

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE β -ALÚMINA**

FERNANDO ANDRÉS LONDOÑO BADILLO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE
LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2004**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE LA β -ALÚMINA**

FERNANDO ANDRÉS LONDOÑO BADILLO

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar el título de
Ingeniero Físico**

Directora

CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRÁN

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE
LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2004**

Para Dios, mi familia (especialmente Nanis),
y todas aquellas personas, que como la
profesora Claudia y Lina, colaboraron
con llevar este trabajo a feliz término.

“Voy a pasar por la vida una sola vez, cualquier cosa buena que yo pueda hacer
alguna amabilidad que pueda hacer a algún humano, debo hacerlo ahora, porque
no pasaré de nuevo por ahí.”

Madre Teresa de Calcuta.

Nota de aceptación

Directora

M. Sc. Claudia Fernanda Villaquirán
Rep. Dra. Sonia Gaona Jurado

Jurado

Dra. Jorge Enrique Rodríguez

Jurado

M. Sc. German Cuervo Ochoa

Fecha de sustentación: Popayán 11 de Junio 2004

AGRADECIMIENTOS

M,Sc. Claudia Fernanda Villaquirán, Profesora del Departamento de Física y directora de este trabajo, por sus excelentes orientaciones e inmensa paciencia.

Mi familia, (Edith, Tito, Londo, Chela, Jair) sobretodo a mi hermana por su gran apoyo e inmenso cariño.

Dr Sonia Gaona Jurado, por la indispensable orientación en el transcurso final de este trabajo y al grupo CYTEMAC (especialmente Janeth, Adolfo, Daniel), por sus aportes y ayuda en el transcurso de este trabajo.

Dra Olga Lucia Hoyos del Departamento de Química.

El Departamento de Física por contribuir con mi formación como profesional.

Grupo de transiciones de Fase en sistemas No metálicos de la Universidad del Valle, en especial a Ph.D. Rubén Vargas por su considerable colaboración.

Lina María por su incondicional apoyo y Jesús Eduardo Vega, mi gran amigo.

Al Dr. Jorge Rodríguez y al M.S.c German Cuervo. Jurados de este trabajo.

Departamento de Química de la universidad del Valle en cabeza del Dr. Walter Torres por los espectros FTIR.

A la UME, de la Universidad del Cauca, especialmente al Dr. Walter Torres y a la Biología Patricia Mosquera.

CONTENIDO

	Pág
RESUMEN	16
INTRODUCCIÓN	18
2. ELECTRÓLITOS SÓLIDOS	21
2.1 CONDUCTORES IÓNICOS	23
3. LA β-ALÚMINA	31
4. BASE TEÓRICA SOBRE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS Y LAS CARACTERIZACIONES EMPLEADAS	35
4.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS UTILIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DE β -ALÚMINA	35
4.1.1 Método de precipitación controlada MPC	37
4.2 DESCRIPCIÓN DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	41
4.2.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada rápida de Fourier	41
4.2.2 Difracción de rayos X	42
4.2.3 Análisis Termogravimétrico	43
4.2.4 Espectroscopía de Impedancia	44
4.2.5 Microscopia Electrónica de Transmisión	49
5. ASPECTOS EXPERIMENTALES BÁSICOS	50
5.1 PROCESO EXPERIMENTAL	51
5.1.1 Reactivos y equipos	51
5.1.2 Fase inicial del MPC	53
5.2 OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA Y CONDUCTIMÉTRICA	54
5.2.1 Concentración 0.3M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ precipitado con NaOH en concentraciones [4M, 8M y 12M].	56
5.2.2 Concentración 0.3M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ precipitado con KOH	

en concentraciones [4M, 8M y 12M].	59
5.2.3 Análisis de las curvas de valoración.	62
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
6.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS.	68
6.1.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada rápida de Fourier.	68
6.1.2 . Difracción de rayos X.	79
6.1.3 Análisis Termogravimétrico.	84
6.1.4 Espectroscopia de Impedancia.	85
6.1.5 Microscopia electrónica de transmisión.	91
7. CONCLUSIONES.	95
BIBLIOGRAFÍA	97
ANEXOS	102

LISTA DE TABLAS

		pág
Tabla 1	Clasificación de solutos en solución acuosa.	21
Tabla 2	Valores a temperatura ambiente de conductividad, movilidad y concentración de portadores de sólidos iónicos y electrónicos.	25
Tabla 3	Valores típicos de conductividad eléctrica.	26
Tabla 4	Aplicaciones de los polvos cerámicos en las áreas de la electrónica y de la Ingeniería eléctrica.	35
Tabla 5	Especies aniónicas solubles en la región III de la figura 18	58
Tabla 6	Posibles complejos formados por el aluminio durante la hidrólisis..	63
Tabla 7	Grupos funcionales del sistema $Al_2(SO_4)_3 - NaOH - H_2O$, obtenido al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con $NaOH$.	74
Tabla 8	Grupos funcionales del sistema $Al_2(SO_4)_3 - KOH - H_2O$, obtenido al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con KOH .	78
Tabla 9	Intensidades relativas de los picos más intensos de los difractogramas mostrados en las figuras 28 y 29.	81
Tabla 10	Intensidades relativas de los picos más intensos de los dofractogramas mostrados en las figuras 30 y 31	83
Tabla 11	Resistencias en las pastillas a diferentes temperaturas mientras se realizaba la toma de datos de impedancia	87
Tabla 12	Energías de activación para las concentraciones 4M, 8M y 12M de NaOH y KOH con 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$	88

INDICE DE FIGURAS

	Pág	
Figura 1	Representación esquemática del movimiento iónico por (a) un mecanismo de vacantes y (b) un mecanismo intersticial.	26
Figura 2	Representación esquemática del cambio de energía durante el movimiento de un ion a lo largo de la trayectoria con la energía más baja.	27
Figura 3	Conductividades de algunos electrolitos sólidos en un intervalo de temperaturas.	29
Figura 4	Capas de óxido de la β -Alúmina y relación de los átomos en cada capa de estructura.	32
Figura 5	Estructura de la espinela AB_2O_4 .	33
Figura 6	Estructura de la media celda unitaria de la β -alúmina de sodio estequiométrica.	34
Figura 7	Esquema que indica las diferentes etapas del proceso de precipitación controlada.	38
Figura 8	Curva de valoración potenciométrica. Se indican las diferentes etapas de la precipitación.	39
Figura 9	(a) Desfase entre voltaje y corriente (b) Representación de la impedancia en forma vectorial utilizando coordenadas rectangulares.	44
Figura 10	Diagramas de impedancia para combinaciones de circuitos RC	45
Figura 11	(a) Circuito equivalente de una celda electroquímica con electrodos no bloqueadores, (b) Representación esquemática de su impedancia compleja.	46
Figura 12	Representación de las contribuciones intragranular (R_g), intergranular (R_{gb}) y de polarización del electrodo.	48

Figura 13	Gráfico de Arrhenius $\ln \sigma$ versus $1000/T$.	48
Figura 14	Proceso general llevado a cabo en este trabajo	51
Figura 15	Estación de síntesis.	53
Figura 16	Diagrama inicial del MPC	55
Figura 17	pH-metro Metrohm 744 y Conductímetro Metrohm 712.	55
Figura 18	(a) Valoración potenciométrica y (b) valoración conductimétrica de una solución 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$ precipitado con una solución 4M de NaOH.	56
Figura 19	(a) Valoración Potenciométrica y (b) Valoración Conductimétrica para el $Al_2(SO_4)_3$ precipitado con concentraciones 4, 8 y 12M de hidróxido de sodio.	59
Figura 20	(a) Valoración potenciométrica y (b) valoración conductimétrica de una solución 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$ precipitado con una solución 4 M de KOH.	61
Figura 21	(a) Valoración Potenciométrica y (b) Valoración Conductimétrica para el $Al_2(SO_4)_3$ precipitado con concentraciones 4, 8 y 12M de hidróxido de potasio.	62
Figura 22	Espectros FTIR de muestras obtenidas al precipitar una Solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con NaOH 4M. (a) sin tratamiento térmico, (b)900° C y (c) 1500° C.	69
Figura 23	Espectros FTIR de muestras obtenidas al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con NaOH 8M. (a) sin tratamiento térmico, (b) 900° C y (c) 1500° C.	71
Figura 24	Espectros FTIR de muestras obtenidas al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con NaOH 12M. (a) sin tratamiento térmico, (b) 900° C y (c) 1500° C.	72
Figura 25	Espectros FTIR de muestras obtenidas al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con KOH 4M. (a) sin tratamiento térmico y (b) 1500° C.	75
Figura 26	Espectros FTIR de muestras obtenidas al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con KOH 8M. (a) sin tratamiento térmico y (b) 1500° C.	76

Figura 27	Espectros FTIR de muestras obtenidas al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con KOH 12M. (a) sin tratamiento térmico y (b) 1500° C.	77
Figura 28	DRX de los polvos cerámicos obtenidos al precipitar una solución 0.3 M de Al_2SO_4 con una 4 M de $NaOH$, sometidas a tratamientos térmicos.	80
Figura 29	DRX de los polvos cerámicos obtenidos al precipitar soluciones 0.3 M de Al_2SO_4 con 8 M y 12 M de $NaOH$, sometidas a tratamientos térmicos.	80
Figura 30	DRX de los polvos cerámicos obtenidos al precipitar una solución 0.3 M de Al_2SO_4 con una 4 M de KOH , sometidas a tratamientos térmicos.	82
Figura 31	DRX de los polvos cerámicos obtenidos al precipitar soluciones 0.3 M de Al_2SO_4 con 8 M y 12 M de KOH , sometidas posteriormente a 1500° C.	82
Figura 32	Gráfica de curva termogavimétrica de los sistemas (a) 4M, 8M y 12M NaOH y 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$ y (b) de 4M, 8M y 12M KOH y 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$	85
Figura 33	Gráfica de impedancia compleja a diferentes temperaturas de una pastilla de $Na - \beta - alúmina$ tratada a 1500° C y con concentraciones (a) 4M y (b)12M.	86
Figura 34	Grafica de impedancia compleja a diferentes temperaturas de una pastilla de $K - \beta - alúmina$ tratada a 1500° C y con concentraciones (a) 8M y (b) 12M.	88
Figura 35	Gráfica de Arrhenius del $\text{Log } \sigma$ vs $1000/T$ para las concentraciones 4M, 8M y 12M de NaOH y 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$	89
Figura 36	Gráfica de Arrhenius del $\text{Log } \sigma$ vs $1000/T$ para las concentraciones de 4M, 8M y 12M KOH y 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$	89
Figura 37	Fotografía “cercana” MET de las muestras. 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$, precipitado con 4M de $NaOH$.	92

Figura 38 Fotografías MET de las muestras. 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$, precipitado con 4M de $NaOH$. 93

Figura 39 Fotografías MET de las muestras. 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$, precipitado con 4M de KOH . 93

LISTA DE ANEXOS

	Pág
Anexo A. PROCESO DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN	102
Anexo B. MODELO DE CARGA PARCIAL	114
Anexo C. EXPECTATIVAS FUTURAS A PARTIR DE ESTE TRABAJO	116

GLOSARIO Y LISTA DE ABREVIATURAS

ELECTRODO: Componente de un circuito eléctrico que conecta el cableado convencional del circuito a un medio conductor como un electrólito o un gas.

GRANO: Cristales con que se estructuran internamente los metales y los cerámicos. En cada grano los átomos están arreglados con la red cristalina en una sola orientación.

FRONTERA DE GRANO: Intercala entre dos granos donde la red cristalina está desordenada.

SOLUTO: Componente minoritario de una disolución. Los solutos pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos.

SOLVENTE: Es aquel componente que se encuentra en mayor cantidad y es el medio que disuelve al soluto.

DISOLUCIÓN: Son mezclas homogéneas que se encuentran en fase líquida.

DEFECTOS PUNTUALES: Defectos que dentro de una estructura cristalina se deben a la presencia de un átomo extraño en un sitio específico o a una vacante donde normalmente se esperarían un átomo.

ESTADO DE TRANSICIÓN: Estructura intermedia de una reacción. Su contenido de energía es máximo. Es sólo una disposición pasajera de átomos que por su naturaleza no puede ser aislado y examinado al encontrarse en la cima de la colina energética.

NUCLEOFÍLICO: Donador de electrones. Especies reactivas que tienen afinidad por los "núcleos" a los que puede ceder pares de electrones

CONDENSACIÓN: Proceso en el que la materia pasa a una forma más densa.

S_N1: La secuencia de letras significa sustitución, nucleófila y unimolecular.

S_N2: Indica que hay dos especies involucradas en el estado de transición. Los

químicos se refieren a estas reacciones como reacciones S_N2 donde letras y los números significan sustitución. nucleófila y bimolecular, respectivamente.

DRX	Difracción de rayos X.
MET	Microscopía electrónica de Transmisión.
MPC	Método de Precipitación Controlada.
MCP	Modelo de Carga Parcial.
TG	Análisis Termogravimétrico.
FTIR	Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier.
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
Con.	Concentración.
UME	Unidad de Microscopia electrónica.

RESUMEN

El estudio de los materiales cerámicos, la forma de obtenerlos y procesarlos para responder a las necesidades de la tecnología moderna ha tenido gran desarrollo en los últimos años. Empleando las técnicas de laboratorio y los instrumentos de investigación utilizados en la física, química y metalurgia, los científicos han ideado nuevas formas para fabricar y caracterizar este tipo de materiales.

Gran parte de la tecnología actual basa su funcionamiento en dispositivos que requieren de componentes con tamaños cada vez más reducidos, lo que ha obligado a la utilización de materiales con tamaño en el rango de los nanómetros y formas definidas.

La obtención de estos materiales parte de procesos de síntesis del polvo base, Los polvos cerámicos utilizados en la conformación de piezas y dispositivos se pueden obtener por diversos métodos entre los que se destacan: mezcla de óxidos, método hidrotérmico, precipitación controlada, método de precursor polimérico (Pechini) y sol-gel, entre otros. La elección de un método de síntesis determinado depende de las características que se quieran obtener en el producto final, así como de las conveniencias de tipo económico que ofrezca el método.

Entre los materiales cerámicos se encuentran los que presentan propiedades eléctricas, y entre ellos los conductores iónicos; Un ejemplo de estos últimos es la β -alúmina. Este tipo de óxido de aluminio se forma sólo en presencia de álcalis, por consiguiente es esencialmente un aluminato cuya composición aproximada es $\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{Al}_2\text{O}_3$ ó $\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de β -alúmina por el método de precipitación controlada. La investigación se realizó, en su mayoría, en el laboratorio del grupo de investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos, CYTEMAC, de la Universidad del Cauca

INTRODUCCIÓN

El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre (8.3% en peso), sólo lo excede en abundancia el oxígeno (45%) y el Si (25.7%), y es comparable en abundancia con el Fe (6.2%) y el Ca (4.6%). El aluminio es el mayor componente de muchos minerales ígneos incluyendo feldespatos y micas. Éstos, a su vez, dependiendo de la temperatura y clima dan lugar a minerales arcillosos tales como la caolinita $[\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$, montmorillonita y vermiculita. También está presente tanto en minerales raros y muy conocidos como la criolita (Na_3AlFe_6), la espinela (MgAl_2O_4), el garnet $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$, el berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) y la turquesa $[\text{Al}(\text{OH})_3\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}]$. El corindón (Al_2O_3) es una de las sustancias más duras conocidas y es usada como abrasivo. La alúmina forma grandes cristales coloridos cuando tiene impurezas metálicas, por ejemplo el rubí (Cr^{III} , rojo), zafiro ($\text{Fe}^{\text{II/III}}$, Ti^{IV} , azul), esmeralda oriental ($\text{Cr}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{III}}$, verde), amatista oriental ($\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$, violeta) y topacio oriental (Fe^{III} , amarillo).

Las relaciones estructurales entre las muchas formas cristalinas del óxido e hidróxido de aluminio son muy complejas, pero tienen un interés científico excepcional y una inmensa importancia tecnológica. La más conocida desde el punto de vista industrial y teórico es la espinela (MgAl_2O_4) y sus compuestos relacionados. La Na- β -alúmina ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) y el aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), ambos compuestos son de fundamental importancia en la química del estado sólido con propiedades de gran interés para la tecnología moderna.

El estudio del ion sodio en la β -alúmina, que comenzó en 1967 originó una nueva etapa en el desarrollo de la tecnología de los conductores iónicos y a la proyección de nuevas aplicaciones de estos en la industria^[1].

Una de las aplicaciones más utilizadas es la fabricación de celdas de combustible. Dentro de la fabricación de estas, es importante controlar parámetros como concentración, tamaño y forma de los iones sodio, potasio y aluminio. La modificación de estos parámetros podría traer como consecuencia la aparición de propiedades que beneficiarían o perjudicarían las ya existentes.

En este trabajo de grado se utilizó el método de coprecipitación para obtener β -alúmina, material que a nivel de la tecnología actual se utiliza para construir baterías de estado sólido, celdas de combustible, displays, dispositivos de memoria, sensores, etc.

Este método permite reproducir las características del material. El polvo cerámico obtenido fue caracterizado utilizando diferentes técnicas que permitieron determinar las propiedades cristalográficas y microestructurales que ellos presentan. Además se realizó la caracterización eléctrica, de muestras sinterizadas de esta materia prima.

En este documento se reporta la síntesis, estudio y análisis de polvos de β -alúmina obtenidos por el método de precipitación controlada.

El documento se divide en 6 capítulos secuenciales que van desde un repaso teórico hasta las conclusiones obtenidas, así, el capítulo 1 corresponde a la introducción del presente trabajo, el capítulo 2 comprende la base teórica sobre electrolitos sólidos, familia a la que pertenece la β -alúmina. El capítulo 3 se refiere a las características específicas de la β -alúmina que la hacen importante tanto desde el punto de vista científico como tecnológico.

El capítulo 4 hace referencia a la base teórica de los métodos de síntesis y técnicas de caracterización más utilizados en los laboratorios especializados en la obtención de polvos cerámicos, centrando la atención en el método de

precipitación controlada y en las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

El capítulo 5 contiene los aspectos experimentales que involucraron la síntesis de la β -alúmina aquí reportada.

En el capítulo 6 se reportan los resultados y su correspondiente análisis.

Las conclusiones a las que se llegaron después de obtenida y analizada la β -alúmina se reportan en el capítulo 7.

2. ELECTROLITOS SÓLIDOS

Un electrolito es una sustancia que, cuando se disuelve en agua, forma una disolución que conduce la corriente eléctrica. Estos pueden dividirse en electrolitos fuertes, electrolitos débiles y no electrolitos; electrolitos fuertes cuando existe una disociación total de los iones, electrolitos débiles cuando la disolución es incompleta y no electrolitos: cuando no se presenta disociación^[2].

En la tabla 1 se muestran algunas clases de electrolitos.

Electrolitos fuertes.	Electrolitos débiles.	No electrolitos.
HCl HNO ₃ HClO ₄ H ₂ SO ₄ * NaOH Ba(OH) ₂	CH ₃ COOH HF HNO ₂ NH ₃ H ₂ O**	(NH ₂)CO (urea) CH ₃ OH (metanol) C ₂ H ₅ OH (etanol) C ₆ H ₁₂ O ₆ (glucosa) C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sucrosa)

Tabla 1 Clasificación de solutos en solución acuosa.

* El H₂SO₄ tiene dos iones H⁺ ionizables. Se clasifica como electrolito fuerte en el primer paso de la ionización y como electrolito débil en el segundo paso.

** El agua pura es un electrolito débil y es un disolvente muy eficaz para compuestos iónicos. Se le denomina disolvente polar. A pesar de que el agua es una molécula eléctricamente neutra, tiene un extremo positivo (los átomos H) y otro negativo.

El estudio de los electrolitos sólidos fue un área más de interés científico dentro de la ciencia de los materiales hasta 1966, año que marca el inicio de su repercusión tecnológica. En este año, un estudio con el sistema MAg₄I₅ (M=K, Rb, NH₄) evidenció que dentro de esta estructura el ión plata tiene una alta movilidad lo que le imprime características conductoras al material. Fenómeno similar fue

observado en la β -alúmina que presentaba una alta movilidad del ión sodio, siendo esta la responsable de la característica “conductor iónico” del material^[3].

El término electrolito sólido es muy usado hoy para abarcar materiales que exhiben, en el estado sólido, valores de conductividad iónica comparables a las de los líquidos^[4]. Entre sus principales aplicaciones se encuentra la fabricación de pilas, celda electroquímica que produce una corriente eléctrica a un voltaje constante como resultado de una reacción química. La fem o voltaje producido por la celda, en condiciones estándar de circuito abierto, está relacionada con el cambio de energía de Gibbs en la reacción descrita por la siguiente ecuación^[5]:

$$\Delta G = -nEF \quad (2.1)$$

donde n es el número de electrones que se transfieren en la reacción, E es la fuerza electromotriz estándar (fem) de la celda (el voltaje proporcionado en condiciones estándar), y F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1} o 96485 J V^{-1}).

Los iones que participan en la reacción se mueven a través del electrolito y después se oxidan o se reducen en un electrodo; los electrones se liberan en el electrodo cargado positivamente, ánodo y pasan alrededor de un circuito externo hacia el cátodo. La corriente eléctrica en el circuito externo puede aprovecharse para realizar trabajo útil.

Las razones por las que estas baterías de estado sólido pueden ser útiles es que son capaces de funcionar en un intervalo amplio de temperatura, por debajo de 0°C y por encima de 100°C , tienen una larga vida de almacenamiento y es posible fabricarlas de tal forma que sean en extremo pequeñas. También hay interés en la fabricación de electrolitos sólidos para la producción de baterías secundarias o de almacenamiento^[5]; estas baterías son reversibles porque una vez que la reacción química se ha llevado a cabo la concentración de los reactantes puede

establecerse invirtiendo la reacción de la celda mediante una fuente externa de electricidad. Cuando una batería primaria se descarga, la reacción no se puede invertir y ya es inservible. Si se puede lograr que las baterías de almacenamiento sean ligeras y proporcionen suficiente energía pueden ser muy útiles como fuentes alternas de energía, por ejemplo para automóviles^[5]. Otras aplicaciones de los electrolitos sólidos están relacionadas con la fabricación de sensores de gas y medidores de presión parcial, celdas de combustible, oxidación catalítica, baterías de estado sólido, capacitores electroquímicos y descomposición de gases

Existe un gran interés en estudiar las propiedades de los electrolitos sólidos, desarrollar nuevos materiales de ese tipo, extender su rango de aplicaciones a dispositivos electroquímicos de estado sólido^[6], y alcanzar la miniaturización de los dispositivos construidos con este tipo de materiales.

En el proceso de búsqueda de un material con condiciones ideales o cercanas a ellas, hay un número de factores que intervienen. En sistemas de sólidos cristalinos y policristalinos, la estructura es probablemente el principal factor controlador de la alta conductividad iónica. Progresos significativos se han hecho recientemente para sinterizar sólidos de alta conductividad en diferentes fases adoptando varias rutas de preparación^[1].

2.1 CONDUCTORES IÓNICOS

Una familia de materiales en constante crecimiento es la de los sólidos iónicos en los cuales ciertos iones exhiben transporte rápido; esos materiales son llamados conductores iónicos rápidos. En algunos casos, el transporte rápido de los iones es acompañado por conducción electrónica apreciable. Existe un gran interés en la ciencia y la tecnología de los conductores iónicos rápidos por causa de su potencial utilización como electrodos o electrolitos, en dispositivos de conversión de energía electroquímica.

La conductividad eléctrica en los sólidos puede ser electrónica o iónica. La conducción electrónica típicamente ocurre en metales y semiconductores. La conducción iónica ocurre por virtud de la migración de los defectos de red bajo la influencia de un voltaje aplicado^[7]. En los conductores iónicos no son los iones las únicas especies móviles sino también electrones, pero la conductividad ocurre principalmente debido a los iones. Los compuestos iónicos pueden ser divididos en tres grandes grupos:

(i) Aisladores con una conductividad iónica menor que $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$, por lo general del mismo orden de la magnitud de la contribución electrónica.

(ii) Conductores iónicos en los cuales la presencia de defectos de punto permite una conductividad por encima de $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$.

(iii) Conductores superiónicos, estos conductores también son llamados “electrolitos sólidos” o “conductores de ion rápido”^[8] con una conductividad de por lo menos 10^{-4} Scm^{-1} .

La principal diferencia entre los dos últimos grupos de materiales tiene que ver con la energía de activación (E_a): en el caso de los superconductores iónicos, E_a es menor que 0.4 o aún 0.2 eV, mientras que en los conductores iónicos usualmente se observan valores que varían entre 0.6 y 1.2 eV. Los superconductores iónicos tienen una alta conductividad a temperaturas muy por debajo del punto de fusión. La tabla 2 presenta los valores de algunos parámetros básicos de transporte de sólidos.

Uno de los aspectos más importantes en el estudio de los conductores iónicos es el análisis de los defectos puntuales en una red cristalina, responsables del movimiento de átomos o iones dentro de la estructura, ya que si una estructura cristalina fuera perfecta sería difícil concebir el movimiento de los átomos.

Materiales		Conductividad (σ), 27 °C (S.cm ⁻¹)	Movilidad (μ), 27 °C (cm V ⁻¹ S ⁻¹)	Concentración de portadores (n), 27°C (cm ⁻³)
Conductores electrónicos	Metales	$\sim 10^5$	$\sim 10^2$	$\sim 10^{22}$
	Semiconductores	$\sim 10^{-5}$ - 10^0	$\sim 10^3$	$\sim 10^{10}$ - 10^{13}
Conductores iónicos	Sólidos superiónicos	$\sim 10^{-1}$ - 10^{-4}	$\leq 10^0$	$\leq 10^{22}$
	Sólidos iónicos normales	$\sim 10^{-5}$ - 10^{-10}		
	Sólidos iónicos pobres	$< 10^{-10}$		

Tabla 2 Valores a temperatura ambiente de conductividad, movilidad y concentración de portadores de sólidos iónicos y electrónicos [9].

Dos posibles mecanismos para el movimiento de los iones a través de la red se esquematizan en la figura 1. En (a) un ion salta de su posición en la red a un sitio vecino equivalente pero vacante, esto se denomina mecanismo de vacancias (igualmente podría describirse como el movimiento de una vacancia en vez del movimiento de un ion). En (b) se muestra el mecanismo intersticial donde un ion intersticial salta a una posición equivalente adyacente. Estas ilustraciones sencillas del movimiento en una red iónica se conocen como modelos de saltos, y en el se ignoran movimientos cooperativos más complicados.

La conductividad iónica, σ , se define igual que la conductividad electrónica:

$$\sigma = nZe\mu \quad (2.2)$$

donde n es el número de portadores de carga por unidad de volumen, Ze es su carga (expresada como múltiplo de la carga de un electrón, $e=1.602189 \times 10^{-19}$), y μ es su movilidad; una medida de la velocidad de deriva en un campo eléctrico

constante. La tabla 3 muestra los tipos de valores de conductividad que esperaríamos encontrar en diferentes materiales. Como era de suponer, los cristales iónicos, aunque pueden conducir, son conductores pobres comparados con los metales.

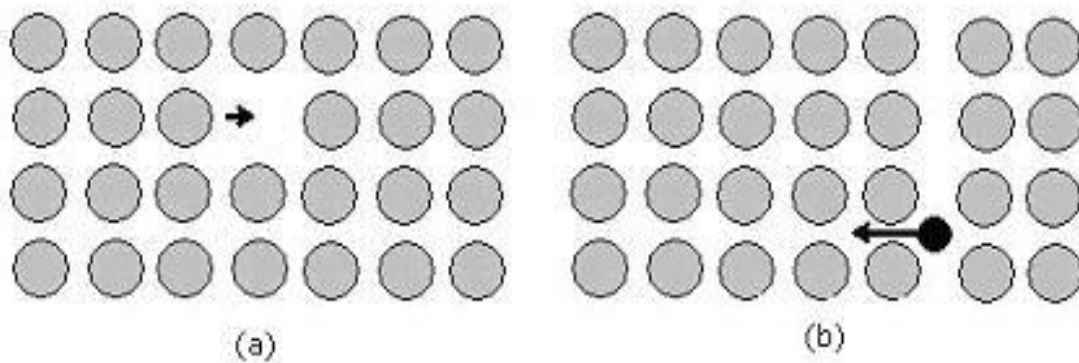


Figura 1 Representación esquemática del movimiento iónico por (a) un mecanismo de vacantes y (b) un mecanismo intersticial

	Material.	Conductividad ($S\ m^{-1}$)
Conductores iónicos	Cristales iónicos	$< 10^{-16}-10^{-2}$
	Electrólitos sólidos	$10^{-1}-10^3$
	Electrólitos (líquidos) fuertes.	$10^{-1}-10^3$
Conductores electrónicos.	Metales	10^3-10^7
	Semiconductores	$10^{-3}-10^{-2}$
	Aislantes.	$< 10^{-10}$

Tabla 3 Valores típicos de la conductividad eléctrica.

La ecuación (2.2) es una expresión general que define la conductividad en todos los materiales conductores. Una explicación del por qué algunos sólidos iónicos

conducen mejor que otros puede surgir de un análisis a las definiciones dadas, en términos del modelo de saltos.

En primer lugar, la corriente eléctrica en un sólido iónico esta asociada con la existencia de defectos. En el caso de los cristales, donde los defectos son de tipo vacancias o intersticiales; la concentración de portadores de carga n , estará estrechamente relacionada con la concentración de defectos. Con μ haciendo referencia a la movilidad de estos defectos^[5].

Virtualmente la movilidad de un ion implica que este debe vencer una barrera energética. Esta barrera es la cantidad de energía que requiere un ion para pasar de su posición inicial a la final^[5,10], como se muestra en la figura 2. Obsérvese que la energía del ion es la misma al inicio y al final del salto; la energía requerida para realizar el salto, E_a , se denomina energía de activación. El lugar donde la energía de activación es máxima, se denomina estado de transición.

Los iones que se mueven dentro del conductor iónico deben contener suficiente energía para superar la energía de activación del estado de transición. En general, al disminuir la energía de activación, la mayoría de los iones tienen energía suficiente para pasar sobre el estado de transición y por lo tanto aumentan la conductividad iónica. Así, se ve la importancia de obtener bajos valores de energías de activación en los electrolitos sólidos.

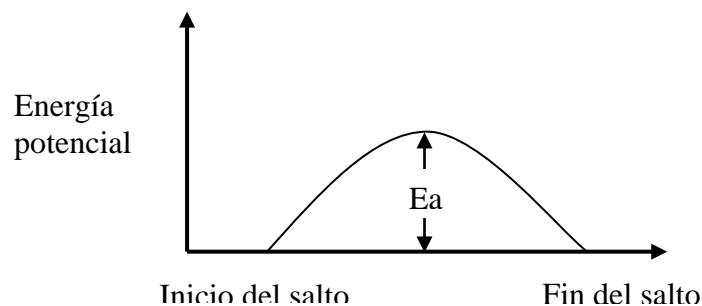


Figura 2 Representación esquemática del cambio de energía durante el movimiento de un ion a lo largo de la trayectoria con la energía más baja.

La dependencia de la movilidad de los iones con la temperatura en los conductores iónicos puede expresarse con la *ecuación de Arrhenius*:

$$\mu \approx \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2.3)$$

$$\mu = \mu_o \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2.4)$$

donde μ_o es una constante de proporcionalidad conocida como factor preexponencial; μ_o depende de varios factores: el número de veces por segundo que el ion intenta el movimiento, ν , llamado frecuencia de intentos de saltos (esta es la frecuencia de vibración e la red, del orden de 10^{12} - 10^{13} Hz); la distancia que el ion se desplaza; y la magnitud del campo externo. Si este último es pequeño (hasta 300 V.cm^{-1}) se introducirá una dependencia de la temperatura de $1/T$ dentro del factor preexponencial.

Combinando toda esta información en la ecuación (2.2), se llega a una expresión que relaciona la variación de la conductividad con la temperatura:

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_o}{T}\right) \exp\left(\frac{-E_a}{T}\right) \quad (2.5)$$

El término σ_o ahora contiene las variables n y Ze , así como la información de la frecuencia de intentos de saltos y la distancia del salto. Esta expresión explica el hecho de que la conductividad iónica aumente con la temperatura. Hallando el logaritmo de la ecuación (2.5) se tiene:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_o - \frac{E_a}{kT} \quad (2.6)$$

Una gráfica de $\ln \sigma$ en función de $1/T$ debería producir una línea recta con una pendiente de $-E_a$, figura 3^[5,10].

Para que un sólido presente conducción iónica rápida, debe satisfacer los siguientes criterios:

1. Tener una concentración alta de cargadores potenciales.
2. Tener una concentración alta de vacancias en sitios intersticiales.
3. Tener una baja energía de activación para el movimiento de los iones.

Los electrólitos sólidos, o conductores iónicos rápidos, frecuentemente presentan estructuras cristalinas muy específicas, en los cuales existen “túneles” a lo largo de los cuales los iones pueden moverse. Los valores de conductividad de esos materiales son comparables a los observados para electrólitos líquidos fuertes. Un ejemplo es el valor de conductividad de 10^{-1} Sm^{-1} presentado por el ion Na^+ en β -alúmina, a 298 K (25 °C).

Para explicar la alta conductividad iónica en los electrolitos sólido se ha sugerido un modelo en el cual las dinámicas del movimiento iónico son similares a la de los líquidos; donde una especie iónica es no conductora y forma una red rígida, que sirve de soporte para que otras especies iónicas de más alta movilidad pueden moverse a través de ella.

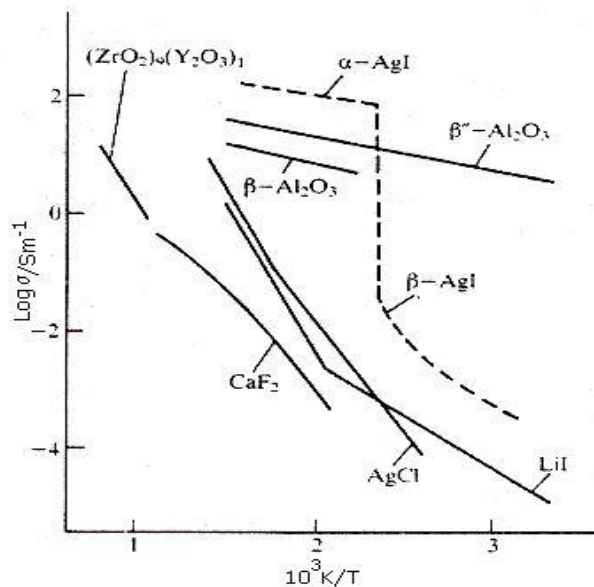


Figura 3 Conductividades de algunos electrolitos sólidos en un intervalo de temperaturas.

Parámetros como la microestructura, morfología y tamaño de partícula son importantes en el comportamiento de los conductores iónicos. El fenómeno de difusión que sufren en el cristal es relativamente lento y la difusión en el límite de grano es mucho más rápida. Sin embargo este no siempre es el caso y en conductores iónicos rápidos, la difusión a través de límites de grano puede ser más lenta que en el bulk. En la búsqueda de electrolitos sólidos para baterías de alta densidad la conductividad iónica de los nanomateriales ha sido un asunto de gran interés.

En busca de un buen electrolito sólido, investigadores como Yao y Kummer (1967), estudiando un material denominado β -alúmina, descubrieron una alta conducción iónica, que, demostraron, podría ser usada para el desarrollo de baterías con alta densidad de energía^[11-13].

3. LA β -ALÚMINA

β -alúmina es el nombre dado a una serie de compuestos que presentan propiedades conductoras de iones rápidos. El compuesto progenitor es la β -alúmina de sodio, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) y se encuentra como subproducto de la industria del vidrio. Originalmente se pensó que el compuesto era un polimorfo de Al_2O_3 y fue nombrado como tal; posteriormente se encontró que contenía iones de sodio. No obstante se mantuvo el nombre original. La fórmula general de la serie es $\text{M}_2\text{O}\cdot n\text{X}_2\text{O}_3$, donde n puede variar desde cinco a hasta once, M es un catión monovalente como $(\text{metal alcalino})^+$, Cu^+ , Ag^+ , NH_4^+ , y X es un catión trivalente: Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} .

La composición verdadera de la β -alúmina varía bastante con respecto a la fórmula ideal y siempre se encuentra que los materiales son ricos en iones Na^+ y O_2^- en mayor o menor grado. Existen dos modificaciones de la estructura, β y β'' ^[14,15], dependiendo del número de iones Na^+ presentes; β'' se forma en los cristales más ricos en sodio donde $n=5-7$ y β se forma cuando $n=8-11$.

El interés por estos compuestos se inició en 1966 cuando las investigaciones en la Ford Motors Co, demostraron que los iones de sodio eran bastante móviles, tanto a temperatura ambiente como por encima de esta^[16]. La elevada conductividad de los iones de sodio en la β -alúmina se debe a la estructura cristalina. Esta consiste en capas de empaquetamiento compacto de iones óxido, pero a cada quinta capa le faltan tres cuartas partes de los oxígenos (figura 4).

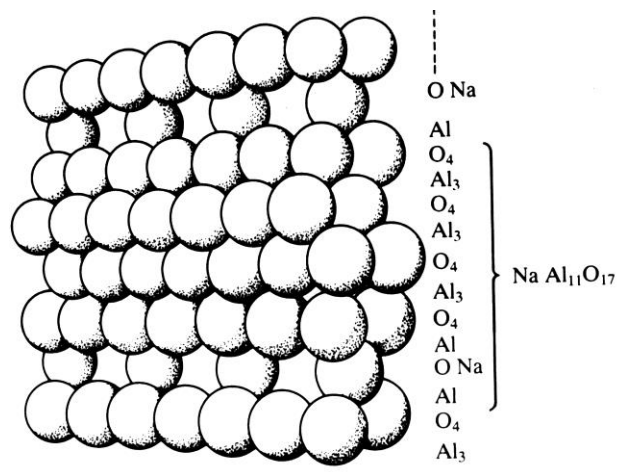


Figura 4 Capas de óxido de la β -Alúmina y relación de los átomos en cada capa de estructura.

Las otras cuatro capas con empaquetamiento compacto contienen los iones Al^{3+} tanto en los huecos tetraédricos como en los octaédricos, se les conoce como “bloques de espinela” debido a la similitud con la estructura cristalina del mineral espinela MgAl_2O_4 (Figura 5).

Los grupos de las cuatro capas con empaquetamiento compacto de óxidos están separados por una unión rígida Al-O-Al; éste átomo de oxígeno constituye la quinta capa de iones óxido, la cual contiene sólo una cuarta parte del número de oxígenos que contienen las otras capas. Los iones sodio se encuentran en esas quintas capas de óxido, las cuales son planos de simetría en la estructura. La estequiometría global de la estructura se muestra capa por capa en la figura 4; la secuencia de las capas es: C(ABCA)B(ACBA)C..., donde los paréntesis agrupan las cuatro capas de empaquetamiento compacto y los símbolos intermedios se refieren a la quinta capa de óxido. La estructura de la β'' es similar, pero difiere de la secuencia de apilamiento de las capas de empaquetamiento compacto: C(ABCA)B(CABC)A(BCAB)C....

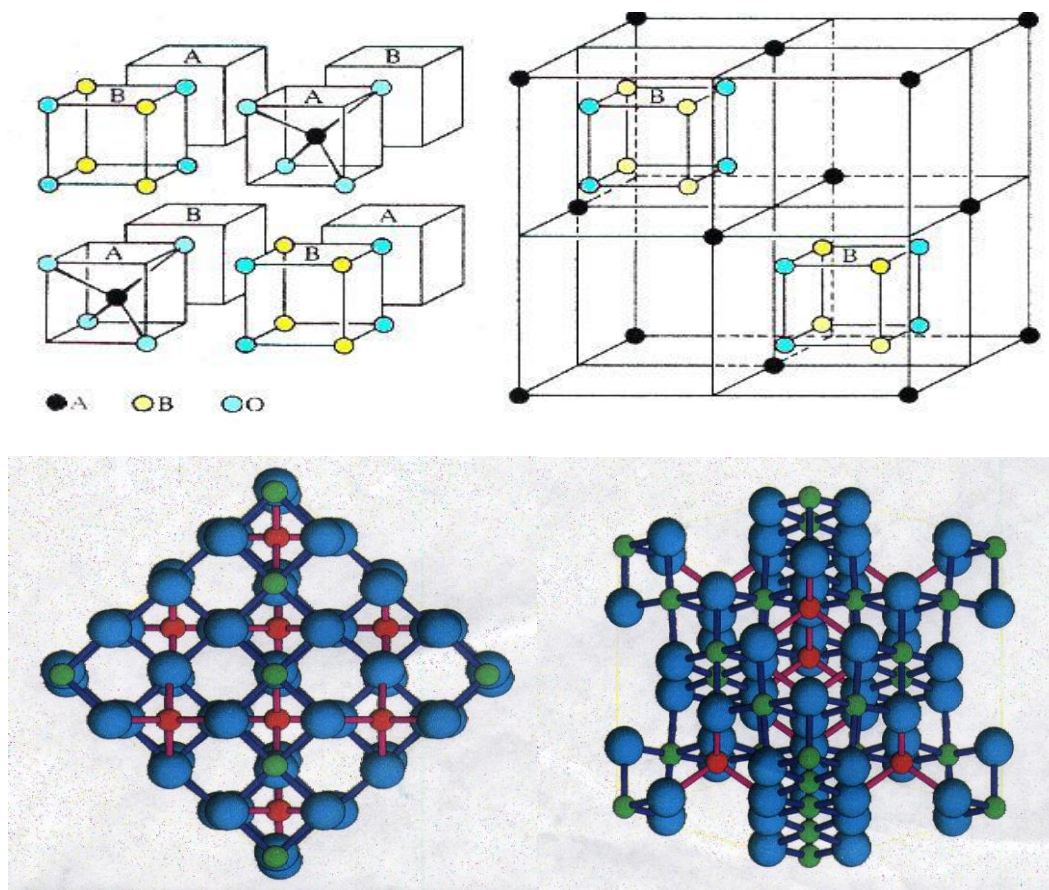


Figura 5 Estructura de la espinela AB_2O_4 .

La estructura cristalina de la β -alúmina puede verse en la figura 6. Los iones sodio están localizados en las caras de la parte superior e inferior de la media celda que se muestra. Estos pueden moverse fácilmente por dos razones: (i) hay una abundancia de vacancias de modo que pueden escoger entre varios sitios, (ii) los iones sodios son más pequeños que los oxígenos. La conducción de la β -alúmina ocurre sólo dentro de los planos que contienen las posiciones vacías de oxígeno, conocidos como planos de conducción. Los cationes metálicos alcalinos no pueden penetrar en los densos bloques de espinela, pero pueden moverse fácilmente de un sitio a otro dentro del plano. Como se dijo antes, la β -alúmina nunca se encuentra en la forma estequiométrica; siempre tiene un exceso de Na_2O . Los compuestos ricos en sodio tienen una conductividad mucho más alta que la β -alúmina estequiométrica.

Los iones de sodio adicionales tienen que compensarse con un contradefecto para mantener la carga total del compuesto en cero. Existe más de una posibilidad para lograrlo, pero en la práctica se ha visto que los iones extra de óxido proporcionan la compensación y la fórmula global puede escribirse como $(\text{Na}_2\text{O})_{1+x} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Los iones sodio y oxígeno adicionales ocupan la quinta capa de óxido; los iones O^{2-} se fijan en esta posición por un Al^{3+} que sale del bloque de espinela (figura 6), los sodios se vuelven parte del pozo móvil. Los iones sodio fluyen tan bien que la conductividad iónica de la β -alúmina a 300°C se aproxima a la de los electrolitos líquidos típicos a temperatura ambiente.

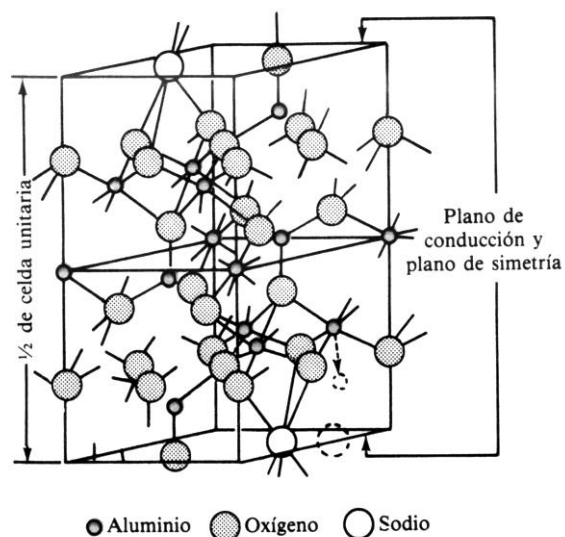


Figura 6 Estructura de la media celda unitaria de la β -alúmina de sodio estequiométrica.

En general la β'' -alúmina tienen una conductividad mayor que la β -alúmina, pero tiende a ser más sensible a la humedad. En la práctica los dos tipos de sólidos se utilizan como electrolitos en la fabricación de celdas electroquímicas. La β -alúmina se emplea como electrolito en celdas destinadas primordialmente a fuentes de poder^[5,17].

Existen diversos artículos sobre la aplicación que recientemente se le ha dado a la β -alúmina; principalmente como base para la construcción de sensores de gas, por ejemplo el sensor de H_2S basado en β -alúmina como electrolito sólido^[18-21].

Síntesis y caracterización de la β -alúmina.

4. BASE TEÓRICA SOBRE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS Y LAS CARACTERIZACIONES EMPLEADAS

4.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS UTILIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DE LA β -ALÚMINA

Los polvos cerámicos sintéticos se utilizan en la fabricación de productos o dispositivos que se requieren en aplicaciones avanzadas y que representan alta confiabilidad. Los dos campos de aplicación de mayor interés son: (a) cerámicos estructurales y (b) cerámicas con propiedades electrónicas. En la tabla 4 se indican algunas áreas de aplicaciones de los polvos cerámicos.

AREA DE APLICACIÓN	MATERIALES CERÁMICOS
Capacitores	BaTiO ₃ , Circonatos, relaxores con base en Pb
Transductores piezoeléctricos	BaTiO ₃
Sustratos	Al ₂ O ₃ , AlN, SiC, cordierita
Magnetos	Ferritas, superconductores de HTc
Opto-electrónica	(Pb,La)(Zr, Ti)O ₃
Termistores	BaTiO ₃
Varistores	ZnO, TiO ₂ , SnO ₂
Pilas	ZrO ₂ , β -Al ₂ O ₃
Aisladores	Al ₂ O ₃
Sensores	β -Al ₂ O ₃

Tabla 4 Aplicaciones de los polvos cerámicos en las áreas de la electrónica y de Ingeniería eléctrica

Dados los requerimientos tecnológicos actuales, con el objeto de optimizar las propiedades de los materiales cerámicos funcionales, se ha venido desarrollando una diversidad de métodos de síntesis de polvos cerámicos que permiten el control, tanto de la pureza química como del tamaño, la distribución de tamaño y la morfología de las partículas que lo conforman^[3,22-24].

Los métodos más utilizados en la obtención de β -alúmina se describen a continuación:

- **Síntesis vía pirolisis del precursor polimérico:** este método es especialmente utilizado para preparar Na- β '-alúmina y doparla con litio, con este proceso se obtienen partículas entre 50-150 nm de diámetro^[14]. Este importante tipo de síntesis permite la preparación de materiales de calidad con alta pureza, homogéneos y con un alto control en el tamaño de partícula.
- **Reacción de intercambio iónico:** con este método se busca que los iones sodio en la β '-alúmina se intercambien con iones litio, debido a que el bajo número atómico del litio permite una alta densidad de energía en las baterías de estado sólido. Los detalles de este tipo de preparación se dan en^[25].
- **Mezcla de óxidos:** En este método se toman los polvos, α -alúmina y Na₂O en diversas proporciones (dependiendo si se desea obtener β o β '-alúmina) para luego ser mezclados. Una gran desventaja de este método radica en que se necesitan horas de molienda, para que las partículas lleguen a ser tan finas y a estar homogéneamente mezcladas.
- **Método de precipitación controlada:** con el cual se busca controlar tamaño y forma de partícula. A continuación se describe detalladamente este método por ser el usado en este trabajo.

Síntesis y caracterización de la β -alúmina.

4.1.1 Método de precipitación controlada MPC:

El método de precipitación controlada se desarrolló con el fin de obtener partículas con diseño morfológico y tamaño adecuado y poder garantizar la reproducción del mismo. Este método de precipitación permite el control de las características indicadas a través de los procesos de nucleación y crecimiento, siendo además el que presenta más posibilidades de implementación industrial para la síntesis de polvos si se logran optimizar algunos aspectos del mismo^[26].

En la figura 7 se muestra un esquema general del proceso. Aunque actualmente se sigue trabajando en la determinación de los principales fenómenos físico-químicos que gobiernan el desarrollo del MPC, se puede concluir que este consta de tres etapas importantes. En la primera se producen compuestos intermedios metaestables del catión cuyo óxido se quiere obtener, por ejemplo Aluminio, mediante la adición de una base fuerte, por ejemplo hidróxido de sodio o potasio, a una disolución del precursor, por ejemplo sulfato de aluminio.

Durante la segunda etapa se procede a una lenta y controlada liberación del catión, Al^{3+} a través de procesos de filtrado y redispersión en agua y etanol. En esta etapa se favorece la transformación de fase de los compuestos intermedios o recristalización con formación de nuevas fases. La naturaleza del disolvente empleado favorece la presencia de una fase u otra: $Al(OH)_3$ cuándo se utiliza agua destilada y Al_2O_3 al utilizar etanol, en ambos casos debe haber presencia de sulfatos e iones sodio o potasio según el precipitante usado. Para completar la transformación al óxido de interés, se realiza un adecuado tratamiento térmico.

En el MPC, la formación de los complejos intermedios metaestables del catión se controla utilizando la información de los ensayos de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema y las características de la fase sólida que existe en la suspensión coloidal que se obtiene. De los datos que se obtienen se determinan

las principales etapas del proceso, conocimiento que permite la reproducibilidad y confiabilidad del mismo.

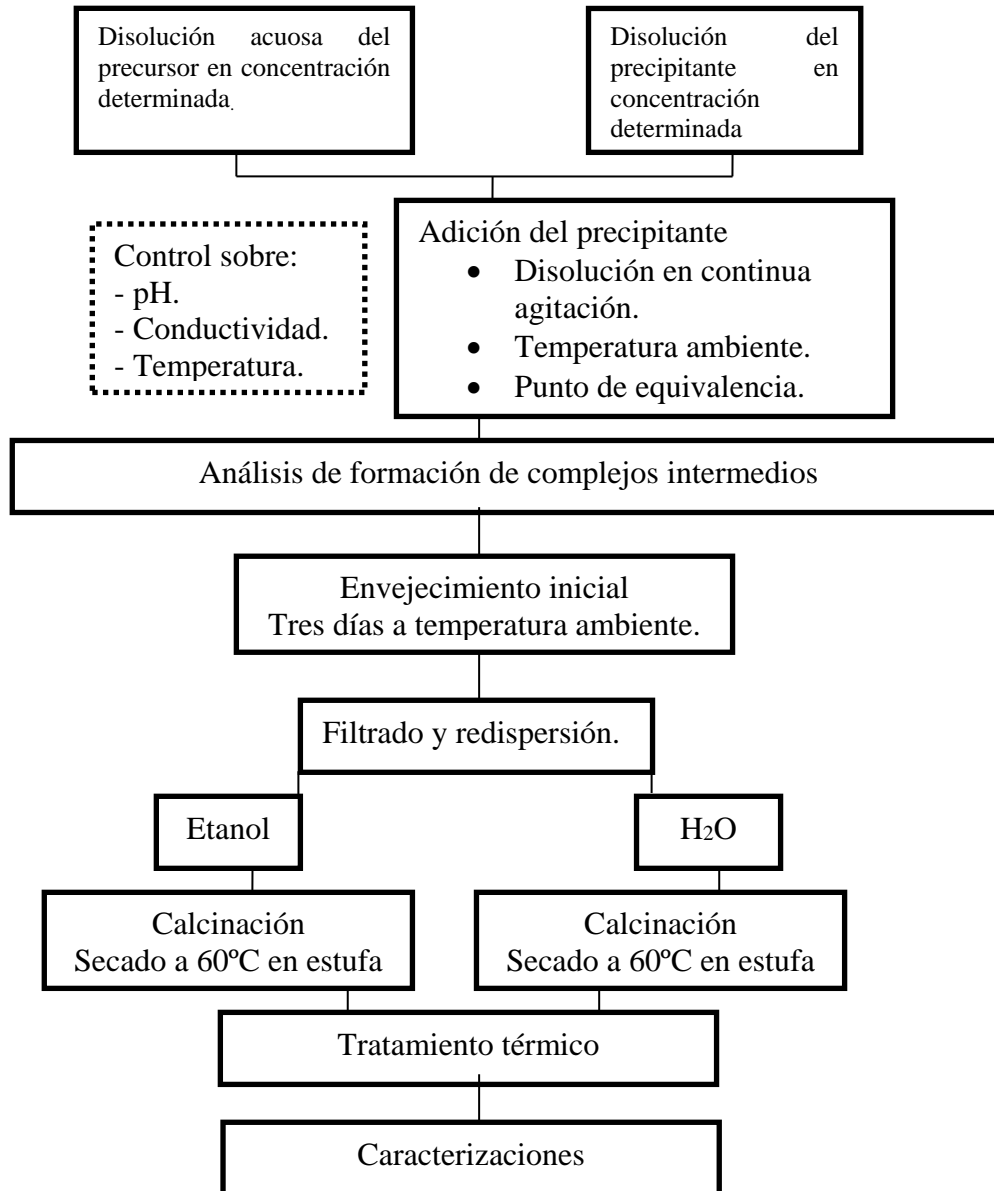


Figura 7 Esquema que indica las diferentes etapas del proceso de precipitación controlada.

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

1. Alta homogeneidad del catión, o cationes en el sistema.
- Síntesis y caracterización de la β -alúmina.

2. Partículas coloidales con superficies muy activas.
3. Capacidad de obtener características morfológicas y estructurales predeterminadas debido al estricto control de las diferentes etapas del proceso.

El método de precipitación controlada consiste en términos generales, como su nombre lo indica, en adicionar controladamente una base a una disolución hasta lograr que se genere en el sistema una fase sólida.

A medida que se adiciona la base se hace un seguimiento del sistema, midiendo los valores de pH y de conductividad. Las curvas de pH o conductividad específica en función de la cantidad de base adicionada dan información de la evolución del sistema durante el proceso de precipitación. Estas curvas, denominadas *curvas de valoración potenciométrica*, permiten determinar los *puntos de pH de equivalencia*. Tales curvas son de la forma siguiente:

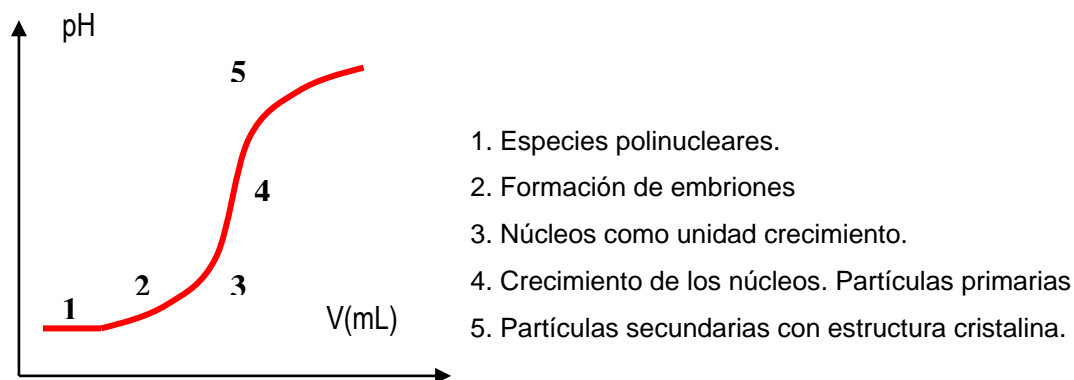


Figura 8 Curva de valoración potenciométrica. Se indican las diferentes etapas de la precipitación.

Entre los valores de pH que marcan el inicio y final del comportamiento no lineal se encuentra el valor del pH conocido como *punto de pH de equivalencia*. Este valor no es fácilmente obtenido a partir de la curva entre pH y V, por lo que se hace necesario tomar la derivada del gráfico. Como paso siguiente, se superponen ambos gráficos (pH vs V, derivada) y en el punto medio de los picos de la derivada se obtiene los puntos de pH de equivalencia. El punto de pH de equivalencia

Síntesis y caracterización de la β -alúmina.

marca el pH óptimo de nucleación y crecimiento de los núcleos hasta donde se ha de llevar el sistema para evitar procesos de redispersión de la fase sólida. Dentro de un mismo gráfico es posible obtener varios puntos de equivalencia. Para elegir el indicado se hace necesario la realización de la caracterización correspondiente (DRX) buscando en ella las fases indicadas según el producto final a obtener y/o a partir de las curvas de valoración potenciométrica donde se toma el punto de pH de equivalencia de la región que presenta el cambio en el valor de pH más pronunciado^[27].

Mediante esta técnica se puede obtener información acerca de las muestras y sus reacciones a través del comportamiento de la curva. Las curvas de valoración potenciométrica que se obtienen se usan para determinar las diferentes etapas del proceso (ver figura 8) durante la adición del precipitante, y como un medio de control para garantizar la reproducibilidad del mismo^[28].

Además de la *valoración potenciométrica*, en el MPC se realiza la *valoración conductimétrica*.

La conducción eléctrica en una disolución, se presenta cuando a dos electrodos de área A separados por una distancia “ d ”, sumergidos en una disolución iónica, se les aplica una diferencia de potencial. Esto genera un movimiento neto de los iones hacia los electrodos favoreciéndose por lo tanto la conducción de la corriente eléctrica a través de la disolución. En la disolución, los cationes se mueven hacia el electrodo cargado negativamente mientras los aniones lo hacen hacia el positivo. Esta migración es un proceso de transporte iónico influenciado por una diferencia de potencial en un disolvente. En la valoración conductimétrica se mide el cambio de la resistencia eléctrica de una solución, mediante un puente de Wheastone, a medida que se agrega un compuesto que afecte dicho transporte iónico^[27]. Con esta técnica se pueden determinar las constantes de equilibrio y se pueden estudiar las velocidades de las reacciones que implican a los iones. Las curvas de valoración conductimétricas que se obtienen generan información sobre

Síntesis y caracterización de la β -alúmina.

las diferentes etapas del proceso, durante la adición del precipitante, y como un medio de control para garantizar la reproducibilidad el proceso^[27].

El objetivo general de este trabajo es la obtención de polvos cerámicos de β -alúmina (determinado por medio de DRX, FTIR) por el método de precipitación controlada, con tamaño y morfología de partícula reproducible (determinado por medio de MET), y, a partir del análisis de caracterización de tipo eléctrico (Impedancia), comprobar su carácter de electrolito sólido.

4.2 DESCRIPCIÓN DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En la obtención de los polvos cerámicos de β -alúmina por el MPC, se tomaron como parámetros variables la naturaleza y la concentración del precipitante. Las muestras obtenidas se caracterizaron utilizando difracción de rayos X, para determinar fases cristalinas; espectroscopia Infrarroja con transformada rápida de Fourier, para establecer grupos funcionales; análisis Termogravimétrico, para determinar la pérdida de peso respecto al aumento de temperatura; espectroscopía de impedancia compleja, para determinar las características eléctricas del material y microscopia electrónica de transmisión, para analizar la morfología y el tamaño de las partículas.

4.2.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada rápida de Fourier

Además de girar una molécula, ésta puede vibrar de varias maneras con sus átomos moviéndose relativamente en distintas direcciones. Como resultado de estas vibraciones, las moléculas de cualquier objeto irradiarán IR aunque solo débilmente. Por tanto, la emisión vibracional asociada y los espectros de absorción, están por lo general en el rango 10^{-3} m hasta $7 \cdot 10^{-7}$ m^[29].

Síntesis y caracterización de la β -alúmina.

La espectroscopia infrarroja es una técnica que utiliza la interacción de la radiación con la materia para determinar los grupos funcionales que existen en la muestra, con base en los modos vibracionales de los mismos, los datos que se obtiene se representan en un espectro. El espectro es un diagrama donde se registra la variación de la intensidad de la radiación, transmitida o absorbida en función de su longitud de onda. Un espectro se puede utilizar para obtener información sobre los modos vibracionales de las moléculas, las geometrías moleculares, los enlaces químicos, las interacciones entre las moléculas y procesos relacionados. A menudo los espectros se utilizan para identificar los componentes de una muestra (análisis cualitativo, “de difícil realización”). Los espectros se pueden también utilizar para medir la cantidad de un compuesto presente en la muestra (análisis cuantitativo). Se dice que el espectro de una sustancia pura es su “huella dactilar”. En los términos más simples, la espectroscopía requiere de una fuente de energía, comúnmente un láser, y un dispositivo para medir el cambio que experimenta la radiación después de haber interactuado con la muestra (a menudo un espectrómetro o un interferómetro).

Existen varios tipos de espectroscopia infrarroja y entre ellas se destaca la que emplea la transformada rápida de Fourier. Esta es una familia de técnicas espectroscópicas en las que la muestra es irradiada simultáneamente por todas las longitudes de onda relevantes por un periodo de tiempo corto. El espectro de absorción es obtenido aplicando un análisis matemático al patrón de la energía que resulta.

En este trabajo se utilizó la espectroscopía infrarroja para determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes en los polvos de β -alúmina.

4.2.2 Difracción de rayos X

Los rayos X corresponden a una radiación electromagnética cuya longitud de onda va desde 10 nm hasta 0.0001 nm; cuanto menor la longitud de onda de los rayos

Síntesis y caracterización de la β -alúmina.

X mayor es su energía y poder de penetración. Cuando los rayos X atraviesan un cristal, los átomos dispuestos de una manera regular y periódica se comportan como una red de difracción, desviando los rayos en imágenes regulares. Los rayos X difractados forman un diagrama de interferencia que se puede utilizar para determinar la distancia entre los átomos del cristal^[8]. Los registros fotográficos de esta difracción suministran a los científicos una base para deducir muchos datos relativos a la naturaleza del cristal. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas presentes en una muestra.

En este trabajo se utilizó difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases presentes en las muestras de Na y K β -alúmina obtenidas después de ser sometidas a diferentes tratamientos térmicos, según lo indicado en la fase final del esquema descrito por la figura 7.

4.2.3 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico muestra la pérdida de peso total que sufre el polvo cerámico cuando se somete a diferentes intervalos de temperatura.

La muestra, generalmente unos pocos miligramos de polvo, es calentada a velocidad constante, generalmente en el rango de 1 a 20 °C.min⁻¹, inicialmente tiene un peso constante W_i hasta que comienza a descomponerse por acción de la energía térmica a una temperatura T_i . Bajo estas condiciones de calentamiento dinámico, la descomposición tiene lugar usualmente sobre un rango de temperatura, T_i a T_f ; las temperaturas T_i y T_f dependen de variables tales como velocidad de calentamiento, naturaleza del sólido (por ejemplo tamaño de partícula) y atmósfera en la que se encuentra la muestra.

En este trabajo se realizaron tratamientos térmicos con el fin de obtener una curva de pérdida de peso en función de la temperatura.

Síntesis y caracterización de la β -alúmina.

4.2.4 Espectroscopía de Impedancia

La conductividad eléctrica de los materiales cerámicos con base en óxidos depende de las características de las muestras, tales como: composición química, pureza, homogeneidad microestructural, distribución, tamaño de poros y tamaño de grano.

El uso del plano de la impedancia compleja para el análisis de las reacciones electroquímicas fue introducido por Sluyters^[30], Es también un poderoso método para determinar la conductividad iónica d.c. de los electrolitos sólidos y además suministra información relacionada con las tasas de transferencia del ión a través de la interfase de un electrodo de metal y un conductor iónico, como también, a través de las fronteras de grano en los materiales policristalinos. La impedancia compleja, $Z(\omega)$ es definida por la razón entre el voltaje y la corriente de acuerdo con la ecuación^[30].

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (4.1)$$

donde ω es la frecuencia angular ($2\pi f$) de la señal aplicada. Debido a que Z es complejo, puede expresarse en función de las partes real Z' e imaginaria Z'' en el plano complejo así: $Z' = |Z| \cos\theta$ y $Z'' = |Z| \sin\theta$, donde θ es el ángulo de desfase entre el voltaje aplicado y la corriente originada (figura 9(a)). La impedancia compleja (Z^*) puede ser representada en forma vectorial, como se muestra en la figura 9(b).

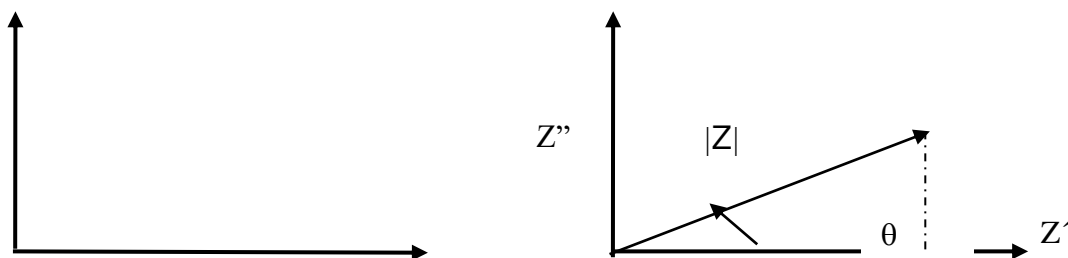


Figura 9 (a) Desfase entre voltaje y corriente (b) Representación de la impedancia en forma vectorial utilizando coordenadas rectangulares.

A partir de los diagramas de impedancia se pueden deducir asociaciones de circuitos eléctricos sometidos a una diferencia de potencial sinusoidal, así, la respuesta eléctrica, en términos de impedancia, puede ser modelada a partir del circuito eléctrico equivalente o una asociación de circuitos. La figura 10 ilustra un ejemplo de esto.

Un circuito eléctrico equivalente debe representar las propiedades del sistema consistentes con los procesos físicos que ocurren en una celda de medida (electrodo-muestra-electrodo); así un diagrama puede contener más de una asociación de circuitos eléctricos.

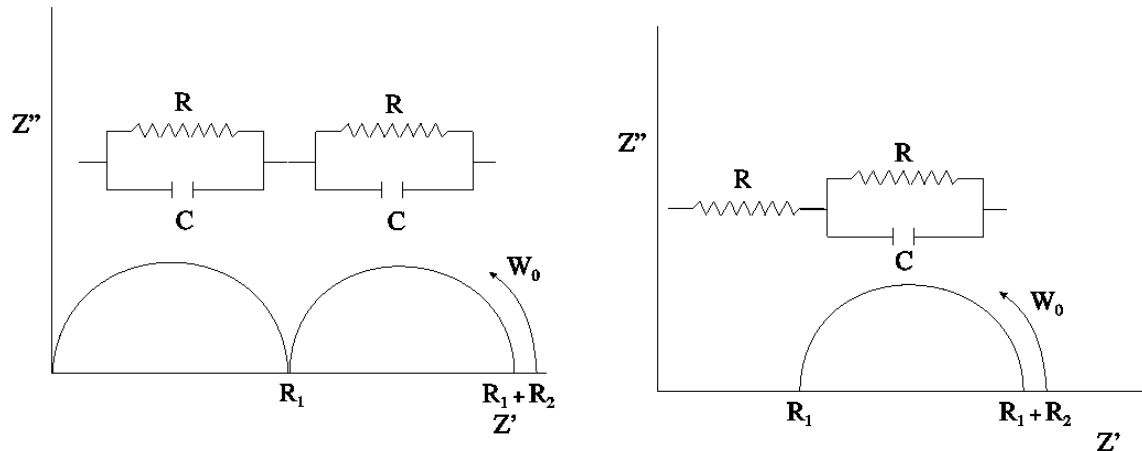


Figura 10 — Diagramas de impedancia para combinaciones de circuitos RC.

El circuito formado por este condensador en paralelo con una resistencia R es el más simple obtenido a partir de la combinación muestra/electrodo. En este caso, se asume que los portadores de carga tienen la habilidad de penetrar el material del electrodo, esto es, los electrodos son no “bloqueadores”, en este caso se obtiene^[30]:

$$Z' = \frac{R_p}{1 + (\omega C_p R_p)^2} \quad \text{y} \quad Z'' = \frac{C_p \omega R_p^2}{1 + (\omega C_p R_p)^2} \quad (4.2)$$

Síntesis y caracterización de la β -alúmina.

Combinando las ecuaciones expuestas en (4.2) se obtiene una relación entre Z' y Z'' , así:

$$\left(Z' - \frac{R_p}{2} \right)^2 + Z''^2 = \frac{R_p^2}{4} \quad (4.3)$$

Lo cual, representa un semicírculo con radio $R_p/2$ que pasa por el origen como se indica en la figura 11(b).

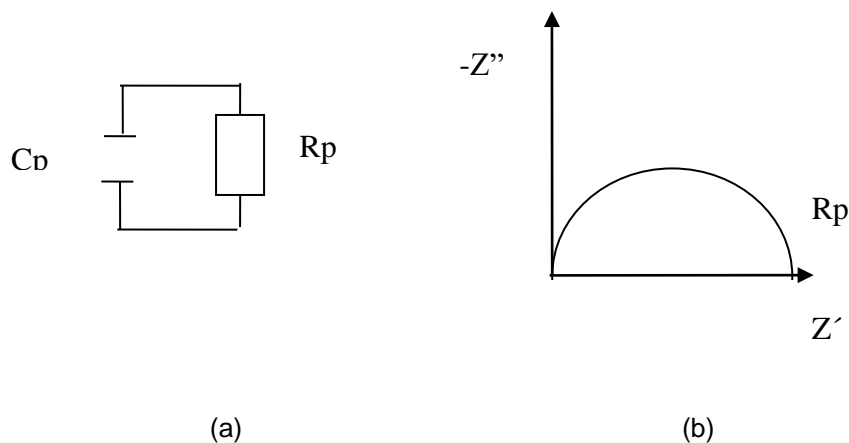


Figura 11 (a) Circuito equivalente de una celda electroquímica con electrodos no bloqueadores, (b) Representación esquemática de su impedancia compleja.

El uso del circuito equivalente permite interpretar cada uno de los resultados obtenidos a partir de las medidas de impedancia circuito. El proceso se basa en la comparación de los resultados con un modelo teórico que posibilita derivar de los elementos del circuito equivalente cantidades básicas como la movilidad de las especies conductoras, la transferencia de carga en los circuitos, los coeficientes de difusión, pueden determinarse a partir del circuito.

En sistemas cerámicos policristalinos, el diagrama de impedancia puede ser representado por un conjunto de circuitos RC en paralelo acoplados en serie. La figura 12 ilustra el circuito eléctrico equivalente asociado a la respuesta de la

Síntesis y caracterización de la β -alúmina.

muestra. En los diagramas presentados en la figura 12, C_g , C_{gb} , y C_{el} representan las capacitancias del grano, contorno de grano y electrodo, respectivamente. R_g , R_{gb} e R_{el} representan las resistencias del grano, contorno de grano y electrodo, respectivamente. En este diagrama el primer semicírculo, junto al origen de abscisas y ordenadas, corresponde a la respuesta del sistema a altas frecuencias, siendo característico de fenómenos intragranulares.

En un diagrama de impedancia de un sistema que muestre fenómenos de difusión y polarización de electrodos, la información sobre la resistencia de grano y del borde de grano puede ser dado por uno o dos semicírculos.

En el gráfico que posee un solo semicírculo, con dos puntos sobre el eje de las abscisas, el punto que está más próximo al origen corresponde al valor de la resistencia intragranular (R_g). Cuando se presentan dos semicírculos, tres puntos están sobre el eje de las abscisas, el primero a más alta frecuencia, el segundo en posición intermedia corresponde a la resistencia del grano (R_g) y el punto más alejado del origen corresponde al valor de la resistencia intragranular (R_g) más la resistencia intergranular (R_{gb}).

Con los valores de resistencia intragranular, (R_g), el factor geométrico $f = D/A$; donde D y A representan el espesor de la muestra y el área del electrodo respectivamente, es posible calcular la conductividad de acuerdo a la ecuación:

$$\sigma_g = \frac{f}{R_g} \quad (4.4)$$

La variación de la conductividad con la temperatura se puede ilustrar en un gráfico *tipo Arrhenius* del cual es posible calcular la energía de activación del proceso de conducción. La relación entre la conductividad y la energía de activación esta dada por^[30]:

$$\sigma = \sigma_o \exp(-E_a / kT) \quad (4.5)$$

Síntesis y caracterización de la β -alúmina.

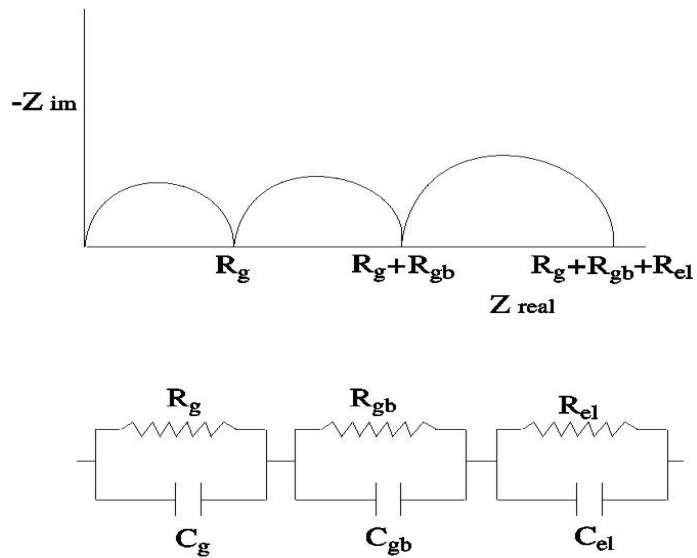


Figura 12 Representación de las contribuciones intragranular (R_g), intergranular (R_{gb}) y de polarización del electrodo.

Donde k es la constante de Boltzman ($k=8.614 \times 10^{-5}$ eV/K) y T la temperatura en Kelvin. Un gráfico tipo Arrhenius se muestra en la figura 13.

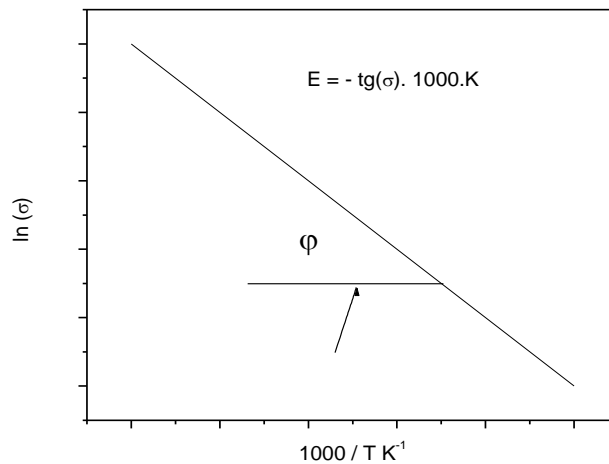


Figura 13 Gráfico de Arrhenius $\ln \sigma$ versus $1000/T$

En este trabajo se realizó la caracterización ac, del polvo cerámico obtenido utilizando espectroscopía de impedancia.

Síntesis y caracterización de la β -alúmina.

4.2.5 Microscopia Electrónica de Transmisión

El microscopio electrónico utiliza electrones para “iluminar” un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, se pueden observar estructuras que tengan un tamaño menor que la longitud de onda de la luz visible. La longitud de onda más corta de la luz visible es de 4.000 angstroms (1 ángstrom equivale a 10^{-10} metros). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es aproximadamente de 0,5 angstroms³¹.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (MET) y el microscopio electrónico de barrido (MEB). Los microscopios electrónicos disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen. Una parte de los electrones rebotan, o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del mismo. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, lo que obliga hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. La microscopia electrónica permite estudiar la microestructura de láminas o partículas pequeñas, además da una rápida información de la morfología de los elementos que componen la muestra.

5. ASPECTOS EXPERIMENTALES BÁSICOS

Como ya fue presentado en el esquema de la figura 7, la obtención de polvos cerámicos por el método de precipitación controlada comprende el seguimiento de ciertas etapas básicas. Dentro de las múltiples posibilidades que ofrece el mercado, se eligen los precipitantes adecuados, de acuerdo con el conocimiento previo que se tiene sobre ellos y del tipo de polvo que se desea obtener. Estos mismos parámetros, así como la evolución en el alcance del objetivo, determinan los tratamientos térmicos y las caracterizaciones que se realizan al polvo final. El esquema del MPC seguido en el trabajo reportado en este documento, para la obtención de β -alúmina, se presenta en la figura 14. Durante el proceso es necesario hacer un seguimiento de los complejos formados, así como su dependencia con la concentración de los precursores.

A seguir se hará un reporte de los procesos seguidos y los análisis realizados durante el método de síntesis de polvos de β -alúmina en el laboratorio CYTEMAC de la Universidad del Cauca.

5.1 PROCESO EXPERIMENTAL

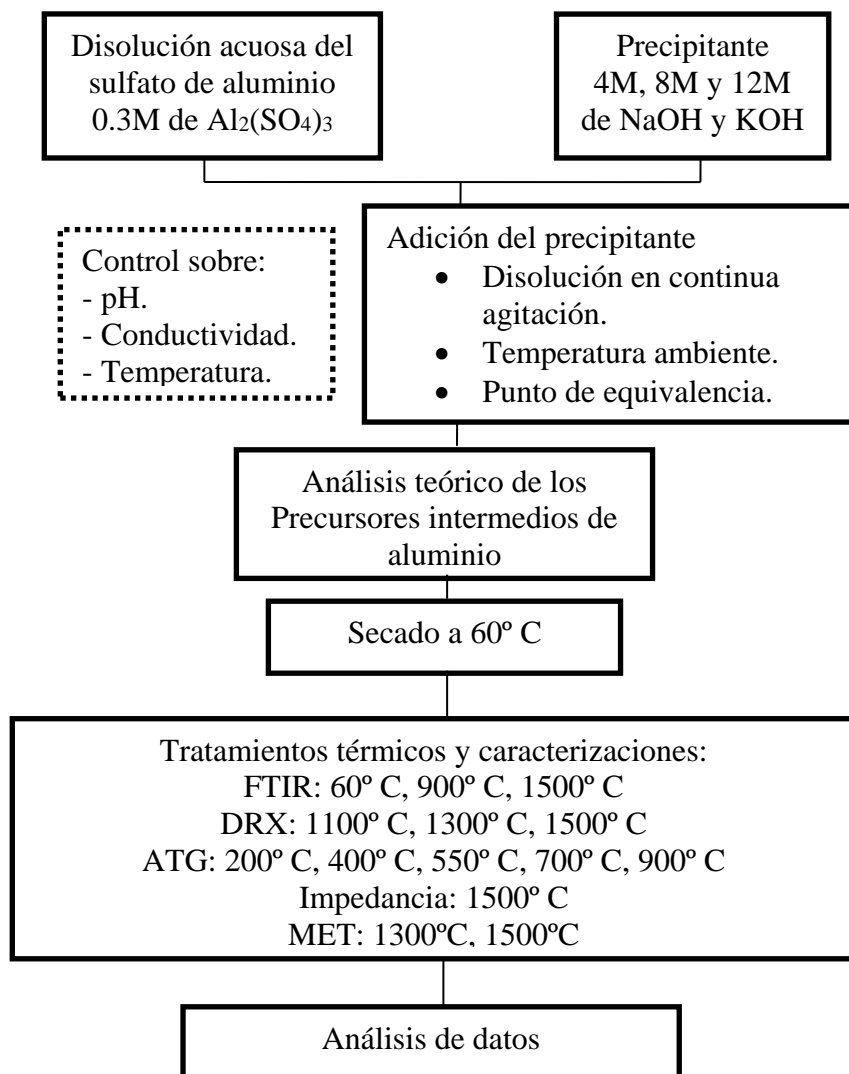


Figura 14 Proceso general llevado a cabo en este trabajo

5.1.1 Reactivos y equipos

En la siguiente lista se relacionan los reactivos y equipos que se utilizaron en el transcurso de este trabajo para la síntesis y caracterización de la β -Alúmina.

Reactivos:

Como ya fue mencionado en el capítulo 3, la β -alúmina puede obtenerse dopando el óxido de aluminio con sodio, potasio, entre otros. Para el trabajo aquí reportado se eligieron dos de estos (Na y K), dado que la incorporación de estos cationes en la matriz del compuesto de aluminio son la base para la formación de la β -alúmina. La idea central era introducir estos elementos en la estructura cristalina del óxido de aluminio para mejorar las propiedades conductoras iónicas.

- Sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ -Laboratorio Carlo Erba Reagenti R.E, 1 kg
- Hidróxido de sodio NaOH “perlas” Laboratorio Mallinckrodt, 1kg.
- Hidróxido de potasio KOH “perlas” Laboratorio Mallinckrodt, 1kg.
- Etanol. Cas N° 67-56-1. Laboratorio Mallinckrodt

Equipos:

- Dosimat Metrohm 775. Ref: 1.775.0010 Nr 061995
- Conductímetro Metrohm 712. Ref: 1.7120010 Nr 19132
- pH-metro Metrohm 744.
- Horno Furnace Thermolyne 47900.
- Balanza. Adventure N° Ohausar 3130 Max. Capacidad 310 g.
- Computador. Ref: 7002011098 UDC
- Rota evaporador Buch R-124. Ref: 1.0021500
- Agitador ultra Turrax T50 Basic. Ref: 03.104730
- Estufa.
- Espectrómetro Gemini FTIR ATI Mattson 9423 240 08051 Resolución 4000 a 400 cm^{-1} .
- Difractómetro marca RIGAKU modelo RING 2200 con geometría Bragg-Brentano y software de operación DMAX. Las condiciones de medida

fueron 40KV y 19KA, radiación Cu $K\alpha_1$ ($\lambda=1.54056$ Å), velocidad del goniómetro de 5.2°/min empezando en 2° y terminando en 70°.

- Las medidas de impedancia compleja se hicieron en el rango de frecuencias entre 100 Hz y 100 KHz usando un analizador de impedancias Hewlett Packard 4274A controlado por microcomputador. Se utilizó una configuración de dos electrodos cuya temperatura fue controlada con una precisión de $\pm 0.01^\circ$ C.

5.1.2 Fase inicial del MPC:

Como precursor de la alúmina se usó sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) en una cantidad tal que permitió una concentración 0.3 M en solución acuosa. La cantidad utilizada de esta solución en cada proceso se disolvió en 100 mL. El solvente usado fue agua destilada. Como precipitantes se utilizaron hidróxido de sodio e hidróxido de potasio con concentraciones 4 M, 8M y 12 M; se usó como solvente agua destilada para la preparación de las bases.

Se utilizó la estación de síntesis mostrada en la figura 15 para hacer seguimiento al proceso de adición del precipitante (control de volumen adicionado) y la toma de valores de conductividad y pH.

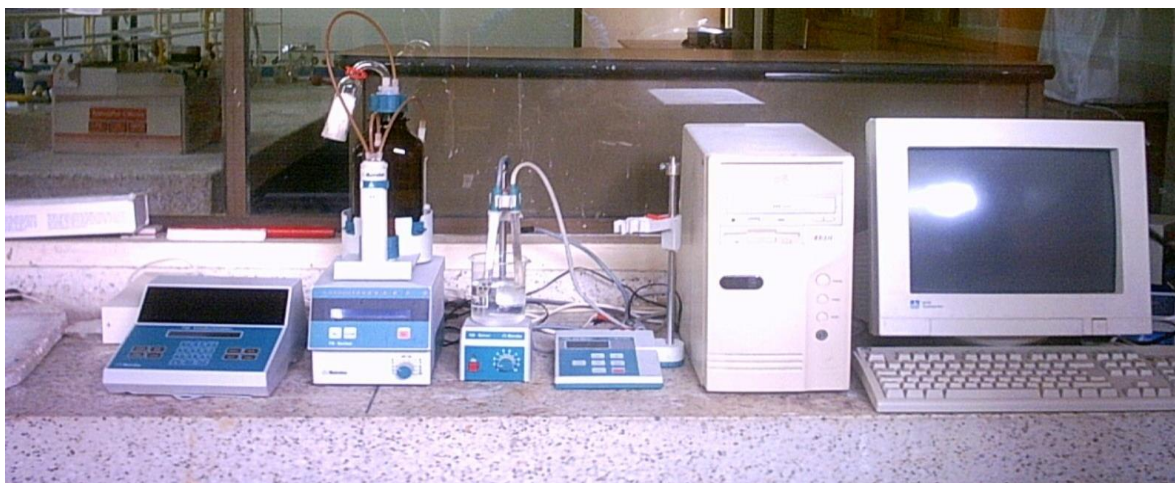


Figura 15 Estación de síntesis

5.2 OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA Y CONDUCTIMÉTRICA

Para obtener las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema de interés, se disuelve el sulfato de aluminio en agua destilada en una concentración 0.3 M, posteriormente se agrega el precipitante, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, en concentraciones 4M, 8M y 12M (estas bases han sido preparadas previamente). La adición del precipitante se realiza en forma controlada, 0.100 mL cada 15 segundos, y el proceso se realiza en continua agitación. Los valores de conductividad y pH se registraron simultáneamente.

En la figura 16 se muestra el proceso de obtención de estas curvas. En la etapa I se disolvió 19.9926 gr de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ en 0.100 mL de agua, registrándose los valores iniciales de pH y conductividad. Luego (etapa II) se adiciona controladamente NaOH o KOH y registrando simultáneamente los valores de conductividad y pH, esto se realizó hasta que el sistema llegó al valor de pH de equivalencia (etapa III). El sistema se mantuvo en continua agitación durante todas las etapas del proceso.

Con la ayuda de estas gráficas se determinaron las diferentes etapas en el proceso de síntesis, el punto de equivalencia en el sistema y se obtuvo un registro de la evolución de los valores de conductividad y pH, que hacen posible la reproducción de este método para la obtención de polvos cerámicos con características similares.

Se utilizó el pH-metro Metrohm 744, para medir los valores de pH y un Conductímetro Metrohm 712, para medir los valores de conductividad en el sistema. Ambos instrumentos se muestran en la figura 17.

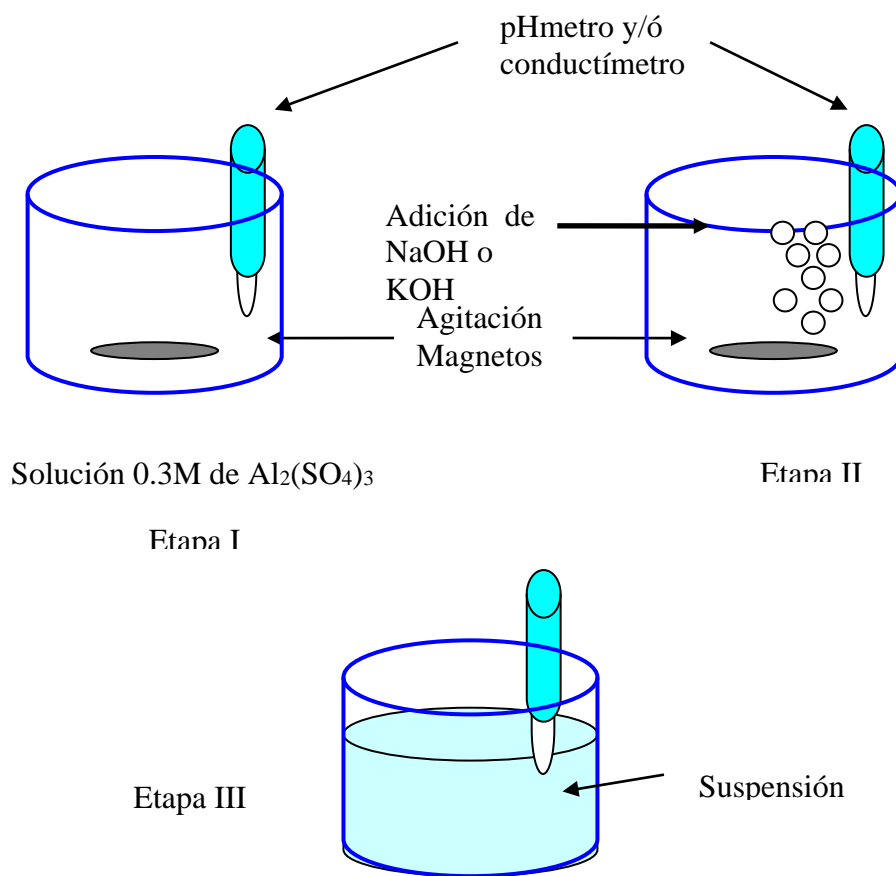


Figura 16 Diagrama inicial del proceso MPC.

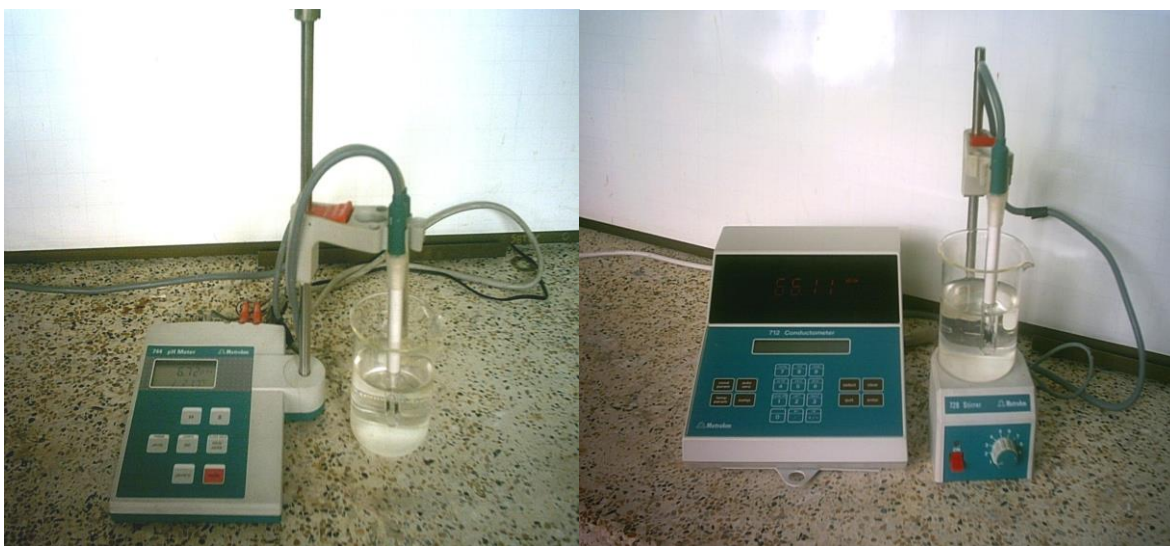


Figura 17 pH-metro Metrohm 744 y conductímetro Metrohm 712.

Como ya fue mencionado se estudiaron dos sistemas; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dopada con sodio y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dopada con potasio. La adición de precipitante (NaOH para el primer sistema y KOH para el segundo) favorece las reacciones de hidrólisis y condensación de las especies y la conformación de complejos de Aluminio en el sistema. Para ambos sistemas se realizaron las respectivas valoraciones potenciométricas y conductimétricas, con el fin de determinar los cambios de pH y conductividad. Las curvas dan información sobre fenómenos fisicoquímicos que ocurren en el proceso y son una herramienta útil en el proceso de obtención de reproducibilidad del método.

5.2.1 Concentración 0.3M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ precipitado con NaOH en concentraciones 4M, 8M y 12M.

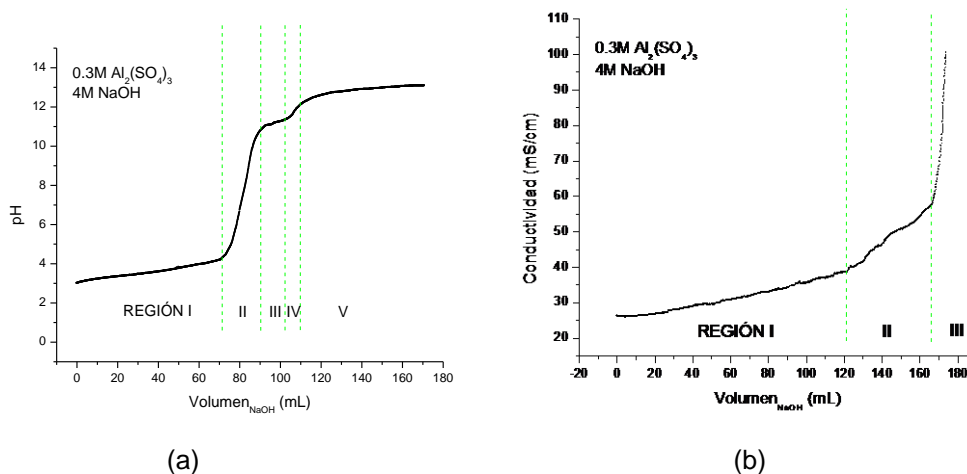


Figura 18. (a) Valoración potenciométrica y (b) valoración conductimétrica de una solución 0.3M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ precipitado con una solución 4 M de NaOH

En la curva de valoración potenciométrica mostrada en la figura 18(a) se observan 5 regiones claramente definidas. El pH inicial de la solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ tiene un valor de 2.99, al ir adicionando el NaOH se observa un pequeño incremento en el valor de este pH hasta alcanzar un valor de 4.2 al finalizar la primera región; hasta este momento se ha adicionado 71 mL de NaOH a la solución inicial y el leve incremento en el valor del pH nos indica un alto consumo de OH^- por parte del sistema. En la región II se observa un considerable incremento en el valor del pH hasta alcanzar un valor de 10.8, adicionando tan sólo 20 mL del precipitante. En la

tercera región se vuelve a observar un pequeño crecimiento en el valor del pH, con una adición de 12 mL de la base el pH alcanza un valor de 11.4, en la región IV de nuevo hay un incremento significativo en el valor de pH hasta alcanzar un valor de 12.15, por último en la región V el pH se mantiene casi constante, además se presenta una completa redisolución de la fase sólida en el sistema.

El punto de pH de equivalencia o estequiométrico, se encuentra en la segunda región (figura 18(a)); siguiendo el proceso descrito en el capítulo 4, se obtuvo el punto de pH de equivalencia igual a 7.6, donde se ha adicionado 82.16 mL de la base.

En la región I, al adicionar la base, se observa la presencia de “pequeños copos de nieve” con forma no muy bien definida, los cuales desaparecen rápidamente. El valor de pH en esta región indica la existencia de especies mono, polinucleares y poliméricas que estructuran los embriones de la fase sólida, lo que está de acuerdo con lo descrito en el capítulo 4, ver figura 8.

En la región II, se observa un fuerte aumento de pH (el consumo de OH^- por parte del sistema disminuye considerablemente). Predominando en esta región el crecimiento de núcleos, ver figura 8.

En la región III hay una disminución en el incremento de PH respecto a la región II y se presenta la formación de partículas secundarias a partir de las formadas en la región II, ver figura 8.

En la región IV existe otro punto de equivalencia pero este no es tenido en cuenta, por las razones justificadas en el capítulo 4^[27].

Por último, en la región V se forman especies solubles, ya que se presenta el fenómeno de redisolución total del sistema. Según referencias teóricas^[27] se inicia la formación de nuevas especies.

Con relación a la curva de valoración conductimétrica, mostrada en la gráfica 18(b), se observan tres regiones. La primera región muestra un leve aumento en el valor de la conductividad, aumento que se da hasta que el pH de la solución alcanza un valor de 12.76, para un volumen de 125.75 mL de la base adicionada, donde la conductividad tiene un valor de 40.1 mS/cm. La razón de cambio de la conductividad crece al pasar a la región II, donde se observa que al adicionar 38 mL, alcanza un valor de 55.64 mS/cm. En la última región el aumento del valor de la conductividad es elevado pues cuando se adiciona 173,5 mL de NaOH a la solución inicial, se alcanza un valor de 100,6 mS/cm.

Las regiones I y II de la grafica 18(b) se pueden relacionar con las regiones de la curva de valoración potenciométrica. En las regiones I y II las curvas de valoración conductimétrica presentan un comportamiento prácticamente lineal, aunque entre ellas se presenta una variación de pendiente cuando se ha adicionado 121 mL. El salto del pH correspondiente a estas regiones tiene un valor aproximado de 10 unidades, lo que se explica por la existencia de grupos superficiales de ácidos fuertes en el sistema (grupos SO_4^-)^[32].

Se observa que en la región III hay un aumento brusco en el valor de la conductividad, esta región coincide con la redisolución de la fase sólida presente en el sistema, por lo tanto el valor de la conductividad se debe tanto a la presencia de los cationes aportados por el precipitante como a las especies aniónicas solubles presentes en el sistema. Estas especies se reportan en la tabla 5 y fueron calculadas teóricamente a partir del proceso de hidrólisis (anexo A) y modelo de carga parcial (anexo B).

Complejo	$[Al(OH)_4(OH_2)_2]^{1-}$	$[Al(OH)_5(OH_2)]^{2-}$	$[Al(OH)_6]^{3-}$
----------	---------------------------	-------------------------	-------------------

Tabla 5. Especies aniónicas solubles en la región III de la figura 18

En la figura 19, se muestran las diferentes curvas de valoración potenciométrica obtenidas cuando se modifica las concentraciones de la base usada como precipitante, manteniendo la concentración de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ constante. Independiente de la concentración, las curvas de valoración potenciométrica presentan las cinco regiones señaladas en la figura 18(a) y como se puede observar para las diferentes concentraciones se obtienen similares puntos de equivalencia.

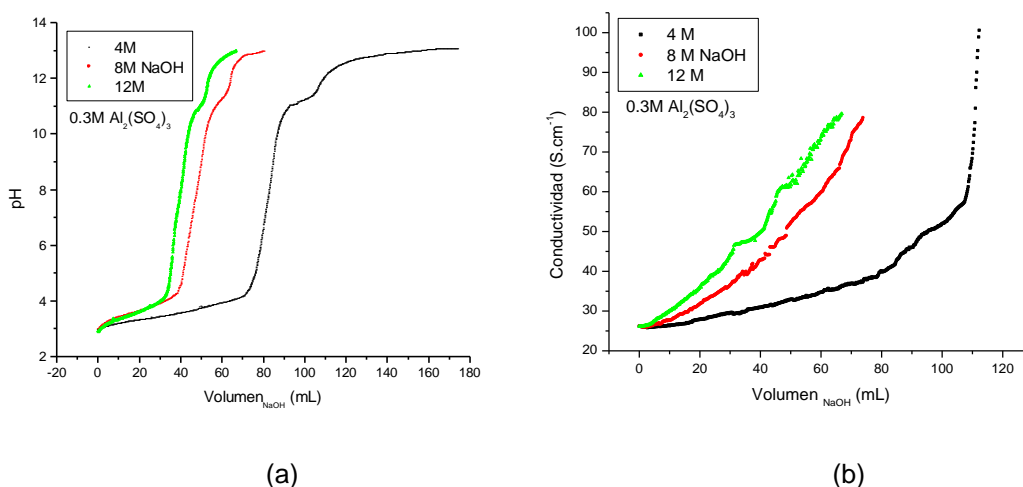


Figura 19 (a) Valoración Potenciométrica y (b) Valoración Conductimétrica para el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ precipitado con concentraciones 4, 8 y 12M de hidróxido de sodio.

A medida que disminuye la concentración del precipitante, se debe adicionar un volumen mayor de este para alcanzar los mismos valores de pH, Esto se observa en el desplazamiento de las curvas de valoración potenciométrica hacia la derecha al disminuir esta concentración. En estas curvas el valor inicial del pH es el mismo.

En las curvas de valoración conductimétrica para concentraciones 8M y 12 M de precipitante no hay un marcado cambio en la pendiente del gráfico de conductividad, como se observa en la figura 19(b)

5.2.2 Concentración 0.3M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ precipitado con KOH en concentraciones 4M, 8M y 12M.

En las figuras 20(a) y 20(b), se muestra las graficas de valoración potenciométrica y valoración conductimétrica respectivamente. Estas fueron obtenidas a partir de

la precipitación de 0.3M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ con 4M de KOH. En la figura 20(a) se observan cinco regiones claramente definidas. El valor inicial del pH de la solución 0.3 M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ es 2.99, al adicionar el hidróxido de potasio se observa un pequeño incremento en el valor de este pH hasta alcanzar un valor de 4.46 al finalizar la primera región, hasta este momento se ha adicionado 56.61 mL de KOH a la solución inicial. En la región II se observa un considerable incremento en el valor del pH hasta alcanzar un valor de 10.31, adicionando tan sólo 18 mL del precipitante. En la tercera región se vuelve a observar un ligero incremento en el valor del pH, con una adición de 12.54 mL de la base el pH alcanza un valor de 11.25, en la región IV el pH tiene un incremento notable alcanzando un valor de 12.57 al solo adicionar 4.74 mL, finalmente en la región V el pH se mantiene casi constante.

La curva de valoración conductimétrica, mostrada en la gráfica 20(b), se observan tres regiones. La primera región muestra un leve aumento en el valor de la conductividad, del orden de 26 mS/cm, al adicionar 8mL de KOH con concentración 4M, la segunda región muestra un mayor crecimiento en la conductividad hasta alcanzar un valor de 73.62 mS/cm, adicionando 65.62 mL del precipitante y la tercera región presenta el mayor crecimiento llegando a un valor de 108 mS/cm al adicionarse un total de 99.57 mL de la base precipitante. Las dos primeras regiones son similares a las que están presentes en el sistema precipitado con NaOH, sin embargo, la tercera región es diferente ya que no se ve una variación tan grande en el valor de la conductividad al adicionar la base. Lo que indica que las especies solubles formadas en este sistema tienen una naturaleza diferente a las formadas en el sistema precipitado con NaOH.

El punto de pH de equivalencia o estequiométrico, se encuentra en la segunda región (figura 20(a)); siguiendo el proceso descrito en el capítulo 5, se obtuvo un valor de punto de pH de equivalencia igual a 7.4, y se ha adicionado 66.11 mL de la base.

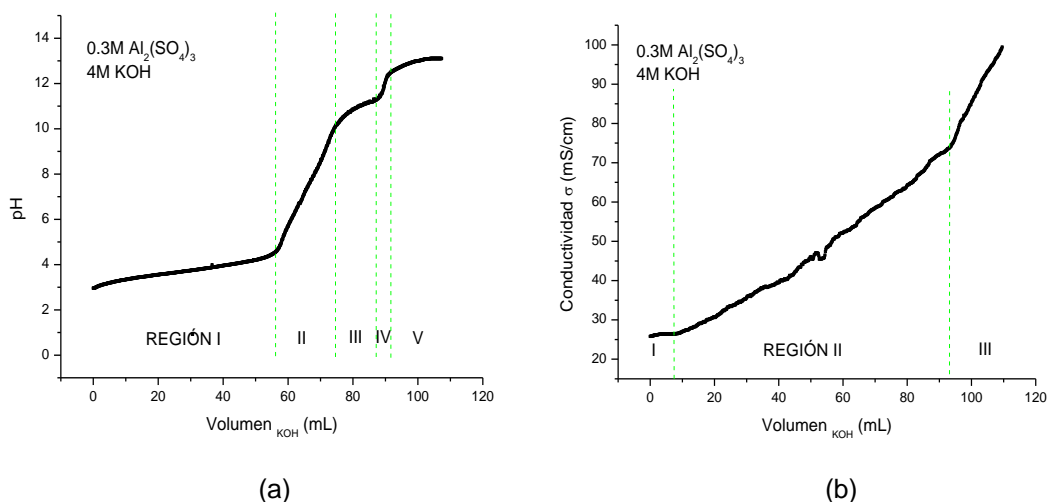


Figura 20 (a) Valoración potenciométrica y (b) valoración conductimétrica de una solución 0.3M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ precipitado con una solución 4 M de KOH

En la región I, al adicionar la base, en el sistema aparecen unos “pequeños copos de nieve” que se dispersan rápidamente y originan turbidez en el sistema. El valor de pH en esta región indica especies mono, polinucleares y poliméricas que estructuran los embriones de la fase sólida (figura 8).

El comportamiento en las regiones II, III, IV y V para este sistema es muy similar al descrito al precipitar con NaOH.

Al igual que cuando se precipita con NaOH, a medida que disminuye la concentración de KOH, se debe adicionar un volumen mayor de precipitante para alcanzar los mismos valores de pH. Esto se deduce en el desplazamiento de las curvas de valoración potenciométrica hacia la derecha al disminuir esta concentración. En las tres curvas el valor inicial del pH es el mismo.

Las curvas de valoración conductimétricas obtenidas utilizando una concentración 8M y 12 M del precipitante son similares a las observadas en el caso de utilizar las mismas concentraciones de NaOH.

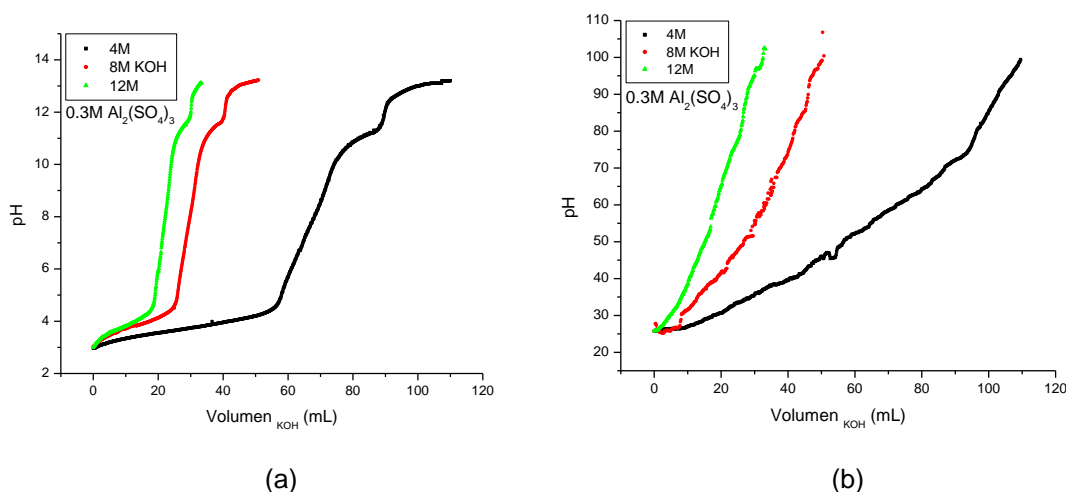


Figura 21 (a) Valoración Potenciométrica y (b) Valoración Conductimétrica. Para el $Al_2(SO_4)_3$ precipitado con concentraciones 4, 8 y 12M de hidróxido de potasio.

En general el comportamiento del sistema cuando se utiliza KOH como precipitante, se le puede dar una explicación similar a la enunciada para el sistema precipitado con NaOH.

5.2.3 Análisis de las curvas de valoración.

Confrontando las curvas de valoración obtenidas para los sistemas en estudio, con la información bibliográfica y el desarrollo del proceso, se plantean a continuación mecanismos para explicar fenómenos que se desarrollan en su interior

La disolución de la sal, $Al_2(SO_4)_3$, lleva a formar como especie principal iones hexa-hidratados de aluminio $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ debido a que el número de coordinación del aluminio es 6^[33,34]. Considerando la carga formal del Al^{3+} y teniendo en cuenta los dominios de formación de ligandos acuo, hidroxilo y oxo en función de la carga formal, z, del catión y del pH de la solución^[35] (ver figura 2 de anexo A), se espera que se den en el sistema la existencia de complejos acuo, hidroxilo y acuohidroxilo.

En la tabla 6 se encuentran los posibles complejos mononucleares que podrían formarse durante la hidrólisis del aluminio, así como el valor de la

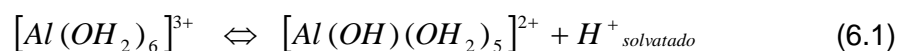
electronegatividad promedio del complejo, $\bar{\chi}$, y las cargas parciales, δ , de cada especie presente, de acuerdo al modelo de carga parcial. En la tabla, h representa el nivel de evolución del proceso de hidrólisis (ver anexos A y B).

h	Complejo	$\bar{\chi}$	$\delta(H_2O)$	$\delta(H)$	$\delta(O)$	$\delta(OH)$	$\delta(Al)$	$z = \sum \delta_i$
0	$[Al(OH_2)_6]^{3+}$	2.75	0.12	0.33	-0.29	0.04	0.78	3
1	$[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}$	2.68	0.09	0.29	-0.32	-0.03	0.73	2
2	$[Al(OH)_2(OH_2)_4]^+$	2.59	0.05	0.25	-0.36	-0.11	0.68	1.02
3	$[Al(OH)_3(OH_2)_3]$	2.49	-0.0	-0.19	-0.40	-0.59	0.62	0.02

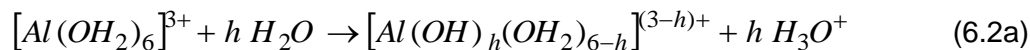
Tabla 6 Posibles complejos formados por el aluminio durante la hidrólisis.

Los datos consignados en la tabla 6 se obtuvieron a partir de cálculos basados en el modelo de hidrólisis (anexo A). Para una mayor fiabilidad, se realizaron cálculos basados en el modelo de carga parcial (anexo B).

La hidroxilación del catión acuoso se puede representar a través de la siguiente reacción^[36].



la cual ocurre de manera rápida ($K \approx 10^5 \text{ ms}^{-1}$)^[36]. La hidrólisis del aluminio se da a través de una reacción ácido-base simple donde sucede un intercambio de protones entre el solvente y las moléculas de agua coordinadas al catión. Al incrementar el pH del sistema, los $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ que existen en la solución se hidrolizan extensivamente de acuerdo a la siguiente reacción^[37]:



Donde h es la razón molar de hidrólisis, que se determina utilizando la ecuación B.3 (ver anexo B), cantidad que es equivalente a la razón $OH : Al$ de acuerdo a las últimas reacciones. El valor de h en nuestro caso tiene un valor de 1.04, Considerando este valor de h, se puede prever la existencia de las dos primeras especies indicadas en la tabla 7^[36]. Mientras la existencia del tercer complejo de la tabla indicada, es referenciado por Baes^[38].

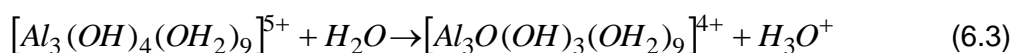
Con base en estudios de valoración potenciométrica^[36] las especies mononucleares más estables corresponden a la serie h=0 hasta h = 3, sin embargo las especies h=2 y h=3 están presentes de manera significativa en soluciones muy diluidas^[38]. Estas especies deben aparecer al inicio de la región I (cerca al pH inicial) de las curvas de valoración potenciométrica (figuras 18-21), obtenidas en este trabajo.

Reacciones posteriores entre las especies hidrolizadas de aluminio conducen a la formación de puentes tipo “ol”, (hidroxilos), o tipo “oxo”, (oxígenos), entre ellas; este proceso denominado condensación dará origen a especies polinucleares.

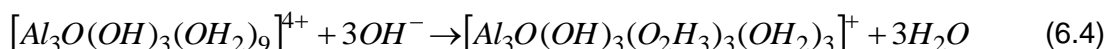
Teóricamente uno de los policationes que se puede formar a través de las reacciones de condensación (olación y/o oxolación) es el dímero $[Al_2(OH)_2(OH_2)_8]^{4+}$, que en forma deprotonada estaría representado por $[Al_2(OH)_3(OH_2)_7]^{3+}$. Sin embargo según lo reportado en la literatura el único polication que ha sido observado es el trímero $[Al_3(OH)_4(OH_2)_9]^{5+}$ ^[39].

La geometría del trímero $[Al_3(OH)_4(OH_2)_9]^{5+}$ (el cual de acuerdo a la literatura^[39] debe formarse al menos temporalmente en la parte final de la región I de las

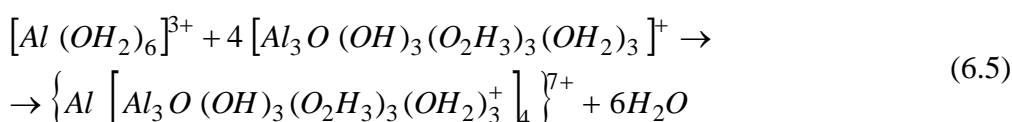
gráficas de valoración potenciométrica) permite minimizar las repulsiones electrostáticas, pudiendo actuar como una especie intermedia para la condensación. En el trímero existe un OH^- que sirve de puente de enlace entre tres cationes^[36], conformando el denominado puente $\mu_3\text{-OH}$. Dado el pequeño tamaño del catión Al^{3+} , tendrá un mayor efecto polarizante sobre el oxígeno de este puente que sobre el oxígeno del $\mu_2\text{-OH}$, siendo por lo tanto el puente $\mu_3\text{-OH}$ más ácido (figura 3 del anexo A), esto ocasiona su disociación^[40]:



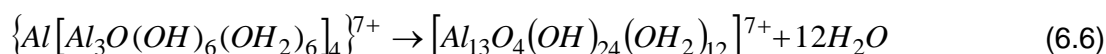
La formación del ligando $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ puede favorecer la deprotonación del ligando acuoso bajo condiciones moderadas de hidrólisis ($h < 2.6$)^[36]:



El puente $\mu_3\text{-OH}$ del trímero puede llegar a actuar como agente nucleófilo del monómero, $h=1.04$, pero debido a su gran tamaño el elemento central no podría alcanzar una coordinación 6 por efectos estéricos. El complejo que se formaría sería el siguiente^[40]:



Además, los cuatro (4) trímeros que coordinan con el átomo central de aluminio pueden experimentar posteriormente condensación intramolecular, por olación, con eliminación de agua a través de la siguiente reacción:

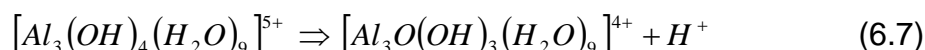


conformándose el ion " Al_{13} " y asegurándose la estabilidad del catión. La existencia del Al_{13} ; y la del dímero, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$ ha sido confirmada por cristalografía de rayos X de sales de sulfato^[38]. El Al_{13} también ha sido identificado utilizando

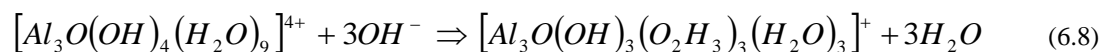
SAXS (dispersión de rayos X a bajo ángulo)^[41] y por una señal en el espectro Al RMN^[42] a 63.5 ppm con relación al $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ ^[37,43]. Estas caracterizaciones no se hicieron en el estudio que aquí se reporta. Sin embargo, por el comportamiento de las curvas potenciométricas y por el análisis al estudio teórico y lo reportado en la literatura, se puede esperar la existencia de estos complejos en el sistema estudiado.

Las especies polinucleares $[Al_2(OH)_2(OH_2)_8]^{4+}$, $[Al_3(OH)_4(OH_2)_9]^{5+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ (ver figura 3 del anexo B) predominarían entre valores de pH 3.5 y 4.5 ^[38]. La primera especie polinuclear permite garantizar la formación de un sulfato básico de aluminio, $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SO_4)_2$ en el sistema^[44]. Esta sal básica de aluminio debe conformarse en la región I de las curvas de valoración, lo que justifica el gran consumo de OH^- .

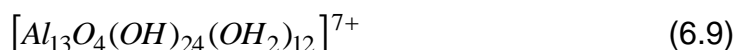
El trímero $[Al_3(OH)_4(OH_2)_9]^{5+}$. Es detectado por técnicas RMN en la literatura. Este pierde inmediatamente un protón de acuerdo a la siguiente reacción:



Si se encuentra en un medio básico, reacciona liberando tres moléculas de agua.



Esta reacción es necesaria para que se desarrolle la siguiente etapa de policondensación. En este último paso se conforma el complejo con 13 átomos de aluminio tal que; un aluminio ocupa un sitio tetraédrico mientras que los otros ocupan sitios octaédricos ^[35].



Considerando lo mencionado anteriormente se puede concluir que, durante la adición de la base a la disolución de $Al_2(SO_4)_3$, a medida que aumenta el pH los iones Al^{3+} irán formando iones polinucleares complejos a través del proceso de polimerización $(M-OH + M-OH_2 \rightarrow M-OH-M + H_2O)$ y oxolación $(M-OH + M-OH \rightarrow M-O-M + H_2O)$ y que finalmente se conformarán, por interacción entre las especies mononucleares, complejos polinucleares de sulfatos básicos de aluminio. Estos complejos polinucleares actuarían como precursores en la formación de los embriones^[45,46]. Ellos se irán formando a medida que se adiciona el precipitante a la solución, principalmente en la región I de las curvas de valoración potenciométrica. Por último las especies polinucleares conformarían los núcleos de fase sólida a través de reacciones de condensación de las mismas en la región II de las curvas de valoración potenciométrica y cerca al valor del punto de pH de equivalencia.

El sodio o el potasio, según sea el precipitante usado, colaboran en mantener la carga de la solución neutral pero no se incorporan a ningún complejo formado hasta el momento que aquí se ha descrito.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS.

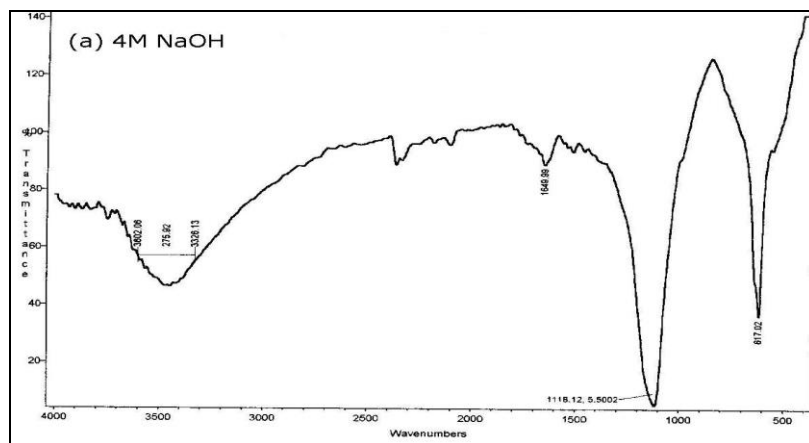
6.1.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada rápida de Fourier.

La espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier, permitió determinar los grupos funcionales: SO_4^{-2} , OH , H_2O , $O-Na-O$, $O-K-O$ y $Al-O-Al$ presentes en los sistemas estudiados.

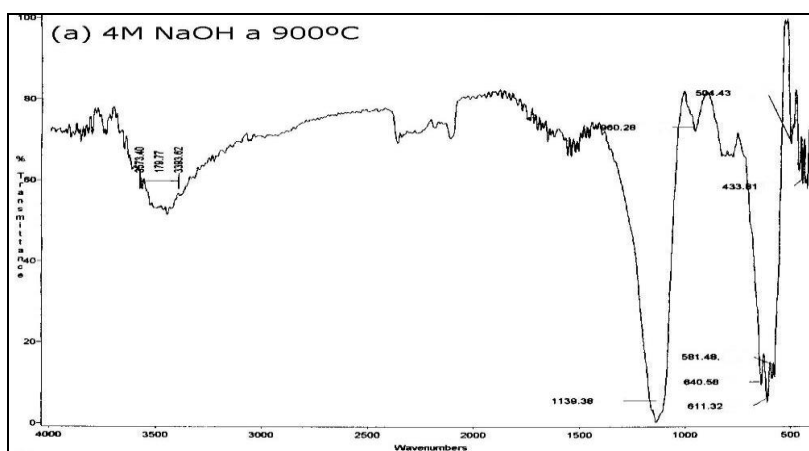
En la figura 22 se muestran los espectros IR correspondientes al sistema $Al_2(SO_4)_3 - NaOH - H_2O$, obtenido al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con $NaOH$ en concentración 4M. La figura 22(a) corresponde a la muestra obtenida al secar el precipitado a 60° C en una estufa. La figura 22(b) corresponde al espectro de la misma muestra sometida a un tratamiento térmico de 900° C, finalmente, el espectro de la figura 23(c) corresponde a una muestra tratada a 1500° C. En la tabla 7 se presenta una asignación de las bandas de absorción o transmitancia, correspondientes a los sistemas descritos anteriormente, tanto a modos vibracionales como a posibles compuestos presentes en el sólido.

De los espectros correspondientes a la figura 22 se puede decir, que la banda correspondiente al grupo funcional $H-O-H$ ubicada entre 3300 y 3600 cm^{-1} disminuye en intensidad y ancho a medida que los polvos se someten a mayores temperaturas. Como era de esperarse, la banda confirmatoria de este grupo funcional que aparece en 1649 cm^{-1} , en los espectros con tratamientos térmicos iguales a 60° C y 900° C, desaparece cuando se realiza tratamientos a 1500 °C. El hecho de que la banda correspondiente grupo funcional $H-O-H$ se mantenga

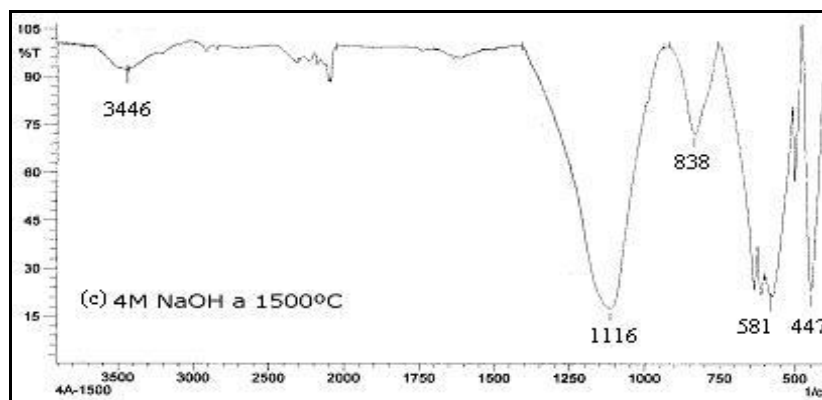
aun a 900 C puede deberse a que este grupo sea de tipo intramolecular^[47] o a la hidratación de la muestra cuando se manipula para exponerla al infrarrojo.



(a)



(b)



(c)

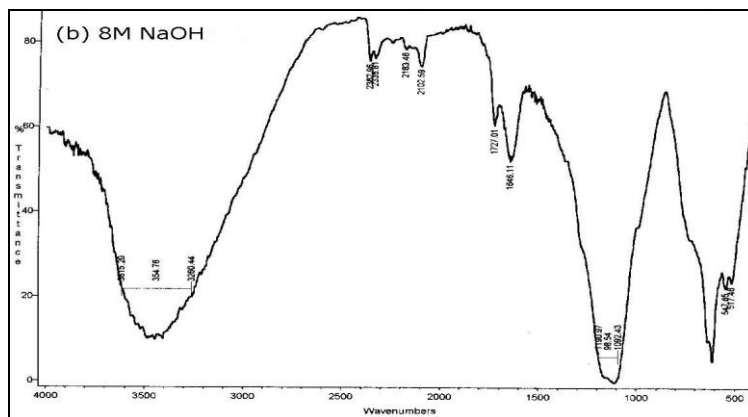
Figura 22 Espectros FTIR de muestras obtenidas al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con NaOH 4M. (a) 60°C, (b) 900° C y (c) 1500° C

El grupo Al-O aparece en el espectro correspondiente a $T=900^{\circ}\text{C}$ y se mantiene en el de $T=1500^{\circ}\text{C}$, sin embargo, se observa que las bandas correspondiente a este grupo funcional se hacen más intensas a esta temperatura. Esto ocurre también para los grupos funcionales Al-O-Al y O-Na-O. Hay que resaltar el que la no presencia de la banda Al-O-Al está siendo interpretada, en este análisis, como un solapamiento de esta banda con la del grupo SO_4^{-2} entre 950 y 1100 cm^{-1} . Las bandas correspondientes al SO_4^{-2} son muy similares en ancho e intensidad en cada uno de los tres espectros correspondientes a la figura 23.

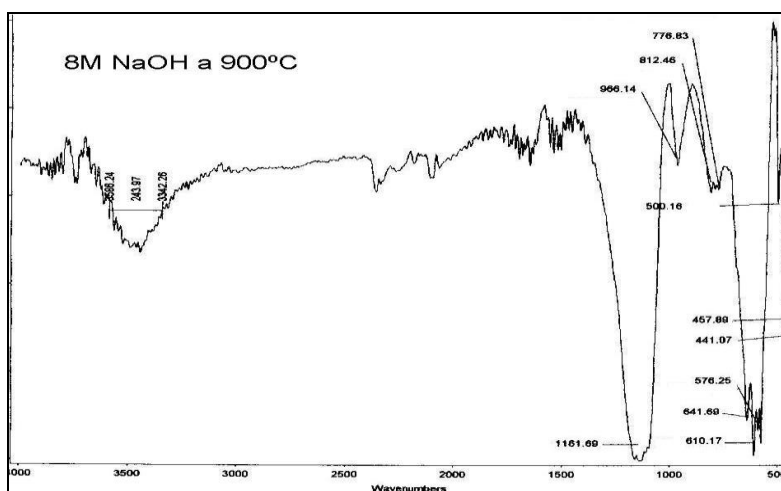
En las figura 23 se muestran los espectros IR correspondientes al sistema $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, obtenido al precipitar una solución 0.3 M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ con NaOH en concentración 8M . El espectro correspondiente a la muestra obtenida al secar el precipitado a 60°C en una estufa se muestra en la figura 23(a). La figura 23(b) corresponde al espectro de la misma muestra al realizarse un tratamiento térmico a 900°C y el espectro de la figura 23(c) corresponde a una muestra tratada a 1500°C . Los grupos funcionales presentes en este sistema a diferentes concentraciones de precipitante y diferentes tratamientos térmicos se indican en la tabla 7.

En la figura 24 se muestran los espectros IR del sistema obtenido al precipitar una solución 0.3 M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ con NaOH en concentración 12M y tratados térmicamente a: (a) a 60°C ; (b) 900°C y (c) 1500°C .

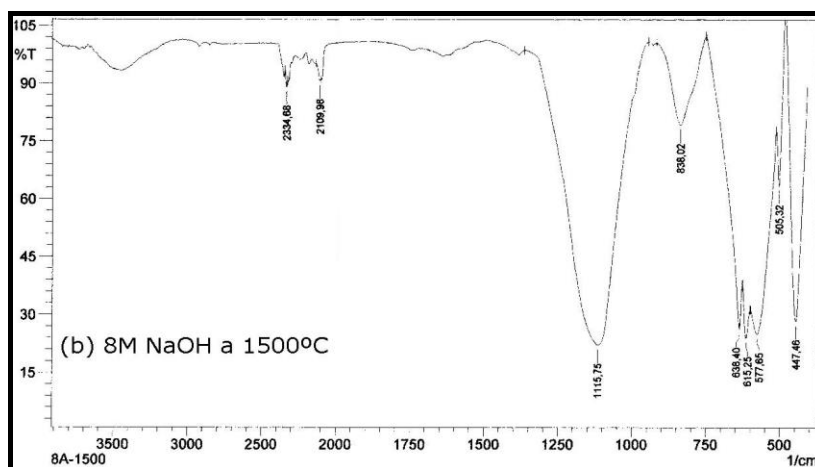
A partir del análisis realizado a estos espectros (figura 24) se observa que presentan una evolución, frente a tratamientos térmicos, similar a la observada en los espectros de las figuras 22 y 23, lo que puede verse mejor en los datos consignados en la tabla 7.



(a)



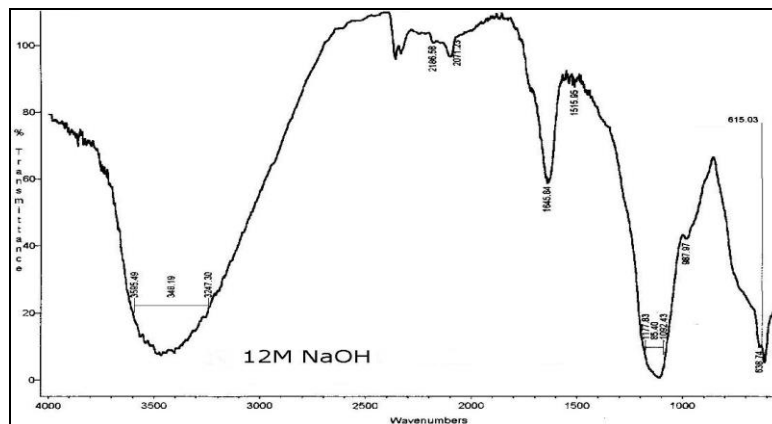
(b)



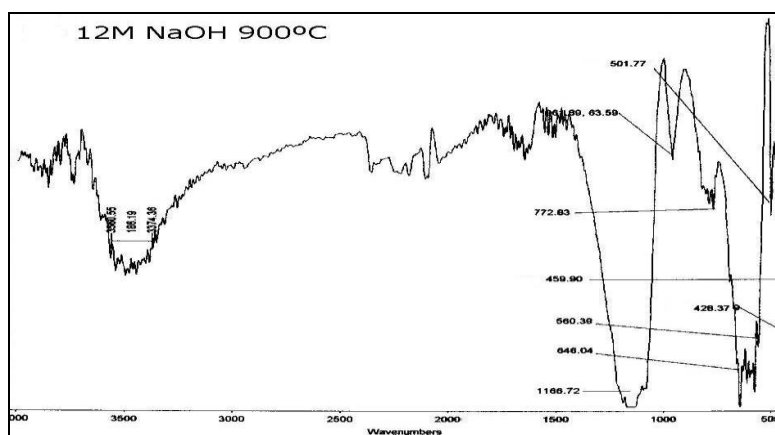
(c)

Figura 23 Espectros FTIR de muestras obtenidas al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con NaOH 8M. (a) 60°C, (b) 900° C y (c) 1500° C

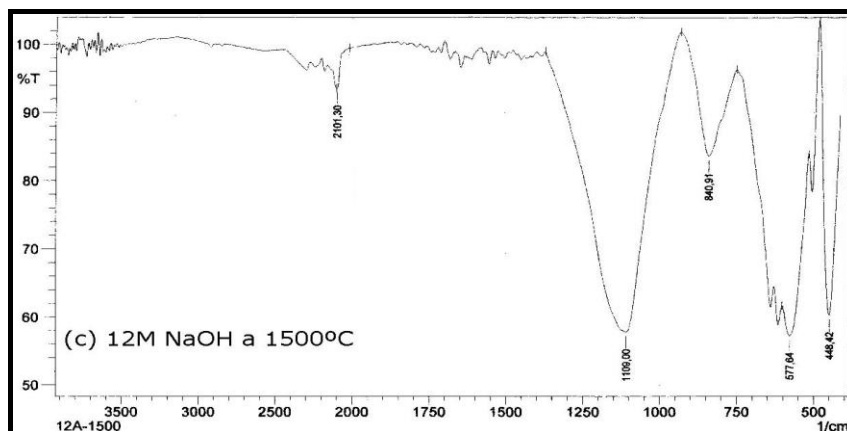
Síntesis y caracterización de la β -alúmina.



(a)



(b)



(c)

Figura 24 Espectros FTIR de muestras obtenidas al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con NaOH 12M. (a) 60°C, (b) 900° C y (c) 1500° C

Respecto a las diferencias conseguidas por efecto del aumento en la concentración del precipitante, se observa que:

- las bandas correspondientes a los grupos Al-O y O-Na-O son más intensas para la concentración 12 M (figuras 24) que las correspondientes a las concentraciones 8M y 4M (figura 22 y 23 respectivamente). Este resultado es coherente con el aumento en la concentración del precipitante.
- Las bandas correspondientes a los grupos Al-O-Al y SO_4^{-2} no presentan diferencia.
- Las bandas correspondientes al grupo H-O-H también son más intensas para espectros correspondientes a mayores concentraciones de precipitante. Esto refuerza la suposición hecha sobre el carácter intramolecular de los grupos H-O-H. Para T= 1500 con concentración 12 M no se presenta esta banda, sin embargo para esta temperatura de tratamiento térmico, se presenta una pequeña intensidad de la banda para los espectros con concentraciones 4 M y 8 M. Esta intensidad es atribuida a la hidratación que pudo suceder en la muestra cuando se preparaba para ser expuesta al infrarrojo.

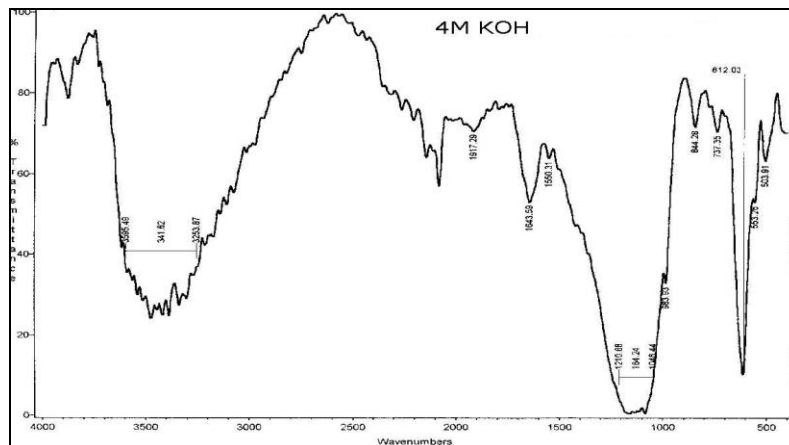
Debido a que el sistema $Al_2(SO_4)_3 - KOH - H_2O$, ha sido menos estudiado en el presente trabajo. Se muestra a continuación los espectros obtenidos al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con KOH en concentraciones 4M, 8M y 12M, sin tratamiento térmico y tratados a 1500° C.

En las figura 25 se muestran los espectros IR correspondientes al sistema $Al_2(SO_4)_3 - KOH - H_2O$, obtenido al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con KOH en concentración 4M. El espectro correspondiente a la muestra obtenida al secar el precipitado a 60° C en una estufa se muestra en la figura 25(a) y la figura 25(b) corresponde al espectro de la misma muestra tratada

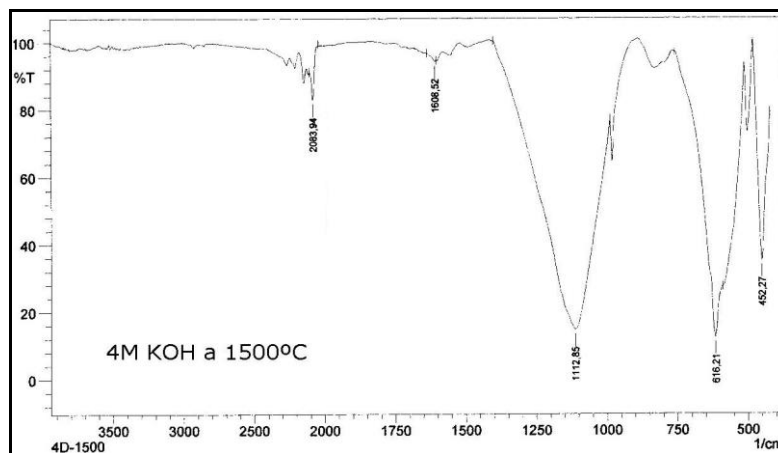
térmicamente a 1500° C. En la tabla 8 se realiza la asignación de las bandas de absorción o transmitancia correspondientes a estos sistemas.

Con.	Tratamiento Tipo Vibración	60 °C	900 °C	1500 °C
		Número de Onda cm^{-1} .	Número de Onda cm^{-1} .	Número de Onda cm^{-1} .
4M	$H-O-H$	3326-3602, 1650	3394-3573, 1650	
	$Al-O$		504, 960	510, 978
	$Al-O-Al$		714	994
	SO_4^{-2}	617, 1118	611, 1118, 1139	611, 1116
	$O-Na-O$		433	477
8M	$H-O-H$	3260-3615, 1646	3342-3586	
	$Al-O$		500, 966	505, 980
	$Al-O-Al$		716	995
	SO_4^{-2}	1092-1191	610, 1161	615, 1115
	$O-Na-O$		457	447
12M	$H-O-H$	3247-3595, 1645	3374-3560	
	$Al-O$		502, 961	507
	$Al-O-Al$		712	714
	SO_4^{-2}	1092-1177	626, 1116	620, 1109
	$O-Na-O$		428	448

Tabla 7 Grupos funcionales del sistema $Al_2(SO_4)_3 - NaOH - H_2O$, obtenido al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con $NaOH$



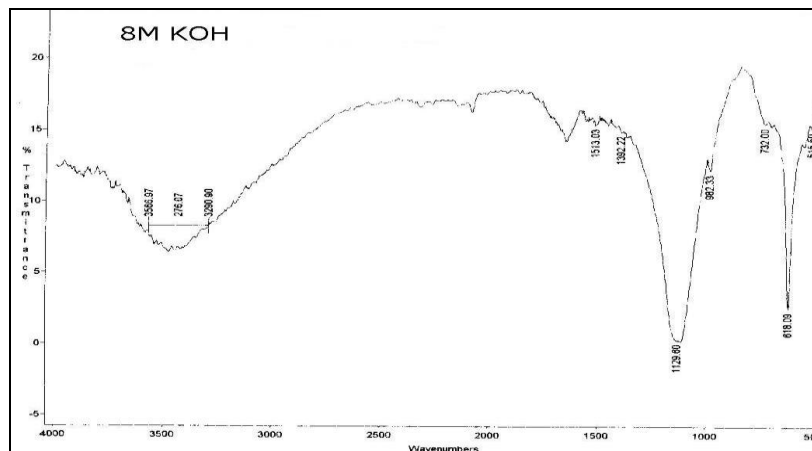
(a)



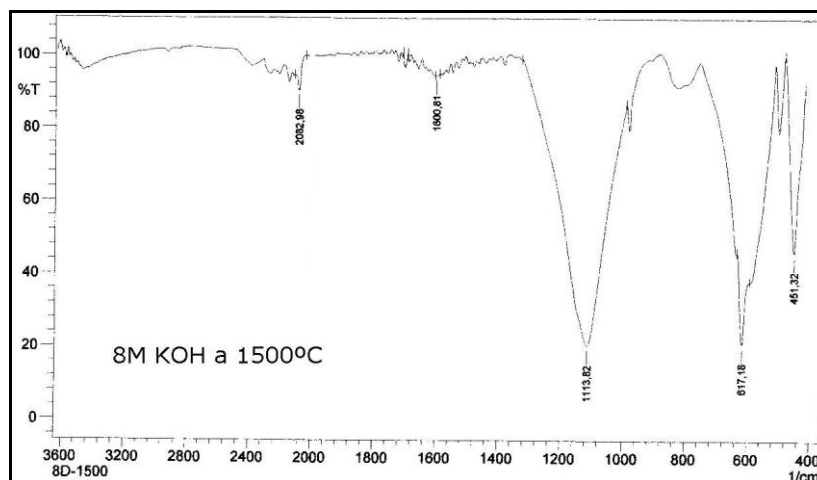
(b)

Figura 25 Espectros FTIR de muestras obtenidas al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con KOH 4M. (a) 60 °C y (b) 1500 °C

En la figura 26 se muestran los espectros IR correspondientes al sistema $Al_2(SO_4)_3 - KOH - H_2O$, obtenido al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con KOH en concentración 8M. El espectro correspondiente a la muestra obtenida al secar el precipitado a 60° C en una estufa se muestra en la figura 26(a); la figura 26(b) corresponde al espectro de la misma muestra al realizarle un tratamiento térmico de 1500° C. Los grupos funcionales presentes en este sistema, a diferentes concentraciones de precipitante y diferentes tratamientos térmicos, se indican en la tabla 8.



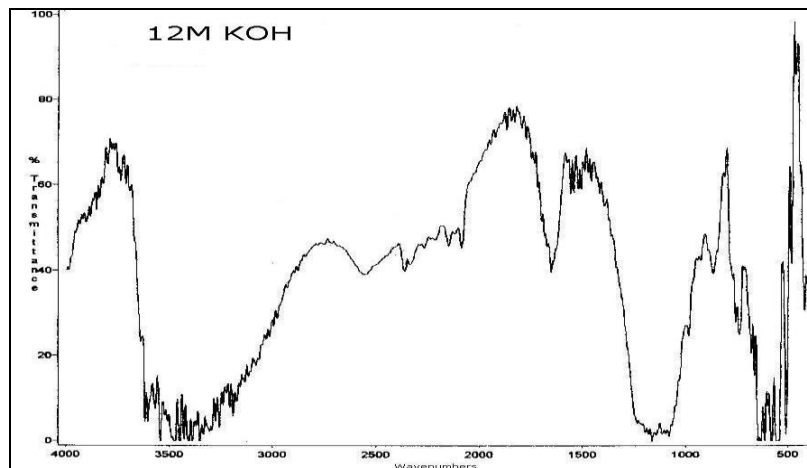
(a)



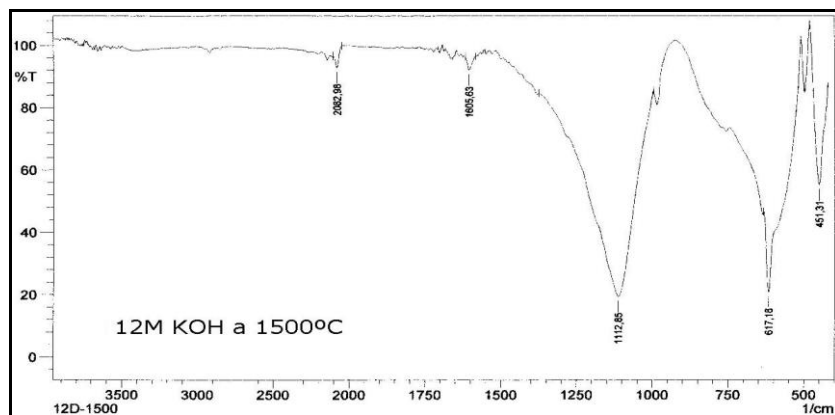
(b)

Figura 26 Espectros FTIR de muestras obtenidas al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con KOH 8M. (a) 60°C y (b) 1500° C

En las figura 27 se muestran los espectros IR, del sistema obtenido al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con KOH en concentración 12M y tratados a: (a) a 60° C y (b) 1500° C. El sistema tiene un comportamiento similar a los descritos anteriormente. La tabla 8 es un resumen de los grupos funcionales presentes en las muestras.



(a)



(b)

Figura 27 Espectros FTIR de muestras obtenidas al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con KOH 12M. (a) 60°C (b) 1500° C

Haciendo un análisis similar al realizado anteriormente a los polvos obtenidos a partir de la adición de diferentes concentraciones de NaOH (figura 25-27) se observa que:

- Las bandas correspondientes al grupo Al-O, nuevamente, no aparecen para $T= 60$ C. Para $T= 1500$ C aparece y mantiene su intensidad aún considerando cambios de concentración del precipitante.
- La banda correspondiente al grupo O-K-O aumenta en intensidad a medida que se aumenta la concentración del precipitante.

- Las bandas correspondientes al grupo SO_4^{-2} no presentan diferencias en intensidad bajo cambios de concentración de precipitante, lo que era de esperarse por lo reportado acerca de estas bandas en los espectros del polvo obtenido a partir del precipitante NaOH (figuras 25-27).
- Un resultado importante hace referencia al grupo funcional H-O-H. Esta banda presenta, nuevamente, un aumento en intensidad a medida que se incrementa la concentración del precipitante y se realiza un tratamiento térmico a 60° C. No obstante, a T= 1500° C la banda desaparece en todas las concentraciones.

La tabla 8 es un resumen de los grupos funcionales presentes en las muestras.

Con.	Tratamiento Tipo Vibración	60 °C	1500 °C
		Número de Onda cm^{-1} .	Número de Onda cm^{-1} .
4M	<i>H - O - H</i>	3254-3595, 1644	
	<i>Al - O</i>		505
	SO_4^{-2}	613, 1046-1211	616, 1112
	<i>O - K - O</i>		452
8M	<i>H - O - H</i>	3291-3567, 1650	
	<i>Al - O</i>		503
	SO_4^{-2}	613, 1130	617, 1114
	<i>O - K - O</i>		451
12M	<i>H - O - H</i>	3223-36156, 1645	
	<i>Al - O</i>		504
	SO_4^{-2}	1094-1193	617, 1113
	<i>O - K - O</i>		451

Tabla 8 Grupos funcionales del sistema $Al_2(SO_4)_3 - KOH - H_2O$, obtenido al precipitar una solución 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$ con *KOH*

6.1.2 Difracción de rayos X.

La determinación de las fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos obtenidos a partir de la adición del precipitante NaOH y del precipitante KOH fue realizada utilizando difracción de rayos X (DRX), además se utilizó esta técnica para determinar la evolución de estas las fases cristalinas cuando se someten las muestras a diferentes tratamientos térmicos.

En la figura 28, se muestran los DRX de los polvos cerámicos obtenidos al precipitar una solución 0.3 M de Al_2SO_4 con una 4 M de $NaOH$, y sometidas a tres tratamientos térmicos: 1100° C, 1300° C y 1500° C.

Se observa que las principales fases cristalinas (en orden de significancia) presentes en las muestras a 1100° C, figura 28(a), son: el Na_2SO_4 ortorrómbico, $\beta - Na - Al_2O_3$ hexagonal y la $\alpha - Al_2O_3$ hexagonal. Se puede ver que al realizarle a las muestras tratamientos a temperaturas mayores de 1300° C, figura 28(b) y 1500° C figura 28(c), siguen presentes las mismas fases cristalinas y en proporciones similares; no se observan grandes cambios en la ubicación de los picos.

En la figura 29, se muestran los DRX de las muestras de $Al_2(SO_4)_3$ 0.3 M precipitados con NaOH con una concentración de 8 M; se observan difractogramas muy similares a los mostrados en la figura 28. De lo anterior se puede concluir que el aumento en la concentración y en la temperatura a la que se somete el polvo sintetizado, hasta los rangos reportados en este trabajo, no afectan en forma apreciable la estructura cristalina de estos polvos cerámicos. Esto se corrobora en las figuras 29(c) y 29(d), donde las muestras se obtienen utilizando una concentración mayor de NaOH. Estos resultados se resumen en la tabla 9, donde se reportan las intensidades relativas de los picos más intensos de los difractogramas mostrados en las figuras 28 y 29.

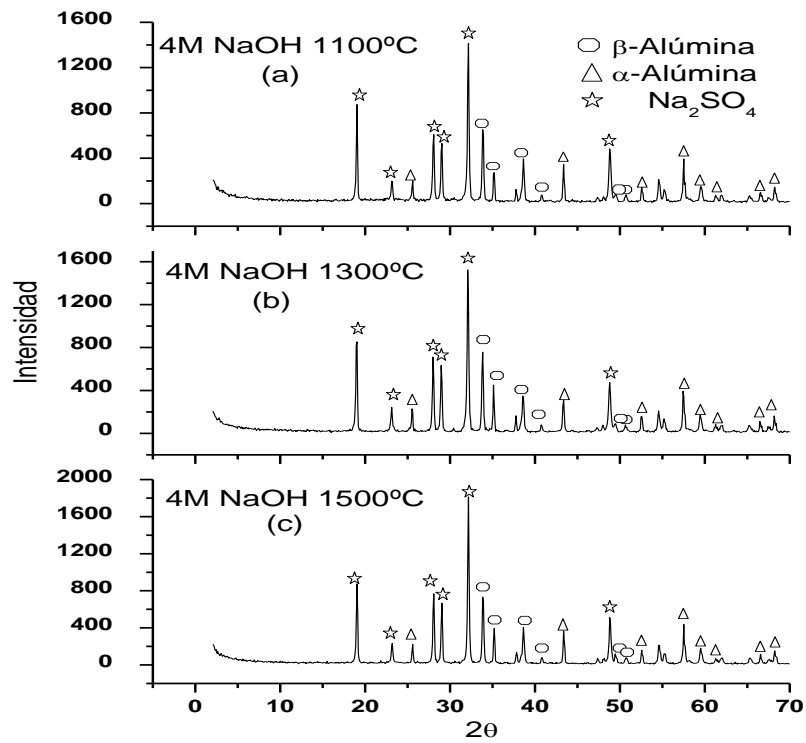


Figura 28 DRX de los polvos cerámicos obtenidos al precipitar una solución 0.3 M de Al_2SO_4 con $NaOH$ 4 M, sometidas a tratamientos térmicos.

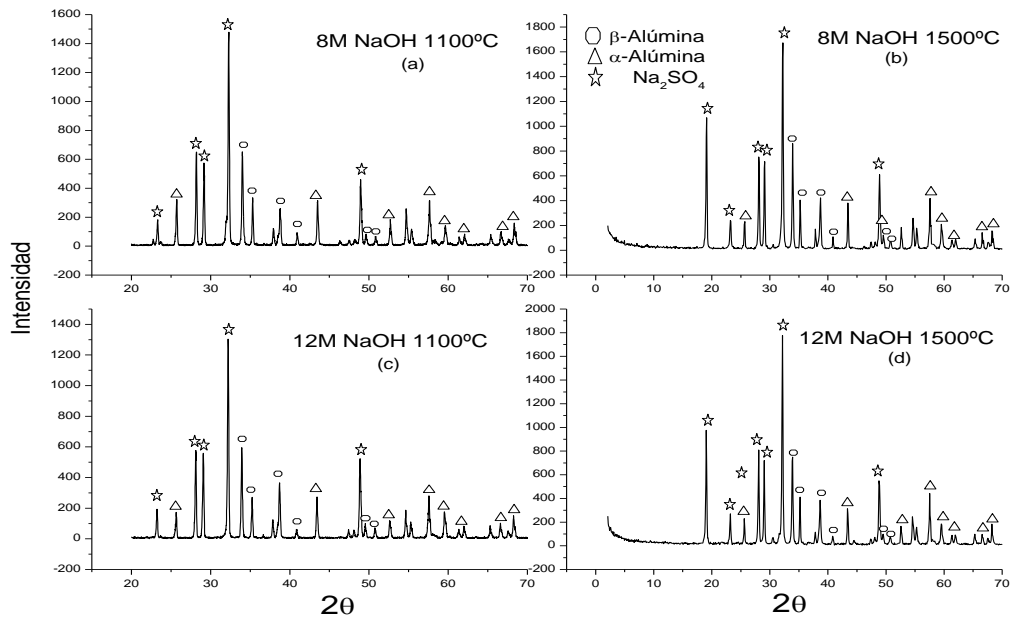


Figura 29 DRX de los polvos cerámicos obtenidos al precipitar soluciones 0.3 M de Al_2SO_4 con 8 M y 12 M de $NaOH$, sometidas a tratamientos térmicos.

Síntesis y caracterización de la β-alúmina.

Concentración	INTENSIDADES RELATIVAS (%)						
	4M			8M		12M	
Tratamiento Fases ° C	1100	1300	1500	1100	1500	1100	1500
$Na_2(SO_4)$	100	100	100	100	100	100	100
β -alúmina	44	46	48	43	45	48	51
α -alúmina	27	25	22	24	23	23	21

Tabla 9 Intensidades relativas de los picos más intensos de los difractogramas mostrados en las figuras 28 y 29.

En la figura 30, se muestra los DRX correspondientes a polvos cerámicos obtenidos al precipitar una solución 0.3 M de Al_2SO_4 con una 4 M de KOH y a muestras sometidas a tratamientos térmicos de 1100° C, 1300° C y 1500° C.

Se observa que las principales fases cristalinas a 1100° C (en orden de significancia), figura 30(a) son el K_2SO_4 ortorrómbico, la $\alpha-Al_2O_3$ hexagonal y $\beta-K-Al_2O_3$ hexagonal. Se puede ver que al realizar los tratamientos a temperaturas mayores de 1300° C, figura 30(b) y 1500° C, figura 30(c) siguen presentes las mismas fases cristalinas en proporciones similares, ya que no se observan cambios apreciables ni en ubicación ni en la intensidad de los picos.

En la figura 31, se muestran los DRX de las muestras de $Al_2(SO_4)_3$ 0.3 M precipitados con KOH con una concentración de 8 M y 12M respectivamente y sometidas a un tratamiento térmico a 1500° C. Se observa que los difractogramas son muy similares a los mostrados en la figura 30. Esto nos conduce a la misma conclusión reportada a partir de los difractogramas de las figura 28 y 29: ni la concentración ni los tratamientos térmicos afectan la estructura cristalina de los polvos cerámicos, en los rangos experimentados en este trabajo. Estos resultados

se resumen en la tabla 10, donde se reportan las intensidades relativas de los picos más intensos de los difractogramas mostrados en las figuras 30 y 31.

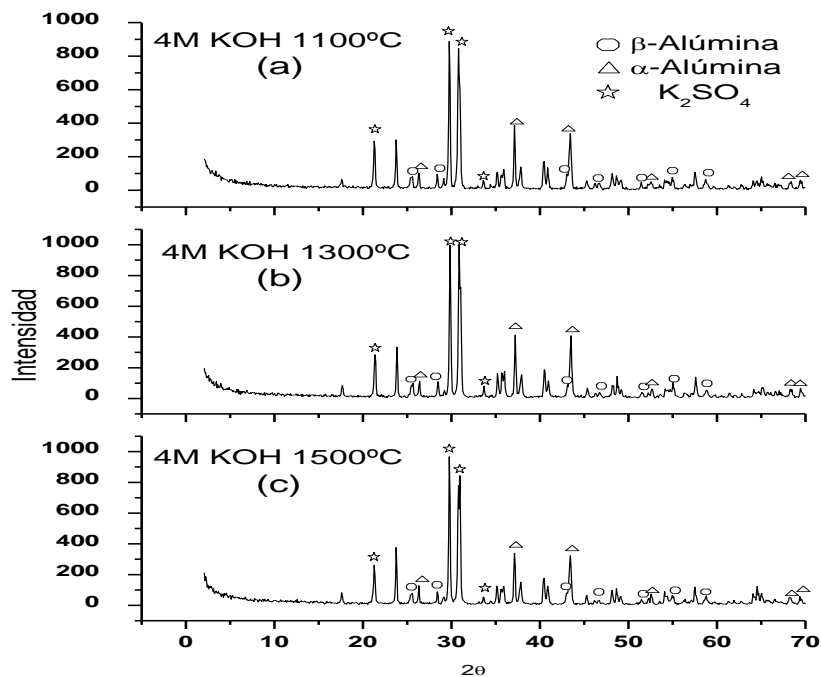


Figura 30 DRX de los polvos cerámicos obtenidos al precipitar una solución 0.3 M de Al_2SO_4 con una 4 M de KOH , sometidas a tratamientos térmicos.

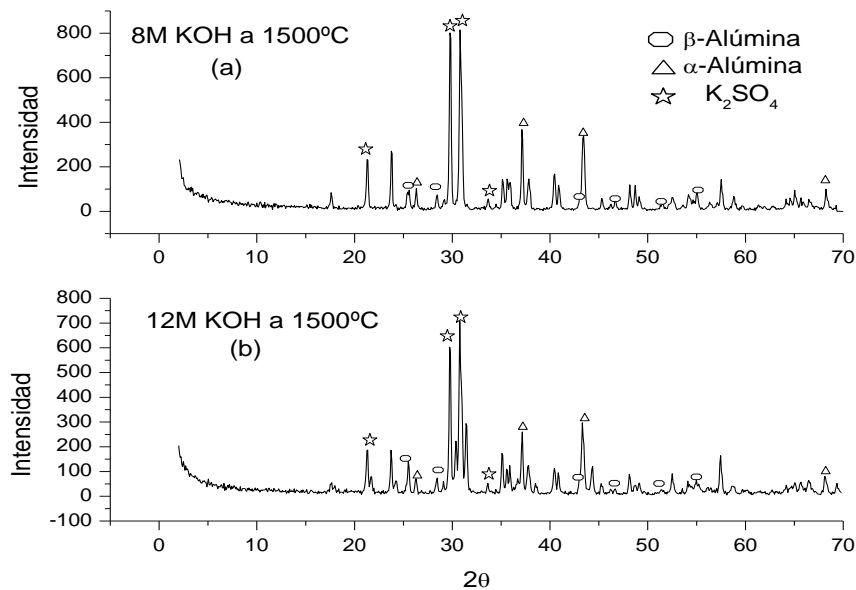


Figura 31. DRX de los polvos cerámicos obtenidos al precipitar soluciones 0.3 M de Al_2SO_4 con 8 M y 12 M de KOH , sometidas a 1500° C.

Concentración	INTENSIDADES RELATIVAS (%)				
	4M			8M	12M
Tratamiento Fases ° C	1100	1300	1500	1500	1500
$Na_2(SO_4)$	100	100	100	100	100
α -alúmina	44	40	36	45	43
β -alúmina	12	13	14	12	20

Tabla 10 Intensidades relativas de los picos más intensos de los difractogramas mostrados en las figuras 30 y 31.

Analizando los difractogramas de las figuras 28 a 31 y las tablas 9 y 10 se puede concluir que la fase β que se deseaba obtener, es más representativa cuando se forman polvos a partir de la precipitación con NaOH.

La existencia de Na_2SO_4 en las muestras analizadas lleva a considerar que los sulfatos “toman” iones Na^+ para conformar el compuesto en mención. Esto ocasiona que el sodio que permite la formación de la β -alúmina disminuya. Considerando lo anterior se plantearon soluciones que posibilitaran la eliminación del SO_4 ; Una de estas soluciones fue la de realizar lavados con agua y/o etanol. Esta opción se descartó porque, en un trabajo paralelo sobre obtención de α -alúmina, donde se requería la eliminación del sulfato, los lavados de la suspensión coloidal con agua o etanol no fueron eficientes para tal fin. Además existe la posibilidad de que durante el lavado se eliminan iones sodio o potasio. Otra posible solución es el realizar tratamientos térmicos a mayores temperaturas (superiores a $1500^\circ C$) pero el Na_2SO_4 que es la fase que desea eliminar, tiene punto de fusión muy elevado (superior a $2000^\circ C$) lo que hace que esta solución no sea viable. Hasta el momento, no se ha encontrado una solución satisfactoria que conduzca a la eliminación de esta fase no deseada, no obstante se plantea

otra hipótesis que se consigna en el anexo C, correspondiente a los trabajos futuros.

Aun con la existencia de fases no deseadas, los DRX obtenidos indican la formación de la estructura de interés para el trabajo, esto es la β - Al_2O_3 (ver figura 6). Además, las fases identificadas con DRX confirman la presencia de los grupos funcionales determinados con el estudio de FTIR (ver tablas 7 y 8), entre ellos O-Na-O, O-K-O, Al-O-Al.

6.1.3 Análisis Termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico consiste en obtener de curvas termogravimétricas con el fin de determinar el comportamiento de las muestras, en cuanto a pérdida de masa, cuando son sometidas a tratamientos térmicos. En la figura 32 se muestran las curvas termogravimétricas obtenidas para los polvos sintetizados. En el rango de temperaturas al cual se realizó el tratamiento térmico, no se alcanzó una región de peso constante, además la pérdida de masa no es tan grande en el rango de temperatura estudiado. La pérdida de peso total es del 16% cuando se precipita con NaOH y del 20% cuando se precipita con KOH. Esto es válido para todas las concentraciones de cada precipitante.

Dentro de este rango de temperatura se muestra que los polvos sintetizados, obtenidos a partir de los sistemas $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaOH}$ y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{KOH}$, no presentan una condición de peso estable a 900°C .

Las curvas de la figura 32 presentan tres regiones de pérdida de peso. La primera región entre 0 - 300°C la pérdida de peso se debe principalmente al desprendimiento de agua, en la siguiente región, entre 300 - 700°C , debe presentarse una descomposición de los compuestos de sulfatos y pérdida de OH en las muestras. A partir de los 700°C la pérdida de peso debe estar asociada a la salida de sulfatos fuertemente ligados a la muestra.

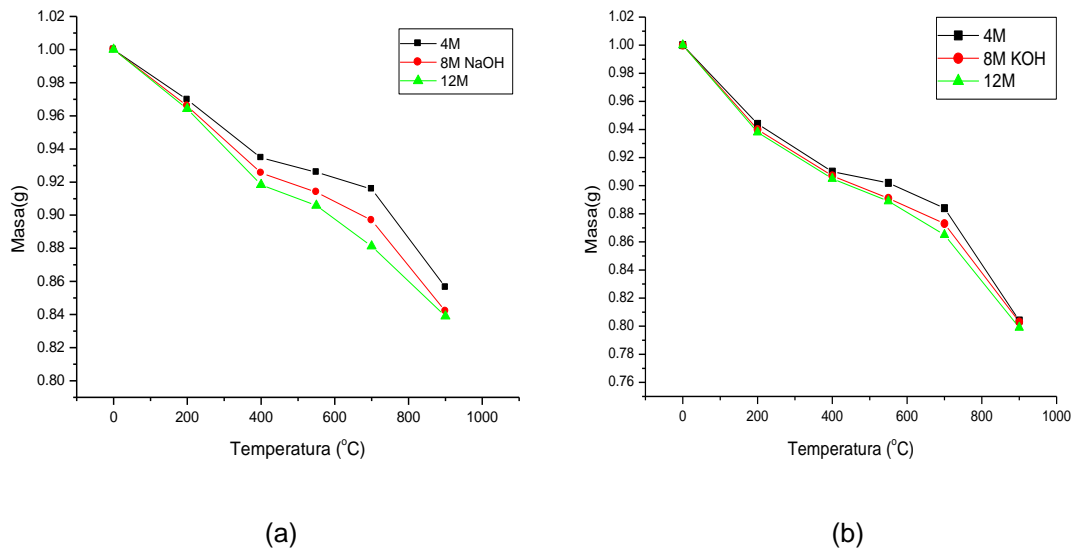


Figura 32. Gráfica de curva termogravimétrica de los sistemas (a) 4M, 8M y 12M NaOH y 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$ y (b) de 4M, 8M y 12M KOH y 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$

Datos experimentales obtenidos en el laboratorio CYTEMAC^[48] muestran que al realizar análisis termogravimétrico a polvos obtenidos a partir de $Al_2(SO_4)_3$, precipitado con hidróxido de amonio se observa una gran pérdida de peso entre 700° C y 900° C y que es debido al desprendimiento de los sulfatos^[48]. En el presente trabajo no ocurre una gran pérdida de peso, lo que indica que hay poca eliminación de sulfatos. Esto es coherente con los resultados de los DRX analizados, para los que se encontró como fase principal el $Na_2(SO_4)$ que, según referentes teóricos^[33], se forma entre 200° C y 400° C.

Para un estudio más completo sobre la formación de la β -alúmina sería importante realizar un Análisis Térmico Diferencial, ATD, que indique más claramente las reacciones que ocurren al someter las muestras a tratamientos térmicos.

6.1.4 Espectroscopia de Impedancia.

Para realizar la espectroscopia de impedancia, se formaron pastillas con un diámetro de 12.04 mm (medida igual al diámetro de los electrodos del impedacímetro) y ancho que oscilo entre 0.565mm y 0.800mm. Estas pastillas

fueron sometidas a un tratamiento térmico de 1500°C . Antes de ser colocadas entre los electrodos se pintó cada una de las caras de las pastillas con pintura de plata.

El comportamiento eléctrico de las pastillas estará gobernado principalmente por dos parámetros: su resistencia eléctrica y su energía de activación. Ambos parámetros pueden ser obtenidos a partir de los espectros de impedancia, de acuerdo con lo descrito en el capítulo 4 sección 4.2.4. Los espectros de impedancia conseguidos para las pastillas estudiadas se pueden observar en las figuras 33 y 34. A seguir se hará un análisis separado de ambos parámetros que permita concluir sobre el carácter eléctrico de las muestras obtenidas con concentraciones 4 M y 12 M de precipitante (NaOH o KOH, según el caso).

Como primer resultado importante, se observa que al aumentar la temperatura se da una disminución en el valor de resistencia del bulk, lo que indica un carácter no metálico de las muestras analizadas.

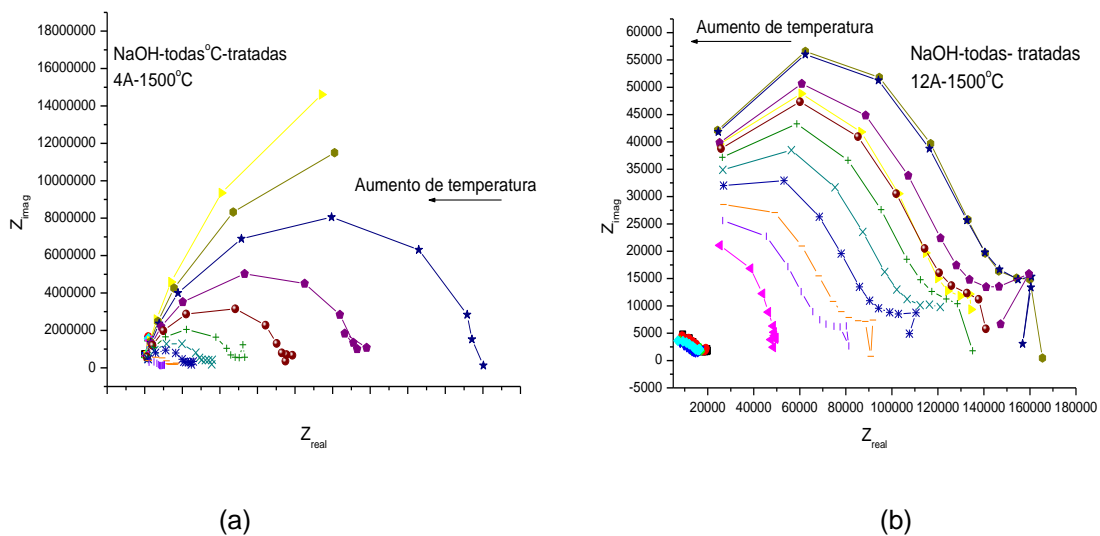


Figura 33. Gráfica de impedancia compleja a diferentes temperaturas de una pastilla de β -alúmina dopada con sodio, tratada a 1500°C y con concentraciones (a) 4M y (b) 12M.

Los valores de resistencia, y la respectiva temperatura, tanto para el sistema basado en NaOH como para el sistema basado en KOH mientras se realizaba la toma de datos de impedancia, se registran en la tabla 11.

Como puede observarse, la pastilla formada de polvos sinterizados utilizando una concentración 4 M de NaOH como precipitante figura 33(a) presenta valores de resistencia muy similares a los alcanzados por la pastilla obtenida utilizando una concentración de precipitante 12 M de NaOH (figura 33(b)), esto es de esperarse ya que a partir del análisis realizado de los difractogramas de las figuras 28 y 29 en los que no se observó diferencia apreciable entre las fases cristalinas presentes en los polvos obtenidos a partir de 4M y 12 M de NaOH. Esta similitud de fases lleva a esperar un comportamiento eléctrico similar para las pastillas obtenidas a partir de los polvos sinterizados con estas concentraciones. No obstante, esta conclusión se verá reforzada con el análisis de los valores de energía de activación de los mecanismos de conducción para los dos sistemas.

CONCENTRACIÓN		RESISTENCIA EN OHMIOS DE LAS PASTILLAS A TEMPERATURAS:			
		180° C	210° C	250° C	300° C
NaOH	4 M	2×10^5	1.62×10^5	1.05×10^5	8×10^4
	8 M	2.9×10^5	2.5×10^5	2.2×10^5	1.95×10^5
	12 M	1.8×10^5	1.4×10^5	9×10^4	4.8×10^4
KOH	4 M	2.2×10^6	1.4×10^6	5.2×10^5	2.68×10^5
	8 M	2.75×10^6	1.9×10^6	7.5×10^5	3.75×10^5
	12 M	2.65×10^6	1.75×10^6	6.12×10^5	3×10^5

Tabla 11 Resistencias en las pastillas a diferentes temperaturas mientras se realizaba la toma de datos de impedancia.

Para el sistema basado en KOH se presenta algo similar: la pastilla formada con concentración 8M de KOH, presenta valores de resistencia muy similares a los valores registrados por la pastilla obtenida a partir de una concentración 12 M de KOH (figura 34). Nuevamente, esto es de esperarse ya que no es apreciable una

diferencia entre las fases que se muestran en los difractogramas de las figuras 30 y 31.

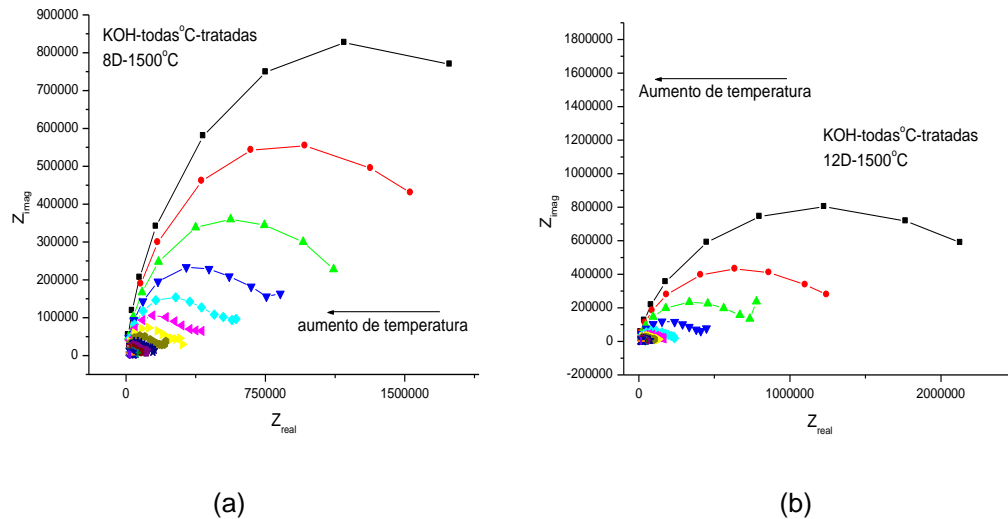


Figura 34. Gráfica de impedancia compleja a diferentes temperaturas de una pastilla de β -alúmina dopada con potasio, tratada a 1500° C y con concentraciones (a) 4M y (b) 12M.

Por otro lado cuando se comparan los espectros de impedancia compleja obtenidos para pastillas conformadas de polvos cerámicos utilizando NaOH como precipitante, o KOH (figuras 33 y 34), se obtienen valores de resistencia entre $4 \times 10^4 \Omega$ y $1.8 \times 10^5 \Omega$ para las primeras y $2.5 \times 10^5 \Omega$ y $2.75 \times 10^6 \Omega$ para las segundas resultados que indican una mayor conductividad para la β -alúmina dopada con sodio que para la β -alúmina dopada con potasio.

En las figuras 35 y 36 se muestran algunos resultados representativos de las medidas del logaritmo de la conductividad σ como función del inverso de la temperatura ($1000/T$), como ya fue mencionado (figura 13 capítulo 4) la energía de activación se obtiene e la pendiente de esta curva. En líneas generales se puede observar un comportamiento predominante de tipo Arrhenius para todos los sistemas estudiados (el proceso de conducción es térmicamente activado). En la tabla 12 se muestra un resumen de las energías de activación para los sistemas estudiados.

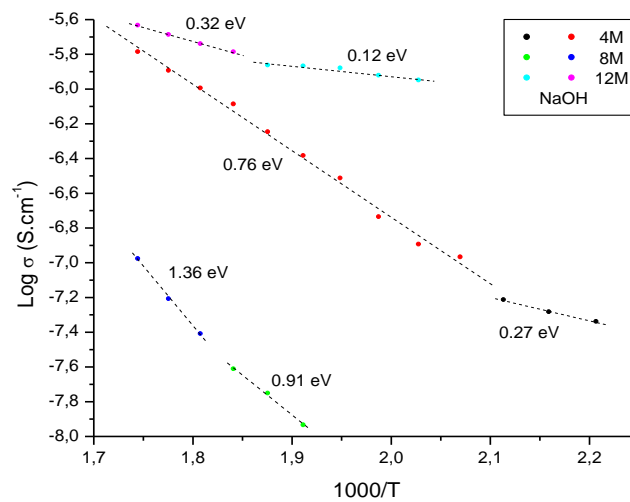


Figura 35. Gráfica de Arrhenius del Log σ vs $1000/T$ para las concentraciones 4M, 8M y 12M de NaOH y 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$

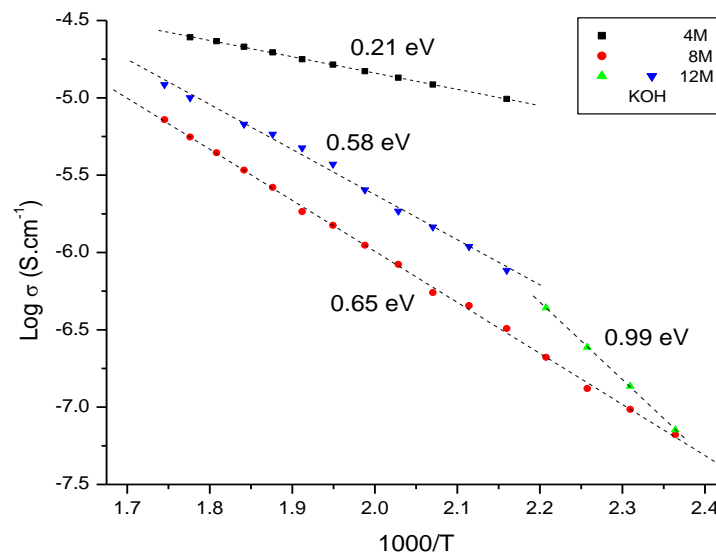


Figura 36. Gráfica de Arrhenius del Log σ vs $1000/T$ para las concentraciones de 4M, 8M y 12M KOH y 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$

La figura 36 indica la diferencia presentada en los valores de energía de activación. En el caso de la pastilla formada a partir de polvo cerámico con concentración 12 M de NaOH se presentan dos valores de energía de activación (0.32 eV para las temperaturas de barrido del impedancímetro comprendidas entre 270° C hasta 300° C y 0.12 eV para las temperaturas entre 210° C y 270° C).

Para las pastillas formadas a partir de polvo con concentración de 4 M y 8 M se presenta el mismo caso que para la pastilla formada con polvo de concentración 12 M. La pastilla con concentración 4 M presenta una energía de activación igual a 0.76 eV para el rango de temperatura comprendido entre 200° C a 300° C y 0.27 eV entre las temperaturas de 180° C y 200° C. Las pastillas formadas con concentración 8 M de NaOH presentan energías de activación iguales a 1.36 eV y 0.91 eV, en los rangos de temperatura de 280° C a 300° C y 250° C a 279° C respectivamente.

La figura 37 al igual de la figura 36 indica la diferencia de los valores de energía de activación para las diferentes pastillas formadas. En el caso de la pastilla formada a partir de polvo cerámico con concentración 4 M de KOH se presenta un valor de energía de activación igual a 0.21 eV para las temperaturas de barrido del impedacímetro comprendidas entre 180° C y 300 ° C, esto indica que hay solo un proceso de activación para esta concentración. La pastilla formada a partir de polvo con concentración de 8 M presenta el mismo caso que para concentración 4M (energía de activación 0.65 eV en el rango de temperatura de 150° C hasta 300° C). La pastilla con concentración 12 M presenta (al igual que cuando se construyen pastillas con polvos que contiene Na) dos energías de activación; una igual a 0.58 eV para el rango de temperatura comprendido entre 180° C y 300° C y 0.99 eV entre las temperaturas de 160° C y 175° C.

La β -Al₂O₃ dopada con sodio presenta mayor conductividad cuando se precipita con la mayor concentración de hidróxido de sodio (12M), caso que no ocurre cuando se precipita con KOH donde la mayor conductividad se presenta cuando se precipita con una concentración 4M (ver tablas 11 y 12).

En ambos casos (precipitación con sodio y con potasio) cuando se utiliza una concentración 8 M se presenta la menor conductividad. Esto es coherente con los datos de intensidad relativa mostrados en las tablas 9 y 10, donde para

concentraciones 8 M la fase correspondiente a β -alúmina es menos representativa.

Precipitante	Concentración	Energías de activación (eV)	
		A Bajas Temperaturas	A Altas Temperaturas
NaOH	4M	0.27	0.76
	8M	0.91	1.36
	12M	0.12	0.32
KOH	4M	0.21	0.21
	8M	0.65	0.65
	12M	0.99	0.58

Tabla 12 Energías de activación para las concentraciones 4M, 8M y 12M de NaOH y KOH con 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$

La mayor conductividad presentada por las pastillas formadas con una concentración 12M de NaOH se ratifica con el bajo valor de energía de activación que se puede observar en la tabla 12. Lo mismo sucede cuando se forman pastillas con concentración 4M de KOH.

Los valores de conductividad para las pastillas aquí formadas se encuentran dentro del rango de los cristales iónicos mostrados en la tabla 3, aunque la conductividad alcanzada por estas pastillas es menor que la referenciada teóricamente para la β -alúmina^[5]. Respecto a las energías de activación, se encuentran dentro de los valores adecuados referenciados teóricamente^[8].

6.1.5 Microscopia electrónica de transmisión.

Con el fin de determinar la morfología y el tamaño de partícula de los polvos obtenidos por el método de síntesis de precipitación controlada, descrito anteriormente, se utilizó microscopía electrónica de transmisión (MET).

En la figura 37 se observa una fotografía de una partícula del polvo sintetizado a partir de $Al_2(SO_4)_3$, con concentración 0.3M, y precipitado con una concentración 4M de $NaOH$. Es evidente en esta fotografía la forma hexagonal de la partícula, ésta forma de partícula se corrobora con las figuras 38 y 39. El tamaño de las partículas oscila entre 2 μm y 10 μm de acuerdo a las fotografías.

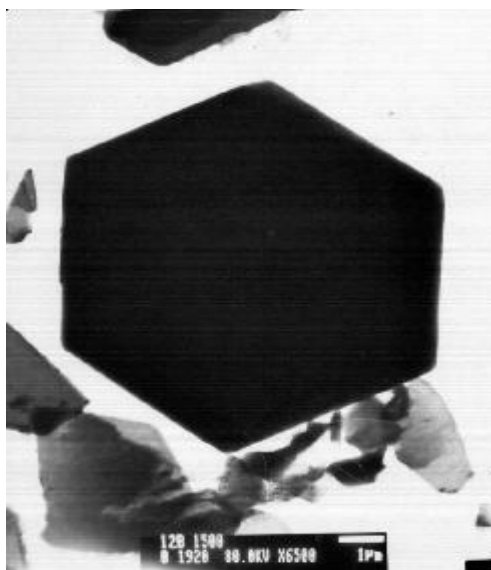


Figura 37. Fotografía “cercana” MET de las muestras. 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$, precipitado con 4M de $NaOH$.

La fotografía mostrada en la figura 38 corresponde a polvos obtenidos del sistema 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$ precipitado con una solución 4M de $NaOH$. Se observa la transparencia de algunas partículas factor que indica las dimensiones nanométricas del espesor grosor de las partículas obtenidas. Esto es mucho más evidente en la figura 39 donde se muestra los polvos obtenidos de las muestras 0.3M de $Al_2(SO_4)_3$ precipitado con 4M de KOH

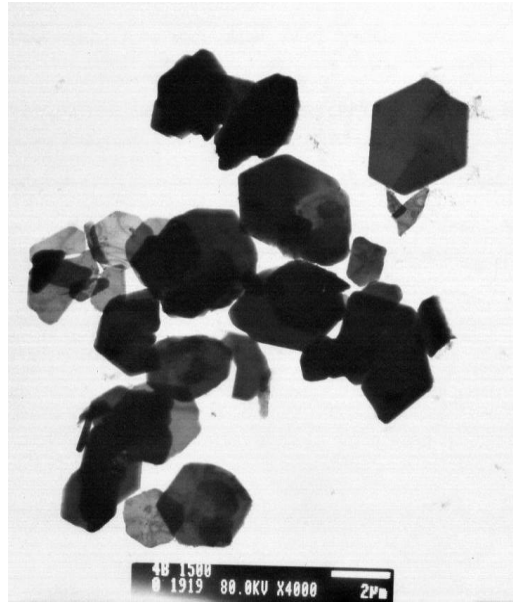


Figura 38. Fotografías MET de las muestras. 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$, precipitado con 4M de $NaOH$.

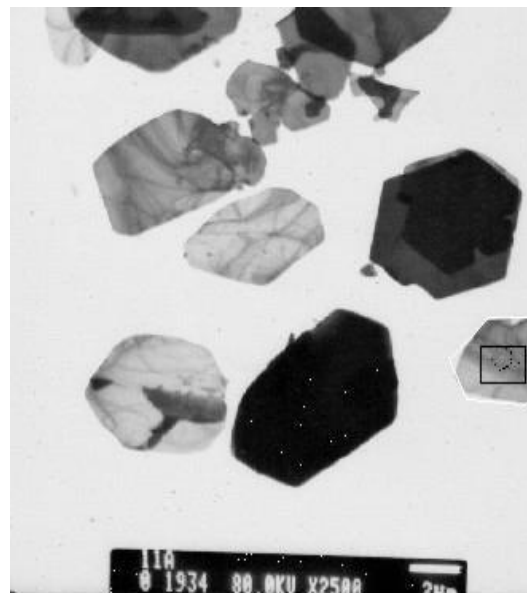


Figura 39 Fotografías MET de las muestras. 0.3 M de $Al_2(SO_4)_3$, precipitado con 4M de KOH .

No existe en la literatura estudiada referencia sobre una morfología específica que favorezca una aplicación determinada. En todas las muestras analizadas (diferente precipitación, diferente concentración) se obtuvo, para la β -alúmina (tratamiento térmico a 1100° C, 1300° C y 1500° C) una morfología hexagonal. El

hecho de que esta morfología sea reproducible lleva a afirmar que el método de síntesis seguido en este trabajo permite tener un control sobre la forma de las partículas, así como de su tamaño. Es de recordar que el objetivo final de este trabajo era la obtención de polvos cerámicos de β -alúmina por el método de precipitación controlada con tamaño y morfología de partícula reproducible, objetivo que se concentra en este último resultado.

7. CONCLUSIONES

El método de síntesis utilizado para la obtención de los polvos permite garantizar la reproducibilidad de este método, en especial de la forma y tamaño de las partículas obtenidas.

Dada la dificultad para determinar experimentalmente los complejos que se pueden formar durante el desarrollo del método de síntesis por precipitación controlada, es de gran utilidad el esquema basado en las reacciones de hidrólisis y condensación de los complejos.

Durante el proceso de redisolución, que ocurre para valores de pH superiores a 12, aparecieron especies aniónicas como $[Al(OH)_4(OH_2)_2]^{1-}$, $[Al(OH)_5(OH_2)]^{2-}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$ que son totalmente solubles en el sistema. La alta conductividad en esta redisolución se debe al exceso de iones Na^+ en el sistema.

La etapa de lavado es perjudicial para la obtención de polvos, puesto que ésta genera pérdida de iones sodio que son necesarios para conformar la β -alúmina y poder obtener una alta conductividad en las pastillas formadas a partir de estos polvos sintetizados.

La fase de mayor predominio observada en todos los difractogramas presentes en este trabajo fue Na_2SO_4 . El Na_2SO_4 contiene átomos de Na^+ que son necesarios para que la fase α -alúmina se convierta en β -alúmina; esto ocasiona el decrecimiento de la conductividad en el sistema.

Las principales fases cristalinas presentes en los polvos obtenidos y sometidos a tratamientos térmicos a 1100° C, 1300° C y 1500° C, son Na_2SO_4 , β -alúmina y la α -alúmina.

Los sulfatos responsables de la pérdida de peso en el análisis termogravimétrico entre 800-900 ° C son los que no se encuentran unidos o ligados al sodio o potasio, según el precipitante usado.

La utilización del sulfato de aluminio como uno de los precursores para la obtención de la β -alúmina no fue apropiado, ya que el sulfato tiende a formar complejos con el sodio del agente precipitante lo que impidió la formación de abundante β -alúmina y por lo tanto perjudicó la conductividad iónica deseada en el sistema.

El uso del hidróxido de potasio como precipitante para la obtención β -alúmina no fue adecuado, ya que la fase β obtenida en los difractogramas no es muy representativa.

La conductividad de la β -alúmina dopada con sodio es mayor que la obtenida al dopar con potasio, esto es claramente visible al relacionar los difractogramas obtenidos con los datos de impedancia compleja.

La β -alúmina al doparla con sodio en general presentan valores menores de energía de activación que al doparla con potasio. Esto refuerza la mejor conductividad de la β -alúmina al doparla con sodio.

BIBLIOGRAFIA

1. CHANDRA SURESH, Superionic solids, North-Holland Publishing Company 1981, New York.
2. CHANG, Raymond. Química. McGraw-Hill Cuarta edición, 1997. p. 94-97, 683-690.
3. GANGULI D., CHATTERJEE M., Ceramic powder preparation: A handbook; Kluwer Academic Publishers Group, 1997.
4. ARONSON R., Tesis de Doctorado, Department of Physics, Chalmers University. Göteborg, Sweden 12-21 (1983).
5. SMART LESLEY and MOORE ELAINE, Química del estado sólido, Addison Wesley, Iberoamericana, Madrid.
6. http://www.chemkeys.com/esp/ag/tda_4/ciyes_6/introd_1/introd_1.htm.
7. GREENWOOD N. N., Ionic crystals, lattice defects and nonstoichiometry, London Butterworths, 1968, pág 73.
8. KITTEL Ch., Introducción a la física del estado sólido : Reverte, S.A., 1984 2da. Edición.
9. AGRAWAL R.C. and GRUPTA R. C. Superionic Solids: Composite electrolyte phase-an overview. Journal of Materials Science 34, (1999) 1131-1162
10. CONTRERAS VÁZQUEZ Edgar, Bioquímica y biología molecular, Instituto de Química, UNAM, 2003 o "<http://bq.unam.mx/~evazquez>".
11. KUMMER, J. T., Prog. Solid State Chem. /, 141, (1972).
12. KUMMER, J. T. and N. Weber, Proc. Power Sources, Prog. Solid State Chem. /, 141, (1972).
13. YAO, Y.F.Y. and KUMMER J.T., J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2453, (1967).

14. SUTORICK, NEO, TREADWELL, Y LAINE, Synthesis of β "- Alúmina Powders via Flame Spray Pyrolysis of Polymeric Precursors. Departments of Materials Science and Engineering, and Chemistry, University of Michigan (1998).PIJOLAT CX., PUPIER C., TESTUD C., LARANZE R, MONTANARO L., NEGRO A., and MALVICINO C, J. Electroceramics, 2(3), 181 1998.
15. NAFE H.,MEYER F., ALDINGER F. The equilibrium between Na- β -alúmina and Na- β "-alúmina as a function of the phase composition. Electrochimica Acta. August 1999.
16. <http://hrst.mit.edu/hrs/materials/public/Beta-alumina.htm>.
17. GITZEN, Walter. Alumina as a Ceramic Material, 1970. The American Ceramic Society.
18. VANGRUNDERBEEK J., VANDECRUYS F., KUMAR R.V., "Important materials aspects for sensors based on Na- β -alúmina". Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge,Solid State Ionics 2000.
19. VANGRUNDERBEEK J., VANDECRUYS F., KUMAR R.V., "Sensing mechanism of high temperature hydrogen sulphide sensor based on sodium β -alúmina". Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, March 1999.
20. VANDECRUYS J. F., STEPHEN R., SCHUTTER De, VANGRUNDERBEEK J., "A H₂S sensor based on Na- β -alúmina as solid electrolyte and Na₂S as auxiliary electrode". Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek, Boeretang, Abril 1997.
21. MONTANARO Laura, TERSALVI A. "Set up of a screen-Printing Procedure for the Production of a β -alúmina-Based gas sensor". Departament of Materials Science and Chemical Egeineering. Politecnico, Corso Duca degli Abruzzi, 24 marzo 2000.
22. Y. Arai, Chemistry of powder production, Chapman and may, 1996.
23. MATIJEVIC E., "Preparation and proprieties of uniform size colloids". Chem. Mater, 5, 412-426 (1993).

24. LEE B. I., E. POPE J. A. (Eds), Chemical processing of ceramic, Marcel Dekker Inc, 1994.
25. KUTTY T.R.N., JAYARAMAN V. and PERIASWAMI G., Preparation of Lithium β "-alúmina by the ion-exchange reaction. Mater. Res. Bull. 31, 1159 (1996).
26. RODRÍGUEZ, Jorge. Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio Vol. 40 Núm. 3 Mayo-Junio 2001.
27. SKOOG D., LEARY J., Análisis Instrumental, Ed. McGraw-Hill, 1994, p 297-339, 418-449, 600-601.
28. HARRIS D., Análisis QUÍMICO Cualitativo, Ed. Iberoamericana, 1992, p. 385-394
29. HECHT, Eugene. Óptica, Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 2000
30. ARCHER W. I. and ARMSTRONG R. D., The application of A.C. Impedance methods to Solids Electrolytes Electrochemistry, (The Chemical Society, London, 1980).
31. Enciclopedia Microsoft® Encarta® 2002. © 1993-2001 Microsoft Corporation.
32. STONE-Masui, WATILLON A., J. Colloid Interface Sci., v.52, n.3, 479-503, 1975.
33. GREENWOOD N.N. and EARSHAW A., Chemistry of elements, Department of inorganic and structural chemistry, University of Leeds, U.K. Pergamon Press 1995
34. COTTON Albert and WILKINSON Geoffrey, QUÍMICA INORGÁNICA AVANZADA, Limusa Noriega Editores, México.
35. PIERRE A. C., "Introduction to Sol-Gel Processing", Kluwer Academic Publishers, 1998.
36. JOLIVET, "Metal oxide chemistry and synthesis", John Wiley & Sons, L+d, 2000
37. BRINKER C.J., SCHERER G.W., "Sol-gel Science; the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, Inc, 1990

38. BAES C.F., MESMER R.E., "The hydrolysis of cations", John Wiley & Sons, 1976
39. BROWN P.L., SYLVA R.N., BATLEY G.E., Ellis J., J. Chem. Dalton Trans., 1967 (1985).
40. EVANS H.T., Inorg. Chem. 5, 967 (1966)
41. SCHAEFER D.W., SHELLMAN R.A., KEEFER K.D., MARTIN J.E., physica, 104A, 105 (1986)
42. YATES D. E, OTTEWILL R. H., GOODWIN J. W., J. Colloid Interface. Sci., v.62, n.2, 356-358, 1997.
43. THOMPSON A.R., KUNWAR A.C., GUTOWSKY H.S., OLDFIELD E., J. chem.. soc. Dalton Trans., 1901 (1986).
44. BAES C.F., MESMER R.E., The Hidrolysis of cations, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons. Inc., 1976.
45. TEZAK B., Disc. Faraday Soc., v.42, 175-186, 1996.
46. BRACE R., MATIJEVIC E., J. Inorg. Nucl. Chem., v. 35, 3691-3705, 1973.
47. SILVERSTEIN ROBER, BASSLER CLAYTON Y MORRILL TERENCE, Identificación Espectrométrica de compuestos orgánicos, Editorial Diana México 1980.
48. VILLAQUIRÁN Claudia, PÁEZ R. COBO J. Informe técnico final del proyecto: síntesis de alúmina. Universidad del Cauca. Popayán, febrero 2003.
49. JOLIVET J. P., HENRY M., LIVAGE J., "Metal Oxide Chemistry and Synthesis", John Wiley and Sons. LTDA., England, 2000.
50. LIVAGE J., HENRY M., SANCHEZ C., "Sol-Gel Chemistry of transition metal oxides", prog. Solid St. chem., vol. 18 (1998), p. 259-341.
51. RODRÍGUEZ PÁEZ, J. E. Estudios de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional obtenidas por el método de precipitación controlada, Tesis Doctoral Universidad Autonoma de Madrid. 1999.
52. MATIJEVIC, E. Preparation and properties of uniform size colloids. En: Chem. Mater. Vol. 5, No. 4 (1993), pag. 412-426

53. TEZAK B. and Dept. of Physical Chemistry, Institute "Ruder Bosković". "Coulombic and Stereochemical Factors of colloid Satbility of Precipitating Systems". 1966.

ANEXO A. PROCESO DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN

El agua es el llamado solvente universal debido a que es un líquido de dispersión ampliamente usado en química inorgánica. Las causas por la que el agua tiene esta excepcional habilidad para disolver sales son:

a) La polaridad de la molécula de agua (1.84 debye) le da un gran poder de solvatación^[49] (figura 1).

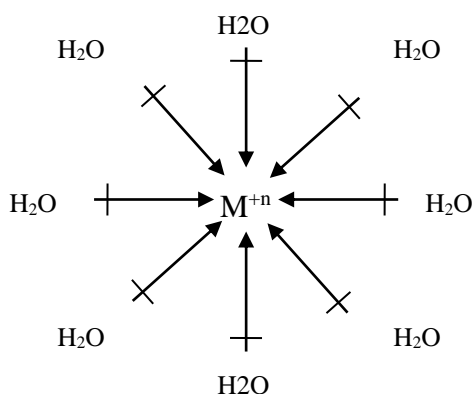


Figura 1 Solvatación de un catión por parte de moléculas de agua.

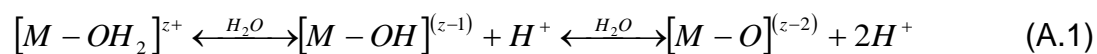
Como consecuencia de esta propiedad, el agua es un líquido ionizante capaz de polarizar un enlace covalente. Debido a su comportamiento como base de Lewis (donador de electrones), se puede coordinar con ácidos de Lewis presentando propiedades de acomplejante.

b) Tiene una constante dieléctrica alta lo que hace que sea un medio disociador. El agua disminuye la intensidad de las interacciones electrostáticas entre los cationes y aniones solvatados, permitiendo su fácil dispersión en ella^[49].

Las moléculas de agua son ligandos verdaderos debido a las interacciones bipolares entre el agua y el catión. En cada catión las moléculas de solvatación del agua pueden ser más o menos estables dependiendo de la carga y el tamaño del catión y de la acidez del medio. Algunas moléculas de agua pierden protones espontáneamente transformándose en ligandos hidroxilo (OH^-) u oxo (O^{2-}).

El carácter ácido-base de los cationes en el agua se determina a partir del intercambio de protones entre los complejos solvatados y el agua. El grado de deprotonación de los ligandos, determinado por el equilibrio de hidrólisis, afecta de manera directa la reactividad de los cationes metálicos y por lo tanto, la policondensación del mismo. Por lo anterior es importante conocer el pH de la solución, la concentración de los precursores, la temperatura, para determinar la naturaleza de la esfera de coordinación del catión en los diferentes complejos que se forman en la solución^[49].

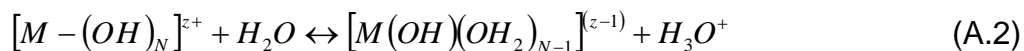
Las moléculas de agua coordinadas al catión pueden presentar un carácter más ácido que las moléculas en el solvente, esto ocasiona que ellas tiendan a deprotonarse de acuerdo a la siguiente reacción^[50]:



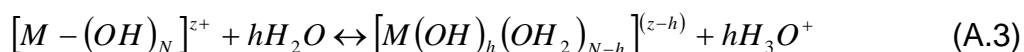
La acidez del ligando acuoso está determinada por la magnitud de la transferencia de carga y el catión puede estar coordinado a tres tipos de ligandos: acuoso (H_2O), hidroxilo (OH^-) u oxo (O^{2-}). Los complejos que se forman en la solución dependen fuertemente de la carga formal del catión.

La ecuación A.1 representa el equilibrio de hidrólisis del catión y depende de las características intrínsecas del catión (tamaño, carga formal y naturaleza del elemento). Estas reacciones pueden ser desplazadas por la acidez del medio. De acuerdo a lo mencionado es posible modificar la esfera de coordinación del catión^[49].

Cuando el catión solvatado actúa como un ácido de Lewis, y el agua como una base de Lewis, se forma un ligando hidroxilo a través de la siguiente reacción^[49].

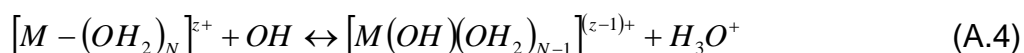


El complejo formado puede experimentar otras sucesivas deprotonaciones de tal manera que la reacción global, considerando un desprendimiento consecutivo de protones, se puede expresar así^[49]:



Donde “h” representa la razón de hidrólisis del elemento M. La naturaleza ácida de un catión esta determinada principalmente por tres parámetros: la carga z, su tamaño (número de coordinación) y el valor de electronegatividad del elemento. De los tres factores, el más importante es la carga formal del catión. En general, cationes con carga formal z menor que 4 forman complejos “acuohidroxilo” $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$, en un medio ácido o neutro y complejos “hidroxilo” $[M(OH)_h]^{(z-h)}$ en un medio básico. Elementos con mayor carga formal, $z \geq 4$, forman complejos aniónicos “oxo-hidroxilo” $[MO_{h-N}(OH_2)_{2N-h}]^{(z-h)-}$ como lo muestra la figura 1 de este anexo. Por lo tanto el complejo $[M(OH_2)_N]^{z+}$, donde todos los ligandos son moléculas de agua, es la forma más ácida y el $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ la forma más básica del metal.

Si el metal tiene un oxígeno ácido es posible formar ligandos hidroxilo adicionando una base a la solución^[49]:



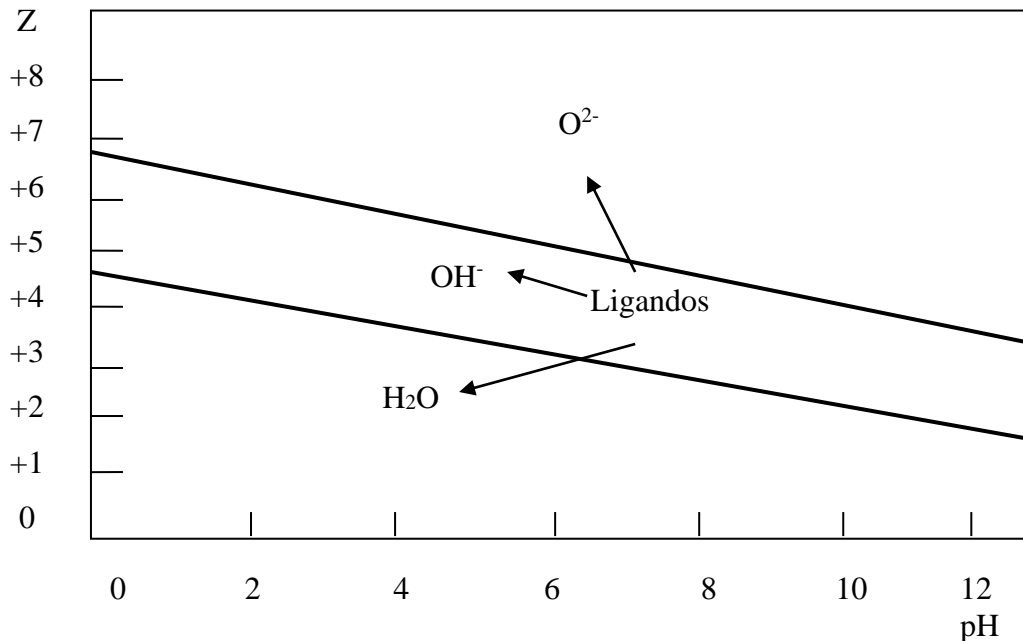


Figura 2 Dominios de formación de ligandos acu y oxo puros en función de la carga formal z del catión y del pH de la solución^[35].

En este mecanismo el ion nucleofílico OH^- ataca a uno de los átomos de hidrógeno de una de las moléculas de agua ligada al metal M en su primera esfera de solvatación. Como el hidrógeno posee una carga parcial positiva se presenta una transferencia de carga electrónica entre el ión OH^- y el complejo metálico original. Con esto la carga parcial del H_2O , constituido por el OH^- y el H^+ atacado, se debe incrementar hasta que llega a ser igual a cero; en este momento esta molécula de agua sale del complejo metálico.

Debido a la fuerte labilidad observada en las moléculas de agua que forman los complejos acu, la hidroxilación a través de la neutralización, (adición de una nueva base), se pueden tratar como una reacción de intercambio de ligandos por sustitución. Estrictamente hablando, la hidrólisis es una neutralización realizada por moléculas de agua a través de la reacción de la ecuación A.3, a la que se asocian los siguientes valores para los potenciales termodinámicos^[50]:

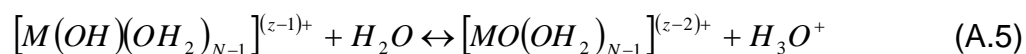
$$\Delta H^{\circ} = (75.2 - 9.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta S^{\circ} = (-148.4 + 73.1 z) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta G^{\circ} = (119.5 - 31.35z) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

la reacción es espontánea ($\Delta G^{\circ} < 0$) para elementos con carga igual o mayor que 4. Cuando los elementos tienen una carga menor que 4 es necesario calentar la solución para que $\Delta G^{\circ} < 0$ y solo así se logra la hidrólisis del catión (a este procedimiento se le denomina hidrólisis forzada o termohidrólisis). Otro procedimiento utilizado para hidrolizar el catión con carga formal menor que 4, o sea para favorecer la formación de enlaces hidroxilo, es el que se presenta en la ecuación A.4 (adición de una base).

Hasta el momento solo se ha considerado la formación de ligandos hidroxilo en el complejo metálico pero también es posible la formación de ligandos oxo por la deprotonación de los hidroxilo a través de la siguiente reacción^[50]:



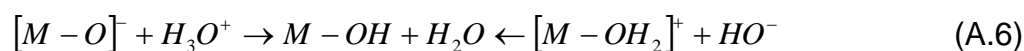
en realidad, el complejo obtenido es un complejo “acu-oxo”, ya que contienen tanto ligandos acu como oxo. También existen los complejos “oxo-hidroxilo” y los “oxo-hidroxilo-acu”

Después de que la hidrólisis ha tenido lugar se puede llevar a cabo la condensación de complejos metálicos en solución, de una manera similar, en algunos pasos, a la polimerización orgánica^[49].

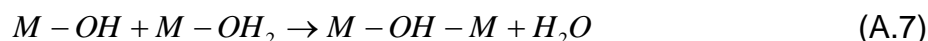
Los complejos polinucleares se forman a través de reacciones de polimerización de los complejos mononucleares. A esta reacción se le denomina condensación y depende de la naturaleza del metal así como de que tenga las condiciones adecuadas para el proceso de conformar especies polinucleares grandes^[50].

La polimerización ocurre generalmente si al menos un ligando hidroxilo (OH) está enlazado al catión M. Este ligando hidroxilo puede pertenecer a un complejo acuo-hidroxilo del tipo $[M(OH)(OH_2)_{N-1}]^{(z-1)}$ o a un complejo $[M(OH)(OH)_{N-1}]^{(z-(2N-1))+}$ del tipo oxo-hidroxilo.

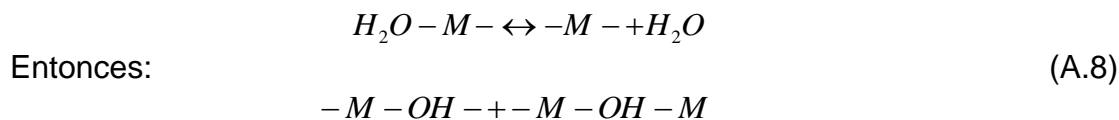
El ligando OH se puede obtener adicionando un ácido a una especie oxo (un complejo metálico con un ligante oxo), o una base a una especie acuo^[49,50].



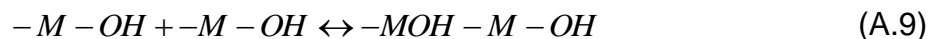
Los complejos anteriores se escriben simplemente como M-OH para simplificar. El primer paso en una reacción de condensación siempre incluye la conformación de un puente ol, a través de un ligando hidroxilo entre dos átomos metálicos^[49]. Con base en lo anterior y considerando la ecuación A.6, para que ocurra la condensación deben existir tanto especies nucleófilicas (ligandos oxo e hidroxilo o solo hidroxilo) como ligandos acuo (grupo saliente), tal que:



La reacción anterior se denomina de olación debido a que se forma un puente hidroxilo. Para cationes que tienen una carga eléctrica baja, esta reacción se desarrolla a través de un mecanismo disociativo S_N1^[49].



O puede ocurrir a través de una reacción de adición nucleofílica (A_N) cuando el número de coordinación del metal se puede incrementar, en este caso:



Para el caso de los elementos de transición, la formación del puente “ol” puede ocurrir a través de una reacción asociativa $S_N2^{[50]}$.

La reacción de condensación continúa hasta que un complejo $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$, con $h < z$ no experimente ninguna otra condensación o hasta que se genera una polimerización ilimitada del $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ conformándose un precipitado.

El primer paso de cualquier reacción de condensación siempre incluye la construcción de puentes “ol” que se dan entre dos átomos metálicos. Ejemplo de diversos tipos de puentes ol se muestra en la figura 3.

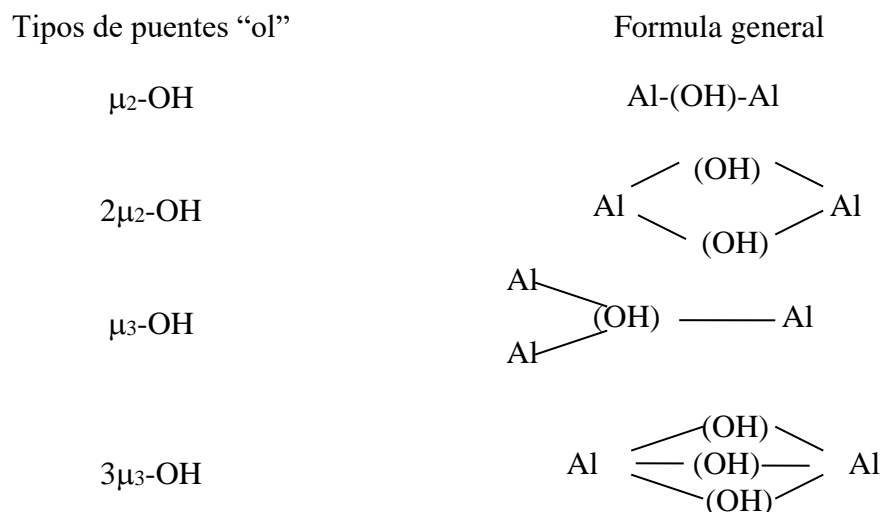
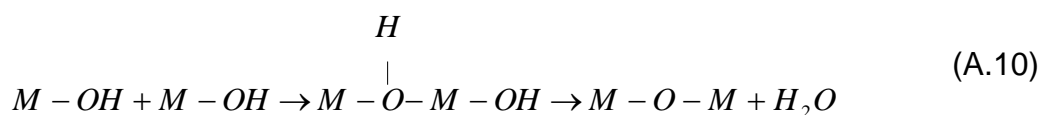
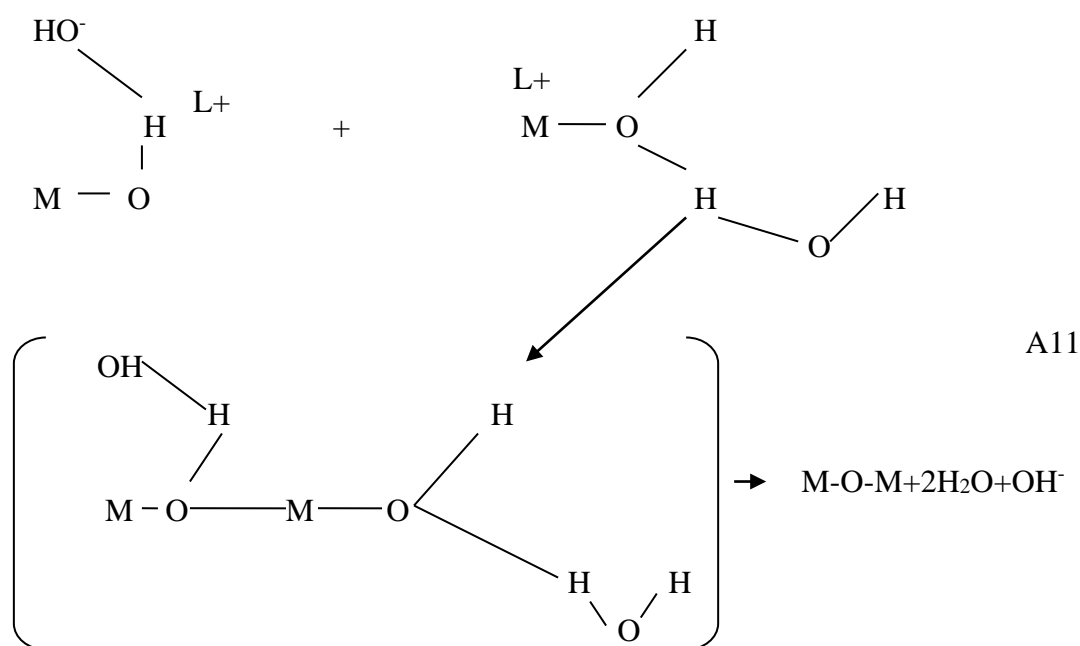


Figura 3 Diferentes tipos de puentes “ol”.

Cuando no existen ligandos acuo en la esfera de coordinación del catión, el ligando hidroxilo puede actuar como grupo saliente si a través de la transferencia de un protón es posible la formación de un ligando acuo. En el proceso se forma un puente oxo y el proceso se denomina oxolación.



Esto ocurre debido a que el protón en el puente “ol”, en el estado de transición es mas ácido que el protón del OH terminal y por lo tanto, puede migrar para formar el ligando acuo. Este ligando acuo puede ser eliminado si su carga parcial es positiva. En este caso la condensación ocurre por la formación de un puente oxo^[49,50].



Experimentalmente la oxolación es mucho más lenta que la olación. Es posible que la diferencia de mecanismos sea la responsable de que la olación sea intrínsecamente más rápida que la oxolación, una comparación es difícil debido a que se requeriría un estudio de la cinética de cada reacción, bajo las mismas condiciones con los mismos elementos químicos^[49,50].

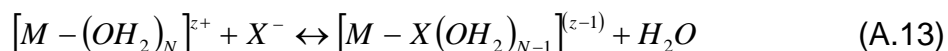
De acuerdo con lo anterior, para que ocurran las reacciones de condensación es necesario que esté presente un ligando hidroxilo con carga eléctrica negativa, Síntesis y caracterización de la β -alúmina. (CYTEMAC)

especie nucleofílica, y que el carácter electrofílico del catión sea alto. Muchos ejemplos muestran que si la carga parcial sobre el catión en el precursor es igual o mayor que 0.3 ocurrirán las reacciones de condensación^[49,50]. Por lo tanto, el criterio para que ocurra la reacción de condensación en la solución estará dada por la doble condición:

$$L(OH) < 0 \quad ; \quad L(M) \geq +0.3 \quad (\text{A.12})$$

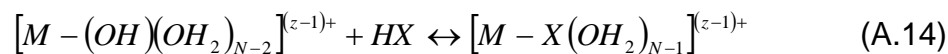
Otro aspecto importante a considerar, durante la formación de una fase sólida en el seno de la solución, es el comportamiento de los aniones presentes en el sistema y que se originan por la disociación de la sal metálica (precursor), o de otros constituyentes reactivos, que son bases de Lewis igual que el agua, o por la adición de otros aditivos orgánicos. Los aniones entran a competir con los ligandos acu, hidroxilo u oxo en la conformación de complejos. La estabilidad de estos complejos dependen de la intensidad nucleofílica del anión: el rango de estabilidad se extiende desde los muy estables, en los que el anión se enlaza con el metal, hasta aquellos que existen temporalmente y no se puede determinar su estructura por su corto tiempo de vida.

La reacción de complejamiento de un catión solvatado, $[M(OH_2)_N]^{z+}$, con un grupo aniónico monodentado (X) se puede representar de la siguiente forma^[49]:



y este complejo metálico que contiene el anión X^{n-} , se forma sólo si la carga parcial de X cumple la siguiente desigualdad algebraica^[23], $L(x) > -1$. En otras condiciones el anión X^- se separa del complejo.

Por otro lado, si lo que se tiene es un grupo, molecular HX, la reacción para la formación del complejo es diferente ^[51]:



Y el producto se formara solo si; $L(HX) < 0$. De lo contrario el grupo molecular HX saldrá del complejo

Generalizando, la formación de complejos metálicos será realmente específica cuando el anión X^{n-} reemplace k moléculas de agua durante su reacción con un catión metálico solvatado. Si esto ocurre, la formula del complejo metálico final estará dada por $[MX(OH)_h(OH_2)_{N-k-h}]^{(z-(k-h))+}$. Matijevic reportó^[52] que algunos aniones como el SO_4^{2-} y el PO_4^{3-} favorecen la formación de complejos metálicos poliméricos, y por lo tanto materiales amorfos, por otro lado el Cl^- , NO_3^- y ClO_4^- favorecen la formación de polímeros pequeños y por lo tanto la conformación de estructuras cristalinas.

En el caso específico del anión acetato (base débil)^[50], si este es protonado cuando se encuentra en la esfera de solvatación, la molécula de ácido acético que se forma puede ser eliminada de la esfera de coordinación siempre que la carga parcial del CH_3COOH sea mayor que cero, $L(CH_3COO^-) > 0$. El valor pequeño de la electronegatividad del ión acetato, $\chi(CH_3COO^-) = 2.24$, lo hace muy susceptible a protonación, mientras que los iones sulfato, fosfato y carbonatos son resistentes a la protonación y por lo tanto capaces de formar complejos estables.

Por último, para entender la formación de pequeñas partículas de fase sólida en el seno de la solución, es necesario considerar los aspectos cinéticos de los mecanismos de condensación. La precipitación de un sólido debe involucrar cuatro pasos cinéticos^[49-51]:

1. Formación de precursor de carga cero. $[M(OH)_z(OH_2)_{N-z}]^0$. Este complejo se obtiene por condensación y forma la fase sólida : Aunque la hidroxilación

del catión es rápida y ocurre a través de reacciones ácido-base, la formación del precursor de carga cero dependerá del tipo de reacción que se desarrolle entre los complejo catiónicos y estará determinado por si esta tiene lugar a través de la adición de una base por termohidrólisis o por la descomposición térmica de una base como la úrea^[49].

2. Conformación de los núcleos. Los núcleos se conformarán a través de reacciones de condensación (olación u oxolación) del precursor de carga cero. La velocidad de estas reacciones de condensación dependerá de la concentración del precursor, por lo que será casi cero durante la hidroxilación del catión. Cuando el sistema alcance una concentración crítica, C_{min} , la velocidad de la condensación se incrementará abruptamente y los núcleos (entidades polinucleares), se formarán de una manera “explosiva” en el seno de la solución; debido a que la velocidad de generación del precursor de carga cero es muy pequeña, frente a la velocidad de condensación, la nucleación reducirá abruptamente la igualdad de manera rápida, cuando alcance de nuevo el valor C_{min} no será posible formar nuevos núcleos.
3. Crecimiento de los núcleos. La adición de materia a los núcleos, permitirá la obtención de las partículas primarias. Los mecanismos químicos que permiten el desarrollo de esta etapa del proceso son la olación o la oxolación. Si la concentración es cercana a C_{min} , la velocidad de nucleación es prácticamente cero y el precursor se condensará preferencialmente sobre los núcleos existentes (nucleación heterogénea), lo que ocasionará el crecimiento de los mismos. Estos crecerán hasta que se alcance el límite de solubilidad de la fase sólida. De acuerdo a esto, la nucleación y el crecimiento deberían ser procesos consecutivos, o solaparse y ocurrir simultáneamente, dependiendo de la concentración de precursor de carga cero y su relación con el valor de C_{min} . Las velocidades relativas de la nucleación y el crecimiento determinarán el número, y por lo tanto el tamaño de las partículas primarias. Si la velocidad de nucleación es mucho mayor que la velocidad a la que se genera el precursor se obtendrá un

tamaño de partícula homogéneo debido a que los pasos de nucleación y crecimiento ocurrirán separadamente. De otra manera, si la velocidad de nucleación no es tan rápida, comparada con la velocidad de generación del precursor, la concentración de este último siempre estará por encima de la concentración mínima (C_{\min}) y la nucleación y el crecimiento ocurrirán de manera simultánea obteniéndose una distribución amplia de tamaño de partícula.

4. Envejecimiento de las partículas en suspensión. Durante esta etapa es posible que se presenten modificaciones de las características de las partículas primarias después de su crecimiento. El proceso llamado "Ostwal Ripening", crecimiento de las partículas grandes a expensas de las pequeñas, ocasionará que el tamaño promedio de partícula se incremente y que se presente agregación. Otro efecto que puede ocasionar el envejecimiento del sistema es el cambio de morfología y de estructura cristalina de la fase precipitada (es posible que ocurra cristalización de las partículas amorfas). Por todo esto, el envejecimiento es un fenómeno importante que se debe considerar, debido a que este determina las características de las partículas después de la precipitación.

ANEXO B. MODELO DE CARGA PARCIAL

Los precursores empleados en la precipitación sufren reacciones químicas, ya sea con el agua o con otras especies presentes en la solución. Uno de los modelos más eficientes para predecir las reacciones es el MPC que fue elaborado por Henry y Livage^[50] basándose en un principio desarrollado por Sanderson. Este modelo se basa en las interacciones eléctricas de las cargas parciales δ de cada átomo y molécula. Como el potencial químico de los electrones de un átomo i o una molécula c , depende de la carga parcial eléctrica parcial $\delta(i)$ o $\delta(c)$ de i o c , y como la electronegatividad $\chi(i)$ de i o $\chi(c)$ de c , esta directamente relacionada con este potencial, el modelo también puede ser expresado en términos de la electronegatividad de las partículas tal como se expresa en la ecuación B.1. En esta ecuación χ_i^o es la electronegatividad de referencia en la escala de Allred-Rochow^[35].

$$\delta_i = \frac{\chi - \chi_i^o}{1.36\sqrt{\chi_i^o}} \quad (\text{B.1})$$

Para el complejo de una molécula C^{z+} , compuesta por varios elementos, la carga formal se relaciona con la carga parcial a través de la siguiente expresión: $z = \sum_i \delta_i$

En la ecuación (B.1) χ representa la electronegatividad promedio del complejo y está definida por la ecuación (B.2).

$$\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^o} + 1.36z}{\sum_i \frac{1}{\sqrt{\chi_i^o}}} \quad (\text{B.2})$$

El factor “h” presente en la ecuación (A.3) representa el número de ligandos hidroxilo presentes en el complejo acuo-hidroxilo formado por un metal M. Este número puede ser estimado a partir de la ecuación (B.3) y de calcular la cantidad de ligandos hidroxilo que puede haber en el complejo determinando así teóricamente hasta que punto puede llegar la hidrólisis de acuerdo al pH del sistema [35,53].

$$h = \left(\frac{1}{1 + 0.014pH} \right) \left(1.36z - N(0.236 - 0.038pH) - \frac{2.621 - 0.02pH - \chi_M^o}{\sqrt{\chi_M^o}} \right) \quad (B.3)$$

En esta ecuación N representa el número de coordinación del catión metálico, que para la alúmina tiene un valor de 6^[33,34], z la carga formal de catión, y χ_M^o la electronegatividad de referencia del metal.

ANEXO C. EXPECTATIVAS FUTURAS A PARTIR DE ESTE TRABAJO

Se espera que este documento se convierta en referencia bibliográfica dentro del programa de Ingeniería Física, y en especial para los investigadores del laboratorio CYTEMAC.

Para un estudio más completo sobre la formación de la β -alúmina sería importante realizar un Análisis Térmico Diferencial, ATD, que posibilite conocer mejor el comportamiento de las muestras frente a tratamientos térmicos.

Considerar el efecto del tamaño y forma de las partículas sobre la aplicación que como conductor iónico o sensor de gas se le da a la β -alúmina.

Estudiar que es lo que permite obtener partículas hexagonales a partir de tratamientos térmicos (1100° C, 1300° C y 1500° C) estudiando los mecanismos de formación de las partículas en el seno de la solución.

Por otro lado, en este trabajo se usó un único precursor para el aluminio. Sería interesante ver la incidencia de otros precursores en la obtención de la β -alúmina, por ejemplo nitrato o acetato de aluminio.