (pH=11.24), y tratados térmicamente a diferentes tratamientos térmicos.

Tipo de vibración	Sin Tratamiento térmico λ (cm^{-1})		TT 1000°C λ (cm^{-1})	TT 1200°C λ (cm^{-1})	TT 1500°C λ (cm^{-1})
O-H (ν_1, ν_3)	3460		3445	3454	3439
H-O-H Modo de flexión	1637		1638	1649	1634
(NO ₃) ⁻¹	1383 (ν_3)	830-750 (ν_2)	1457 (ν_3)	1441-1386 (ν_3)	1455-1384
M-OH (M=Al ó Na)	1155-968 Modo de flexión		---	---	---
O-O	---		811	822-802	886-803
Al-O	525		627-558	626-557	623-559 1029
O-Na-O	---		460	454	447-419

- **Efecto de la concentración del precipitante**

Para conocer el efecto de la concentración del precipitante (solución de hidróxido de sodio), sobre los grupos funcionales presentes en las muestras, se analizaron muestras sólidas obtenidas precipitando con soluciones cuyas concentraciones fueron de 0.5M y 1M de hidróxido de sodio (NaOH), tomando soluciones con la misma concentración de nitrato de aluminio. La Figura 10 muestra los espectros IR correspondientes a sólidos sometidos a tratamientos térmicos a 1000°C y 1200°C, por una hora, a pH de 11.21 para el sistema 0.1M de nitrato de aluminio y precipitado con una solución 0.5M de hidróxido de sodio.

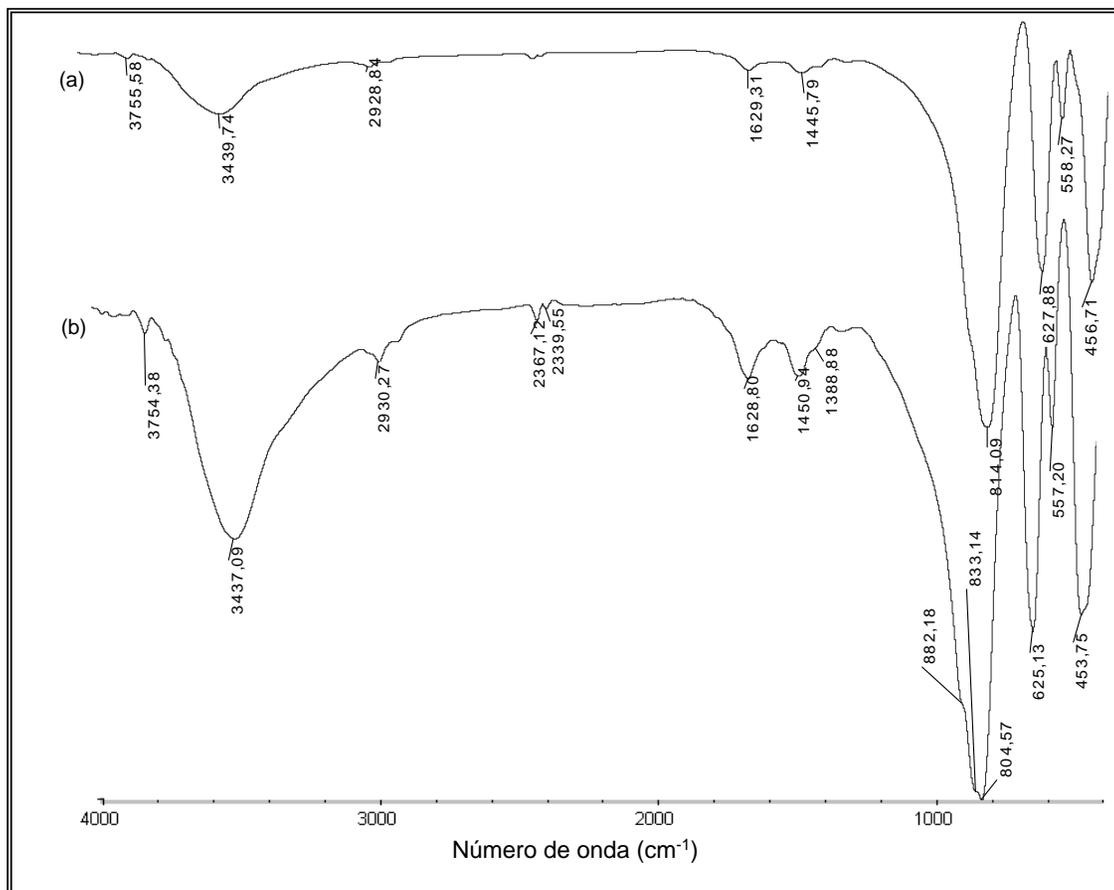


Figura 10. Espectros de infrarrojo correspondientes a muestras obtenidas del sistema 0.1M de nitrato de aluminio precipitado con una solución 0.5 M de hidróxido de sodio tratadas térmicamente a: (a) 1000°C y (b) 1200°C.

Se observa en los espectros que las bandas características del sólido del sistema 2M de hidróxido de sodio-0.1M de nitrato de aluminio permanecen, aunque existen ligeros desplazamientos, (Figuras 8 y 9). De igual manera, los espectros de las muestras tratadas térmicamente, Figura 11 (1M-0.1M), correspondientes al sistema a 0.1M de nitrato de aluminio precipitado con una solución de 1M de hidróxido de sodio, a pH de 11.01, también presentan las bandas representativas antes mencionadas.

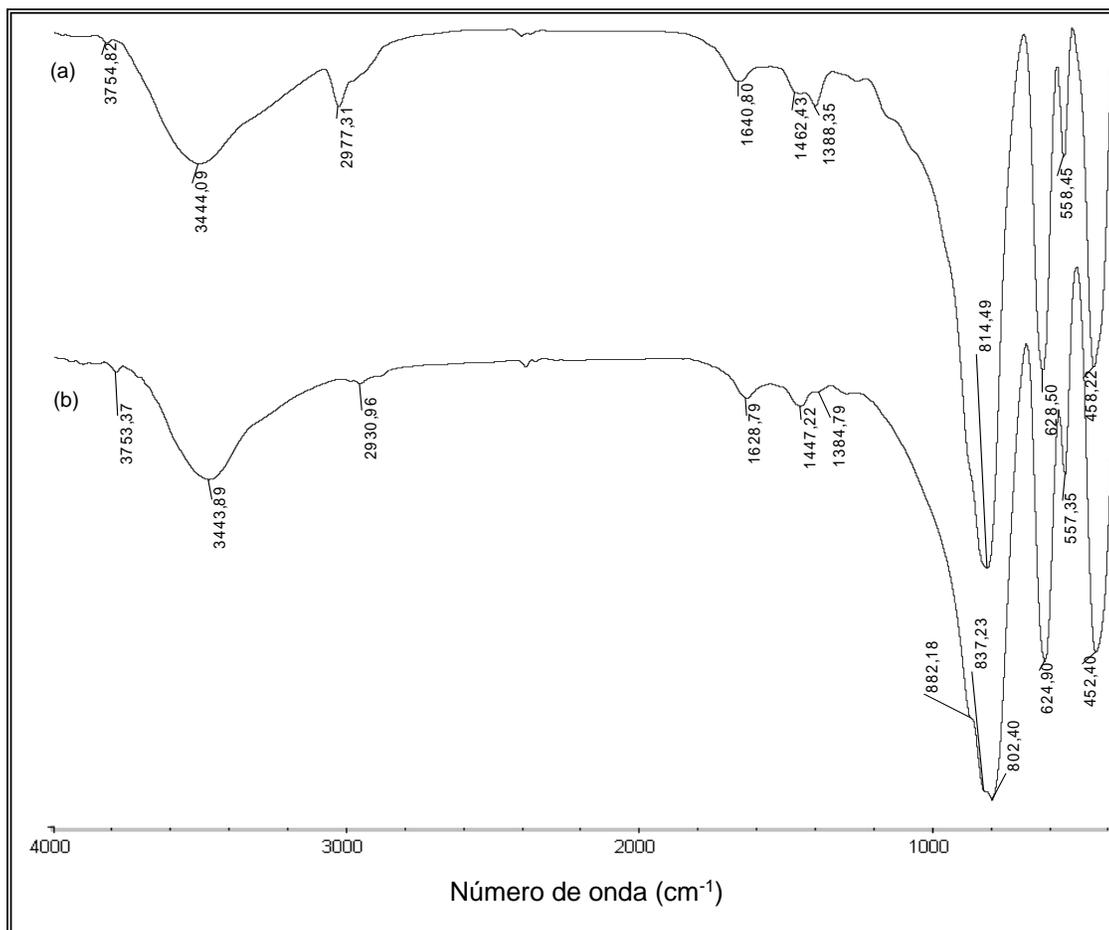


Figura 11. Espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras sólidas del sistema 0.1M de nitrato de aluminio precipitado con una solución de 1M de hidróxido de sodio tratadas térmicamente a: (a) 1000°C y (b) 1200°C.

Considerando que para las diferentes concentraciones de precipitante utilizadas (0.5M, 1M y 2M) las bandas de infrarrojo presentes en los espectros de los sólidos son similares, se eligieron los polvos obtenidos correspondientes a 0.1M de nitrato de aluminio precipitado con una solución de 2M de hidróxido de sodio para realizar la caracterización por DRX y MEB, debido a que el tiempo de obtención de la muestra era menor que para las otras dos concentraciones.

- **Difracción de Rayos X (DRX)**

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética, con una longitud de onda del orden de 10^{-10} metros, que equivale a un Ángstrom (1 \AA). Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos por lo que se pueden utilizar para realizar ensayos de difracción y utilizarlos como método para explorar la naturaleza de la estructura atómica. Tanto las propiedades físicas como químicas de una sustancia dependen de cómo se encuentran organizadas las unidades de menor tamaño, átomos y moléculas, que la constituyen. El conocimiento preciso de la posición relativa de los átomos y de la fortaleza de las interacciones, o enlaces, entre ellos permite entender las propiedades físicas, color, conductividad eléctrica, propiedades magnéticas, y químicas de las sustancias [22].

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al interactuar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X considera la dispersión coherente de un haz de rayos X por parte de la materia (manteniéndose constante la longitud de onda de la radiación incidente) y la interferencia constructiva o no de las ondas que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la difracción de rayos X puede describirse a través de la Ley de Bragg que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

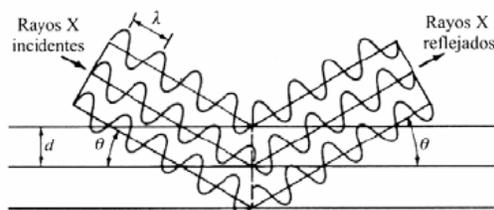


Figura 12. Esquema de la Ley de Bragg [23]

La difracción de rayos, en muestras policristalinas, permite abordar la identificación de fases cristalinas, puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, tanto a nivel cualitativo como cuantitativo; los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente utilizando difracción de rayos X [24].

La determinación de las principales fases cristalinas presentes en las muestras sólidas obtenidas por las rutas químicas empleadas, se realizó utilizando Difracción de Rayos X y empleando para ello el equipo Siemens D5000, radiación $CuK\alpha(1.54056 \text{ \AA})$, en el rango de 10° a 70° . Para las muestras sintetizadas utilizando el método de precipitación correspondientes a 0.1M de nitrato de aluminio y una solución 2M de hidróxido de sodio ($pH=11.24$) y que fueron tratadas térmicamente a 800° , $1000^\circ C$, $1200^\circ C$ y $1500^\circ C$ por una hora, se obtuvieron difractogramas que se indican en la Figura 13.

El difractograma correspondiente a la muestra tratada a $800^\circ C$, por una hora, se indica en la Figura 13 (a), en él se puede identificar como principal fase cristalina un aluminato de sodio ($NaAlO_2$) (PDF33-1200). Cuando la muestra es tratada $1000^\circ C/1h$, Figura 13 (b), permanece la fase cristalina correspondiente al aluminato de sodio ($NaAlO_2$), con unos picos más definidos, indicando que la muestra a esta temperatura se encuentra más cristalizada. La fase de aluminato de sodio sigue siendo la principal fase cristalina en la muestra tratada a $1200^\circ C$ por el mismo tiempo de calentamiento, Figura 13 (c).

El difractograma de la muestra tratada térmicamente a $1500^\circ C$, por una hora Figura 13 (d), indica la presencia de una fase mayoritaria, con picos más intensos correspondiente a un aluminato de sodio ($NaAlO_2$) (PDF33-1200) y con una fase minoritaria de Na- β -alúmina ($Na_2O(Al_2O_3)_{11}$) (PDF77-2312).

Considerando los resultados indicados anteriormente y los obtenidos con Espectroscopia de infrarrojo, posiblemente las bandas ubicadas a $\sim 1035 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 447 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$, para la muestra tratada a $1450^\circ C$ y las bandas a ~ 1029 , $\sim 447 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 419 \text{ cm}^{-1}$, para la muestra a $1500^\circ C$, se podrían asociar a modos de vibración de los enlaces presentes en la estructura Na- β -alúmina; en otras palabras, la presencia de estas bandas en los espectros de infrarrojo permitirían predecir la mezcla de fases, Na- β -alúmina y aluminato de Sodio ($NaAlO_2$) en las muestras.

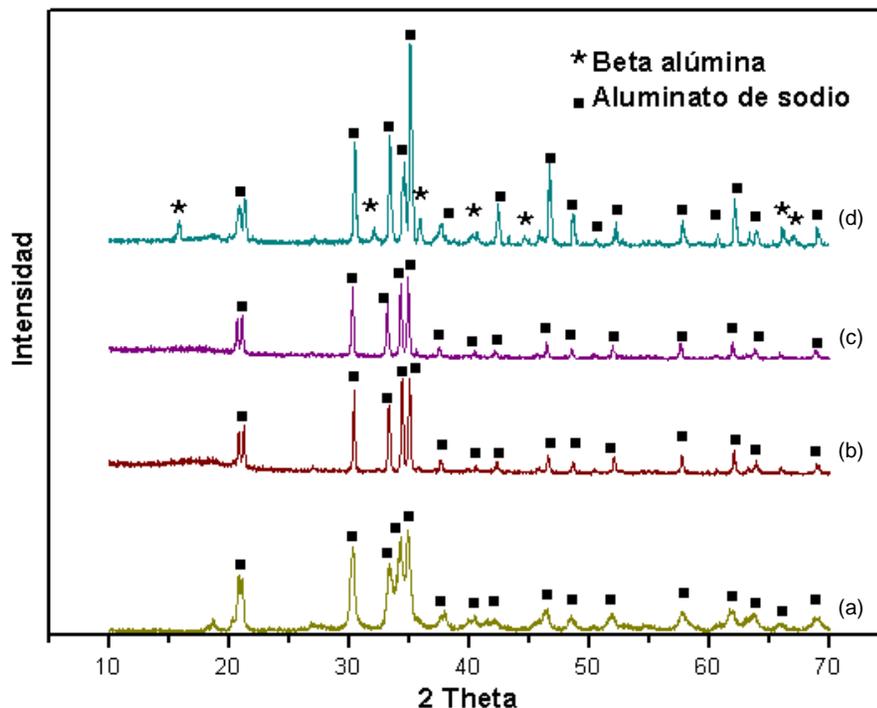


Figura 13. Difractogramas de Rayos X de los sólidos obtenidos del sistema 0.1M de nitrato de aluminio usando como precipitante una solución 2M de hidróxido de sodio (pH=11.24) tratada térmicamente a: (a) 800°C, (b) 1000°C, (c) 1200°C y (d) 1500°C por una hora.

- **Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD/TG)**

La caracterización por análisis térmico permite identificar los diversos fenómenos que experimenta un material al someterlo a calentamiento. La técnica de análisis térmico diferencial, ATD, permite medir la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra en estudio y una muestra de referencia inerte a medida que se incrementa la temperatura del sistema: la temperatura de la muestra es comparada con la del material de referencia durante el desarrollo de un programa de calentamiento. Se espera que tanto la temperatura de la muestra como la de la referencia permanezcan iguales durante el incremento de la temperatura hasta que ocurran reacciones o transformaciones que ocasionen que la temperatura de la muestra disminuya (si ocurre una reacción endotérmica) o aumente (si la reacción es exotérmica). La temperatura de la muestra en estudio puede cambiar si ocurren en ella procesos tales como: descomposición de

compuestos, cambio en la estructura cristalina, fundición, desprendimiento de agua, etc [19].

Otra técnica utilizada para analizar el comportamiento de un sólido frente a tratamientos térmicos es el Análisis Termogravimétrico (TG). Esta técnica de caracterización permite determinar la pérdida de peso que experimenta una muestra cuando se somete a tratamiento térmico. Esta pérdida de peso se asocia a la liberación de un compuesto volátil, producto de la reacción que experimenta el sólido durante su calentamiento, proceso de óxido-reducción entre otros [19].

Para determinar el efecto de los tratamientos térmicos sobre las muestras sólidas obtenidas por el método de precipitación controlada, tanto para identificar las temperaturas de descomposición y eliminación de la fase orgánica, así como los procesos de cristalización, se utilizó Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Termogravimétrico (TG). Para ello se utilizó el equipo DTA-50 Shimadzu, en una atmósfera de aire seco, con flujo de 7 l/min y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. En la Figura 14 se muestran las curvas de ATD/TG correspondientes al sistema 2M de hidróxido de sodio y 0.1M de nitrato de aluminio.

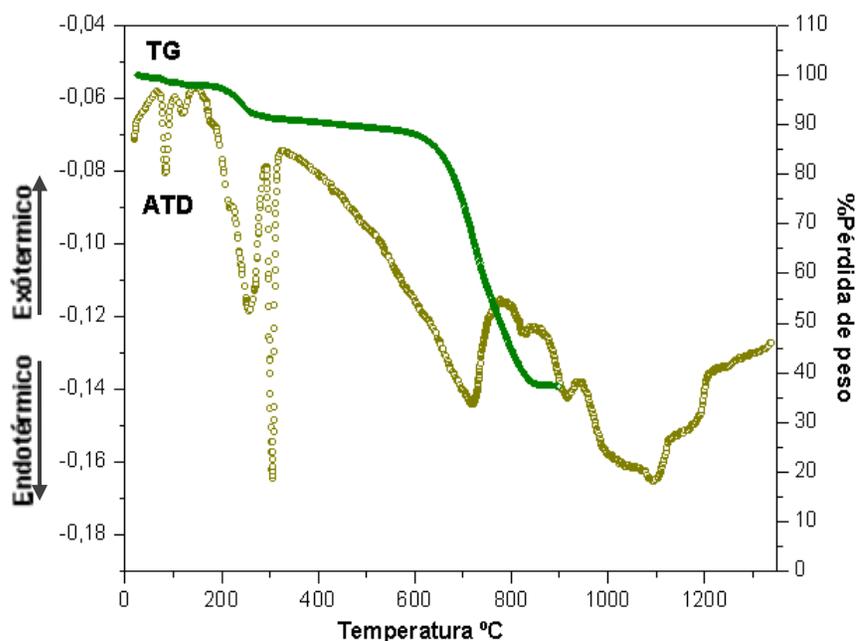


Figura 14. Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra sólida del sistema 2M de hidróxido de sodio y 0.1M de nitrato de aluminio (pH=11.24).

En la curva de TG se observan dos regiones en donde se presenta pérdida de peso. La primera no tan pronunciada, entre $\sim 216^{\circ}\text{C}$ y $\sim 281^{\circ}\text{C}$ que corresponde a una pérdida del 4.59% del peso total. La segunda entre $\sim 632^{\circ}\text{C}$ y $\sim 844^{\circ}\text{C}$, con una pérdida del 48.45%. La muestra sufrió una pérdida total de peso, con respecto al peso inicial de la muestra, del 53.04%.

La curva de ATD presenta dos picos endotérmicos alrededor de los 86°C y 112°C debido a la salida del agua fisisorbida así como de la de cristalización, respectivamente. Alrededor de los 258°C se presenta un pico endotérmico, relacionado con una leve pérdida de peso en la curva TG que se puede asociar a la eliminación de residuos de agua de cristalización todavía existente en la muestra y a la deshidroxilación del NaOH [5].

Los espectros de IR que se indican en la Figura 15 corresponden a muestras tratadas térmicamente a temperaturas de 500°C y 800°C . La muestra tratada a 500°C , Figura 15 (a), presenta en sus espectros las bandas correspondientes al agua, $\sim 3468\text{ cm}^{-1}$ (H-O-H) y a $\sim 1629\text{ cm}^{-1}$ asociada al enlace O-H, de poca intensidad si se compara con la muestra sin tratamiento térmico, Figura 8 (a), lo que puede ratificar la deshidroxilación del NaOH y la eliminación del agua de cristalización. La presencia de las bandas asociadas al agua ratifica el comportamiento higroscópico que presentan las muestras, aún después de tratarlas térmicamente.

El pico endotérmico intenso presente a $\sim 306^{\circ}\text{C}$, puede corresponder a la deshidroxilación de especies del tipo Al-OH, presentes en la muestra, que posiblemente darían lugar a la formación de enlaces Al-O ya que en el espectro de la muestra tratada a 500°C también están presentes las bandas a $\sim 764\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 571\text{ cm}^{-1}$ relacionadas con este enlace. Además, teniendo en cuenta que la pérdida de masa entre las temperaturas $\sim 281^{\circ}\text{C}$ y $\sim 632^{\circ}\text{C}$ es lenta, Figura 14, se puede suponer que el sistema tiende a estabilizar la formación de los enlaces Al-O. Por otro lado, es posible que se produzca una eliminación progresiva del ión nitrato hasta que a partir de $\sim 632^{\circ}\text{C}$ se presenta una pérdida de peso muy rápida, asociada a un pico endotérmico en la curva de ATD, que puede deberse a la eliminación total del NO_3^- .

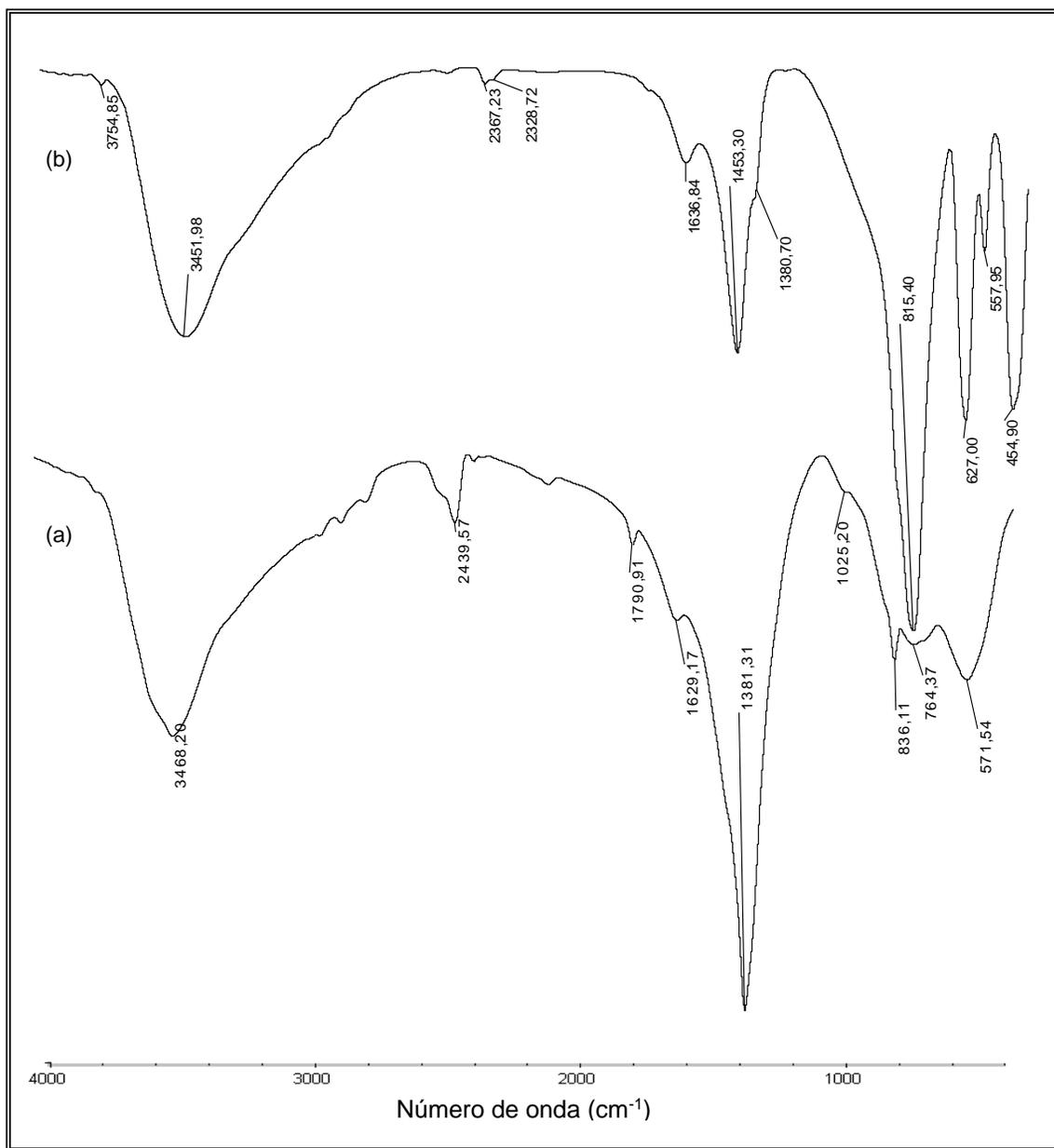


Figura 15. Espectros de infrarrojo para la muestra a 2M de concentración de Hidróxido de sodio y 0.1M de nitrato de aluminio a pH=11.24 tratada térmicamente. a) 500°C y b) 800°C.

En el espectro de IR de la muestra tratada a 800°C, Figura 15 (b), se observa que las bandas a 1453 cm⁻¹ – 1380 cm⁻¹ tienen una intensidad relativa menor que para lo el espectro de la muestra tratada a 500°C, lo que justificaría lo mencionado anteriormente.

Además, la banda a $\sim 836\text{ cm}^{-1}$ no aparece y en su defecto está la ubicada a 815 cm^{-1} ; por otro lado se identifican más fácilmente las bandas correspondientes a los enlaces Al-O, O-O de tipo triangular y O-Na-O.

Observando la curva TG, Figura 14, a $\sim 838^\circ\text{C}$ la muestra adquiere un peso constante y los picos endotérmicos que se presentan a $\sim 917^\circ\text{C}$ y $\sim 1100^\circ\text{C}$ se podrían asociar a la formación y cristalización del aluminato de sodio que según los resultados de Difracción de Rayos X es la fase cristalina mayoritaria desde 1000°C hasta 1200°C .

- **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido tienen lugar varios fenómenos: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc). Las principales ventajas del MEB son la alta resolución ($\sim 100\text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras ^[25].

La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcional a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla. Las imágenes que se obtienen con el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV ^[26].

Cuando se desea visualizar una muestra con un microscopio electrónico de barrido, ésta debe ser conductora ya que, de no ser así, se cargaría durante la irradiación por acumulación de carga lo que ocasionaría desviación del haz electrónico y, por lo tanto la aparición de distorsiones en la imagen. Una solución a este problema es recubrir la muestra con una película conductora de espesor comprendido entre 10 y 25 nm. La

elección del material con el que se debe recubrir la muestra depende fundamentalmente del estudio que se va a realizar. Así, para la observación de imágenes de electrones secundarios el oro y el oro-paladio son los materiales que conducen a mejores resultados; como ellos son elementos pesados producen mayor emisión. Cuando lo que se pretende es realizar un estudio microanalítico es recomendable emplear carbono. El bajo número atómico de este elemento lo hace prácticamente transparente a los rayos X emitidos por la muestra. También se emplean, a veces, aluminio, cromo, etc [26].

Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas tanto en la Ciencia de Materiales como en Ciencia Biomédica. Dentro de la Ciencia de Materiales se destacan las aplicaciones en metalurgia, petrología y mineralogía, materiales para la construcción, materiales cerámicos tradicionales y avanzados, electrónica, fractografía y estudio de superficies y composición elemental de sólidos, en general. La microscopía electrónica de barrido también se utiliza en botánica, para el estudio de cultivos celulares, además en dermatología, odontología y biomateriales, en hematología, inmunología, y en el estudio de la morfología de preparaciones biomédicas en general [26].

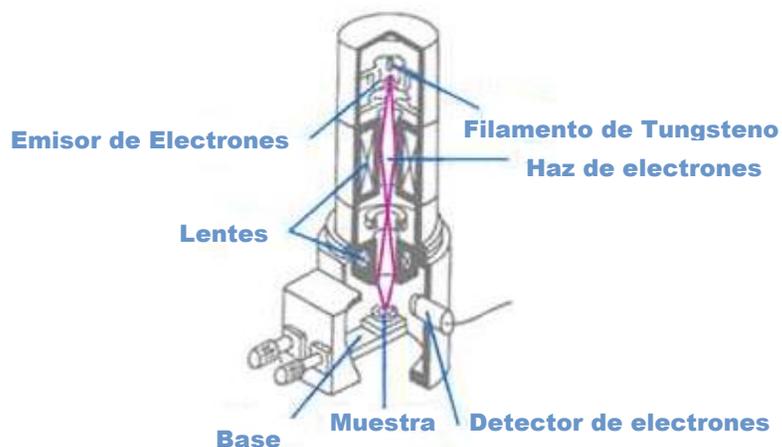


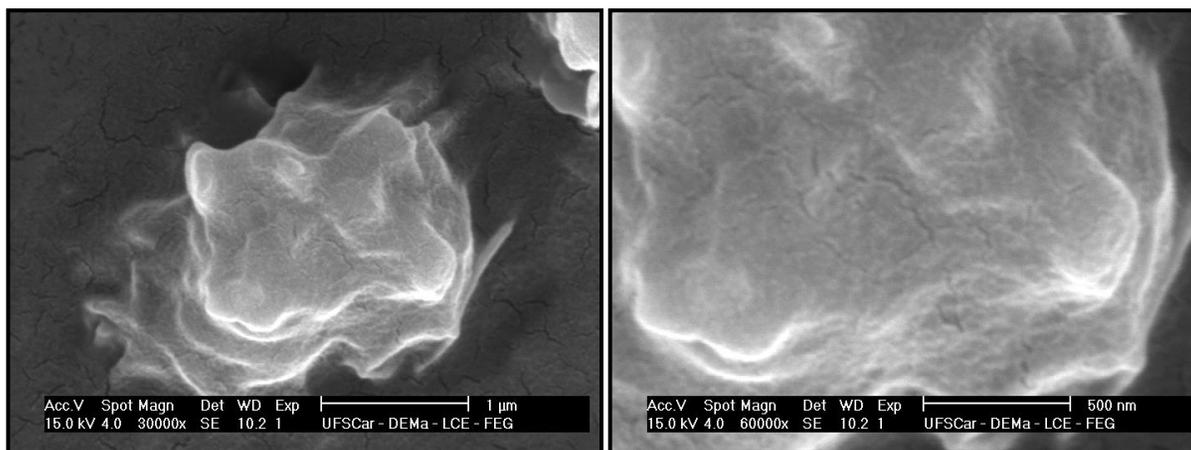
Figura 16. Esquema del Microscopía Electrónico de Barrido [26].

Los polvos a los cuales se les realizó análisis por MEB fueron dispersados en acetona, usando un baño de ultrasonido durante 30 minutos, y depositados en portamuestras muy bien pulidos. Estas muestras fueron posteriormente recubiertas con oro para evitar acumulación de carga superficial. La Figura 17 muestra las Microfotografías obtenidas con MEB de los polvos sintetizados por el método de precipitación controlada del sistema

2M de hidróxido de sodio de y 0.1M de nitrato de aluminio (pH de 11.24), tratadas a 1000°C y 1500°C por una hora, Figuras 17 (a) y (b) respectivamente. El equipo utilizado para la caracterización fue un Microscopio marca Philips XL30 FEG.

La microfotografía de los polvos tratados a 1000°C, Figura 17 (a), muestran partículas de tamaño micrométrico, de forma irregular, que deben corresponder realmente a aglomerados, partículas secundarias, y no a partículas primarias; posiblemente, las partículas primarias sintetizadas por precipitación se sinterizan a esta temperatura tan alta ocasionando la formación de agregados.

Para los polvos tratados a 1500°C, Figura 17 (b), se observan igualmente partículas de tamaño micrométrico, de forma irregular, un poco más definidas y compactas que las que se observaron a 1000°C; el tratamiento térmico a tan alta temperatura da lugar a que se favorezcan los procesos de sinterización y que por tanto las partículas observadas correspondan realmente a agregados.



(a)

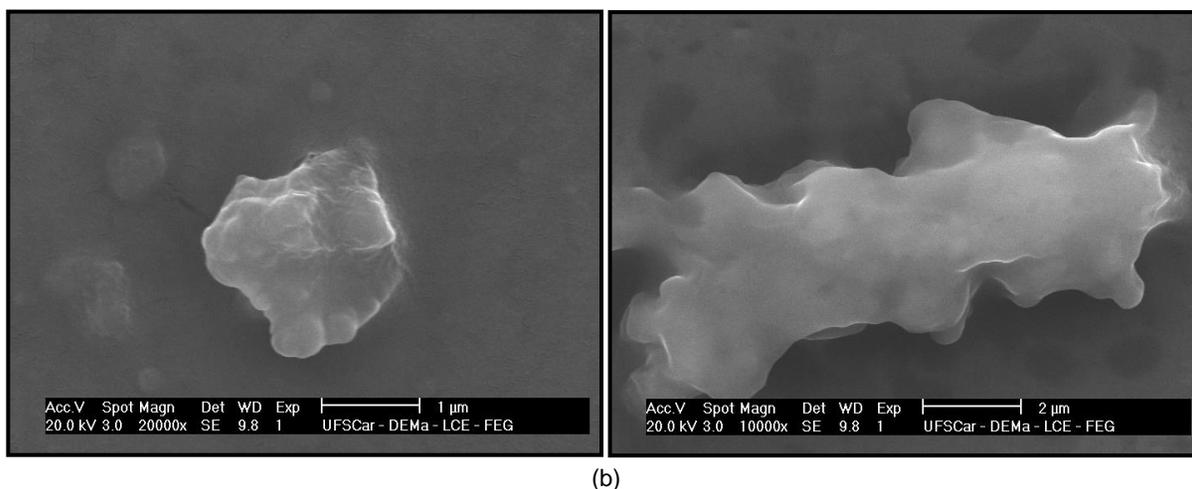


Figura 17. Microfotografías de Microscopia Electrónica de Barrido correspondientes a muestras sintetizadas por el método de Precipitación controlada y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 1000°C y (b) 1500°C.

Con base en los resultados obtenidos hasta el momento, de las diferentes técnicas de caracterización, el polvo sintetizado por el método de precipitación controlada, y tratado térmicamente a 1500°C por una hora, presenta como fase mayoritaria aluminato de sodio NaAlO_2 ; posiblemente se dificultó la obtención de una fase pura o mayoritaria de $\text{Na-}\beta$ -alúmina por ésta ruta química, por las limitaciones del método de síntesis (Aparte 5.1.1.1). El método de precipitación rara vez permite la obtención de una muestra con homogeneidad macroscópica adecuada ya que la composición del precipitado depende de la solubilidad de los componentes y de la química que ocurra durante el proceso de precipitación; bajo las condiciones de una velocidad de precipitación lenta, o una mezcla pobre dentro del medio de reacción, el proceso de precipitación se vuelve selectivo dando como resultado de esto un precipitado de composición heterogénea [27]. En otras palabras, cuando se adiciona la solución de hidróxido de sodio a la de nitrato de aluminio es posible que no se logre una mezcla homogénea de los componentes y la distribución del hidróxido no sea la misma en toda la suspensión lo que ocasionaría que el producto final de la reacción sea heterogéneo.

Por otra parte, las propiedades químicas y físicas de los precipitados mantenidos en contacto con su líquido madre pueden cambiar, a menudo, sustancialmente, debido a

procesos secundarios que toman lugar en la suspensión. Uno de ellos es el proceso de Ostwald ripening, el cual ocasiona un incremento en el tamaño de partícula del precipitado; debido a que la solubilidad se incrementa con la disminución del tamaño de partícula, las partículas pequeñas comienzan a disolverse y las grandes continúan creciendo. Otros procesos que ocurren durante el envejecimiento del precipitado es la aglomeración de las partículas coloidales como el resultado de movimiento Browniano o fuerzas mecánicas [27].

El polvo cerámico resultante del proceso de precipitación, sin tratamiento térmico, es generalmente amorfo, por lo que se hace necesario someter las muestras a la acción de la temperatura. Posiblemente, debido a la heterogeneidad del precipitado, la acción de la temperatura favoreció la formación de la fase cristalina de aluminato de sodio, NaAlO_2 , y no la de la $\text{Na-}\beta$ -alúmina. Por otra parte, la influencia que tiene el proceso de mezcla y la velocidad de adición del precipitante (solución de NaOH), a la solución de nitrato de aluminio, sobre las reacciones químicas que ocurren en el seno de la solución influyen de manera importante sobre los procesos de nucleación y crecimiento, fenómenos que son determinantes sobre el tamaño y morfología de las partículas que se obtienen por precipitación [28].

El tratamiento térmico al que son sometidos los polvos sintetizados por esta ruta química conduce normalmente a su aglomeración, y a muy altas temperaturas a la agregación, y por lo tanto las nanopartículas que se puedan obtener no estarán bien dispersas [28].

La posibilidad de obtener polvos de $\text{Na-}\beta$ -alúmina por ésta ruta química se podría favorecer si los polvos obtenidos de la precipitación fueran tratados térmicamente a temperaturas mayores de 1500°C , o a 1500°C por mayor tiempo [28]. Aunque, si se obtuvieran polvos cerámicos con la fase de interés a tan altas temperaturas los aglomerados tendrían un área superficial reducida y baja reactividad.

El material obtenido por el método de precipitación fue el aluminato de sodio (NaAlO_2), el cual es usado principalmente para el tratamiento de agua, como un aditivo en la manufactura del papel y, a un pH ajustado químicamente, tiene aplicaciones como químico inorgánico industrial, además de ser una fuente de aluminio para aplicaciones

sintéticas, como la preparación de zeolitas y otros materiales catalíticos [30,31]. El NaAlO_2 se utiliza para acelerar la hidratación del cemento Portland blanco (wPc) ya que el NaAlO_2 previene la formación de una capa de hidratación, que envuelve los granos de cemento [32]. Por otra lado, investigaciones relacionadas con esta temática, han permitido encontrar que la alúmina tipo mullita resulta directamente de la reacción en estado sólido entre NaAlO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y por debajo de 1100°C se transformaría a β -alúmina [32]. En otras palabras, este aluminato de sodio, sintetizado por el método de precipitación, se podría utilizar como material de partida para la síntesis de la fase Na- β -alúmina en estudios posteriores.

5.2. Método de Precursor Polimérico (Pechini)

En 1967 Pechini desarrolló un proceso “sol-gel modificado” para metales cuyos precursores experimentaban las reacciones de tipo sol-gel tradicionales debido a que presentaban un equilibrio de hidrólisis desfavorable. Aunque el método original de Pechini [28] fue desarrollado expresamente para la preparación de películas delgadas, fue adaptado más tarde a la síntesis de productos en polvo.

El método Pechini involucra la formación de complejos de metales alcalinos, tierras raras, metales de transición o hasta metaloides con agentes orgánicos de quelación bi y tridentados tal como el ácido cítrico [28]. Un polialcohol, como el etilenglicol, es adicionado para establecer encadenamientos entre los quelatos generados por la reacción de poliesterificación ocasionando la gelación de la mezcla de reacción. Las etapas más importantes de este proceso se indican esquemáticamente en la Figura 18. Después de secar el sistema, el gel se calienta para iniciar la pirolisis de las especies orgánicas, lo que da como resultado un polvo cerámico con partículas aglomeradas de óxidos submicrométricos [28].

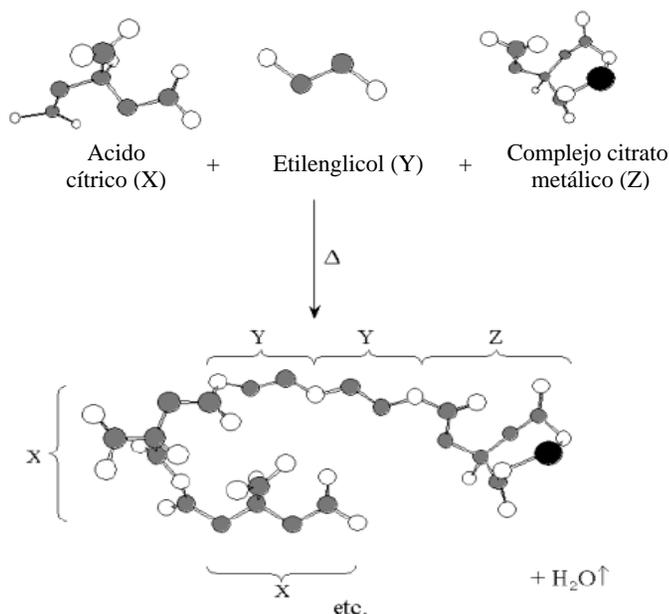


Figura 18. Representación esquemática de la condensación entre el catión metálico, ácido cítrico y un poliol: Etapas del método Pechini [28].

La ventaja del método Pechini está en la eliminación de la exigencia de que los metales involucrados formen los complejos hidroxilo adecuados que favorezcan las reacciones de hidrólisis y condensación que ocurren en el proceso sol-gel. Los agentes de quelación tienden a formar complejos estables con una variedad de metales, sobre una amplia variedad de rangos de pH, teniendo en cuenta la síntesis relativamente fácil de óxidos de considerable complejidad. A diferencia del proceso sol-gel tradicional, donde el metal hace parte integrante de la red de gel, la red de gel en el método Pechini es formada por la esterificación del agente de quelación y el polialcohol [28]. Los iones metálicos son atrapados en la matriz orgánica a la cual estarían débilmente ligados. Las partículas después de la calcinación son prácticamente esféricas o casi esferoidales, y una leve agregación de ellas por sinterización debe ser esperada. El método Pechini permite un poco de control sobre el tamaño de la partícula pero este es definido principalmente por la variación de la temperatura de calcinación. Si se desea obtener un producto puro, sin contaminantes orgánicos, una temperatura de calcinación de al menos 300°C es por lo general necesaria; algunos agentes de quelación requieren temperaturas de descomposición considerablemente más altas [28].

Un aspecto muy importante es obtener un precursor polimérico homogéneo con exactamente la misma estequiometría del producto final deseado ya que, debido a la alta estabilidad térmica del complejo metal-ácido cítrico, las temperaturas de operación polimérica son relativamente altas, entre 400°C y 700°C y se requiere que se preserve la relación estequiométrica de la solución de partida.

5.2.1. Procedimiento experimental

5.2.1.1. Esquema del proceso experimental de síntesis

El proceso experimental que se utilizó en este trabajo, para sintetizar la materia prima por Pechini está ilustrado en la Figura 19.

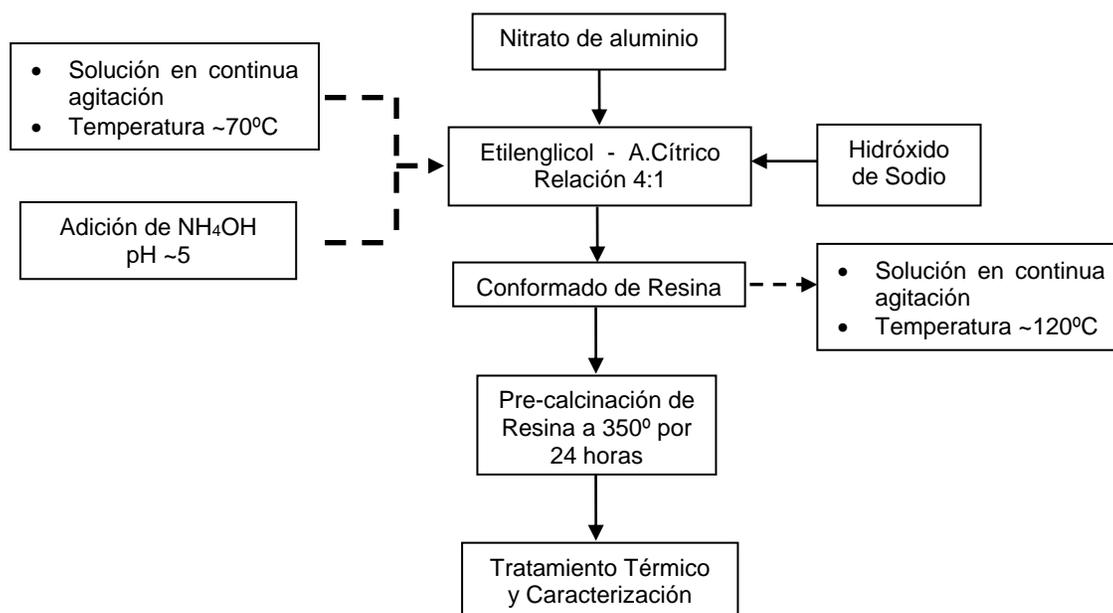


Figura 19. Esquema del proceso experimental utilizado para obtener polvos cerámicos del sistema aluminio-sodio por el método de Precursor Polimérico.

A partir de la valoración potenciométrica realizada al sistema aluminio-sodio con 2M de hidróxido de sodio y 0.1M de nitrato de aluminio durante el método de precipitación controlada, se determinó la cantidad adecuada de NaOH requerida para obtener la β -alúmina por el método de Pechini. Considerando que se adicionó un volumen de 9.402 ml

de solución de hidróxido de sodio a la de nitrato de aluminio para alcanzar su saturación, se determinó la cantidad en moles de NaOH necesaria para lograr esta condición.

Inicialmente se pesó 62.18 g de etilenglicol (Fisher Chemicals) que fue calentado en una plancha a $\sim 70^{\circ}\text{C}$ y se adicionó lentamente 52,14 g de ácido cítrico (Merck 99.5%), manteniendo una relación de concentración de 4:1. El sistema se mantuvo en continua agitación, y a una temperatura de 70°C , hasta obtener una mezcla homogénea y transparente. Se adicionó la cantidad correspondiente a 0.1M de nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Merck 95%), 1.9743 g, y después de que el precursor se disolvió completamente se adiciono la cantidad de hidróxido de sodio (NaOH-Mallinckrodt 98.7%) pre-determinada a la mezcla, 0.7593 g.

Cuando la mezcla de los precursores en el etilenglicol y ácido cítrico fue totalmente transparente, ella se puso a enfriar. Luego se adicionó hidróxido de amonio (NH_4OH -Mallinckrodt 28%), manteniendo la mezcla en continua agitación, hasta que el sistema adquirió un valor de pH de ~ 5 . La adición del hidróxido de amonio tiene un efecto directo sobre la solubilidad del hidróxido de sodio, ya que esta base fuerte no es fácilmente soluble en la solución de etilenglicol y ácido cítrico. El sistema se sometió a un calentamiento a 120°C , en continua agitación hasta que se formó una resina de color negro. Esta resina se colocó en un horno a una temperatura de 350°C durante 20 y 24 horas; el sólido resultante de este proceso de pre-calcinación se macera en un mortero de ágata, y fue a este producto al que se le realizaron diferentes tratamientos térmicos y caracterizaciones.

5.2.1.2. Caracterización del polvo cerámico obtenido

- **Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)**

Los polvos sintetizados por el método de Pechini fueron tratados térmicamente a diferentes temperaturas: 1000°C, 1200°C, 1350°C, 1400°C y 1450°C, por una hora, para determinar la evolución y modificaciones que presentan los grupos funcionales que existen en el sistema. En las Figura 20 y 21 se observan los espectros de infrarrojo de las muestras analizadas.

En la Figura 20 (a), espectro correspondiente a la muestra pre-calcinada a 350°C, se observa una banda ancha a $\sim 3443\text{ cm}^{-1}$ asociada a los modos de tensión asimétrico y simétrico del enlace O-H del agua; la banda a $\sim 1638\text{ cm}^{-1}$ corresponde al modo de flexión del enlace H-O-H. Las bandas que se encuentran a 2366 cm^{-1} y 2328 cm^{-1} corresponderían a modos vibracionales del grupo C-H presentes en la muestra. La banda a 1386 cm^{-1} , se puede asociar al grupo nitrato (NO_3^{-1}) mientras que la banda a 1170 cm^{-1} indica la presencia de enlaces del tipo M-OH, donde para el presente sistema se podría considerar que M representaría al Na ó Al. Las bandas a números de onda pequeños, que no se encuentran muy bien definidas como la de 750 cm^{-1} , se puede asociar al modo de flexión simétrico del NO_3^{-1} , por la formación de NaNO_3 o la presencia de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, considerando que este último es el precursor utilizado [21]. Las bandas a $\sim 613\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 487\text{ cm}^{-1}$ se podrían asociar a modos de vibración de enlaces del tipo Al-O [19].

En el espectro de la muestra que fue tratada a 1000°C, Figura 20 (b), se observan bandas bien definidas: está la banda ancha a $\sim 3453\text{ cm}^{-1}$ y la banda a $\sim 1635\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al agua, las bandas asociadas a enlaces orgánicos (C-H) en $\sim 2373\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2332\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1455\text{ cm}^{-1}$. La banda alrededor de 1025 cm^{-1} , generada por el modo vibracional de tensión del enlace Al-O [34]. Las bandas a $\sim 882\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 812\text{ cm}^{-1}$, al igual que las ubicadas alrededor de 724 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , 557 cm^{-1} y 458 cm^{-1} , corresponderían a enlaces Al-O.

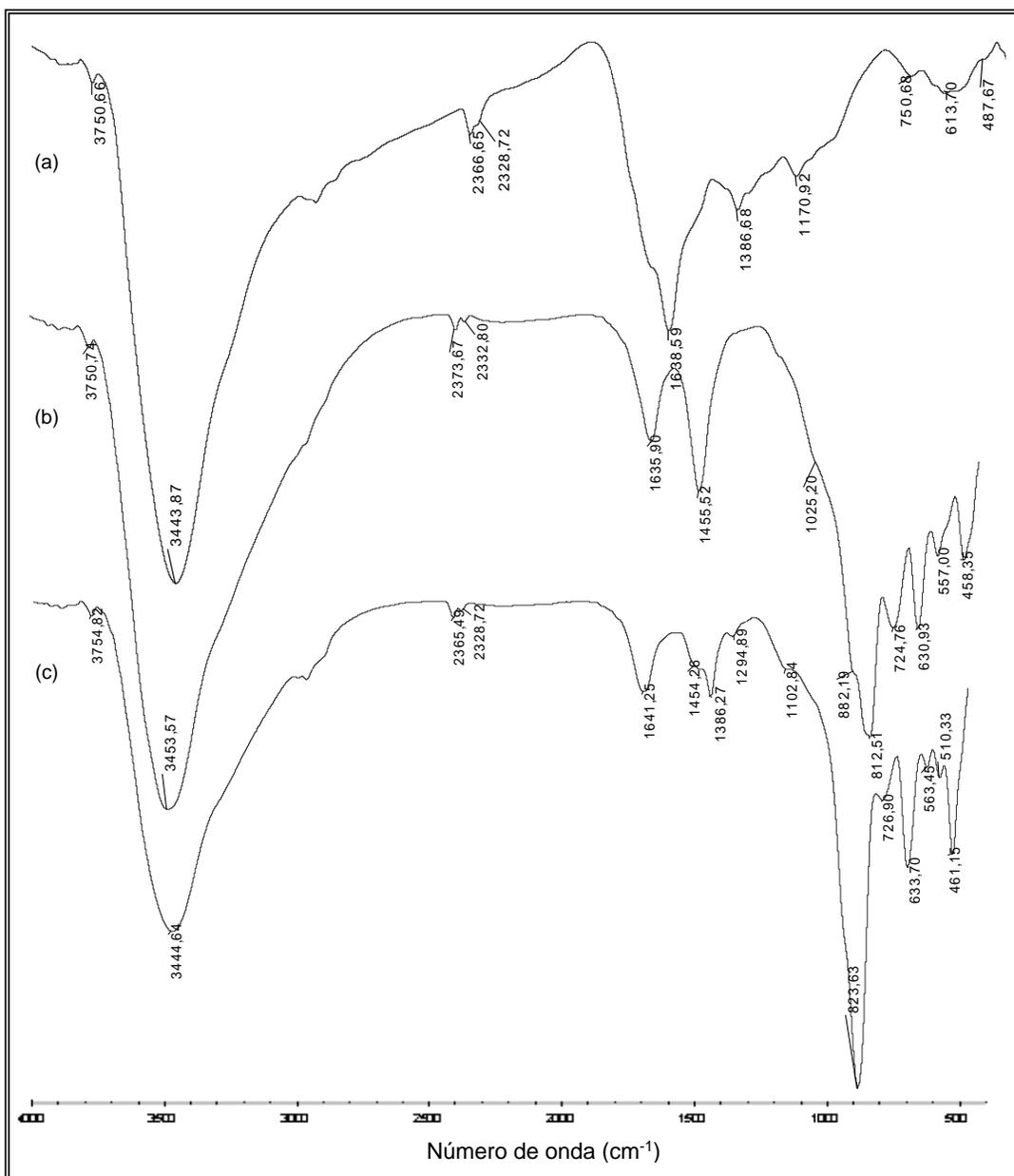


Figura 20. Espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras sintetizada por el método de Pechini y que posteriormente fueron tratadas térmicamente, por una hora a: (a) Precalcinado 350°C, (b) 1000°C y (c) 1200°C.

Para la muestra tratada a 1200°C, Figura 20 (c), su espectro de infrarrojo muestra la aparición de una banda pequeña alrededor de 510 cm^{-1} , que tendría información sobre los enlaces de tipo Al-O. Además, la banda alrededor de 726 cm^{-1} es poco intensa y no se detalla con facilidad el doblete alrededor de 882 cm^{-1} ; la banda a $\sim 823 \text{ cm}^{-1}$ es más aguda. Estas variaciones deberían dar información acerca de cómo se distribuyen los

átomos dentro de la estructura, es decir los átomos van formando enlaces y ocupando los lugares que permitan finalmente obtener la fase de interés. Existen leves desplazamientos en las bandas alrededor de $\sim 3440\text{ cm}^{-1}$, en todos los espectros que se indican en la Figura 20, las bandas asociadas al agua son intensas lo que podría relacionarse con el carácter higroscópico de la muestra, ya que las muestras al exponerse al ambiente forman aglomeraciones.

La Figura 21 (a), espectro correspondiente al sólido tratado a 1350°C , muestra que la banda a $\sim 726\text{ cm}^{-1}$ desaparece; las otras bandas, anteriormente mencionadas, están presentes. En el espectro de la tratada térmicamente a 1400°C , Figura 21 (b), se observan cambios bastante notorios, por ejemplo, el desplazamiento de la banda a $\sim 816\text{ cm}^{-1}$ a 797 cm^{-1} , la aparición de una banda, no muy intensa, a 708 cm^{-1} y el desplazamientos hacia números de onda más pequeños, de la banda a 614 cm^{-1} ; la banda a 564 cm^{-1} se hace cada vez menos intensa y la ubicada a 458 cm^{-1} se conserva.

Para la muestra tratada a 1450°C , Figura 21 (c), se obtuvo el espectro IR característico de la β -alúmina ^[34,35], tal que las bandas entre $\sim 661\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 456\text{ cm}^{-1}$ corresponderían a los modos vibracionales de tensión del enlace Al-O octahedral (AlO_6) y las bandas entre 824 cm^{-1} a 707 cm^{-1} a las del enlace tetrahedral (AlO_4); esto reitera que dentro de la estructura espinela, de la β -alúmina, los átomos de Al están ocupando tanto posiciones octahedrales como tetrahedrales ^[35,36].

Debido a las grandes dimensiones de la celda unitaria de la β -alúmina, su espectro básico presenta un gran número de máximos intensos que van a estar divididos considerando la estructura "ideal", estructura que esta constituida por "bloques espinela" con cuatro capas de empaquetamiento compacto de iones de oxido con composición $[\text{Al}_{11}\text{O}_{16}]^+$, separados por otros planos ccp (planos espejo) donde $\frac{3}{4}$ partes de los oxígenos están ausentes. Todos los planos espejo contienen un catión Na y un anión oxígeno por celda unitaria, localizándose posiciones ccp ^[37].

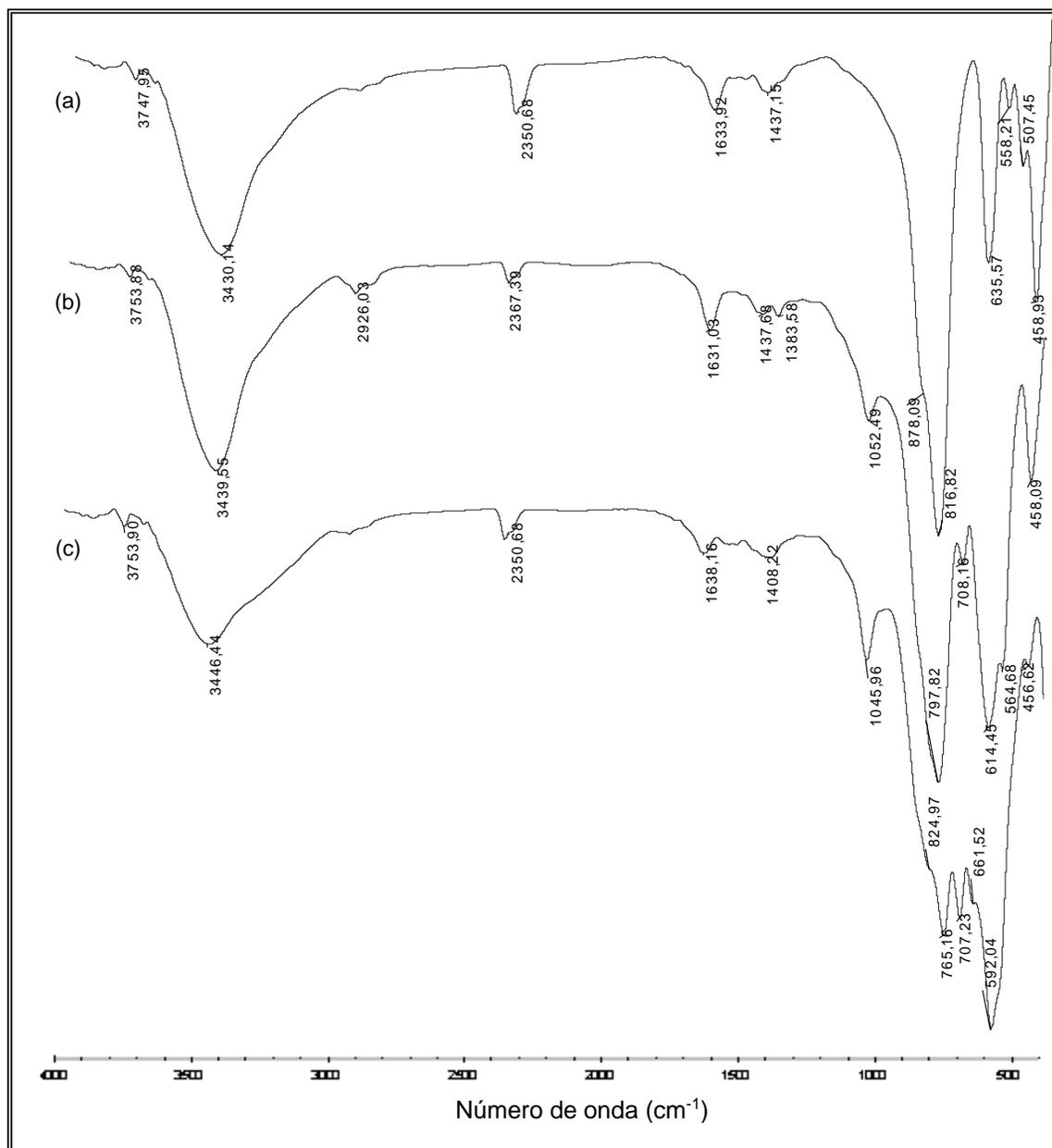


Figura 21. Espectros de infrarrojo correspondientes a muestras sintetizadas por el método de Pechini, y que fueron tratadas térmicamente por una hora, a: (a) 1350°C, (b) 1400°C y (c) 1450°C.

En la Tabla 2, se presenta en resumen las bandas que aparecen en los espectros, y su correspondiente grupo funcional asignado de los polvos que fueron obtenidos por el método de Pechini y a los que se sometió a diferentes tratamiento térmicos.

Tabla 2. Principales bandas que aparecen en los espectros de infrarrojo de las muestras sólidas obtenidas por el método de Pechini y tratadas a diferentes temperaturas.

Tipo de vibración	Precalcinado 350°C λ (cm ⁻¹)	TT 1000°C λ (cm ⁻¹)	TT 1200°C λ (cm ⁻¹)	TT 1350°C λ (cm ⁻¹)	TT 1400°C λ (cm ⁻¹)	TT 1450°C λ (cm ⁻¹)
O-H (ν_1, ν_3)	3443	3453	3444	3430	3439	3446
H-O-H Modo de flexión	1638	1635	1641	1633	1631	1638
C-H	2356-2328	2373-2332-1455	2365-2328-1454	2350-1437	2367-1437	2350-1408
(NO ₃) ⁻¹	1386 750	---	1386	---	---	---
M-OH (M=Al ó Na)	1170	---	1102	---	---	---
Al-O	681-547	1025-882-812-724-630-557-458	823-726-633-563-510-461	878-816-635-558-507-458	1052-797-708-614-564-456	1045-765-707-661-592-456

- **Difracción de Rayos X (DRX)**

Las fases cristalinas presentes en los polvos sintetizados por el método Pechini se determinaron utilizando Difracción de Rayos X. En los difractogramas correspondientes a la muestra pre-calcinada y a las que fueron tratadas a 1000°C y 1200°C por una hora, Figuras 22 (a), (b) y (c), respectivamente, se observa que son totalmente amorfas. La muestra tratada a 1350°C, Figura 22 (d), contenía fases cristalinas y se observaron los picos asociados al óxido de sodio aluminio de composición Na₂Al₂₂O₃₄ (PDF31-1623), composición que corresponde a la fase Na-β-alúmina, y el pico a ~35° que esta asociado al óxido de sodio aluminio NaAl₅O₈ (PDF19-1173), composición que corresponde a la fase cristalina Na-β''-alúmina [38].

Para la muestra tratada a 1450°C, durante el mismo tiempo, Figura 22 (e), el difractograma indico una mezcla de fases, siendo la mayoritaria la fase cristalina correspondiente a la Na-β-alúmina (Na₂O(Al₂O₃)₁₁) (PDF77-2312) y algunos picos de la fase cristalina Na-β''-alúmina, NaAl₅O₈ (PDF19-1173). Para esta muestra se observa una mejor cristalización del material ya que los picos se encuentran mejor definidos si se comparan con los picos que se obtienen de la muestra tratada a 1350°C.

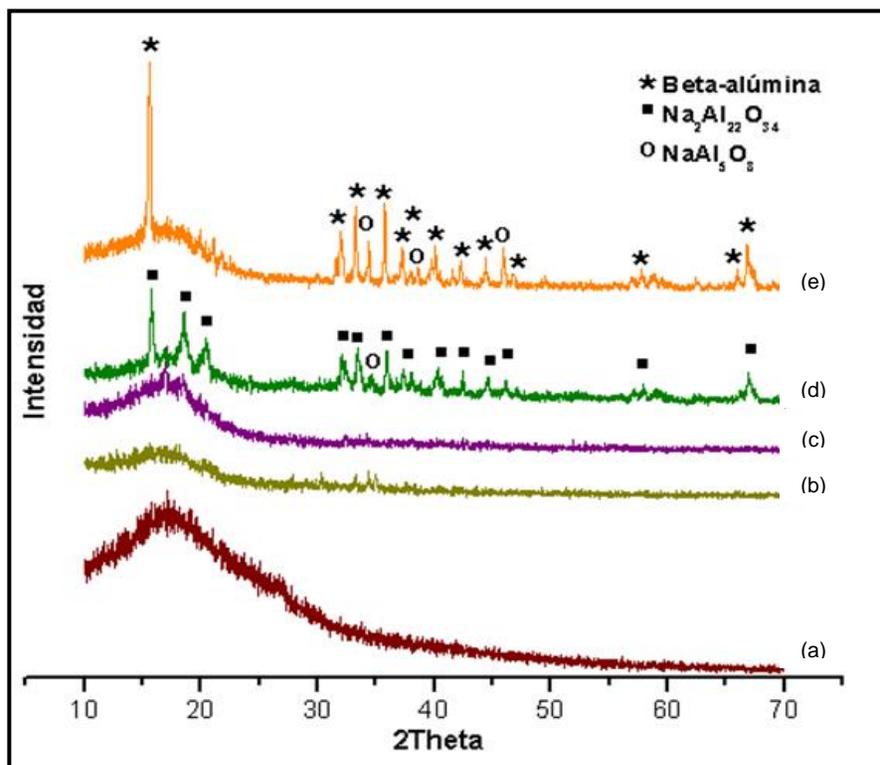


Figura 22. Difractogramas de Rayos X correspondientes a muestras obtenidas por Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) Precalcinado 350°C, (b) 1000°C, (c) 1200°C, (d) 1350°C y (e) 1450°C.

Los resultados de espectroscopia infrarrojo indicaron que para la muestra obtenida a 1450°C se presentaba el espectro característico de Na-β-alúmina, lo que fue confirmado con los resultados por DRX, ya que la fase cristalina mayoritaria, obtenida a esta temperatura, fue la fase de interés, Figura 23. Lo anterior lleva a considerar que este método es el adecuado para sintetizar el conductor iónico rápido Na-β-alúmina.

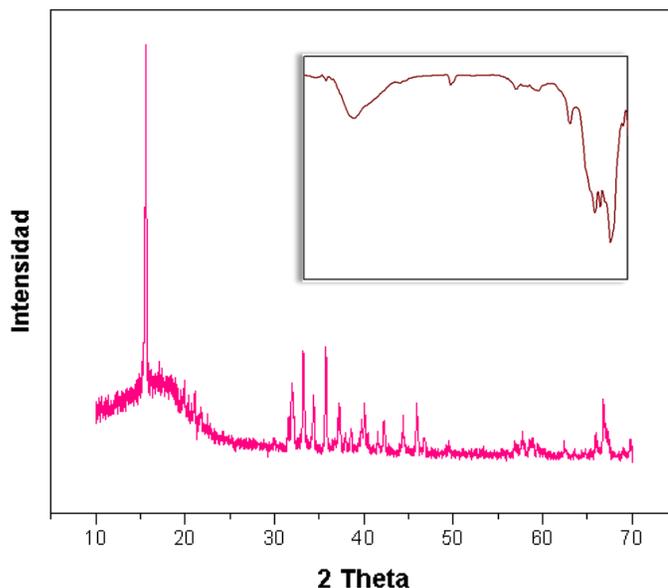


Figura 23. Difractograma de Rayos X y espectro infrarrojo correspondiente a la muestra donde se evidencia la presencia de Na- β -alúmina tratada térmicamente a 1450°C, obtenida por el método Pechini.

- **Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico**

Por medio de ATD/TG se identificaron las temperaturas a las que ocurren la descomposición y la eliminación de la fase orgánica, así como los procesos de cristalización. En la Figura 24 se muestran las curvas de ATD/TG del sólido obtenido por el método Pechini.

La curva TG muestra 3 regiones en donde se presenta pérdida de peso. La primera región ocurre entre los 23°C y 99°C, con una pérdida de peso del 9.21% del peso total de la muestra, la segunda entre ~321°C y ~505°C con una pérdida del 32.22%, y la última, muy pronunciada, entre 505°C y 600°C que representa una pérdida de peso del 51.44%; la muestra sufre una pérdida total de peso, con respecto al peso inicial, del 92.87%.

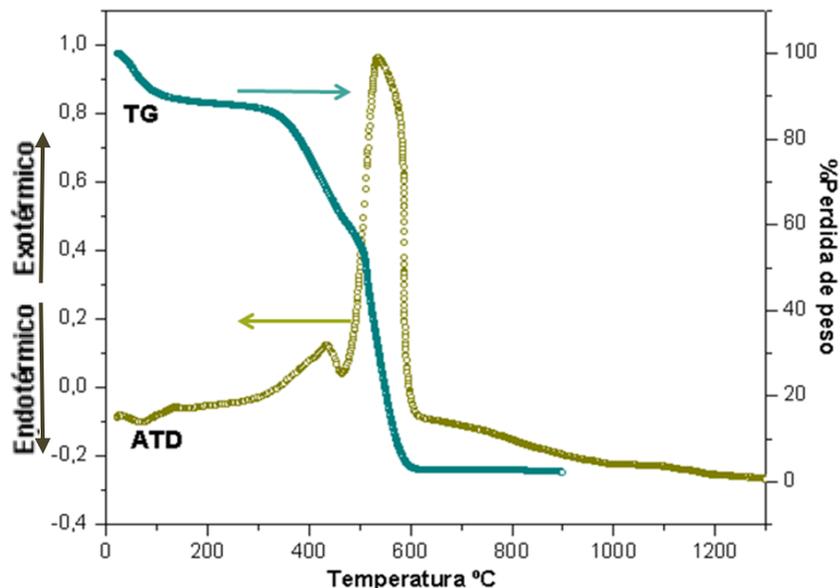


Figura 24. Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra sólida sintetizada por el método de Pechini (precalcinada).

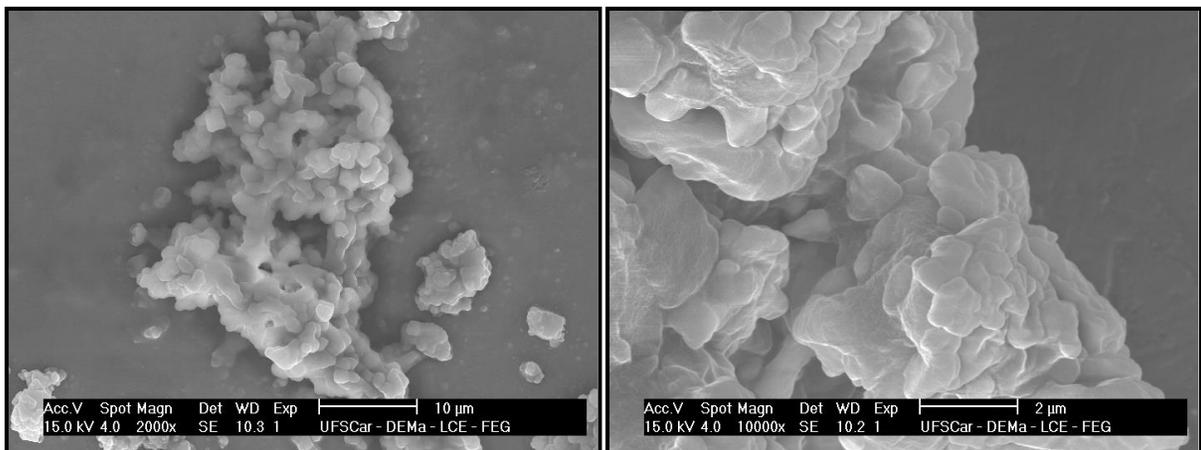
En la curva de ATD, Figura 24, la muestra presenta a los 82°C un pico endotérmico asociado con una leve pérdida de peso que se puede deber a la eliminación del agua fisiorbida. Los dos picos exotérmicos que se presentan en 434°C y 538°C estarían asociados a la eliminación de la gran cantidad de parte orgánica presente en la muestra, así como la deshidroxilación del compuesto y la eliminación del nitrato (NO_3^{-1}); es por esto que a estas temperaturas se presenta en la curva de TG la mayor pérdida de peso de la muestra. Aproximadamente a 600°C la muestra adquiere peso constante lo que indicaría que se obtienen las especies necesarias para la formación y posterior cristalización del sistema binario de interés, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

- **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

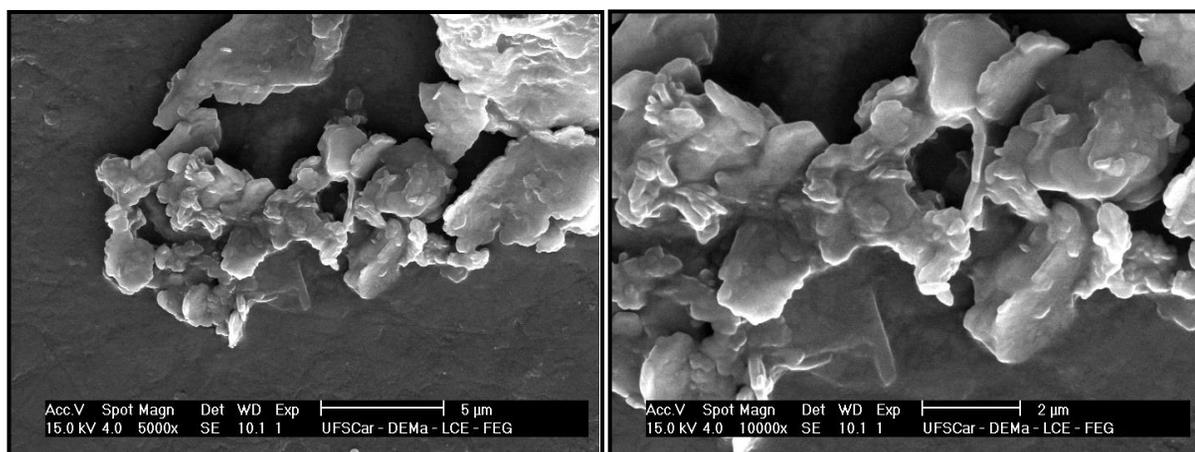
Las micrografías obtenidas con Microscopia Electrónica de Barrido de los polvos cerámicos sintetizados por el método Pechini y tratados a 1000°C, 1350°C y 1450°C, por una hora, se presentan en la Figura 25. Las Micrografías correspondientes a los polvos tratados a 1000°C, Figura 25 (a), muestran pequeñas partículas que forman aglomerados del tamaño del orden de las micras y su forma es irregular; a esta temperatura, los resultados de DRX indican que el polvo sintetizado es amorfo (Figura 22).

La Figura 25 (b) muestra las micrografías de los polvos que fueron tratados a 1350°C; en ellas son evidentes aglomerados de mayor tamaño que los observados en las muestras tratada a 1000°C, aglomerados que tienen la textura más compacta y que presentan “capas” con forma irregular.

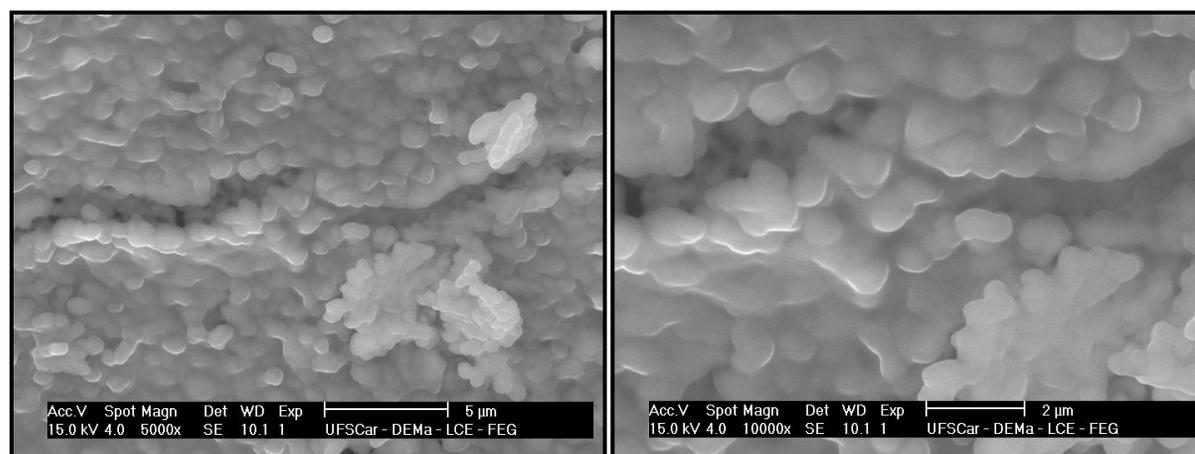
Para los polvos tratados a 1450°C, Figura 25 (c), temperatura a la cual se obtuvo como fase cristalina mayoritaria la Na-β-alúmina, se observan partículas de forma casi esférica que se encuentran aglomeradas; el tamaño de estas partículas es de orden ~0.8µm. Para los diferentes tratamientos térmicos realizados a los polvos, las partículas que se observan en las micrografías son principalmente partículas secundarias y no las primarias. Los tratamientos térmicos realizados a tan altas temperaturas favorecieron la aglomeración de los polvos, ya que a éstas temperaturas los mecanismos de sinterización se activan y se forman los agregados por la formación de cuellos entre las partículas primarias.



(a)



(b)



(c)

Figura 25. Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido para la muestra sintetizada por el método Pechini tratada térmicamente a: (a) 1000°C, (b) 1350°C y (c) 1450°C.

Como conclusión se puede decir que el método Pechini permitió obtener la Na- β -alúmina por que el proceso brinda un control sobre la homogeneidad de la mezcla de los precursores, permitiendo que en toda la resina conformada, en la que se encuentran inmersos los cationes de utilidad, se tenga la misma estequiometría que favorezca la obtención del material de interés [17]. Por otro lado, el método Pechini permitió obtener mayoritariamente la Na- β -alúmina a una temperatura de 1450°C, durante 1 hora, que es menor y con un menor tiempo de calentamiento que la convencional [3,34,39,40]. Lo anterior

es una ventaja puesto que se reduce el gasto de energía y se reduce la volatilización del sodio, aspectos importantes que condicionan la síntesis de este material.

5.3. Efecto de la estequiometría de los precursores en la síntesis de β -alúmina

Durante el desarrollo del trabajo surgió el interés de conocer lo que sucedía al realizar la síntesis por el método de Pechini utilizando cantidades estequiométricas, ya que la muestra en la que se obtuvo como fase mayoritaria Na- β -alúmina, aparte 5.2.1.1, las cantidades que se emplearon correspondieron a las obtenidas por la curva de Valoración Potenciométrica, Figura 6, realizada en el método de Precipitación Controlada.

5.3.1. Procedimiento Experimental

Considerando la estequiometría de la Na- β -alúmina, $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, se calcularon las cantidades en moles precursores Nitrato de aluminio e Hidróxido de Sodio necesarias para obtener el material. El procedimiento que se siguió para su síntesis fue el mismo que se utilizó para obtener la muestra no estequiométrica antes mencionado (Apartado 5.2.1.1).

5.3.1.1. Caracterización del polvo cerámico obtenido

- **Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)**

Las muestras sólidas obtenidas después de someterlas a diferentes tratamientos térmicos fueron caracterizadas utilizando espectroscopia Infrarroja; los espectros obtenidos de las muestras tratadas a 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1350°C y 1450°C se indican en las Figura 26 y 27.

El espectro de la muestra tratada a 1000°C, Figura (a), muestra las bandas correspondientes al enlace O-H, a $\sim 3455\text{ cm}^{-1}$, y la banda del enlace H-O-H a $\sim 1642\text{ cm}^{-1}$. Las bandas características de la parte orgánica en la muestra, vibraciones del enlace C-H, se encuentran a $\sim 2364\text{ cm}^{-1}$ y a $\sim 1523\text{ cm}^{-1}$. La banda a $\sim 1387\text{ cm}^{-1}$ corresponde al modo de tensión asimétrico del NO_3^{-1} . Las bandas que se encuentran entre $\sim 777\text{ cm}^{-1}$ y

$\sim 485 \text{ cm}^{-1}$ corresponden al enlace Al-O y la banda ubicada en 872 cm^{-1} a enlaces triangulares O-O.

Para la muestra tratada a 1100°C , en su espectro se pueden identificar ciertos cambios con relación a las bandas que presento la muestra tratada a 1000°C , Figura 26 (b). La banda poco intensa ubicada a $\sim 661 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro de la muestra tratada a 1000°C , se desplaza hacia un menor número de onda, 657 cm^{-1} , en la muestra tratada a 1100°C . Para el sólido tratado a 1200°C , aparece una nueva banda ubicada a $\sim 1048 \text{ cm}^{-1}$ que se puede asociar al enlace Al-O, al igual que la banda a $\sim 845 \text{ cm}^{-1}$; además, la banda intensa a $\sim 445 \text{ cm}^{-1}$ también se podría asociar a modos vibracionales de Al_2O_3 [41]. Hay un conjunto de bandas entre 765 cm^{-1} y 589 cm^{-1} que se asemejan a las obtenidas para la muestra no estequiométrica, Figura 21. La banda a 454 cm^{-1} , bastante intensa para ésta muestra, Figura 26 (c), hace prever la presencia de enlaces correspondientes a la estructura tipo corindón, es decir a modos vibracionales del enlace Al-O [19,41].

El espectro de la muestra tratada a 1300°C , Figura 27 (a), no presenta cambios representativos con respecto al que se obtuvo para la muestra a 1200°C , algunos desplazamientos hacia números de onda mayores como se observa para las bandas a 447 cm^{-1} , 593 cm^{-1} y 710 cm^{-1} y hacia números de onda menores para las bandas 764 cm^{-1} , 641 cm^{-1} y 1045 cm^{-1} . En el espectro de la muestra tratada a 1350°C están las bandas antes mencionadas y se observa que la banda ubicada a $\sim 595 \text{ cm}^{-1}$ es más intensa que para los espectros anteriores. Para la muestra tratada a 1450°C se producen cambios notorios. El espectro indica que las bandas ubicadas a $\sim 766 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 710 \text{ cm}^{-1}$ desaparecen y aparece una banda no muy bien definida en $\sim 788 \text{ cm}^{-1}$, permanecen las bandas a $\sim 653 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 589 \text{ cm}^{-1}$ y la banda a 454 cm^{-1} es más aguda; estas últimas bandas están asociadas a los modos vibracionales del Al_2O_3 [19,41].

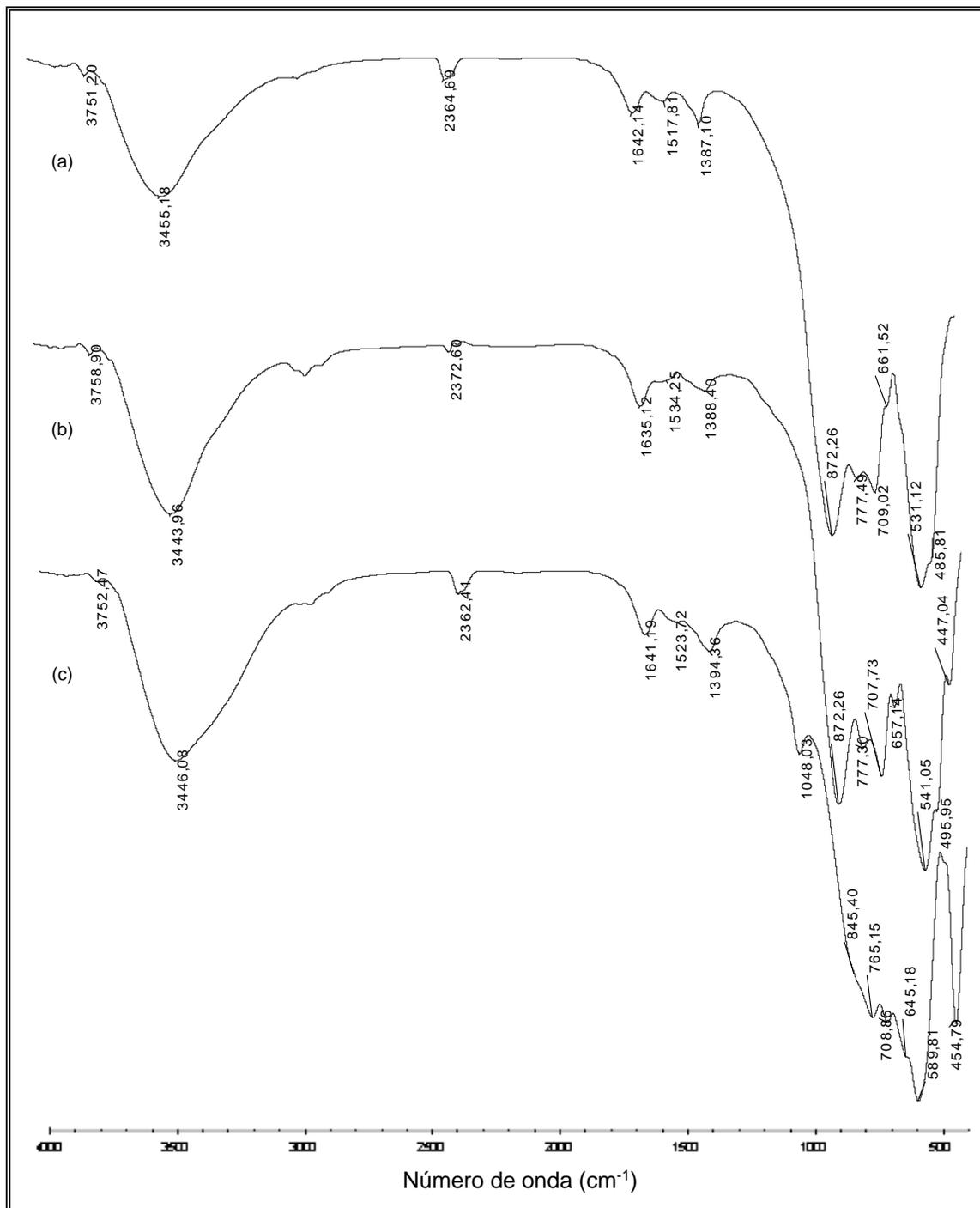


Figura 26. Espectros IR correspondientes a muestras estequiométricas sintetizadas por el método Pechini tratadas térmicamente a: (a) 1000°C, (b) 1100°C y (c) 1200°C.

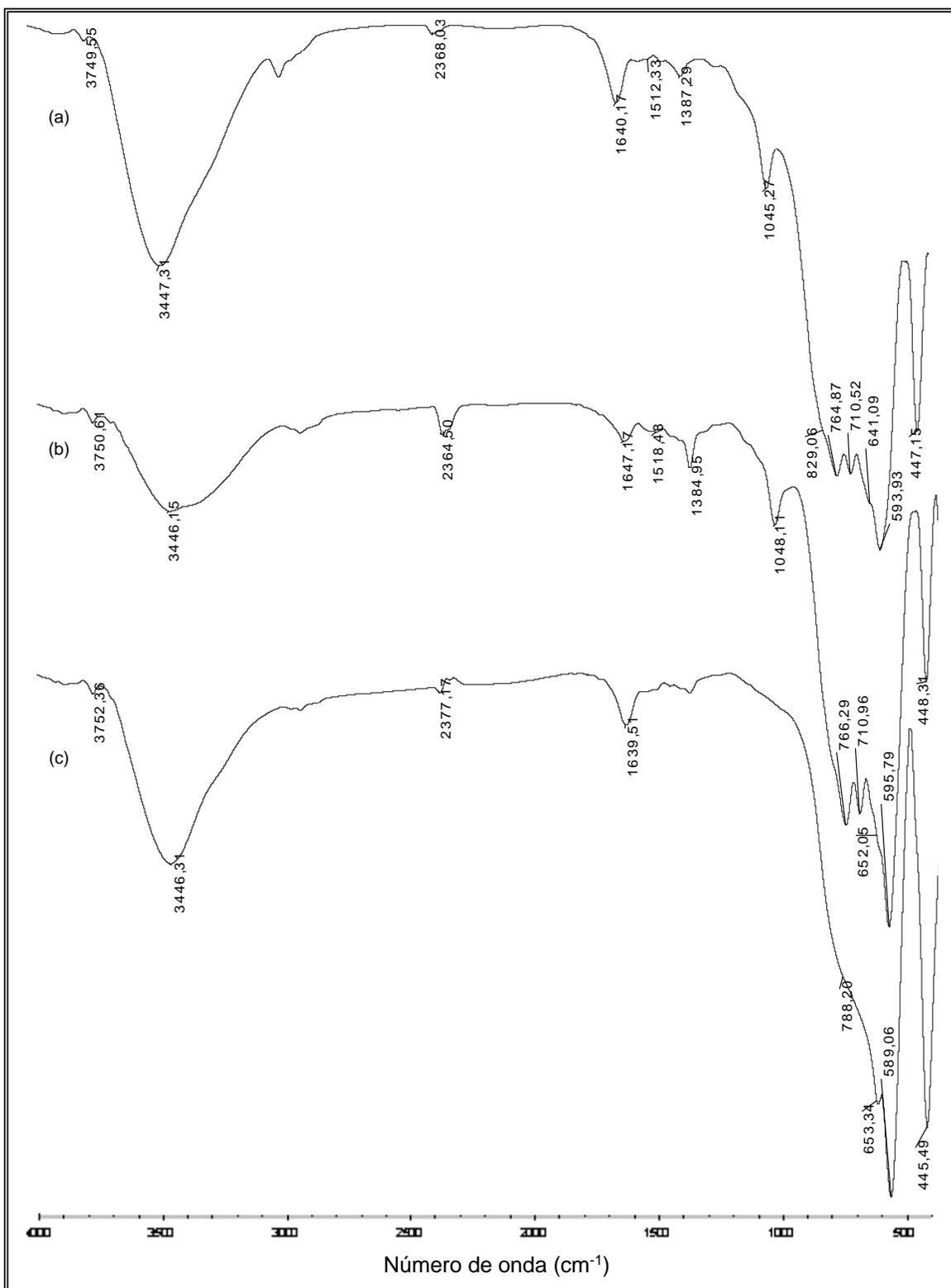


Figura 27. Espectros IR correspondientes a las muestras estequiométricas sintetizadas por el método Pechini que fueron tratadas térmicamente a: (a) 1300°C, (b) 1350°C y (c) 1450°C.

Las bandas correspondientes al sólido del sistema sintetizado por Pechini de la muestra estequiométrica se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Principales bandas presentes en los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras estequiométricas obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Tipo de vibración	TT 1000°C λ (cm ⁻¹)	TT 1100°C λ (cm ⁻¹)	TT 1200°C λ (cm ⁻¹)	TT 1300°C λ (cm ⁻¹)	TT 1350°C λ (cm ⁻¹)	TT 1450°C λ (cm ⁻¹)
O-H (ν_1, ν_3)	3455	3443	3446	3447	3446	3446
H-O-H Modo de flexión	1642	1635	1641	1640	1647	1639
C-H	2364-1523	2375-1540	2362-1523	2368-1466	2364-1518	2377-1523
(NO ₃) ⁻¹	1387	1388	1394	1387	1384	1386
M-OH (M=Al ó Na)	---	---	---	----	---	---
O-O	872	872	---	---	---	---
Al-O	777-709- 661-531- 485	777-707- 657-541- 495-447	1048-845- 765-708- 645-589- 445	1045-829- 764-710- 641-593- 447	1048-766- 710-652- 595-448	788-653- 589-445

- **Difracción de Rayos X (DRX)**

Las fases cristalinas presentes en la muestra estequiométrica, sintetizada por el método de Pechini, se determinó utilizando DRX. En la Figura 28 se presentan los difractogramas de Rayos X para muestras sólidas tratadas térmicamente por una hora a 1000°C, 1100°C, 1350°C y 1450°C. Se observa que la muestra ha cristalizado a 1000°C obteniendo como fase cristalina un óxido de sodio aluminio de fórmula (Na₂Al_{2x}O_{3x+1} con PDF29-1164), contrario a lo que sucedió para la muestra no estequiométrica Figura 20 (b), la cual a esta temperatura era amorfa; este óxido de aluminio y sodio sigue siendo la principal fase cristalina para la muestra estequiométrica tratada a 1100°C. La muestra tratada a 1350°C se presentó una mezcla de fases de α -alúmina (PDF1-1296) y Na- β -alúmina (PDF76-923); el pico a 15° es, intenso y bien definido, característico de la fase Na- β -alúmina. Para la muestra tratada a 1450°C, su difractograma indicó que existía en ella una fase pura de α -alúmina (PDF1-1296).

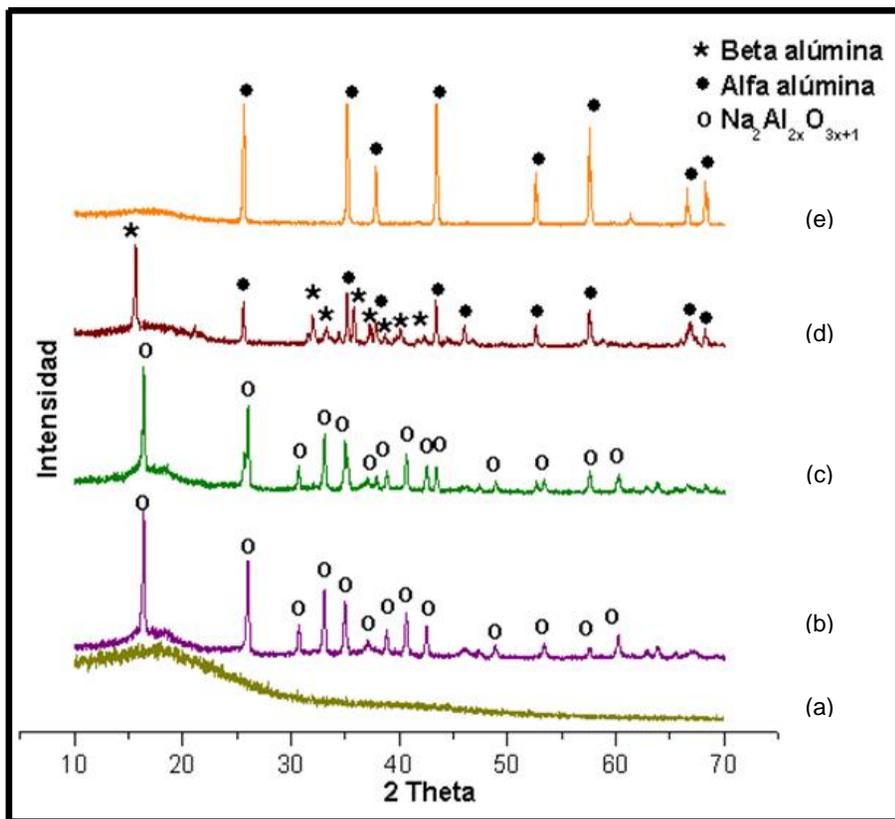


Figura 28. Difractogramas de Rayos X correspondientes a muestras obtenidas por Pechini y tratadas térmicamente, por una hora a: (a) Precalcinado 350°C, (b)1000°C, (c) 1100°C, (d) 1350°C y (e) 1450°C.

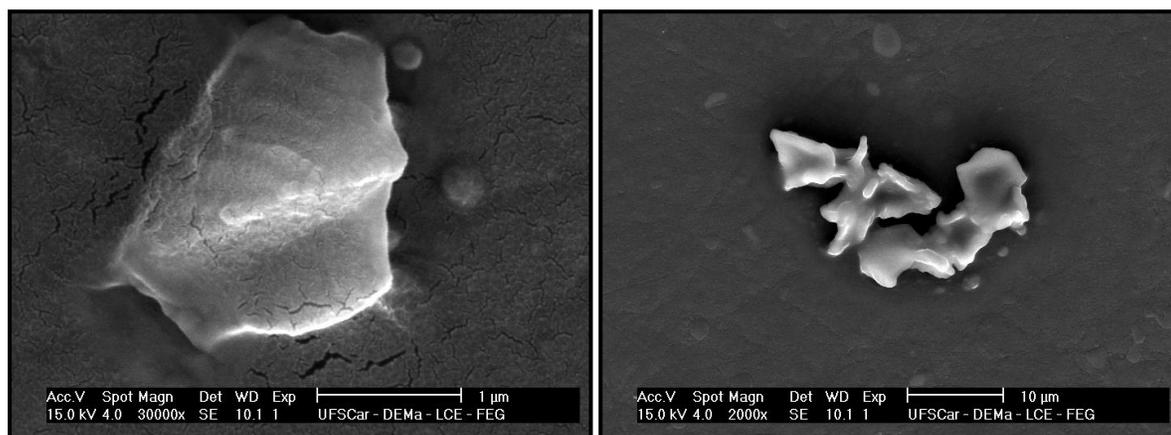
Los espectros de infrarrojo obtenidos para las muestras tratadas a 1000°C y 1100°C, Figura 26 (a) y (b), respectivamente, en los cuales las bandas presentes en cada uno de ellos son semejantes, deben ser coherentes con los resultados por Difracción de Rayos X, Figura 28 (b) y (c), por lo que deben indicar la formación del compuesto $\text{Na}_2\text{Al}_{2x}\text{O}_{3x+1}$. Por otra lado, en el espectro de infrarrojo obtenido a 1350°C, las bandas entre 766 cm^{-1} y 595 cm^{-1} son semejantes a las obtenidas en el espectro característico de la Na- β -alúmina, Figura 22 (e), lo que indicaría que los átomos de Al se encontrarían ubicados en sitios característicos de la estructura tipo espinela, estructura cristalina de la β -alúmina, en coordinación tetrahedral y octahedral con los átomos de O; las bandas a 766 cm^{-1} y 710 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales de los enlaces tipo AlO_6 , y las bandas 652 cm^{-1} , 595 cm^{-1} a las vibraciones de los tetrahedros AlO_4 . La banda a 448 cm^{-1} , que en el espectro característico de la β -alúmina no es tan agudo, estaría asociada a las

vibraciones relacionadas con la estructura tipo corindón de los átomos de aluminio y oxígeno, estructura cristalina de la α -alúmina. La anterior información se confirma teniendo en cuenta el difractograma de la muestra tratada a esta temperatura, ya que coexisten las fases cristalinas β -alúmina y α -alúmina; por lo tanto, la presencia de la banda intensa a 448 cm^{-1} permitiría identificar esta combinación de fases. Para la muestra tratada a 1450°C se obtuvo que el espectro infrarrojo difería notablemente de los espectros a 1200°C , 1300°C y 1350°C ; los resultados de DRX permitieron determinar que la muestra sufrió un cambio estructural hacia la fase más estable, es decir la α -alúmina. Estos resultados indican que el Na_2O , presente en las muestras tratadas hasta 1350°C , donde existía todavía β -alúmina (sistema binario de $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$), posiblemente para el tratamiento térmico a 1450°C se volatilizó ó la cantidad de Na presente en la muestra no era suficiente para favorecer la estructura espinela de la β -alúmina frente a la corindón de la α -alúmina. Las bandas intensas alrededor de 445 cm^{-1} , que se hicieron evidentes desde 1200°C , indicarían que es mucho más fuerte el enlace Al-O en la estructura corindón del α -alúmina.

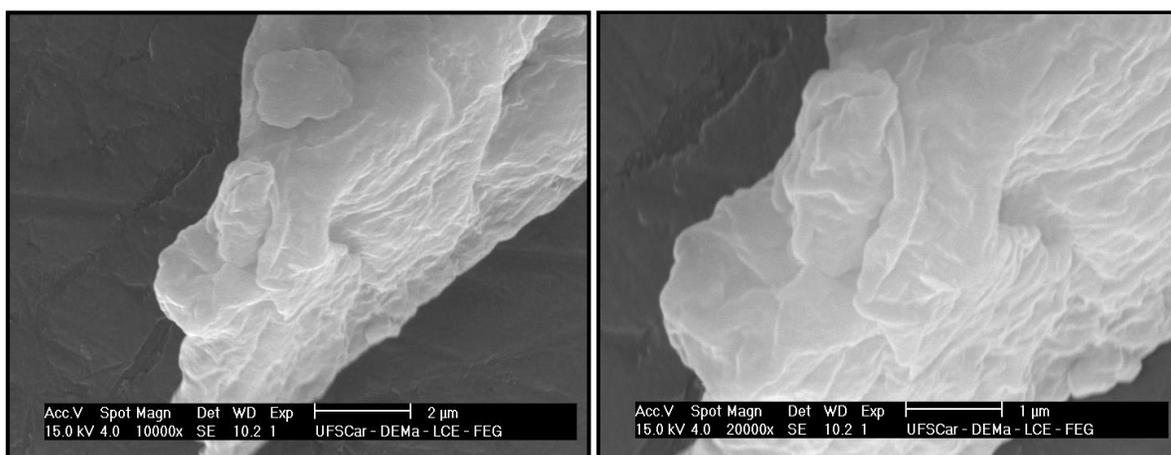
De acuerdo a lo anterior, es importante prestar atención a la no estequiométrica de la muestra, con exceso de sodio durante la síntesis, ya que para la obtención de la β -alúmina es importante para prevenir que todo el Na_2O formado se volatilice y no se incorpore en la estructura; el sodio adicional puede favorecer la formación de la fase β -alúmina sobre la α -alúmina u otras fases ^[42].

- **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

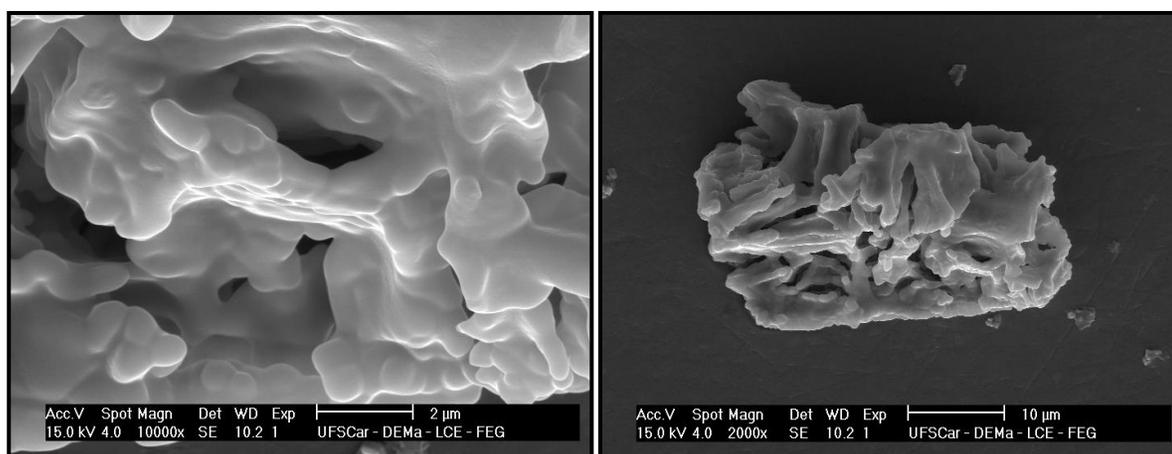
En la Figura 29 se muestran las micrografías obtenidas con Microscopia Electrónica de Barrido de los polvos cerámicos de la muestra estequiométrica obtenidos por el método Pechini tratados por una hora a 1100°C , Figura 29 (a), 1350°C , Figura 29 (b) y 1450°C Figura 29 (c). Las micrografías de las muestras tratadas a 1100°C y 1350°C presentan aglomerados de tamaño micrométrico y forma irregular; las partículas tratadas a 1100°C presentan una superficie lisa mientras que las tratadas a 1350°C poseen una estructura en capas y forma irregular.



(a)



(b)



(c)

Figura 29. Micrografías obtenidas con Microscopia Electrónica de Barrido de la muestra estequiométrica sintetizada por el método Pechini y tratada térmicamente durante una hora a: (a) 1100°C, (b) 1350°C y (c) 1450°C.

Los polvos tratados a 1450°C, Figura 29 (c), presentan aglomerados de tamaño micrométrico, aproximadamente 1µm, muy bien consolidados y alargados, con superficie lisa. Posiblemente, la consolidación que presentan los aglomerados indica que se han favorecido los mecanismos de sinterización a estas temperaturas. Sería conveniente realizar un proceso de molienda al polvo sintetizado y tratado térmicamente, para lograr la dispersión y activación de las partículas.

5.4. Síntesis de Na-β-Alúmina dopada con Magnesio

La β-alúmina es un conductor iónico anisotrópico tal que la conducción eléctrica a lo largo del eje c es baja. Por lo tanto es necesario obtener cuerpos densos de Na-β-alúmina, para lo cual es necesario tratar el material a altas temperaturas, lo que puede ocasionar que la estructura de la β-alúmina se pierda debido a la volatilización del Na₂O lo que daría como resultado una disminución en su conductividad. Por tanto, con el fin de retener la estructura de la β-alúmina, aún durante los tratamientos térmicos a altas temperaturas, se puede adicionar pequeñas cantidades de MgO como estabilizador. Los iones de Mg⁺² sustituirían a los iones de Al⁺³ en los bloques espinela y no a los iones Na en el plano de conducción, si se considera el tamaño iónico de los mismos. Esto permitiría retener su alta conductividad al mantener la estructura de la β-alúmina; por otra lado, la adición de cierta cantidad de magnesio a la muestra favorecería la densificación de la misma [35].

5.4.1. Procedimiento experimental

La síntesis de Na-β-alúmina dopada con magnesio se realizó tomando cantidades adecuadas, en número de moles, de los precursores, considerando como porcentajes los valores de 95%Al₂O₃-5%MgO, 80%Al₂O₃-20%MgO y 50%Al₂O₃-50%MgO. Como precursor de magnesio se utilizó acetato de magnesio tetrahidratado (Merck 99.5%) y como precursor de aluminio, el nitrato de aluminio nonahidratado (Merck 95%). En la Tabla 4 se indican los porcentajes utilizados para la síntesis y las cantidades requeridas para los diferentes porcentajes de los precursores.

La adición de la cantidad adecuada de acetato de magnesio, para cada uno de los porcentajes, se llevo a cabo después de incorporar el nitrato de aluminio a la mezcla homogénea y transparente de etilenglicol + ácido cítrico que se encontraba en continua agitación a una temperatura de 70°C; el procedimiento que se realizó posteriormente fue similar al que se describió en el apartado 5.1.2.1.

Tabla 4. Peso en moles de los precursores de aluminio y magnesio y porcentajes en los cuales se emplearon para la síntesis de Na-β-alúmina dopada con Mg.

	Al ₂ O ₃			MgO		
%	95	80	50	5	20	50
Peso en moles (g)	1.9314	1.7938	1.4127	0.0190	0.0842	0.2675

5.4.2. Caracterización del polvo cerámico

- **Espectroscopia de Infrarrojo**

Los polvos de Na-β-alúmina estabilizada con magnesio, sintetizados fueron sometidos a tratamientos térmicos a 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1350°C y 1450°C, y caracterizados con espectroscopia de infrarrojo para conocer los grupos funcionales presentes en ellos. Los espectros de las muestras con porcentaje 95%Al₂O₃ – 5%MgO se muestran en las Figuras 30 y 31.

En el espectro de la muestra tratada a 1000°C, Figura 30 (a), se pueden observar las bandas a ~3454 cm⁻¹, correspondiente al modo de tensión del enlace O-H, y a ~1647 cm⁻¹ del modo vibracional de flexión del enlace H-O-H, la banda ubicada a ~2356 cm⁻¹ asociada a la fase orgánica de la muestra, concretamente al enlace C-H. La banda a ~1396 cm⁻¹ corresponde al modo de tensión asimétrico del grupo funcional NO₃⁻ y las ubicadas a 886 cm⁻¹, 809 cm⁻¹, 734 cm⁻¹, 632 cm⁻¹, 562 cm⁻¹ y 468 cm⁻¹ corresponden a enlaces Al-O.

Para la muestra tratada a 1100°C, Figura 30 (b), se observan desplazamientos y aumento de intensidad, de las bandas a bajos números de onda, como las ubicadas a 819 cm⁻¹ y

462 cm^{-1} asociadas al enlace Al-O. Las bandas que existen en el espectro de la muestra tratada a 1200°C, Figura 30 (c), son similares a las que presenta el espectro de la muestra tratada a 1000°C.

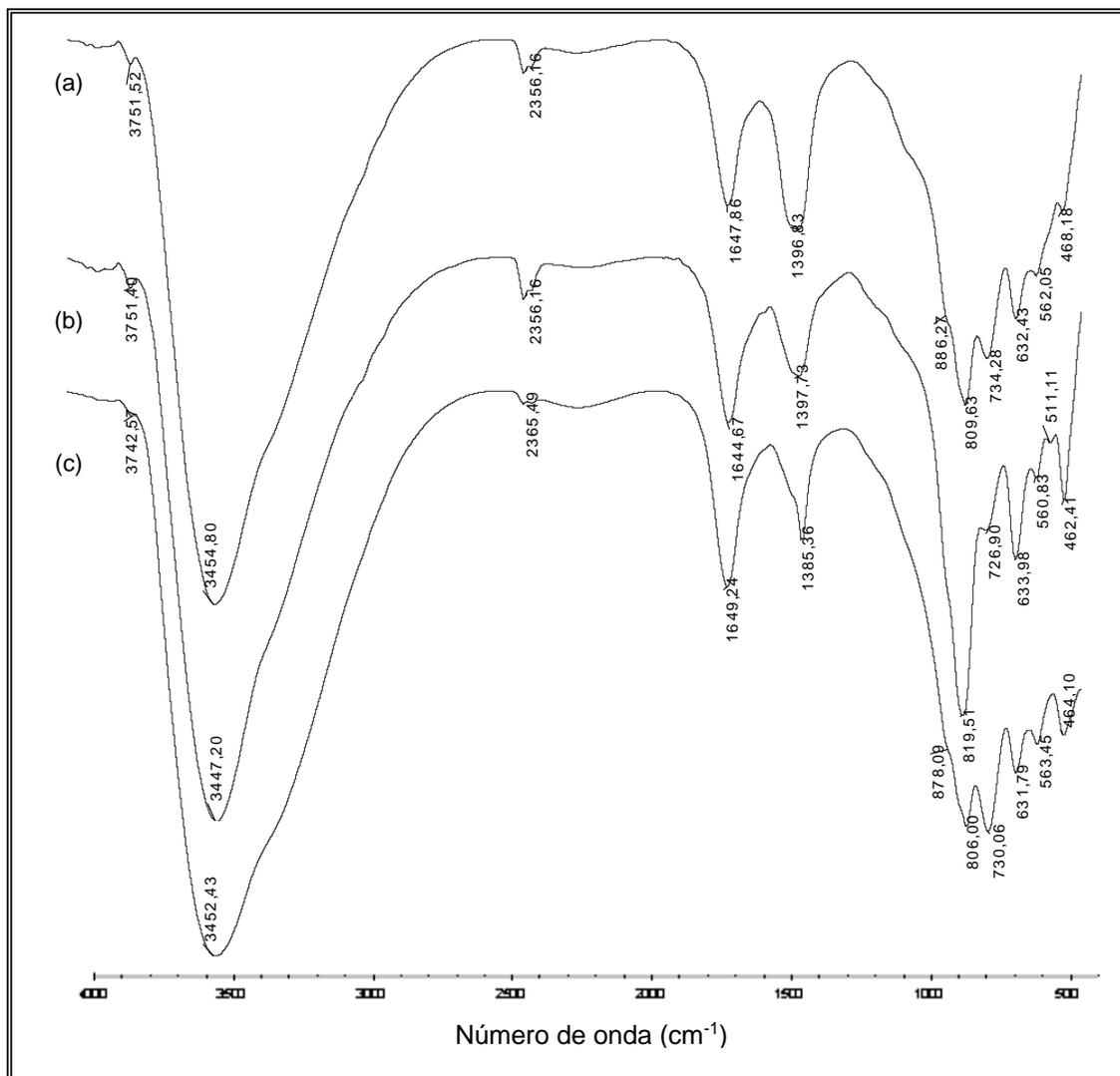


Figura 30. Espectros IR correspondientes a las muestras con composición 95%Al₂O₃-5%MgO sintetizadas por el método de Pechini y tratadas térmicamente, por una hora a: (a) 1000°C, (b) 1100°C y (c) 1200°C.

Para la muestra tratada a 1300°C, Figura 31 a), se observa la aparición de una nueva banda $\sim 515 \text{ cm}^{-1}$ que se puede asociar a las vibraciones de los enlaces Al-O. Las bandas relacionadas con el enlace Al-O se mantienen, y aumentan su intensidad relativa, con relación al espectro de la muestra tratada a 1200°C. En el espectro de la muestra tratada

a 1350°C se observa nuevamente la banda ubicada a aproximadamente 882 cm^{-1} , asociada a las vibraciones del enlace Al-O y las bandas ubicadas entre 736 cm^{-1} y 562 cm^{-1} , de poca intensidad, siguen presentes.

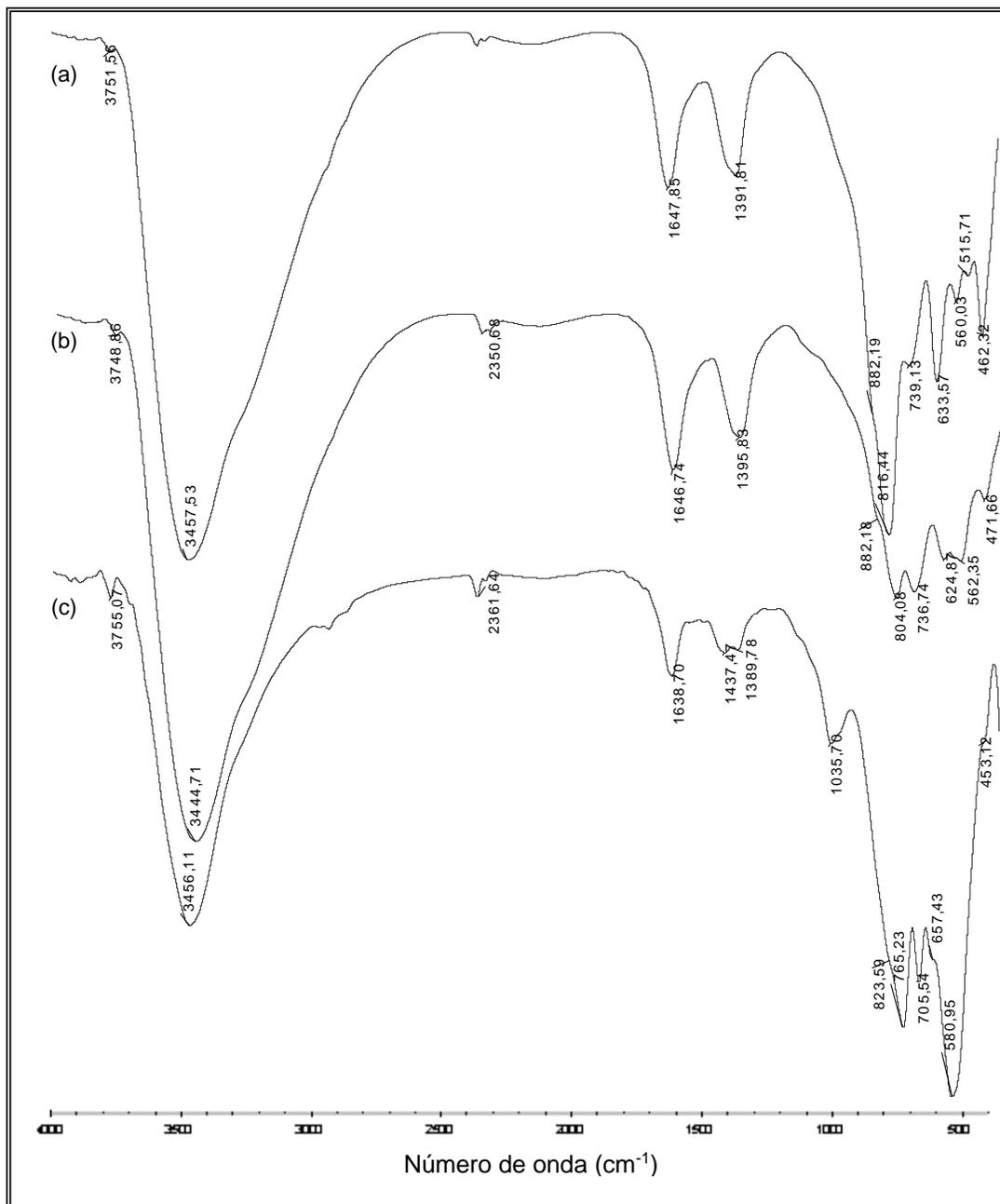


Figura 31. Espectros IR correspondientes a las muestras con composición 95% Al_2O_3 -5%MgO sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 1300°C, (b) 1350°C y (c) 1450°C.

Para la muestra tratada a 1450°C, Figura 31 (c), el espectro obtenido es el característico de la Na-β-alúmina. Las bandas características que en él se presentan, se ubican a 1035 cm⁻¹, asociada al modo de tensión del enlace Al-O y las bandas ubicadas en 823 cm⁻¹, 765 cm⁻¹ y 705 cm⁻¹ estarían asociadas a las vibraciones de tensión de los octaedros [AlO₆] del enlace Al-O. En 657 cm⁻¹ y 580 cm⁻¹ se ubican las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los tetraedros [AlO₄] del enlace Al-O.

Utilizando espectroscopia infrarroja se pudo hacer el seguimiento de las modificaciones que sufrieron las bandas asociadas a grupos funcionales presentes en las muestras que fueron tratadas térmicamente. El seguimiento permitió observar transformaciones estructurales que ocurrieron dentro de la muestra, ya que para la tratada a 1450°C, en la cual se obtuvo el espectro característico de la Na-β-alúmina, los átomos de Al se deben encontrar en posiciones octaédricas y tetraédricas dentro de la estructura espinela que se conforma y las bandas del espectro identifican los modos vibracionales de tensión correspondientes a estas posiciones del Al en la estructura.

En la Tabla 5 se presentan las principales bandas presentes en los polvos con composición 95%Al₂O₃-5%MgO sintetizados por el método Pechini y tratados térmicamente.

Tabla 5. Principales bandas presentes en los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras con composición 95%Al₂O₃-5%MgO obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Tipo de vibración	TT 1000°C λ (cm ⁻¹)	TT 1100°C λ (cm ⁻¹)	TT 1200°C λ (cm ⁻¹)	TT 1300°C λ (cm ⁻¹)	TT 1350°C λ (cm ⁻¹)	TT 1450°C λ (cm ⁻¹)
O-H (ν ₁ , ν ₃)	3454	3447	3452	3457	3444	3456
H-O-H Modo de flexión	1647	1644	1649	1647	1646	1638
C-H	2356	2356	2365	2354	2350	2361-1437
(NO ₃) ⁻¹	1396	1397	1385	1391	1395	1389
Al-O	886-809- 734-632- 562-468	819-726- 633-560- 511-462	878-806- 730-631- 563-464	882-816- 739-633- 560-515- 462	882-804- 736-624- 562-471	1035-823- 765-705- 657-580- 453

Para la composición 80%Al-20%Mg, los espectros de las muestras tratadas térmicamente a 1000°C y 1200°C, se indican en la Figura 32. En el espectro de la muestra tratada a 1000°C se observan las bandas asociadas al modo de tensión del enlace del O-H, 3447 cm^{-1} , al modo de flexión del enlace H-O-H, 1646 cm^{-1} , y las bandas del enlace C-H ubicada a 2345 cm^{-1} y 1408 cm^{-1} . Las bandas ubicadas a 878 cm^{-1} , 810 cm^{-1} , 726 cm^{-1} , 632 cm^{-1} , 564 cm^{-1} y 468 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales de los enlaces Al-O. En el espectro de la muestra tratada a 1200°C, Figura 32 (b), las bandas a 820 cm^{-1} y 460 cm^{-1} son agudas si se comparan con las del espectro de 1000°C, algo similar sucede para las bandas a 638 cm^{-1} y 508 cm^{-1} .

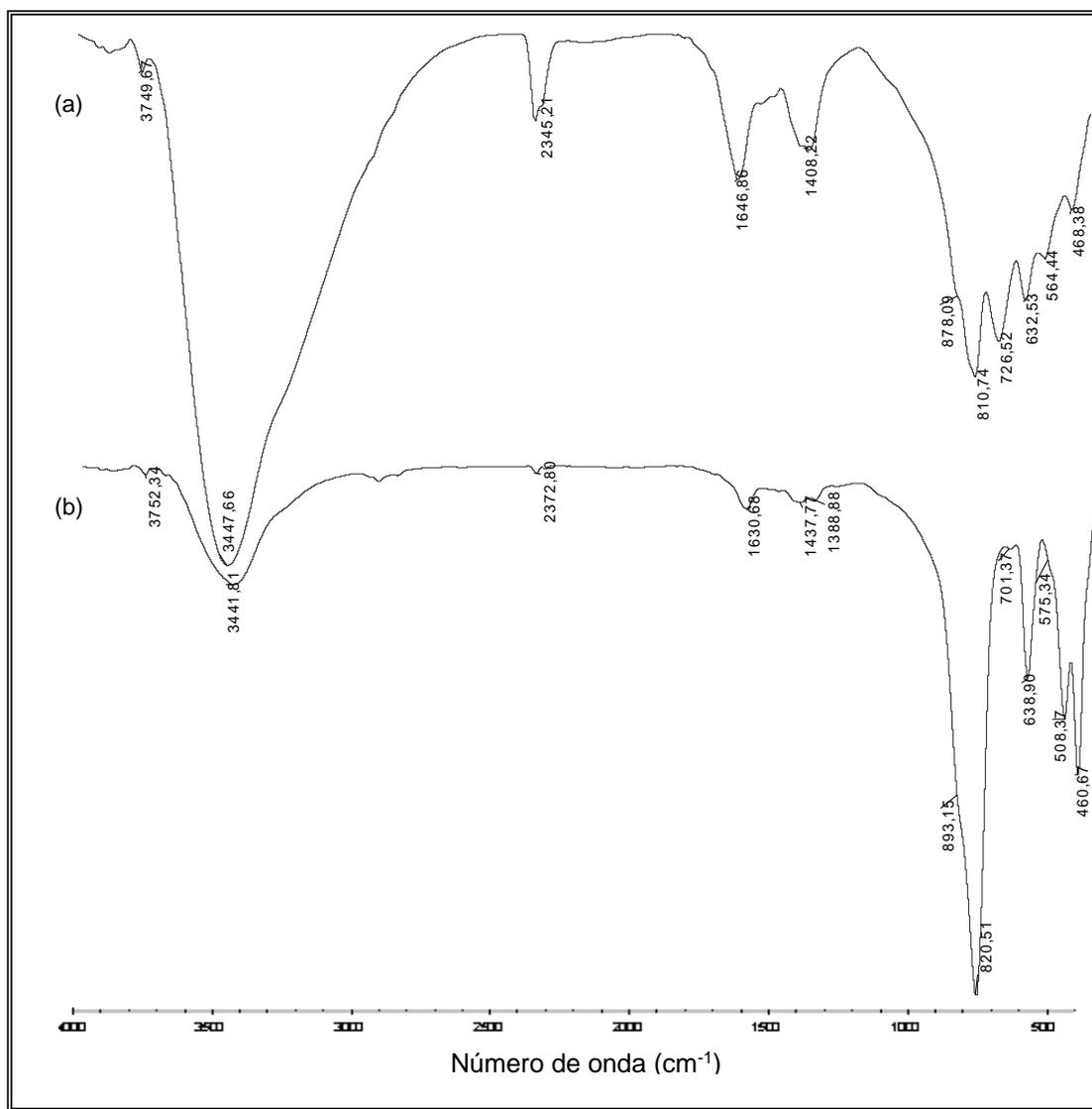


Figura 32. Espectros IR correspondientes a las muestras con composición 80%Al₂O₃-20%MgO sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 1000°C y (b) 1200°C.

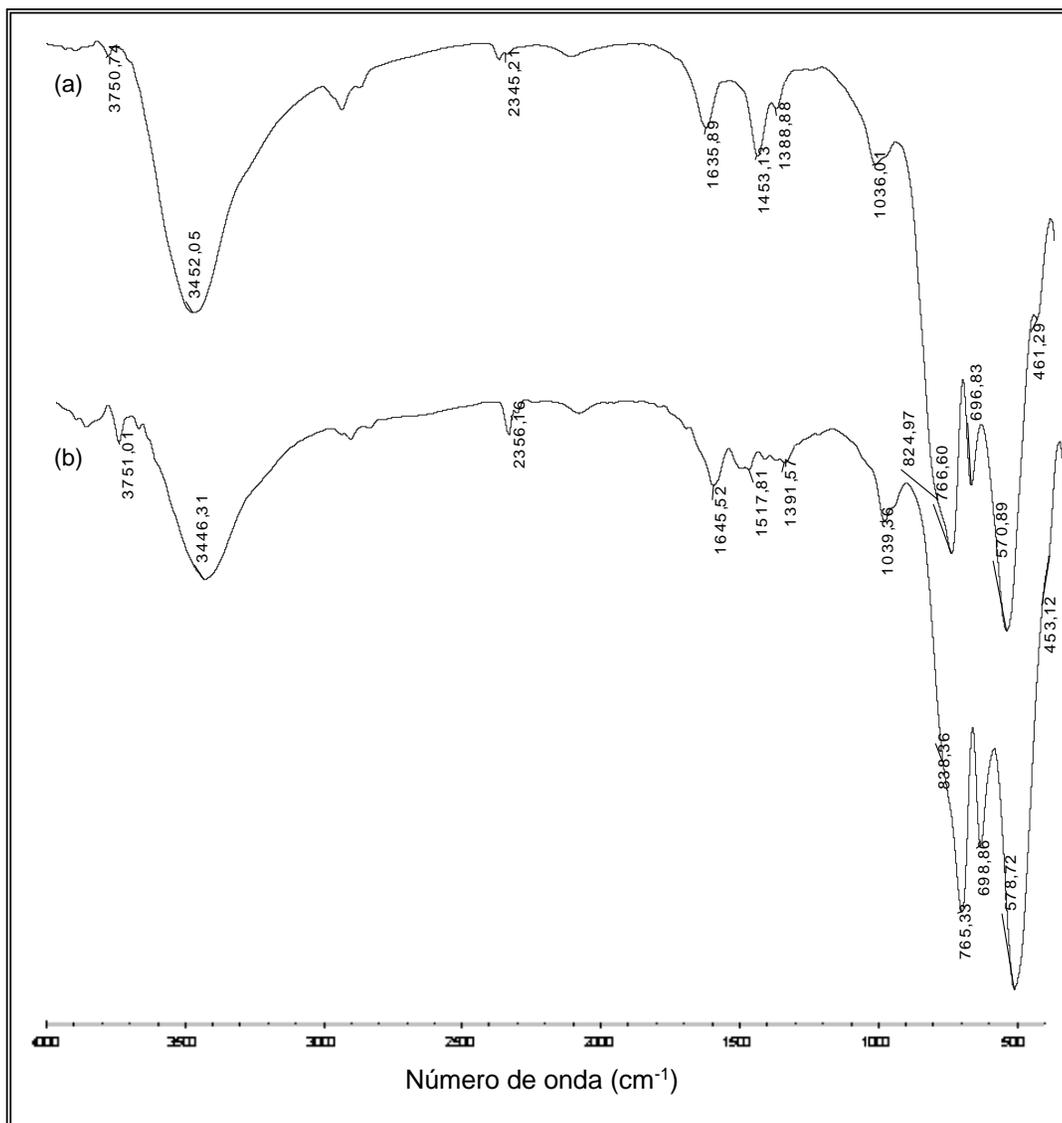


Figura 33. Espectros IR correspondientes a las muestras con composición 80%Al₂O₃-20%MgO sintetizadas por el método Pechini tratada térmicamente por una hora a: (a) 1350°C y (b) 1450°C.

Para la muestra tratada a 1350°C, en su espectro (Figura 33 (a)). Se puede observar la aparición de una banda a 1036 cm⁻¹ asociada a los modos vibracionales del enlace Al-O, específicamente al modo de tensión; las bandas a 824 cm⁻¹, 766 cm⁻¹ y en 696 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de los octaedros [AlO₆] del enlace Al-O y la ubicada a 570 cm⁻¹ a la vibración de los tetraedros [AlO₄] del enlace Al-O. En el espectro de la muestra tratada térmicamente a 1450°C, Figura 33 (b), se observa el desplazamiento de las bandas hacia mayor número de onda. La banda correspondiente a las vibraciones de los

octaedros del enlace Al-O se ubica ahora en 698 cm^{-1} y la asociada a las vibraciones de los tetraedros del enlace Al-O, a 578 cm^{-1} .

Observando el espectro que se obtuvo para la muestra con composición 95%Al₂O₃-5%MgO, Figura 31 (c), la banda ubicada a 657 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los tetraedros [AlO₄] del enlace Al-O, mientras que en el espectro de la muestra con composición 80% Al₂O₃-20%MgO no se encuentra esta banda ubicada en este número de onda sino que esta desplazada, 698 cm^{-1} , condición que se podría justificar considerando la sustitución de los Al³⁺ por el Mg²⁺ que se adicionó y que debe incorporarse a la estructura específicamente en los bloques espinela. Por otra parte para la composición 80% Al₂O₃-20%MgO, las bandas ubicadas a números de onda bajos son más agudas para los tratamientos a 1350°C y 1450°C en comparación con los obtenidos para las muestras con composición 95%Al₂O₃-5%MgO sometidas a estos mismos tratamientos. Los desplazamientos de las bandas, ya sea hacia mayores o menores números de onda para los diferentes tratamientos térmicos, estarían asociados principalmente a la sustitución e incorporación del Mg²⁺ dentro de la estructura.

Las bandas representativas de sistema con composición 80%Al₂O₃-20%MgO sintetizados por Pechini se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Principales bandas presentes en los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras con composición 80%Al₂O₃-20%MgO obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Tipo de vibración	TT 1000°C λ (cm ⁻¹)	TT 1200°C λ (cm ⁻¹)	TT 1350°C λ (cm ⁻¹)	TT 1450°C λ (cm ⁻¹)
O-H (ν ₁ , ν ₃)	3447	3441	3452	3446
H-O-H Modo de flexión	1646	1630	1635	1645
C-H	2345-1408	2372	2345-1453	2356 -1517
(NO ₃) ⁻¹	---	1388	1388	1391
Al-O	878-810- 726-632- 564-468	893-820-701- 638-575-508- 460	824-766- 696-570- 461	838-765-698- 578-453

Los espectros IR obtenidos para las muestras con composición 50%Al₂O₃-50%MgO se presentan en las Figuras 34 y 35. El espectro obtenido para la muestra tratada a 1000°C se muestra en la Figura 34 (a) y en él se pueden identificar, al igual que en los espectros de los anteriores porcentajes, las bandas a 3453 cm⁻¹ y 1642 cm⁻¹, correspondientes al modo de tensión del enlace O-H y al modo de flexión del enlace H-O-H, respectivamente. La banda a 2365 cm⁻¹ y 1447 cm⁻¹ se puede asociar a la fase orgánica de la muestra, concretamente a las vibraciones del enlace C-H. Las bandas de interés, las ubicadas a bajos número de onda y que corresponden a las vibraciones del enlace Al-O, se ubican a 878 cm⁻¹, 811 cm⁻¹, 626 cm⁻¹ y 459 cm⁻¹, las cuales son agudas e intensas y a 555 cm⁻¹ se observa una banda que se puede asociar a vibraciones del enlace Mg-O^[43].

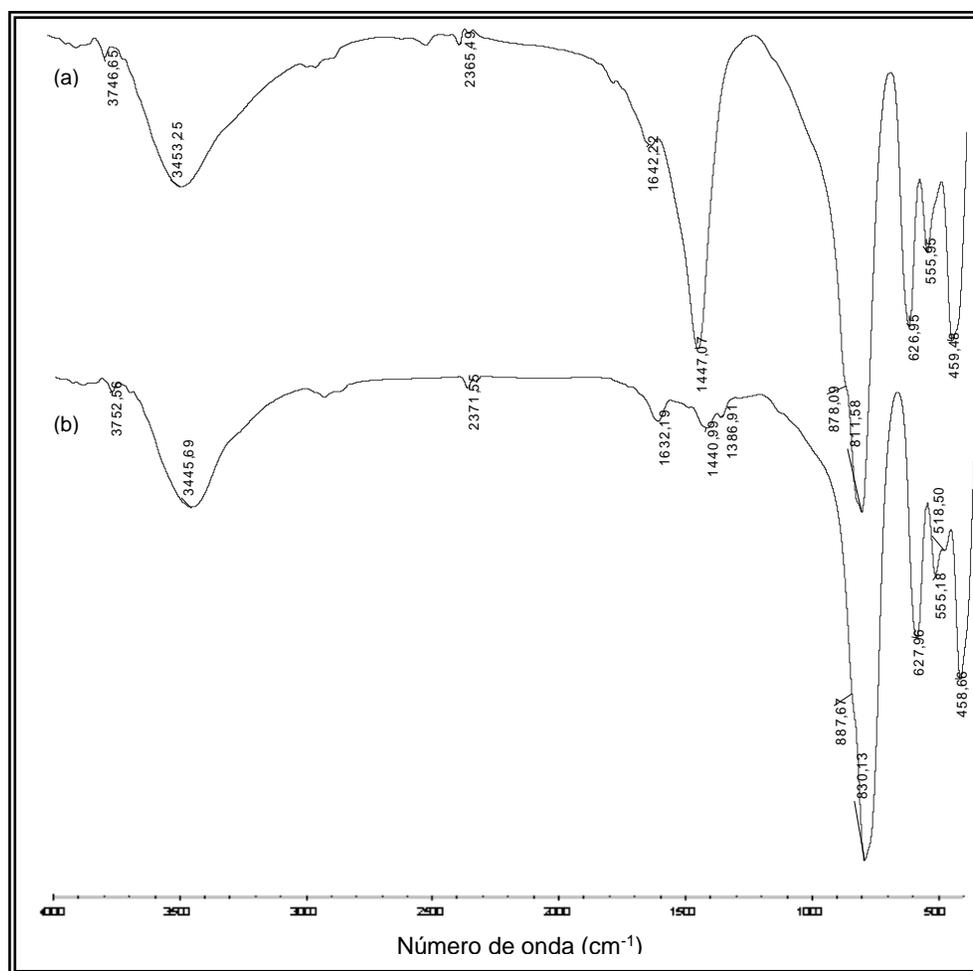


Figura 34. Espectros IR correspondientes a las muestras con composición 50%Al₂O₃-50%MgO sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 1000°C y (b) 1200°C.

Para el tratamiento a 1200°C, Figura 34 (b), la banda a 1447 cm^{-1} , correspondiente a la fase orgánica, ya no es tan fuerte lo que indica reducción; la banda asociada a modos vibracionales enlace Al-O está ubicada a 830 cm^{-1} . Se observa, además, la aparición de una banda débil a 518 cm^{-1} que podría corresponder a vibraciones del enlace Mg-O, algo similar debe ocurrir para la ubicada en 555 cm^{-1} ; las bandas a 627 cm^{-1} , y 458 cm^{-1} se asocian a modos vibracionales del enlace Al-O.

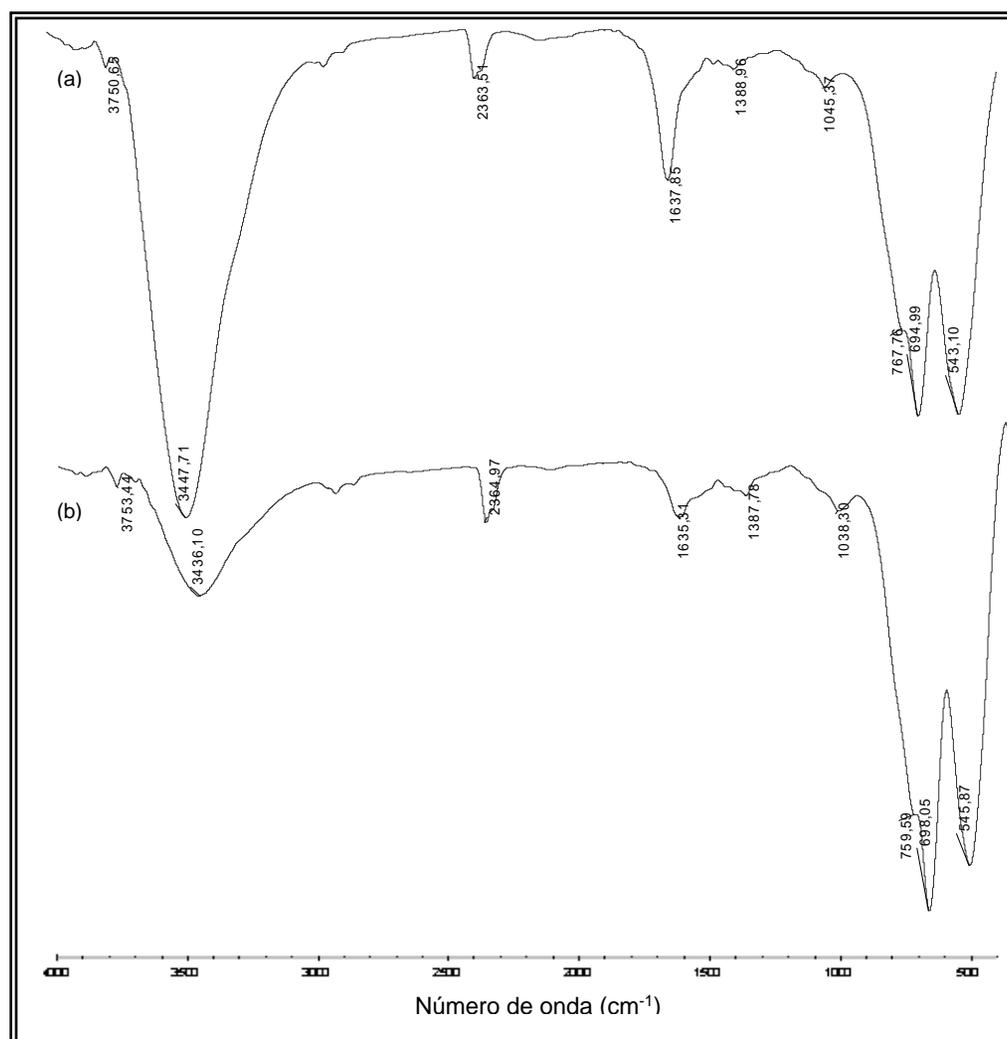


Figura 35. Espectros IR correspondientes a las muestras con composición 50%Al₂O₃-50%MgO sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: a) 1350°C y b) 1450°C.

En el espectro IR de la muestra tratada a 1350°C, Figura 35 (a), se observa que las bandas ubicadas a bajos números de onda sufren cambios apreciables al compararlas con sus correspondientes espectros en los de 1000°C y 1200°C; las bandas que estaban ubicadas a 811 cm^{-1} y 830 cm^{-1} , para los tratamientos antes mencionados, ya no se observan. Son evidentes las bandas ubicadas a $\sim 767 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 694 \text{ cm}^{-1}$, que se podrían asociar a vibraciones de los enlaces Al-O, y la banda a $\sim 543 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a vibraciones de los enlaces Mg-O. Para la muestra tratada a 1450°C, Figura 35 (b), su espectro muestra desplazamientos de las bandas salvo aquellas asociadas a las vibraciones de los enlaces Al-O, $\sim 759 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 698 \text{ cm}^{-1}$, y la del enlace Mg-O, a $\sim 545 \text{ cm}^{-1}$, que no se modifican.

En la Tabla 7 se presentan las bandas representativas encontradas en los espectros del sistema con composición 50%Al₂O₃-50%MgO.

Tabla 7. Principales bandas presentes en los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras con composición 50%Al₂O₃-50%MgO obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Tipo de vibración	TT 1000°C λ (cm^{-1})	TT 1200°C λ (cm^{-1})	TT 1350°C λ (cm^{-1})	TT 1450°C λ (cm^{-1})
O-H (ν_1, ν_3)	3453	3445	3750	3436
H-O-H Modo de flexión	1642	1632	1637	1635
C-H	2365-1447	2371-1440	2363	2364
(NO ₃) ⁻¹	---	1386	1388	1387
Mg-O	555	555	543	545
Al-O	878-811- 626-459	887-830-627- 518-458	767-694	759-698

Las diferencias existentes entre los espectros de las muestras con composiciones 95%Al₂O₃-5%Na₂O, 80%Al₂O₃-20Na₂O y 50%Al₂O₃-50%Na₂O son bastante notorias, lo cual indica la presencia de grupos funcionales diferentes y por lo tanto de compuestos diferentes (como se verificará con el estudio de rayos-x que se le realizó a estas muestras); para las muestras con composiciones 95%Al₂O₃-5%MgO, tratada a 1450°C, y 80%Al₂O₃-20%Na₂O, tratada a 1350°C, se obtuvieron espectros similares al espectro característico de la β -alúmina, Figura 21 (c), mientras que para la muestra con composición 50%Al₂O₃-50%Na₂O el espectro es muy diferente.

- **Difracción de Rayos X (DRX)**

Los difractogramas correspondientes a la muestra dopada con composición 95%Al₂O₃-5%MgO y tratada a diferentes temperaturas, se muestran en la Figura 36. La Figura 36 (a) corresponde al difractograma de la muestra pre-calcinada a 350°C, en él se puede observar que la muestra es completamente amorfa.

Para la muestra tratada a 1000°C se observa que ella ha cristalizado, Figura 36 (b), tal que los picos corresponden principalmente a la fase cristalina mayoritaria de aluminato de sodio NaAlO₂ (PDF33-1200). En la Figura 36 (c), se indica el difractograma de la muestra tratada térmicamente a 1350°C el cual pone en evidencia una mezcla de fases: la fase cristalina más importante es el aluminato de sodio y con fases secundarias un óxido de aluminio, AlO (PDF75-0278) con un pico alrededor de los 31° y óxido de aluminio Al₂O₃ (PDF03-0915) con dos picos alrededor de los 18° y 25° que corresponden a la fase cristalina de.

En el difractograma de la muestra tratada a 1450°C, Figura 36 (d) se observan ciertos cambios en la posición de los picos, a diferencia de lo que presentaron los Difractogramas de las muestras tratadas a 1000°C y 1350°C; para esta muestra también se presenta una mezcla de fases. La fase cristalina mayoritaria corresponde a un óxido de aluminio-magnesio-sodio, Na₂MgAl₁₀O₁₇ (PDF76-0602), con presencia adicional de óxido de magnesio, MgO (PDF30-0794) con un pico alrededor de los 29°, aluminato de sodio NaAl₅O₈ (PDF19-1173) con dos picos alrededor de los 21° y 37° y un aluminato de sodio, NaAl₂₃O₃₅ (PDF73-1717).

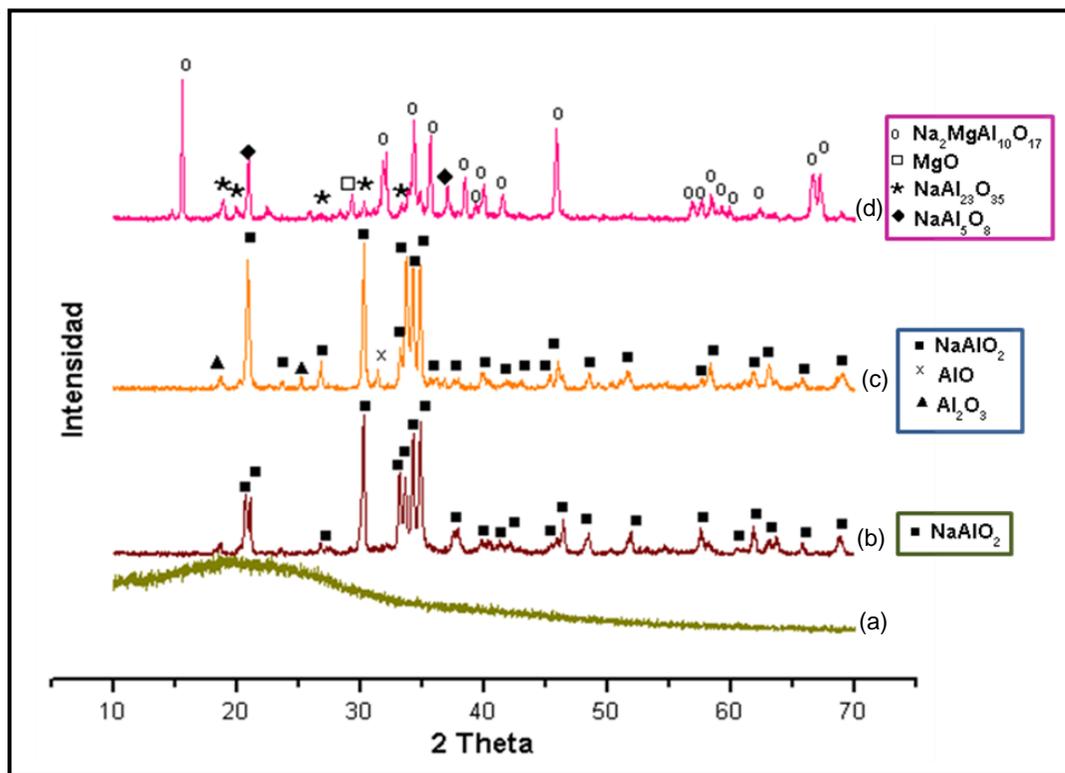


Figura 36. Difractogramas de Rayos X correspondientes a las muestras con composición 95%Al₂O₃-5%MgO sintetizadas por Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a)350°C, (b)1000°C, (c) 1350°C y (d) 1450°C.

Las fases cristalinas Na₂MgAl₁₀O₁₇, NaAl₂₃O₃₅ y NaAl₅O₈ obtenidas en la muestra con composición 95%Al₂O₃-5%MgO, tratada a 1450°C, están asociadas a fases conductoras β y β'' alúmina, respectivamente [38,42]. Además, la presencia de la fase Na₂MgAl₁₀O₁₇ indica que el Mg⁺² sustituyó parte de los Al⁺³ que constituían los bloques espinela, siendo ésta la Na-β-alúmina estabilizada con el Mg; es importante anotar que la compensación de carga la positiva generada por la sustitución se logra por la adición de un ión de Na adicional [3,44]. El posible mecanismo de sustitución que se puede considerar para el caso de la Na-β-alúmina estabilizada con Mg es [45]:



Lo anterior permitiría tener una estructura ordenada con el átomo de Mg localizado en una única posición, en el centro de simetría, en la mitad de los bloques espinela de su celda unitaria. Actualmente, consideraciones electrostáticas hacen más probable que los Mg

aleatoriamente reemplazan átomos de Al localizados en donde termina el plano del ión alcalino (plano espejo) [44]. Por otra lado, la literatura [46] reportó que la conductividad eléctrica de β -alúmina se incrementa dopando con MgO, debido a que la sustitución de Al^{+3} por Mg^{+2} reduce el número de oxígenos intersticiales.

En la Tabla 8 se resumen las principales fases cristalinas que se encuentran presentes en las muestras tratadas térmicamente con composición 95% Al_2O_3 -5%MgO.

Tabla 8. Principales fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos con composición 95% Al_2O_3 -5%MgO tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

TT 1000°C	TT 1350°C	TT 1450°C
NaAlO_2	NaAlO_2	$\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ NaAl_5O_8 $\text{NaAl}_{23}\text{O}_{35}$

En la Figura 37 se presentan los difractogramas obtenidos de las muestras con composición 80% Al_2O_3 -20%MgO que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas por una hora. En la Figura 37 (a) se observa el difractograma de la muestra pre-calcinada, en él se evidencia que la muestra es completamente amorfa. La muestra tratada a 1000°C está cristalizada siendo la fase cristalina más importante un aluminato de sodio, NaAlO_2 (PDF33-1200); además se observan picos de poca intensidad que corresponden al aluminato de sodio, Na_5AlO_4 (PDF74-0744), y dos picos ubicados aproximadamente a 18° y 43° que corresponden al compuesto MgAl_2O_4 (PDF33-0853), el cual presenta una estructura tipo espinela [42].

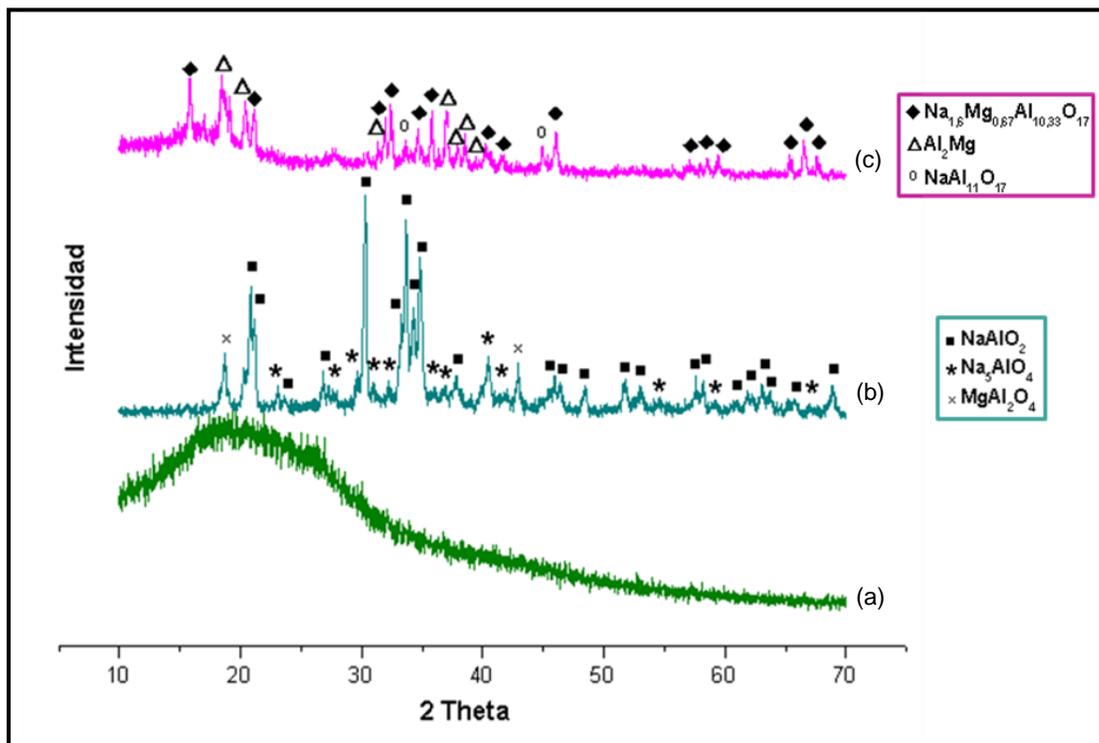


Figura 37. Difractogramas de Rayos X correspondientes a las muestras con composición 80%Al₂O₃-20%MgO sintetizadas por Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a)350°C, (b)1000°C y (c) 1350°C.

El difractograma correspondiente a la muestra tratada térmicamente a 1350°C, Figura 37 (c), indica la presencia de varias fases cristalinas. La principal fase cristalina es un óxido de aluminio-magnesio-sodio, Na_{1,6}Mg_{0,67}Al_{10,33}O₁₇ (PDF35-0438), además existen picos que se pueden asociar al compuesto Al₂Mg (PDF03-0876) y dos picos de poca intensidad que indican la presencia del óxido de aluminio-sodio NaAl₁₁O₁₇ (PDF01-1300). Las fases cristalinas presentes, Na_{1,6}Mg_{0,67}Al_{10,33}O₁₇, fase estabilizada con Mg, y NaAl₁₁O₁₇ están muy relacionadas con la β-alúmina y sus propiedades de conducción [3,29].

Las principales fases cristalinas identificadas con DRX para las muestras con composición 80%Al₂O₃-20%MgO que fueron tratadas térmicamente se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Principales fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos con composición 80%Al₂O₃-20%MgO tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

TT 1000°C	TT 1350°C
NaAlO ₂ Na ₅ AlO ₄	Na _{1.6} Mg _{0.67} Al _{10.33} O ₁₇

Los difractogramas de la muestra con composición 50%Al₂O₃-50%MgO se indican en la Figura 38. La caracterización con DRX se realizó a muestras tratadas a 1000°C y 1350°C por una hora. La Figura 38 (a) corresponde al difractograma de la muestra pre-calcinada a 350°C donde se pone en evidencia que la muestra es amorfa. A 1000°C, Figura 38 (b), el difractograma de la muestra indica que ha cristalizado y que ella presenta varias fases cristalinas: NaMg₂Al₁₅O₂₅ (PDF27-0730) y un aluminato de sodio NaAlO₂ (PDF33-1200) como fases mayoritarias, también está presente una fase cristalina relacionada con un aluminato de magnesio MgAl₂O₄ (PDF47-0254), una fase minoritaria de aluminato de sodio Na₂Al₂₂O₃₄ (PDF72-1406), fase β-alúmina, que se presenta con un pico de poca intensidad alrededor de los 23°. El Al₁₂Mg₁₇ (PDF73-1148) con un pico a 40°, MgO (PDF75-0447) con picos a 43° y 62°, y Al_{0,666}O₁₆ (PDF80-0956) compuesto al que se le asocia un pico intenso ubicado en 38° .

La muestra tratada a 1350°C por una hora , Figura 38 (c), está mejor cristalizada porque sus picos se encuentran muy bien definidos. En el difractograma se identifica como fase mayoritaria un óxido de magnesio aluminio, Mg_{0,4}Al_{2,4}O₄ (PDF84-0378), además de un óxido de aluminio sodio, Na_{1,7}Al₁₁O₁₇ (PDF84-0381). Existen dos picos de poca intensidad ubicados a 20° y 33° se pueden asociar con los que presenta el óxido de aluminio sodio, Na₂Al₂₂O₃₄ (PDF72-1406), y un pico a los 34° que puede corresponder al magnesio, Mg (PDF35-0821). Para esta composición, las fases relacionadas con la Na-β-alúmina serían las fases minoritarias Na_{1,7}Al₁₁O₁₇ y Na₂Al₂₂O₃₄, además está presente el compuesto Mg_{0,4}Al_{2,4}O₄.

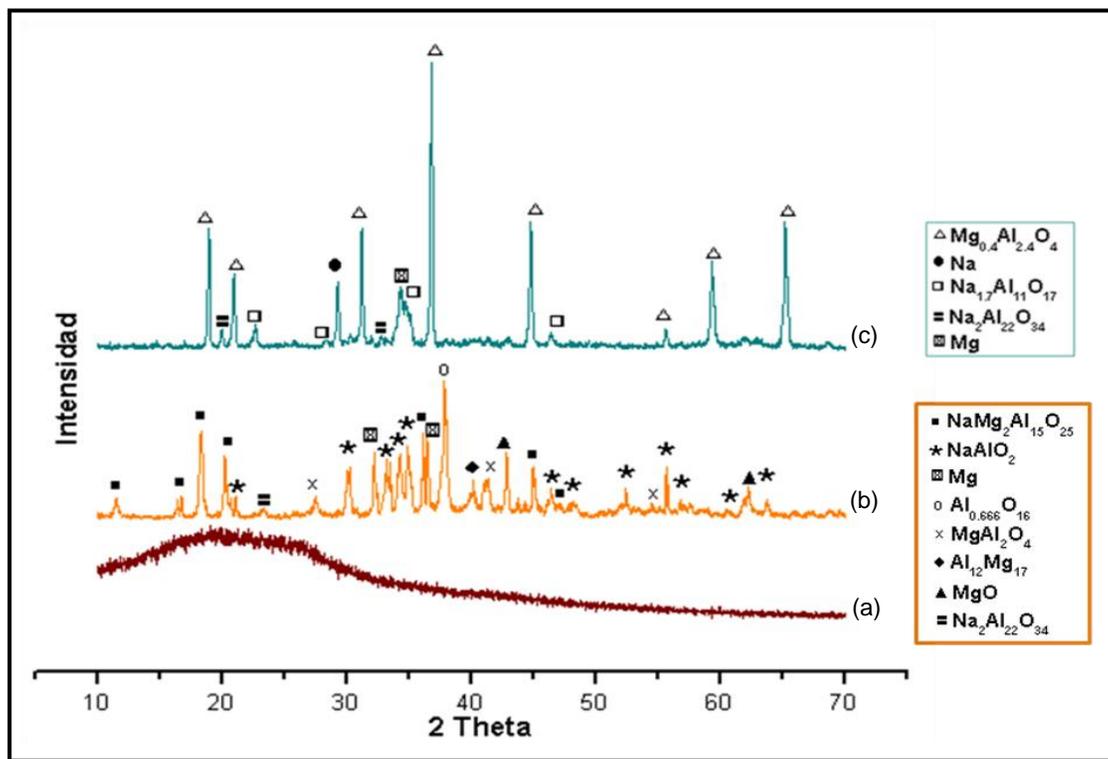


Figura 38. Difractogramas de Rayos X correspondientes a las muestras con composición 50%Al₂O₃-50%MgO sintetizadas por Pechini y que fueron tratadas térmicamente durante una hora a: (a) 350°C, (b)1000°C y (c) 1350°C.

La caracterización con Difracción de Rayos X permitió confirmar los resultados que se obtuvieron con espectroscopia Infrarroja ya que se puso en evidencia que para las composiciones 95%Al₂O₃-5%MgO, tratada a 1450°C, y 80%Al₂O₃-20%MgO, a 1350°C, cuyos espectros eran similares al espectro característico de la β-alúmina, los difractogramas de estas composiciones, sometidas a estos tratamientos térmicos, mostraron como fases cristalinas mayoritarias las asociadas a la β-alúmina, Na₂MgAl₁₀O₁₇ y Na_{1,6}Mg_{0,67}Al_{10,33}O₁₇. Por otro lado, el espectro de la muestra con composición 50%Al₂O₃-50%MgO, a 1350°C, difería bastante de las otras composiciones lo cual indicaba la presencia de un compuesto diferente a la Na-β-alúmina o alguna fase estabilizada de ella. Para esta composición, su difractograma indicó que la mayoritaria era un aluminato de magnesio Mg_{0,4}Al_{2,4}O₄. De acuerdo a estos resultados, existe una adecuada coherencia entre el estudio con espectroscopia infrarroja y con DRX de tal

manera que a partir de la caracterización de las muestras con espectroscopia infrarroja se puede predecir la formación de la fase de interés (β -alúmina).

En la Tabla 10 se presentan las principales fases cristalinas identificadas en las muestras composición 50%Al₂O₃-50%MgO que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Tabla 10. Principales fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos con composición 50%Al₂O₃-50%MgO tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

TT 1000°C	TT 1350°C
NaAlO ₂ NaMg ₂ Al ₁₅ O ₂₅	Mg _{0.4} Al _{2.4} O ₄ Na _{1.7} Al ₁₁ O ₁₇ Na ₁₁ Al ₂₂ O ₃₄

Las muestras dopadas, con diferentes porcentajes, cristalizaron a 1000°C contrario a lo que sucedió con la muestra sin dopado (Figura 22), la cual cristalizó a 1350°C. Posiblemente, la adición del Mg⁺² a la muestra favoreció la cristalización a menor temperatura. Por otro lado, al analizar las composiciones 95%Al₂O₃-5%MgO y 80%Al₂O₃-20%MgO se pudo notar también el efecto de la presencia del Mg⁺² puesto que para la composición con 20%MgO la temperatura a la cual se obtuvo las fases conductoras fue 1350°C mientras que para la composición 95%Al₂O₃-5%MgO, la fase de interés se obtuvo a 1450°C.

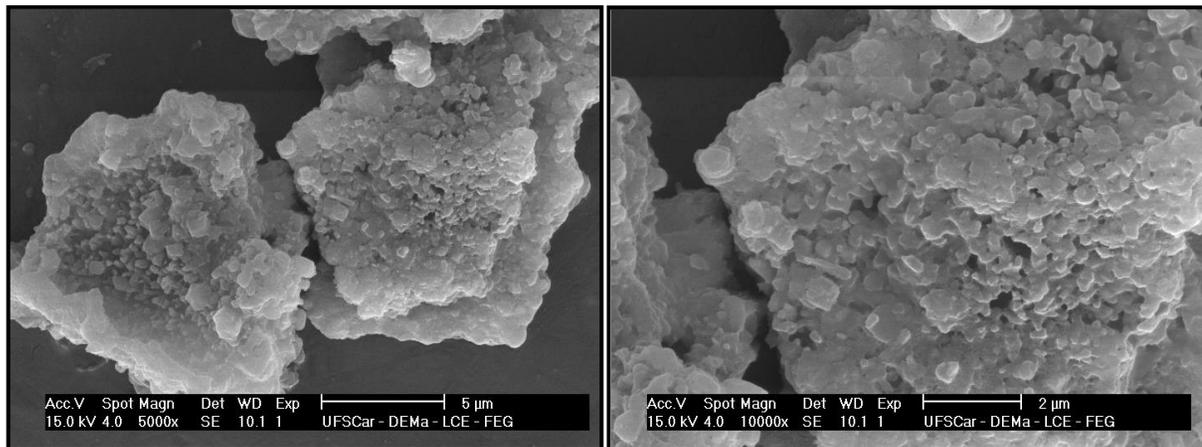
Con base en la caracterización realizada con Difracción de Rayos X de los polvos obtenidos por Pechini, para todos los porcentajes de dopado con magnesio, se caracterizaron con Microscopia Electrónica de Barrido y se conformaron piezas que se caracterizaron microestructural y eléctricamente, las muestras con composiciones 95%Al₂O₃-5%MgO y 80%Al₂O₃-20%MgO, ya que las fases obtenidas para estas composiciones, en muestras tratadas a 1450°C/1 hora y 1350°C/1 hora respectivamente, correspondían a las fases conductoras de interés para este estudio.

- **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

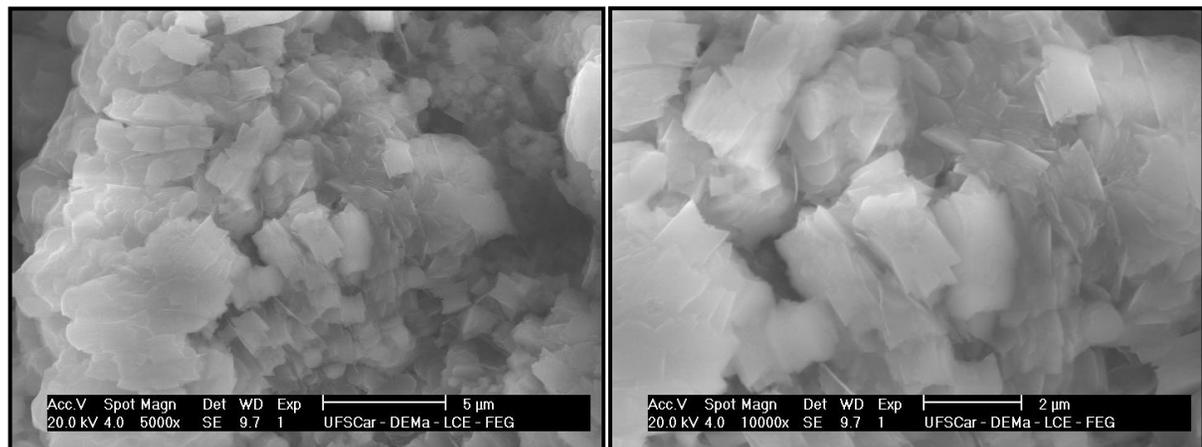
En la Figura 39, se muestran micrografías obtenidas con MEB de los sólidos con composición 95%Al₂O₃-5%MgO tratados a diferentes temperaturas durante una hora. La Figura 39 (a) corresponde a la muestra tratada a 1000°C, en ella se observan aglomerados de tamaño micrométrico, los cuales están conformados por partículas primarias de tamaños menores a 0.5 μm que tienen una forma irregular; en ciertas partes del aglomerado las pequeñas partículas se encuentran más consolidadas, y se identifican pequeños poros.

Para los polvos tratados a 1350°C se obtuvieron las imágenes que se muestran en la Figura 39 (b). En ellas se observan partículas laminares de forma casi rectangular con tamaño de aproximadamente 1 μm, las cuales conforman estructuras laminares desordenadas.

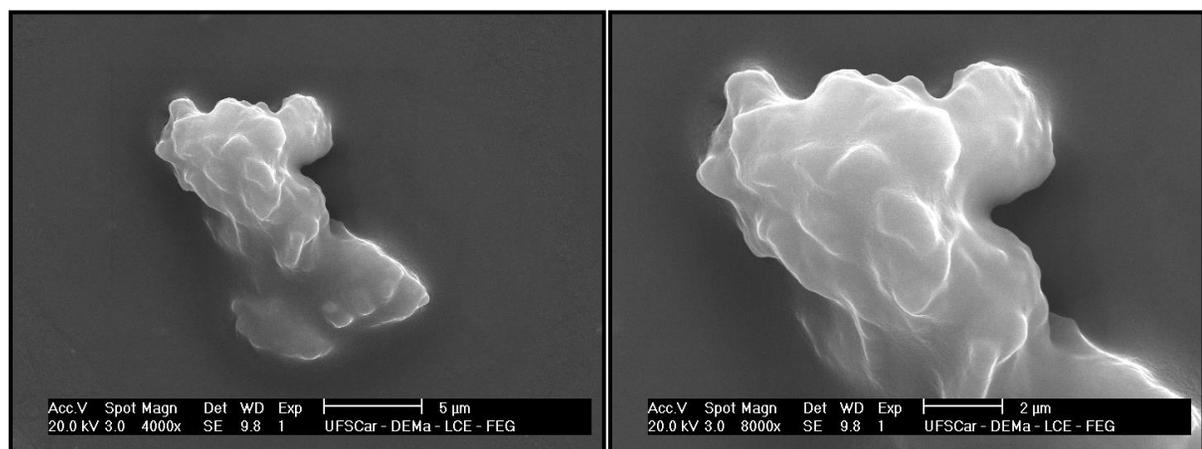
En las imágenes que se obtuvieron para la muestra tratada a 1450°C, Figura 39 (c), se observan agregados, más que aglomerados ya que a estas temperaturas se deben consolidar las partículas al favorecerse los procesos de sinterización; el tamaño de estos agregados es de orden micrométrico y presentan una forma irregular.



(a)



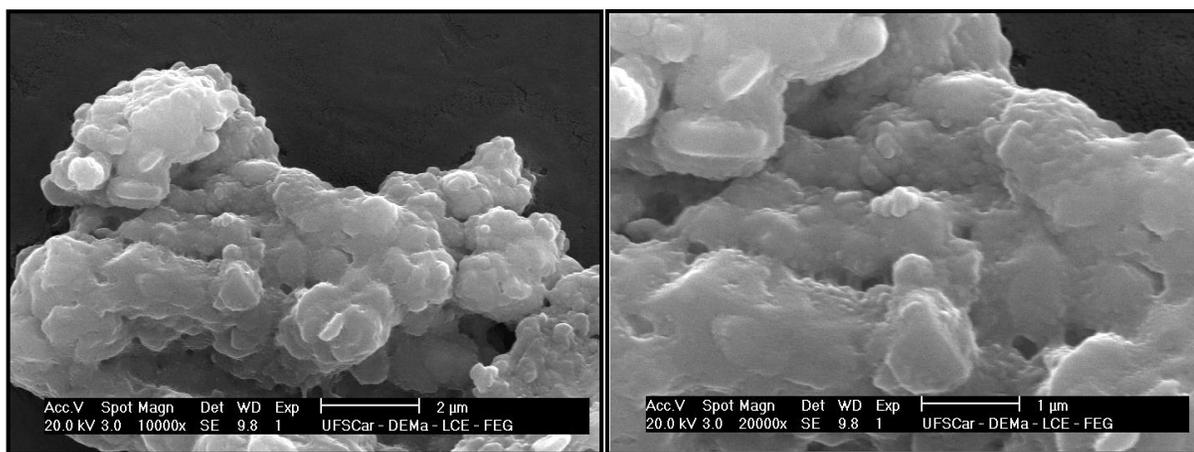
(b)



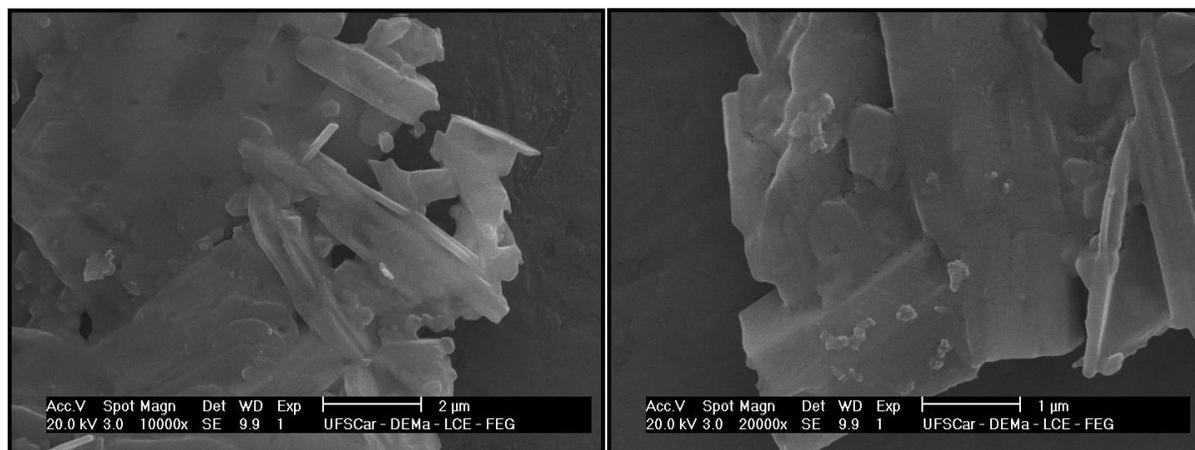
(c)

Figura 39. Micrografías obtenidas con MEB de los polvos con composición 95%Al₂O₃-5%MgO y que fueron tratados térmicamente a: (a) 1000°C, (b) 1350°C y (c) 1450°C.

Para los polvos con composición 80%Al₂O₃-20%MgO y tratados térmicamente a 1000°C, Figura 40 (a), las imágenes muestran aglomerados de tamaño micrométrico corresponden realmente a partículas secundarias y no a partículas primarias. Para la muestra tratada a 1350° C se observan partículas muy bien consolidadas, agregados, con superficies lisas, identificándose algunas partículas con formas alargadas, los agregados dan la apariencia de gran dureza.



(a)



(b)

Figura 40. Micrografías obtenidas con MEB de los polvos con composición 80%Al₂O₃-20%MgO tratados a: (a) 1000°C y (b) 1350°C.

5.5. Síntesis de Na-β-alúmina dopada con estroncio

Considerando que las β-alúminas de tierras raras, $MMgAl_{10}O_{17}$ con $M=Sr$ por ejemplo, tienen una estructura similar a la de Na-β-alúmina, ya que los iones M^{2+} están localizados en los sitios de los iones Na en la capa de conducción y de ese modo tienen alta movilidad. En este trabajo se determinó el efecto de la presencia del estroncio sobre la conductividad en la Na-β-alúmina.

5.5.1. Procedimiento experimental

Para la síntesis de Na-β-alúmina dopada con estroncio se determinaron las cantidades en moles de los precursores teniendo en cuenta los porcentajes de dopado a estudiar considerando la presencia de Na_2O y SrO en la estructura. Se utilizó como fuente de estroncio al acetato de estroncio ($(Sr(CH_3COO)_2$ -Sigma Aldrich) y de sodio al hidróxido de sodio (NaOH-Mallinckrodt 98.7%). En la Tabla 11 se indican los porcentajes de los precursores empleados durante la síntesis y las cantidades correspondientes utilizadas durante el proceso.

El procedimiento utilizado durante la síntesis es similar al que se describió en el apartado 5.1.2.1; la cantidad de acetato de estroncio correspondiente a cada porcentaje de interés, se adicionó a la mezcla homogénea y transparente, de ácido cítrico + etilenglicol+nitrato de aluminio, antes que el hidróxido de sodio.

Tabla 11. Porcentaje en moles de los precursores de sodio y estroncio y las cantidades utilizadas de los mismos durante la síntesis de la β-alúmina dopada con estroncio.

	Na ₂ O			SrO		
%	95	80	50	5	20	50
Peso en moles (g)	0.6976	0.5351	0.2839	0.0941	0.3440	0.7303

5.5.2. Caracterización del polvo cerámico

- **Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)**

Los polvos obtenidos de Na- β -alúmina dopada con estroncio fueron tratados térmicamente a 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1350°C y 1450°C, y caracterizados con espectroscopia infrarroja para conocer los grupos funcionales presentes en ellos. Los espectros de las muestras con composición 80%Na₂O – 20%SrO, se indican en las Figuras 41 y 42.

La muestra tratada a 1000°C, Figura 41 (a), presentó como principales bandas las correspondientes al enlace O-H, a $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$, y a $\sim 1646\text{ cm}^{-1}$ la banda del enlace H-O-H, además de la banda ubicada a $\sim 2364\text{ cm}^{-1}$ asociada a la fase orgánica de la muestra, debido al enlace C-H. La banda a $\sim 1397\text{ cm}^{-1}$ corresponde al modo de tensión asimétrico del NO₃⁻. Las bandas ubicadas a $\sim 886\text{ cm}^{-1}$, $\sim 838\text{ cm}^{-1}$, $\sim 805\text{ cm}^{-1}$, 737 cm^{-1} y 461 cm^{-1} se pueden asociar a modos vibracionales de los enlaces Al-O, mientras que las bandas que se encuentran alrededor de 629 cm^{-1} y 559 cm^{-1} se pueden asociar a vibraciones del enlace Sr-O modo tensión^[43,47].

Las bandas que se presentan a bajos números de onda, las cuales dan información acerca de la parte inorgánica del sistema, para la muestra tratada a 1100°C, Figura 41(b), son similares a las que presentó la tratada a 1000°C aunque se presentan algunos desplazamientos, hacia menores números de onda, como por ejemplo a 735 cm^{-1} y 437 cm^{-1} , así como hacia mayores, como las ubicadas a 841 cm^{-1} , 633 cm^{-1} y 561 cm^{-1} . Para la muestra tratada a 1100°C, Figura 41 (b), las bandas ubicadas a 735 cm^{-1} y 561 cm^{-1} tienen una intensidad débil mientras que la ubicada a 805 cm^{-1} es aguda e intensa.

Para la muestra tratada a 1200°C, Figura 41 (c) se hace más evidente el doblete que conforman las bandas a 831 cm^{-1} y 803 cm^{-1} , mientras que la banda a 735 cm^{-1} , no se observa en el espectro. En este espectro se incremento la intensidad relativa de la banda a 455 cm^{-1} .

En la Figura 42 se presentan los espectros obtenidos de las muestras tratadas a 1300°C, 1350°C y 1450°C para la composición 80%Na₂O-20%SrO.

La banda que se encontraba en 882 cm⁻¹, para el tratamiento a 1200°C, no es evidente en el espectro de la muestra tratada a 1300°C, mientras si lo es el doblete conformado por las bandas a 842 cm⁻¹ y 798 cm⁻¹. La banda que se encontraba a 803 cm⁻¹ ahora se desplazó a 798 cm⁻¹, Figura 42 (a), nuevamente se hace evidente la banda a 730 cm⁻¹ que se puede asociar a los modos vibracionales del enlace Al-O. Para la muestra tratada a 1350°C, Figura 42(b), no aparece en su espectro la banda a ~730 cm⁻¹. Las bandas representativas del compuesto de interés, sufren leves desplazamientos pero en general se conservan.

La muestra tratada a 1450°C, Figura 42 (c), su espectro muestra bandas intensas a 643 cm⁻¹ y 428 cm⁻¹; el doblete ahora lo conforman las bandas a 843 cm⁻¹ y 797 cm⁻¹, y la intensidad de la banda a 559 cm⁻¹ es baja. Los tratamientos térmicos propiciaron cambios apreciables en las bandas, principalmente la formación del doblete que debe estar relacionado con los enlaces de Al-O, por lo tanto la acción de la temperatura ocasionaría la formación de una estructura con mayor estabilidad.

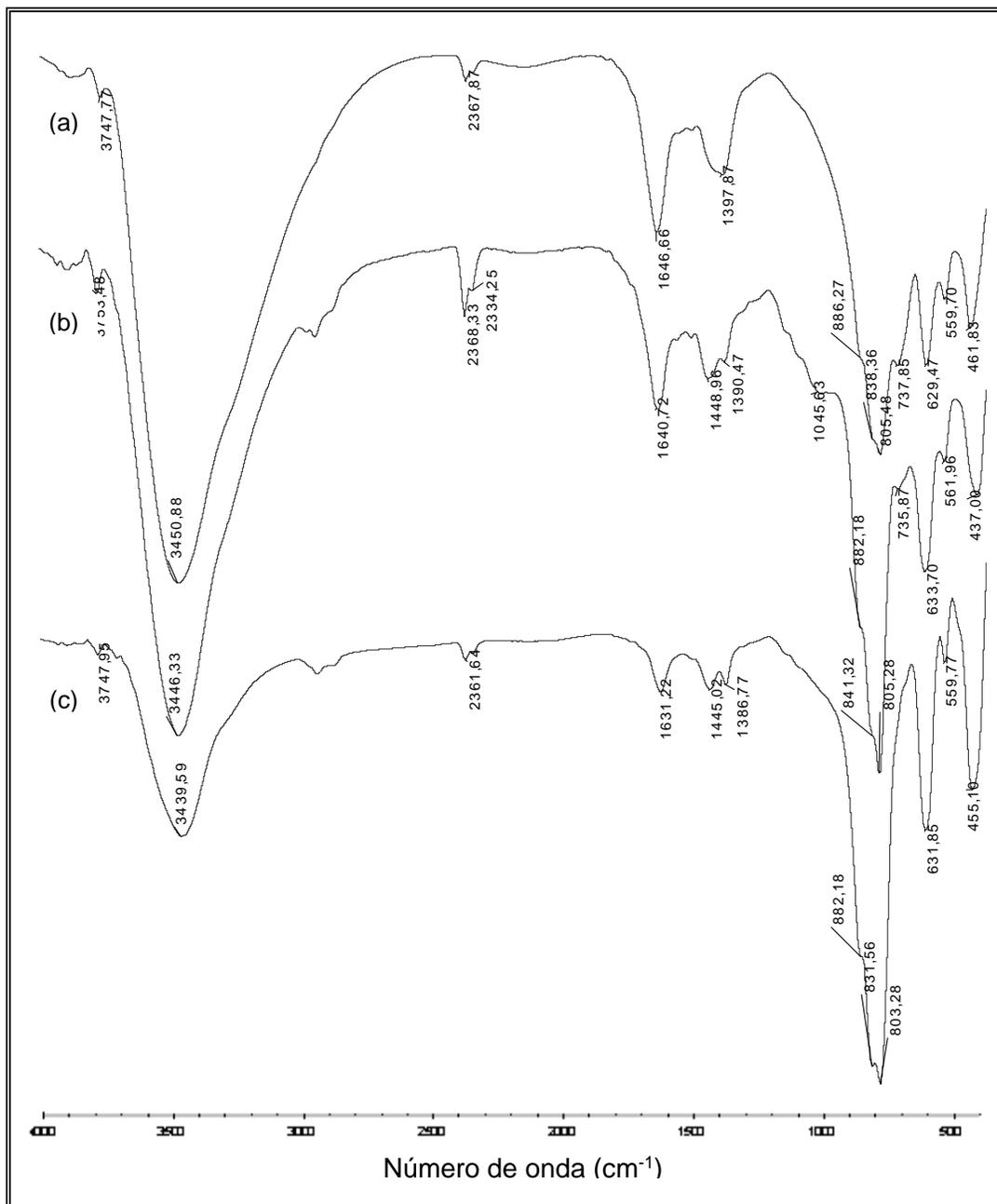


Figura 41. Espectros IR correspondientes a muestras con composición 80%Na₂O-20%SrO sintetizadas por el método de Pechini y tratadas térmicamente a: (a) 1000°C, (b) 1100°C y (c) 1200°C.

En la Tabla 12 se resumen las principales bandas presentes en los espectros IR de las muestras con composición 80%Na₂O-20%SrO tratadas térmicamente.

Tabla 12. Principales bandas presentes en los espectros IR correspondientes a las muestras con composición 80%Na₂O-20%SrO obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Tipo de vibración	TT 1000°C λ (cm ⁻¹)	TT 1100°C λ (cm ⁻¹)	TT 1200°C λ (cm ⁻¹)	TT 1300°C λ (cm ⁻¹)	TT 1350°C λ (cm ⁻¹)	TT 1450°C λ (cm ⁻¹)
O-H (ν ₁ , ν ₃)	3450	3446	3439	3454	3453	3447
H-O-H Modo de flexión	1646	1640	1631	1646	1647	1647
C-H	2367	2366-1448	2361-1445	2368-1455	2367-1468	2367-1432
(NO ₃) ⁻¹	1397	1390	1386	1392	1369	---
Sr-O	629-559	633-561	631-559	643-555	644-551	643-559
Al-O	886-838- 805-737- 461	882-841- 805-735- 437	882-831- 803-455	842-798- 730-444	898-844- 785-421	843-797- 428

Para la composición 50%Na₂O – 50%SrO, los espectros IR obtenidos para las muestra tratadas a 1000°C y 1200°C se muestran en la Figura 43; en la Figura 44 se presentan los espectros correspondientes a las muestra tratadas a 1350°C y 1450°C.

El espectro de la muestra tratada a 1000°C, Figura 43 (a), presenta las bandas correspondientes a los enlaces O-H, en ~3451 cm⁻¹, y H-O-H a ~1647 cm⁻¹. Las bandas que se pueden asociar a la fase orgánica de la muestra se ubican a ~2371 cm⁻¹ y 1452 cm⁻¹ y están relacionada con el enlace C-H; la banda a ~1384 cm⁻¹ corresponde al modo de tensión asimétrico del NO₃⁻. Las bandas ubicadas a 649 cm⁻¹ y 505 cm⁻¹ pueden corresponder a modos vibracionales del enlace Sr-O. Las bandas a 893 cm⁻¹, 849 cm⁻¹, 790 cm⁻¹ y 437 cm⁻¹ se asocian a modos vibracionales de los enlaces Al-O.

El espectro de la muestra tratada a 1200°C, Figura 43 (b), no presento la banda ubicada en 505 cm⁻¹ pero si existe una banda a 724 cm⁻¹ que podría asociarse a modos vibracionales del enlace Al-O. Para la muestra tratada a 1350°C, Figura 44 (a), se observan bandas similares a las mencionadas, con la ubicada a 718 cm⁻¹ con menor intensidad relativa.

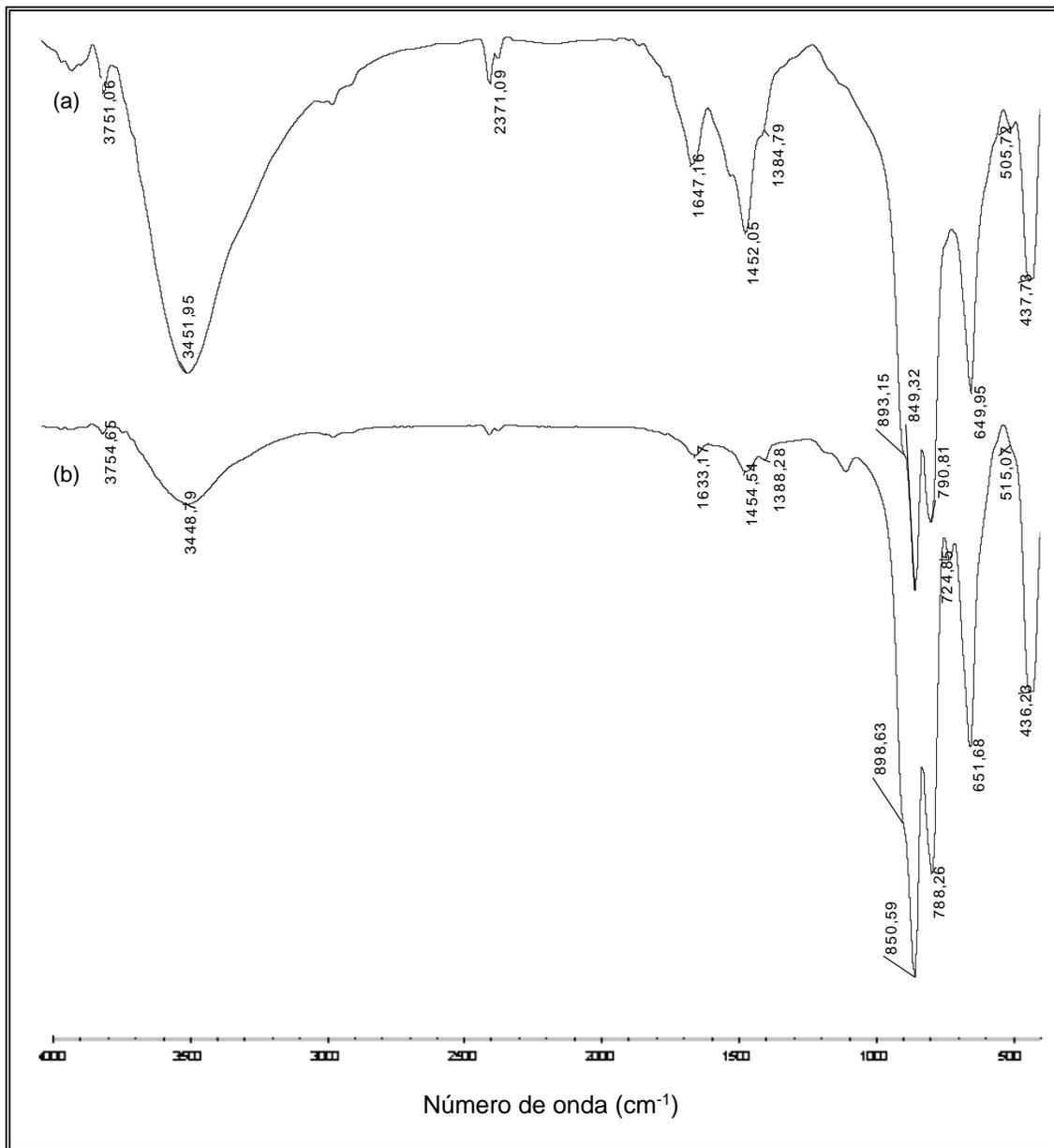


Figura 43. Espectros IR correspondientes a muestras con composición 50%Na₂O-50%SrO sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente a: (a) 1000°C y (b) 1200°C.

El espectro correspondiente a la muestra tratada a 1450°C, Figura 44 (b), presenta una banda débil a 510 cm^{-1} que puede asociarse al Sr-O. Las bandas características asociadas a los enlaces Al-O permanecen.

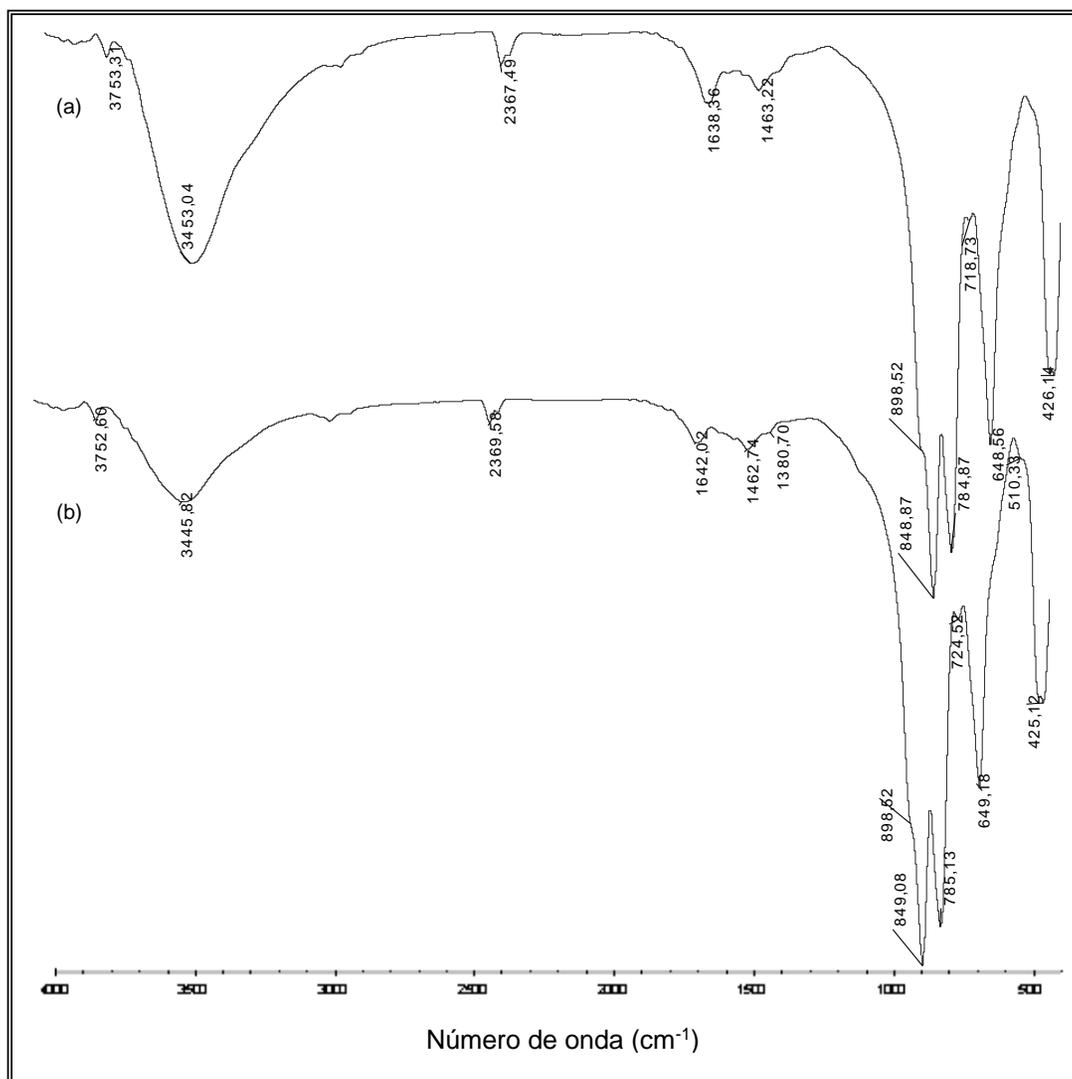


Figura 44. Espectros IR correspondientes a muestras con composición 50%Na₂O-50%SrO sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente a: (a) 1350°C y (b) 1450°C.

Las principales bandas presentes en los espectros IR de las muestras con composición 50%Na₂O-50%SrO se resumen en la Tabla 13.

Tabla 13. Principales bandas presentes en los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras con composición 50%Na₂O-50%SrO obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Tipo de vibración	TT 1000°C λ (cm ⁻¹)	TT 1200°C λ (cm ⁻¹)	TT 1350°C λ (cm ⁻¹)	TT 1450°C λ (cm ⁻¹)
O-H (ν ₁ , ν ₃)	3451	3448	3453	3445
H-O-H Modo de flexión	1647	1633	1638	1642
C-H	2371-1452	2370-1454	2367-1463	2369-1462
(NO ₃) ⁻¹	1384	1388	---	1380
Sr-O	649-505	651-515	648	649-510
Al-O	893-849- 790-437	898-850-788- 724-436	898-848- 784-718-426	898-849- 785-724-425

Para la composición 95%Na₂O-5%SrO, los espectros IR se muestran en la Figura 45 y corresponden a sólidos tratados térmicamente a 1000°C, 1200°C, 1350°C y 1450°C. La Figura 45 (a) muestra el espectro del sólido tratado a 1000°C y en él se observan las bandas características que presentan las composiciones anteriores: la banda asociada al enlace O-H, a ~3461 cm⁻¹, la banda ubicada a ~1648 cm⁻¹ del enlace H-O-H, las bandas asociadas al enlace C-H de la parte orgánica ubicadas a ~2368 cm⁻¹ y 1444 cm⁻¹, a ~1391 cm⁻¹ la banda correspondiente al NO₃⁻, a ~878 cm⁻¹, 808 cm⁻¹, ~739 cm⁻¹ y 461 cm⁻¹ las vibraciones de los enlaces Al-O y a 629 cm⁻¹ y 558 cm⁻¹ las bandas correspondientes al enlace Sr-O; una banda débil, no muy evidente, se encuentra a 878 cm⁻¹ que se puede asociar a los modos vibracionales del enlace Al-O.

Para la muestra tratada a 1200°C, Figura 45 (b), las bandas correspondientes al enlace Sr-O se presentan a 626 cm⁻¹, 559 cm⁻¹ y aparece una nueva banda débil alrededor de los 518 cm⁻¹. Bandas asociadas a los modos vibracionales del enlace Al-O se presentan ahora a 886 cm⁻¹, 800 cm⁻¹, 734 cm⁻¹ y 461 cm⁻¹.

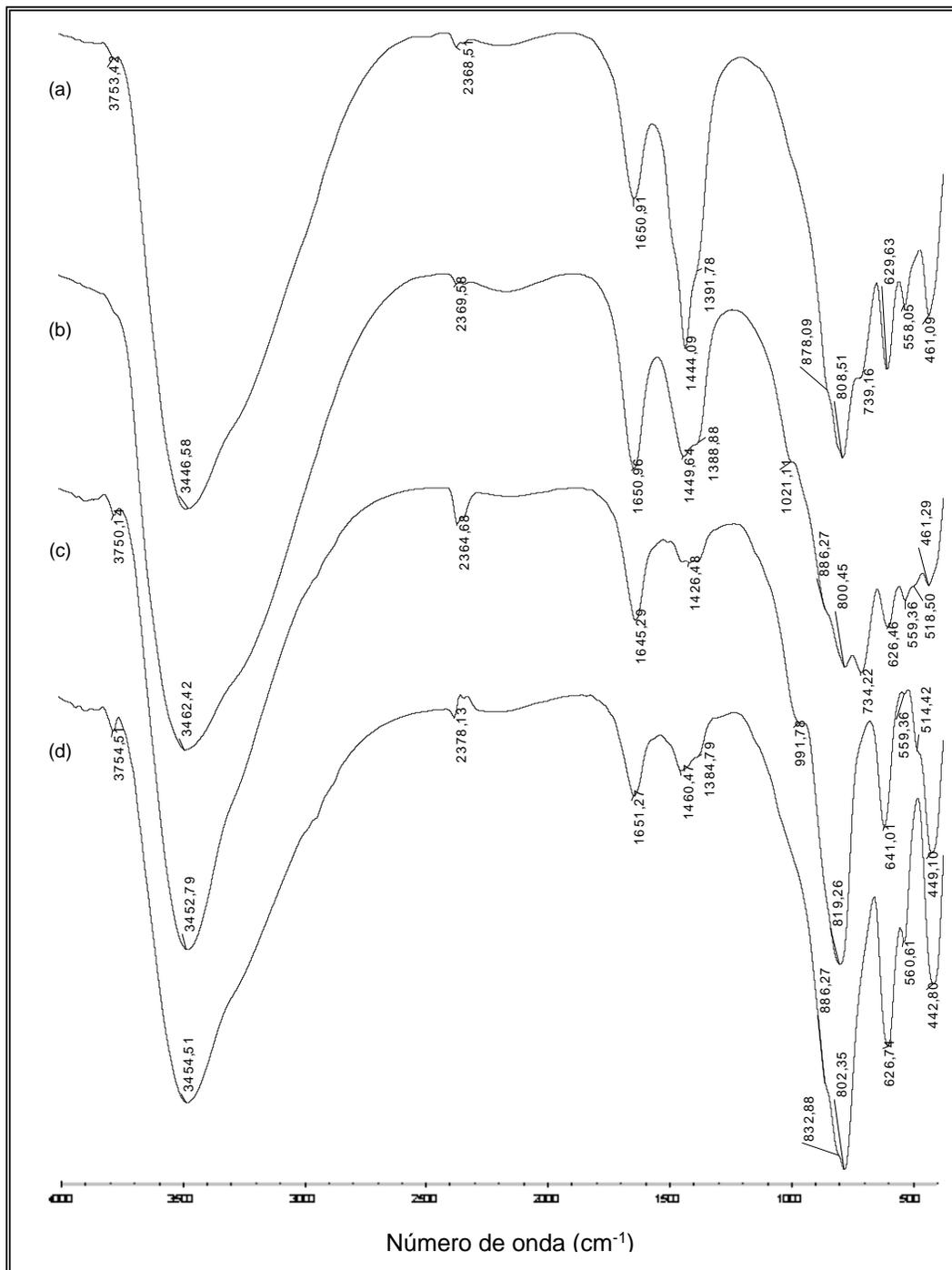


Figura 45. Espectros IR correspondientes a muestras con composición 95%Na₂O-5%SrO sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 1000°C, (b) 1200°C, (c) 1350°C y (d) 1450°C.

En el espectro de la muestra tratada a 1350°C, Figura 45 (c), existe una nueva banda a 991 cm^{-1} que puede asociarse a vibraciones del enlace Al-O [19]. Se observan bandas intensas a 819 cm^{-1} y 449 cm^{-1} , también correspondientes a las vibraciones del enlace Al-O y otra la banda ubicada a 641 cm^{-1} así como una banda débil a 559 cm^{-1} y 514 cm^{-1} que representan las vibraciones de los enlaces Sr-O. En la muestra tratada a 1450°C, las bandas asociadas al enlace Al-O se ubican a 886 cm^{-1} , 832 cm^{-1} , 802 cm^{-1} y 442 cm^{-1} . Y las bandas asociadas al enlace Sr-O ahora se encuentran a 626 cm^{-1} y 560 cm^{-1} .

En la Tabla 14 se encuentra resumidas las principales bandas presentes en los espectros IR de las muestras con composición 95%Na₂O-5%SrO tratadas térmicamente.

Tabla 14. Principales bandas presentes en los espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras con composición 95%Na₂O-5%SrO obtenidas por el método Pechini y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Tipo de vibración	TT 1000°C λ (cm^{-1})	TT 1200°C λ (cm^{-1})	TT 1350°C λ (cm^{-1})	TT 1450°C λ (cm^{-1})
O-H (ν_1, ν_3)	3446	3462	3452	3454
H-O-H Modo de flexión	1650	1650	1645	1651
C-H (NO ₃) ⁻¹	2368-1444 1391	2369-1449 1388	2364-1426 ---	2378-1460 1384
Sr-O	629-558	626-559-518	641-559-514	626-560
Al-O	878-808- 739-461	886-800-734- 461	991-819-449	886-832- 802-442

Del estudio realizado a las muestras del sistema Al₂O₃-Na₂O-SrO, utilizando espectroscopia infrarroja, creemos que el doblete alrededor de los 800 cm^{-1} es importante como referente para el análisis realizado. Para la muestra con composición 80%Na₂O-20%SrO el doblete, que se asocia al enlace Al-O, se obtiene de manera evidente a partir del tratamiento a 1300°C mientras que para la composición 50%Na₂O-50%SrO las bandas que conforman este doblete son intensas y se hacen evidentes a 1000°C lo que indicaría que al adicionar una mayor cantidad de Sr al sistema se favorecería la obtención de una estructura más estable a menor temperatura (mejor definidos estos modos vibracionales relacionados con el enlace Al-O). Para el sistema con composición

95%Na₂O-5%SrO no fue evidente el doblete aún para tratamientos a 1450°C, probablemente la cantidad de estroncio adicionada no es suficiente para que este catión sustituya al sodio y se incorpore en la estructura. Si se considera que la formación del doblete indica la obtención de una estructura estable en el material, esta última composición no se tuvo en cuenta para las posteriores caracterizaciones de las muestras (DRX y MEB).

- **Difracción de Rayos X (DRX)**

Los polvos obtenidos por el método Pechini de las composiciones 50%Na₂O-50%SrO y 80%Na₂O-20%SrO, después de ser tratados térmicamente fueron caracterizados con Difracción de Rayos X (DRX) para conocer las fases cristalinas presentes en ellas. En la Figura 46 se presentan los difractogramas de las muestras sintetizadas del sistema Al₂O₃-Na₂O-Sr-O con composición 50%Na₂O-50%SrO y que fueron tratadas a 1000°C, Figura 46 (a), y a 1350°C, Figura 46 (b). Para el tratamiento a 1000°C la muestra presentó como fase cristalina mayoritaria un óxido de estroncio aluminio, SrAl₂O₄ (PDF74-0794). Los otros picos presentes en el difractograma corresponderían a un óxido de estroncio aluminio del tipo Sr₅Al₂O₈ (PDF10-0065), en una menor cantidad, al igual que a un óxido de composición Sr₃Al₂O₆ (PDF03-0741) y a fase cristalina de un óxido de sodio aluminio, NaAlO₂ (PDF20-1073).

Para la muestra tratada a 1350°C se observaron picos que corresponden al compuesto Na₂Al₂₂O₃₄ (PDF72-1406), β-alúmina, y a los compuestos Sr₃Al₂O₆, Sr₅Al₂O₈, SrAl₂O₄ y NaAlO₂.

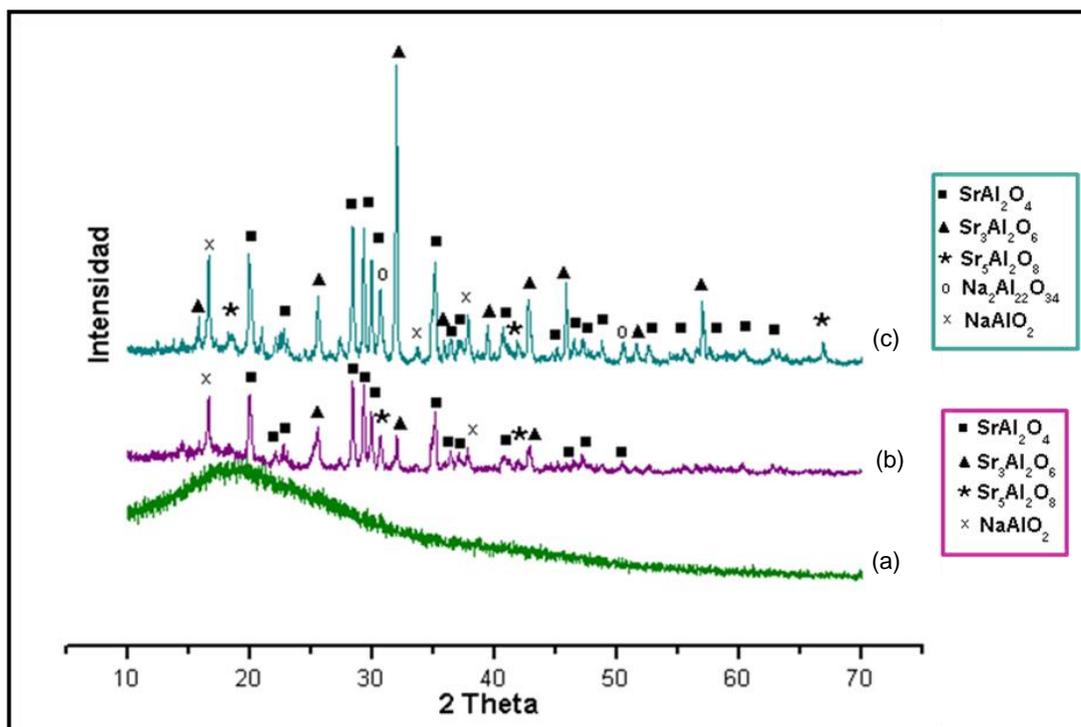


Figura 46. Difractogramas de Rayos X correspondientes a muestras con 50%Na₂O-50%SrO sintetizadas por Pechini y tratadas térmicamente durante una hora a: (a) 350°C, (b) 1000°C y (c) 1350°C.

En la Tabla 15 se resumen las principales fases cristalinas presentes en los sólidos de composición 50%Na₂O-50%SrO tratados térmicamente.

Tabla 15. Principales fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos con composición 50%Na₂O-50%SrO tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

TT 1000°C	TT 1350°C
SrAl ₂ O ₄ Sr ₃ Al ₂ O ₆	SrAl ₂ O ₄ Sr ₃ Al ₂ O ₆

Los difractogramas de los polvos sintetizados por Pechini con composición 80%Na₂O-20%SrO, y que fueron tratados térmicamente a 1000°C y 1350°C, se muestran en la Figura 47.

En el difractograma de la muestra tratada a 1000°C se encuentra como fase cristalina mayoritaria un óxido de aluminio estroncio, SrAl₂O₄ (PDF34-0379), y en menor cantidad un óxido de aluminio estroncio con fórmula Sr₃Al₂O₆ (PDF24-1187). La presencia de un

pico intenso ubicado aproximadamente a 33° da indicio de la presencia de un óxido de aluminio estroncio de composición SrAl_4O_7 (PDF76-0839). Por otro lado, los dos picos ubicados a 30° y 63° , el primero de ellos de considerable intensidad, puso en evidencia la presencia del óxido de estroncio SrO (PDF74-1227). Para esta composición se tiene más compuestos presentes en el material, Figura 47, que para el sólido del sistema 50% Na_2O -50% SrO , Figura 46.

En la muestra tratada a 1350°C se observó que la fase cristalina más importante correspondía a un óxido de aluminio estroncio con fórmula SrAl_2O_4 (PDF74-0794). Los picos que se encuentran ubicados a 33° y 37° se pueden asociar al óxido de sodio aluminio $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ (PDF72-1406), β -alúmina; otro compuesto que puede estar presente en la muestra es un óxido de aluminio estroncio de composición SrAl_4O_7 (PDF25-1208).

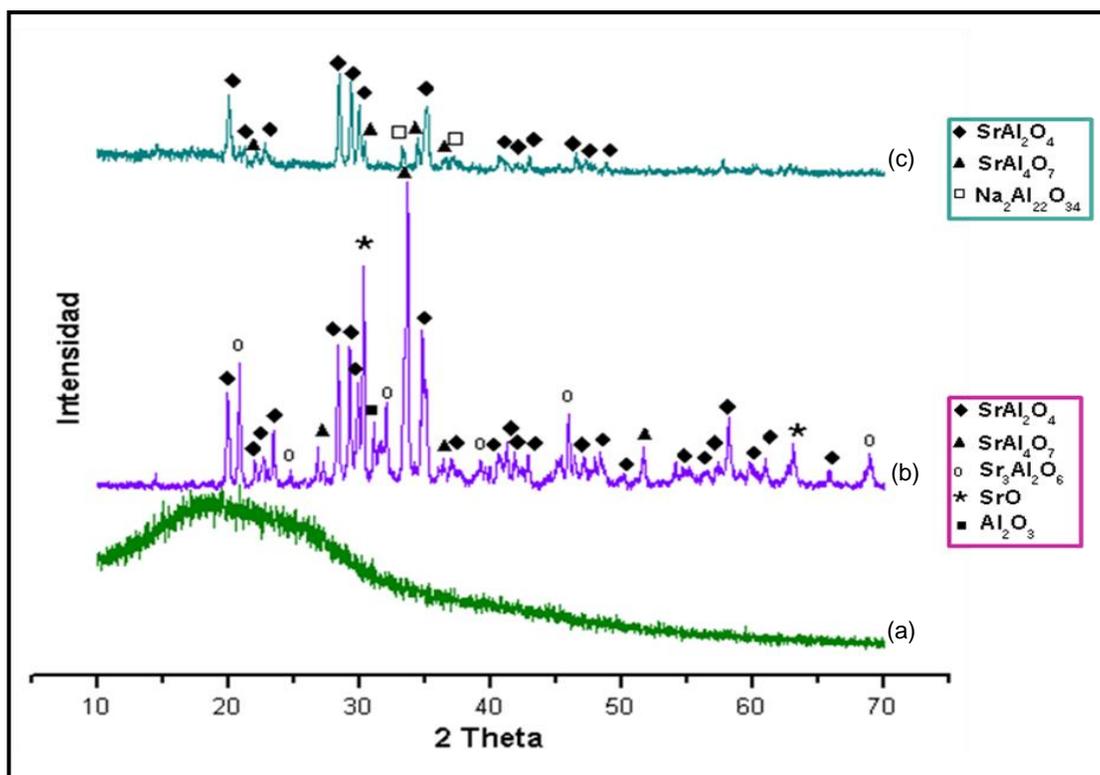


Figura 47. Difractogramas de Rayos X correspondientes a muestras con composición 80% Na_2O -20% SrO sintetizadas por Pechini y tratadas térmicamente por una hora a: (a) 350°C , (b) 1000°C y (c) 1350°C .

Las principales fases cristalinas identificadas en las muestras con composición 80%Na₂O-20%SrO con DRX se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16. Principales fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos con composición 80%Na₂O-20%SrO tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

TT 1000°C	TT 1350°C
SrAl ₂ O ₄ Sr ₃ Al ₂ O ₆	SrAl ₂ O ₄ SrAl ₄ O ₇

De los resultados de Difracción de Rayos X realizada a las muestras con composición 50%Na₂O-50%SrO y 80%Na₂O-20%SrO se puede concluir que para las dos composiciones existe mezcla de fases. Para ambas composiciones predominan las fases relacionadas con el estroncio (Sr) que con la β-alúmina. La fase cristalina mayoritaria encontrada en ambas composiciones, para las muestras tratadas a 1350°C/1 hora, fue el es SrAl₂O₄. Los polvos obtenidos por Pechini, dopados con estroncio, seleccionados para conformar piezas para la caracterizarlas microestructural y eléctricamente, fueron las composiciones 50%Na₂O-50%SrO y 80%Na₂O-20%SrO con tratamiento térmico a 1350°C por 1 hora.

Las fases cristalinas mayoritarias obtenidas en las muestras dopadas con estroncio (Sr), poseen una estructura tipo Magnetoplumbita (MP) ^[48], la cual consiste en bloques espinela y capas de conducción, al igual que la fase β-alúmina, empaquetadas alternativamente formando una estructura por capas. La mayor diferencia entre la β-alúmina y la magnetoplumbita es que la primera admite un cierto contenido y arreglo de los iones en la capa de conducción ^[49].

Para las composiciones empleadas en este estudio, posiblemente, la formación de la fase magnetoplumbita se produjo debido a que la cantidad de iones presentes en las diferentes composiciones, se ubicaron en sitios que favorecieron la formación de esta fase y no la de β-alúmina, debido a que los parámetros estructurales son determinados por el catión grande ubicado en la capa de conducción, tanto para los dos tipos de hexaluminatos magnetoplumbita como para la β-alúmina ^[50].

El tipo de estructura que se puede formar estaría determinado por la carga y el radio del catión grande presente en la capa de conducción. En el presente estudio, una estructura típica de magnetoplumbita se formó. En conclusión, una estructura magnetoplumbita se hace favorable siempre que la carga del catión grande se incremente, y la estructura β -alúmina se hace más estable siempre que el tamaño del catión se incremente. Por lo tanto, los hexaluminatos que poseen cationes divalentes en la capa de conducción cambian su tipo de estructura de acuerdo al radio del ión. Cationes divalentes grandes forman hexaluminatos tipo magnetoplumbita [49].

Se ha reportado que la estructura β -alúmina es estabilizada para sistemas de hexaluminatos conteniendo SrO si se incorpora Mg, puesto que el Mg^{+2} entra en los bloques espinela reemplazando el ion trivalente Al^{+3} , y el desbalance de carga genera defectos en la estructura, o algunas modificaciones de la estructura; la compensación de carga se logra con una carga positiva en la capa de conducción, esta carga positiva sería los iones de Sr^{+2} [48].

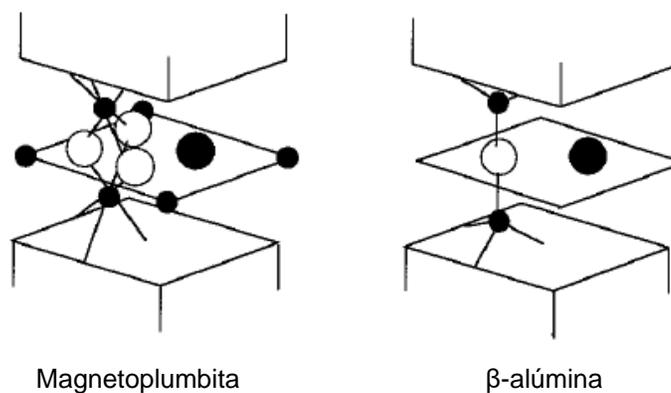


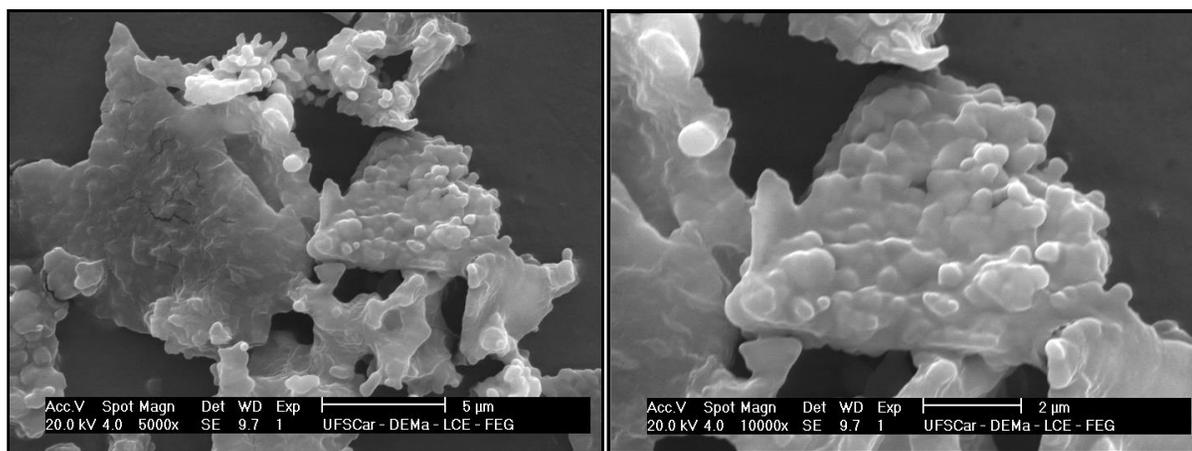
Figura 48. Representación esquemática de los planos de conducción de la magnetoplumbita y la β -alúmina. Círculos grandes rellenos representan los cationes grandes, pequeños círculos rellenos son iones de Al, y círculos grandes sin relleno son oxígenos.

- **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

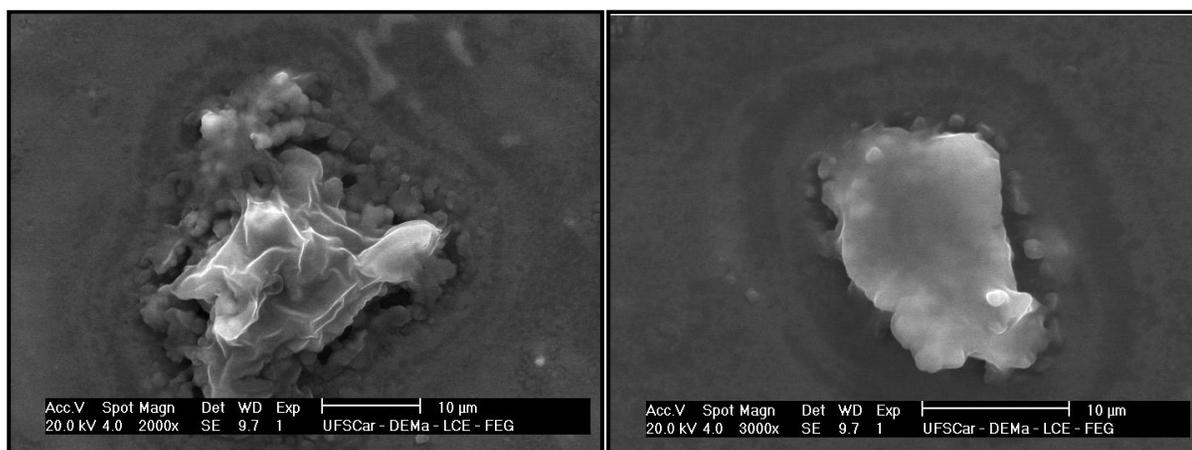
La caracterización con Microscopía Electrónica de Barrido de los polvos sintetizados por Pechini y que fueron dopados con Sr, para las composiciones de 80%Na₂O-20%SrO y 50%Na₂O-50%SrO, se presenta en las Figura 49 y Figura 50, respectivamente.

En la Figura 49 (a) se presentan las Micrografías de la composición 80%Na₂O-20%SrO de polvos a 1000°C, en ellas se puede observar aglomerados con tamaño del orden de las micras; aquellos aglomerados tienen forma irregular y están muy compactos.

Para la muestra tratada a 1350°C, Figura 49 (b), se observan partículas muy bien consolidadas, con superficies lisas y un tamaño de aproximadamente 10 µm; para este valor de temperatura se favorecen procesos de sinterización y se obtienen más agregados que aglomerados, alrededor de los agregados se observan pequeñas partículas con forma esférica.



(a)

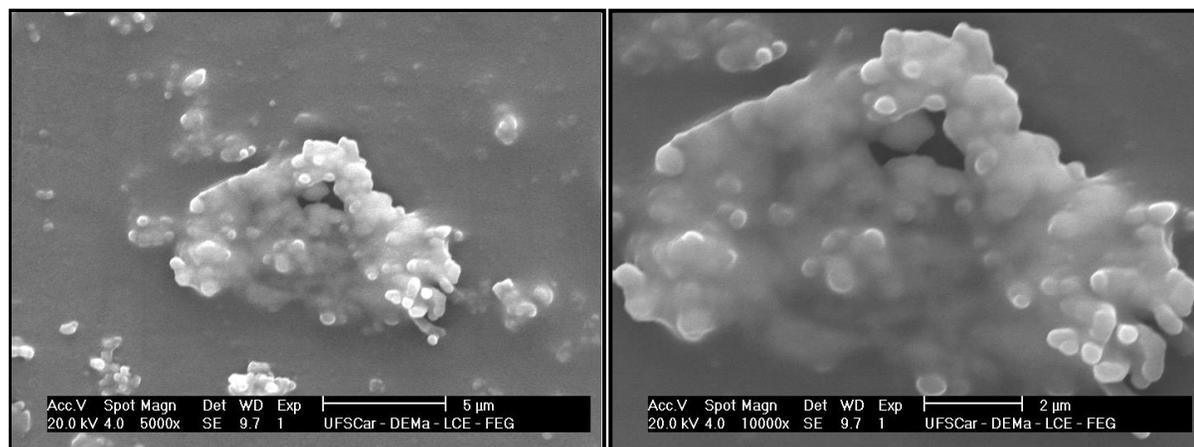


(b)

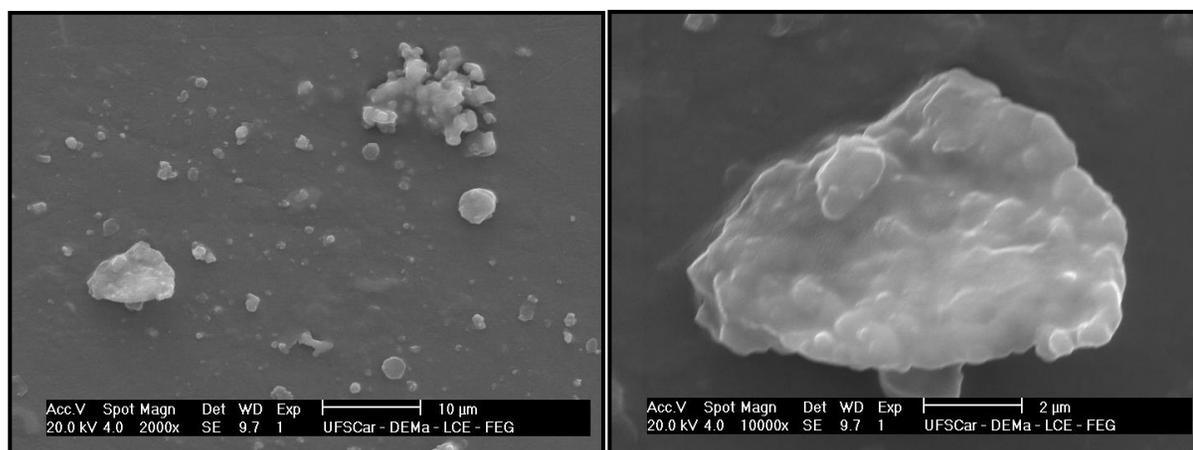
Figura 49. Micrografías de MEB correspondientes a muestras con composición 80%Na₂O-20%SrO y sometidas a tratamientos a diferentes temperaturas por una hora: (a) 1000°C y (b) 1350°C.

Para la composición 50%Na₂O-50%SrO, las micrografías de los polvos tratados a 1000°C y 1350°C se muestran en la Figura 50. En las micrografías de la muestra tratada a 1000°C, Figura 50 (a), se observan partículas de un tamaño aproximado a los 0,5 µm, estas partículas tienen forma casi esférica y se observa que se encuentran fuertemente unidas en los agregados.

Para la muestra tratada 1350°C, Figura 50 (b), se observan partículas de tamaño de orden micrométrico, posiblemente agregados que se pueden formar por la alta temperatura a la que se someten las pequeñas partículas; las partículas secundarias están muy bien consolidadas, su forma y su superficie es irregular.



(a)



(b)

Figura 50. Micrografías de MEB de las muestra con composición 50%Na₂O-50%SrO sometidas a tratamientos térmicos a: (a)1000°C y (b) 1350°C.

En general, para todos los sistemas que se sintetizaron por el método Pechini su caracterización con Microscopía Electrónica de Barrido muestra formación de aglomerados y para temperaturas altas como 1350°C y 1450°C agregados, porque se activan los procesos de sinterización.

6. PROCESAMIENTO CERÁMICO DE LOS POLVOS DE Na- β -ALÚMINA SINTETIZADOS

6.1. Aspectos generales del prensado de piezas cerámicas

Durante el conformado de piezas cerámicas, una de las etapas importantes es el prensado de los polvos cerámicos. El prensado es una operación que permite la compactación de un polvo granulado (masa), contenida en el interior de una matriz rígida o de un molde flexible, a través de la aplicación de presión. La operación comprende tres etapas: 1) llenado de la cavidad del molde, 2) compactación de la masa y 3) extracción de la pieza. Este es el procedimiento de conformación más utilizado por la industria cerámica debido a su elevada productividad, facilidad de automatización y capacidad de producir piezas de tamaños y formas variadas, sin contracción durante el secado y con baja tolerancia dimensional [51].

Se distingue dos grandes modalidades de prensado: uniaxial y el isostático. En el prensado uniaxial la compactación del polvo se realiza utilizando una matriz rígida aplicando presión en la dirección axial, a través de soportes rígidos. Es utilizada para conformar piezas que no presentan relieves superficiales en la dirección de prensado. Si el espesor de la pieza que se desea es pequeño, y su geometría simple, la carga se puede aplicar en un solo sentido (acción simple), Figura 51. Por otro lado, para conseguir piezas de gran espesor y geometría compleja, con uniformidad de compactación, es indispensable que el prensado se realice en los dos sentidos (doble acción), Figura 51, o emplear un molde complejo con múltiples soportes.

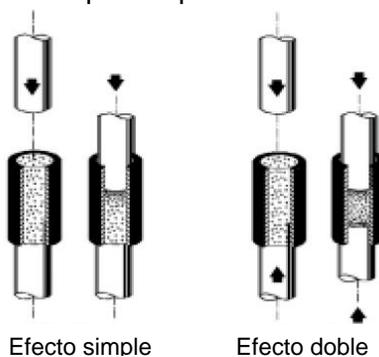


Figura 51. Esquema del prensado Uniaxial

La fricción entre las partículas del polvo, y entre ellas y la superficie del molde, impiden que la presión aplicada a una o más de las superficies de la pieza sea integralmente transmitida de forma uniforme a todas las regiones de la pieza, lo que genera gradientes de densidad en los cuerpos conformados.

En el prensado isostático, Figura 52, la compactación del polvo se realiza en el interior de un molde flexible sobre el cual actúa un fluido presurizado. Este procedimiento asegura una distribución homogénea de la presión sobre la superficie del molde. Esta técnica es empleada en la fabricación de piezas de formas complejas que presenten relieves en dos o más dirección o en piezas donde una de las dimensiones es mucho mayor que las demás, como es el caso de los tubos o barras.

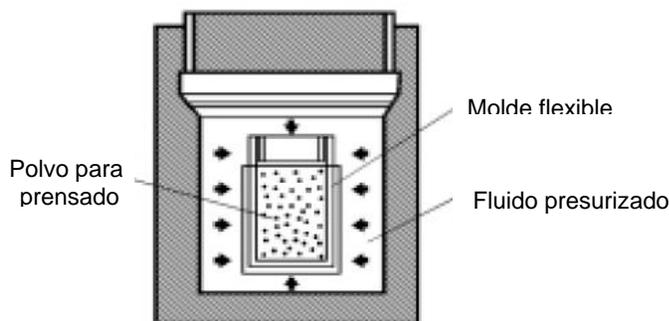


Figura 52. Esquema del prensado isostático

Los objetivos de la operación de prensado, similares a los de cualquier operación de conformado, son: obtener piezas uniformes, con dimensiones y geometría pre-establecidas, y contribuir a la obtención de la microestructura deseadas. Tanto la selección y cantidad de materia prima empleada así como las condiciones de operación que se establecen durante las diferentes etapas del proceso de fabricación, se deben considerar como una secuencia integrada de etapas, que deliberadamente, y de forma sistemática transforman una determinada formulación en un producto acabado, pasando indudablemente por diversos productos intermedios. De acuerdo con este concepto de proceso global, cada una de las etapas, y en particular la de prensado, no puede ser considerada de manera aislada ya que de su realización, y de las características microestructurales de la pieza en verde, dependen las características microestructurales del producto final. La técnica utilizada para la obtención de la masa (granulación o atomización, por ejemplo) afectará las características de la masa resultante, tanto su

distribución de tamaño de partículas como la forma y textura de los gránulos (atomización) o de los aglomerados (granulación); estas características determinan las condiciones de la etapa de prensado y las características microestructurales de la pieza en verde que se obtenga. A su vez, las características microestructurales de la pieza en verde no solo determinan las propiedades mecánicas finales de la pieza, sino que también afectará las etapas posteriores del procesamiento. Por lo tanto, condiciones de operación durante la etapa de prensado se determinarán teniendo en cuenta una ordenación espacial de las partículas, compactación, que asegure que la pieza conformada reúna los siguientes elementos:

- Una pieza en verde, posteriormente seca, con una resistencia mecánica suficiente para soportar las diversas solicitudes a lo largo del proceso productivo (secado, transporte, almacenado y quema).
- Una pieza con permeabilidad adecuada para que todas las reacciones que ocurran e involucren evolución de gases, durante la etapa de calentamiento, se completen en el tiempo adecuado.
- Un producto final que presente las características microestructurales deseadas (porosidad, distribución de tamaño de poros, tamaño de grano, etc) que favorezcan las características técnicas de las piezas (resistencia mecánica, absorción de agua, etc) ^[51].

6.1.1. Obtención de las piezas en verde

Las piezas en verde, utilizando los polvos cerámicos sintetizados por Pechini considerando las diferentes composiciones de interés se obtuvieron por prensado uniaxial mediante la prensa (Carver Model 4350, Máx 11 Ton). Para determinar la presión que se debería aplicar para obtener piezas en verde con buena densificación, se obtuvo la curva de prensado para el sistema de Na- β -alúmina. Se tomaron 0.2 g de polvo de Na- β -alúmina sintetizado por Pechini y tratado térmicamente a 1450°C, y se prensaron uniaxialmente, obteniéndose una pieza de un diámetro de 13 mm y altura 0,80 mm. Los 0.2 gramos de polvo se colocaron dentro del troquel de la prensa y se consideraron las

siete presiones que se indican en la Tabla 17, adjunta a la Figura 53. La curva obtenida muestra que entre las presiones de 77 MPa y 138 MPa se presenta un aumento gradual de la densidad indicando una reducción del volumen ocupado por los poros intergranulares por la reordenación de los gránulos.

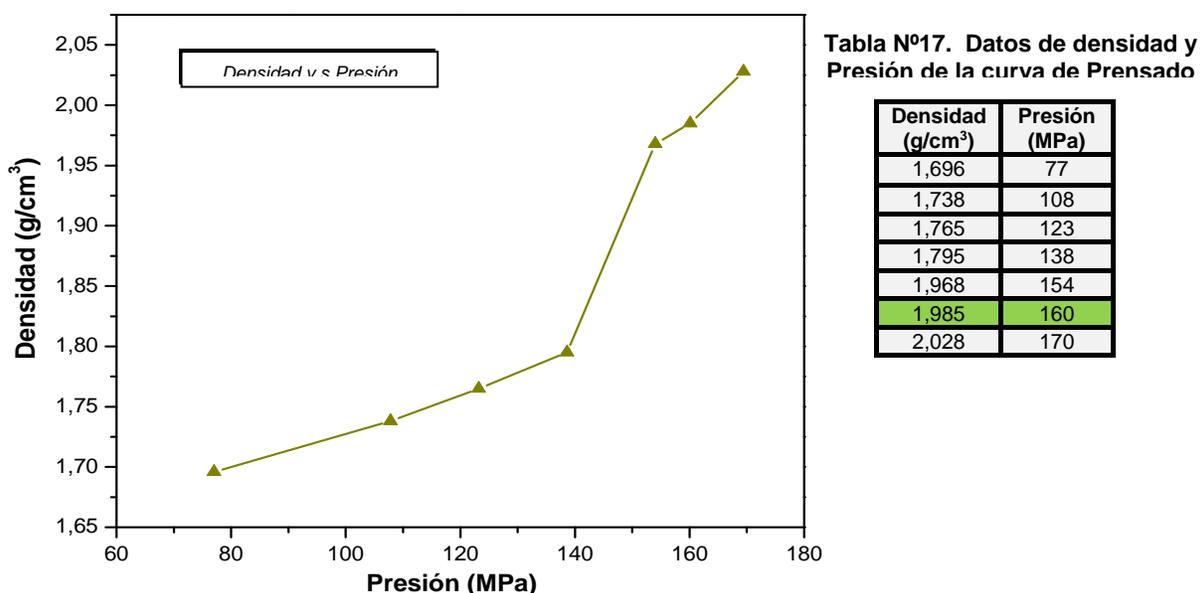


Figura 53. Curva de prensado (Densidad v.s Presión) correspondiente al sistema de Na-β-alúmina sintetizado por Pechini.

Entre las presiones de 138 MPa y 154 MPa se produjo un aumento considerable de la densidad de las piezas, posiblemente, ocurre una reducción de volumen ocupado y el tamaño de los espacios intergranulares así como del rompimiento de los aglomerados; se debería esperar que a la presión de 154 MPa se hubiera eliminado gran parte de la porosidad y se tuviera una pieza homogénea, ya que el área de contacto entre los gránulo debería ser mayor. En la parte final de la curva, es decir entre los 154 MPa y 170 MPa, se debería presentar una disminución del volumen y el tamaño de los poros intragranulares debido al deslizamiento y reordenación de las partículas.

Con base en este resultado, todas las piezas en verde conformadas de las diferentes composiciones de los polvos sintetizados por Pechini se prensaron a 160 MPa considerando que la diferencia de densificación de la muestra sometida a esta presión y la de máxima presión utilizada, 170 MPa, no varía mucho. A estas presiones altas de compactación se debe producir fractura de los agregados porosos y/o el rompimiento de los aglomerados que no se habían roto a presiones menores. La densidad para todas las muestras se determinó tomando las dimensiones de la pieza, para calcular su volumen, y pesando la misma ($\rho=m/V \text{ g/cm}^3$).

6.2. SINTERIZACION DE LAS PIEZAS CERAMICAS

6.2.1. Aspectos generales de la sinterización

Una definición de lo que se entiende por sinterización dada por Randall German es ^[12]: “El sinterizado es un tratamiento térmico que permite enlazar partículas en una estructura coherente predominantemente sólida, a través de fenómenos de transporte de masa que casi siempre ocurren a escala atómica. La unión conduce a mejorar la resistencia y disminuir la energía del sistema”. La sinterización en estado sólido esta gobernada por procesos de difusión y puede ocurrir reacción en estado sólido que involucre cambios de fase de estado.

Los tres fenómenos básicos que ocurren durante el proceso de sinterización son: formación de cuellos, eliminación de poros y crecimiento de granos, los cuales se generan debido a la disminución de la energía libre en las superficies, en las fronteras de grano y en las fases. El seguimiento del proceso de sinterización de una pieza se puede realizar utilizando mediciones de la variación de la densidad, contracción, relación del tamaño de cuello entre granos y área superficial con la temperatura ^[12].

Las teorías de sinterización en estado sólido toman como hipótesis condiciones ideales de tamaño homogéneo de partícula, con puntos de contacto que sinterizan isotérmicamente; normalmente se utiliza un modelo de dos esferas para representar las diferentes etapas.

Existe una primera etapa denominada de adhesión; cuando las partículas entran en contacto puntual; algunos autores, reconocen esta etapa como previa a la inicial ^[12].

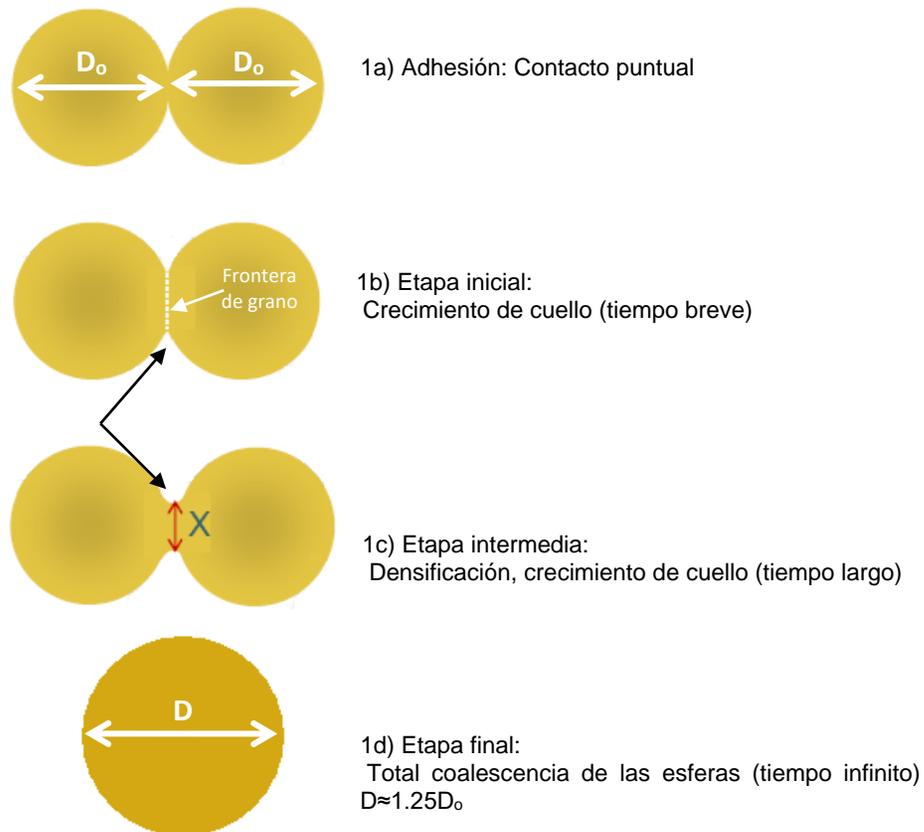


Figura 54. Modelo de dos esfera que muestra el desarrollo de un cuello de sinterización entre las dos partículas que finalmente coalescen formando una partícula mayor

Etapa inicial de sinterizado: está relacionada con un crecimiento rápido de cuellos entre las partículas y un aumento de la resistencia del cuerpo en verde, durante el calentamiento. La Figura 54 1b y 1c ilustra los perfiles de un cuello a varios niveles de densificación. En un material policristalino crece una frontera o borde de grano para sustituir la interfase inicial sólido-vapor.

Etapa intermedia: Al prolongar el calentamiento, los poros se contraen (disminuye el área superficial) desarrollando una geometría casi cilíndrica e interconectada y forman una estructura abierta. Ocurre densificación, porque la distancia entre los centros de las partículas disminuye presentándose la contracción de las piezas por la difusión de los átomos en el seno de la partícula (o en su volumen) y por las fronteras de grano hasta la superficie del poro.

Etapa Final: es un proceso lento y está caracterizado por el crecimiento de grano y por el sellado, redondeado, aislamiento y disminución del número de poros. En esta etapa la densificación depende de la velocidad de contracción del poro, por lo que una mayor difusividad por la frontera de grano resulta más favorable. La mayoría de los materiales se sinterizan a densidades, aproximadamente, del 92% de la teórica.

Los materiales policristalinos sinterizan debido al transporte de masa. Existen seis mecanismos que pueden actuar durante la sinterización en estado sólido y entre las variables que influyen sobre la velocidad de la sinterización se encuentran: la composición del material, el tamaño de las partículas, la densidad inicial, la atmósfera de sinterizado, el tiempo, la temperatura y la velocidad de calentamiento [12].

Para todas las aplicaciones prácticas, la fase β -alúmina pura es compactada en la forma deseada y sinterizada a altas densidades. Es bien conocido que la β -alúmina no alcanza una adecuada densificación a temperaturas por debajo de 1577°C y para una alta temperatura de sinterización se puede producir una pérdida de sodio por volatilización ocasionando una variación composicional y por lo tanto una disminución de su conductividad iónica [29].

6.2.2. Procedimiento experimental

Para obtener la curva de densificación (densidad v.s temperatura) del sistema Na- β -alúmina, las muestras compactadas se obtuvieron utilizando una presión de 160 Mpa valor obtenido de la curva de prensado, Figura 53. De esta curva se determinó la temperatura a la que se debería sinterizar las piezas con las diferentes composiciones sintetizadas.

La cantidad de polvo prensado uniaxialmente, del sistema Na- β -alúmina, fue de aproximadamente 0,18 gramos. Las piezas conformadas en verde se pesaron y se midieron su diámetro y altura de tal forma que utilizando $\rho=m/V$, se determinó el valor de la densidad del cuerpo en verde. Las muestras compactadas obtenidas se trataron térmicamente por 1 hora, a diferentes temperaturas. Las temperaturas empleadas se

indican en la Tabla 16, adjunta a la curva de densificación. El programa de calentamiento que se utilizó para tratar térmicamente las muestras se indica en la Figura 55. Los pasos en 200°C y 350°C, por 30 min, se establecieron para reducir la humedad y residuos de fase orgánica en las muestras.

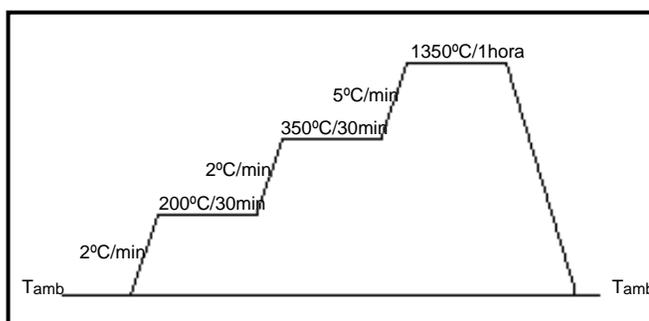


Figura 55. Representación esquemática de las rampas de calentamiento utilizadas para obtener la curva de densificación de las piezas.

Después de realizado el tratamiento térmico de las piezas a diferentes temperaturas, por el tiempo de 1 hora, las piezas se pesaron y se midió su diámetro y altura de tal forma que se determinó la densidad de las piezas sinterizadas. La curva de sinterización obtenida se muestra en la Figura 56.

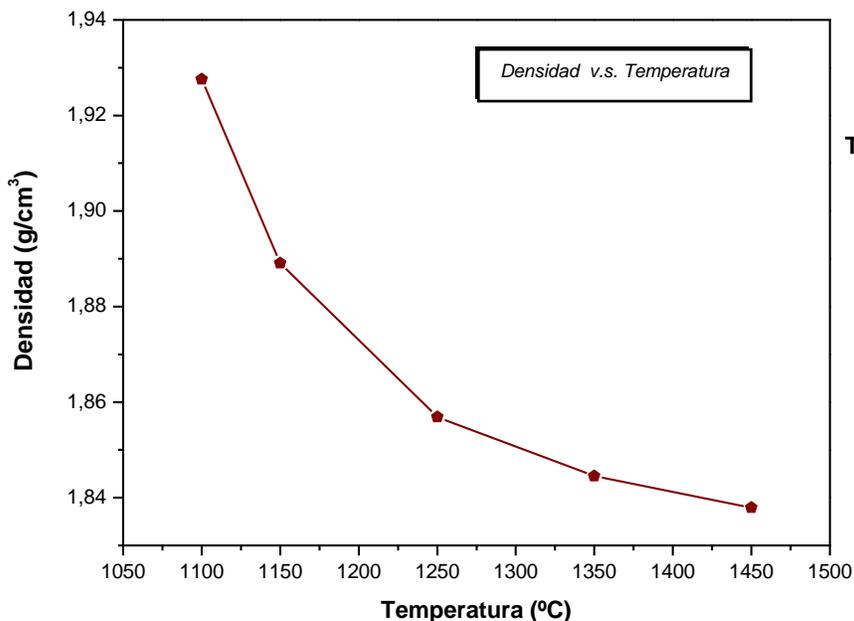


Tabla N°18. Datos de densidad y Temperatura de sinterización de la curva de densificación

Densidad (g/cm³)	Temperatura (°C)
1,9276	1100
1,8891	1150
1,8569	1250
1,8445	1350
1,8379	1450

Figura 56. Curva de densificación (densidad v.s temperatura) correspondiente al sistema Na-β-alúmina.

La curva de sinterización de la muestra indica que al aumentar la temperatura la densidad de la pieza disminuye, debido a que las piezas sinterizadas presentan pérdidas de peso; para las temperaturas de 1100°C, 1150°C y 1250°C, el porcentaje de pérdida de peso en las piezas es de 8.02%, 8.28 % y 9.77% del peso inicial, respectivamente. Esta pérdida de peso se debe especialmente a la eliminación de humedad de la muestra, ya que la Na-β-alúmina es muy higroscópica [3]. Por otro lado, para las temperaturas de 1350°C donde hubo una pérdida de masa del 10.14% y a 1450°C, de 15.60%, se debe considerar la volatilización del sodio que posiblemente se encuentra en la superficie del material conformado.

Las medidas dimensionales de las muestras sinterizadas, concretamente la altura de la pieza, permitieron obtener la curva de contracción ($\Delta l/l_0$ vs. Temperatura), Figura 57. En la curva se puede observar que ocurre mayor contracción de la pieza al aumentar la temperatura, lo que pone en evidencia que al incrementar la temperatura de sinterización se favorece el crecimiento de los cuellos que existen entre las partículas, y la contracción de los poros por la difusión de los átomos en el seno de la partícula y por las fronteras de grano hasta la superficie del poro y una eficiente eliminación de la porosidad lleva a una mejor densificación de las piezas conformadas.

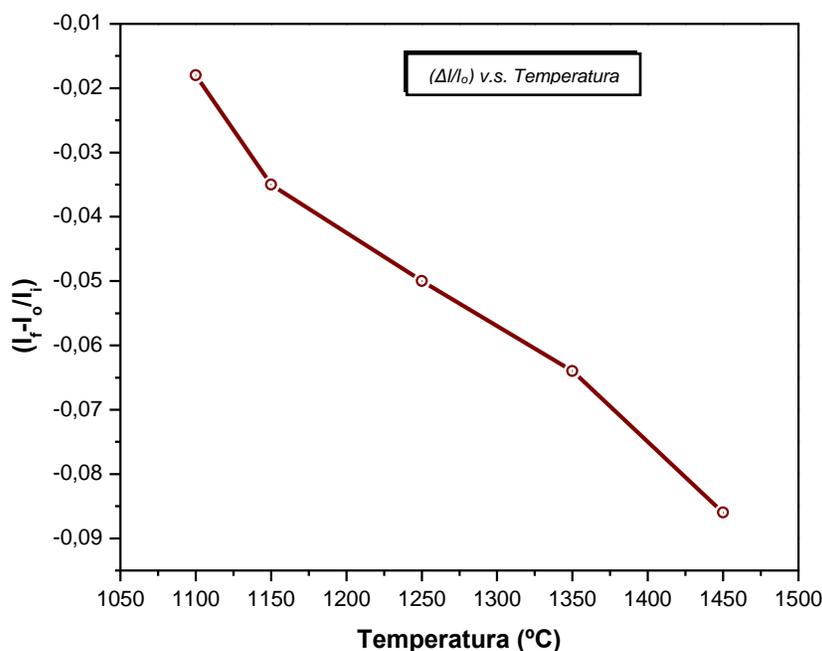


Tabla N°19. Datos de $\Delta l/l_0$ y Temperatura de la curva de contracción

$\Delta l/l_0$	Temperatura (°C)
-0,018	1100
-0,035	1150
-0,050	1250
-0,064	1350
-0,086	1450

Figura 57. Curva de contracción ($\Delta l/l_0$) v.s temperatura) correspondientes a muestra del sistema Na-β-alúmina.

Con base en los resultados anteriores se decidió que la temperatura más adecuada para realizar la sinterización de las piezas era la de 1350°C debido a que a esta temperatura, posiblemente, la pérdida de peso de las muestras debido a la volatilización del sodio sería menor que la que se tendría al sinterizar las piezas a 1450°C, Figura 56, evitándose así la volatilización y el efecto que esto tendría sobre la conducción iónica del material.

Para determinar el tiempo de calentamiento de las piezas a la temperatura de sinterización establecida, se realizó la curva de densidad en función del tiempo, Figura 58. La curva muestra que para un mayor tiempo de calentamiento la densidad de las piezas aumenta esto debido a que se favoreció la eliminación de poros y el crecimiento de grano. El tiempo que se consideró adecuado para el tratamiento de las muestras conformadas fue de 2 horas, decisión que también se tomó considerando el hecho de la volatilización del sodio ya que, por ejemplo, el porcentaje de pérdida de peso que experimentó la muestra al sinterizarla a 1350°C/3h, fue de 14,83%; además las piezas obtenidas bajo estas condiciones de sinterización sufrieron deformación, se tornaron cóncavas. Con base a los resultados anteriores, la sinterización de las piezas de todos los sistemas, sintetizados por el método Pechini, se realizó a 1350°C/2horas.

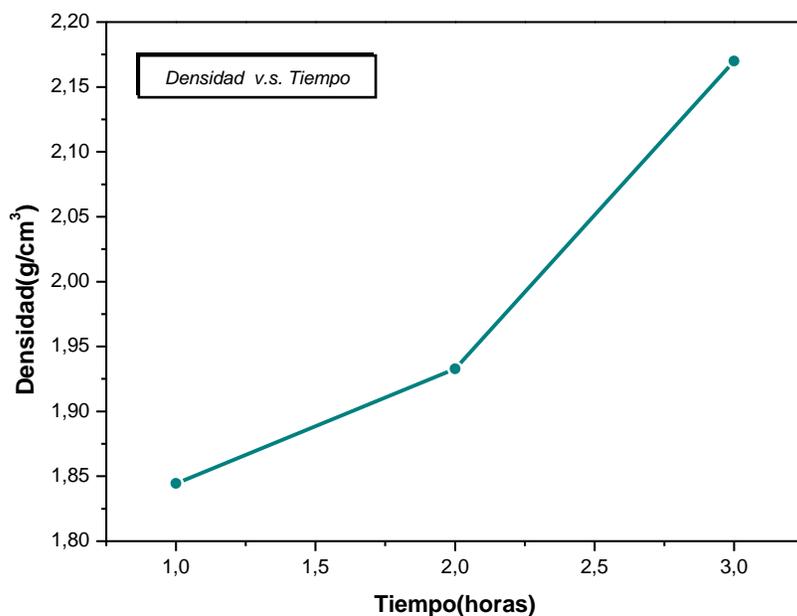


Tabla N°20. Datos de densidad y Tiempo para la muestra prensada de Na-β-alúmina sinterizada a 1350°C.

Densidad (g/cm ³)	Tiempo (Horas)
1,8445	1
1,9327	2
2,17	3

Figura 58. Curva de densidad en función del tiempo de sinterización realizada con piezas del sistema Na-β-alúmina sinterizadas a 1350°C.

Los polvos de los sistemas 50%Na₂O-50%SrO y 80%Na₂O-20%SrO que se emplearon para conformar las piezas que fueron sinterizadas a 1350°C/2horas tenían adicionalmente las cantidades de nitrato de aluminio y acetato de magnesio empleadas para la composición 95%Al₂O₃-5%MgO, considerando la posibilidad que el 5% de MgO presente, favorecería la densificación de las piezas, ya que solo sodio y estroncio no se obtendría una buena densificación [42].

Las densidades de las piezas sinterizadas, para todas las composiciones, fueron obtenidas empleando el método de inmersión, utilizando para ello una balanza Mettler Toledo AX204; las medidas fueron hechas en alcohol isopropílico a temperatura ambiente. Los discos inmersos en el alcohol mostraron evolución de burbujas de aire indicando la presencia de poros abiertos. En la Tabla 19 se presentan los valores de densidad obtenidos para las diferentes composiciones.

Tabla 21. Valores de densidad obtenidos para piezas conformadas con polvos de diferente composición, sintetizados por el método Pechini, sinterizados a 1350°C durante 2 horas.

Nomenclatura	Composición	Densidad (g/cm ³)
β ₁	Na-β-alúmina	2,1594
β ₂	95%Al ₂ O ₃ -5%MgO	2,2318
β ₃	80%Al ₂ O ₃ -20%MgO	1,9691
β ₄	50%Na ₂ O-50%SrO	2,8392
β ₅	80%Na ₂ O-20%SrO	2,3122

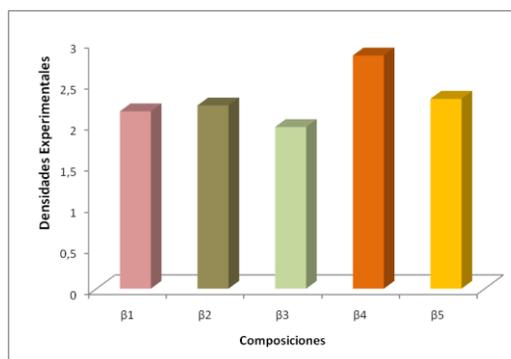


Figura 59. Representación de los valores de la densidad obtenidas experimentalmente

El valor de densidad obtenido para el sistema Na-β-alúmina, 2,1594 g/cm³ corresponde al 66% del valor teórico, esta baja densidad se debe, probablemente, a la formación de agregados durante la síntesis del material (tratado a 1450°C), Figura 25, que difícilmente se pudieron romper con la presión aplicada durante el proceso de conformado; al realizar la sinterización del sólido prensado, ya que las partículas eran poco reactivas el tratamiento térmico no favoreció la densificación. Además, la existencia de aglomerados lleva a que durante la sinterización ocurran dos procesos: intra-sinterización e inter-sinterización que pueden desarrollarse a velocidades diferentes, propiciando la porosidad.

Por otra parte, considerar un mayor tiempo de calentamiento o una temperatura más alta de sinterización permitirían obtener una mejor densificación de las piezas, pero para el sistema en estudio estas condiciones favorecerían la volatilización del sodio. Para evitar o disminuir éste fenómeno es adecuado rodear la pieza con una pequeña cantidad del mismo compuesto, Na- β -alúmina, para crear una atmósfera rica en sodio que permita establecer un equilibrio entre el sodio que se volatiliza del material con el que está en la atmósfera circundante [52]. También se puede pensar en disminuir la temperatura a la cual se obtienen los polvos cerámicos para evitar la formación de agregados.

Para las otras piezas, conformadas con polvos dopados con estroncio (Sr) y magnesio (Mg), no se pudo determinar el porcentaje de densificación con respecto al valor teórico de la Na- β -alúmina estabilizada con Mg (3,28 g/cm³) y la Sr- β -alúmina (3,54 g/cm³), ya que los sistemas 95%Al₂O₃-5%MgO y 80%Al₂O₃-20%MgO presentan diferentes fases cristalinas, siendo las mayoritarias Na₂MgAl₁₀O₁₇ y Na_{1,6}Mg_{0,67}Al_{10,33}O₁₇, y para las muestras con composiciones 50%Na₂O-50%SrO y 80%Na₂O-20%SrO las fases cristalinas mayoritarias fueron SrAl₂O₄ y Sr₃Al₂O₆.

6.2.3. Caracterización microestructural de piezas sinterizadas

Las muestras conformadas a la presión de 160 MPa y sinterizadas a 1350°C por 2 horas, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min para las diferentes composiciones fueron caracterizadas microestructuralmente empleando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB-Philips XL30 FEG). Las micrografías obtenidas corresponden a la superficie de muestras que fueron fracturadas, las cuales se colocaron sobre un portamuestras previamente pulido con alúmina de 0,1 μ m y al cual le fue depositado una fina capa de oro para evitar la acumulación de carga (Figura 60).



Figura 60. Muestras utilizadas para realizar el análisis microestructural con MEB.

La Figura 61 muestra las microestructuras de piezas de Na- β -alúmina sinterizadas. En ellas se observan estructuras laminares no homogéneas tal que las plaquetas que conforman estas estructuras presentan una forma irregular, algunas son ovaladas y otras alargadas; no hay porosidad evidente en las imágenes que se presentan y el tamaño de los granos es de $\sim 0,3 \mu\text{m}$.

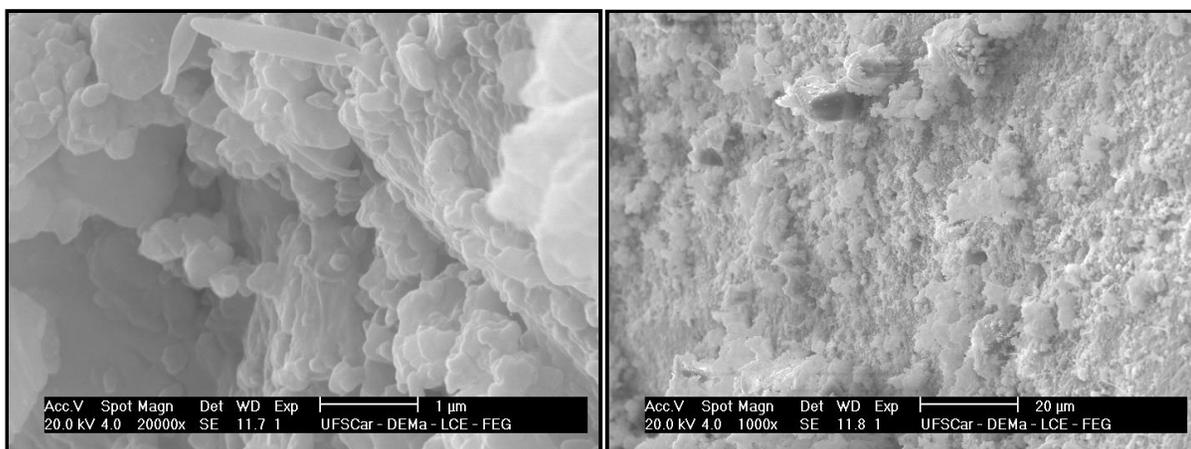


Figura 61. Microestructura de la superficie de piezas de Na- β -alúmina sinterizadas a 1350°C.

Las micrografías de las piezas con composición 95%Al₂O₃-5%MgO se muestran en la Figura 62. En ellas se observan zonas de la superficie que están muy bien consolidadas y que son homogéneas; además se observan poros y unas partículas laminares alargadas. Por otro lado, se observan partículas en forma de dendritas que pueden corresponder a partículas segregadas de una fase secundaria.

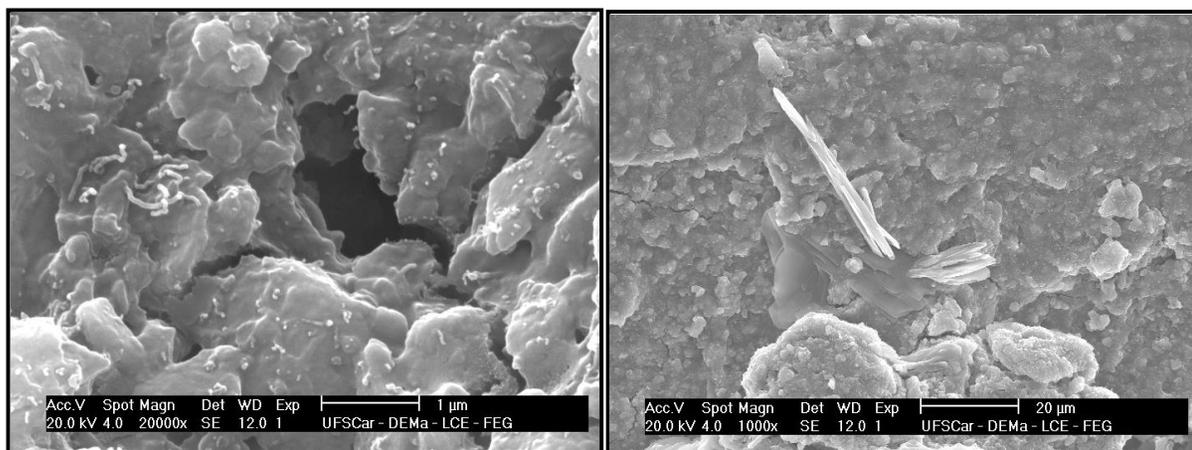


Figura 62. Microestructura de la superficie de piezas con composición 95%Al₂O₃-5%MgO sinterizadas a 1350°C.

En la Figura 63, se muestran las micrográficas de la superficie fracturada de piezas con composición $80\%Al_2O_3-20\%MgO$. Se observa una buena compactación y que la textura de la superficie es lisa, con pequeñas partículas sobre ella que pueden corresponder a partículas de alguna fase secundaria. En la pieza existe porosidad y en general su superficie no es homogénea ya que se encuentra fragmentada.

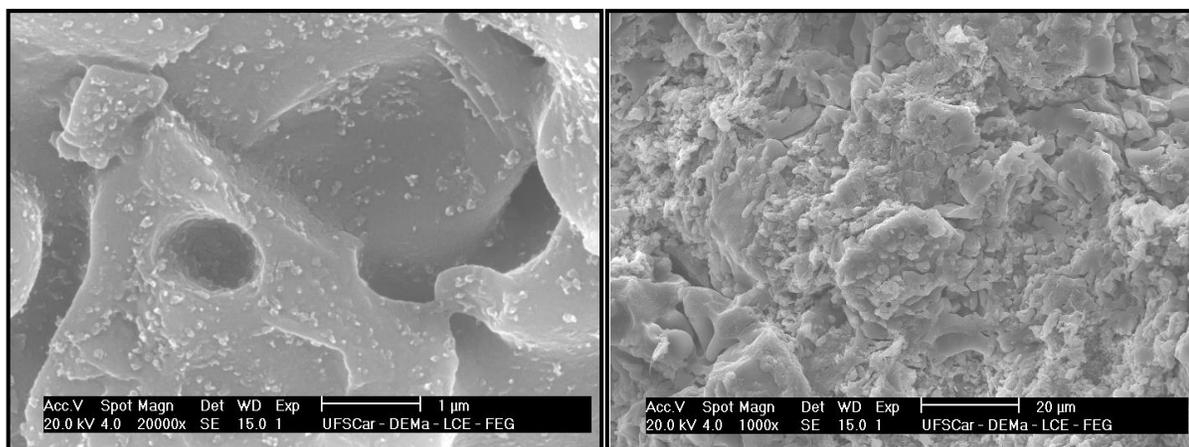


Figura 63. Microestructura de la superficie de las piezas con composición $80\%Al_2O_3-20\%MgO$ sinterizada a $1350^{\circ}C$.

Para las piezas que fueron conformadas con polvos de las composiciones $80\%Na_2O-20\%SrO$ y $50\%Na_2O-50\%SrO$, se obtuvieron las micrográficas de las microestructuras que se presentan en las Figuras 64 y 65, respectivamente.

En la Figura 64 se observa que la superficie está fragmentada; pero bien compactada, es lisa y con poca porosidad. Sobre ella hay acumuladas partículas alargadas, en forma de dendritas, que se entrelazan en una mayor proporción que para la composición $95\%Al_2O_3-5\%MgO$, de igual manera estas partículas pueden corresponder a fases secundarias presentes en las muestras.

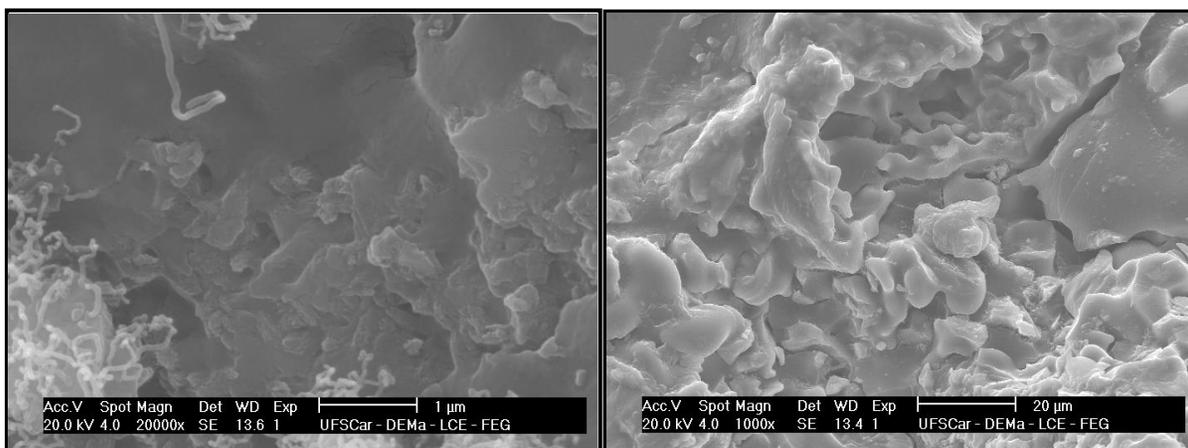


Figura 64. Microestructura de la superficie de las piezas con composición 80%Na₂O-20%SrO sinterizadas a 1350°C.

En las muestras con composición 50%Na₂O-50%SrO se observa una microestructura en donde no se presenta una compactación homogénea, la estructura es fragmentada, existen granos con forma irregular y superficie lisa que están bien consolidadas, las dendritas son de menor tamaño y no se encuentran tan acumuladas como en la muestra anterior y hay poca porosidad.

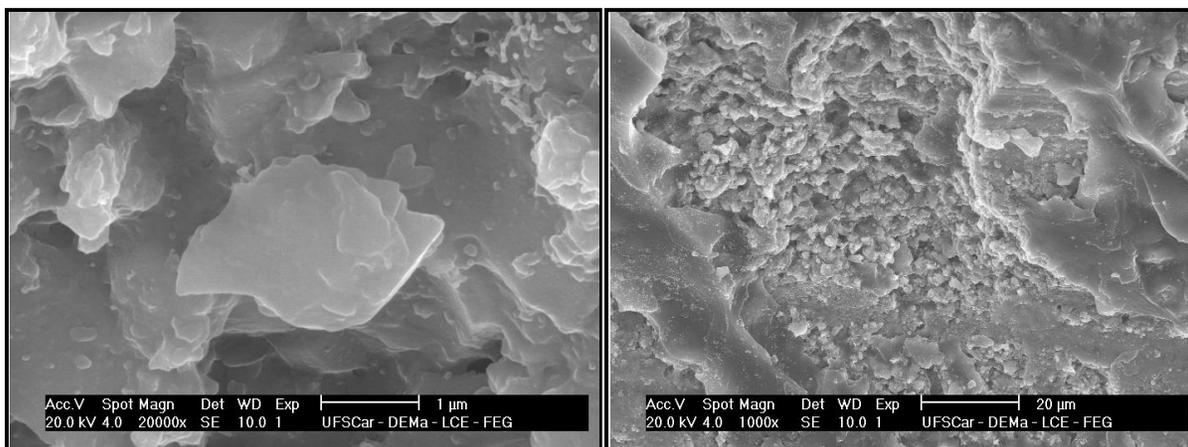


Figura 65. Microestructura de la superficie de las piezas con composición 50%Na₂O-50%SrO sinterizadas a 1350°C.

7. CARACTERIZACION ELECTRICA DE PIEZAS SINTERIZADAS

La medida de la conductividad eléctrica de las piezas sinterizadas a 1350°C por 2 horas para las diferentes composiciones de interés para este trabajo fue realizada por Espectroscopia de Impedancia.

7.1. Difusión como un proceso térmicamente activado

Si se considera el cambio en energía de un átomo que se mueve desde un sitio de la red a cualquier otro, por difusión, hay una posición intermedia de alta energía (Figura 66). Solo una cierta fracción de átomos presentes en la red tendría la suficiente energía para superar esta barrera y posibilitar su movimiento de un lugar a otro. La energía que se debe proporcionar para que el átomo supere esta barrera se denomina energía de activación del proceso. La difusión de los átomos es uno de los muchos procesos caracterizados por una barrera de energía, entre el estado inicial y final. Si se incrementa la temperatura, la fracción de átomos que adquieren la energía adecuada para superar esta barrera se incrementa exponencialmente, es por esto que la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura se puede expresar como $D = D_0 \exp(\Delta G/RT)$ [38].

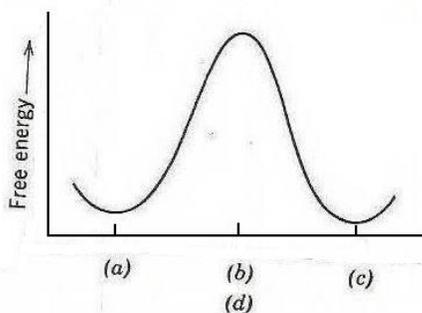


Figura 66. Esquema que muestra la variación de la energía libre cuando un átomo salta de un sitio normal a uno vecino, se indica la manera como la energía libre de la red entera variaría con la difusión del átomo cuando el se mueve desde la configuración (a) a la (b) y a (c).

El esquema de la Figura 66 indica que a pesar de que todos los procesos difusionales son frecuentemente complejos, requieren una serie de pasos individuales separados, tal que estos son simples y el movimiento de un átomo desde un sitio ocupado a un sitio desocupado es típico. En segundo lugar, el camino de reacción de cada paso del proceso, tal como la difusión de un átomo individual, la descomposición molecular, o la

formación de un nuevo enlace químico, involucra un estado intermedio denominado complejo activado o estado de transición de máxima energía a lo largo del camino de reacción. De todos los posibles caminos paralelos de reacción, el que presente la menor barrera de energía será el más rápido y el que contribuye más a todos los procesos. Esta teoría de complejo activado proporciona un modelo que permite realizar cálculos semi-empíricos de los procesos simples [38].

7.1.1. Espectroscopia de Impedancia

La Espectroscopia de Impedancia (EI) es una técnica muy versátil para caracterizar propiedades eléctricas intrínsecas de los materiales y sus interfases. La base de la EI es el análisis de la impedancia (resistencia al paso de la corriente alterna) del sistema al variar la frecuencia aplicada y la señal de excitación. Este análisis proporciona información cuantitativa acerca de la conductancia, los parámetros dieléctricos, las propiedades estáticas de las interfases del sistema, y su cambio dinámico debido a la adsorción o fenómeno de transferencia de carga. La EI usa corriente alterna de baja amplitud, lo que facilita la observación no invasiva de algunas muestras sin o con pequeña influencia del equipo de medida en el estado electroquímico del material [53].

A muy bajas frecuencias, en las que todos los procesos de polarización contribuyen a la impedancia, el valor total de la polarización corresponde a la suma de la contribución de todos los procesos. A medida que la frecuencia de excitación aumenta, los procesos de polarización más lentos (con una constante de tiempo τ más grande) no son capaces de seguir al campo y por lo tanto dejan de contribuir al valor total de la impedancia. A altas frecuencias, sólo los procesos con una dinámica muy rápida subsisten. Cuando un proceso deja de seguir al campo se dice que ocurre una dispersión. En muchos casos, el carácter de la dispersión puede ser de gran ayuda para el estudio del proceso de polarización que se investiga. Los dos procesos de dispersión más simples son la relajación y la resonancia. Como en muchos otros aspectos de la EI, es muy útil recurrir a la representación de los fenómenos por medio de circuitos equivalentes para obtener una visión más clara del proceso. Los circuitos equivalentes están formados por elementos eléctricos como resistencias y condensadores que simulan los procesos reales que ocurren en el sistema tales como la resistencia del electrolito, entre los electrodos referencia, y el trabajo o la transferencia de carga que ocurre durante el proceso; una

relajación se obtiene por medio de un circuito equivalente RC paralelo. La frecuencia de relajación corresponde a la condición de igualdad de impedancia en ambas ramas del circuito, es decir [53]:

$$R = 1/\omega_x C \quad (6)$$

en donde R y C son los componentes del circuito equivalente y ω_x es la frecuencia angular ($\omega_x = 2\pi f_x$). En una gráfica de la parte real de la impedancia, la dispersión se presenta como una disminución paulatina de Z_r ; la frecuencia de relajación corresponde al punto en el que la impedancia tiene como valor $Z_{r0/2}$, en donde Z_{r0} es el valor de Z_r a bajas frecuencias, por lo que $Z_{r0/2}$ representa en la gráfica de la parte imaginaria de la impedancia como función de la frecuencia, la relajación aparece como un máximo centrado en ω_x . Por lo tanto, al graficar la parte imaginaria de la impedancia en función de la real, se obtiene un semicírculo en el plano complejo, denominadas gráficas Cole-Cole, tal como lo indica la Figura 67.

Para la dispersión de tipo resonante, es necesario un circuito equivalente RLC y la frecuencia de resonancia ω_s se expresaría como [53]:

$$\omega_s = (1/LC)^{1/2} \quad (7)$$

En una gráfica de la parte real de la impedancia en función de la frecuencia, se observa un aumento importante de Z_r al aproximarse a la frecuencia de resonancia, seguida de un descenso vertical que cruza el eje de las frecuencias, y un regreso asintótico hacia este mismo eje. La frecuencia de resonancia corresponde al punto $Z_r = 0$. Por otro lado, la impedancia imaginaria pasa por un máximo estrecho para ω_s . En el plano complejo, se observa un círculo completo [53].

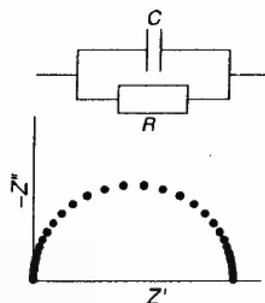


Figura 67. Diagrama de los espectros de EI y su circuito equivalente para un semicírculo perfecto.

Las muestras a estudiar, piezas sinterizadas a 1350°C fueron electrodadas utilizando para ello Platino (Pt) (Figura 68) y las medidas se realizaron al aire, en un rango de frecuencia entre 5Hz y 13 MHz utilizando el equipo HP 4192A LF, variando la temperatura de la muestra entre 50 y 400°C. El análisis de los espectros de impedancia fue realizada utilizando el programa computacional ZView2 el cual proporcionó los parámetros eléctricos tales como resistencia, capacitancia y tiempo de relajación τ .



Figura 68. Muestra sinterizada de Na- β -alúmina, con electrodo de Pt utilizada que se utilizó para realizar el análisis con EI.

7.2. Espectros de Impedancia

Los espectros de impedancia obtenidos para las muestras correspondientes a las cinco composiciones de interés se muestran en las Figuras 69 y 70, de las medidas que se realizaron a las temperaturas de 300°C y 400°C. En la Figura 69, además de los espectros a 300°C se muestran los posibles circuitos equivalentes para cada una de las composiciones. Para la muestra sinterizada de Na- β -alúmina, el espectro para la temperatura de 300°C se presenta en la Figura 69 (a), esta temperatura es de interés, ya que es a la cual funciona la celda de combustible en la cual se utiliza como electrolito sólido Na- β -alúmina. Su respuesta muestra valores negativos en la componente imaginaria para valores altos de la frecuencia, esto implica efectos de inductancia en el sistema que se puede asociar a la inductancia de los alambres de los instrumentos de medida o, posiblemente, al mismo electrodo. La presencia de este efecto permite concluir que la muestra es conductora ^[54], el valor de la resistencia total del sistema obtenido a partir del análisis de los espectros que fue realizado empleando el programa computacional Zview2, permitió conocer que el valor de la resistencia es de aproximadamente 130 Ω .

El espectro de impedancia a 300°C de la muestra con composición 80%Al₂O₃-20%MgO, Figura 69 (b), el semicírculo presenta un achatamiento muy marcado por lo que es difícil separar la información del borde de grano de la del grano y determinar a quien corresponde la mayor contribución a la resistencia y es por esto que se considera una resistencia total para el sistema; esto se aplica igualmente para todos los sistemas de interés, las resistencia que se indican en los espectros corresponden a la resistencia total. Posiblemente la combinación de fases cristalinas presentes en las muestras sea causa de las respuestas obtenida. Para la composición 80%Al₂O₃-20%MgO el valor de la resistencia es de aproximadamente 250Ω.

En la muestra con composición 95%Al₂O₃-5%MgO, Figura 69 (c), el semicírculo es más evidente y se presenta igualmente un achatamiento pero no tan fuerte como para la muestra anterior; esta muestra presenta una resistencia total mayor que para la composición 80%Al₂O₃-20%MgO, para la composición 95%Al₂O₃-5%MgO el valor de la resistencia aproximado que se obtuvo fue de 25.5KΩ.

Los espectros de las piezas con composición 80%Na₂O-20%SrO y 50%Na₂O-50%SrO se muestran en las Figura 69 (d) y (e), respectivamente. El mismo comportamiento que presentó la muestra de Na-β-alúmina lo exhibe la pieza con composición 80%Na₂O-20%SrO, Figura 69 (d), su valor de resistencia fue de 140Ω, valor que indica buena conductividad en el material.

Para la muestra 50%Na₂O-50%SrO, Figura 69 (e), la curva es achatada y mejor formada que para la muestra con composición 80%Na₂O-20%SrO, la resistencia de esta composición es de aproximadamente 10.9KΩ.

De acuerdo con los resultados anteriores, las muestras que presentaron buena conductividad considerando los valores de resistencia total obtenidos de los espectros de impedancia son las muestras Na-β-alúmina, 80%Na₂O-20%SrO y 80%Al₂O₃-20%MgO, respectivamente, y de menor conductividad las muestras 95%Al₂O₃-5%MgO y 50%Na₂O-50%SrO.

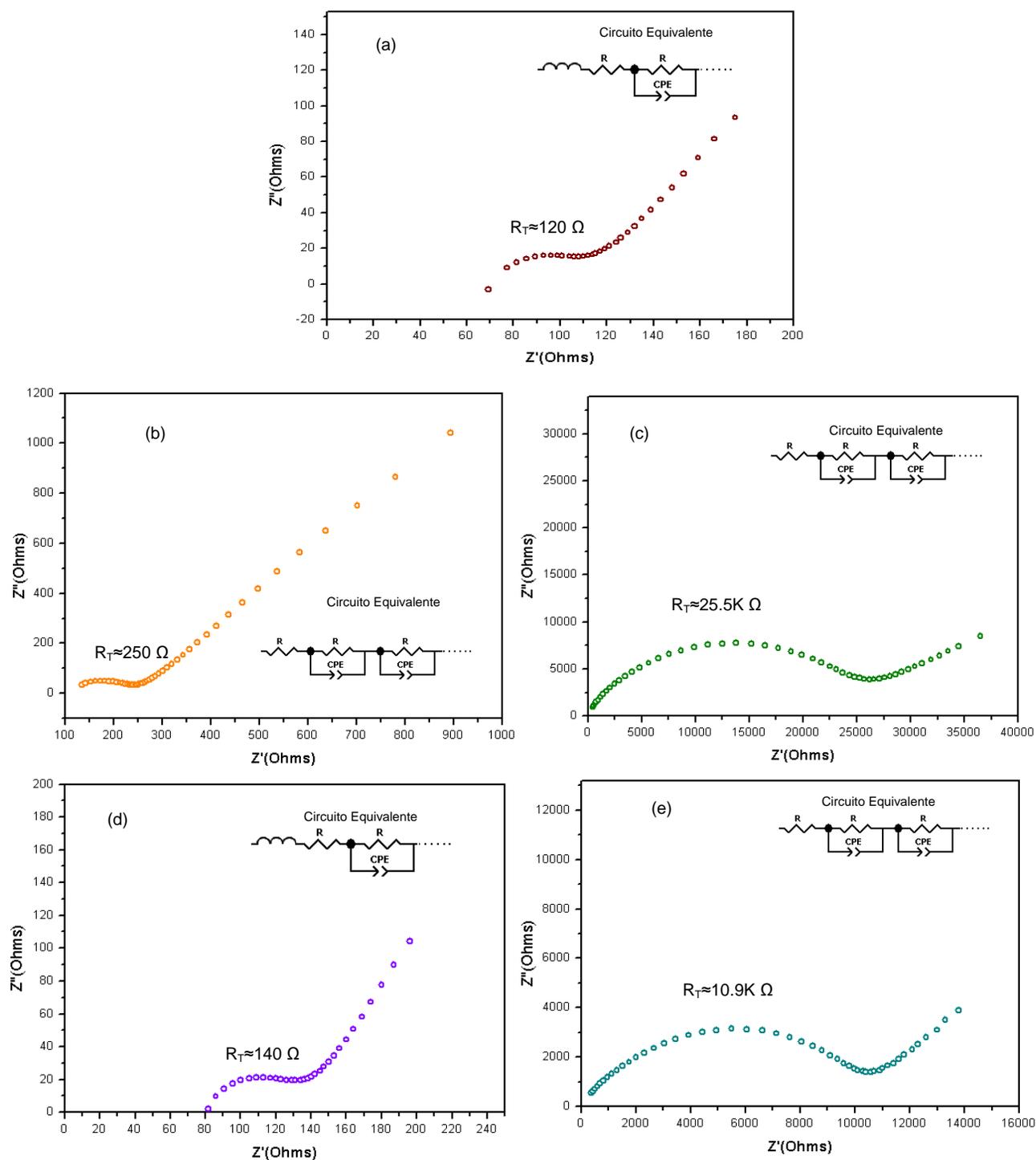
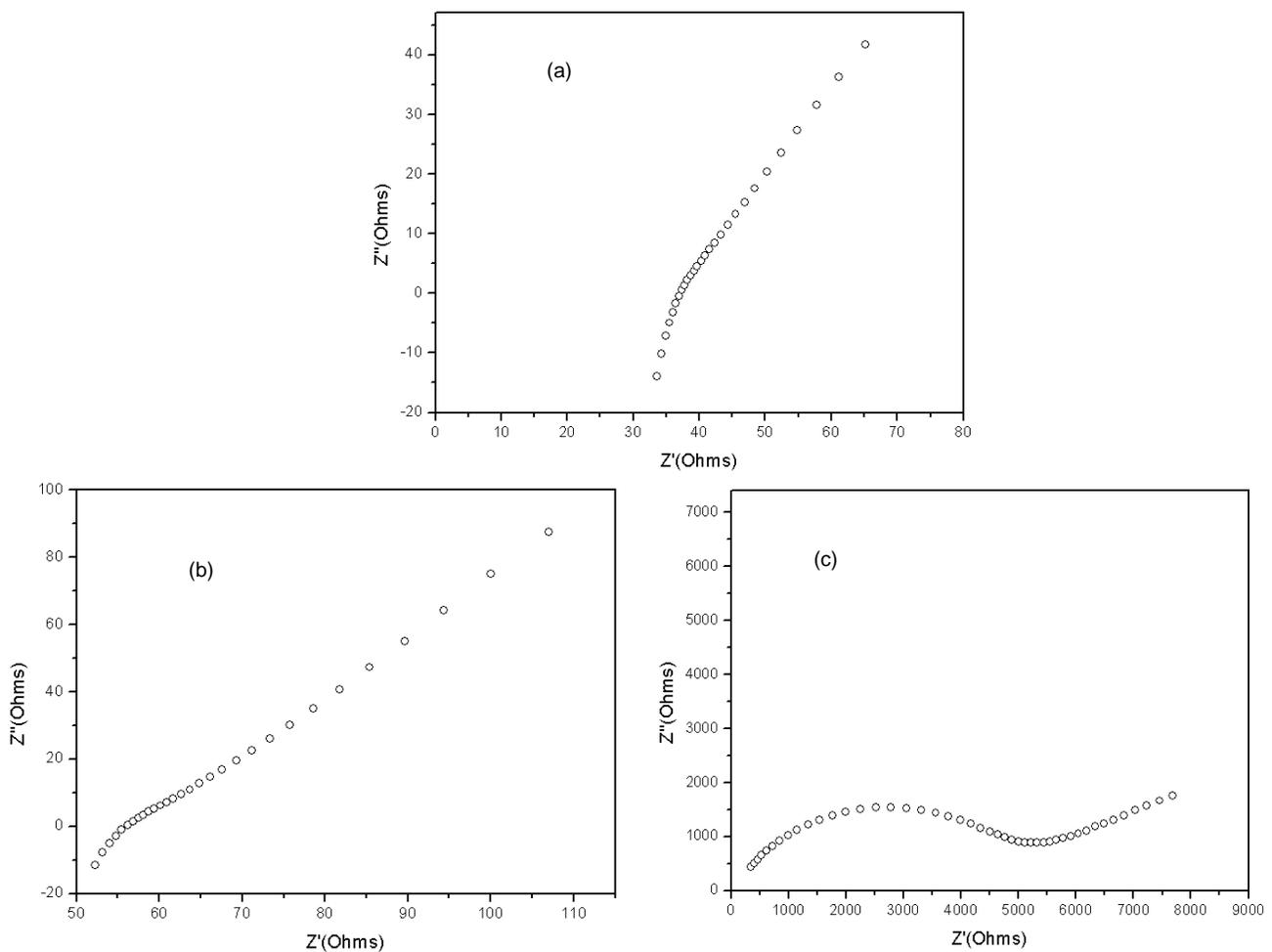


Figura 69. Espectros de impedancia a 300°C de muestras sinterizadas a 1350°C durante 2horas correspondientes a diferentes composiciones: (a) Na- β -alúmina, (b) 80%Al₂O₃-20%MgO, (c) 95%Al₂O₃-5%MgO, (d) 80%Na₂O-20%SrO y (e) 50%Na₂O-50%SrO. Se indican sus circuitos equivalentes.

Los espectros de las muestras a 400°C, Figura 70, muestran que la composición 80%Al₂O₃-20%MgO, Figura 70 (b), presenta una componente inductiva lo que indica que para esta temperatura la muestra es muy conductora. Se observa que los valores de resistencia total para todas las composiciones disminuyen en comparación con las de 300°C lo que indica que son procesos térmicamente activados, la temperatura ayuda a mejorar la movilidad o difusión de los iones dentro de la estructura y de allí los resultados obtenidos; a medida que la temperatura se incrementa, la fracción de iones que adquieren la energía suficiente para superar las barreras, o fuerzas “opositoras” a su movimiento, se incrementa.



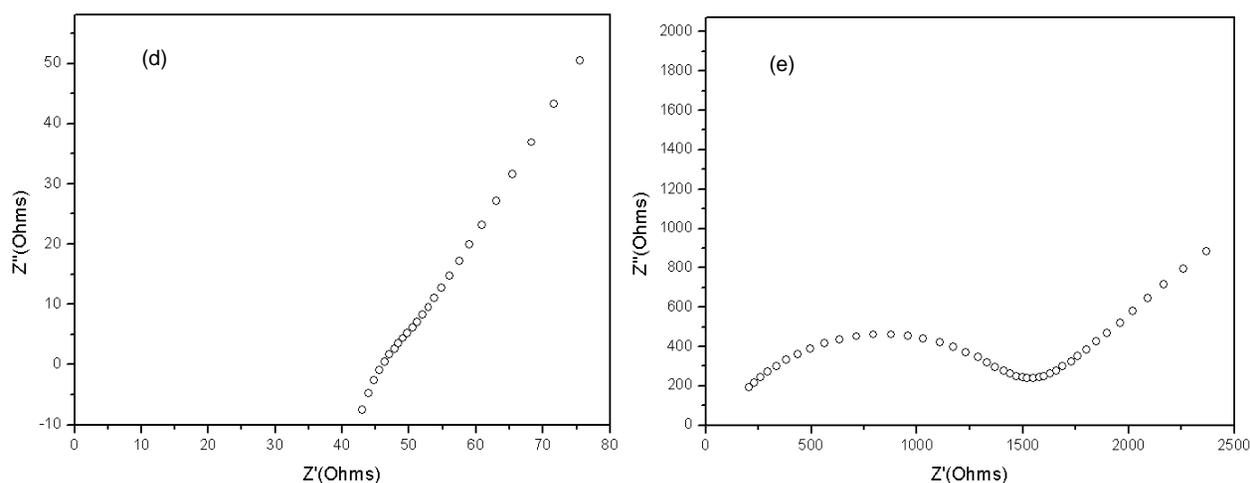


Figura 70. Espectros de impedancia a 400°C de muestras sinterizadas a 1350°C durante 2 horas correspondientes a diferentes composiciones: (a) Na-β-alúmina, (b) 80%Al₂O₃-20%MgO, (c) 95%Al₂O₃-5%MgO, (d) 80%Na₂O-20%SrO y (e) 50%Na₂O-50%SrO.

7.3. Curvas de Arrhenius y Energía de Activación

El análisis de los espectros de impedancia obtenidos, utilizando el programa computacional ZView2, permitió obtener los valores de los parámetros como resistencia eléctrica, capacitancia y tiempo de relajación. A partir de los valores de estos parámetros obtenidos a las temperaturas de medida y considerando los valores de las dimensiones geométricas de la muestra, se obtuvieron las Curvas de Arrhenius de las cuales se calcularon los valores de energía de activación de las muestras con diferente composición.

La Figura 71, muestra las curvas de Arrhenius para todas las composiciones. Para las piezas sinterizadas de Na-β-alúmina y 80%Na₂O-20%SrO los datos se obtuvieron entre temperaturas de 50°C y 250°C, para la muestra 50%Na₂O-50%SrO entre 100°C y 400°C, para la composición 80%Al₂O₃-20%MgO entre 150°C y 300°C, y para la muestra 95%Al₂O₃-5%MgO entre 100°C y 400°C.

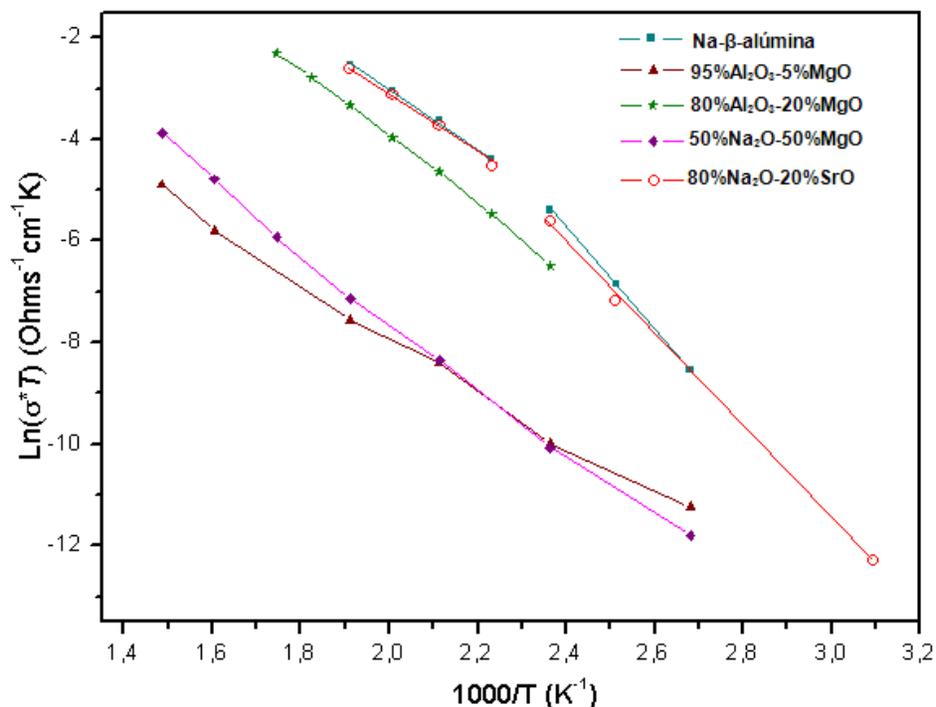


Figura 71. Curvas de Arrhenius correspondientes a muestras con diferente composición y que fueron de las piezas sinterizadas a 1350°C por 2 horas.

En la Tabla 22 se indican los datos de energía de activación calculada con los datos obtenidos de los espectros de impedancia para las diferentes composiciones de interés.

Tabla 22. Energías de Activación calculadas para las muestras sinterizadas a 1350°C, por 2 horas, y que tienen diferentes composiciones.

Composición	Energía de Activación (eV)	
Na-β-alúmina	$E_{aT}= 0,50$	$E_{bT}=0,86$
95%Al ₂ O ₃ -5%MgO	0,46	
80%Al ₂ O ₃ -20%MgO	0,58	
80%Na ₂ O-20%SrO	$E_{aT}= 0,52$	$E_{bT}= 0,78$
50%Na ₂ O-50%MgO	0,57	

Para las muestras Na-β-alúmina y 80%Na₂O-20%SrO se obtuvieron dos valores de energía de activación donde el valor para altas temperaturas, E_{aT} es menor que para el de bajas temperaturas, E_{bT} ; este resultado indica que para el rango de temperatura estudiado actúan dos mecanismos de conducción. La presencia de las dos regiones de conducción para estos sistemas indicaría que el proceso difusional que ocurre dentro de las estructuras β-alúmina y Magnetoplumbita, tanto para los iones de Na⁺ como los Sr⁺² respectivamente, se favorece al incrementar la temperatura debido a que los iones tienen mayor facilidad para superar la barrera de energía que impide su movilidad. Por otro lado

las diferencias entre los valores de energía de activación para altas y bajas temperaturas se podrían justificar considerando, también, el cambio en la distribución iónica del plano de conducción donde ocurre el movimiento de los iones o por la interacción ión-ión [55].

Los valores de energía de activación obtenidos son mayores al valor de energía de activación reportado en [34], donde $E_a=0.27$ eV para la Na- β -alúmina. La diferencia entre los valores obtenidos en este estudio con el valor de referencia puede deberse a la existencia de una distribución química heterogénea en los polvos con los que se conformaron las piezas, ya que la caracterización por DRX indicó mezcla de fases para todas las composiciones que fueron estudiadas en este trabajo. Por otra parte, en la caracterización microestructural de las piezas por MEB, puede observarse la segregación de fases secundarias y la presencia de porosidad, lo que afectaría también en los resultados obtenidos. Es importante tener en cuenta que la conductividad iónica de los electrólitos policristalinos es dependiente de las características de su microestructura, siendo la composición, pureza de la materia prima y la temperatura de sinterización los parámetros más relevantes para su realización. Es de esperar, además, que el método de síntesis también afecte la funcionalidad del material ya que, a diferencia del método de mezcla de óxidos, los iones de los diferentes elementos, presentes en la muestra estarían más íntimamente unidos.

Los valores de la E_a obtenidos para las muestras dopadas con Mg son aproximadamente, el doble del valor referente [34], y cercano al valor E_{aT} obtenido para la muestra de Na- β -alúmina. La conductividad eléctrica de la muestra con composición 80%Al₂O₃-20%MgO fue mayor teniendo en cuenta el valor de la resistencia, que la de 95%Al₂O₃-5%MgO ya que el proceso de compensación de carga se lograba al sustituir el Mg⁺² por el Al⁺³ en los bloques espinela, lo que reduciría el número de oxígenos intersticiales, incrementando la conductividad. Por otro lado, la baja densidad de las piezas también puede utilizarse para justificar y explicar los resultados obtenidos

Para las composiciones 80%Na₂O-20%SrO y 50%Na₂O-50%SrO no se reportan en la literatura valores de energía de activación de las fases cristalinas magnetoplumbita presentes en este estudio, para compararlas con los resultados de este trabajo.

8. CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo se enunciarán teniendo en cuenta el orden de los procesos que fueron llevados a cabo para su desarrollo.

1. La curva de valoración potenciométrica del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{NaOH}$, 0.1M de nitrato de aluminio precipitado con una solución 2M de hidróxido de sodio permitió identificar cuatro regiones, que indican las etapas del proceso de formación del precipitado; al considerar diferentes concentraciones de solución de hidróxido de sodio y mantener constante la concentración de nitrato de aluminio se presentan igualmente las cuatro regiones.
2. Las muestras que fueron tratadas térmicamente del sistema [0.1M] $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/[2\text{M}]\text{NaOH}$, obtenidas por precipitación controlada, y caracterizadas con espectroscopia de Infrarrojo, presentaron las bandas a $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ que están asociadas a enlaces de especies triangulares del tipo O-O, las bandas a $\sim 625\text{ cm}^{-1}$ y a $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ que corresponderían a vibraciones del enlace Al-O y la ubicada a $\sim 460\text{ cm}^{-1}$ a vibraciones del enlace O-Na-O.
3. La caracterización con DRX de las muestras del sistema [0.1M] $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/[2\text{M}]\text{NaOH}$, obtenidas por precipitación mostró que para los tratamientos a 800°C , 1000°C y 1200°C se obtenía aluminato de sodio NaAlO_2 . Para el tratamiento térmico a 1500°C se presentó una combinación de fases de NaAlO_2 y Na- β -alúmina. Por lo tanto, la síntesis de Na- β -alúmina por el método de precipitación no es adecuado debido a que se obtiene una composición heterogénea en el precipitado.
4. La caracterización con infrarrojo de los polvos sintetizados por el método de precursor polimérico (Pechini), indicó la presencia de las bandas características de Na- β -alúmina para un tratamiento a 1450°C . Las bandas desde $\sim 661\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 456\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los modos de vibración de tensión del enlace Al-O octahedral (AlO_6) y las bandas desde 824 cm^{-1} a 707 cm^{-1} a vibraciones del enlace tetrahedral (AlO_4).
5. Los difractogramas de las muestras obtenidas por Pechini permitieron determinar que los polvos cristalizaban a una temperatura de 1350°C en donde se presentó mezcla de fases cristalinas, principalmente se encuentra $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$, y a 1450°C se obtuvo una combinación de Na- β -alúmina ($\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$), y algunos picos de la

fase cristalina Na-β'-alúmina, NaAl_5O_8 . La caracterización por DRX permitió corroborar el resultado de espectroscopia de Infrarrojo donde se obtuvo el espectro característico de Na-β-alúmina.

6. El método Pechini permitió obtener la Na-β-alúmina debido al control que se tuvo sobre la homogeneidad en la mezcla de los precursores, lográndose que en toda la resina conformada se tuviera la misma estequiometría.
7. La muestra con composición 95% Al_2O_3 -5%MgO, sintetizada por Pechini, al caracterizarla con espectroscopia infrarroja se pudo determinar que a 1450°C se obtenía el espectro característico de la Na-β-alúmina.
8. Los difractogramas de la muestra con composición 95% Al_2O_3 -5%MgO permitieron determinar que la fase cristalina mayoritaria en la muestra tratada a 1450°C fue $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ asociada a la β-alúmina. En todos los tratamientos térmicos realizados a las muestras con esta composición se obtuvo mezcla de fases.
9. La espectroscopia infrarroja aplicada a la muestra con composición 80% Al_2O_3 -20%MgO mostró un espectro similar al característico de la β-alúmina, a 1350°C, y por DRX se encontró que la fase cristalina mayoritaria en la muestra, para esta temperatura, correspondería a $\text{Na}_{1,6}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$.
10. Independiente de la composición de la muestra, las micrografías obtenidas con MEB indicaron que se formaban aglomerados duros para tratamientos térmicos mayores a 1350°C.
11. La caracterización con DRX de las muestras con composición 80% Na_2O -20%SrO y 50% Na_2O -50%SrO sintetizadas por Pechini, indicó la formación de fases tipo magnetoplumbita. Concretamente los difractogramas de los sólidos tratados a 1350°C indican mezcla de fases, siendo las más importantes: $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ - SrAl_2O_4 y SrAl_2O_4 .
12. El estudio de conformado cerámico permitió determinar que los parámetros de Presión, temperatura y tiempo de sinterización más adecuados para conformar las piezas fueron: 160 MPa, 1350°C durante 2 horas. Utilizando estas condiciones se obtuvieron valores de densidad del 66% de la densidad teórica para Na-β-alúmina obtenida por el método de Pechini. Este valor es muy bajo por lo que hay que en trabajos futuros reducir la porosidad y controlar la volatilización del sodio.
13. La caracterización microestructural de las piezas sinterizadas a 1350°C mostró que para la composición Na-β-alúmina se tenía una estructura laminar sin distribución homogénea en la superficie y tienen forma irregular. Mientras que para las

composiciones 95%Al₂O₃-5%MgO, 80%Al₂O₃-20%MgO, 80%Na₂O-20%SrO y 50%Na₂O-50%SrO sus superficies fueron heterogéneas fragmentadas y presentaron fases secundarias sobre ellas, con algo de porosidad.

14. La caracterización eléctrica de las piezas sinterizadas, con Espectroscopia de Impedancia a 300°C, permitió identificar que la muestra con mayor conductividad para las dopadas con magnesio fue la de composición 80%Al₂O₃-20%MgO, y para las muestras dopadas con estroncio la de 80%Na₂O-20%SrO; la muestra sinterizada de Na-β-alúmina presento mayor conductividad que las que tenían las composiciones 95%Al₂O₃-5%MgO y 50%Na₂O-50%SrO.
15. Para las muestras de Na-β-alúmina y la que tenía la composición 80%Na₂O-20%SrO, las curvas de Arrhenius mostraron dos regiones, indicando dos mecanismos de conducción. Con valores de energía de activación de ~0.50 eV, para alta temperatura, y ~0.80 eV para baja temperatura. El valor de energía de activación a alta temperatura es menor que para el de baja temperatura, como se esperaba, ya que la temperatura permitió que los portadores obtuvieran la energía suficiente para superar las barreras que impiden su difusión, ratificando su condición de procesos térmicamente activados. Estas dos regiones se presentaron posiblemente por el cambio en la distribución iónica del plano de conducción o por la interacción ión-ión

9. TRABAJOS FUTUROS

El estudio desarrollado en este trabajo relacionado con Na- β -alúmina, en su síntesis y caracterización así como su conformado cerámico y caracterización eléctrica, permitió vislumbrar posibles trabajos futuros relacionados con otros métodos de síntesis, como sol-gel, para conformar películas delgadas que puedan ser utilizadas como sensores de gases. Optimizar el proceso de síntesis de la fase (Na,Sr)- β -alúmina para conocer el efecto de la adición del estroncio en las propiedades de conducción iónica. Profundizar en el estudio de las propiedades de las fases magnetoplumbitas para su aprovechamiento y optimizar su proceso de síntesis de tal forma que se obtenga monofases.

Por otra parte es necesario trabajar más la sinterización de las piezas conformadas, para obtener muestras más densas y con material monofásico de la fase Na- β -alúmina o de Na- β -alúmina dopada con Mg. Además de optimizar su caracterización eléctrica para conocer mejor sus propiedades eléctricas.

Considerar la conformación de una celda de combustible de Na-S, empleando la Na- β -alúmina, para utilizarla como una fuente alternativa de energía.

BIBLIOGRAFIA

1. Werner W. "Engineering of Solid State Ionic Devices. Chair for Sensors and Solid State Ionics", Faculty of Engineering, Christian-Albrechts University Kiel, Germany, 2003.
2. Lesley S., Moore E. "Química del Estado Sólido", Addison Wesley, Iberoamericana, Madrid, 1996.
3. Kummer J.T. " β -Alumina Electrolytes". Scientific Research Staff, Ford Motor Company, Chemistry Department.
4. May G. J. "The Development of Beta-Alumina for use in electrochemical cells: A survey ". Journal of Power Sources, 3 (1978) 1 - 22.
5. Sartori S., Martucci A., Muffato A., Guglielmi M." Sol-gel synthesis of Na beta- Al_2O_3 powders". Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 911–914.
6. Jayaraman V., Periaswami G., Kutty T.R.N. "Gel- to -crystallite conversion technique for the syntheses of M- β / β "-alumina (M = Li, Na, K, Rb, Ca or Eu)". Materials Research Bulletin, (2007).
7. Kum Kuo Ch., Nicholson P. S. "The chemical transformation of single-crystal α - Al_2O_3 platelets to β "- Al_2O_3 ". Solid State Ionics 83 (1996) 225-228.
8. www.ngk.co.jp . NAS BATTERIES.NGK INSULATORS, LTD.
9. Goto T., He G., Narushima T., Iguchi Y., "Application of Sr β -alumina solid electrolyte to a CO₂ gas sensor". Solid State Ionics 156 (2003) 329– 336
10. Liu I., Weppner W., Beta"-Alumina Solid Electrolytes for Solid State Electrochemical CO₂ Gas Sensors. Solid State Communications, Vol. 76, No. 3, pp. 311-313, 1990.
11. Seok Hong H., Woong Kim J., Jin Jung S., Ook Park C. "Thick Film Planar CO₂ Sensors Based on Na β -Alumina Solid Electrolyte", Journal of Electroceramics, 15, 151–157, 2005.
12. Fernández Lozano F., Frutos Vaquerizo J. "Introducción a la Electrocerámica". Primera Edición, Fundación Rogeno Segovia para el desarrollo de las telecomunicaciones. Ciudad Universitaria de Madrid, Noviembre de 2003.
13. Matijevic E. Progr. Colloid & Polymer Sci. 61, 24-35, 1976.

14. Matijevic E. Chem. & Eng. News, 70, 18, 1992.
15. Tezak B. Disc. Faraday Soc. 42, 175, 1966.
16. Matijevic E. Acc. Chem. Res. 14, 22-29, 1981.
17. Fecht H. J. "Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", Edited by A.S. Edelstein and R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia. 89-110, 1996.
18. Londoño F.A. "Síntesis y Caracterización de β -Alúmina", Trabajo de Grado, programa de Ingeniería Física, Departamento de Física-FACNED, Universidad del Cauca, 2004.
19. Cobo Quesada J. "Estudio de la Síntesis de Alúmina por el Método de Precipitación Controlada (MPC)", Trabajo de Grado, programa de Química, Departamento de Física-FACNED, Universidad del Cauca, 2005.
20. Fontalvo M., Técnicas Espectroscópicas/XVII Master IDI. "La Espectroscopía de Infrarrojo IR". Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra.
21. Nakamoto K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley & Inc., New York-London. 1962.
22. "Difracción de Rayos X -Hurgando en la estructura de las moléculas". ICMA - INSTITUTO DE CIENCIA Y MATERIALES DE ARAGON.
23. Guy A.G., Hren J.J. "Elements of physical metallurgy". Tercera edición. ADDISON-WESLEY, 1974, Pág 201.
24. www.ehu.es .Técnicas –Difracción de Rayos X-Characterización de materiales.
25. Grágeda Zegarra M., Montesinos S. "APLICACIONES DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM) Y ANALISIS DE FRACTURA DE UNA ALEACIÓN DE Cu – Al". Estudiantes del Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, mención Ciencia de los Materiales, Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile.
26. Wikiportafolio: Microscopia Electrónica de Barrido. Departamento de Biotecnología.
27. Shwarz J. A., Contescu C., Contescu A. "Methods for Preparation of Catalytic Materials". Department of Chemical Engineering and Materials Science, Syracuse University, Syracuse, 1994.

28. Cushing B. L., Kolesnichenko V. L., O'Connor C. J. "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles". Advanced Materials Research Institute, University of New Orleans, New Orleans, Louisiana, 2003.
29. Subasri R., Mathews T., Sreedharan O.M., Raghunathan V.S. "Microwave processing of sodium beta alumina". Solid State Ionics 158 (2003) 199–204.
30. Näykki T., Raimo A., Paavo P., Antero K., Päivi N. "Determination of Na₂O from sodium aluminate NaAlO₂". Talanta 52 (2000) 755–760.
31. Kaduk J.A., Pei S. "The Crystal Structure of Hydrated Sodium Aluminate, NaAlO₂·5/4H₂O, and its Dehydration Product". Journal of Solid State Chemistry 115, 126–139 (1995).
32. Andersen M.D., Jakobsen H. J. Skibsted J. "Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ²⁷Al y ²⁹ Si MAS NMR spectroscopy". Cement and Concrete Research 24 (2004)857-868.
33. Takahashi T., Kuwabara K. "Formation of β- and β"-Al₂O₃ by the Solid State Reaction between NaAlO₂ and α-Al₂O₃". JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 30,321-328 (1979).
34. Sartori S., Martucci A., Muffato A., Guglielmi M. "Sol-gel synthesis of Na beta-Al₂O₃ powders". Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 911–914.
35. Subasri R. "Investigations on the factors assisting a one-step synthesis cum sintering of sodium beta alumina using microwaves". Materials Science & Engineering B 112 (2004) 73–78.
36. Kutty T.R.N., Jayaraman V., Periaswami G. "Synthesis of Beta Alumina from aluminum hydroxide precursor formed by gel to crystallite conversions". Materials Research Bulletin, Vol. 31, No. 9, pp. 1159-1168, 1996.
37. Belloto M., Busca G., Cristiani C., Goppi G. "FT-IR Skeletal Powder spectra of Ba-βaluminas with Compositions BaAl₉O_{14.5}, BaAl₁₂O₁₉, and BaAl₁₄O₂₂ and of Ba-Ferrite, BaFe₁₂O₁₉". Journal of solid state Chemistry 117, 8-15 (1995).
38. Kingey W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R. "Introduction to ceramics". Second Edition, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1976.

39. Duncan G.K., West A.R. "Formation of beta aluminas in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ". *Solid State Ionics* 9 & 10 (1983) 259-264.
40. Kvachkov I., Yanakiev A., Poulieff C.N., Yankulov P.D., Rashkov S. , Budevski E." Two-step continuous sintering schedules for β'' - Al_2O_3 ceramics". *Solid State Ionics* 7 (1982) 151-155.
41. Quezada Cobo J., Villaquiran C., Scian A., Rodriguez-Paéz J. "Síntesis de Nanopartículas de α - Al_2O_3 a partir de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: Estudio de los mecanismos de formación de las Partículas". *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 2006. 26(2):95-106.
42. Bettman M., Peters C. R. "The Crystal Structure of $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-5\text{Al}_2\text{O}_3$, with Reference to $\text{Na}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3$, and Other Isotypal Compounds". Scientific Laboratory, Ford Motor Company, Dearborn, Michigan.1968.
43. Socrates G. "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts". Tercera Edición. John Wiley & Sons, LTD. , Brunel University.London
44. Haycock P.W., Hayes W., Ward R.C.C., Salter C.J., Harverson R.J." The structure of ion deficient sodium β'' alumina". *Solid State Ionics* 80 (1995) 53-58.
45. Duncan G.K., West A.R. "The Stoichiometry of β'' -Alúmina: Phase Diagram studies in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ". *Solid State Ionics* 28-30(1988)338-343.
46. Ray A. K., Subbarao E. C. "Synthesis of Sodium β and β'' Alúmina".*Mat. Res. Bull.* Vol. 10, pp. 583-590, 1975.
47. Hoon Lee D., Sik Park J., Hyun Yo C., Hong Kim K. "Infrared spectra and electrical conductivity of the solid solutions $x\text{SrO} + (1-x)\text{Eu}_2\text{O}_3$, $0.01 < x < 0.08$ ". *Materials Chemistry and Physics* 40 (1995) 184-188.
48. Iyi N., Göbbels M. "Crystal Structure of the New Magnetoplumbite-Related Compound in the System $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ ". *Journal of Solid State Chemistry* 122, 46–52 (1996).
49. Iyi N., Takekawa S., Kimura S. "Crystal Chemistry of Hexaaluminates: β -Alumina and Magnetoplumbite Structures". *Journal of Solid State Chemistry* 83, 8-19 (1989).
50. Kirchnerova J., Petric A., Pelton A.D., Bale C.W. "Dense Polycrystalline Strontium β'' - and β -Alumina: Synthesis, XRD Characterization and Thermal Stability".*Mat. Res. Bull.*, Vol. 26, pp. 909-916, 1991.

51. Amorós Albero J.L.” A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde”. Instituto de Tecnologia Ceramica, Universidad de Valência
52. Costa G.C.C., Muccillo R. “Synthesis of lanthanum beta alumina powders by the polymeric precursor technique”. *Ceramics International*, 2007.
53. Valenzuela R. “CARACTERIZACION DE MATERIALES POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS”. Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, *REVISTA CUBANA DE FISICA* Vol. 19, No 2, 2002
54. www.consultrsr.com/resources/index.htm. Inductance and Inductive Loops.
55. Yamaguchi S., Kimura K., Tange M., Iguchi Y., Imai A. “Ionic Conduction in Sr Hexa-aluminate with β -Alúmina Structure”. *Solid State Ionics* 26 (1988) 183-188.