



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

**FASES METAESTABLES Y NUEVAS PROPIEDADES EN
MATERIALES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN ZrO_2 .
APLICACIONES EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO
SÓLIDO.**

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área de Química Inorgánica, Analítica y Química Física.

Lic. Ismael Oscar Fábregas

Director de tesis: Dr. Diego German Lamas
Consejero de Estudios: Dra. Sara Aldabe Bilmes

Lugar de trabajo: Centro de Investigaciones en Sólidos, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas-Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa.

Buenos Aires, 2008

FASES METAESTABLES Y NUEVAS PROPIEDADES EN MATERIALES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN ZrO_2 . APLICACIONES EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO.

En esta tesis doctoral se estudian soluciones sólidas nanocrystalinas de ZrO_2 -CaO, ZrO_2 - Y_2O_3 y ZrO_2 - CeO_2 de interés para celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs). Particularmente se analizan las propiedades de fases metaestables de estos sistemas.

Inicialmente se presenta un estudio del método de gelificación-combustión para la obtención de polvos cerámicos basados en circonia.

Los mismos fueron caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X (XPD), espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) y espectroscopía Raman. Se encontró que el orden a largo alcance establecido por XPD es un promedio del orden local determinado por XAS. Además, para los tres sistemas, la transición de fase tetragonal a cúbica está relacionada con un cambio de simetría del enlace Zr-O.

Por otra parte, se estudiaron propiedades que resultan interesantes para su uso como electrolito (sistemas dopados con calcio o itria) o ánodo (sistema dopado con ceria) en SOFCs. Se analizaron las propiedades eléctricas de pastillas cerámicas densas de ZrO_2 -CaO y ZrO_2 - Y_2O_3 , determinándose las condiciones óptimas para obtener la mejor conductividad a la temperatura de operación de una SOFC o para retener la fase metaestable tetragonal. Asimismo, se investigaron las propiedades catalíticas de soluciones sólidas de ZrO_2 - CeO_2 , encontrándose que resultan buenos catalizadores para la oxidación de metano, con propiedades idóneas para su uso como ánodo en SOFCs.

Palabras Clave: circonia dopada, gelificación-combustión, difracción de rayos X, absorción de rayos X, espectroscopia de impedancia electroquímica, catálisis, celdas de combustible de óxido sólido.

METASTABLE PHASES AND NEW PROPERTIES IN ZrO_2 BASED NANOSTRUCTURED MATERIALS. APPLICATIONS IN SOLID OXIDE FUEL CELLS.

This doctoral dissertation describes a study of ZrO_2 -CaO, ZrO_2 - Y_2O_3 and ZrO_2 - CeO_2 nanocrystalline solid solutions of interest for solid oxide fuel cell (SOFCs). Particularly, the properties of the metastable phases are analysed.

Initially, a study of the gel-combustion method for the generation of zirconia based ceramic powders is presented.

These ceramic powders were structurally characterized by X-ray diffraction (XPD), X-ray absorption spectroscopy (XAS) and Raman spectroscopy. It was found that the long range order established by XPD is an average of the local order determined by XAS. Also, for the three systems, the tetragonal to cubic phase transition was found to be due to a symmetry change of the Zr – O bond.

Properties of interest for the use as electrolyte (calcia or yttria doped ceramics) or anode (ceria doped ceramics) in SOFC's were measured for these systems. Electrical properties of calcia or yttria doped zirconia, in dense ceramic pellets, were analysed. The ideal conditions to obtain the best conductivity at the SOFC's operation temperature, or to retain the metastable tetragonal phase, were thus determined. Catalytic properties of ceria doped zirconia solid solution were also measured. This system turned out to be a very good catalyst for methane oxidation, with suitable properties for its use as an anode in SOFC's.

Key Words: doped zirconia, gel-combustion, X-ray diffraction, X-ray absorption, electrochemical impedance spectroscopy, catalysis, solid oxide fuel cell.

Agradecimientos,

en ningún orden en particular:

Agencia, CONICET, Fundación YPF, por la parte monetaria.

LNLS, por el tiempo de línea.

Rodolfo Fuentes, por las críticas constructivas de la tesis y charlas y ayudas.

Alejandro Fernández, por la ayuda, consejo y su carácter dado durante toda mi tesis.

Raúl Tarula, por las mediciones de FTIR.

Susana Larrondo, por su ayuda en la redacción del capítulo de propiedades catalíticas y en todo lo referente a este tema.

Armen Kodjaian y Maria Adelina Vidal, por las mediciones de catálisis.

Jorge Casanova, por su ayuda en el análisis de SAXS.

Aldo Craievich, Marcia Fantini y Rogério Prado, por las discusiones sobre XAS, SAXS y XPD y sus valiosas sugerencias.

A Mariel Reinoso, por las medidas de Raman, a Joaquín Sacanell por el contacto.

Maria Emilia Rapp, por las charlas.

Eugenio Otal, por no haber ido al CINSO en su momento, por los comentarios y por las revisiones al capítulo 2.

Carlos Morales, por sus ayuditas y los entretenidos almuerzos.

Leandro Acuña, Genoveva Zimicz, Marcelo Cabezas, Paula Abdala, Martín Bellino, por sus ayuditas a lo largo de los años.

Noemi Walsoe, por haberme dado la oportunidad de ingresar al CINSO y toda su ayuda y consejo.

A todo el CINSO en general.

Finalmente, a Diego Lamas, por su dirección paciente durante todo este tiempo y por invitarme al grupo de celdas de combustible de óxido sólido del CINSO.

Un viaje de mil millas empieza con un paso.

-Lao Tsé

*A mis viejos, Oscar y Graciela,
Por haberme bancado durante la carrera,
los quiero mucho*

Los resultados de esta Tesis, fueron parcialmente publicados en:

“Crystal structure and local order of nanocrystalline ZrO_2 - Y_2O_3 solid solutions”, I.O. Fábregas, D.G. Lamas, R.O. Fuentes, N.E. Walsøe de Reca, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich y R.J. Prado. En preparación.

“Synchrotron X-ray powder diffraction and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy studies on nanocrystalline ZrO_2 - CaO solid solutions”, I.O. Fábregas, D.G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich y Rogério J. Prado. *Journal of Applied Crystallography*, **41**, (2008) 680-689.

“Methane partial oxidation using $Ni/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ catalysts” S.A. Larrondo, A. Kodjaian, I.O. Fábregas, M.G. Zimicz, D.G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca y N.E. Amadeo. *Journal of Hydrogen Energy*, **33**, (2008) 3607-3613.

“High-temperature XPD study of the tetragonal-cubic phase transition in nanocrystalline, compositionally homogeneous ZrO_2 - CeO_2 solid solutions”, L.M. Acuña, R.O. Fuentes, D.G. Lamas, I.O. Fábregas, M.G. Zimicz, M.E. Fernández de Rapp, N.E. Walsøe de Reca y A.F. Craievich. *Powder Diffraction Journal*, **23**, (2) (2008) S70-74.

“Crystal structure and local order of nanocrystalline zirconia-based solid solutions”, I.O. Fábregas, D.G. Lamas, L.M. Acuña, N.E. Walsøe de Reca, Aldo F. Craievich, M.C.A. Fantini y R.J. Prado. *Powder Diffraction Journal*, **23** (2), (2008) S46-55.

“ NiO/ZrO_2 - CeO_2 anodes for single-chamber Solid-Oxide Fuel Cells working on methane/air mixtures”, D.G. Lamas, M.D. Cabezas, I.O. Fábregas, N.E. Walsøe de Reca, G.E. Lascalea, A. Kodjaian, M.A. Vidal, N.E. Amadeo y S.A. Larrondo. *ECS Transactions - Solid Oxide Fuel Cells*, **7**, (2007) 961-970.

“Structure of nanoporous zirconia-based powders synthesised by different gel-combustion routes”. J.R. Casanova, I.O. Fábregas, D.G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, G.E. Lascalea, R. Kempf, A.F. Craievich y C.V. Santilli. *Journal of Applied Crystallography*, **40**, (2007) s147-s152.

“Local structure of the metal-oxygen bond in compositionally homogeneous, nanocrystalline ZrO_2 - CeO_2 solid solutions synthesized by a gel-combustion process”, I.O. Fábregas, D.G. Lamas, R.O. Fuentes, M.E. Fernández de Rapp, G.E. Lascalea, J.R. Casanova, N.E. Walsøe de Reca, A.F. Craievich y M.A.C. Fantini. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, (2006) 7863-7881.

“Synchrotron X-ray diffraction study of the tetragonal-cubic phase boundary of nanocrystalline ZrO_2 - CeO_2 synthesised by a gel-combustion process”, D.G. Lamas, R.O. Fuentes, I.O. Fábregas, M.E. Fernández de Rapp, G.E. Lascalea, J.R. Casanova, N.E. Walsøe de Reca y A.F. Craievich. *Journal of Applied Crystallography*, **38**, (2005) 867-873.

“Preparation and characterization of Ce/Zr mixed oxides and their use as catalysts for the direct oxidation of dry CH_4 ”. S.A. Larrondo, M.A. Vidal, B. Irigoyen, N. Amadeo, D.G. Lamas, I.O. Fábregas, G.E. Lascalea, N.E. Walsøe de Reca, A.F. Craievich. *Catalysis Today*, **107-108**, (2005) 53-59.

Nomenclatura

Ancho a mitad de altura de pico del modo principal de V(R)	W
Ancho del borde de grano	ξ
Ángstrom	Å
Angulo dispersado	ε
Área superficial alta	(ASA)
Área superficial de nanoporos	S_T
Área superficial específica	A o BET
Área superficial específica baja	(ASB)
Bondad de ajuste	r o χ^2
Cantidad de nanoporos por unidad de radio	N(R)
Capacidad de almacenamiento de oxígeno	OSC
Capacitancia del CPE	Q
Capacitancia real	C
Contribución inelástica	S_0^2
Coordenada fraccionaria z del anión O ²⁻ en la unidad asimétrica de la celda unidad tetragonal	z_O
Debye Waller	σ
Densidad	δ
Desplazamiento de los aniones oxígeno	d_O
Difracción de Rayos X de polvos	XPD
Dispersión de Rayos X a pequeños ángulos	SAXS
Distancia Enlace	d o $d_{\text{catión} - i}$
Elemento constante de fase	Q o CPE
Energía	eV
Espectroscopia de absorción de rayos X extendida en energía	EXAFS
Espectroscopia de absorción de rayos X cercana al borde	XANES
Espectroscopia de impedancia electroquímica	EIS
Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	FTIR
Exponente del CPE	n
Factor de dispersión atómico	f
Factor de estructura	F
Factor de Lorents	L(θ)
Factor de multiplicidad	m
Factor de polarización	P(θ)
Factor de temperatura	q (Cap.3)
Frecuencia de relajación del proceso	ω
Función de distribución de radio ponderada en volumen	V (R)
Impedancia	Z
Intensidad integrada de la reflexión	I()
Intensidad SAXS producida por un único objeto esférico de radio R	$I_1(q, R)$
Numero de coordinación	NC
Parámetros de celda	a y c
Radiación sincrotrón	SR
Radio de los poros	R (Cap.2)
Relación entre conductividad del interior de grano y conductividad específica del borde de grano	σ_i/σ'_{bg}
Relación equivalente	Φ

Relación señal-ruido	(S/R)
Resistencia	R (Cap. 4)
Resistividad	ρ
Tamaño medio de grano	dg
Tamaño promedio de cristalitas	D
Transformada de Fourier	TF
Energía del borde	ΔE_0
Vector dispersor	q (Cap. 2)

Índice general

1	Introducción.....	1
1.1	La energía.....	1
1.2	Celdas de combustible.....	3
1.2.1	Celdas de combustible alcalinas (AFC).....	5
1.2.2	Celdas de combustible de membrana polimérica (PEMFC).....	5
1.2.3	Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC).....	5
1.2.4	Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC).....	5
1.2.5	Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).....	6
1.3	Economía del hidrógeno.....	7
1.4	Materiales basados en ZrO_2 para uso en SOFC.....	7
1.4.1	Fases de la circonia pura.....	7
1.4.1.1	Fase monoclinica.....	8
1.4.1.2	Fase tetragonal.....	8
1.4.1.3	Fase cúbica.....	9
1.4.1.4	Una descripción alternativa.....	10
1.4.2	Sistemas binarios basados en ZrO_2	10
1.4.3	Conducción iónica en circonias dopadas con óxidos aliovalentes.....	12
1.4.4	Anodos basados en ZrO_2 - CeO_2	12
1.5	Estructura de esta Tesis.....	13
1.6	Referencias.....	14
2	Síntesis de polvos cerámicos nanocristalinos basados en ZrO_2 por el método de gelificación-combustión.....	16
2.1	Procedimiento Experimental.....	16
2.1.1	Rutas de síntesis por gelificación-combustión.....	16
2.1.1.1	Rutas no estequiométricas.....	16
2.1.1.2	Rutas estequiométricas.....	17
2.1.2	Síntesis en gradiente de temperatura para las rutas no estequiométricas.....	18
2.1.3	Estudio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	19
2.1.3.1	Medición de los geles precursores.....	19
2.1.3.2	Medición de los gases generados.....	19
2.1.4	Estudios por técnicas de rayos X.....	19
2.1.4.1	Dispersión de rayos X a pequeños ángulos (SAXS).....	19
2.1.4.2	Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS).....	20
2.1.4.3	Análisis de datos de espectroscopía de absorción de rayos X extendida en energía (EXAFS) y modelos estructurales.....	23
2.1.4.4	Difracción de rayos X de polvos (XPD).....	24
2.1.5	Medición de temperatura durante el proceso de combustión.....	24
2.1.6	Estudios morfológicos de los polvos cerámicos.....	25
2.2	Resultados y discusión.....	25
2.2.1	Análisis de los geles precursores.....	25

2.2.1.1	Síntesis en gradiente de temperatura para rutas no estequiométricas.	25
2.2.1.2	Dispersión de rayos X a pequeños ángulos (SAXS).	26
2.2.1.3	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.	27
2.2.1.4	Orden atómico local.	30
2.2.1.4.1	Borde K del Zr.	30
2.2.1.4.2	Borde K del Y.	35
2.2.2	Análisis de la combustión.	37
2.2.2.1	Medición de temperatura y determinación del contenido de carbón en las cenizas.	37
2.2.2.2	Tamaño de cristalita en las cenizas.	39
2.2.2.3	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de los gases generados.	40
2.2.3	Análisis de los polvos cerámicos.	41
2.2.3.1	Estructura cristalina.	41
2.2.3.1.1	Influencia del pH.	44
2.2.3.2	Estudios morfológicos.	44
2.2.3.2.1	Resultados de cristalografía, microscopía y área específica BET.	44
2.2.3.2.2	Resultados de dispersión de rayos X a pequeños ángulos.	46
2.2.3.2.3	Discusión de los resultados morfológicos.	48
2.3	Conclusiones del capítulo.	52
2.4	Referencias.	54
3	Estructura cristalina, fases metaestables y orden atómico local de soluciones sólidas nanoestructuradas basadas en ZrO ₂ . _____	57
3.1	Sistema ZrO ₂ -CaO. _____	58
3.1.1	Obtención de polvos cerámicos.	58
3.1.2	Técnicas de caracterización y análisis de datos.	58
3.1.2.1	Medidas de difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón (SR-XPD).	58
3.1.2.2	Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld.	61
3.1.2.3	Medidas de espectroscopía de absorción de rayos X extendida en energía (EXAFS).	61
3.1.2.4	Análisis de datos de EXAFS y modelos estructurales.	62
3.1.3	Resultados y discusión.	63
3.1.3.1	Estructura cristalina y fases metaestables.	63
3.1.3.2	Estudio por difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón a alta temperatura in situ.	68
3.1.3.3	Orden atómico local.	69
3.1.3.3.1	Primera esfera de coordinación del Zr.	74
3.1.3.3.2	Segunda esfera de coordinación del Zr.	77
3.1.4	Comparación de los resultados del orden atómico local y del orden a largo alcance.	77
3.2	Sistema ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ . _____	82
3.2.1	Obtención de polvos cerámicos.	82

3.2.2	Técnicas de caracterización y análisis de datos.....	82
3.2.2.1	Medidas de difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón (SR-XPD).....	82
3.2.2.2	Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld.....	83
3.2.2.3	Medidas de espectroscopía Raman.....	83
3.2.2.4	Medidas de espectroscopía de absorción de rayos X extendida en energía (EXAFS).....	83
3.2.2.5	Análisis de datos de EXAFS y modelos estructurales.....	84
3.2.3	Resultados y discusión.....	86
3.2.3.1	Estructura cristalina y fases metaestables.....	86
3.2.3.2	Estudio por difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón a alta temperatura in situ.....	93
3.2.3.3	Orden atómico local.....	94
3.2.3.3.1	Borde K del Zr.....	94
3.2.3.3.1.1	Primera esfera de coordinación.....	97
3.2.3.3.1.2	Segunda esfera de coordinación.....	100
3.2.3.3.2	Borde K del Y.....	100
3.2.3.3.2.1	Primera esfera de coordinación.....	102
3.2.3.3.2.2	Segunda esfera de coordinación.....	103
3.2.4	Discusión de EXAFS. Comparación de los resultados derivados de SR-XPD con datos de EXAFS.....	103
3.3	Sistema ZrO ₂ -CeO ₂	108
3.3.1	Obtención de polvos cerámicos.....	109
3.3.2	Técnicas de caracterización y análisis de datos.....	109
3.3.2.1	Medidas de difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón (SR-XPD).....	109
3.3.2.2	Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld.....	110
3.3.2.3	Medidas de espectroscopía Raman.....	110
3.3.2.4	Medidas de espectroscopía de absorción de rayos X extendida en energía (EXAFS).....	110
3.3.2.5	Análisis de datos de EXAFS y modelos estructurales.....	111
3.3.3	Resultados y discusión.....	113
3.3.3.1	Estructura cristalina y fases metaestables.....	113
3.3.3.2	Orden atómico local.....	123
3.3.3.2.1	Borde K del Zr.....	123
3.3.3.2.1.1	Primera esfera de coordinación.....	124
3.3.3.2.1.2	Segunda esfera de coordinación.....	127
3.3.3.2.2	Borde L _{III} del Ce.....	128
3.3.4	Discusión del orden atómico local y comparación con los resultados del orden a largo alcance.....	131
3.4	Comparación entre los sistemas estudiados.....	137
3.5	Conclusiones del capítulo.....	138
3.6	Referencias.....	141

4	Propiedades útiles de las soluciones sólidas basadas en ZrO_2 para su aplicación en celdas de combustible de óxido sólido.	146
4.1	Propiedades eléctricas de cerámicos densos de ZrO_2 -CaO y ZrO_2 - Y_2O_3 .	147
4.1.1	Procedimiento experimental.	147
4.1.1.1	Obtención de polvos cerámicos.	147
4.1.1.2	Obtención de cerámicos densos.	148
4.1.1.3	Medidas de densidad.	148
4.1.1.4	Difracción de rayos X de polvos.	149
4.1.1.5	Espectroscopía Raman.	149
4.1.1.6	Microscopía electrónica de barrido.	149
4.1.1.7	Espectroscopía de impedancia electroquímica.	149
4.1.2	Resultados.	150
4.1.2.1	Estructura cristalina de los cerámicos densos.	150
4.1.2.2	Microscopía electrónica de barrido.	153
4.1.2.3	Propiedades eléctricas de los cerámicos densos.	155
4.1.2.3.1	Propiedades eléctricas de volumen.	155
4.1.2.3.2	Propiedades eléctricas en función del sinterizado.	157
4.1.3	Discusión.	160
4.1.3.1	Propiedades eléctricas de volumen.	160
4.1.3.2	Propiedades eléctricas en función del sinterizado.	162
4.1.4	Conclusiones de esta Sección.	164
4.2	Propiedades catalíticas de polvos cerámicos de ZrO_2 - CeO_2 .	165
4.2.1	Procedimiento Experimental.	166
4.2.1.1	Preparación de los catalizadores.	166
4.2.1.2	Medidas de difracción de rayos X de polvos (XPD).	167
4.2.1.3	Medidas de sortometría.	167
4.2.1.4	Análisis elemental de CHN.	168
4.2.1.5	Reducción a temperatura programada (TPR).	168
4.2.1.6	Evaluación de las propiedades catalíticas.	168
4.2.2	Resultados y discusión.	170
4.2.2.1	Resultados y discusión de muestras sin impregnar.	170
4.2.2.1.1	Sortometría.	170
4.2.2.1.2	Difracción de rayos X de polvos (XPD).	171
4.2.2.1.3	Análisis Elemental de CHN.	171
4.2.2.1.4	Reducción a Temperatura Programada (TPR).	172
4.2.2.1.5	Actividad Catalítica.	174
4.2.2.2	Resultados y discusión de muestras impregnadas.	175
4.2.2.2.1	Sortometría.	175
4.2.2.2.2	Difracción de rayos X de polvos (XPD).	176
4.2.2.2.3	Reducción a Temperatura Programada (TPR).	177
4.2.2.2.4	Actividad catalítica.	177
4.2.3	Conclusiones de esta Sección.	182
4.3	Referencias.	183
5.	Conclusiones generales.	189
6.	Apéndices.	191

CAPITULO 1

*No es una cuestión de imitar ciegamente lo que fue
es una cuestión de usar eso, esos avances,
como otra forma de abrir aun más la grieta en la puerta.*

-David Robert Jones (1947-).

*Si tuviese yo las telas bordadas del cielo,
Repujadas con luz dorada y de plata,
Las telas azules y las tenues y las oscuras
De la noche y la luz y la media luz,
Extendería las telas bajo tus pies:
Pero, siendo pobre, sólo tengo mis sueños;
He extendido mis sueños bajo tus pies;
Pisa con cuidado, pues pisas mis sueños.*

-W.B. Yeats (1865-1939).

1 Introducción.

1.1 La energía.

En las últimas décadas la demanda de energía ha ido aumentando cada vez más, en parte debido al desarrollo de economías como la India, Brasil y China y a la creciente población mundial.

Desde la Revolución industrial (1765) las demandas energéticas se cubren mayoritariamente (promedio mundial en 2004, 85% [1], **Figura 1.1**) por la quema de recursos no renovables como petróleo (en forma de sus derivados), gas y carbón. Estos procesos están limitados por la eficiencia termodinámica determinada por el ciclo de Carnot y además, emiten CO₂ (uno de los gases que causa el efecto invernadero), óxidos de nitrógeno (que trae problemas a la salud y causa la lluvia ácida) o de azufre (también causante de la lluvia ácida) y material particulado (que trae problemas a la salud).

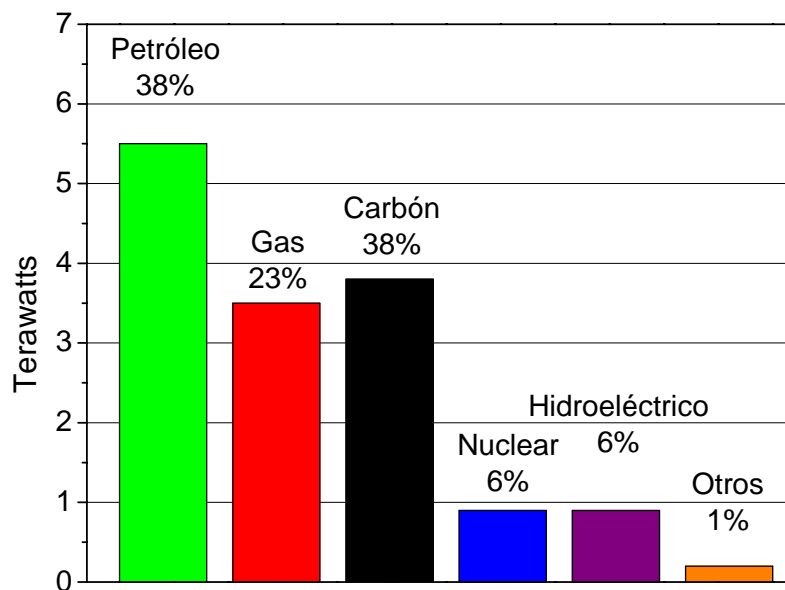


Figura 1.1: Origen de la fuente primaria de energía en 2004 (en TW) [1].

Aunque existe una cierta controversia en cuanto a la fecha definitiva, lo cierto es que las reservas de petróleo se acabarían en algún momento. El consumo durante el período 1965-2004 aumentó más que la producción, **Figura 1.2** (Fuente [2]), esto genera un aumento de la cotización del barril de petróleo, que en los últimos años alcanzó niveles record, y en consecuencia, un aumento del costo de la energía, frenando el desarrollo de las economías.

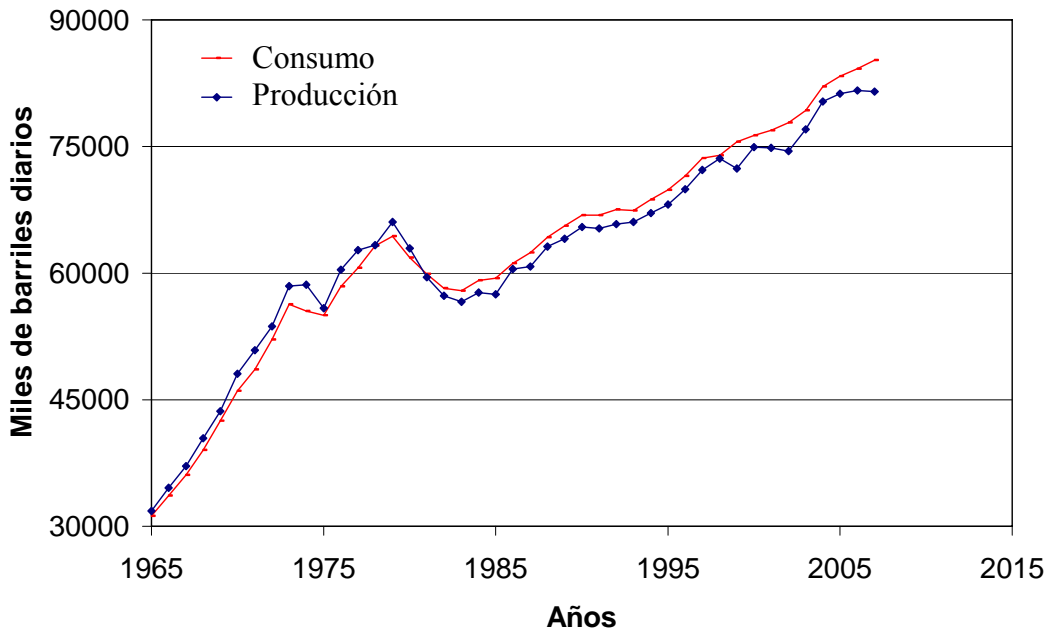


Figura 1.2: Evolución histórica de la producción y consumo de petróleo.

Otro punto a considerar es el ambiental, la reciente emisión (en tiempos geológicos) de CO₂ (**Figura 1.3**, Fuente [3]) y, aún peor, de CH₄ (que también produce efecto invernadero y de mayor magnitud que el CO₂) antropogénico ha causado la elevación de las temperaturas y un cambio climático global (aunque todavía existe una cierta controversia sobre este punto). Tal es así que los gobiernos del mundo han firmado tratados internacionales como el protocolo de Tokio (que aun debe ser ratificado por uno de los principales generadores, EE.UU.), para limitar la emisión de gases productores de efecto invernadero.

Datos de núcleos de hielo Antártico

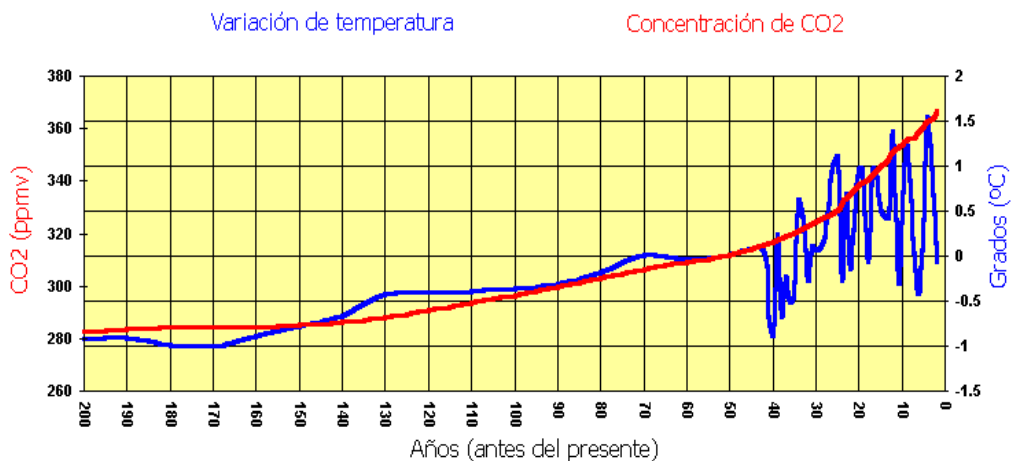


Figura 1.3: Concentración de CO₂ y temperatura media global de los últimos 200 años.

Una forma de evitar los problemas mencionados es la generación de energía mediante formas alternativas que sean renovables y minimicen o eviten por completo la emisión de contaminantes.

Algunas de ellas son: eólica (genera electricidad de los vientos), hidráulica (aprovecha la energía potencial de cursos de agua con diferencia de altura), mareomotriz (aprovecha la diferencia de altura que genera la marea), solar (ya sea por conversión de la radiación solar en electricidad o generación de calor), geotérmica (aprovecha el calor del interior de la tierra), biomasa (que se aprovecha desde su quema directa, hasta complicados procesos de transformación para obtener, por ejemplo, etanol o hidrógeno) o celdas de combustible (más eficientes que motores de combustión interna y, dependiendo del combustible, emiten menos o ningún contaminante).

1.2 Celdas de combustible.

Una forma de generación de energía eléctrica sobre la cual se ha investigado mucho en los últimos años es la utilización de la combustión electrocatalítica de los combustibles. Este proceso es mucho más eficiente en transformar la energía química en eléctrica que la combustión directa pues, como genera electricidad en un solo paso, no sufre las limitaciones del ciclo de Carnot. Presenta una eficacia potencial del 95%, aunque en la actualidad sólo se ha llegado al 85%, con co-generación. La idea básica se conoce desde 1839 [4], y desde entonces hubo algunos intentos por desarrollarla [5-7] pero no se obtuvieron potencias aceptables hasta que se la utilizó para la generación de agua potable, calor y electricidad en el programa Apolo y Géminis de la NASA.

El dispositivo utilizado para realizar esta combustión electrocatalítica es la llamada celda de combustible, donde se produce la oxidación del combustible en el ánodo, liberando electrones al circuito externo, los cuales luego reducen al oxígeno en el cátodo. Separando a ambos existe un electrolito, aislante electrónico pero conductor iónico, el cual, dependiendo del tipo de celda, puede conducir protones, aniones óxido (el caso de la **Figura 1.4**), carbonatos, etc.

Existen en la actualidad distintos tipos de celdas de combustible, la **Tabla 1.1** informa sobre las principales características de las que actualmente presentan mayor interés científico.

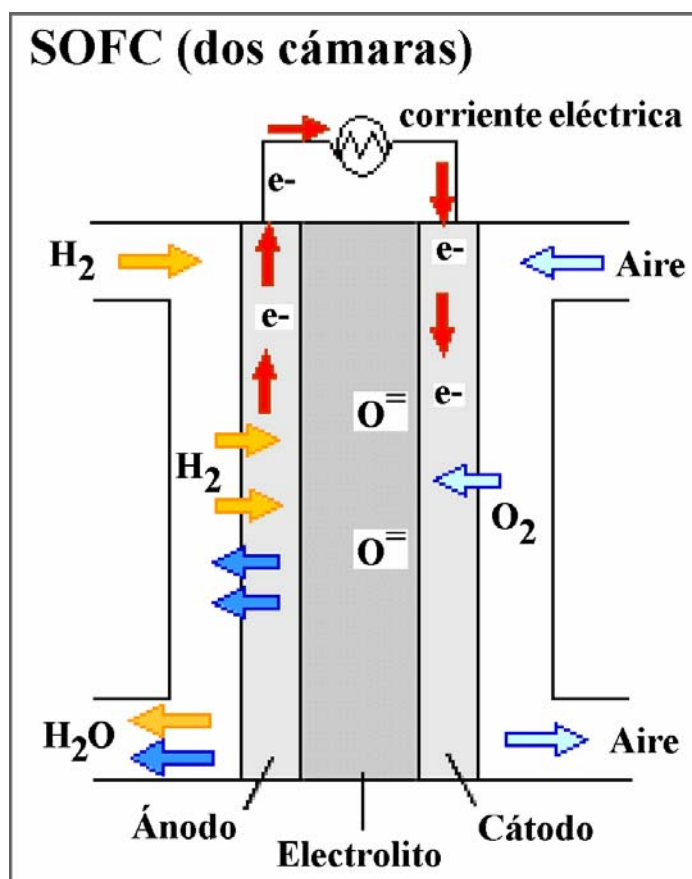


Figura 1.4: Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido de dos cámaras.

Tabla 1.1: diferentes tipos de celdas de combustible y sus características principales.

	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito (ion móvil)	KOH (OH ⁻)	Nafion (H ⁺)	H ₃ PO ₄ (H ⁺)	Carbonato (CO ₃ ⁻)	Oxido Sólido (O ⁻)
Combustible	H ₂	H ₂ /CO CH ₃ OH	H ₂ /CO	H ₂ /CO	H ₂ /CO Hidrocarburos
Eficiencia	50%	40-50%	40-80%	60-80%	65-85%
Temp. (°C)	80-200	80-120	180-210	600-700	600-1000
Ventajas	Reacción catódica rápida (alto rendimiento)	-Baja T -Rápido <i>Start-up</i> -Baja corrosión	-Soporta impurezas	-flexibilidad combustible	-Flexibilidad combustible -Soporta impurezas
Desventajas	-Reactivos Caros - Alta pureza del combustible	-Alta pureza del combustible -Hidratación -Mucho Pt	-Electrolito corrosivo -voluminoso	-Alta T -Dos flujos de gases en el cátodo	-Lento <i>Start-up</i> -Alta T

1.2.1 Celdas de combustible alcalinas (AFC).

Fueron una las primeras celdas en desarrollarse, utilizando KOH como electrolito, mantenido en una matriz de asbestos. Pueden utilizar una amplia variedad de catalizadores (Ni, Ag, espinelas, metales nobles). Requieren combustibles de alta pureza pues trazas de CO o CO₂ inactivan el electrodo o el electrolito, respectivamente [8].

1.2.2 Celdas de combustible de membrana polimérica (PEMFC).

El electrolito es un conductor protónico, generalmente Nafion (o algún derivado), con electrodos de Pt soportado en C. Como el único líquido en la celda es agua, se minimizan los problemas de corrosión, pero dado que el electrolito debe permanecer hidratado, un equilibrio entre el agua generada y eliminada es crítico. Los catalizadores, además de ser caros, presentan el problema de su alta sensibilidad al CO (cuya concentración debe ser menor a 10 ppm) por lo que hay emplear combustibles de altísima pureza. Como ventaja, pueden variar su salida rápidamente y satisfacer así demandas de potencia cambiantes. Además, presentan una temperatura de operación baja que las hace idóneas para uso personal [8].

1.2.3 Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC).

Fueron las primeras celdas desarrolladas comercialmente. Se utiliza H₃PO₄ concentrado que, por su estabilidad, permite trabajar en un amplio rango de temperaturas, pero a su vez es corrosivo y limita la elección de los materiales a emplear. Es una celda cara de producir ya que utiliza Pt como catalizador, pero presenta la ventaja de soportar concentraciones de CO del 3 al 5% [8].

1.2.4 Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC).

Utilizan una mezcla de carbonatos alcalinos retenidos en una matriz cerámica. No necesitan metales nobles y se puede utilizar CO directamente como combustible. Dada su temperatura de operación, presentan la posibilidad de la co-generación. Por otra

parte, necesitan de O_2 y CO_2 en el cátodo y la naturaleza corrosiva del electrolito afecta la elección de materiales y su durabilidad [8].

1.2.5 Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC).

Estas celdas están formadas por un electrolito cerámico denso, conductor de iones óxido (como la ZrO_2 dopada con Y_2O_3 , YSZ), un ánodo compuesto de Ni e YSZ (o CeO_2) y un cátodo de $LaMnO_3$ dopado con Sr.

Son una de las celdas que mayor actividad investigadora generan, junto con las PEMFC, debido en parte a su alta eficiencia (del 60% y del 85% con co-generación), a la flexibilidad en la elección de combustible (además de H_2 e hidrocarburos, se puede emplear CO, que es un veneno en otras celdas) y a que soportan mayor concentración de impurezas en el combustible, incluso sulfuros.

La temperatura de operación de estas celdas es de 800-1000°C, lo cual por una parte resulta ventajoso: procesos lentos se ven acelerados, se eliminan venenos de los catalizadores, se favorece el reformado interno de hidrocarburos (proceso en el cual se los transforma en H_2 y CO_2 ; esta es una de las razones de la alta eficiencia de estas celdas, ya que al suceder directamente en el ánodo se ahorra un paso en el acondicionamiento del combustible) y se puede utilizar el calor en co-generación (con una turbina a gas o vapor de agua o directamente para calefacción). Como desventajas, la alta temperatura limita la elección de los materiales posibles de ser usados (encareciéndose su construcción) y acelera las reacciones entre ánodo/cátodo y electrolito (que pueden formar fases aislantes) y el envejecimiento de los materiales activos.

Para minimizar estos problemas actualmente se están buscando materiales que sean activos en el intervalo 600-800°C (temperaturas intermedias).

Un punto importante a destacar es que Siemens-Westinghouse tiene en operación un generador híbrido (SOFC + turbina) de 300kW que ya cuenta con 70000 horas de funcionamiento (a julio del 2007), por encima del límite de 50000 horas considerado como comercialmente viable para estas tecnologías.

1.3 Economía del hidrógeno.

El hidrógeno está considerado el combustible del futuro (dado que su oxidación genera principalmente agua), pero hay que tener en cuenta que éste no es una fuente primaria de energía, es lo que se considera un vector o reservorio energético. Debe ser generado por algún proceso: reformado, oxidación parcial, electrólisis, proceso Kvaerner Black, etc. Por lo tanto, es tan ecológico como el proceso que se emplea para producirlo.

La existencia actual de autobuses urbanos y autos y plantas instaladas generadoras de energía (desde unos pocos kW's a MW's) que funcionan a partir del H₂ sugieren que se puede realizar esta transición. En el futuro inmediato todavía se emplearán hidrocarburos, aunque ya en celdas de combustible de mayor eficiencia, pues aún hay que resolver ciertos aspectos prácticos en cuanto al almacenamiento o transporte del H₂ debido a las particulares propiedades de este gas, como su alta inflamabilidad, baja temperatura de licuefacción, alta fugacidad, etc.

1.4 Materiales basados en ZrO₂ para uso en SOFC.

Como se discutió previamente, las SOFC son una de las celdas más promisorias actualmente en investigación. Se utilizan principalmente materiales basados en ZrO₂ pues estos presentan propiedades que resultan útiles para su uso como electrolito o ánodo. La fase cristalina determina estas propiedades, cuya estabilidad depende de la temperatura y/o la composición.

1.4.1 Fases de la circonia pura.

La circonia, o dióxido de circonio (ZrO₂), presenta cuatro fases estables, tres a presión atmosférica, la monoclinica (fase estable a temperatura ambiente), la tetragonal (estable entre aproximadamente 1100 y 2300°C) y la cúbica (estable desde 2300 hasta 2700°C, temperatura a la que funde), más una fase estable a altas presiones, ortorrómbica (grupo espacial *Pbcm* [9]).

1.4.1.1 Fase monoclinica.

La fase monoclinica (grupo espacial $P2_1/c$) [10-12] es la fase estable a temperatura ambiente y hasta aprox. 1170°C. Esta fase presenta una coordinación alrededor del Zr de 7 átomos de oxígeno, cada uno a una distancia diferente. Estos oxígenos se los puede agrupar en dos categorías: los 4 oxígenos 2 se encuentran formando un tetraedro distorsionado, y que por muy poco no definen un plano, mientras que los 3 oxígenos 1 forman un triángulo cuyo plano está casi paralelo al anterior.

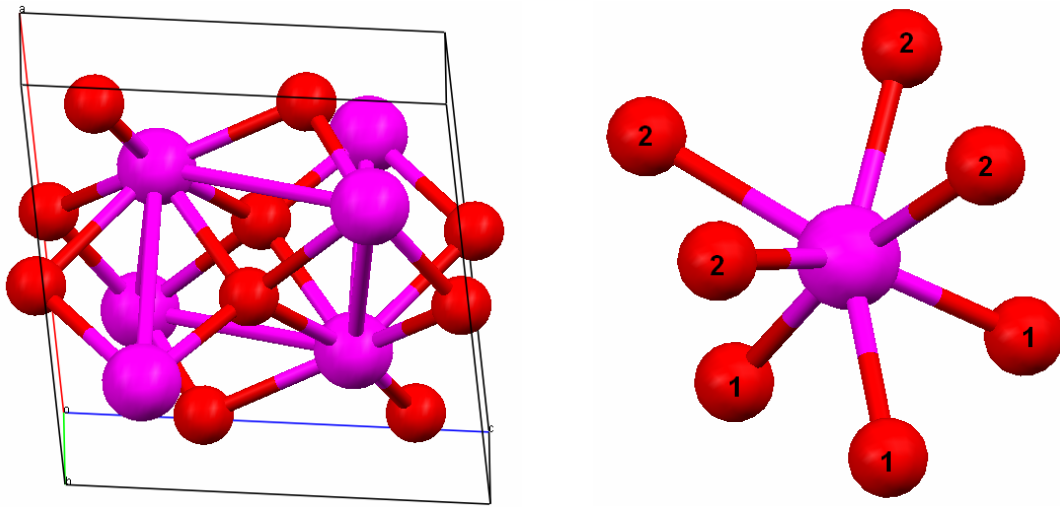


Figura 1.5: Estructura cristalina (izquierda) y entorno local (derecha) alrededor del Zr para la ZrO_2 monoclinica. Rojo: oxígeno, violeta: circonia.

1.4.1.2 Fase tetragonal.

A alta temperatura, la circonia experimenta una transformación martensítica a la fase tetragonal (grupo espacial $P4_2/nmc$) [10 & 13], pero existe una gran dispersión en los datos publicados sobre cuál es la temperatura crítica, aunque todos se encuentran en la franja de 950-1150°C.

En esta fase, el átomo de Zr está rodeado de 8 oxígenos formando 2 tetraedros de 4 oxígenos cada uno (ambos con el Zr en el centro). El primero (oxígenos 2) presenta una distancia Zr-O de 2.065 Å, mientras que el segundo de 2.455 Å (oxígenos 1).

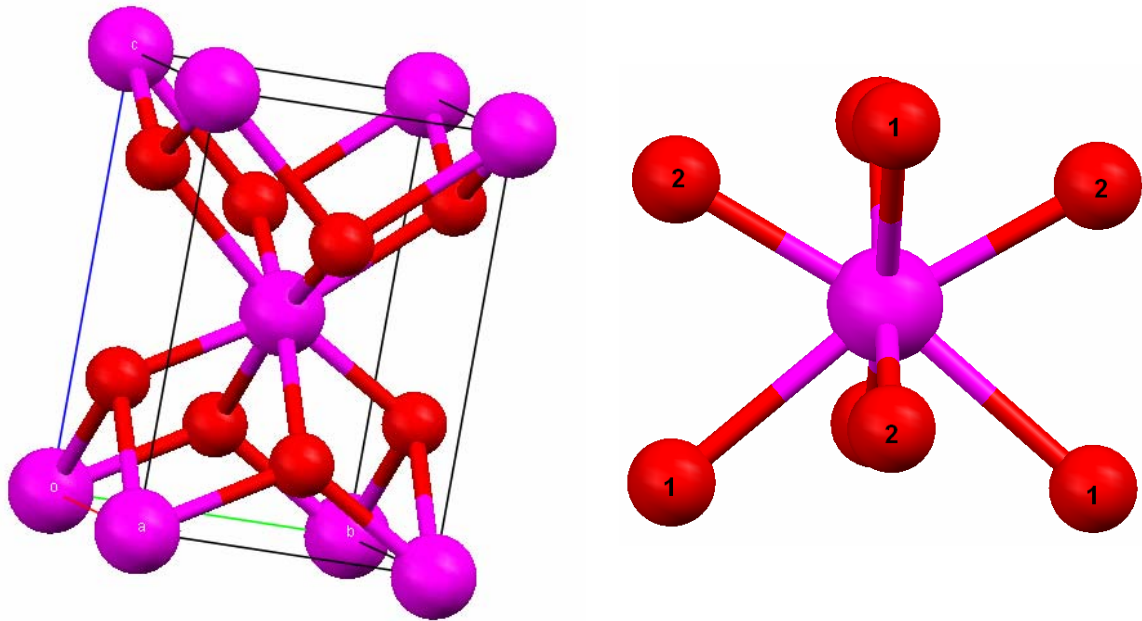


Figura 1.6: Estructura cristalina (izquierda) y entorno local (derecha) alrededor del Zr para la ZrO_2 tetragonal. Rojo: oxígeno, violeta: circonia.

1.4.1.3 Fase cúbica.

A más altas temperaturas ($2285 \pm 50^\circ C$), se produce una transformación masiva, no difusiva, atérmica, que primero se consideró martensítica, pero que luego se descubrió que no presenta plano de hábito, a una fase de estructura fluorita (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) [14].

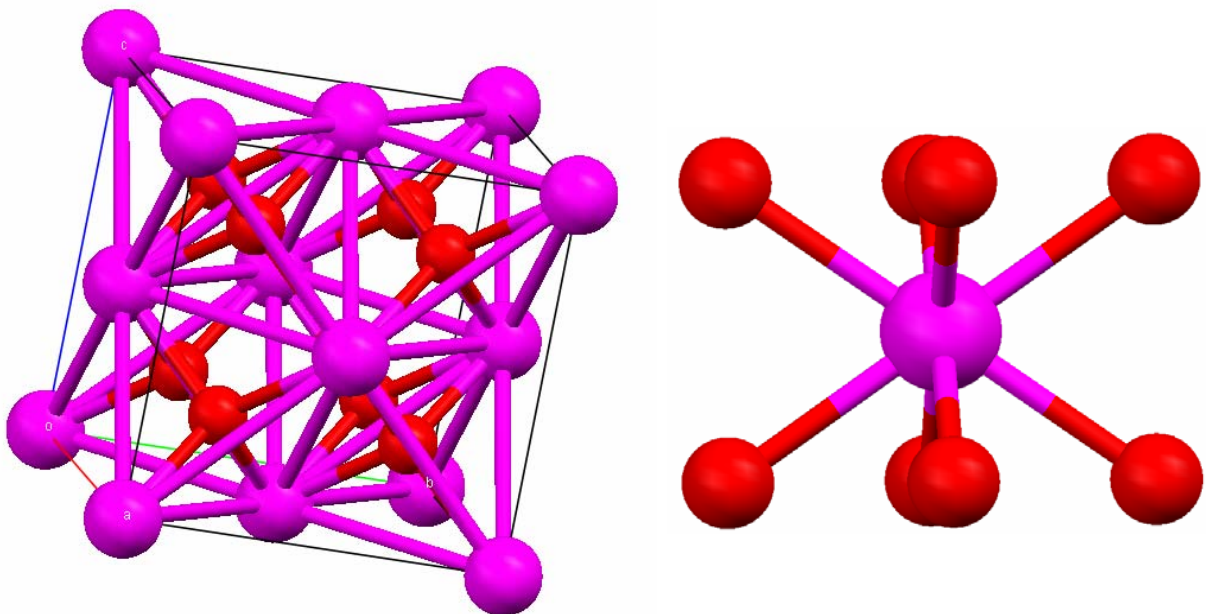


Figura 1.7: Estructura cristalina (izquierda) y entorno local (derecha) alrededor del Zr para la ZrO_2 cúbica. Rojo: oxígeno, violeta: circonia.

Aquí el Zr se encuentra coordinado por 8 oxígenos, cristalográficamente equivalentes, con una única distancia Zr-O.

1.4.1.4 Una descripción alternativa.

Las fases monoclinica y tetragonal pueden describirse de forma alternativa a sus celdas primitivas ya expuestas como una distorsión de la fase cúbica de estructura tipo fluorita; particularmente, la fase tetragonal se puede describir como una red de Bravais tetragonal centrada en las caras (pseudo-fluorita). Con esta descripción se puede considerar que los oxígenos se encuentran levemente desplazados en el eje c y que el parámetro de celda c es aprox. un 1 % mayor que el a .

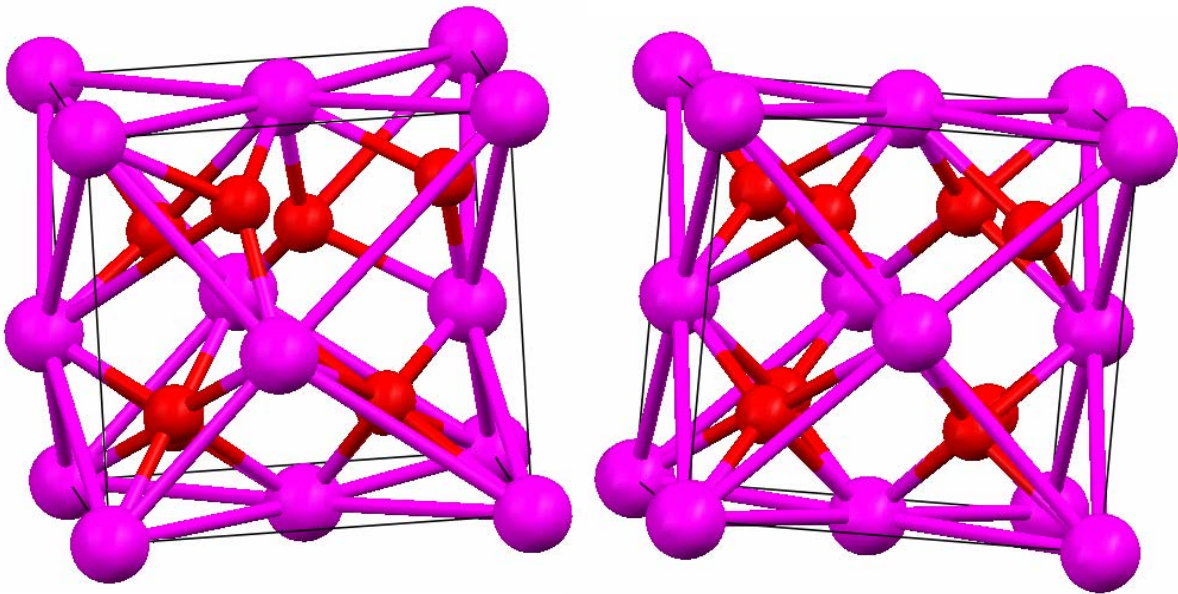


Figura 1.8: Representación de la estructura pseudo-fluorita de las fases monoclinica (izquierda) y tetragonal (derecha) de la ZrO_2 pura. Rojo: oxígeno, violeta: circonia.

1.4.2 Sistemas binarios basados en ZrO_2 .

Las propiedades tecnológicamente interesantes (alta conductividad eléctrica, gran resistencia mecánica, inercia química, etc.) de la circonia se dan en las fases cúbica y tetragonal [15-21], pero lamentablemente estas fases no se han podido retener a temperatura ambiente para circonia pura en cerámicos densos (aun enfriando muy rápidamente circonia fundida). En cambio, se la ha logrado retener en polvos nanométricos [22 & 23].

En la **Figura 1.9**, se muestra los diagramas de fases de la ZrO_2 -CaO [24], ZrO_2 - Y_2O_3 [25] y ZrO_2 - CeO_2 [26]. En ellos se puede observar que la retención estable de las fases tetragonal y cúbica sólo se da a altas temperaturas. Con el agregado de dopante, se logra disminuir la temperatura de estabilización de la fase cúbica hasta que se llega a la temperatura ambiente.

Entonces, para retener las fases de alta temperatura de la circonia a temperatura ambiente, es necesario introducir otros óxidos como Y_2O_3 , CaO, MgO, CeO_2 , etc. Añadiendo estos óxidos, la fase tetragonal puede ser retenida, pero en una condición metaestable, en polvos nanocristalinos o cerámicos de grano submicrométrico [27].

En materiales homogéneos en composición, esta fase tetragonal existe en tres formas diferentes, conocidas como t , t' y t'' , todas pertenecientes al grupo espacial $P4_2/nmc$ [28-32]. La forma estable de la fase tetragonal es llamada la forma t , que está restringida al límite de solubilidad predicho por el diagrama de fases de equilibrio. La forma t' tiene una solubilidad más amplia, pero es inestable en comparación a una mezcla de forma t y fase cúbica. Finalmente, la forma t'' tiene un cociente axial c/a unitario, pero con los átomos de oxígeno desplazados a lo largo del eje c de sus sitios ideales de la fase cúbica (sitios $8c$ del grupo espacial $Fm\bar{3}m$).

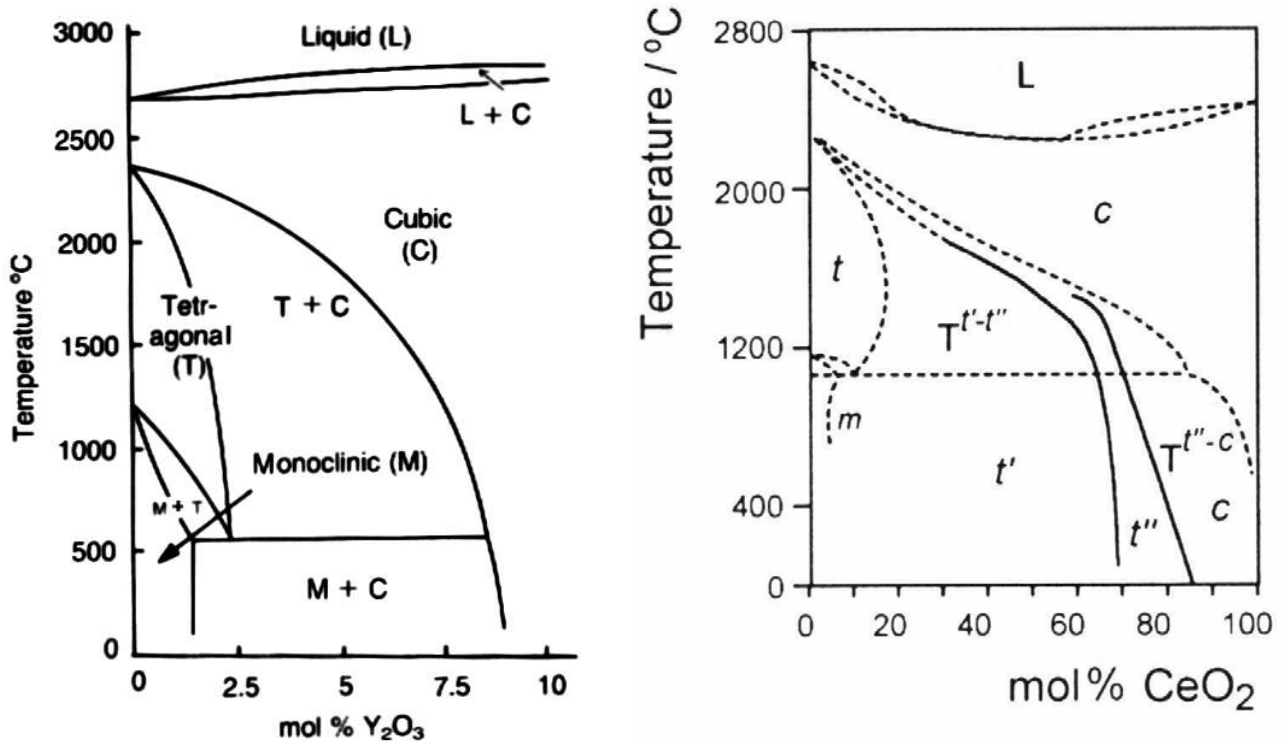


Figura 1.9: Diagramas de fases de los diferentes sistemas [25 & 26].

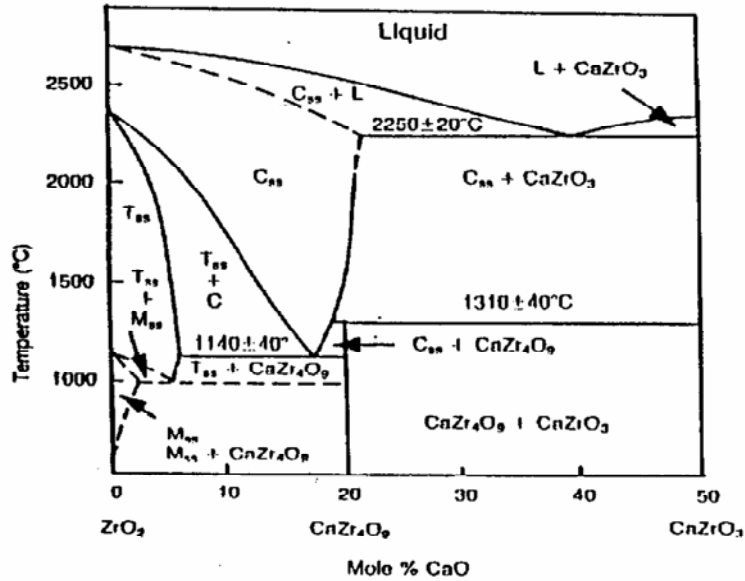


Figura 1.9 (continuación): Diagramas de fases de los diferentes sistemas [24].

1.4.3 Conducción iónica en circonias dopadas con óxidos aliovalentes.

La mayoría de los sólidos presenta conducción iónica sólo a temperaturas cercanas a la de fusión, que es cuando los átomos tienen energía suficiente para migrar, debido, además de la temperatura, a que se genera un gran número de defectos. Sin embargo, algunos materiales presentan una estructura cristalina abierta, y por lo tanto conducen a temperaturas considerablemente inferiores. A modo de ejemplo, se puede citar: β "- Al_2O_3 , NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$), RbAg_4I_5 (que conduce Ag^+ a temperatura ambiente) y, por supuesto, circonias dopadas.

Al introducir óxidos de elementos aliovalentes para retener las fases de alta temperatura, éstos se localizan en el mismo sitio que el Zr^{4+} pero, como presentan una carga menor, se generan en la estructura cristalina vacancias de oxígeno de carga positiva para mantener la electroneutralidad. Estas vacancias son las responsables de la conducción iónica en las circonias dopadas [33]. El mecanismo de conducción y las interacciones entre vacancias y átomos se discute más extensamente en 4.1.

1.4.4 Ánodos basados en ZrO_2 - CeO_2 .

La capacidad de liberar o absorber oxígeno del ambiente, junto con sus excelentes propiedades catalíticas, hacen a la CeO_2 , o a sus óxidos mixtos, uno de los mejores

materiales en diversos procesos (eliminación de NOx en los gases de salida de los automóviles, reductores de hollín para motores diesel, etc.).

El dopaje con circonio introduce características favorables como ser la resistencia a la sinterización, una mejorada capacidad de almacenamiento de oxígeno, mayor resistencia a la deposición de carbón o un aumento de las propiedades catalíticas.

Además, debido a que las soluciones sólidas de ZrO_2 - CeO_2 son conductores mixtos (presentan simultáneamente conducción electrónica e iónica, por aniones óxido para ZrO_2 - CeO_2) son interesantes candidatos para ser utilizadas como ánodo en SOFC.

1.5 Estructura de esta Tesis.

Esta tesis doctoral está estructurada de la siguiente manera: en el capítulo 2 se presenta un estudio de los métodos de síntesis utilizados en la obtención de los polvos cerámicos, la caracterización de los geles precursores y se discute como la variación en los parámetros de síntesis afectan los resultados obtenidos e influyen en la morfología y estructura de dichos polvos. En el capítulo 3, mediante las técnicas de difracción de polvos y absorción de rayos X, se realiza un estudio estructural de largo y corto alcance de los polvos cerámicos y se analizan las relaciones entre ellos. En el capítulo 4 se informa sobre las caracterizaciones de propiedades útiles de estos polvos cerámicos para su uso en SOFC. La Sección 4.1 presenta los resultados de las propiedades eléctricas de cerámicos densos de ZrO_2 - Y_2O_3 y ZrO_2 - CaO y una discusión sobre los parámetros que optimizan la conducción iónica. La Sección 4.2 presenta los resultados de las propiedades catalíticas de polvos cerámicos de ZrO_2 - CeO_2 y una discusión sobre las mejores condiciones para procesarlos y operarlos, de acuerdo a si se quiere oxidar parcial o totalmente el combustible. Finalmente el capítulo 5 reúne las conclusiones finales de esta tesis. Se incluyen además varios apéndices donde se comentan brevemente las técnicas utilizadas en esta tesis, la propiedad física en que están basadas y la información que se puede obtener de ellas.

1.6 Referencias.

- [1] CIA World Factbook, December 2004.
- [2] <http://www.bp.com/statisticalreview>
- [3] “Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica”, Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis J. Delaygue G., Delmotte M. Kotlyakov V.M., Legrand M., Lipenkov V.M., Lorius C., Pépin L., Ritz C., Saltzman E. & Stievenard M. (1999). *Nature*, **399**, 429.
- [4] Grove W.R. (1839). *Phylos. Mag. Ser.*, **3**, **14**, 127.
- [5] Nersnt W. (1899). *Z. Elektrochem.*, **6**, 41.
- [6] Baur E. & Preis H. (1937). *Z. Elektrochem.*, **43**, 727.
- [7] Baur E. & Tobler J. (1933). *Z. Elektrochem.*, **39**, 169.
- [8] Ruiz Morales. (2008). *Pilas de combustible de óxido sólido*. Santa Cruz de Tenerife: Centro de la cultura popular canaria.
- [9] Hanink, R.J., Hohnson K.A., Pascoe R.T. & Garvie R.C. (1981). *Advances in ceramics*, **3**, *Science and technology of zirconia I*. (eds Heuer A.H. & Hobbs W.L.). Columbus: American Ceramic Society.
- [10] Lee W.E. & Rainforth W.M. (1994). *Ceramic Microstructures: Property Control by Processing*, p. 317. London: Chapman and Hall.
- [11] McCullough J.D. & Trueblood K.N. (1959). *Acta Cryst.*, **12**, 507.
- [12] Smith D.K. & Newkirk H.W. (1963). *Acta Cryst.*, **18**, 983.
- [13] Teufer G. (1962). *Acta Cryst.*, **15**, 1187.
- [14] Smith D.K. & Kline C. F. (1962). *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 249.
- [15] Fournier G.G.M., Cumming I.W. & Hellgardt K. (2006). *J. Power Sour.* **162**, 198.
- [16] Zhou M., & Ahmad A. (2006). *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **3**, 218.
- [17] Zhou M., & Ahmad A. (2006). *Mater. Res. Bull.* **41**, 690.
- [18] Ilyas M. & Ikramullah. V. (2004). *Catalysis Communications*, **5**, **1**, 1.
- [19] Zhu J., Ommen Van J.G., Knoester, A. & Lefferts L. (2005). *Journal of catalysis*, **230**, **2**, 291.
- [20] Chwa S.O. & Ohmori A. (2001). *Trans JWRI*, **30**, **1**, 91.
- [21] Trovarelli A. (2002). *Catalysis by Ceria and Related Materials* (London: Imperial College Press).

- [22] Lamas D.G., Rosso A.M., Suarez Anzorena M., Fernández A., Bellino M.G., Cabezas M.D., Walsöe de Reca N.E. & Craievich A.F. (2006). *Scripta Materialia*, **55**, 553.
- [23] Shukla S. & Seal S. (2005). *International Materials Reviews*, **50**, **1**, 45.
- [24] Stubican V.S. & Ray S.P. (1977). *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 534.
- [25] Scott H.G. (1975) *J. Mater. Sci.*, **10**, 1527.
- [26] Yashima M., Arashi H., Kakihana M. & Yoshimura M. (1994). *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1067.
- [27] Juarez R.E., Lamas D.G., Lascalea G.E. & Walsöe de Reca N.E. (1999). *Defect Diffus. Forum* **177**, 1.
- [28] Yashima M., Sasaki S., Kakihana M., Yamaguchi Y., Arashi H. & Yoshimura M. (1994). *Acta Cryst. B* **50**, 663.
- [29] Yashima M., Kakihana M. & Yoshimura M. (1996). *Solid State Ionics* **86-88**, 1131.
- [30] Yashima M., Sasaki S., Yamaguchi Y., Kakihana M., Yoshimura M. & Mori T. (1998). *Appl. Phys. Lett.* **72**, 182.
- [31] Lamas D.G. & Walsöe de Reca N.E. (2000). *J. Mater. Sci.* **35**, 5563.
- [32] Lamas D.G., Lascalea G.E., Juárez R.E., Djurado E., Pérez L. & Walsöe de Reca N.E. (2003). *J. Mater. Chem.* **13**, 904.
- [33] Kilner J.A. & Brooks R.J. (1982). *Solid State Ionics*, **6**, 237.

CAPITULO 2

*He visto cosas que no creerían.
Naves de ataque en llamas sobre el hombro de Orión.
Rayos brillar en la oscuridad cerca de la puerta de Tannhauser.
Todos esos momentos se perderán en el tiempo,
como lágrimas en la lluvia.*

-personaje de Roy Batty, en la película Blade Runner.
Basada en ¿Sueñan los androides con ovejas eléctricas?
de Philip K. Dick (1928-1982).

Es mejor saber algunas preguntas que todas las respuestas.

-James Thurber (1894-1961).

2 Síntesis de polvos cerámicos nanocristalinos basados en ZrO_2 por el método de gelificación-combustión.

El método de gelificación-combustión está basado en la formación de un gel inicial por concentración térmica de una solución acuosa de nitratos de los cationes y combustibles deseados, seguido de un proceso de combustión.

La reacción entre iones nitrato y el combustible orgánico es fuertemente exotérmica y el gran volumen de gases producidos durante esta reacción de combustión promueve la violenta desintegración del gel precursor. De esta manera, se genera un material con residuos orgánicos que, luego de un proceso de calcinación a temperaturas moderadas, resulta en un polvo poco denso con granos formados por cristales de tamaños nanométricos y poros muy pequeños entre ellos.

Todo este proceso de síntesis influye en las propiedades y en la morfología del polvo cerámico final obtenido (grado de agregación, tamaño de cristalita, presencia de fase monoclinica, tamaño y distribución de poros, etc.).

En este capítulo se presenta el estudio de la influencia de los diferentes parámetros de la síntesis (pH final del gel, tipo de combustible, relación combustible/metal y composición, tipo de ruta, etc.) en el producto final obtenido, a fin de elegir las mejores condiciones.

Para los polvos cerámicos finales, se estudió su morfología. A escala nanométrica, es importante evaluar: (a) el tamaño de los nanocristales, (b) los tamaños de partícula (normalmente formadas por nanocristales fuertemente aglomerados) y (c) la concentración y características de la porosidad en el interior de las partículas.

2.1 Procedimiento Experimental.

2.1.1 Rutas de síntesis por gelificación-combustión.

2.1.1.1 Rutas no estequiométricas.

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (10 gr.) (Riedel-de Haën, Alemania, 99,5%) y $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Alpha Aesar, EE.UU, 99%) o Y_2O_3 (BDH, Inglaterra, 99,99%) fueron disueltos en 50

ml de ácido nítrico (Merck, Alemania, 65%) en una proporción correspondiente a la composición final deseada de las soluciones sólidas de ZrO_2-CeO_2 o $ZrO_2-Y_2O_3$. La solución se concentró por evaporación térmica a fin de eliminar aniones cloruro (hasta reacción negativa con $AgNO_3$) y agua. Luego se añadió combustible en la proporción deseada y se ajustó el pH de la solución con hidróxido de amonio (Merck, Alemania, 25 %). La solución resultante fue concentrada nuevamente por evaporación térmica en un plato caliente hasta la aparición de un gel viscoso.

Finalmente, el gel fundido se consumió a consecuencia de una reacción exotérmica vigorosa. Las cenizas se calcinaron en aire a $630^\circ C$ por 2 h a fin de remover los residuos orgánicos y obtener el polvo cerámico.

En la **Tabla 2.1** se informan las diferentes rutas de síntesis no-estequiométricas estudiadas para la síntesis de polvos de ZrO_2-CeO_2 o $ZrO_2-Y_2O_3$, mientras que el **Diagrama 2.1** ilustra esquemáticamente los pasos seguidos en la preparación.

2.1.1.2 Rutas estequiométricas.

$ZrO(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (2.5 gr.) (Fluka, Alemania, 99%), $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma, Alemania, 99,9%) y lisina o glicina (Merck, Alemania, 99%) fueron disueltos en 25 ml de agua destilada en proporción estequiométrica de acuerdo a la siguiente reacción para la síntesis de ZrO_2 -2,8 % molar Y_2O_3 :



donde “Comb.” es el combustible empleado, en este caso lisina o glicina.

Esta solución se concentró por evaporación térmica en un plato caliente hasta que se obtuvo un gel viscoso. Como en el caso anterior, al secarse el gel se produjo la reacción de combustión, que para estas rutas resultó menos violenta. El sistema permaneció homogéneo durante todo el proceso y no se observó ninguna precipitación. Nuevamente, el último paso para la obtención del polvo nanocrystalino es la calcinación a $630^\circ C$ para eliminar los residuos carbonosos.

Las rutas estequiométricas estudiadas también se indican en la **Tabla 2.1** y se esquematizan en el **Diagrama 2.1**.

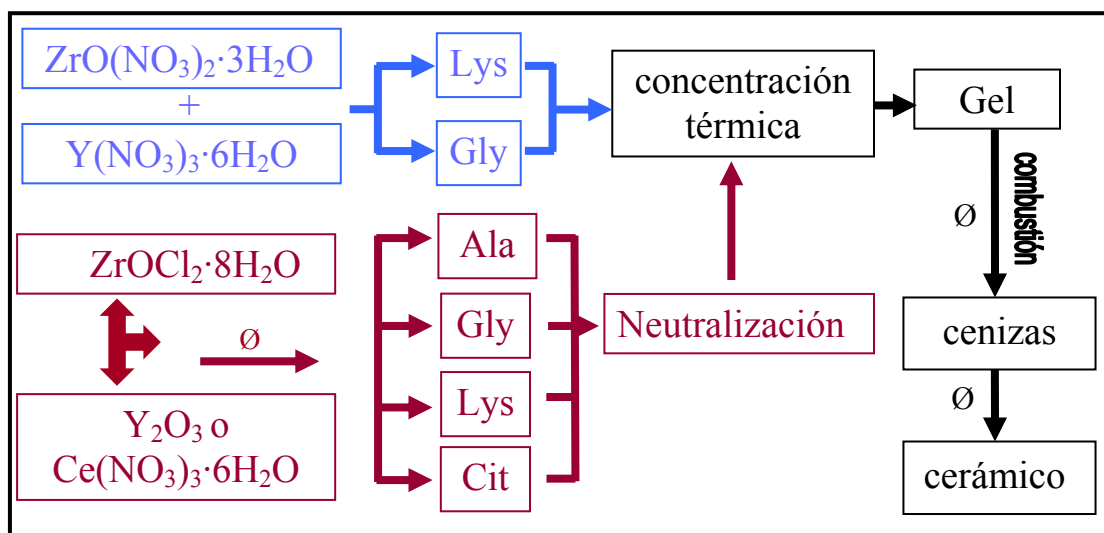
Tabla 2.1: Rutas de síntesis estequiométricas y no estequiométricas estudiadas en este Capítulo para la síntesis de polvos nanocristalinos de ZrO_2 - Y_2O_3 o ZrO_2 - CeO_2 .

Ala: alanina **Lys:** Lisina **Gli:** Glicina **Cit:** Acido cítrico **SO:** purgado en N_2 . **Esteq:** ruta estequiométrica, el resto de los geles se obtuvo por la ruta no-estequiométrica.

Composición del óxido	Combustible	Relación Comb./Metal	pH final / tipo	Código
ZrO_2 -2,8 Y_2O_3 % molar	Lys	1,32	4	Z3Y-Lys
ZrO_2 -2,8 Y_2O_3 % molar	Lys	0,30	Esteq	Z3Y-Lys-Esteq
ZrO_2 -2,8 Y_2O_3 % molar	Ala	3	4	Z3Y-Ala
ZrO_2 -2,8 Y_2O_3 % molar	Cit	1,25	5	Z3Y-Cit-1.25
ZrO_2 -2,8 Y_2O_3 % molar	Cit	2,5	5	Z3Y-Cit-5
ZrO_2 -2,8 Y_2O_3 % molar	Cit	2,5	5	Z3Y-Cit-5-SO
ZrO_2 -2,8 Y_2O_3 % molar	Cit	3,75	5	Z3Y-Cit-3.75
ZrO_2 -2,8 Y_2O_3 % molar	Cit	2,5	2	Z3Y-Cit-2
ZrO_2 -2,8 Y_2O_3 % molar	Cit	2,5	4	Z3Y-Cit-4
ZrO_2 -2,8 Y_2O_3 % molar	Cit	2,5	6	Z3Y-Cit-6
ZrO_2 -2,8 Y_2O_3 % molar	Gli	1,14	Esteq	Z3Y-Gli-Esteq
ZrO_2 -2,8 Y_2O_3 % molar	Gli	1,14	Esteq	Z3Y-Gli-Esteq-SO
ZrO_2 -2,8 Y_2O_3 % molar	Gli	5	4	Z3Y-Gli
ZrO_2 -5 Y_2O_3 % molar	Cit	2,5	0	Z5Y
ZrO_2 -10 Y_2O_3 % molar	Cit	2,5	5	Z10Y
ZrO_2 -12 Y_2O_3 % molar	Cit	2,5	5	Z12Y
ZrO_2 -15 CeO_2 % molar	Gli	5	5	Z15Ce
ZrO_2 -90 CeO_2 % molar	Gli	5	5	Z90Ce

Diagrama 2.1: Pasos seguidos para la síntesis de los diferentes geles.

Ala: alanina **Lys:** Lisina **Gly:** Glicina **Cit:** Acido cítrico.

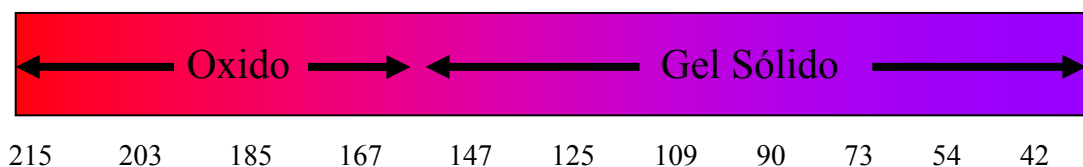


2.1.2 Síntesis en gradiente de temperatura para las rutas no estequiométricas.

El gel fundido de Z3Y-Cit-5 fue vertido en caliente y distribuido uniformemente en una celda de grafito de 20 x 4 x 4 cm. con una fuente caliente ($\approx 300^\circ C$) en un

extremo y una fuente fría (15°C) en el otro. De esta manera, se generó un gradiente de temperatura en la celda que mantiene al gel fundido en el extremo caliente y solidificado en el extremo frío (ver **Diagrama 2.2**).

Diagrama 2.2: Esquema de temperaturas (en °C) en la síntesis con gradiente de temperaturas.



2.1.3 Estudio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Para este estudio se empleó un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier Nicolet 520P, con una resolución de 2 cm⁻¹.

2.1.3.1 Medición de los geles precursores.

Se tomaron 20 mg de cada gel y se los diluyó con KBr (bromuro de potasio), generando una mezcla homogénea que luego se esparció en un portamuestra de acero inoxidable. Todos los espectros se obtuvieron mediante reflectancia difusa con 128 barridos por muestra. La adquisición del blanco se realizó de igual manera, pero utilizando sólo KBr.

2.1.3.2 Medición de los gases generados.

Los gases emitidos durante la combustión se capturaron en un dispositivo con sello hermético equipado con un septum. Luego, con una jeringa para gases, se transfirieron 5 ml a una celda con ventanas de KBr y se adquirieron 96 espectros.

2.1.4 Estudios por técnicas de rayos X.

2.1.4.1 Dispersión de rayos X a pequeños ángulos (SAXS).

Las medidas de dispersión de rayos X a pequeños ángulos (SAXS) para el estudio de geles y polvos cerámicos se realizaron en la línea D11A-SAXS1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil. Esta línea está equipada con un

monocromador de Si (111) cortado asimétricamente y doblado horizontalmente que proporciona rayos X enfocados horizontalmente. Se eligió una longitud de onda de 1,608 Å. La intensidad SAXS fue registrada a lo largo de la dirección vertical, usando un detector de gas unidimensional sensible a la posición, como una función del módulo del vector dispersor q , definido como $q = (4\pi/\lambda) \sin(\varepsilon/2)$, siendo ε el ángulo dispersado.

Las muestras fueron caracterizadas en modo de transmisión. Los geles se encontraban fundidos a aprox. 90°C y los polvos cerámicos se colocaron entre dos discos de mica delgados.

Para el caso de los polvos cerámicos se adquirieron dos curvas de SAXS para cada muestra usando ranuras de 0,5 y 8 mm, respectivamente. El uso de una ranura de 0,5 mm permitió minimizar los efectos de “smearing” sobre la intensidad dispersada registrada a muy pequeño q . Sin embargo, usando esta ranura, la estadística a alto q es baja. Por lo tanto, a fin de aumentar el número de cuentas y su vez mantener insignificante el “smearing” a altos q , también se midió la intensidad SAXS producida por las mismas muestras utilizando una ranura de 8 mm. La dispersión parásita de las ranuras y las ventanas de mica fue restada y las curvas resultantes fueron normalizadas a la intensidad equivalente del haz directo y un mismo espesor de muestra de acuerdo a como se describe en la referencia [1]. Finalmente, ambas curvas fueron combinadas.

Esta técnica permite caracterizar, por ejemplo, una inclusión o poro en un material, siempre y cuando exista una diferencia de densidades electrónicas entre ellos. En el Anexo SAXS se encuentra un análisis detallado de las ecuaciones necesarias para analizar los datos de SAXS.

2.1.4.2 Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS).

Los espectros de XAS de los geles fueron adquiridos en la línea D04B-XAFS1 [2] del LNLS, en el modo de transmisión, usando un monocromador de Si (220) para los bordes K del Zr y del Y. El intervalo de energía fue de 17900-18900 eV para el borde K del Zr y de 16900-17900 eV para el borde K del Y, y fue calibrada usando una lámina de Zr metálico.

Los datos fueron tomados a temperatura ambiente, utilizando el barrido en energía indicado en la **Tabla 2.2**. Como se observa en dicha tabla, se analizó tanto la región cercana al borde de absorción (XANES) como la región extendida (EXAFS). La

resolución en energía ($E/\Delta E$) estuvo entre 5000 y 10000.

Tabla 2.2: Barrido en energía seguido para la toma de datos de XAS.

Intervalo energía (eV)	Paso (eV)	Tiempo por paso (seg.)
17900 - 17988	2	2
17990 - 18059	0,9	6
18060 - 18100	2	6
18100 - 18398	2	8
18400 - 18900	4	12
16950 - 17028	2	2
17030 - 17109	0,8	6
17110 - 17398	2	7
17400 - 17850	4	10

Para el estudio por la técnica de XANES, se midieron los patrones indicados en la **Tabla 2.3** para analizar los entornos alrededor del Zr y del Y en los geles. Se tomaron tres espectros por muestra o patrón y su promedio fue utilizado para realizar el análisis de datos. Las **Figuras 2.1 a 2.5** muestran los distintos entornos del Zr en cada uno de estos patrones (en todas ellas, en rojo se representa al oxígeno y en violeta, al circonio).

Tabla 2.3: Patrones analizados por XANES y sus correspondientes entornos.

Patrón	Entorno	
ZrO ₂ monoclinica	7 O con 7 diferentes distancias	Fig. 2.1
ZrSiO ₄	4 O a 2,076 Å 4 O a 2,294 Å	Fig. 2.2
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	3 O con 3 distancias alrededor de 2,12 Å 3 O con 3 distancias alrededor de 2,21 Å 2 O con 2 distancias alrededor de 2,32 Å	Fig. 2.3
BaZrO ₃	6 O a 2,099 Å	Fig. 2.4
ZrO ₂ cúbica	8 O a 2,226	Fig. 2.5

Las pastillas para la adquisición de datos fueron preparadas mediante prensado uniaxial. El espesor fue ajustado de forma tal de obtener una absorbancia total encima del borde de 1,5 a fin de optimizar la relación señal/ruido.

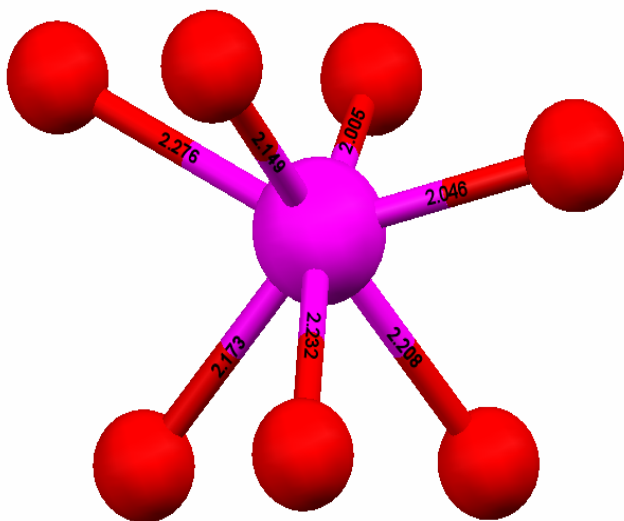


Figura 2.1: Entorno alrededor del circonio para la ZrO_2 monoclinica.

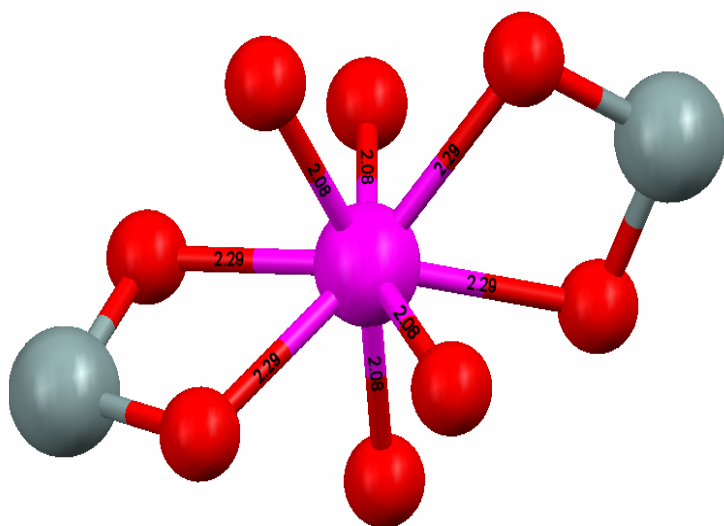


Figura 2.2: Entorno alrededor del circonio para el $ZrSiO_4$ (circón).

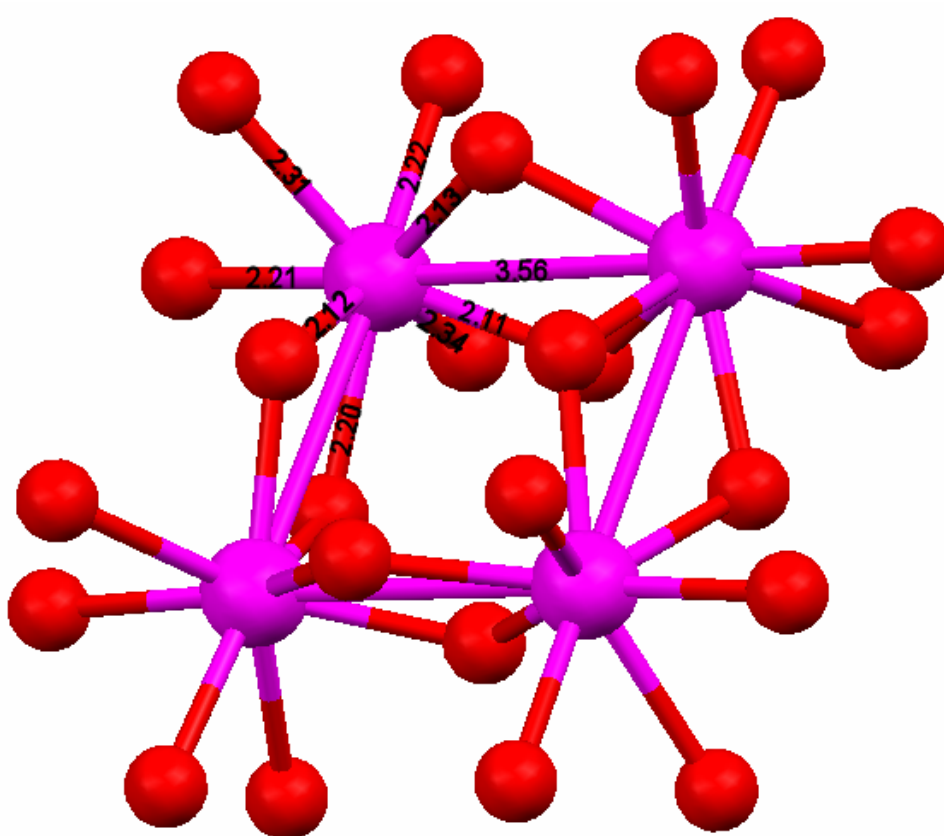


Figura 2.3: Entorno alrededor del circonio para el $ZrOCl_2$ (cloruro de circonilo).

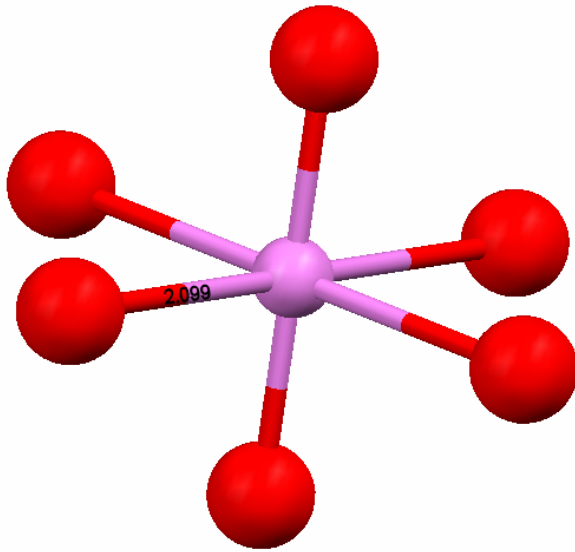


Figura 2.4: Entorno alrededor del circonio para el BaZrO₃ (circonato de bario).

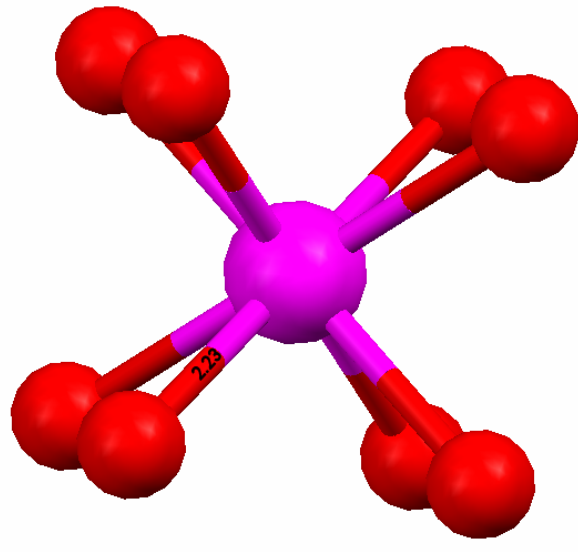


Figura 2.5: Entorno alrededor del circonio para la ZrO₂ cúbica.

2.1.4.3 Análisis de datos de espectroscopía de absorción de rayos X extendida en energía (EXAFS) y modelos estructurales.

Dado que del análisis de EXAFS se obtiene realmente la amplitud de la subesfera estudiada y no el número de coordinación (NC), se utilizó el BaZrO₃ (que presenta 6 átomos de oxígeno a 2,099 Å alrededor del Zr) como compuesto estándar para calcular la contribución inelástica (S_0^2) para el borde K del Zr, obteniéndose un valor de $S_0^2 = 0,9$. Usando este valor, fue posible determinar el NC del Zr, desde la amplitud de las distintas subesferas, para las diferentes muestras estudiadas.

La reducción de datos de EXAFS se realizó mediante el código EXAFS 2001 [3]. Para la región previa al borde (corrección del fondo), se restó un ajuste lineal de la señal de absorción a los datos experimentales y para la región posterior al borde, se utilizó una función polinómica de grado cinco.

A fin de estudiar la estructura local alrededor del Zr, se seleccionaron las siguientes ventanas para realizar las transformadas de Fourier (TF): 3-12 Å⁻¹ y 1-4 Å en los espacios k y R, respectivamente. Se utilizó un peso de k^3 en la señal EXAFS para calcular las TF. El ajuste cuantitativo de la primera y segunda esferas fue realizada usando el código FEFFIT [4], utilizando un peso de k^3 en la señal EXAFS, con amplitudes y fases teóricas calculadas con el código FEFF8 [5].

Debido a que el oxígeno, nitrógeno y carbono son vecinos en la tabla periódica, no es posible diferenciarlos, por lo que los caminos de dispersión para estos tres átomos fueron modelados utilizando caminos de Zr-O.

Para el análisis de los datos de EXAFS de los geles precursores para las rutas con aminoácidos como combustible, se consideraron 3 subsferas de oxígeno como primeros vecinos y una de Zr como segundos vecinos. En cambio, los geles para la ruta con ácido cítrico se modelaron con una sola esfera de oxígenos como primeros vecinos y fue necesario además utilizar una segunda esfera de oxígenos a distancias similares a las del enlace Zr-Zr.

Para modelar el entorno local del Y fue suficiente el uso de una sola esfera de oxígeno en todos los casos, sin ninguna esfera de Y o Zr.

2.1.4.4 Difracción de rayos X de polvos (XPD).

Tanto las cenizas como los polvos cerámicos obtenidos se analizaron mediante difracción de rayos X de polvos (XPD) empleando un difractómetro de laboratorio Philips PW 3710 operado a 40 kV y 30 kA con radiación Cu-K α , equipado con un monocromador de grafito. Se tomaron datos en el intervalo de $2\theta = 27-33^\circ$, para determinar la presencia de fase monoclinica y el tamaño de cristalita. Para esto último se empleó la ecuación de Scherrer [6] (ver apéndice XPD), considerando el ancho de pico a mitad de altura de la reflexión 111 de las fases tetragonal o cúbica, corregido por el ancho instrumental medido a partir de un patrón de LaB₆ (NIST SRM 660).

2.1.5 Medición de temperatura durante el proceso de combustión.

Para este estudio se utilizó una cámara JENOPTIK VARIOSCAN 3022 con una precisión de $\pm 15K$, situada a aprox. 60 cm. de la combustión. Este equipo adquiere datos en dos dimensiones con una frecuencia de 1 Hz, cubriendo así toda la zona de combustión en forma simultanea. Se informa la temperatura más alta registrada con esta cámara.

2.1.6 Estudios morfológicos de los polvos cerámicos.

La morfología de los polvos cerámicos obtenidos luego del proceso de calcinación se analizó mediante microscopías electrónicas de barrido ambiental (ESEM, Philips Electroscan 2010) y de transmisión (TEM, Philips CM200). Estas últimas observaciones fueron realizadas por el Dr. Edgardo Cabanillas en el Centro Atómico Constituyentes (CAC) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

La superficie específica de los polvos fue determinada de la isoterma de adsorción no específica de N₂ a su temperatura de ebullición normal (-196°C), por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET), utilizando un equipo Quantachrome Autosorb-1-C, estas mediciones fueron realizadas por el Lic. Rodolfo Kempf (CAC, CNEA).

2.2 Resultados y discusión.

2.2.1 Análisis de los geles precursores.

La solución precursora obtenida una vez agregado el combustible y neutralizada (como se indicó en la Sección 2.1.1, este último paso sólo se realizó en las rutas no estequiométricas), es un líquido transparente e incoloro. La solución permanece homogénea durante todo el proceso de calentamiento y concentración y no se observó ninguna precipitación a simple vista. Luego de dicho proceso, se comprobó la eliminación del agua libre y, una vez que esto sucede, el gel empieza a tomar un color oscuro debido a la oxidación-polimerización del combustible.

2.2.1.1 Síntesis en gradiente de temperatura para rutas no estequiométricas.

El **Diagrama 2.2** muestra esquemáticamente la distribución de temperaturas de la síntesis Z3Y-Cit-5. Se observa que la combustión sólo ocurre si el gel supera una cierta temperatura crítica de ignición, de aproximadamente 160°C. Esto se puede explicar si se considera que el NH₄NO₃ se descompone exotérmicamente ($\Delta H_r = -36$ kJ/mol [7]) en H₂O y N₂O (gas muy oxidante) a aprox. 177°C, siendo este último gas inestable, descomponiéndose, a temperatura, en N₂ y O₂. La diferencia de temperaturas se debe, como se demuestra en un extenso estudio hecho informado en [8], a que la presencia de sales disueltas tiene un efecto catalítico en la descomposición.

Es bien sabido que la descomposición exotérmica del NH_4NO_3 va acompañada simultáneamente de su disociación endotérmica ($\Delta H_r = 176 \text{ kJ/mol}$) [9] a NH_3 y HNO_3 . Además, durante la combustión, se produce la oxidación del ácido cítrico y la formación del óxido basado en ZrO_2 (reacciones exotérmicas), desarrollándose entonces un equilibrio térmico de absorción y liberación de calor que podría explicar por qué la síntesis se auto-propaga a la zona del gel que se encuentra fundida, como indican varios autores [10-14], pero no se propaga en la región del sólido. Además, en otras experiencias en el CINSO, se determinó que la presencia de los cationes metálicos era necesaria para que suceda la combustión.

2.2.1.2 Dispersión de rayos X a pequeños ángulos.

Los resultados de las mediciones de SAXS se grafican en las **Figuras 2.6 y 2.7** para los geles de glicina y ácido cítrico, respectivamente. En la **Figura 2.8**, se grafican como ejemplo comparativo, la curva de SAXS para una muestra de ZrO_2 -2,8 % molar Y_2O_3 que presenta nanoporosidad (por lo tanto existe una diferencia de densidad electrónica entre el polvo y el aire) y una curva parásita (dispersión debida al aire).

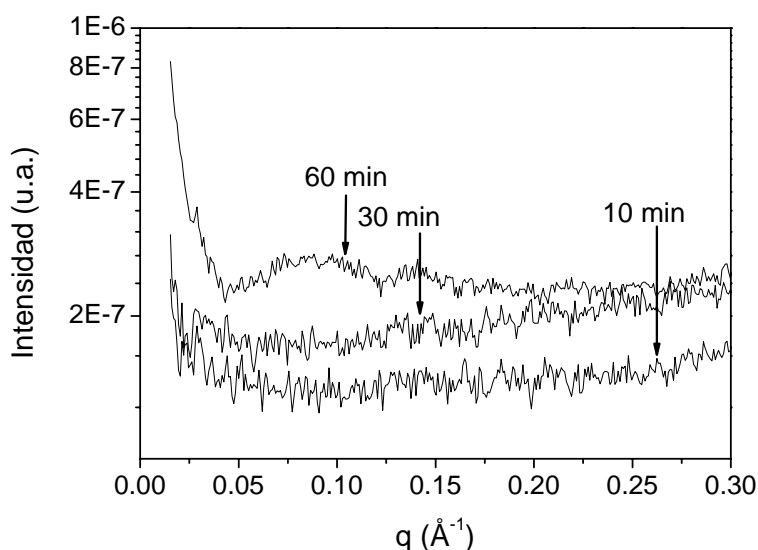


Figura 2.6: Datos de SAXS del gel de glicina. Cada curva esta marcada con el tiempo faltante hasta la combustión.

Para el caso de los geles, se observó una curva SAXS muy diferente a la de los polvos. Si se comparan las **Figuras 2.7 y 2.8**, se observa que la curva de los geles es muy similar a la del blanco, con una caída rápida a bajo q y un valor uniforme en el resto del intervalo estudiado, a diferencia de la caída suave observada en los polvos cerámicos. Resultados similares se obtuvieron en todo el proceso de concentración de la

solución precursora y secado del gel para todas las rutas analizadas en este capítulo. Esto indica que, durante todo el proceso de síntesis, no existen precipitados o agregados que den lugar a una diferencia de densidad electrónica con la matriz. Por lo tanto, se puede afirmar que el gel es homogéneo hasta el momento de la combustión.

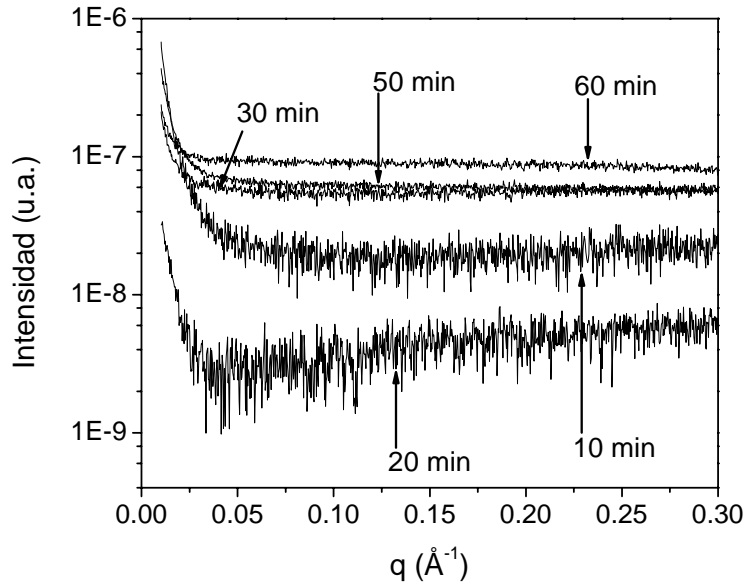


Figura 2.7: Datos de SAXS del gel de ácido cítrico. Cada curva está marcada con el tiempo faltante hasta la combustión.

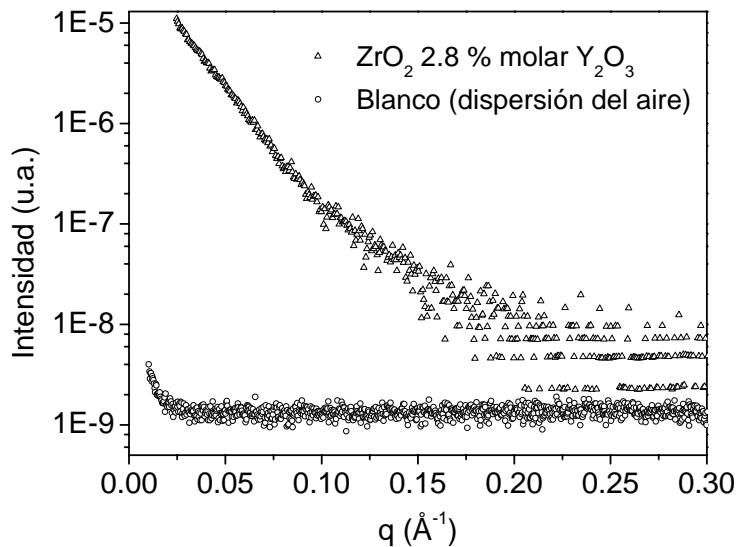


Figura 2.8: Datos de SAXS de un cerámico de ZrO₂-2,8 % molar Y₂O₃ y un blanco.

2.2.1.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Las medidas de FTIR de los geles se grafican en la **Figura 2.9**, donde se puede notar que todos los geles presentan cualitativamente el mismo espectro. La ancha banda presente entre 2600 y 3700 cm⁻¹ se debe a las vibraciones de los enlaces O-H (agua y

ácidos), C-H y N-H (aminas) y a una ancha banda debida al amonio, identificada mediante la biblioteca de espectros Aldrich [15]. El hombro en esta banda a 2400 cm^{-1} se debe a una vibración del nitrato de amonio [15].

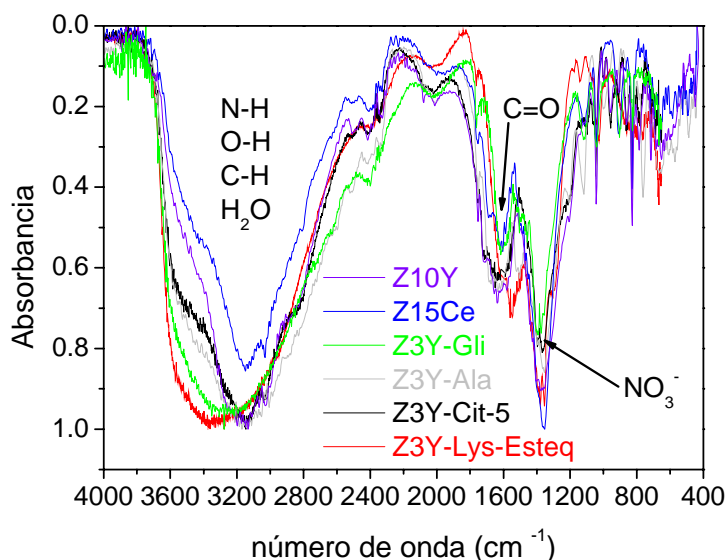


Figura 2.9: Espectros FTIR de geles selectos.

Las bandas a aproximadamente 1700 y 1350 cm^{-1} se deben a la vibración del doble enlace C=O proveniente del ácido y a una banda ancha del nitrato, respectivamente [15].

Como la síntesis genera ácido cianhídrico (ver los estudios por FTIR de los gases), es probable que la banda débil a 2000 cm^{-1} se deba a un triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ [16], dado que es el único grupo orgánico lógico que presenta vibraciones cercanas a esta frecuencia.

Es posible determinar el estado en que se encuentra el grupo carboxilo por la presencia e intensidad de las bandas centradas alrededor de 1600 cm^{-1} (vibración asimétrica del O-C-O) y de 1720 cm^{-1} (estiramiento del C=O) [15], para carboxilato y carboxílico, respectivamente (ver **Figura 2.10**, donde sólo se grafican 4 muestras, por claridad).

La muestra Z5Y-0 presenta la banda de 1600 cm^{-1} menos intensa que el resto de los geles con cítrico, indicando una menor presencia de especies carboxilato; esto resulta consistente con el pH de las muestras. Dado los valores de pKa's (3,13, 4,76 y 6,4) [17] para el ácido cítrico, para Z5Y-0 se puede asegurar que los grupos carboxilato provienen del complejo con los cationes metálicos y no por la desprotonación debido al pH.

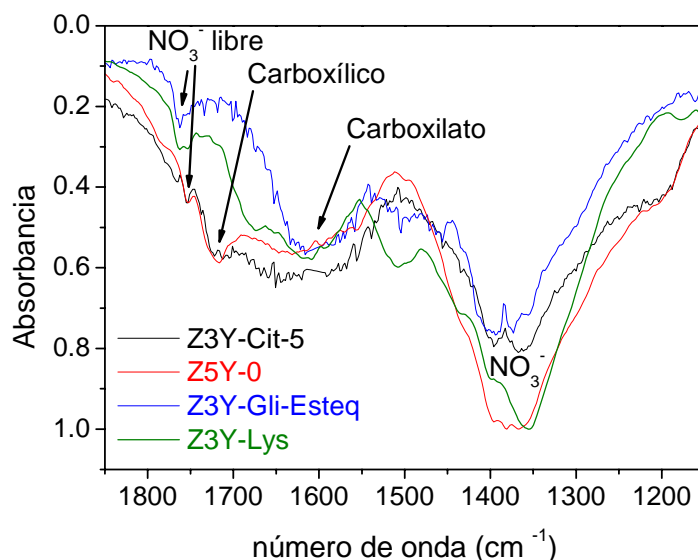


Figura 2.10: Detalle del espectro FTIR de geles selectos alrededor de una de las bandas de absorción del carboxilo.

En todas las otras muestras, con un pH más básico, también se detecta la presencia de la especie carboxilato, pero puede surgir la duda sobre si el grupo carboxilo está realmente complejando o si se encuentra desprotonado por efecto del pH (las pKa's de todos los aminoácidos son menores a 2,5 [17]). En estos casos, se puede decir que necesariamente el combustible, aminoácidos o ácido cítrico, debe estar complejando a los cationes metálicos, pues éstos son insolubles al pH final al que se llevó la solución (experiencia propia y detalles experimentales de las referencias [18 & 19]) en el paso previo a la concentración y formación del gel. Además, los resultados de EXAFS (ver Sección 2.2.1.4.1) soportan la conclusión que los combustibles se encuentran complejando a los cationes.

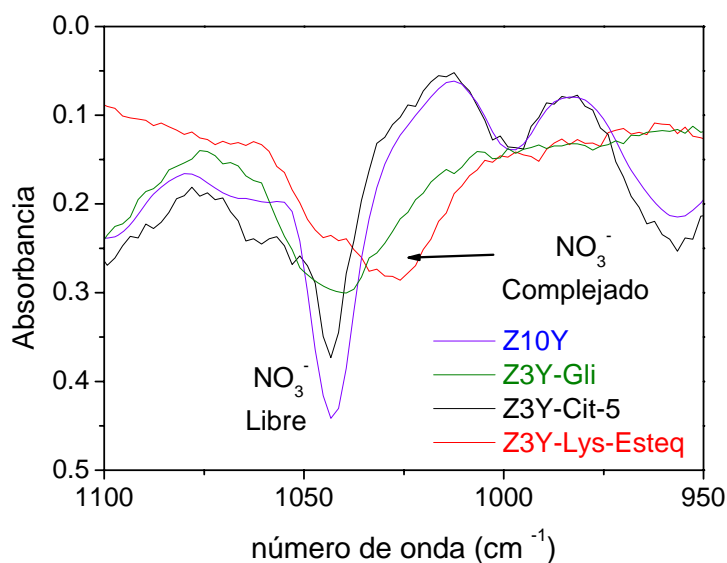


Figura 2.11: Detalle del espectro FTIR de geles selectos alrededor de una de las bandas de absorción del nitrato.

La banda que aparece a aproximadamente 1750 cm^{-1} en la **Figura 2.10** se debe a la presencia de nitratos libres [20].

Es también posible evaluar si los nitratos se encuentran complejando o no a los metales, analizando la presencia de las bandas a aproximadamente 1025 cm^{-1} (nitrato complejado) y a 1045 cm^{-1} (nitrato libre), aproximadamente [21 y sus referencias]. Estas bandas se muestran en la **Figura 2.11** para 4 muestras seleccionadas a modo de ejemplo. De aquí se puede concluir que las muestras que contienen aminoácidos en su composición presentan al nitrato tanto en forma compleja (como también fue encontrado en la referencia [21] para soles de zirconia pura) como libre. No fue posible probar, pero tampoco se puede descartar, la presencia de complejos coordinados mediante el grupo amino.

Por otra parte las muestras que contienen ácido cítrico sólo presentan al nitrato en su forma libre. Esta ausencia de nitrato complejado se puede explicar debido al impedimento estérico que presenta el cítrico, pues al coordinar por sus oxígenos, el esqueleto carbonado impide el acceso de otras moléculas (**Figura 2.12**).

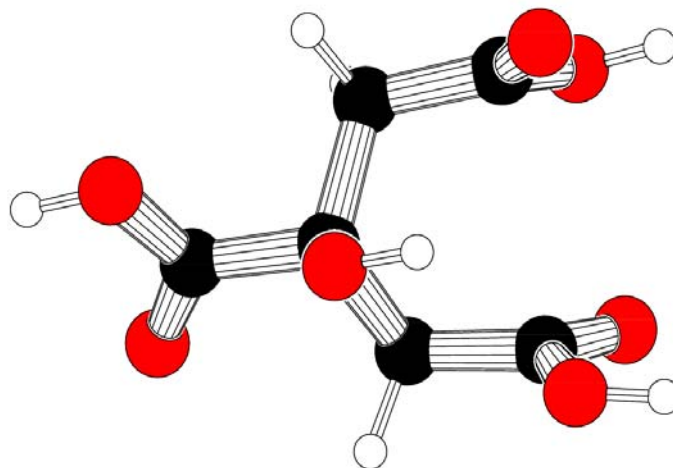


Figura 2.12: Estructura espacial del ácido cítrico (hidrógeno en blanco, carbón en negro y oxígeno en rojo).

2.2.1.4 Orden atómico local.

2.2.1.4.1 Borde K del Zr.

La **Figura 2.13** muestra los espectros XANES de todos los patrones estudiados. Del análisis de los espectros de XANES de los geles precursores, se determinó que los preparados con aminoácidos presentaron un espectro similar al del cloruro de circonilo, indicando un entorno como el mostrado en la **Figura 2.3**, mientras que las muestras con

ácido cítrico presentaron un espectro que no se parece al de un único patrón, sino a una mezcla entre los correspondientes al cloruro de circonilo y a la circonia cúbica (**Figura 2.5**). De esta manera, los geles estudiados se pueden separar en dos grupos distintivos, cada uno con un entorno diferente alrededor del Zr. En la **Figura 2.13**, se grafica el espectro XANES de un gel de cada grupo para ilustrar este punto.

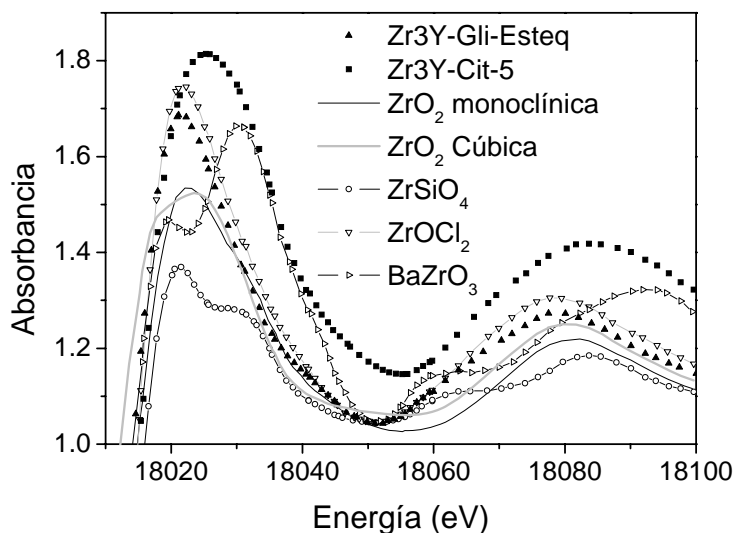


Figura 2.13: Espectros XANES en el borde K del Zr de los patrones y muestras representativas.

Para las muestras preparadas con ácido cítrico, inicialmente se modeló la señal EXAFS igual que para los aminoácidos, debido a la similitud de esta con el cloruro de circonilo, pero esto no reprodujo fielmente la señal experimental. Dado que presenta características de un entorno cúbico, se decidió entonces modelar la señal EXAFS con una única esfera de oxígenos. Este modelo permitió lograr un buen acuerdo con los datos experimentales (comparar **Figuras 2.14** y **2.15**).

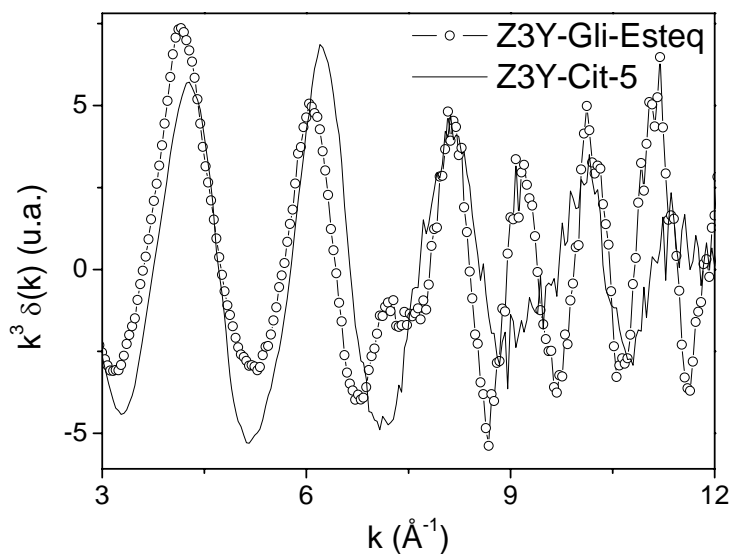


Figura 2.14: Señal EXAFS para las muestras Z3Y-Cit-5 y Z3Y-Gli-Esteq.

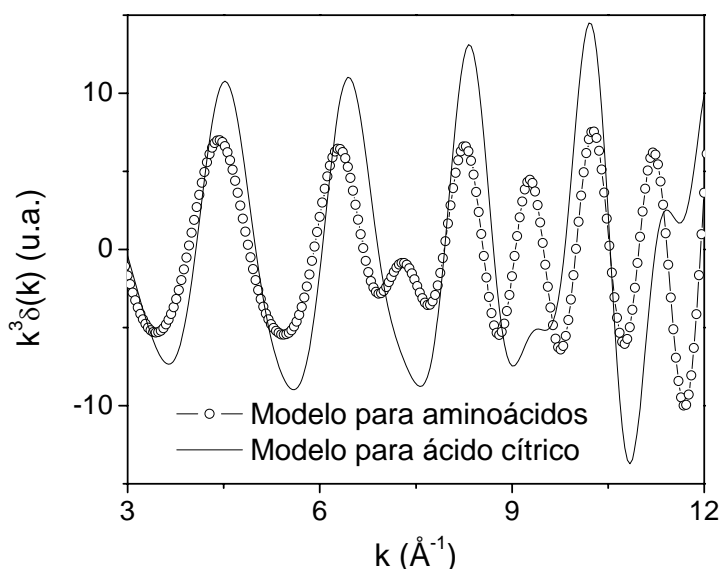


Figura 2.15: Señal EXAFS teórica para diferentes modelos de orden local alrededor del Zr.

Tabla 2.4: Resultados del análisis de EXAFS en el borde K del Zr para geles precursores preparados con aminoácidos. **NC:** número de coordinación. **d:** distancia Zr-O o Zr-Zr. **σ^2 :** parámetro de Debye-Waller. **ΔE_o :** energía del borde. **R:** bondad de ajuste.

Muestra	Primera esfera (Zr-O)			Segunda esfera (Zr-Zr)			ΔE_o (eV)	R (%)
	NC	d (Å)	σ^2 (Å ²)	NC	d (Å)	σ^2 (Å ²)		
Z15Ce	2,3 (2)	2,11 (1)	0,00049 (5)	2,0 (2)	3,53 (2)	0,0051 (5)	2,39	3,60
	3,4 (3)	2,22 (1)						
	1,6 (2)	2,36 (1)						
Z3Y-ala	2,0 (2)	2,12 (1)	0,000051 (5)	2,1 (2)	3,53 (2)	0,0043 (5)	2,69	1,46
	3,4 (3)	2,21 (1)						
	2,0 (2)	2,35 (1)						
Z3Y-Gli-esteq	1,8 (2)	2,11 (1)	0,00031 (3)	3,0 (3)	3,53 (2)	0,0039 (4)	-0,70	1,12
	3,6 (4)	2,20 (1)						
	2,1 (2)	2,32 (1)						
Z3Y-Gli	2,0 (2)	2,12 (1)	0,00019 (2)	2,2 (2)	3,53 (2)	0,0042 (5)	1,12	1,27
	3,5 (4)	2,21 (1)						
	2,0 (2)	2,34 (1)						
Z3Y-Lys-esteq	1,4 (1)	2,10 (1)	0,00049 (5)	3,0 (3)	3,53 (2)	0,0045 (5)	-5,62	1,91
	3,4 (4)	2,20 (1)						
	2,5 (3)	2,32 (1)						
Z3Y-Lys-esteq	2,0 (2)	2,11 (1)	0,00012 (1)	2,7 (3)	3,51 (2)	0,0045 (5)	3,75	3,41
	3,2 (3)	2,22 (1)						
	1,7 (2)	2,35 (1)						

Las **Tablas 2.4** y **2.5** resumen los resultados de los ajustes de los datos de EXAFS para los geles preparados con aminoácidos y con ácido cítrico, respectivamente. Los

resultados de estas tablas evidencian que el entorno alrededor del Zr es diferente para cada grupo, como ya se mencionó.

El Zr se encuentra en su forma de tetrámero $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ (**Figura 2.3**) tanto en el nitrato como en el cloruro de circonilo (que es el reactivo utilizado en estas síntesis) y además, en las referencias [21-23], mediante estudios de XPD, SAXS, dispersión de luz y EXAFS a baja temperatura, se determinó que mantiene esta estructura en solución. Dada la similitud de las distancias Zr-O y Zr-Zr obtenidas, se puede concluir que, para el grupo de geles precursores preparados con aminoácidos, el Zr se encuentra en su estado de tetrámero, con 4 oxígenos haciendo un puente oxo entre los circonios y 4 “oxígenos” como “oxígenos” quelantes. Como ya se mencionó en la Sección 2.1.4.4, estos “oxígenos” quelantes pueden también incluir al nitrógeno, ya que no se puede distinguir O del N en este análisis.

Tabla 2.5: Resultados del análisis de EXAFS en el borde K del Zr para geles precursores preparados con ácido cítrico. **NC:** número de coordinación. **d:** distancia Zr-O o Zr-Zr. **σ^2 :** parámetro de Debye-Waller. **ΔE_o :** energía del borde. **R:** bondad de ajuste.

Muestra	Primera esfera			Segunda esfera				ΔE_o (eV)	r (%)
	NC	d (Å)	σ^2 (Å ²)	NC (Zr-Zr)	NC (Zr-C)	d (Å)	σ^2 (Å ²)		
Z3Y-Cit-1.25	7,9	2,18	0,0091	1,6 (2)		3,53 (2)	0,0044 (4)	2,8	2,35
					2,7 (3)	3,52 (2)	0,0047 (5)		
Z3Y-Cit-3.75	8,5	2,15	0,0081	1,4 (1)		3,51 (2)	0,0037 (4)	-1,8	3,45
					4,8 (5)	3,46 (2)	0,0074 (7)		
Z3Y-Cit-4	9 (9)	2,15	0,0080	1,2 (1)		3,52 (2)	0,0038 (4)	-1,2	2,31
					3,9 (4)	3,49 (2)	0,0047 (5)		
Z3Y-Cit-5	8,8	2,15	0,0085	1,4 (1)		3,51 (2)	0,0036 (4)	-0,2	1,77
					3,8 (4)	3,48 (2)	0,0084 (8)		
Z3Y-Cit-6	9 (9)	2,15	0,0088	1,3 (1)		3,51 (2)	0,0029 (3)	-2,5	2,69
					4,6 (5)	3,48 (2)	0,0062 (6)		
Z10Y	8,4	2,15	0,0084	1,6 (2)		3,51 (2)	0,0032 (3)	0	2,26
					4,5 (5)	3,48 (2)	0,0069 (7)		
Z12Y	8,7	2,15	0,0083	1,6 (2)		3,51 (2)	0,0031 (3)	0,2	2,26
					4,3 (4)	3,48 (2)	0,0065 (7)		

Considerando lo anterior, es lógico suponer que en las muestras con ácido cítrico existen en realidad dos tipos diferentes de oxígenos: unos quelantes, que provienen de esta molécula y otros que forman un puente oxo entre los circonios.

Los oxígenos quelantes provienen de los grupos carboxilo de los aminoácidos (pero en este caso no se puede descartar al nitrógeno, ver la Sección 2.1.4.4) y del ácido cítrico. En las rutas de síntesis estequiométricas con l-lisina (**Figura 2.16**) y con glicina (**Figura 2.17**), no hay suficiente combustible (relación 0,30 y 1,14, respectivamente) para bloquear el acceso al Zr y, además, la glicina y la l-alanina (**Figura 2.18**) son aminoácidos pequeños que no presentan impedimento estérico. Por ello, en estas muestras es probable que, además del nitrato, alguna molécula de agua esté coordinando al Zr como se mostró en la Sección 2.2.1.3. Esto no sucede en las muestras conteniendo ácido cítrico (**Figura 2.12**), ya que éste es voluminoso y presenta un impedimento estérico que impide la entrada de otras moléculas, como el nitrato, que ya se mostró que se encontraba libre en estas muestras.

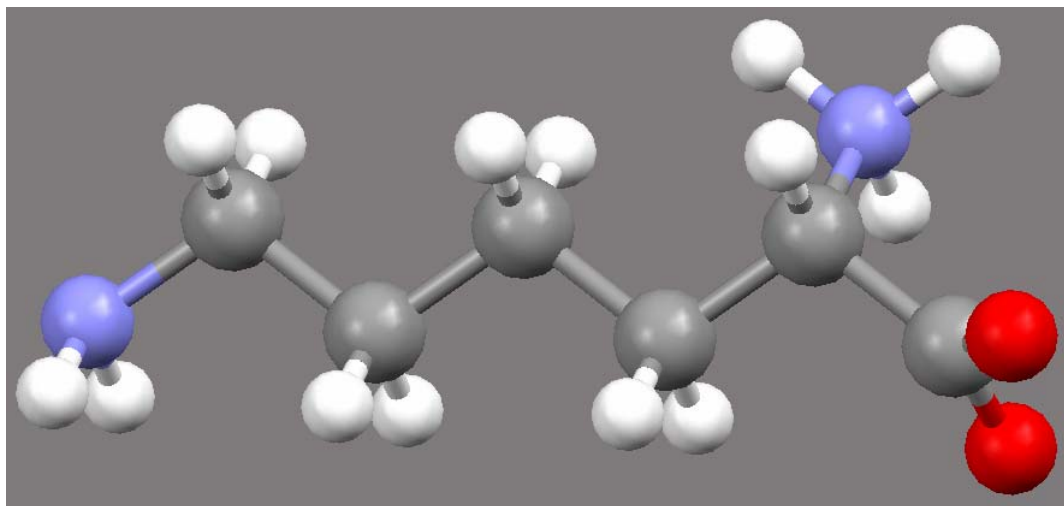


Figura 2.16: Estructura espacial de la l-lisina (hidrógeno en blanco, carbono en gris, oxígeno en rojo y nitrógeno en azul). Forma Zwitterión.

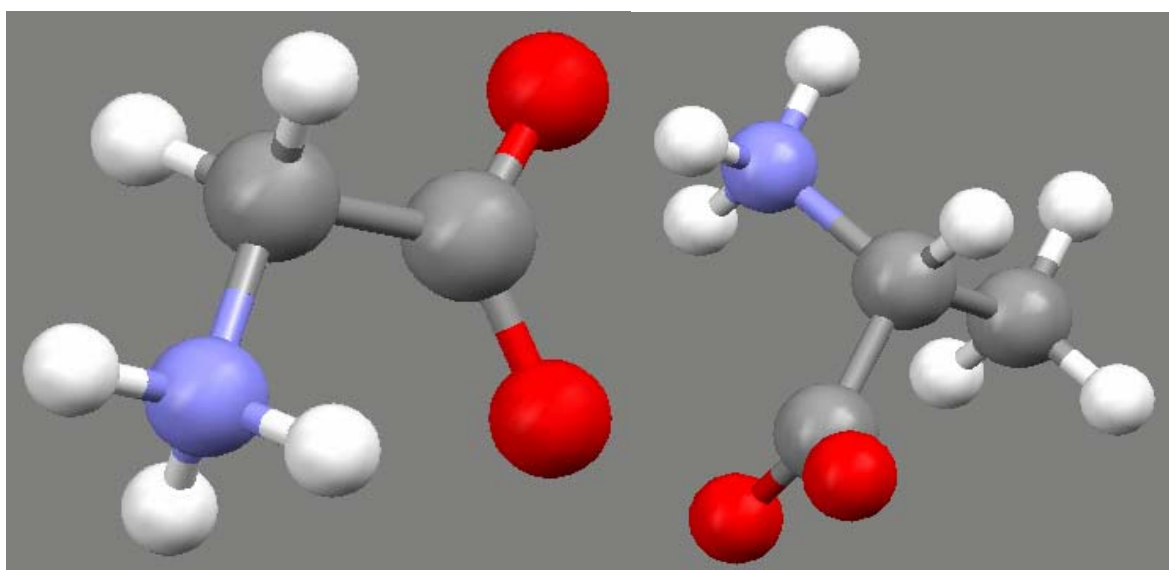


Figura 2.17: Estructura espacial de la glicina. Forma Zwitterión.

Figura 2.18: Estructura espacial de la l-alanina. Forma Zwitterión.

Por último, a pesar de lo discutido anteriormente, para obtener un buen ajuste para el caso de los geles con ácido cítrico fue necesario agregar al modelo “oxígenos” adicionales a una distancia similar al enlace Zr-Zr. Estos “oxígenos” son probablemente átomos de carbono provenientes del esqueleto del ácido cítrico que se sitúan aproximadamente a dicha distancia.

2.2.1.4.2 Borde K del Y.

La **Figura 2.19** muestra los espectros de XANES para los geles precursores Z10Y, Z12Y, Z3Y-Gli-Esteq y Z3Y-Cit-4, donde se puede observar que el entorno local alrededor del Y es similar para las 4 muestras y muy parecido al ya discutido en el punto anterior para las muestra preparadas con ácido cítrico.

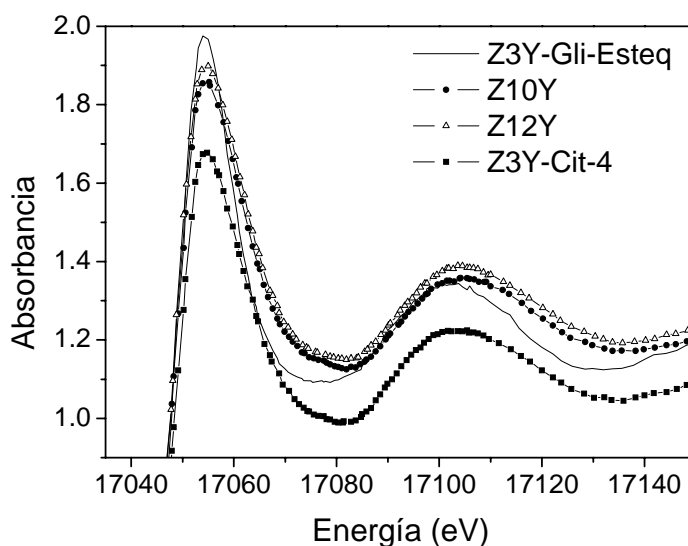


Figura 2.19: Espectros XANES en el borde K del Y de las muestras.

La **Figura 2.20** muestra la señal EXAFS con un peso de k para el gel Z10Y, donde se nota la pérdida de señal para k mayores a 9 \AA^{-1} , indicando que no existe una segunda esfera alrededor del Y y que, entonces, éste se encuentra aislado en el gel. Las demás muestras presentaron señales similares. Los resultados obtenidos del análisis de EXAFS en el borde K del Y están resumidos en la **Tabla 2.6**.

Para ambos bordes de absorción, se observa que las distancias catión- O_{quelante} determinadas para todas las rutas de síntesis son similares, pero con las distancias ligeramente más largas en el caso de los geles con aminoácidos. Esto se puede explicar considerando que la constante de formación del complejo entre el ácido cítrico y el catión (Zr o Y) es mucho mayor que las constantes para los aminoácidos. Para el

complejo con cítrico es de aproximadamente 10^{10} [24], mientras que con los aminoácidos es de alrededor de 10^5 [25]. Entonces el complejo con ácido cítrico presenta un enlace más fuerte y por lo tanto más corto.

Tabla 2.6: Resultados del análisis de EXAFS en el borde K del Y para los geles precursores. **NC:** número de coordinación. **d:** distancia Zr-O o Zr-Zr. **σ^2 :** parámetro de Debye-Waller. **ΔE_o :** energía del borde. **R:** bondad de ajuste.

Muestra	Primera esfera			ΔE_o (eV)	r (%)
	NC	d (Å)	σ^2 (Å ²)		
Z3Y-Gli-Esteq	8,3 (8)	2,39 (1)	0,0063 (6)	2,7	0,92
Z3Y-Cit-4	7,8 (7)	2,35 (1)	0,0084 (8)	1,5	0,87
Z12Y	6,5 (7)	2,35 (1)	0,0072 (7)	3,1	0,91
Z10Y	7,0 (7)	2,34 (1)	0,0084(8)	1,6	1,41

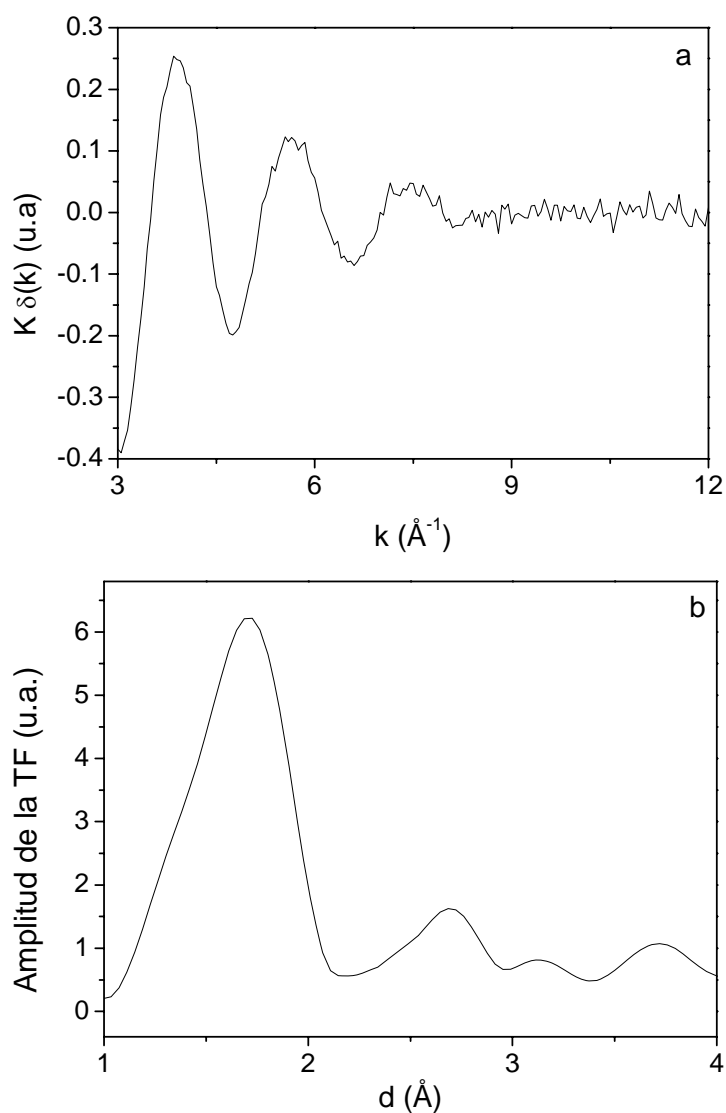


Figura 2.20: Señal EXAFS **a)** y amplitud de la TF **b)** para Z10Y en el borde k del Y.

2.2.2 Análisis de la combustión.

2.2.2.1 Medición de temperatura y determinación del contenido de carbón de las cenizas.

Los resultados de las mediciones de temperatura y contenido de carbón en las cenizas se resumen en la **Tabla 2.7**. Desafortunadamente no se pudo establecer ninguna correlación con las condiciones de síntesis y la temperatura o el contenido total de carbón para la serie Z3Y, debido a que en ninguna de las síntesis los reactivos orgánicos reaccionan completamente. Además, debido a la utilización del criterio de relación equivalente (Φ) [26], utilizado en coherencia para comparar el poder oxidante de una mezcla o molécula, en el cálculo de las equivalencias entre combustibles para la relación metal/combustible, el calor liberado total es el mismo. Aun así, se pueden realizar algunas observaciones.

Tabla 2.7: Temperatura máxima alcanzada durante la síntesis, porcentaje m/m de óxido en el gel y tamaño de cristallita y contenido de carbón de las cenizas.

Gel	Temperatura (°C) ($\pm 15^\circ\text{C}$)	% óxido en el gel	D (nm)	Contenido Carbón (%)
Z3Y-Lys	400	56 (1)	amorfo	32,3 (1)
Z3Y-Lys-Esteq	440	85 (1)	4,0 (5)	11,2 (1)
Z3Y-Ala	518	54 (1)	4,0 (5)	37,3 (1)
Z3Y-Cit-1.25	540	54 (1)	7,2 (5)	26,4 (1)
Z3Y-Cit-5	645	37 (1)	6,2 (5)	11,9 (1)
Z3Y-Cit-3.75	600	28 (1)	5,1 (5)	10,0 (1)
Z3Y-Cit-2	220	--	--	--
Z3Y-Cit-4	648	37 (1)	6,4 (5)	36,2 (1)
Z3Y-Cit-6	642	37 (1)	6,2 (5)	44,0 (1)
Z3Y-Gli-Esteq	653	76 (1)	6,3 (5)	8,0 (1)
Z3Y-Gli	664	45 (1)	6,4 (5)	24,5 (1)
Z5Y	610	36 (1)	6,3 (5)	38,5 (1)
Z10Y	739	35 (1)	6,4 (5)	8,2 (1)
Z12Y	776	35 (1)	6,5 (5)	10,5 (1)
Z15Ce	1009	--	14,4 (5)	4,3 (1)

La temperatura parece depender esencialmente del tipo de combustible y no de la ruta utilizada. Tampoco depende del pH final, a menos que éste sea bastante ácido ($\text{pH} < 2$), condición en la cual se da una disminución de la temperatura. Para el caso de Z3Y, esta disminución es abrupta y coincide con la aparición de la fase monoclinica (ver Sección 2.2.3.1.1). Z5Y también presenta una disminución de temperatura, pues dada la dependencia con la composición, debería quemar a una temperatura de aproximadamente 700°C (si su pH final fuese próximo a 5), pero lo hace a 610°C . Estas

últimas observaciones indican que, para pH mayores o iguales a 4, la concentración de amonio no influye en la temperatura de combustión.

Con la variación de la relación combustible/metal (muestras Z3Y-Cit-1.25/5/3.75), se nota que la temperatura máxima se produjo en el gel Z3Y-Cit-5, que probablemente tenga la relación Φ más cercana a 1 de la serie y, por ello, como se demuestra experimentalmente en la referencia [26], libere el máximo de energía.

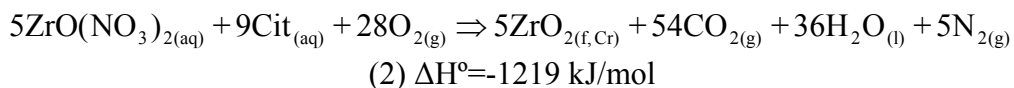
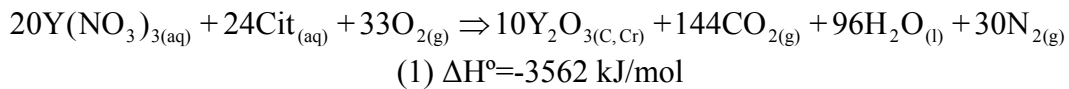
Considerando los siguientes datos:

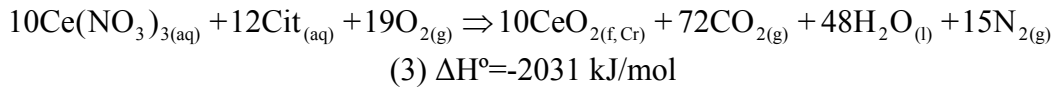
Tabla 2.8: Datos utilizados para calcular las entalpías de las reacciones 1, 2 y 3.

	entalpía (kJ/mol)	Ref.
$Y^{3+}(aq, NO_3^-)^a$	-723,83	26
$HNO_3(l)^a$	-173,85	17
$HNO_3(aq)^b$	-30,11	17
$Y(NO_3)_3(aq)^a$	-1335,71	calculado
$Ce(NO_3)_3(aq)^a$	-1225,03	28
$ZrO(NO_3)_2(aq)^a$	-1909,15	28
Cítrico (<i>cr</i>) ^a	-1543,8	17
Cítrico (<i>aq</i>) ^b	22,5	17
Cítrico (<i>aq</i>) ^a	-1521,3	calculado
$ZrO_2(m, cr)^a$	-1097	29
$ZrO_2m \rightarrow ZrO_2f^a$	9,7	30
$Y_2O_3(C, cr)^a$	-1900	29
$Y_2O_3c \rightarrow Y_2O_3f^a$	24,3	30
$CeO_2(f, cr)^a$	-1090	28
$ZrO_2-2.8\% \text{ molar } Y_2O_3^{a,d}$	8	30
$ZrO_2-10\% \text{ molar } Y_2O_3^{a,d}$	-4	30
$ZrO_2-12\% \text{ molar } Y_2O_3^{a,d}$	-6	31
$ZrO_2-CeO_2^{a,d}$	8,5	31
$CO_2(g)^a$	-393	17
$H_2O(l)^a$	-242	17

a: entalpía de formación. **b:** entalpía de disolución. **d:** a partir de los óxidos puros.
m: fase monoclinica. **f:** fase fluorita o pseudofluorita **C:** fase cúbica.

se puede entender las diferentes temperaturas que se obtienen con la variación de la composición, pues, calculando la entalpía de formación molar de los óxidos de acuerdo a las siguientes reacciones, teniendo en cuenta que Φ [26] sea 1:





Todo lo anterior permite entonces calcular el calor liberado en la reacción de formación de las soluciones sólidas basadas en ZrO_2 , a partir de los reactivos en solución (**Tabla 2.9**).

Tabla 2.9: Entalpías de formación de los óxidos mixtos a partir de los reactivos en solución.

Oxido Mixto	entalpía (kJ/mol)
ZrO_2 -2,8 % molar Y_2O_3	-1265
ZrO_2 -10 % molar Y_2O_3	-1442
ZrO_2 -12 % molar Y_2O_3	-1490
ZrO_2 -15 % molar CeO_2	-1324

Como se observa a partir de los resultados de este cálculo para la serie de soluciones sólidas dopadas con Y_2O_3 , el calor liberado en la reacción aumenta con el contenido de Y_2O_3 , lo que permite explicar el aumento de la temperatura a la que llega la combustión.

Para el caso del dopaje con CeO_2 , el calor liberado es menor al de las muestras con 10 ó 12 % molar de Y_2O_3 , pero, comparando las curvas de C_p en función de la temperatura presentadas en las referencias [32-35], se determina que el C_p del óxido mixto ZrO_2 -10 % molar Y_2O_3 es más grande que el de la ZrO_2 -15 % molar CeO_2 , con lo que la temperatura final para este último aumenta. El bajo contenido de carbón en las cenizas de este material puede estar relacionado con esta alta temperatura durante el proceso de combustión, pero también se debe tener en cuenta que es un muy buen catalizador de la oxidación de materia orgánica (ver Capítulo 4, Sección 4.2).

Para las muestras estequiométricas, el bajo contenido de carbón en las cenizas comparado con las rutas no estequiométricas, se debe sencillamente a que los respectivos geles precursores contenían una menor concentración de combustible (ver **Tabla 2.7**).

2.2.2.2 Tamaño de cristalita en las cenizas.

Como se deduce de los resultados presentados en la **Tabla 2.7**, existe una correlación positiva entre el porcentaje de óxido presente en los geles y el tamaño de la

cristalita (D) de las cenizas. Esto se explica simplemente considerando la dilución del precursor del óxido: cuanto más diluido se encuentra, más difícil es que los cationes difundan hacia un centro de cristalización para hacer crecer la cristalita.

El volumen y velocidad de los gases expulsados y la temperatura de combustión de la síntesis no parecen tener una influencia en el tamaño de cristalita de las muestras sintetizadas. Sin embargo, sí pueden tener una gran influencia en el grado de aglomeración de los polvos o tamaños de grano. Futuros estudios de área específica BET, TEM, SAXS a ultra pequeño ángulo, etc. posiblemente permitirán dilucidar esta cuestión.

2.2.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de los gases generados.

En la **Figura 2.21** están graficadas las curvas de FTIR de los gases de combustión de algunas muestras típicas. La demás muestras presentaron curvas similares.

Debido a la forma en que se capturaron los gases, no es posible hacer una estimación cuantitativa de la cantidad o composición de los gases liberados, pero se pueden realizar algunas observaciones cualitativas.

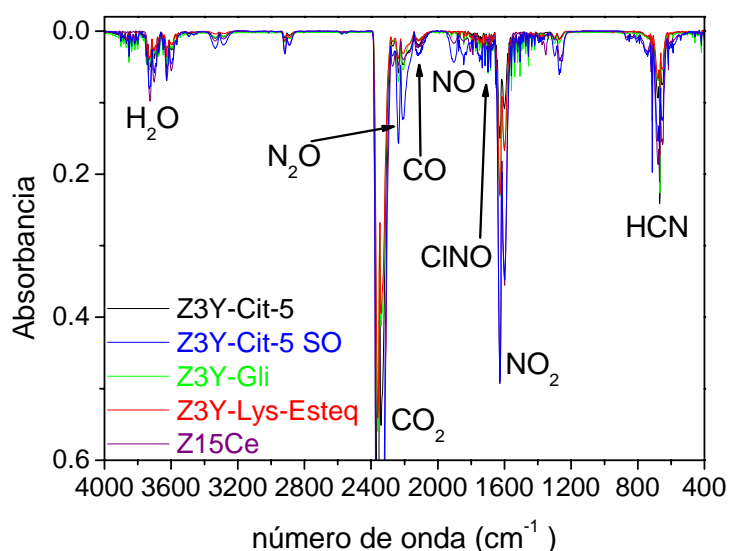


Figura 2.21: Espectros FTIR selectos de los gases de combustión.

Todas las muestras generan los mismos gases: N_2O (2220 cm^{-1}) [15], como se discutió en 2.2.1.1, NO (1870 cm^{-1}) [15], NO_2 (1610 cm^{-1}) [15], CO (2130 cm^{-1}) [15] y CO_2 (2340 cm^{-1}) [15]. Todos ellos provenientes de la descomposición térmica del NH_4NO_3 [8 & 9] o de la combustión de materia orgánica en presencia de nitratos [10].

Además de HCN (710 cm^{-1}) [15], el cual se genera fácilmente en un ambiente oxidante en presencia de nitrógeno, como se demuestra en experimentos de oxidación de anilinas en las referencias [36-38] o la fusión de sodio con materia orgánica. Considerando estos 6 gases y la presencia de agua es posible justificar todos los picos observados. Seguramente también se genera N_2 en todos los procesos de combustión analizados, como se planteó en las reacciones de las rutas estequiométricas, pero este gas no es detectable por FTIR.

La presencia del gas ClNO en las rutas no estequiométricas como traza en los gases de combustión, confirma el mecanismo propuesto en el CINSO con anterioridad a este trabajo para el proceso de eliminación de cloruros cuando se realiza la conversión a nitratos [39].

También fue posible establecer que el oxígeno del aire no es indispensable para la combustión de los geles, pues se logró realizar exitosamente el proceso de combustión en un ambiente libre de oxígeno. Consistente con esto, las medidas de FTIR de esta muestra (Z3Y-CIT-5 SO), evidencian un incremento de óxidos de nitrógeno reducidos.

Finalmente, se puede comentar la alta proporción de CO_2 generado en la combustión del gel Z15Ce. Esto es explicable por la mayor temperatura alcanzada durante el proceso y, además, como ya se discutió anteriormente, el óxido generado es muy buen catalizador de la oxidación total de materia orgánica (ver Capítulo 4, Sección 4.2).

2.2.3 Análisis de los polvos cerámicos

2.2.3.1 Estructura cristalina.

Los resultados de las mediciones de XPD indicaron que solamente la muestra Z3Y-Cit-2 presentó la fase monoclinica. Los tamaños promedio de cristalita (D) de los polvos calcinados se presentan en la **Tabla 2.10**. En ella, se observa la tendencia con el aumento de la temperatura de combustión de disminuir el tamaño de cristalita (representado en la **Figura 2.22**). La muestra conteniendo CeO_2 presenta tamaños de cristalita más grandes, a pesar de su alta temperatura de combustión (**Tabla 2.7**), que sugeriría lo contrario, pero estos materiales son más reactivos (crecen más fácilmente con la temperatura); comparase el tamaño de cristalita obtenido a igual temperatura para el caso de $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (aprox. 20 nm a 500°C) [40] contra el de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (aprox. 8 nm

a 500°C) [41].

Tabla 2.10: Tamaño promedio de cristalita de los polvos calcinados.

Composición	% fase monoclinica	D (nm)
Z3Y-Lys	0	10,9 (5)
Z3Y-Lys-Esteq	0	10,7 (5)
Z3Y-Ala	0	9,2 (5)
Z3Y-Cit-1.25	0	9,5 (5)
Z3Y-Cit-5	0	9,0 (5)
Z3Y-Cit-3.75	0	10,4 (5)
Z3Y-Cit-2	100	--
Z3Y-Cit-4	0	9,3 (5)
Z3Y-Cit-6	0	10,3 (5)
Z3Y-Gli-Esteq	0	9,6 (5)
Z3Y-Gli	0	9,6 (5)
Z5Y	0	7,9 (5)
Z10Y	0	7,2 (5)
Z12Y	0	7 (5)
Z15Ce	0	14,4 (5)
Z90Ce	0	28 (1)

En la **Tabla 2.10** se observa la tendencia con el aumento de la temperatura de combustión de disminuir el tamaño de cristalita (representado en la **Figura 2.22**). La muestra conteniendo CeO₂ presenta tamaños de cristalita más grandes, a pesar de su alta temperatura de combustión (**Tabla 2.7**), que sugeriría lo contrario, pero estos materiales son más reactivos (crecen más fácilmente con la temperatura); comparase el tamaño de cristalita obtenido a igual temperatura para el caso de CeO₂-Y₂O₃ (aprox. 20 nm a 500°C) [40] contra el de ZrO₂-Y₂O₃ (aprox. 8 nm a 500°C) [41].

De los datos de las **Tablas 2.7** y **2.10**, en especial agrupando Z3Y-Lys y Z3Y-Lys-Esteq, Z3Y-Cit-4, Z3Y-Cit-5 y Z3Y-Cit-6 y Z3Y-Gli-Esteq y Z3Y-Gli, se puede notar que el carbón residual, que podría tener un efecto en el crecimiento de la cristalita al quemarse en la etapa de calcinación y generar así una alta temperatura local, no presenta efecto alguno, pues cada una de estas series, dentro de la serie, quemaron a la misma temperatura pero sus cenizas presentaron muy diferentes cantidades de carbón residual.

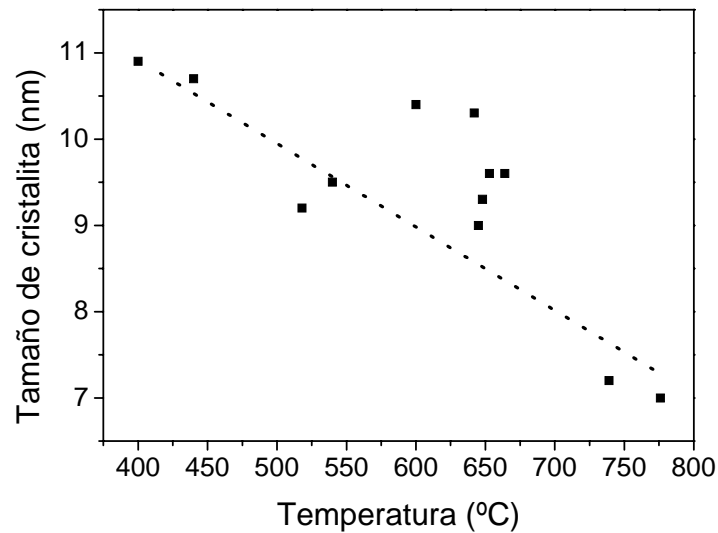


Figura 2.22: Tamaño de cristalita en los polvos cerámicos versus temperatura de combustión.

Comparando también los datos de las **Tablas 2.7 y 2.10**, pero ahora los tamaños de cristalita informados, se observa que, luego de calcinar, las cristalitas de las combustiones más calientes crecen menos. Esto puede explicarse si se considera que a mayor temperatura las cristalitas de las cenizas quedan más consolidadas y, por ello, no crecen tanto en el proceso de calcinación posterior, particularmente cuando éste se realiza a una temperatura significativamente inferior a la temperatura alcanzada durante la combustión. En la **Figura 2.23**, se grafica la relación de los tamaños de cristalita antes y después de calcinar en función de la temperatura de la combustión.

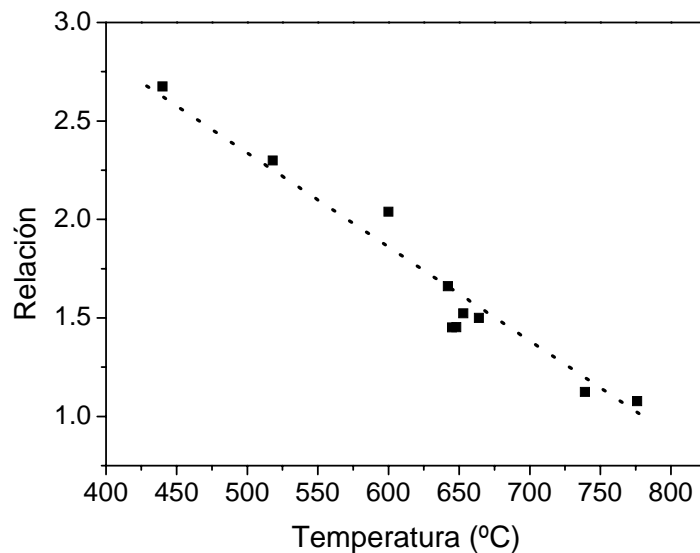


Figura 2.23: Relación de tamaño de cristalita de los polvos y las cenizas versus temperatura de combustión

2.2.3.1.1 Influencia del pH.

Como se puede observar de los resultados obtenidos de las muestras Z3Y-Cit-2/4/6 y Z5Y, el pH final de la síntesis influye en la estructura final obtenida; en el caso de las muestras de ZrO_2 -2,8 % molar % Y_2O_3 es necesario un pH mínimo (situado entre 2 y 4) para obtener la estructura metaestable tetragonal, mientras que para la muestra conteniendo 5 % molar Y_2O_3 , el pH ya no influye en la estructura cristalina.

Considerando la baja temperatura de combustión de la síntesis de Z3Y-2, es posible que este gel presente una estructura local similar a la de la fase monoclinica, la cual se retiene cuando el gel quema. Esta hipótesis debe ser analizada en trabajos futuros.

2.2.3.2 Estudios morfológicos.

Se eligieron algunos polvos cerámicos sintetizados por las rutas no estequiométricas para estudiar el efecto del combustible y del tratamiento térmico en su morfología. Los combustibles utilizados fueron los mismos analizados en las secciones anteriores (ácido cítrico, glicina, lisina y alanina). La temperatura de calcinación se varió entre 600 y 900°C. En esta Sección, para un mayor énfasis, se separaron los resultados de la discusión.

2.2.3.2.1 Resultados de cristalografía, microscopía y área específica BET.

Los tamaños medios de cristalita, D , y las áreas específicas BET, A , de las muestras seleccionadas para esta sección, calcinadas a 600°C, se informan en la **Tabla 2.11**. Se puede notar que, a pesar de haber sido sintetizados con distintos combustibles, todos los polvos presentaron valores de D y A similares. La **Figura 2.24** presenta D en función de la temperatura de calcinación para todas las rutas de síntesis usadas en este trabajo. Se observa que aumenta monótonamente con la temperatura de calcinación, nuevamente con pocas diferencias para las distintas rutas de síntesis.

Tabla 2.11: Tamaño promedio de cristalita (D) y área BET (A) para muestras calcinadas a 600°C.

Combustible	D (nm)	A (m ² /gr.)
Lisina	11 ± 1	15,8 ± 0,3
Glicina	10 ± 1	14,2 ± 0,3
Alanina	9 ± 1	16,3 ± 0,3
Acido Cítrico	10 ± 1	13,6 ± 0,3

Las observaciones por ESEM indicaron que los polvos cerámicos preparados con diferentes combustibles presentan similar morfología a escala microscópica. Ellos están formados de aglomerados porosos cuyos tamaños varían entre 50 a 100 μm .

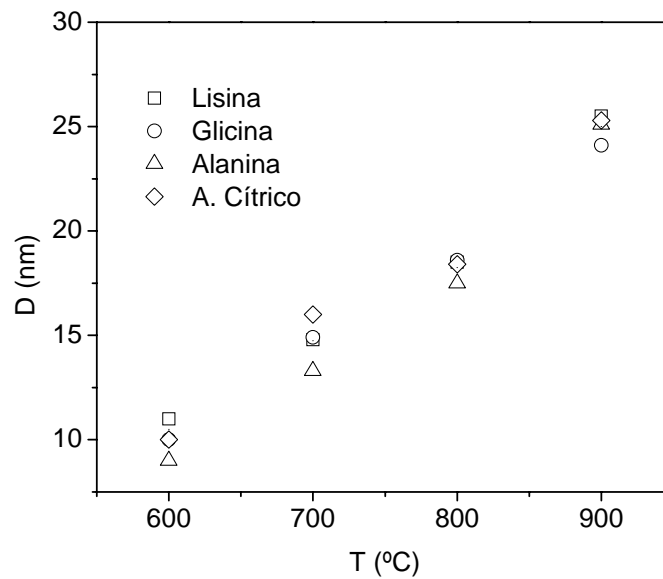


Figura 2.24: Tamaño promedio del cristalito (D) para las muestras preparadas con diversos combustibles en función de la temperatura de calcinación.

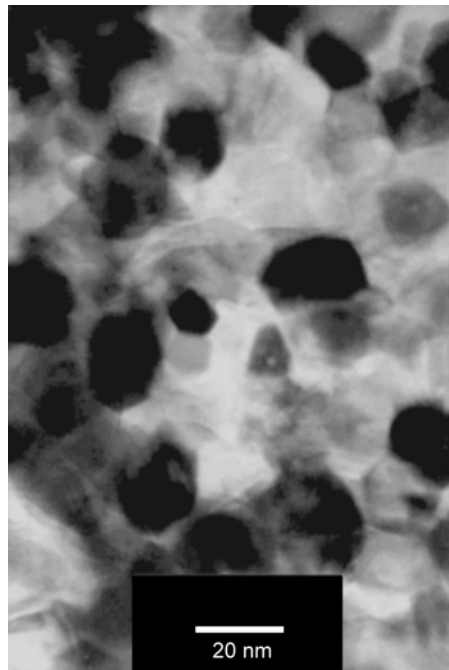


Figura 2.25: Imagen TEM de campo claro que presenta la morfología típica de un polvo final sintetizado usando ácido cítrico como combustible y calcinado a 600°C.

Observaciones de TEM de campo claro, como la micrografía mostrada en la **Figura 2.25** sugieren que, a una escala más fina, estos aglomerados están formados de pequeños conjuntos de nanopartículas. Como existió una clara correlación entre las

formas y tamaños derivados del campo claro y del campo oscuro, se dedujo que las nanopartículas observadas en las imágenes de campo claro son, de hecho, cristalitas nanoscópicas. Los tamaños medios de estas nanopartículas resultaron similares a los tamaños de cristalitas obtenidos a partir de XPD. Los poros grandes de la micrografía de la **Figura 2.25** son fácilmente visibles, pero los detalles de la nano-porosidad desarrollada dentro de los granos no es evidente. Por esta razón, no se realizaron estudios sistemáticos y cuantitativos de TEM para la caracterización de las variaciones en nanoporosidad para diferentes combustibles y temperaturas de calcinación. En cambio, se consideró más adecuado realizar un estudio por SAXS de estas muestras.

2.2.3.2.2 Resultados de dispersión de rayos X a pequeños ángulos.

Los ajustes de SAXS de todos los polvos de ZrO_2 -2,8 % molar Y_2O_3 estudiados en esta sección se grafican en la **Figura 2.26** en una escala log-log. Todas las curvas de SAXS siguen un comportamiento lineal asintótico a altos q , con una pendiente aproximadamente igual a 4, indicando así que la intensidad SAXS obedece en todos los casos la ecuación de Porod (Ecuación **SAXS4**). Esto apoya el modelo de dos densidades electrónicas propuesto a fin de describir la estructura porosa a escala nanométrica.

Es importante mencionar que es de esperar que se desarrollen estructuras nanoporosas en xerogeles sujetos a media y alta temperatura, debido a la eliminación parcial o total de las especies orgánicas al calentar. Esta nanoporosidad ha sido cuantitativamente caracterizada para muchos xerogeles, como los basados en SnO_2 [42] o SiO_2 [43].

Las curvas de SAXS (**Figura 2.26**) correspondientes a muestras sintetizadas con alanina, glicina o lisina, calcinadas a $600^\circ C$, presentan una “rodilla” a valores de q cercanos a $0,007 \text{ nm}^{-1}$. Ésta se mueve hacia valores de q más bajos con la temperatura de calcinación. Para analizar los datos de SAXS se consideró que la dispersión de rayos X es debido a nanoporos aislados y espacialmente no-correlacionados, embebidos en una matriz esencialmente homogénea. Bajo esta hipótesis, las “rodillas” observadas en las curvas de SAXS en la **Figura 2.26** indican un tamaño de nanoporos con una distribución de tamaño bastante amplia. Este rasgo no aparece en la curva de SAXS correspondiente a las muestras preparadas con ácido cítrico.

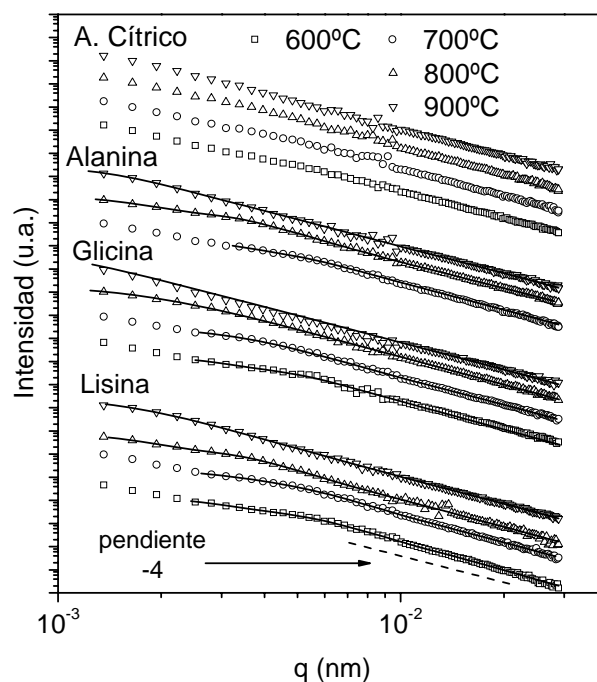


Figura 2.26: Curva de intensidad SAXS en escala log-log para todas las muestras estudiadas. Los mejores ajustes de los modelos de SAXS obtenidos del GNOM para las muestras sintetizadas con alanina, glicina o lisina como combustible se presentan con líneas llenas. Las curvas fueron desplazadas arbitrariamente en el eje vertical para mayor claridad.

La función de distribución de volumen de los nanoporos, $V(R)$, correspondientes a polvos preparados con alanina, glicina y lisina como combustibles, fue determinada usando el programa GNOM (**Figura 2.27**). Para éstas muestras, las curvas $I(q)$ correspondientes al mejor ajuste a los datos experimentales están mostradas en la **Figura 2.26** (líneas sólidas).

En contraste, no se logró un ajuste satisfactorio para las curvas correspondientes al polvo sintetizado con ácido cítrico. En este caso, se observa una dependencia casi lineal de la intensidad SAXS en una escala log-log sobre la mayor parte del intervalo de q , sugiriendo así una muy amplia distribución de volumen de poros.

Teniendo en cuenta que generalmente los poros entre granos o aglomerados de nanocristales son mucho más grandes que los nanoporos dentro de ellos, se espera que la contribución a la intensidad SAXS de aquéllos, comparativamente grandes, se concentre en un intervalo de valores de q muy bajos. A este respecto, es importante notar que en la **Figura 2.26** se observan desviaciones de la intensidad SAXS a valores de q muy pequeños en varias de las curvas experimentales.

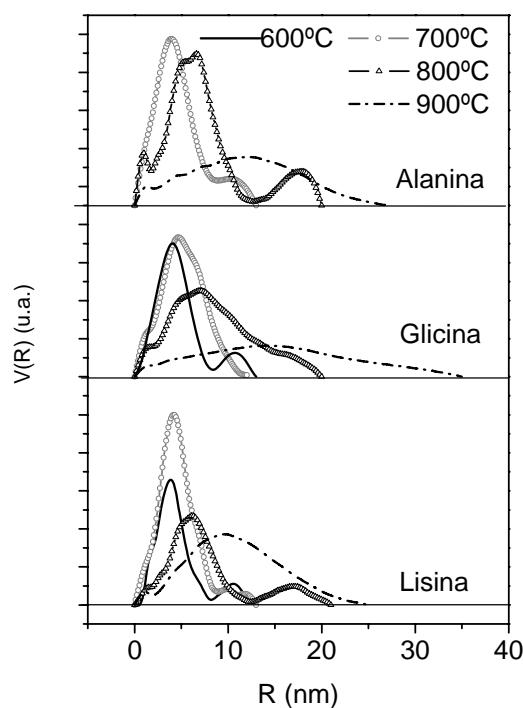


Figura 2.27: La función de distribución de volumen, $V(R)$, obtenida de los datos de SAXS usando el GNOM para las muestras sintetizadas con alanina, glicina o lisina como combustibles.

Teniendo en cuenta lo anterior, el ajuste de las curvas de SAXS correspondientes a alanina, glicina y lisina está relacionado con los poros nanométricos dentro de los granos. La mayor parte de la intensidad SAXS adicional es posiblemente debida a los poros intergranulares, que no pueden ser detectados, pues el valor mínimo de q que fue posible medir en las condiciones experimentales empleadas en la línea D11A-SAXS1 del LNLS fue $q_{\min} = 0,0012 \text{ nm}^{-1}$.

2.2.3.2.3 Discusión de los resultados morfológicos.

El radio del nanoporo correspondiente al máximo de la distribución del volumen, $R(V_{\max})$, está graficado en la **Figura 2.28(a)** en función de la temperatura de calcinación para rutas diferentes. $R(V_{\max})$ fue considerado como una aproximación al promedio ponderado en volumen de los radios del poro. Este valor permanece aproximadamente constante para temperaturas de calcinación entre 600 y 700°C y aumenta para $T > 700^\circ\text{C}$. Por otra parte, el ancho a mitad de altura de pico del principal modo de la $V(R)$, W , trazada en la **Figura 2.28(b)**, también presenta una tendencia creciente con la temperatura de calcinación, como se esperaría de acuerdo a la teoría clásica de crecimiento de Ostwald desarrollada por Lifshitz y Slyozov [44]. Estas

características indican que la calcinación a temperaturas crecientes conduce al crecimiento del tamaño de los nanoporos.

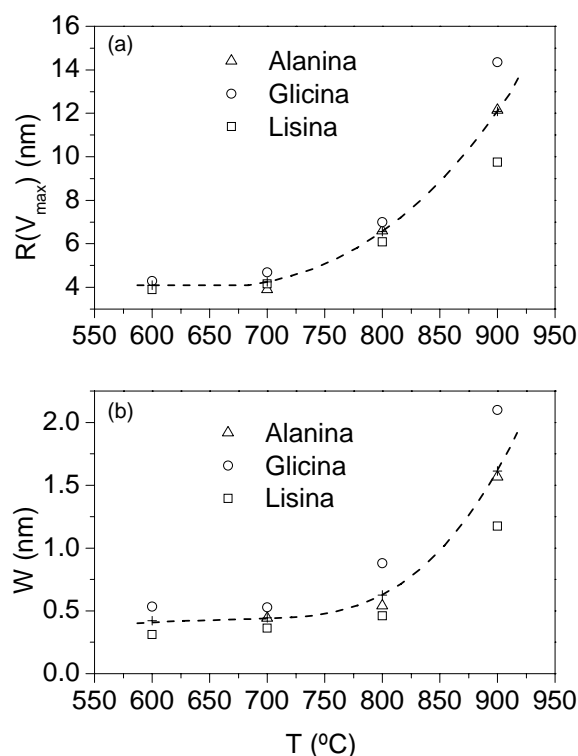


Figura 2.28: (a) Radio de Nanoporo correspondiente al máximo de la distribución del volumen, $R(V_{max})$ y (b) ancho a mitad de pico del modo principal de $V(R)$, W , en función de la temperatura de calcinación para muestras sintetizadas con alanina, glicina o lisina como combustible.

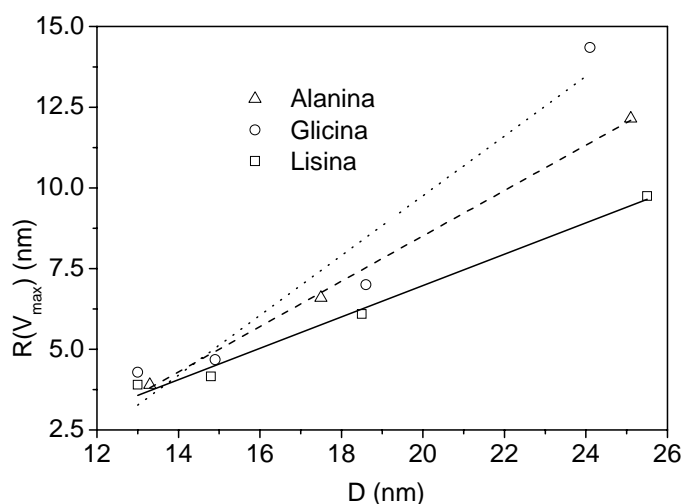


Figura 2.29: Radio de nanoporo correspondiente al máximo de la distribución de volumen, $R(V_{max})$, en función de D para las muestras preparadas con alanina, glicina o lisina como combustible, calcinadas a diversas temperaturas. Las líneas rectas son una guía para el ojo.

Es importante destacar que D y el radio de nanoporo, $R(V_{max})$, graficados en las Figuras 2.24 y 2.28(a), respectivamente, presentan tendencias crecientes similares en función de la temperatura de calcinación. Este rasgo indica que los procesos de crecimiento para el nanocrystal y los nanoporos a temperaturas diferentes están

estrechamente correlacionados. Los resultados de la **Figura 2.29**, correspondientes a muestras preparadas con alanina, glicina o lisina y calcinadas a temperaturas diferentes, indican una relación aproximadamente lineal entre $R(V_{max})$ y D . Esto sugiere que los nanoporos están localizados entre las cristalitas nanométricas que, como ya se mencionó, forman aglomerados o granos de tamaños mayores.

Conforme a esta hipótesis, es esperable que el crecimiento de las nanocristalitas induzca un aumento correlacionado de los tamaños de los nanoporos. Por otra parte, la nanoporosidad es también afectada por su propio proceso de crecimiento, ya que los nanoporos más grande crecen a expensas de los pequeños. Se espera que este proceso de coalescencia de los nanoporos ocurra simultáneamente con el crecimiento de las cristalitas.

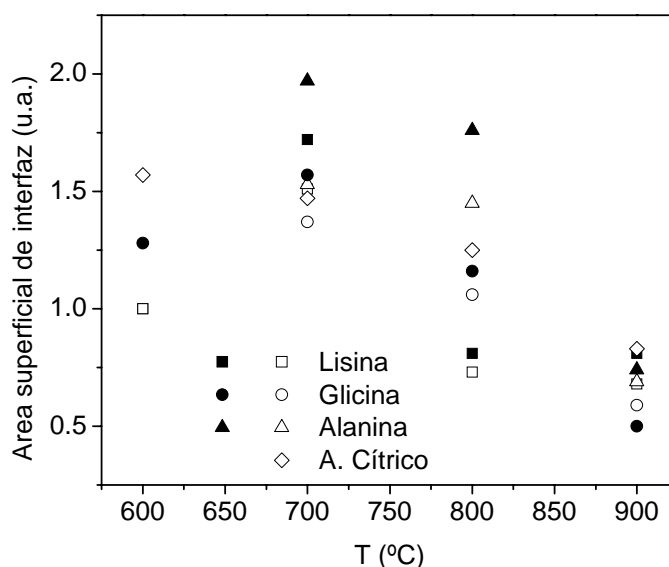


Figura 2.30: Área superficial de la interfaz (en unidades relativas, asumiendo el valor unitario para la muestra sintetizada con lisina y calcinada a 600°C) determinada usando la ecuación (4) (símbolos vacíos) y la ecuación (5) (símbolos llenos).

La **Fig. 2.30** presenta el área superficial de nanoporos, S_T , en unidades relativas, en función de la temperatura de calcinación para muestras diferentes. S_T fue determinada usando la ecuación de Porod (Ecuación **SAXS4**) para todas las muestras estudiadas y por la ecuación **SAXS5** para aquellos polvos sintetizados con alanina, glicina y lisina. Ambos procedimientos dieron resultados similares. Se puede notar que el área superficial de los nanoporos y su dependencia con la temperatura de calcinación son similares para todas las rutas de síntesis. Además, S_T aumenta con la temperatura de calcinación entre 600 y 700°C y disminuye para temperaturas mayores que 700°C. La tendencia creciente de S_T es probablemente debida a variaciones en el área superficial inducida por eliminación de residuos de especies volátiles aún presentes en los polvos a

pesar de la calcinación previa a 600°C. La disminución observada para calcinaciones a más alta temperaturas se debe al efecto clásico esperado para un proceso dominante de crecimiento de los nanoporos.

2.3 Conclusiones del capítulo.

Un aporte original de esta Tesis Doctoral fue el estudio detallado y sistemático de las rutas de síntesis de gelificación-combustión utilizadas en el CINSO para generar materiales nanométricos.

El análisis de los datos de SAXS de los geles precursores demuestra claramente que los mismos no presentan ningún tipo de contraste en su densidad electrónica hasta que se produce la combustión y por ende se mantienen homogéneos hasta ese momento. Esta homogeneidad también se observa, a otra escala, a simple vista, pues la solución permanece transparente e incolora hasta la oxidación del combustible. Los datos de FTIR permiten concluir que los grupos carboxilo complejan a los cationes, asegurando así la homogeneidad mencionada. El análisis de EXAFS permite determinar que el Zr se encuentra en estado de tetrámero, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, mientras que el Y se encuentra aislado.

La combustión sucede aún en ausencia de oxígeno y su temperatura depende de varios factores: tipo de combustible y relación combustible/metal y composición y naturaleza del óxido dopante, mientras que resulta prácticamente independiente del tipo de ruta o pH final ($\text{pH} > 4$).

Del estudio de las rutas de síntesis realizado en este trabajo, se puede concluir que, las mejores condiciones para obtener polvos cerámicos de tamaño de cristallita pequeño se dan cuando la síntesis presenta el menor porcentaje de óxido y la más alta temperatura de combustión posible.

El pH final influye en la estructura cristalina del polvo cerámico sólo para composiciones cercanas al límite monoclinica / tetragonal.

Los resultados de SAXS presentaron indicaron que la morfología de dichos polvos puede ser modelada como un sistema de dos densidades electrónicas con una interfaz abrupta.

Los polvos preparados con aminoácidos presentan una estructura porosa fina, que consiste en nanoporos casi esféricos y aislados, con una relativamente estrecha distribución de radio ponderada en volumen, centrada a 3-4,5 nm para temperaturas de calcinación entre 600 a 700°C y con una distribución de tamaño más amplia para temperaturas entre 800-900°C.

Las temperaturas de combustión de la glicina y el ácido cítrico son similares, pero mientras que el primero presenta una estructura porosa, el segundo (aún a iguales temperaturas de calcinación) presenta una distribución de tamaño de poro mucho más amplia. Esto indica que la generación de la estructura porosa está relacionada con la estructura del gel y/o el ácido cítrico (que no es un aminoácido), pero no con la temperatura.

El análisis de las curvas de SAXS de los polvos cerámicos sugiere que los nanoporos preparados por la ruta de gelificación-combustión no estequiométrica están localizados entre las cristalitas nanométricas que componen los aglomerados. Con el aumento de la temperatura de calcinación, ambos, nanocristales y nanoporos, crecen, indicando que el crecimiento de las nanocristalitas induce un aumento correlacionado en los tamaños de nanoporo.

2.4 Referencias.

- [1] Casanova J.R., Fábregas I.O., Lamas D.G., Walsoe de Reza N.E., Lascalea G.E., Kempf R., Craievich A.F. & Santilli C.V. (2007). *J. Appl. Cryst.* **40**, s147.
- [2] Tolentino H.C.N., Cezar J.C., Compagnon-Cailhol V., Tamura E. & Alves M.C.M. (1998). *J. Synchrotron Rad.* **5**, 521.
- [3] Michalowics A. & Champloy F. Groupe de Physique des Milieux Denses, Université de Paris XII.
- [4] Newville M., Ravel B., Haskel D., Rehr J.J., Stern E.A. & Yacoby Y. (1995). *Physica B* **208-209**, 154.
- [5] Ankudinov A. L., Ravel B., Rehr J. J. & Conradson S. D. (1998). *Phys. Rev. B* **58**, 7565.
- [6] Klug H. & Alexander L. (1974). *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, p.618. New York: John Wiley and Sons.
- [7] Rouhi A.M. (1995). *Chem. Eng. News*, **73**, No. 30, 10.
- [8] Eben A. & Kaupas P. (September-October 1998). *Ammonium nitrate production and operational experience, Nitrogen & Methanol.* **235**, 25.
- [9] Cotton F.A. & Wilkinson G. (1990). *Química inorgánica avanzada*, p497-533. Mexico D.F.: Limusa-Noriega.
- [10] Mali A. & Ataie A. (2005). *Journal of Alloys and Compounds*, **399**, 245.
- [11] Zheng F., Bordia R.K. & Pederson L.R. (2004). *Materials Research Bulletin*, **39**, 141.
- [12] Guo R.S., Wei Q.T., Li H.L. & Wang F.H. (2006). *Materials Letters*, **60**, 261.
- [13] Mali A. & Ataie A. (2004). *Ceramics International*, **30**, 1979.
- [14] Bedekar V., Chavan S.V. & Tyagia A.K. (2007). *J. Mater. Res.*, **22**, No. 3, 587.
- [15] Charles J. & Pouchert (ed.) (1989). *Aldrich library of FT-IR spectra*, 1st Edition. Estados Unidos.
- [16] Nyquist R. & Kagel R. (1971). *IR spectra of inorganic compounds 3800-45cm⁻¹*, Burlington: Academic Press.
- [17] Hodgman C.D. (ed) (1951). *Handbook of chemistry and physics*. Cleveland: Chemical Rubber Publishing Co.
- [18] Chatterjee A., Pradhan S.K., Datta A., De M. & Chakravorty D. (1994). *J. Mater. Res.*, **9**, **2**, 263.

- [19] Abraham C. (1990). *J. Mater. Res.*, **5**, **1**, 161.
- [20] Li J., Wu Y., Pan Y. & Guo J. (2007). *Ceramics International* **33**, 735–738.
- [21] Southon P.D., Bartlett J.R., Woolfrey J.L. & Ben-Nissan B. (2002). *Chem. Mater.*, **14**, 4313.
- [22] Singhal A., Toth L. M., Lin J. S. & Affholter K. J. (1996). *Am. Chem. Soc.*, **118**, 11529.
- [23] Toth L.M., Lin J.S., Felker L. K. (1991). *J. Phys. Chem.*, **95**, 3106.
- [24] Mouazer R., Elmarraki Y., Persin M., Cretin M. & Sarrazin J. A. (2003). *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **216**, 261.
- [25] Kiss T., SóbáGó I. & Gergely A. (1991). *Pure & Appl. Chem.*, **63**, No. **4**, 597.
- [26] Patil K.C., Amna S.T. & Ekambaram S. (1997). *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2**, 158.
- [27] Monayenkova A.S., Lezhava S.A., Popova A.A. & Tiphlova L.A. (2001). *J. Chem. Thermodynamics*, **33**, 1679.
- [28] Aruna S.T. & Patil K.C. (1998). *NanoStructured Materials*, **10**, **6**, 955.
- [29] Jacobson N.S. (1989). *Thermodynamic properties of some metal oxide-zirconia systems*. National Aeronautics and Space Administration.
- [30] Lee T.A., Navrotsky A. & Molodetsky I. (2003). *J. Mater. Res.*, **18**, **4**, 908.
- [31] Navrotsky A., Simoncic P., Yokokawa H., Chen W. & Lee T. (2007). *Faraday Discuss.*, **134**, 171.
- [32] Shirakami T., Tojo T., Atake T., Mori T. & Yamamura H. (1995). *Thermochimica Acta*, **267**, 415.
- [33] Shirakami T., Atake T., Mori T. & Yamamura H. (1995). *Solid State Ionics*, **79**, 143.
- [34] Degueldre C., Tissot P., Lartigue H. & Pouchon M. (2003). *Thermochimica Acta*, **403**, 267.
- [35] Tojo T., Kawaji H., Atake T., Mori T. & Yamamura H. J. (2003). *Chem. Eng. Data*, **48**, 1479.
- [36] Paterson N., Zhuo Y., Dugwell D., & Kandiyoti R. (2005). *Energy & Fuels*, **19**, 1016.
- [37] Goel S. (2002). *Energy & Fuels*, **16**, 823.
- [38] Ledesma E.B., Chun-Zhu Li, Nelson P.F. & Mackie J.C. (1998). *Energy & Fuels*, **12**, 536.

- [39] Gustavo E. Lascalea. (2004). *Obtención y propiedades de polvos nanocristalinos y materiales cerámicos de grano submicrométricos basados en zirconia*. Tesis de Doctorado en Ciencia y tecnología: Mención materiales, Universidad Nacional de General San Martín, Buenos Aires, Argentina.
- [40] Bianchetti M.F., Juárez R.E., Lamas D.G., Walsøe de Reza N.E., Pérez L. & Cabanillas E. (2002). *Journal of Materials Research*, **17**, 2185.
- [41] Xin X., Lü Z., Ding Z., Huang X., Liu Z., Sha X., Zhang Y. & Su W. (2006). *Journal of Alloys and Compounds*, **425**, 69.
- [42] Santilli C.V., Pulcinelli S.H. & Craievich A.F. (1995). *Phys. Rev. B*, **51**, 8801.
- [43] Colomer M.T. & Anderson M.A. (2001). *J. Non-Cryst. Solids*, **290**, 93.
- [44] Lifshitz I.M. & Slyozov V.V. (1961). *J. Phys. Chem Solids*, **19**, 35.

CAPITULO 3

*La ciencia sirve para darnos una idea de
la extensión de nuestra ignorancia.*

-Hugues-Félicité Robert de Lamennais
(1782-1854).

*La realidad es más extraña que la ficción porque
no está obligada a obedecer lo posible.*

-Ruben Fonseca (1925-)
"Mandrake, la Biblia y el bastón"

3 Estructura cristalina, fases metaestables y orden atómico local de soluciones sólidas nanoestructuradas basadas en ZrO₂.

En la presente Tesis, la estructura cristalina y el orden local de soluciones sólidas nanoestructuradas basadas en circonia fueron investigadas por medio de Difracción de Polvo de Rayos X con Radiación de Sincrotrón (SR-XPD) y Espectroscopía de Absorción de Rayos X extendida en energía (EXAFS), respectivamente.

Usando radiación de sincrotrón, fue posible detectar reflexiones débiles, prohibidas en una estructura de fluorita cúbica perfecta, de la fase tetragonal, entre las cuales la reflexión 112 es la más fuerte. Esto permitió diferenciar de forma clara la forma t' de la t'' y la t'' de la fase cúbica. Además, se pudo determinar el desplazamiento del ión oxígeno en función del contenido de dopante.

El estudio con SR-XPD mostró una transición de fase tetragonal a cúbica con el aumento del contenido de dopante (en este caso CaO, CeO₂ e Y₂O₃) mientras el análisis de EXAFS confirmó la existencia de esta transición y demostró que está relacionado con un cambio de simetría del enlace Zr-O, evidenciando rasgos estructurales comunes en todos estos sistemas.

Varias rutas han sido usadas [1-15] para la síntesis de soluciones sólidas basadas en ZrO₂ nanocrystalina. Los artículos publicados en la literatura reportaron que la molienda mecánica de alta energía [8] y la coprecipitación [9] no permiten la síntesis de materiales de fase única. En contraste, síntesis por sol-gel [9], síntesis hidrotérmica [10], el método de complejos polimerizados [11 & 12], el método de citratos amorfos [13] y la gelificación-combustión [7, 14 & 15] producen materiales homogéneos en composición y de fase única.

La estructura atómica local de soluciones sólidas basadas en ZrO₂ nanocrystalina que presentan las formas metaestables de la fase tetragonal, no han sido investigadas extensivamente aún. Los análisis más completos tratan sobre soluciones sólidas nanoestructuradas de ZrO₂-CeO₂ [16-20], mientras sólo unos pocos trabajos sobre soluciones sólidas nanoestructuradas de ZrO₂-Y₂O₃ han sido reportados [21 & 22]. Por el contrario, la estructura atómica local de soluciones sólidas de ZrO₂-CaO nanocrystalina no ha sido reportada aún.

3.1 Sistema ZrO₂-CaO.

Debido a sus excelentes propiedades eléctricas y mecánicas, las soluciones sólidas de ZrO₂-CaO son extensamente usadas como electrólitos en celdas de combustible de óxido sólido [23], sensores de oxígeno [24 & 25], dispositivos electroquímicos [20], matriz inerte en reactores nucleares [26], para mejorar la dureza de hueso sintético [27 & 28] o como refractario para hornos de alta temperaturas [29].

Según se comentó en la introducción a este capítulo, existen pocos antecedentes de estudios cristalográficos sistemáticos para soluciones sólidas de ZrO₂-CaO. Yashima *et al.* [3-5 & 30] estudiaron los límites en composición entre las formas tetragonales y la fase cúbica en muestras sintetizadas por los procesos de gelificación de citratos, gelificación de acetatos y coprecitación [30]. Estos autores determinaron, empleando las técnicas de difracción de rayos X de polvos (con un difractor convencional) y espectroscopía Raman, que los límites en composición t' / t'' y t'' / cúbica están localizados alrededor de 8 ± 2 y 13 ± 1 % molar CaO, respectivamente.

Es importante hacer notar que no hay reportado en la literatura estudios de orden local en soluciones sólidas de ZrO₂-CaO, por lo que la presente investigación ofrece un aporte importante y original.

3.1.1 Obtención de polvos cerámicos.

Los polvos cerámicos de ZrO₂-4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16 % molar CaO analizados en este capítulo fueron obtenidos según se describe en la sección 2.1.1.1. En este caso se disolvió ZrOCl₂·8H₂O (Alfa Aesar, EE.UU., 99,9 %), de mayor pureza que el empleado en el capítulo 2, y CaCO₃ (Merck, Alemania, 99,95%). El combustible utilizado fue glicina, en una relación de 6 moles de glicina por mol de metal.

3.1.2 Técnicas de caracterización y análisis de datos.

3.1.2.1 Medidas de difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón (SR-XPD).

Las experiencias de XPD con radiación sincrotrón (SR-XPD) se realizaron en la línea de luz D10B-XPD del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS),

Campinas, Brasil. Se decidió utilizar una configuración de alta intensidad y baja resolución (sin cristal analizador, $\Delta d/d = 0,0015$ para $2\theta = 90^\circ$) a fin de detectar mejor la débil reflexión de Bragg 112. La configuración elegida es particularmente útil para detectar esta reflexión en los casos de composiciones cercanas al límite entre las fases tetragonal y cúbica. Debido al gran ancho inherente de los picos de Bragg que presentan los nanomateriales, causado por el pequeño tamaño de dominio cristalino, la configuración de baja resolución no afecta significativamente los resultados, ya que el ancho de pico es esencialmente causado por la muestra. La longitud de onda fue fijada en $1,3772 \text{ \AA}$ y se tomaron datos en la región angular de $2\theta = 20-130^\circ$ con pasos de $0,05^\circ$, con un tiempo de conteo de 2 segundos por paso.

El tamaño de dominio cristalino de todas las soluciones sólidas fue determinado a partir del ancho de pico a mitad de altura de la reflexión 111 usando la ecuación de Scherrer [31], corregido por el ancho instrumental obtenido de la medición de un patrón de LaB_6 (NIST SRM 660).

Para la muestra de ZrO_2 -12 % molar CaO , se realizaron también mediciones in situ a alta temperatura en la misma estación de trabajo del LNLS. Inicialmente se midió a 800°C y luego se tomaron datos disminuyendo la temperatura a 700, 600, 400, y 200°C , estabilizando durante 10 min. antes de cada medida.

El análisis por SR-XPD permitió también, para los polvos de fase tetragonal, determinar la posición de los aniones óxido (O^{2-}). Las reflexiones con índices de Miller mezclados, pares e impares, están prohibidas para la estructura tipo fluorita, pero aquéllas con l par y h y k impares están permitidas en el caso de una estructura tetragonal. Estas últimas están relacionadas solamente con el desplazamiento de los aniones óxido de sus posiciones ideales en la fase cúbica a lo largo del eje c. Esto se ilustra fácilmente calculando el factor de estructura. Para la reflexión 112, el factor dado por [32], incluyendo el efecto de la temperatura, es:

$$|F(112)|^2 = 64 f_{\text{O}}^2 q_{\text{O}}^2 \sin^2(4\pi z(\text{O})) \quad (1)$$

donde f_{O} es el factor de dispersión atómico del O^{2-} , q_{O}^2 es su factor de temperatura y z_{O} es la coordenada fraccionaria z del O^{2-} en la unidad asimétrica de la celda unidad tetragonal.

Por el contrario, el factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg 111 sólo depende de la subred de los cationes:

$$|F(111)|^2 = 16 f_{\text{Zr-Ca}}^2 q_{\text{Zr-Ca}}^2 \quad (2)$$

donde $f_{\text{Zr-Ca}}$ es el factor de dispersión atómico promedio de los cationes Zr^{4+} y Ca^{2+} y $q_{\text{Zr-Ca}}^2$ es su factor de temperatura.

Por lo tanto, el desplazamiento de los aniones O^{2-} de su posición en la fase cúbica puede ser calculado a partir de la relación de las intensidades integradas de las reflexiones 111 y 112. En un difractograma de polvos, las intensidades integradas de las reflexiones de Bragg hkl están dadas por la expresión:

$$I_{\text{hkl}}(2\theta) = K |F(\text{hkl})|^2 m(\text{hkl}) L(\theta) P(\theta) \quad (3)$$

donde $F(\text{hkl})$ es el factor de estructura, $m(\text{hkl})$ es el factor de multiplicidad, $L(\theta)$ es el factor de Lorentz, $P(\theta)$ es el factor de polarización y K es una constante. Para difracción de polvos en un barrido simétrico θ - 2θ , se cumple que $L(\theta) = \cos(\theta)/\sin^2(2\theta)$. En el caso aquí considerado, de rayos X provenientes de una fuente sincrotrón usando el eje horizontal de difracción, $P(\theta) \cong 1$. Con estas consideraciones, y teniendo en cuenta que $m(111) = m(112) = 8$, la relación $I(112)/I(111)$ resulta:

$$\frac{I(112)}{I(111)} = \frac{4 f_{\text{O}^{2-}}^2 \sin^2(4\pi z_{\text{O}}) q_{\text{O}^{2-}}^2 L_{112}}{f_{\text{Zr-Ca}}^2 q_{\text{Zr-Ca}}^2 L_{111}} \quad (4)$$

Entonces, despreciando el efecto de los factores de temperatura, z_{O} puede ser calculado a partir de la determinación de las intensidades integradas, $I(112)$ y $I(111)$.

El desplazamiento de los aniones O^{2-} de sus posiciones en la fase cúbica puede determinarse fácilmente mediante la ecuación:

$$d_{\text{O}} = (\frac{1}{4} - z_{\text{O}}) * c \quad (5)$$

donde c es el parámetro de red a lo largo del eje c .

Es interesante mencionar que grandes errores en la determinación de la intensidad integrada $I(112)$ dan lugar a pequeños errores en la determinación de z_{O} , y por lo tanto de d_{O} . Por ejemplo, un error del 20% en la determinación de la $I(112)$ se convierte en solamente una variación del 1% en d_{O} .

3.1.2.2 Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld.

Para determinar las constantes de red, a y c y la coordenada fraccionaria z_O como función de la composición, se realizaron refinamientos de la estructura por el método de Rietveld, utilizando el programa *FullProf* [33].

Para la fase tetragonal, se asumió el grupo espacial $P4_2/nmc$, con los cationes (Zr^{4+} , Ca^{2+}) y los aniones O^{2-} en las posiciones 2a y 4d, respectivamente. Los resultados de estos refinamientos se presentan usando como referencia la celda unidad pseudo-fluorita [1], la cual no es una celda primitiva (ver descripción de ambas en la introducción). Para la fase cúbica, se utilizó el grupo espacial $Fm\bar{3}m$, con los cationes (Zr^{4+} , Ca^{2+}) y los aniones O^{2-} en las posiciones 4a y 8c, respectivamente.

La forma de los picos de Bragg se ajustó con una función pseudo-Voigt y para el fondo de cada difractograma se utilizó una función polinómica de grado cinco en $(2\theta)^n$, $n = 0-5$. Se utilizaron parámetros de temperatura isotropos, que se asumieron iguales para ambos cationes (Zr^{4+} y Ca^{2+}).

3.1.2.3 Medidas de espectroscopía de absorción de rayos X extendida en energía (EXAFS).

Los espectros de absorción de rayos X, particularmente en la región extendida del espectro (EXAFS), fueron adquiridos en la línea D04B-XAFS1 [34] del LNLS, Brasil, para el borde K del Zr en el modo de transmisión, usando un monocromador de Si (220). El flujo nominal de fotones de la línea es de 3×10^9 fotones / (s.mrad.100 mA) para 6 keV. El intervalo de energía fue de 17900 hasta 18900 eV, calibrada usando una lámina de Zr. Los datos fueron tomados a temperatura ambiente, mediante el siguiente programa: entre 17900 y 17950 eV pasos en energía de 2 eV y 1 segundo de tiempo de integración, entre 17950 y 18400, pasos de 2 eV cada 4 segundos y entre 18400 y 18900 eV, pasos de 4 eV cada 12 segundos. La resolución ($E/\Delta E$) estuvo entre 5000 y 10000.

Se adquirieron dos espectros por muestra y su promedio se utilizó para realizar el análisis de datos. Las membranas para la adquisición de datos se prepararon mediante filtración de una suspensión de las muestras en isopropanol, a través de un filtro Millipore ®. El espesor fue ajustado de forma tal de obtener una absorbancia total encima del borde de 1,5 a fin de conseguir una buena relación señal/ruido. Siendo que la

configuración de la línea D04B-XAFS1 no permite conseguir datos de buena calidad en energías próximas a 4000 eV (borde K del Ca), no fue posible estudiar la estructura local alrededor del Ca.

3.1.2.4 Análisis de datos de EXAFS y modelos estructurales.

Debido a que del análisis de EXAFS se obtiene realmente la amplitud de la subesfera estudiada y no el número de coordinación (NC), se utilizó al BaZrO₃ (que presenta 6 átomos de oxígeno a 2,099 Å alrededor del Zr) como compuesto estándar para calcular la contribución inelástica (S_0^2) para el borde K del Zr, obteniéndose un valor de $S_0^2 = 0,9$. Usando este valor, fue posible determinar el NC del átomo de Zr para las diferentes muestras estudiadas.

La reducción de datos de EXAFS fue realizada usando el código WINXAS [35]. Para la región previa al borde (corrección del fondo), se restó un ajuste lineal de la señal de absorción a los datos experimentales y para la región posterior al borde se utilizó una función polinómica de grado cinco.

A fin de estudiar la estructura local alrededor del Zr, se seleccionaron las siguientes ventanas para realizar las transformadas de Fourier (TF): 3-12 Å⁻¹ y 1-4 Å en el espacio k y R, respectivamente. Se utilizó un peso de k³ en la señal de EXAFS para calcular las TF. El ajuste cuantitativo de la primera y segunda esferas fue realizado mediante el código FEFFIT [36], utilizando un peso de k³ en la señal de EXAFS, con amplitudes y fases teóricas calculadas con el código FEFF8 [37].

Para el análisis de los datos de EXAFS, se consideraron los siguientes modelos para la estructura local alrededor del Zr:

* **Modelo 1:** La primera esfera del Zr (enlaces Zr-oxígeno) fue simulada utilizando dos subesferas, admitiendo distintos números de coordinación y longitudes de enlace (d), ambas con un parámetro común de Debye-Waller (σ). Siguiendo el procedimiento propuesto por Vlaic *et al.* [16-18 & 38], se tomó el mismo valor de la variación de energía interna (ΔE_0) y σ para las dos subesferas de Zr-O. La segunda esfera (enlace catión-catión) de las muestras tetragonales fue modelada usando dos longitudes de enlace con números de coordinación fijos, según la composición nominal, y un mismo σ . Para las muestras cúbicas, sólo se consideró una longitud de enlace

cación-cación con NC fijo, según la composición nominal, pero σ diferente, dependiendo de si el enlace era Zr-Ca o Zr-Zr. Todas las distancias fueron correlacionadas usando un modelo cristalográfico basado en a , c y z_0 . Se consideró la misma variación de energía interna (ΔE_0) para todas las esferas.

* **Modelo 2:** En este modelo, se fijó la coordinación para ambas subesferas Zr-O alrededor del Zr en 4, con diferente σ para cada una, pero igual ΔE_0 . Para las muestras cúbicas, el NC se fijó en 7. La segunda esfera fue simulada igual que en el modelo 1.

3.1.3 Resultados y discusión.

3.1.3.1 Estructura cristalina y fases metaestables.

Una mirada cualitativa de los difractogramas de SR-XPD revela que, dependiendo de la composición, las muestras presentan las diferentes formas de la fase tetragonal o la fase cúbica, sin rastro de fase monoclinica. La retención de las fases de alta temperatura es consecuencia de la incorporación del dopante en la red de ZrO_2 y del pequeño tamaño de cristalita. El tamaño promedio de las cristalitas para las diferentes composiciones estudiadas en este trabajo, informado en la **Tabla 3.1**, varía entre 5,5 y 16 nm, presentando los valores más pequeños para composiciones cercanas al límite de las fases tetragonal/cúbica (ZrO_2 -12 % molar CaO).

Tabla 3.1: Tamaño promedio de cristalita de las soluciones sólidas de ZrO_2 -CaO, determinados por medio de la ecuación de Scherrer.

Contenido de CaO (% molar)	D (nm)
4	13,6(5)
6	11,5(4)
8	12,8(4)
10	15,8(5)
12	5,5(7)
14	6,0(7)
16	5,5(8)

En la **Figura 3.1** se muestra, para ciertas soluciones sólidas, la región 2θ cercana a las reflexiones 400 y 004. Las soluciones sólidas ZrO_2 -4 y 8 % molar CaO presentan claramente dos reflexiones, demostrando que el cociente axial, c/a , es mayor a 1 para

ambas muestras; diferente al caso de soluciones sólidas con un contenido de CaO de 12 molar, que cumple $c/a = 1$. Ya que esta composición presenta todavía la reflexión 112, mostrada en la **Figura 3.2**, se la puede identificar como la forma t'' de la fase tetragonal.

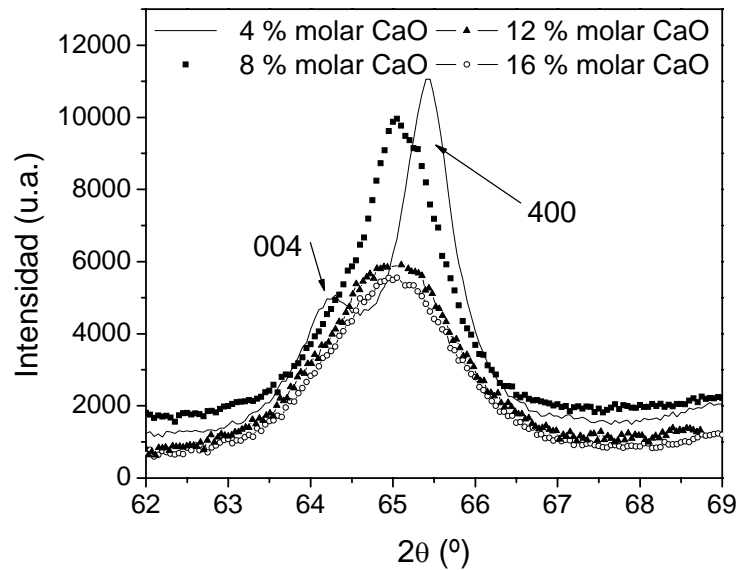


Figura 3.1: Datos de SR-XPD cercanos a las reflexiones 004 y 400 para las soluciones sólidas ZrO_2 -4, 8, 12 y 16 % molar CaO.

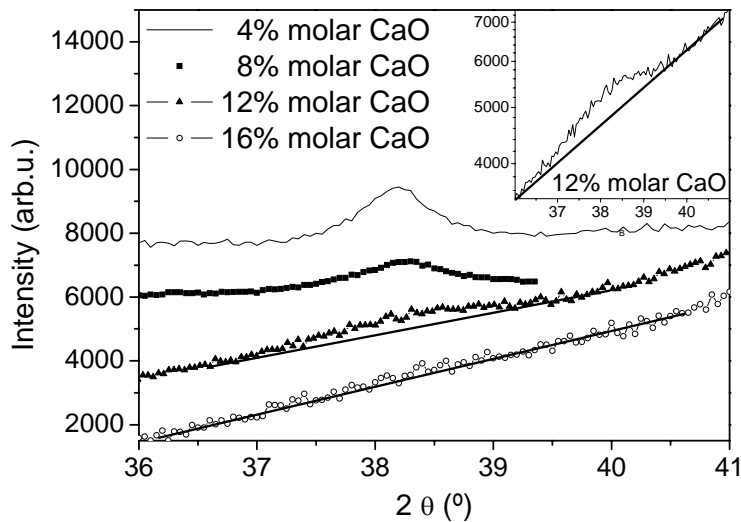


Figura 3.2: Datos SR-XPD cercanos a la reflexión 112 para las soluciones sólidas ZrO_2 -4, 8, 12 y 16 % molar CaO, tomadas con 3, 15, 30 y 24 seg./paso, respectivamente. Los datos fueron normalizados considerando estos tiempos. En el recuadro se representan los datos para ZrO_2 -12 % molar CaO con una escala logarítmica. Las líneas llenas son una guía para la visualización del fondo.

Esta identificación cualitativa entre la forma t' y la t'' fue también confirmada mediante refinamientos de Rietveld, como se discutirá más adelante. En la **Figura 3.2**, se muestran datos alrededor de la reflexión 112, medidos utilizando tiempos más largos a fin de mejorar la estadística. Se observa que esta reflexión está presente para contenidos de CaO de hasta 12 % molar, lo que indica que las soluciones sólidas ZrO_2 -

14 y 16 % molar CaO son cúbicas. La **Figura 3.3** muestra la intensidad integrada experimental de la reflexión 112, $I(112)$, en función del contenido de CaO, sin asumir ninguna función de perfil de pico. Se observa que la misma disminuye a cero entre 12 y 14 % molar CaO.

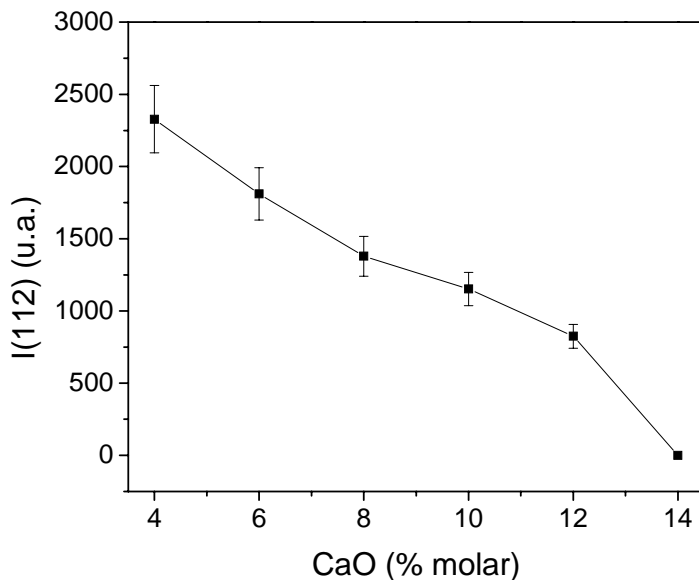


Figura 3.3.: Intensidad integrada de la reflexión 112 en función del contenido de CaO. La línea es una guía para el ojo.

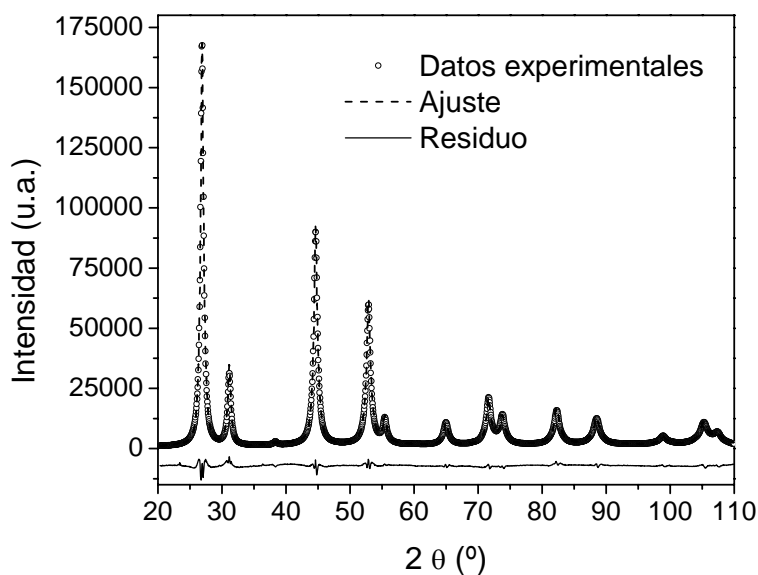


Figura 3.4: Datos de SR-XPd y ajuste de Rietveld correspondiente para la solución sólida ZrO_2 -10 % molar CaO.

Estas conclusiones, que fueron obtenidas del análisis de sólo unos pocos picos de Bragg, fueron también verificadas por medio de análisis de Rietveld de los datos de SR-XPd. La **Tabla 3.2** resume los resultados de los refinamientos de Rietveld y la **Figura 3.4** muestra un difractograma característico, con su correspondiente ajuste.

Tabla 3.2: Parámetros estructurales y factores de acuerdo estándar de los refinamientos de Rietveld de los datos de SR-XPD, obtenidos para muestras nanocristalinas de ZrO_2 -CaO calcinadas a $600^\circ C$. c y a : parámetros de red; c/a : cociente axial; z_o y z_o **I112/I111**: coordenada fraccionaria en el eje z del O^{2-} en la unidad asimétrica de la celda unidad tetragonal determinadas del análisis de Rietveld y de la relación experimental I(112)/I(111), respectivamente; **B(Zr;Ca)** y **B(O)**: factores de temperatura isotropos; **Rp**, **Rwp**, **Rexp** y χ : factores de acuerdo estándar.

	4 %molar CaO $P4_2/nmc$	6 %molar CaO $P4_2/nmc$	8 %molar CaO $P4_2/nmc$	10 %molar CaO $P4_2/nmc$	12 %molar CaO $P4_2/nmc$	14 %molar CaO $Fm\bar{3}m$	16 %molar CaO $Fm\bar{3}m$
c (Å)	5,1762 (3)	5,1609 (8)	5,147 (1)	5,128 (3)	5,121 (7)	5,111 (2)	5,102 (2)
a (Å)	5,1015 (3)	5,1025 (7)	5,109 (8)	5,127 (1)	5,117 (4)		
c/a	1,0146 (1)	1,0114 (3)	1,007 (2)	1,0002 (9)	1,001 (2)		
z_o Rietveld	0,2052 (7)	0,2101 (8)	0,212 (1)	0,213 (1)	0,211 (1)	0,25	0,25
z_o I112/I111	0,216 (1)	0,219 (1)	0,224 (1)	0,226 (1)	0,230 (1)	0,25	0,25
$B(Zr;Ca)$ (Å ²)	0,35 (2)	0,89 (2)	0,97 (2)	1,36 (2)	1,40 (2)	1,34 (5)	1,26 (4)
$B(O)$ (Å ²)	1,92 (7)	1,81 (8)	1,6 (1)	2,2 (1)	2,7 (2)	3,6 (1)	3,3 (1)
Rp	6,05	4,20	5,56	6,03	4,42	5,32	5,53
Rwp	5,10	3,31	4,30	4,78	3,14	3,74	3,84
Rexp	1,14	1,08	1,09	1,10	1,96	1,08	1,06
χ	4,47	3,06	3,94	4,35	1,60	3,46	3,62

La **Figura 3.5** presenta los parámetros red, a y c , en función del contenido de CaO. Como se informa en la **Tabla 3.2**, las soluciones sólidas con un contenido de CaO de hasta 12 % molar presentan una estructura tetragonal (grupo espacial $P4_2/nmc$). El cociente c/a disminuye al aumentar el contenido de CaO y alcanza la unidad para la solución sólida con 10 % molar CaO (**Figura 3.6**).

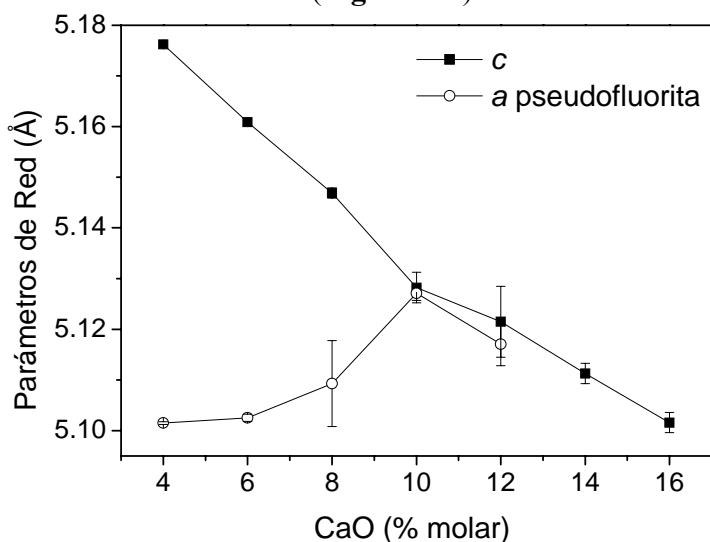


Figura 3.5: Variación de los parámetros de red con el contenido de CaO. Las líneas son una guía para el ojo.

Para el caso de las soluciones sólidas con 10 y 12 % molar CaO, se puede observar un gran desplazamiento de los aniones O^{2-} (**Figura 3.7**), confirmando así inequívocamente la existencia de la forma t'' de la fase tetragonal para estas composiciones. Entonces, se puede estimar que el límite en composición entre la forma t' de la fase tetragonal ($c/a > 1$) y la forma t'' ($c/a = 1$) se ubica alrededor de 9 ± 1 % molar CaO.

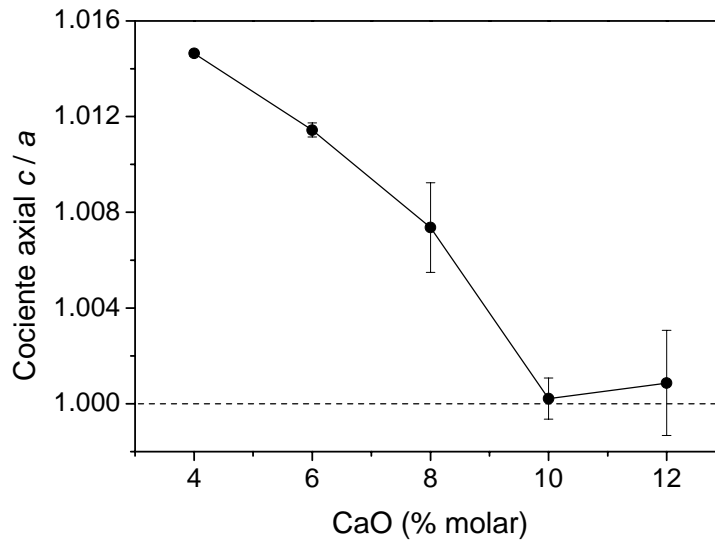


Figura 3.6: Cociente axial, determinado del análisis de Rietveld en función del contenido de CaO. Las líneas son una guía para el ojo.

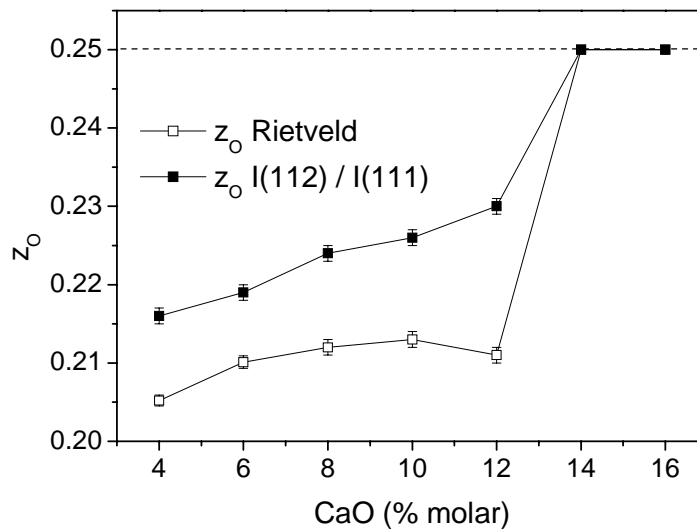


Figura 3.7: Coordenada fraccionaria z del oxígeno en la unidad asimétrica de la celda unidad tetragonal, z_O , en función del contenido de CaO, determinada del análisis de Rietveld y la relación experimental I(112)/I(111). La línea es una guía para el ojo.

En la **Tabla 3.2** se reporta el valor de z_O en función del contenido de CaO, determinado tanto de los refinamientos de Rietveld como los calculados de la relación experimental entre I(112) y I(111) utilizando la **ecuación (4)**. Estos dos métodos

presentan diferencias significativas que podemos atribuir al hecho de que el peso de reflexiones muy débiles, como la 112, suele ser bajo en el análisis de Rietveld, ya que se ajusta todo el difractograma. A causa de esto, los resultados de z_O obtenidos del análisis de Rietveld no son confiables y se puede considerar más precisos los valores obtenidos utilizando la **ecuación (4)**. z_O alcanza el valor esperado para la fase cúbica, 0,25, para contenidos de CaO entre 12 y 14 % molar, indicando que el límite en composición entre la forma t'' y la fase cúbica se encuentra en 13 ± 1 % molar CaO.

Es importante destacar que se obtuvo un buen acuerdo entre los límites en composición t' / t'' y t'' / c reportados en esta Tesis Doctoral para las muestras nanocrystalinas de ZrO_2 -CaO y aquéllos reportados en la referencia [30] (alrededor de 8 ± 2 y 13 ± 1 % molar CaO, respectivamente), a pesar de que los materiales preparados por Yashima y coautores fueron sintetizados por otras rutas de vía húmeda.

Los factores de temperatura isotropos de cationes y aniones, $B(Zr-Ca)$ y $B(O)$, respectivamente, están también informados en la **Tabla 3.2**. Ambos parámetros muestran una tendencia creciente con el contenido de dopante. Este hecho puede ser explicado por la creciente distorsión generada por la introducción de Ca, que involucra un desplazamiento de los cationes en las direcciones $\langle 111 \rangle$, e introduce entonces, un gran desorden estático en estas soluciones sólidas [39].

3.1.3.2 Estudio por difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón a alta temperatura in situ.

En las **Figuras 3.8** y **3.9** se muestran los datos de SR-XPD para regiones de 2θ correspondientes a las reflexiones 400 y 112, respectivamente. El desplazamiento continuo de los máximos hacia menores valores de 2θ se explica perfectamente por la expansión térmica de la red cristalina (constante de red mayor). Además, no se observaron cambios en el ancho del pico 111 (datos no mostrados), indicando que las cristalitas no crecen a alta temperatura. No se observan cambios en el perfil de pico de la reflexión 400 (**Figura 3.8**) indicando que la solución sólida no se decompone a estas temperaturas.

Por otra parte, es importante destacar que tampoco se observaron cambios en el área de la reflexión de Bragg 112, confirmando así que los oxígenos mantienen aproximadamente la misma posición que presentan a temperatura ambiente. Esto permite decir que la solución sólida de ZrO_2 -12 % molar CaO es muy estable

térmicamente hasta 800°C, lo cual puede ser importante en aplicaciones tecnológicas de este material.

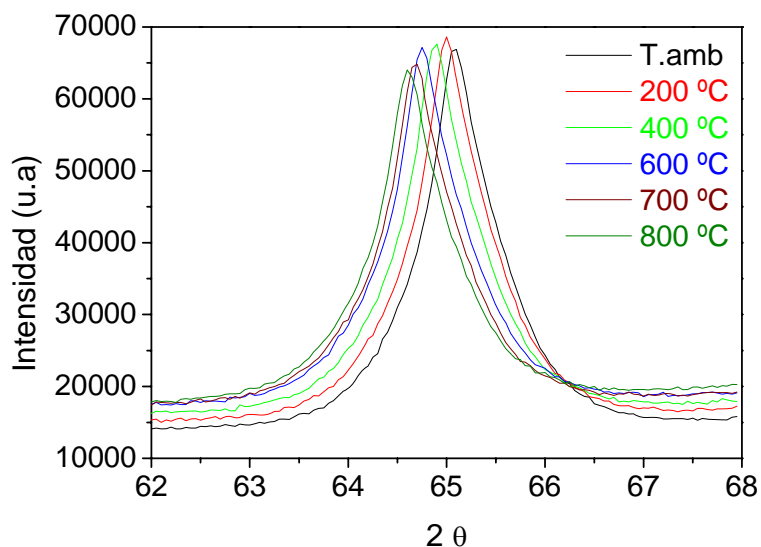


Figura 3.8: Datos de SR-XPD a alta temperatura in situ cercanos a la reflexión 400 para la solución sólida ZrO_2 -12 % molar CaO.

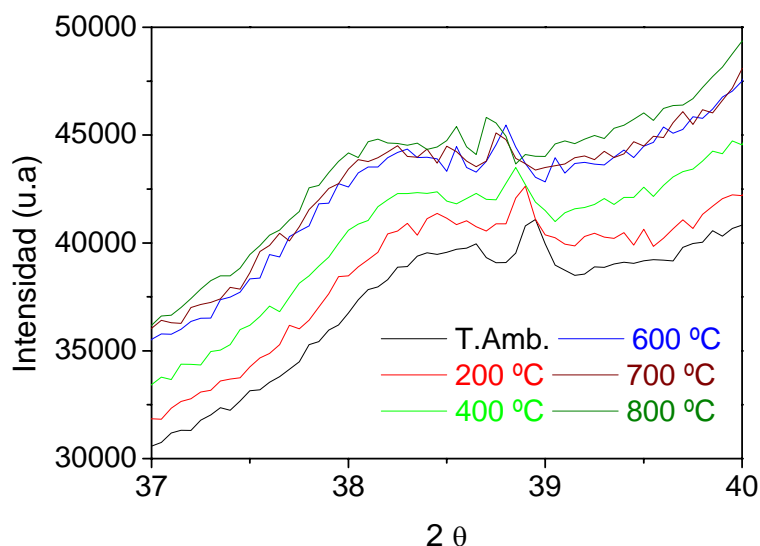


Figura 3.9: Datos de SR-XPD a alta temperatura in situ cercano a la reflexión 112 para la solución sólida ZrO_2 -12 % molar CaO.

3.1.3.3 Orden atómico local.

Los espectros de absorción de rayos X en el borde K del Zr y la señal de EXAFS y sus TF de algunas muestras selectas, están graficados en las **Figuras 3.10** y **3.11**, respectivamente. Se obtuvo una buena relación señal/ruido (S/R) hasta 12 \AA^{-1} . En la **Figura 3.11**, se puede ver una disminución progresiva de algunas de las oscilaciones a medida que crece el contenido de CaO, indicando un cambio en la estructura local alrededor del Zr. Estas diferencias no pueden ser atribuidas a variaciones en el NC y/o σ

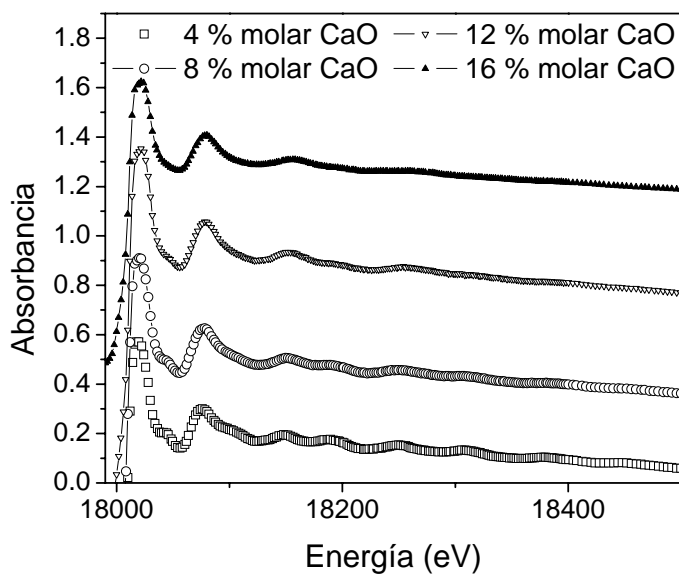


Figura 3.10: Espectros de absorción de rayos X correspondientes a las soluciones sólidas ZrO_2 -4, 8, 12 y 16 % molar CaO para el borde K del Zr.

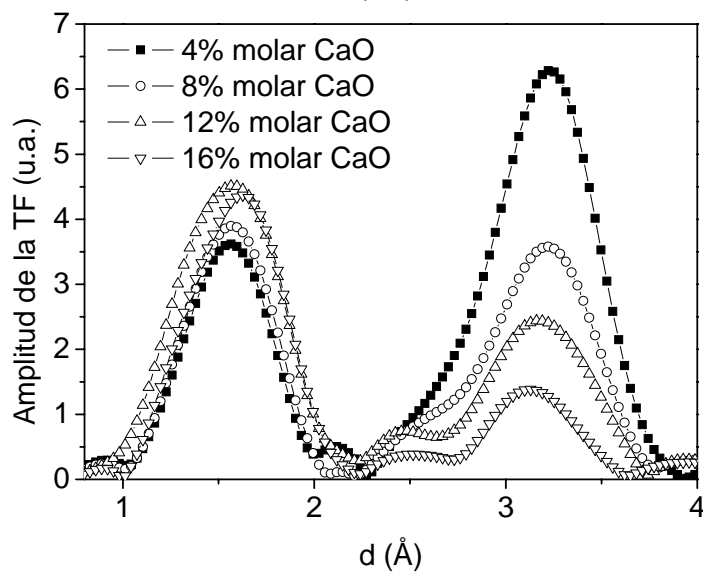
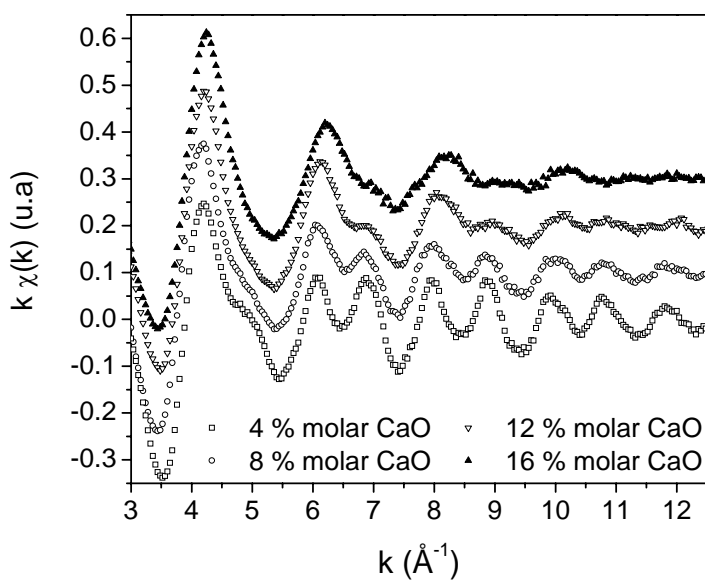


Figura 3.11: Señales EXAFS pesadas en k (arriba) y TF (abajo), sin corrección de fase, correspondientes a las soluciones sólidas ZrO_2 -4, 8, 12 y 16 % molar CaO para el borde K del Zr.

porque estos dos parámetros actúan globalmente en todo el espectro y si ese fuera el caso, las TF (**Figura 11**) presentarían una disminución apreciable de la amplitud en la primera esfera, y no sólo en algunas regiones. Por lo tanto, el cambio de la señal de EXAFS en las muestras con el aumento del contenido de CaO, puede deberse a cambios en la estructura cristalina que estarían relacionados con la transición de fase tetragonal a cúbica determinada por SR-XPD.

Para contenido bajos de CaO, las soluciones sólidas de ZrO_2 -CaO tienen estructura tetragonal, presentando dos distancias Zr-O diferentes, a continuación llamadas d_{Zr-O1} y d_{Zr-O2} , de aproximadamente 2,10 y 2,30 Å, respectivamente. Si analizamos la contribución a la señal EXAFS de los caminos de dispersión (Zr-O1, Zr-O2, Zr-Zr y Zr-Ca para la fase tetragonal; **Figura 12**) es posible observar que los caminos Zr-O1 y Zr-O2, así como los caminos Zr-Zr y Zr-Ca, a 3.60 Å, tienen fases totalmente opuestas para $k > 4,0 \text{ \AA}^{-1}$, que es la región donde aparece una reducción en la amplitud de algunas oscilaciones con el aumento del contenido de CaO. Por lo tanto, para contenido de CaO bajos, las contribuciones de los caminos Zr-O1 y Zr-O2 son importantes e interfieren destructivamente encima de 4 \AA^{-1} , haciendo más visibles las oscilaciones debidas al camino simple de dispersión Zr-Zr y presentando máximos cerca de 6, 7, 8 y 9 \AA^{-1} , como se puede observar en la **Figura 3.11** para la muestra de ZrO_2 -4 % molar CaO.

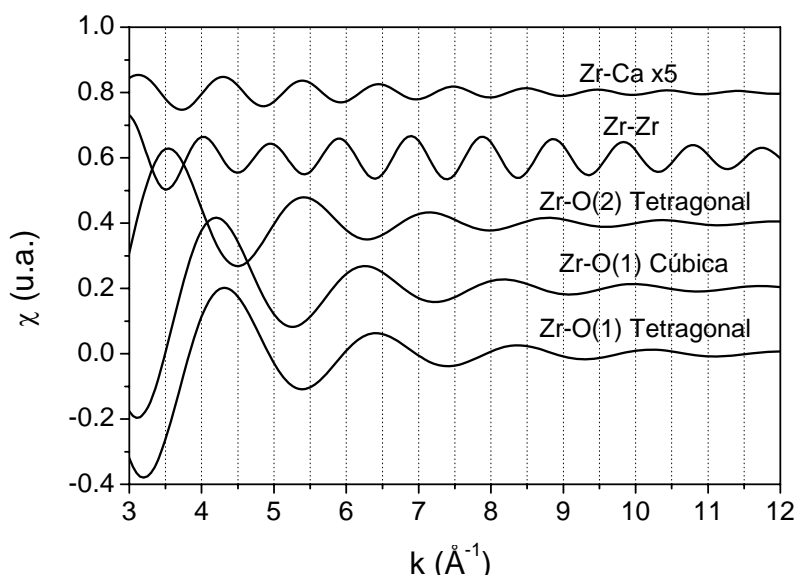


Figura 3.12: Oscilaciones de EXAFS aisladas para cada camino de dispersión.

Las fases opuestas de los caminos simples de dispersión de Zr-O1 y Zr-O2 es probablemente lo que hace difícil la evaluación correcta del NC de la primera esfera

alrededor del Zr. Como el parámetro de Debye-Waller actúa principalmente a altos valores de k en los espectros de EXAFS, debido a su comportamiento exponencial, esta oposición de fase encima de 4 \AA^{-1} puede ser erróneamente entendida como un alto desorden estadístico o un menor número de coordinación de las esferas de Zr-O en el posterior análisis de los datos de EXAFS.

Aumentando el contenido de CaO, la interferencia destructiva entre los caminos simples Zr-Zr y Zr-Ca de la segunda esfera, con fases casi opuestas, también aumenta, disminuyendo la amplitud de las oscilaciones debidas al camino simple Zr-Zr (explicando la disminución de la amplitud del segundo pico en las TF, **Figura 3.11**) y presentando máximos cerca de 6, 7, 8 y 9 \AA^{-1} . En la transición de la forma t'' a la fase cúbica, el NC de Zr-O2 se reduce, desapareciendo para composiciones mayores o iguales a 14 % molar CaO. Por lo tanto, Zr-O1 es el único camino simple para muestras cúbicas. $d_{\text{Zr-O1}}$ aumenta entonces de 2,10 a 2,14 \AA , cambiando la posición de sus oscilaciones y localizando sus máximos cerca de 6 y 8 \AA^{-1} , y sus mínimos cerca de 7 y 9 \AA^{-1} . Por lo tanto, las oscilaciones en 6 y 8 \AA^{-1} están presentes en los espectros con contenido de CaO alto, pero aquellas cerca de 7 y 9 \AA^{-1} desaparecen, como se ilustra en las **Figuras 3.11** y **3.13** (datos experimentales y teóricos, respectivamente).

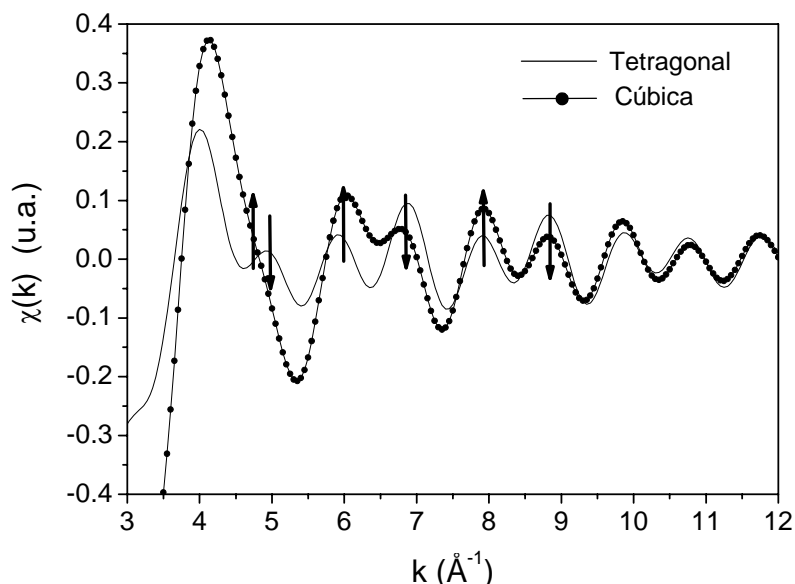


Figura 3.13: Comparación entre las oscilaciones de EXAFS teóricas obtenidas para la fase tetragonal (línea) y la cúbica (línea de puntos) para el borde K del Zr, ver la explicación en el texto.

En la **Figura 3.13**, se observan las oscilaciones obtenidas sumando la contribución de los caminos de Zr-O1, Zr-O2 y Zr-Zr (esta señal teórica de EXAFS es equivalente a la estructura de ZrO_2 tetragonal con bajo contenido de CaO, con distancias de 2,10, 2,30 y 3,60 \AA , y NC de 4, 4 y 12, respectivamente) y la contribución de los

caminos Zr-O1, Zr-Zr y Zr-Ca (equivalente a una estructura cúbica con 16 % molar CaO, con distancias de 2,14, 3,60 y 3,60 Å, y NC de 6, 10 y 2, respectivamente). Los caminos individuales se muestran en la **Figura 3.12**. Ningún cambio de energía interna y/o σ se consideró para calcular las oscilaciones mostradas en la **Figuras 3.12 y 3.13**.

Comparando las **Figuras 3.11 y 3.13**, se observa que el comportamiento de los datos experimentales y de las curvas teóricas es muy similar, mostrando el aumento de las oscilaciones a 6 y 8 Å⁻¹ y la disminución de aquéllas a 7 y 9 Å⁻¹.

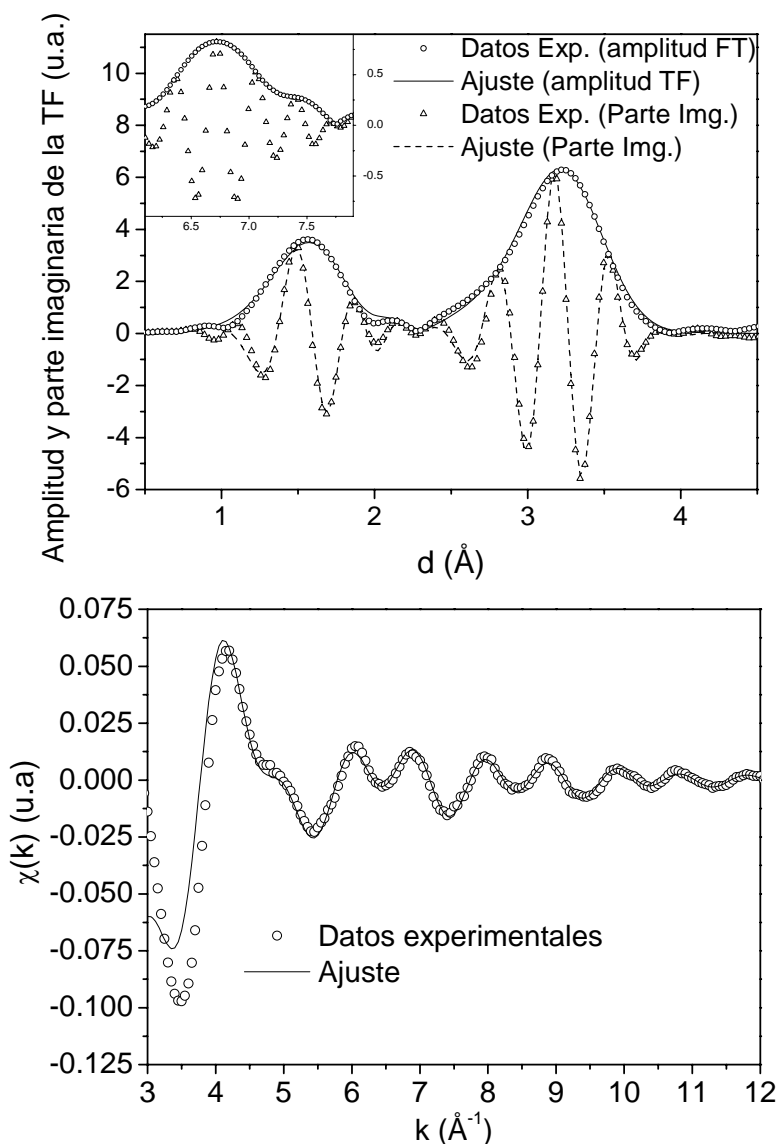


Figura 3.14: Ajustes correspondiente a la solución sólida ZrO₂-4 % molar CaO para el borde K del Zr en el espacio real (arriba) y el espacio k (abajo).

Los ajustes de los datos experimentales correspondientes a la muestra con 4 % molar CaO, en el borde K del Zr, se muestran en la **Figura 3.14**. La TF presentan dos picos principales: el primero corresponde a la esfera de primeros vecinos Zr-O, mientras

que el segundo corresponde a la esfera Zr-cation (Zr-Zr y Zr-Ca) y a la segunda esfera de oxígenos. Los ajustes mostrados ilustran el buen acuerdo obtenido entre los datos de EXAFS y los modelos estructurales analizados. Se obtuvieron resultados similares para el resto de las composiciones estudiadas. En el recuadro se destaca un pico a 6,5-7 Å, que para las muestras tetragonales, indica que las cristalitas son altamente ordenadas y cristalinas [40]. Aparece debido a una trayectoria de dispersión casi co-lineal de los circonios ubicados en los vértices y en los centros de las caras de la celda pseudofluorita, produciendo así una mejora en la dispersión hacia adelante de los fotoelectrones.

3.1.3.3.1 Primera esfera de coordinación del Zr.

La **Tabla 3.3** resume los resultados del análisis de EXAFS para el Modelo 1. Se puede observar que d_{Zr-O1} presenta una tendencia creciente con el aumento del contenido de CaO, mientras la d_{Zr-O2} tiende a disminuir.

Tabla 3.3: Resultados del análisis de EXAFS para todas las soluciones sólidas de ZrO_2 -CaO obtenidos utilizando el modelo 1. **NC:** número de coordinación; **d:** distancia Zr-O o Zr-Zr/ZrCa; σ^2 : parámetro de Debye-Waller; **ΔE_o :** energía del borde; **R:** bondad de ajuste.

Contenido de CaO (% molar)	Primera Esfera			Segunda Esfera					ΔE_o (eV)	R (%)
	NC	d (Å)	σ^2 (Å ²)	NC Zr	NC Ca	d (Å)	σ^2 (Å ²) Zr-Zr	σ^2 (Å ²) Zr-Ca		
4	4,1(4)	2,11(1)	0,0060(5)	3,80	0,16	3,61(3)	0,0014(1)	0,0090(9)	-1,1	1,6
	1,6(2)	2,33(1)		7,70	0,32	3,62(3)				
6	4,1(4)	2,11(1)	0,0055(4)	3,80	0,24	3,60(3)	0,010(1)	0,0022(2)	-1,6	2,1
	2,0(2)	2,32(1)		7,50	0,48	3,62(3)				
8	4,2(4)	2,12(1)	0,0057(5)	3,70	0,32	3,59(3)	0,012(1)	0,0030(3)	-2,4	2,7
	1,8(2)	2,30(1)		7,40	0,64	3,61(3)				
10	4,0(4)	2,12(1)	0,0049(4)	3,60	0,40	3,58(3)	0,014(1)	0,0065(7)	0,78	2,5
	1,6(2)	2,28(1)		7,20	0,80	3,60(3)				
12	4,1(4)	2,10(1)	0,0026(2)	3,50	0,50	3,58(3)	0,011(1)	0,0009(1)	-3,3	2,5
	2,1(2)	2,25(1)		7,00	1,00	3,59(3)				
14	6,2(6)	2,15(1)	0,0094(8)	10,30	--	3,61(3)	0,016(2)	0,0032(3)	-5,7	4,4
				--	1,70	3,61(3)				
16	6,1(6)	2,14(1)	0,0085(7)	10,10	--	3,62(3)	0,019(2)	0,0045(4)	-1,5	2,5
				--	1,90	3,62(3)				

La **Tabla 3.4** informa los resultados para el Modelo 2, mostrando las mismas tendencias del modelo anterior. Estas distancias se encuentran graficadas en la **Figura 3.15**. Ambos modelos propuestos en esta Tesis para el análisis de datos de EXAFS conducen a ajustes estadísticamente idénticos y de calidad similar.

Tabla 3.4: Resultados del análisis de EXAFS para todas las soluciones sólidas de ZrO₂-CaO obtenidos utilizando el modelo 2. **NC:** número de coordinación; **d:** distancia Zr-O o Zr-Zr/ZrCa; **σ²:** parámetro de Debye-Waller; **ΔEo:** energía del borde; **R:** bondad de ajuste.

Contenido de CaO (% molar)	Primera Esfera			Segunda Esfera					ΔEo (eV)	R (%)
	NC	d (Å)	σ ² (Å ²)	NC Zr	NC Ca	d (Å)	σ ² (Å ²) Zr-Zr	σ ² (Å ²) Zr-Ca		
4	4	2,10(1)	0,0061(5)	3,80	0,16	3,61(3)	0,0083(8)	0,0005(9)	-1,3	1,4
	4	2,33(1)	0,019(2)	7,70	0,32	3,61(3)				
6	4	2,11(1)	0,0055(4)	3,80	0,24	3,61(3)	0,010(1)	0,0014(1)	-1,3	3,0
	4	2,32(1)	0,017(1)	7,50	0,48	3,61(3)				
8	4	2,12(1)	0,0061(5)	3,70	0,32	3,60(3)	0,012(1)	0,0030(3)	-1,6	3,0
	4	2,30(1)	0,021(2)	7,40	0,64	3,60(3)				
10	4	2,13(1)	0,0066(5)	3,60	0,40	3,60(3)	0,015(1)	0,0065(6)	1,0	3,0
	4	2,28(1)	0,020(2)	7,20	0,80	3,60(3)				
12	4	2,11(1)	0,0041(3)	3,50	0,50	3,60(3)	0,011(1)	0,0026(3)	-2,3	3,3
	4	2,24(1)	0,0106(8)	7,00	1,00	3,60(3)				
14	7	2,15(1)	0,0105(8)	10,30	--	3,61(3)	0,016(2)	0,0029(3)	-2,6	4,2
				--	1,70	3,61(3)				
16	7	2,14(1)	0,0098(8)	10,10	--	3,61(3)	0,019(2)	0,0041(4)	-2,0	3,0
				--	1,90	3,61(3)				

Las distancias calculadas a partir de ambos modelos son muy similares. Las tendencias ya mencionadas pueden ser explicadas considerando que la estructura cristalina tiende a la fase cúbica con el aumento del contenido de CaO. De esta manera, ambas distancias Zr-O de la fase tetragonal tienden a converger en una única distancia Zr-O para la fase cúbica. El NC medio de los átomos alrededor del Zr obtenido para el modelo 1 resulta mucho menor que los valores teóricos esperados. En muestras con simetría cúbica, el bajo número de coordinación puede ser explicado por la gran concentración de vacancias de oxígeno introducidas en la red debido al alto contenido de CaO (> 14 % molar). Este argumento es sin embargo dudoso para muestras tetragonales, donde la concentración de vacancias de oxígeno es inferior.

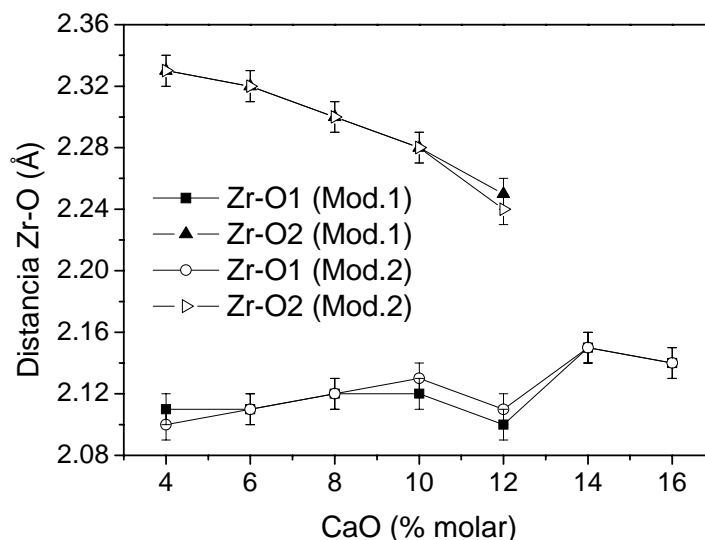


Figura 3.15: Distancias Zr-O1 y Zr-O2 determinadas del análisis de EXAFS de la primera esfera de coordinación alrededor del Zr. Las líneas son una guía para el ojo.

Por otra parte, es bien conocido que la fuerte naturaleza covalente del enlace Zr-O en la red de ZrO_2 promueve la coordinación séptupla [41], como se observa en la fase monoclinica. Por lo tanto, es probable que el Zr también presente esta coordinación en la fase tetragonal. Es interesante tener en cuenta que esto mismo se observó en los sistemas ZrO_2-CeO_2 y $ZrO_2-Y_2O_3$, como se verá más adelante en este capítulo.

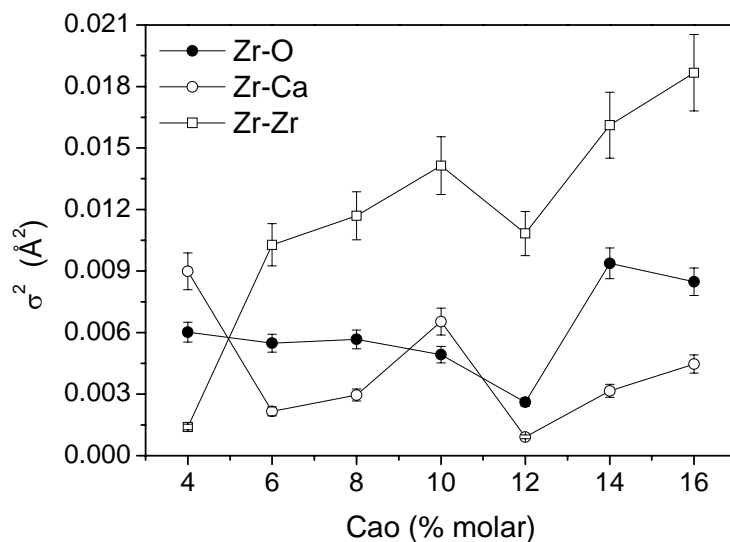


Figura 3.16: Parámetro de Debye-Waller para los enlaces Zr-O, Zr-Zr y Zr-Ca determinados mediante el análisis de EXAFS para el modelo 1. Las líneas son una guía para el ojo.

El parámetro de Debye-Waller asociado a la primera esfera de coordinación de oxígeno para el modelo 1 muestra un mínimo local alrededor de 12 % molar CaO (**Figura 3.16**). Esta composición corresponde al límite de fases entre t'' y cúbica. Debe mencionarse que un mínimo similar se encontró para los sistemas de ZrO_2-CeO_2 y $ZrO_2-Y_2O_3$, pero la explicación de este mínimo aún debe ser investigada.

El alto desorden estructural observado en las soluciones sólidas cúbicas está relacionado a lo mencionado al final de la Sección 3.1.3.1 [39].

3.1.3.3.2 Segunda esfera de coordinación del Zr.

Las **Tablas 3.3** y **3.4** resumen los resultados obtenidos del análisis de EXAFS de la segunda esfera alrededor del Zr (**Figuras 3.11** y **3.14**). Se observa que las distancias Zr-cación presentan una leve tendencia decreciente al aumentar el contenido de CaO, resultado que es consistente con la contracción progresiva de los parámetros de red.

El parámetro de Debye-Waller aumenta con el aumento del contenido de CaO, pero presenta un mínimo local en ambos modelos tanto para la primera como segunda esfera de coordinación (ver **Figuras 3.16** y **3.17**). Este aumento podría estar relacionado con la deformación de los poliedros del Zr, generada por el desplazamiento en $\langle 111 \rangle$ de los cationes debido a la introducción de CaO [39], sobre todo en composiciones altas.

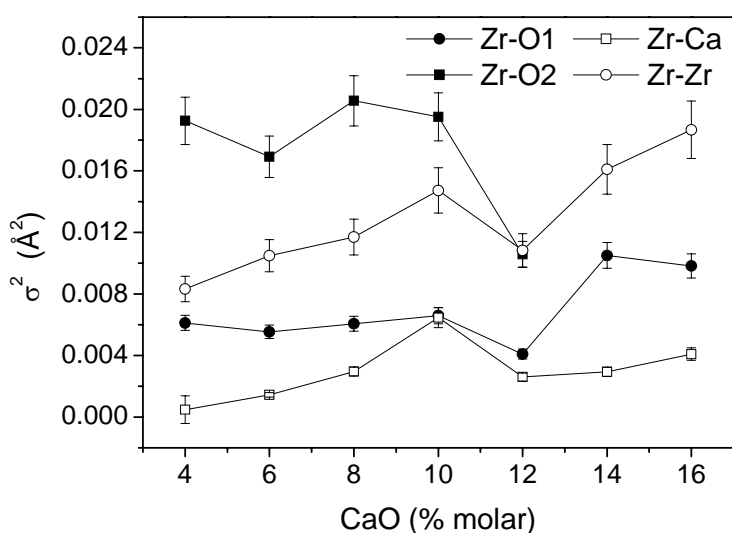


Figura 3.17: Parámetro de Debye-Waller para los enlaces Zr-O, Zr-Zr y Zr-Ca determinados mediante el análisis de EXAFS para el modelo 2. Las líneas son una guía para el ojo.

3.1.4 Comparación de los resultados del orden atómico local y del orden a largo alcance.

Una comparación detallada de los números de coordinación y los parámetros de Debye-Waller determinados aplicando los modelos estructurales 1 y 2, presentados en las **Tablas 3.3** y **3.4**, respectivamente, sugiere que el orden local en las soluciones sólidas nanocristalinas de ZrO_2 -CaO estudiadas es más complejo que la descripción proporcionada por los modelos habituales. De la cristalografía de dichas soluciones sólidas, se sabe que ambas subsferas de oxígeno son equivalentes, con números de

coordinación y parámetros de Debye-Waller idénticos. Sin embargo, no fue posible obtener para estas muestras nanocristalinas una descripción del orden local compatible con estas exigencias. Por otra parte, el análisis de datos de EXAFS generó distancias promedio de primeros vecinos compatibles con aquellas obtenidas de datos de SR-XPD.

En este trabajo se probaron modelos para el orden local sin las restricciones cristalográficas mencionadas. La calidad del ajuste obtenido para los modelos 1 y 2 fue similar, haciendo que ambos fueran indistinguibles. Aún cuando el análisis de EXAFS no fue generalmente capaz de proporcionar una respuesta única para la determinación de los números de coordinación en sistemas nanocristalinos, ambos modelos estructurales propuestos generan distancias de primeros vecinos al Zr que presentan un muy buen acuerdo con resultados determinados independientemente por SR-XPD, como se demostrará a continuación.

Las medidas de EXAFS fueron realizadas sólo en el borde K del Zr, y, por lo tanto, sólo sondan la estructura local promedio alrededor de átomos de Zr. Por otra parte, para una solución sólida sustitucional, como es la ZrO_2 -CaO, la estructura cristalina determinada por XRD corresponde al promedio de la estructura local de todas las celdas unidad. Esto se muestra en la **Figura 3.18**, donde se superponen tres esferas de oxígeno: dos corresponden a subesferas de oxígeno alrededor del Zr (gris claro) y una a la esfera de oxígeno alrededor del Ca (gris oscuro). Por claridad, se ha considerado un modelo de coordinación simple para el Zr, con una subesfera con NC 6 y otra con NC 2. Seis átomos de O están localizados a una distancia d_{Zr-O1} del Zr, dos átomos de O están a una distancia d_{Zr-O2} del Zr y ocho átomos de O están a una distancia d_{Ca-O} del Ca. El promedio sobre las celdas unidad de la solución sólida conduce a dos distancias medias catión-oxígeno diferentes, $c_{catión-Oi}$ ($i = 1; 2$). Si no hay vacancias de oxígeno presentes, estas distancias son simplemente los promedios ponderados:

$$d_{catión-Oi} = d_{Zr-Oi} (1 - X) + d_{Ca-O} X \quad (i = 1; 2) \quad (6)$$

donde X es la fracción molar de átomos de Ca. Sin embargo, si es considerada la presencia de vacancias de oxígeno alrededor del Zr o el Ca, la distancia media se modifica como sigue:

$$d_{catión-Oi} = \frac{d_{Zr-Oi} (1 - X) (CN_{Zr}^i / CN_{Zr}^i) + d_{Ca-O} X (CN_{Ca} / CN_{Ca'})}{(1 - X) (CN_{Zr}^i / CN_{Zr}^i) + X (CN_{Ca} / CN_{Ca'})} \quad (i = 1; 2) \quad (7)$$

donde CN_{Zr}^1 , CN_{Zr}^2 y CN_{Ca} son los números de coordinación determinados del análisis

de EXAFS y $CN_{Zr'}^1$, $CN_{Zr'}^2$ y CN_{Ca} son los valores correspondientes cuando ninguna vacancia está presente (para el caso del modelo simple mostrado en la **Figura 3.18**, estos números de coordinación son 6, 2 y 8, respectivamente).

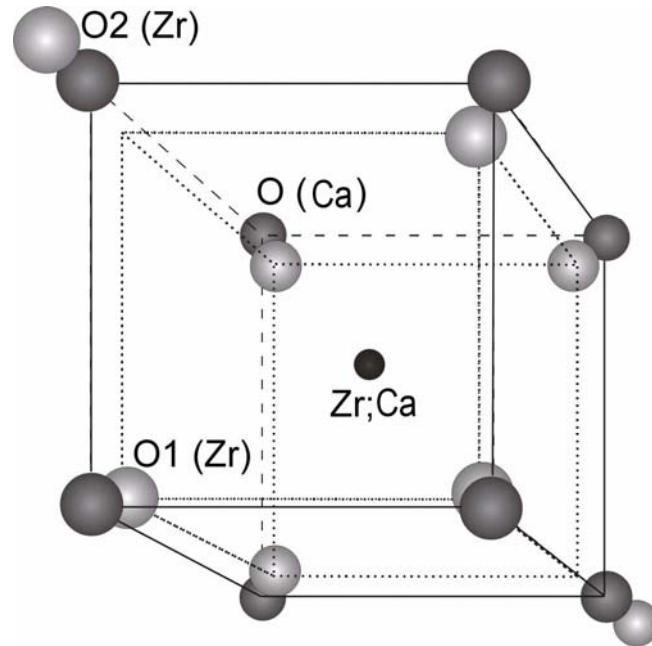


Figura 3.18: Representación esquemática de la estructura cristalina promedio de una solución sólida sustitucional de ZrO_2 - CaO . Las esferas de oxígeno alrededor del Zr (modelo de coordinación 6+2) y Ca están marcadas en gris claro y oscuro, respectivamente. Los diferentes tamaños de los aniones O^{2-} se debe sólo a la perspectiva de la figura.

La **ecuación (7)** puede ser expresada en una forma más simple, sin asumir ningún modelo para la estructura local alrededor del Zr, considerando que la concentración de vacancias de oxígeno en ambas subesferas de oxígeno es aproximadamente igual, i.e.:

$$CN_{Zr}^1 / CN_{Zr'}^1 = CN_{Zr}^2 / CN_{Zr'}^2 = (CN_{Zr}^1 + CN_{Zr}^2) / (CN_{Zr'}^1 + CN_{Zr'}^2) = CN_{Zr} / 8 \quad (8)$$

donde CN_{Zr} es el número de coordinación total del Zr y se asumió que $CN_{Zr}^1 + CN_{Zr}^2$ es igual a 8, la coordinación cristalográfica esperada para el Zr. Con esta aproximación y sustituyendo $CN_{Ca} = 8$, la **ecuación (7)** puede reescribirse como (ver también referencia [17]):

$$d_{\text{cation-O}_i} = \frac{d_{Zr-O_i} (1-X) (8N_{Zr}) + d_{Ca-O} X (8N_{Ca})}{(1-X) (8N_{Zr}) + X (8N_{Ca})} \quad (i=1;2) \quad (9)$$

Dado que no fue posible medir el borde K del Ca y que no se encontraron en la literatura estudios por EXAFS del orden local alrededor del Ca en materiales similares, se asumió que la coordinación de los enlaces Ca-O es $N_{CaO} = 8$. Esta suposición está fundamentada en que el número de coordinación del átomo dopante, en soluciones

sólidas similares basadas en ZrO_2 , se ha reportado alrededor de 8 en todos los casos, con una única distancia átomo dopante-oxígeno [16-18, 38 & 42-45]. Luego de una búsqueda bibliográfica de distancias Ca-O determinadas directamente a partir de medidas en el borde K del Ca o de compuestos con un entorno bien definido alrededor de éste [29 & 46-49], se eligió un valor de $d_{Ca-O} = 2,45 \text{ \AA}$.

Las distancias catión-oxígeno promedio pueden ser determinadas de forma independiente desde los datos de SR-XPD mediante las siguientes ecuaciones:

$$d_{\text{cation-O1}} = [0,125*a^2 + (z_O*c)^2]^{1/2} \quad (10a)$$

$$d_{\text{cation-O2}} = [0,125*a^2 + (0,5 - z_O)^2*c^2]^{1/2} \quad (10b)$$

La **Figura 3.19** muestra las distancias $d_{\text{cation-O1}}$ y $d_{\text{cation-O2}}$ obtenidas a partir de los resultados EXAFS aplicando la **ecuación (9)** y las mismas distancias obtenidas de los resultados de SR-XPD usando las **ecuaciones (10a)** y **(10b)** (ver además la **Tabla 3.5**). Es evidente que los resultados obtenidos de EXAFS y las medidas SR-XPD presentan un excelente acuerdo para todas las composiciones estudiadas.

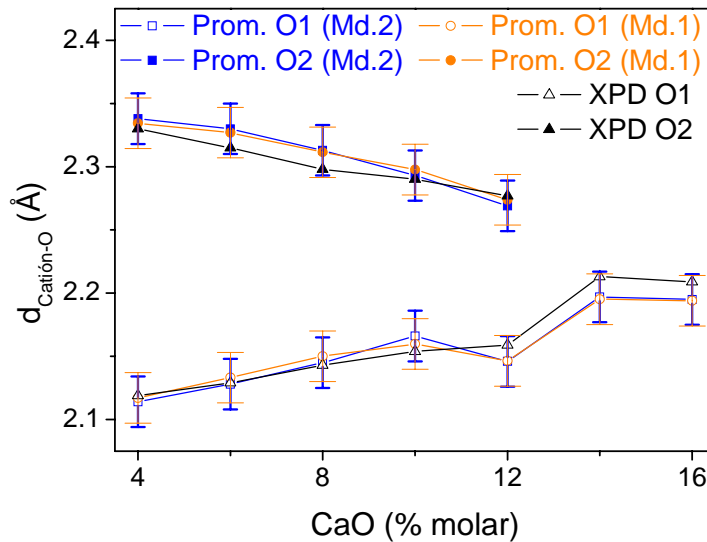


Figura 3.19: Comparación de las distancias Cation-O obtenidas del análisis de EXAFS y de SR-XPD. (prom = promedio), (Md = modelo). Las líneas son una guía para el ojo.

Para muestras con alto contenido de CaO (14 y 16 % molar CaO), los resultados del análisis EXAFS presentan claras diferencias en comparación con aquellas de menor contenido de CaO, de estructura tetragonal. De hecho, sólo una distancia Zr-O fue hallada para ambos modelos. Solamente usando una única distancia Zr-O, se obtuvo un ajuste físicamente significativo, independientemente del modelo. Por lo tanto, los datos de EXAFS también demuestran una transición de fase de tetragonal a cúbica entre 12 y

14 % molar CaO. Así, la transición de fase de tetragonal a cúbica observada por SR-XRD está relacionada con un cambio de simetría del enlace Zr-O determinado por EXAFS, como se observa también para los sistemas ZrO_2-CeO_2 y $ZrO_2-Y_2O_3$.

Tabla 3.5: Comparación de las distancias promedio Cation-O obtenidas del análisis de EXAFS (ambos modelos) y SR-XPD.

Contenido de CaO (% molar)	Modelo 1		Modelo 2		SR-XPD	
	Cación-O1	Cación-O2	Cación-O1	Cación-O2	Cación-O1	Cación-O2
4	2,12(2)	2,33(2)	2,11(2)	2,34(2)	2,119(5)	2,330(5)
6	2,13(2)	2,33(2)	2,13(2)	2,33(2)	2,129(3)	2,315(3)
8	2,15(2)	2,31(2)	2,15(2)	2,31(2)	2,143(4)	2,298(4)
10	2,16(2)	2,30(2)	2,17(2)	2,29(2)	2,154(6)	2,290(6)
12	2,15(2)	2,27(2)	2,15(2)	2,27(2)	2,159(7)	2,277(7)
14	2,20(2)		2,20(2)		2,2132(9)	
16	2,19(2)		2,20(2)		2,2091(9)	

3.2 Sistema ZrO_2 - Y_2O_3 .

Los materiales cerámicos de ZrO_2 - Y_2O_3 son usados en dispositivos electroquímicos [50], aplicaciones biomédicas [51], como electrolitos para SOFC's [52], como ánodo en cermets con Ni para SOFC's [52 & 53], como catalizador en la deshidrogenación de alcoholes [54] y oxidación parcial de hidrocarburos [55], películas para resistencia térmica [56], material para prótesis [57], etc.

Como se mencionó en el Capítulo 1, las soluciones sólidas de ZrO_2 - Y_2O_3 también presentan las formas metaestables de la fase tetragonal t, t' y t''. Yashima *et al.* analizaron soluciones sólidas sintetizadas por enfriamiento rápido del óxido mixto fundido o bien homogeneizados a alta temperatura, en el campo de la fase cúbica [3-5]. Estos autores propusieron un diagrama de fases metaestables para materiales homogéneos en composición de este sistema y determinaron los límites en composición t'/t'' y t''/c, que resultaron aproximadamente de 9 y 11 % molar Y_2O_3 , respectivamente.

Posteriormente, en el CINSO, se inició el estudio de soluciones sólidas nanocrystalinas de este sistema. Se estudiaron polvos sintetizados por el método de gelificación-combustión siguiendo la ruta no estequiométrica con ácido cítrico como combustible. Utilizando un difractómetro convencional de laboratorio, se determinó el límite t' / t'' en $(9,5 \pm 0,5)$ % molar Y_2O_3 , pero no fue posible establecer el límite t'' / c [6 & 58]. En esta tesis doctoral, se continuó el estudio de materiales nanocrystalinos sintetizados por la misma ruta, pero empleando radiación sincrotrón para tener una mayor intensidad y poder observar los picos débiles de la fase tetragonal relacionadas con el desplazamiento de los oxígenos.

En este sistema, se han realizado varios estudios del orden atómico local por espectroscopía de absorción de rayos X para polvos sintetizados por distintas rutas. Chadwick *et al.* [22] y Qi *et al.* [59] encontraron que, para materiales sintetizados por co-precipitación, de la cual suelen obtenerse materiales inhomogéneos en composición, la ZrO_2 - Y_2O_3 se encuentra en un estado amorfo antes de producirse la cristalización. Yurent *et al.* [60], también en muestras generadas por co-precipitación, encontraron una tendencia hacia la fase cúbica con la disminución del tamaño de cristalita para muestras menores a 8 nm. Por otra parte, en películas delgadas producidas por un método polimérico, que produce muestras homogéneas en composición, Rush *et al.* [44]

descubrieron que las muestras con un tamaño de cristalita de 6 nm presentan el mismo orden, dentro del error, que muestras de 240 nm. Li *et al.* [45] en un extenso trabajo sobre este sistema, con muestras calcinadas a 1200°C, identifica las mismas fases que en este trabajo.

3.2.1 Obtención de polvos cerámicos.

Se sintetizaron polvos nanocristalinos de ZrO₂-2,8, 4, 6, 9, 10, 11 y 12 % molar Y₂O₃ siguiendo el procedimiento que se describe en la Sección 2.1.1.1. Se empleó la ruta no estequiométrica con ácido cítrico como combustible, en una relación molar combustible/metal de 2:1. La calcinación se realizó a 600°C durante 2 hs para todas las composiciones.

3.2.2 Técnicas de caracterización y análisis de datos.

3.2.2.1 Medidas de Difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón (SR-XPD).

Los datos de difracción fueron tomados en la línea D12A-XRD-1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, LNLS, Campinas, Brasil. Como en el caso de los otros sistemas estudiados en esta tesis, a fin de facilitar la detección de reflexiones de Bragg débiles, se empleó una configuración de alta intensidad y resolución baja ($\Delta d/d = 0,0015 @ 2\theta = 90^\circ$), sin cristal analizador. Esta configuración aumenta la relación señal-ruido (S/N). Como ya se mencionó en el estudio del sistema ZrO₂-CaO, esta configuración de baja resolución es particularmente útil para detectar la débil reflexión 112 para el caso de composiciones cercanas al límite de fases tetragonal-cúbica. La longitud de onda fue fijada en 1,500082 Å. Se tomaron datos en la región angular $2\theta = 20-130^\circ$, con un paso de 0,05 ° y un tiempo por paso de 3 segundos.

El tamaño de cristalita de las soluciones sólidas fue determinado del ancho de pico a media altura de la reflexión 111 por medio de la ecuación Scherrer [31], considerando el ancho instrumental, estimado de mediciones con un patrón de LaB₆ (NIST SRM 660).

Para determinar la coordenada fraccionaria z del oxígeno en la unidad asimétrica de la celda unitaria tetragonal, z_O, se realizó el mismo procedimiento que para el sistema

de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, considerando ahora el Y en lugar del Ca en la composición de las soluciones sólidas.

3.2.2.2 Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld.

Para determinar las constantes de red, a y c y la coordenada fraccionaria z_{O} como función de la composición, fueron llevados a cabo refinamientos de Rietveld utilizando el programa *FullProf* [33]. El procedimiento utilizado fue el mismo que el mencionado en la Sección 3.1.2.2.

3.2.2.3 Medidas de espectroscopía Raman.

Los espectros Raman fueron obtenidos en un equipo Renishaw Imaging Microscope System 3000 del Instituto de Química de la Universidad de San Pablo, equipado con un microscopio Olimpo BH-2 y un detector CCD. Un láser de línea He-Ne de 632,8 nm (Spectra Physics, modelo 127) fue usado como fuente de excitación. El poder del láser en la muestra fue de 1,8 mWs. La adquisición de espectros consistió en 5 barridos de 20 s de duración cada uno.

3.2.2.4 Medidas de espectroscopía de absorción de rayos X extendida en energía (EXAFS).

Los espectros de EXAFS fueron medidos en la línea D04B-XAFS1 [34] (Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, LNLS, Brasil) en el modo de transmisión con un monocromador de Si (220) para los bordes K del Zr y del Y. El intervalo de energía fue de 17900-18900 eV para el borde K del Zr y de 16900-17900 eV para el borde K del Y, que fue calibrada usando una lamina de Zr metálico.

Los datos fueron tomados a temperatura ambiente utilizando un paso en energía de 2 eV con un tiempo de integración de 8 s para el borde K del Y. Se midieron dos espectros para cada muestra y el espectro medio obtenido se usó para realizar el análisis de datos posterior. Las muestras se prepararon filtrando a través de una membrana Millipore® una suspensión de la muestra en isopropanol.

Los demás detalles experimentales son los mismos que fueron explicados en el caso del sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$.

3.2.2.5 Análisis de datos de EXAFS y modelos estructurales.

A fin de estudiar la estructura local alrededor de los cationes Zr e Y, se eligieron las ventanas 3-12 Å⁻¹ y 1-4 Å para las transformadas de Fourier (TF) para los espacios k y R, respectivamente, en ambos bordes de absorción. Las oscilaciones se pesaron en k³.

El ajuste cuantitativo de la primera y segunda esferas de coordinación fue realizada con una oscilación con un peso de k³ en la señal EXAFS usando el código FEFFIT [36] con amplitudes y fases teóricas, calculadas mediante el código FEFF8 [37].

Para el análisis de datos EXAFS, se consideraron los siguientes modelos de estructura local:

* Modelo 1

La primera esfera alrededor del Zr (enlace Zr-oxígeno) fue simulada con dos números de coordinación (NC), dos longitudes de enlace (d), un factor Debye-Waller común (σ) y una variación de energía interna común (ΔE_0). Siguiendo el modelo propuesto por Vlaic *et al.* [16, 18 & 38], se consideró que los valores de ΔE_0 y σ son equivalentes para las dos subesferas de Zr-O. Todas las distancias fueron correlacionadas usando un modelo cristalográfico basado en los parámetros de red, a y c y la coordenada fraccionaria z_0 .

* Modelo 2

En este caso, se modificó el modelo 1 siguiendo lo propuesto por Lemaux *et al.* [19], de modo que la coordinación alrededor del Zr queda fija en los valores esperados de acuerdo con la estructura cristalina aceptada para la fase tetragonal (dos subesferas con NC igual, 4 cada una). Las subesferas se modelan con diferente ΔE_0 y σ .

* Modelo 3

Estudios teóricos en ZrO₂-Y₂O₃ [61 & 62] y estudios de difracción de neutrones y rayos X en monocristales cúbicos [63 & 64] han descubierto que los átomos de oxígeno se encuentran desplazados de los sitios 8c de la fase cúbica en direcciones diferentes al eje cristalográfico c. Como consecuencia, la distribución de distancias Zr-O resulta muy amplia y no Gaussiana. Por lo tanto, el uso de sólo el parámetro σ resulta insuficiente para describir estos enlaces. Por consiguiente, en este modelo se conservaron los mismos parámetros que en el modelo 1, y se incluyó también la expansión del tercer

cumulante para la primera esfera de oxígeno alrededor del Zr [65].

Ya que el Zr y el Y son vecinos en la tabla periódica, resultan esencialmente indistinguibles para XPD o medidas de EXAFS. Por consiguiente, la segunda esfera (enlace catión-catión) fue modelada usando dos distancias catión-catión con NC's fijos en 4 y 8 (σ común), para muestras tetragonales, y una distancia catión-catión con NC fijo en 12 para las cúbicas, para ambos bordes de absorción. También, se consideró que la ΔE_o es igual para todas las subesferas.

* Modelo 4

En este modelo, se fijó la coordinación alrededor del Zr con dos subesferas de NC 4 cada una, pero ahora cada subesfera tiene σ diferente e igual ΔE_o . Para muestras cúbicas, el NC se fijó en 7. Para las muestras con alto contenido de Y_2O_3 , que hacen el desorden estático considerable, se incluyó la extensión del tercer cumulante para las posiciones del oxígeno en la primera esfera en el análisis de los datos del borde K del Zr. La segunda esfera de coordinación fue modelada como en el modelo 3.

El ambiente alrededor del Y fue siempre modelado con sólo una esfera y su correspondiente NC, d , σ y ΔE_o .

3.2.3 Resultados y discusión.

3.2.3.1 Estructura cristalina y fases metaestables.

La fase tetragonal (grupo espacial $P4_2/nmc$) presenta seis modos activos en Raman (un A_{1g} , tres E_g y dos modos B_{1g}), mientras que la fase cúbica (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) presenta sólo un modo, el F_{2g} [66 & 67].

Los espectros Raman para soluciones sólidas de ZrO_2 -2,8 a 12 % molar Y_2O_3 están graficados en la **Figura 3.20**. Aparecen cinco bandas de la fase tetragonal (un modo no es detectado en el intervalo medido, pues aparece debajo de 200 cm^{-1}), que están presentes hasta una composición de ZrO_2 -9 % molar Y_2O_3 . Con el aumento del contenido de Y_2O_3 , los espectros Raman y la posición de las bandas cambian continuamente, convergiendo a una única banda a 600 cm^{-1} para muestras con contenido de Y_2O_3 de 11 % molar o superior, banda que corresponde al modo F_{2g} de la fase cúbica. Las posiciones de las bandas están en buen acuerdo con las reportadas por Yashima *et al.* [68]. Hasta un contenido de Y_2O_3 de 10 % molar las muestras presentan

el modo B_{1g} de la fase tetragonal (aprox. 250 cm^{-1}), mientras este modo no es detectado para 11 % molar Y_2O_3 (la **Figura 3.21** muestra espectros detallados alrededor de 250 cm^{-1}).

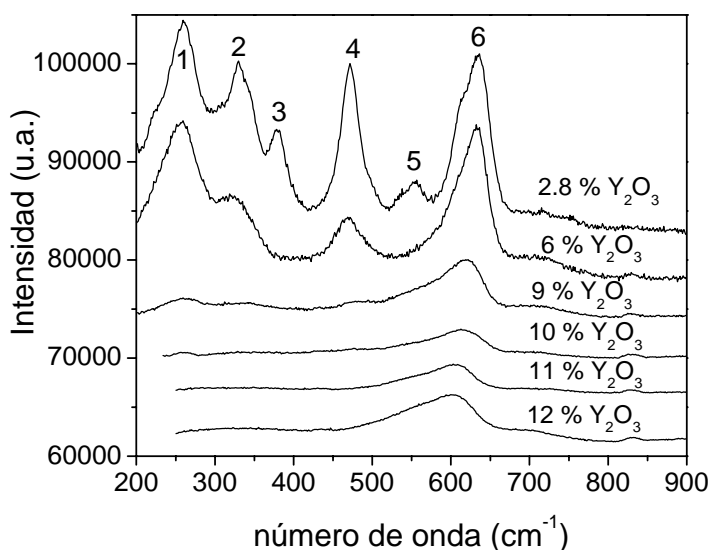


Figura 3.20: Espectros Raman de las soluciones sólidas ZrO_2 -2,8, 6, 9, 10, 11 y 12 % molar Y_2O_3 .

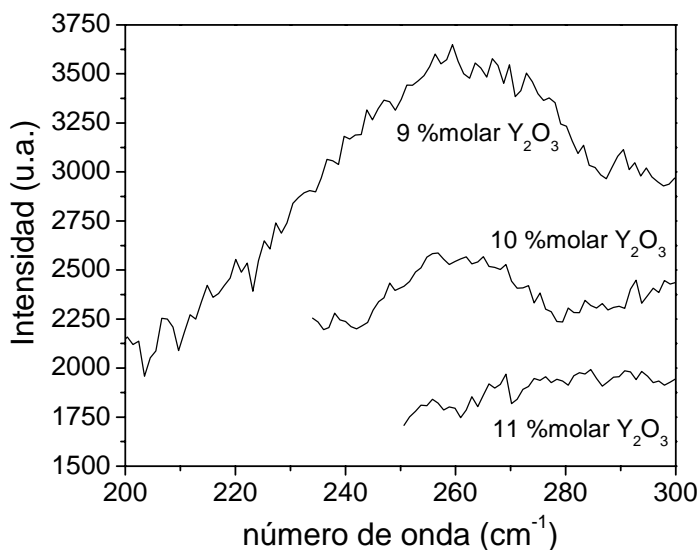


Figura 3.21: Detalle de los espectros Raman de las soluciones sólidas ZrO_2 -9, 10 y 11 % molar Y_2O_3 .

La transición en composición de tetragonal a cúbica en soluciones sólidas de ZrO_2 - Y_2O_3 es confirmada entonces por los resultados de espectroscopía Raman. Este límite fue encontrado a $(10,5 \pm 0,5)$ % molar Y_2O_3 .

El estudio por SR-XPD permitió determinar que todas las muestras, de acuerdo a su composición, presentan las diferentes formas de la fase tetragonal (t, t' o t'') o la fase cúbica, mientras la fase monoclinica esta presente sólo en la muestra de 2,8 % molar Y_2O_3 de forma minoritaria. Los tamaños promedio de cristalita de las soluciones sólidas, informado en la **Tabla 3.6**, resultaron entre 7 y 15 nm.

Tabla 3.6: Tamaño promedio de cristalita de las soluciones sólidas de ZrO_2 - Y_2O_3 , determinados por medio de la ecuación de Scherrer.

Contenido de Y_2O_3 (% molar)	D (nm)
2.8	15 (1)
4	8,1 (5)
6	8,0 (5)
9	9,6 (5)
10	10 (1)
11	7,0 (5)
12	7,3 (5)

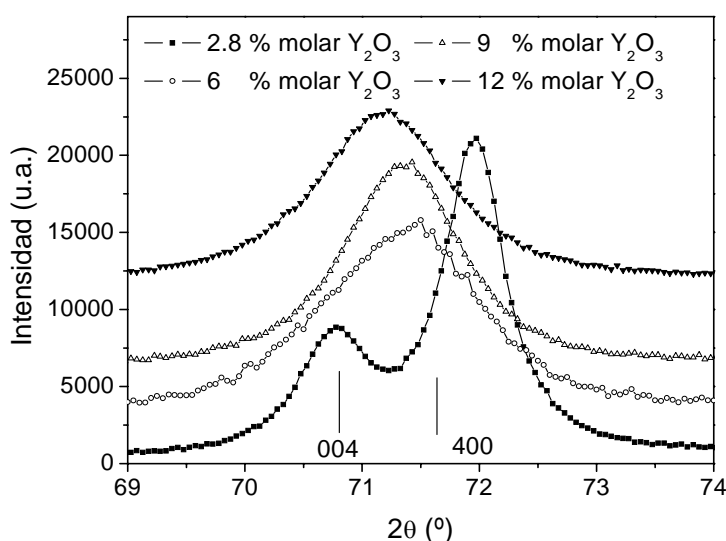


Figura 3.22: Datos de SR-XPD cercanos a las reflexiones 004 y 400 para las soluciones sólidas de ZrO_2 -2,8, 6, 9 y 12 % molar Y_2O_3 .

En la **Figura 3.22** se grafica la región cercana a las reflexiones 400 y 004 para algunas soluciones sólidas seleccionadas. Para las soluciones sólidas ZrO_2 -2,8 y 6 % molar Y_2O_3 , el difractograma muestra claramente dos reflexiones de Bragg, indicando que c/a es mayor a 1 para ambas muestras (esto es menos evidente para la muestra de ZrO_2 -6 % molar Y_2O_3 , pero se observa una marcada asimetría). Para las muestras de 9 a 12 % molar Y_2O_3 , sólo se detecta una única reflexión, indicando que $c/a = 1$.

Para estudiar la reflexión 112 se utilizaron tiempos más largos por paso para mejorar la estadística (ver **Figura 3.23**). Se observó la presencia de la reflexión 112 hasta 10 % molar Y_2O_3 , indicando la existencia de un desplazamiento de oxígeno en estas composiciones. Además, por espectroscopía Raman también se detectó la existencia del desplazamiento del oxígeno hasta 10 % molar Y_2O_3 , demostrando entonces que hasta 10 % molar Y_2O_3 las muestras presentan la fase tetragonal (grupo espacial $P4_2/nmc$).

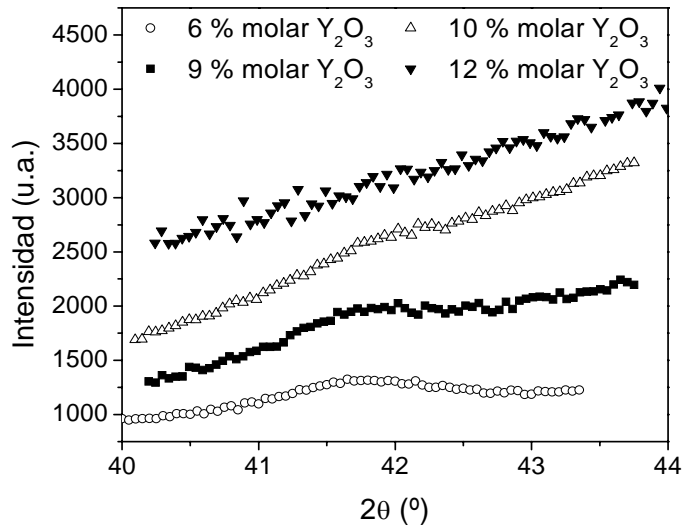


Figura 3.23: Datos SR-XPD cercanos a la reflexión 112 para las soluciones sólidas de ZrO₂-6, 9, 10 y 12 % molar Y₂O₃, tomados con 12, 15, 30 y 30 seg./paso, respectivamente. Los datos fueron normalizados considerando estos tiempos.

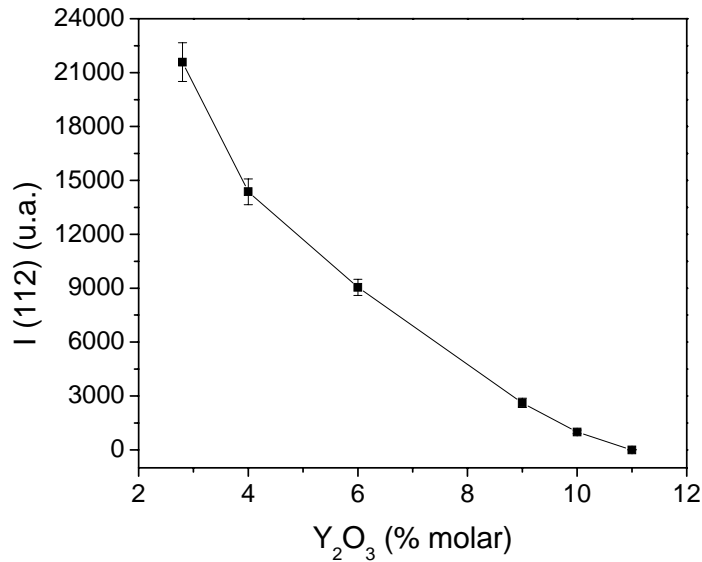


Figura 3.24: Intensidad integrada de la reflexión 112, I(112), en función del contenido de Y₂O₃. La línea es una guía para el ojo.

La **Figura 3.24** muestra la intensidad de la reflexión 112, I(112), sin asumir ninguna función de perfil de pico, en función del contenido de Y₂O₃. Se puede observar que se anula en $10,5 \pm 0,5$ % molar Y₂O₃.

Los resultados anteriores fueron confirmados por medio del método de Rietveld, que ajusta el difractograma completo. Los resultados de estos refinamientos están resumidos en la **Tabla 3.7**, mientras que la **Figura 3.25** muestra un difractograma característico con su correspondiente ajuste. Las soluciones sólidas hasta 10 % molar Y₂O₃ muestran una transición continua hacia la fase cúbica, tanto en la posición de los oxígenos (**Figura 3.26**) como en el cociente axial c/a (**Figura 3.27**), con este último

llegando a la unidad en 10 % molar Y_2O_3 . Esta muestra presenta la forma t'' de la fase tetragonal, ya que los oxígenos aún están desplazados con respecto a la posición en la fase cúbica. Queda establecido así el límite de fase t' ($c/a > 1$) / t'' ($c/a = 1$) en $(9,5 \pm 0,5)$ % molar Y_2O_3 .

Tabla 3.7: Parámetros estructurales y factores de acuerdo estándar de los refinamientos de Rietveld obtenidos para muestras nanocristalinas de ZrO_2 - Y_2O_3 calcinadas a $600^\circ C$. c y a : parámetros de red; c/a : relación axial; z_O y $z_{O\ I112/I111}$: coordenada fraccionaria en el eje z del O^{2-} en la unidad asimétrica de la celda unidad tetragonal determinadas del análisis de Rietveld y de la relación experimental $I(112)/I(111)$, respectivamente; $B(Zr;Y)$ y $B(O)$: factores isotrópicos de temperatura; R_p , R_{wp} , R_{exp} y χ : factores de acuerdo estándar.

	2,8 %molar Y_2O_3 $P4_2/nmc$	4 %molar Y_2O_3 $P4_2/nmc$	6 %molar Y_2O_3 $P4_2/nmc$	9 %molar Y_2O_3 $P4_2/nmc$	10 %molar Y_2O_3 $P4_2/nmc$	11 %molar Y_2O_3 $Fm\bar{3}m$	12 %molar Y_2O_3 $Fm\bar{3}m$
c (Å)	5,1762(3)	5,1640(1)	5,1492(1)	5,1404(7)	5,1444(8)	5,14414(7)	5,14729(7)
a (Å)	5,1015(3)	5,1058(7)	5,1202(8)	5,1388(4)	5,1436(3)		
c/a	1,0146(1)	1,0114(2)	1,0057(2)	1,0003(2)	1,0002(2)		
$z(O)$ Rietveld	0,207(1)	0,209(1)	0,213(1)	0,222(1)	0,223(1)	0,250	0,250
$z(O)$ I112/I111	0,212(1)	0,220(1)	0,226(1)	0,237(1)	0,242(1)	0,250	0,250
$B(Zr;Y)$ (Å ²)	0,75(2)	0,52(2)	0,62(2)	0,80(1)	0,91(1)	0,99(1)	0,99(2)
$B(O)$ (Å ²)	1,97(7)	1,50(7)	1,83(7)	2,08(7)	2,37(8)	2,37(8)	2,89(7)
R_p	3,02	3,96	3,92	4,98	5,46	6,38	6,17
R_{wp}	4,63	5,44	5,40	6,39	6,90	7,90	7,74
R_{exp}	0,920	2,93	2,88	1,27	1,23	1,3	1,27
χ	5,03	1,86	1,88	5,03	5,61	6,08	6,09

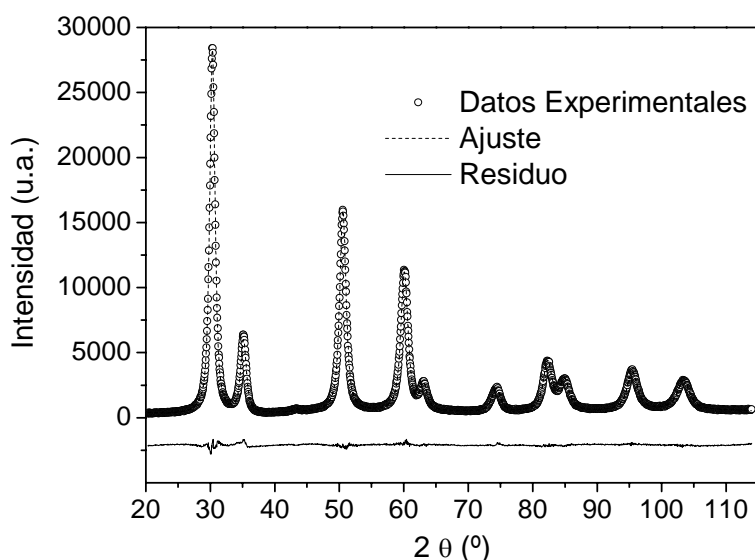


Figura 3.25: Datos de SR-XPD y ajuste de Rietveld correspondiente para la solución sólida ZrO_2 -6% molar Y_2O_3 .

En la **Figura 3.28**, se grafica el parámetro de red pseudocúbico a^* (definido como $(2a + c) / 3$) en función del contenido de Y_2O_3 , donde se observa una notable linealidad (la muestra de 2,8 % molar Y_2O_3 es excluida debido a la presencia de trazas de la fase monoclinica). Esto indica que se han formado soluciones sólidas homogéneas en composición, de acuerdo al criterio de Vegard, discutido en la referencia [69]. La **Figura 3.29** muestra los parámetros de red, a y c , obtenidos de los refinamientos de Rietveld.

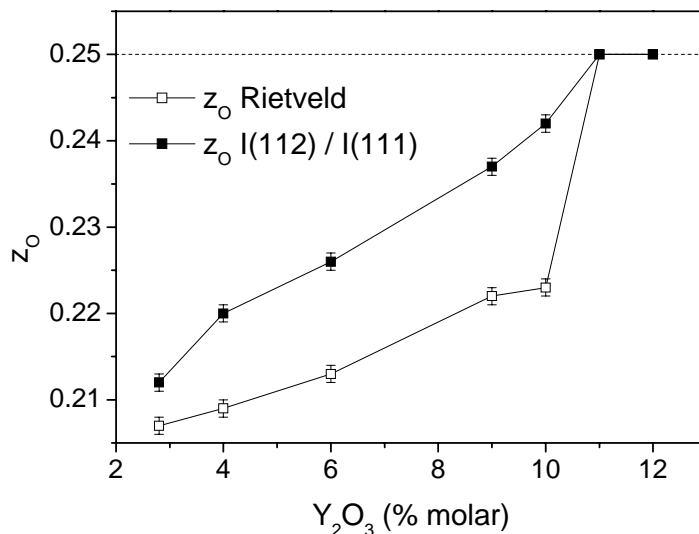


Figura 3.26: z_O , en función del contenido de Y_2O_3 , determinado del análisis de Rietveld y la relación I(112) / I(111). Las líneas son una guía para el ojo.

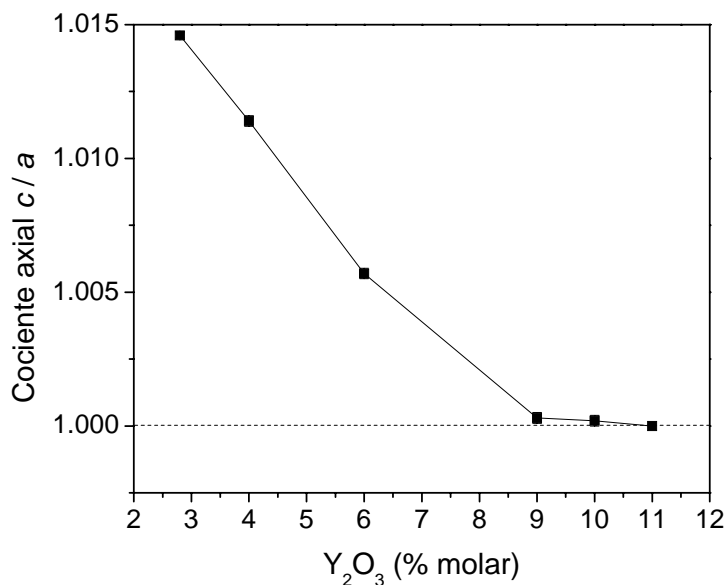


Figura 3.27: Cociente axial en función del contenido de Y_2O_3 . La línea es una guía para el ojo.

La **Figura 3.26** y la **Tabla 3.7** informan los resultados obtenidos para la coordenada fraccionaria z_O en función del contenido de Y_2O_3 , determinada tanto de los

refinamientos de Rietveld, como del análisis de la relación experimental de $I(112)/(111)$ (ecuación (1)). Las diferencias entre estos dos métodos están probablemente relacionadas con el hecho que las reflexiones muy débiles, como la 112, tienen un peso muy bajo en el método de Rietveld, ya que todo el difractograma es ajustado. Se observa que z_0 crece con el contenido de Y_2O_3 y se hace igual a 0,25 (valor esperado para la fase cúbica) entre 10 y 11 % molar Y_2O_3 . Observando en la **Tabla 3.7** que el cociente axial c/a para las muestras 11 y 12 % molar Y_2O_3 resulta igual a uno, se puede concluir entonces que estas muestras presentan la fase cúbica.

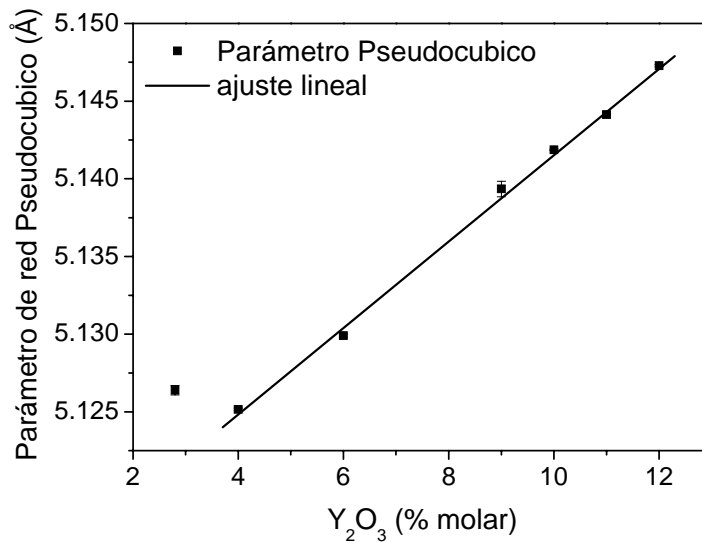


Figura 3.28: Parámetro de red pseudo-cúbico en función del contenido de Y_2O_3 . La línea sólida es un ajuste lineal ($R^2 = 0.998$).

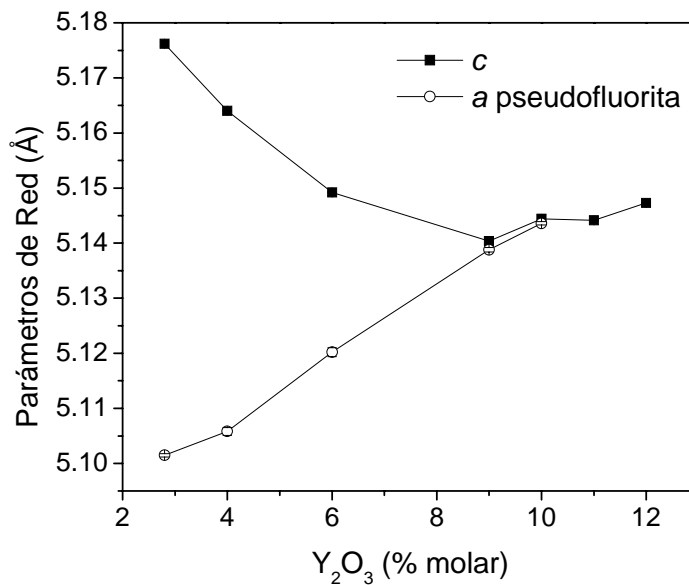


Figura 3.29: Variación de los parámetros de red con el contenido de Y_2O_3 . Las líneas son una guía para el ojo.

De esta manera, se concluye que el límite en composición de la fase tetragonal (forma t'' ; $c/a = 1$) a la fase cúbica se encuentra en $(10,5 \pm 0,5)$ % molar Y_2O_3 . Esto acuerda con lo observado por espectroscopía Raman y con el análisis anterior de I(112) en función de la composición.

Los factores isotropos de temperaturas de cationes y aniones, $B(Zr-Y)$ y $B(O)$, están también reportados en la **Tabla 3.7**. Ambos muestran una tendencia creciente con el contenido de dopante, que puede ser explicada por la distorsión generada por el desplazamiento en $\langle 111 \rangle$ de los cationes con la introducción de Y [63 & 64] en estas soluciones sólidas, como ya se mencionó en la Sección 3.1.3.1 para ZrO_2-CaO .

Los límites en composición t''/c y t'/t'' , determinados aquí para soluciones sólidas nanoestructuradas de $ZrO_2-Y_2O_3$ presentan un muy buen acuerdo con los reportados por Yashima y colaboradores mencionados en la introducción [3-5].

3.2.3.2 Estudio por difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón a alta temperatura in situ.

En las **Figuras 3.30** y **3.31** se muestran los difractogramas correspondientes a las reflexiones 400 y 112, respectivamente. El desplazamiento monotónico de los máximos a menor ángulo se explica perfectamente por la expansión térmica de la red cristalina (aumento de la constante de red). Además, no se observaron cambios en el ancho del pico 111 (datos no mostrados), indicando que las cristalitas no crecen, ni tampoco en el área del pico 112, indicando que los oxígenos mantienen la misma posición que a temperatura ambiente.

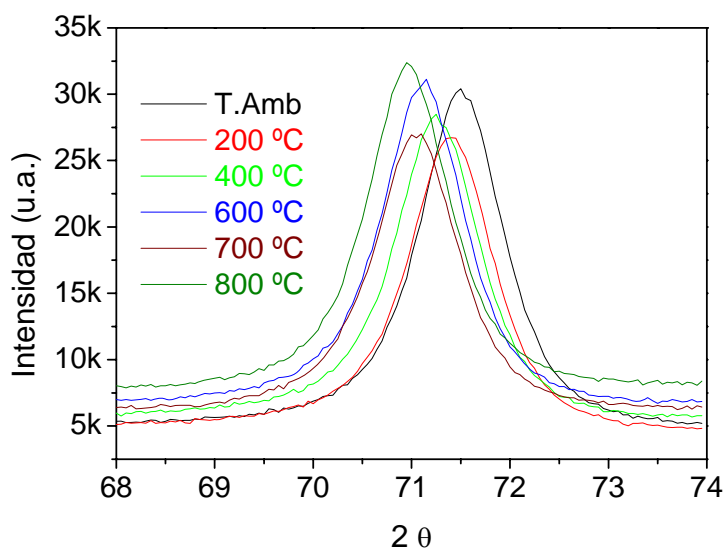


Figura 3.30: Datos de SR-XPD a alta temperatura in situ cercano a la reflexión 400 para la solución sólida ZrO_2-9 % molar Y_2O_3 .

Al igual que en la ZrO_2 -CaO, el perfil del pico 400 no cambió, demostrando que la solución sólida no se descompone. Esto permite afirmar que la solución sólida de ZrO_2 -9 % molar Y_2O_3 es muy estable térmicamente hasta $800^\circ C$. Lo cual es importante para considerar la posibilidad de emplear materiales que presenten la forma t'' de la fase tetragonal en aplicaciones tecnológicas.

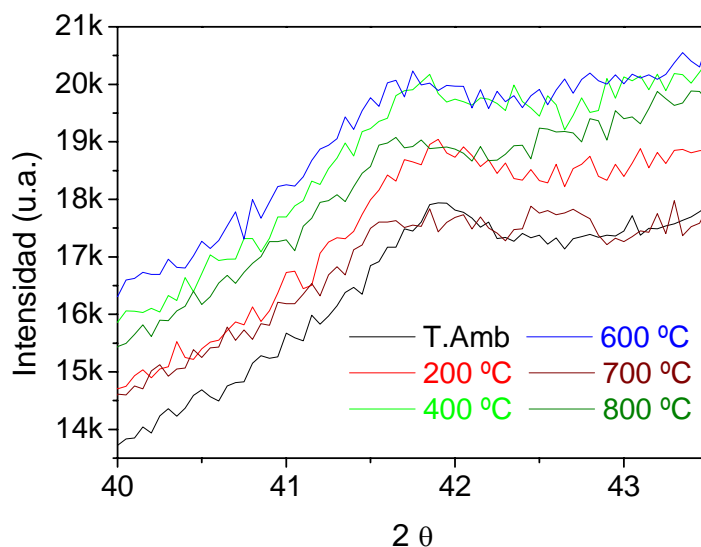


Figura 3.31: Datos de SR-XPD a alta temperatura in situ cercano a la reflexión 112 para la solución sólida ZrO_2 -9 % molar Y_2O_3 .

3.2.3.3 Orden atómico local.

3.2.3.3.1 Borde K del Zr.

Las **Figuras 3.32** y **3.33** muestran los espectros de absorción de rayos X y la señal de EXAFS y sus TF de algunas muestras para el borde K del Zr, respectivamente. Se obtuvo una buena relación S/R hasta 12 \AA^{-1} . En la **Figura 3.33** se puede ver claramente una disminución de algunas de las oscilaciones, indicando un cambio en la estructura local alrededor del Zr. Esta disminución no puede ser atribuida a variaciones del NC y/o al desorden estático, porque estos dos parámetros afectan globalmente todo el intervalo espectral de EXAFS, y no sólo algunas regiones específicas. Por lo tanto, el cambio de la señal de EXAFS o de la amplitud de las TF de las muestras, con el aumento de la composición de Y, es debido a modificaciones en la estructura atómica, que puede estar relacionada con la transición tetragonal a cúbica determinada por SR-XPD. El origen de estos cambios ya fue discutido en la Sección 3.1.3.3 correspondiente al sistema ZrO_2 -CaO.

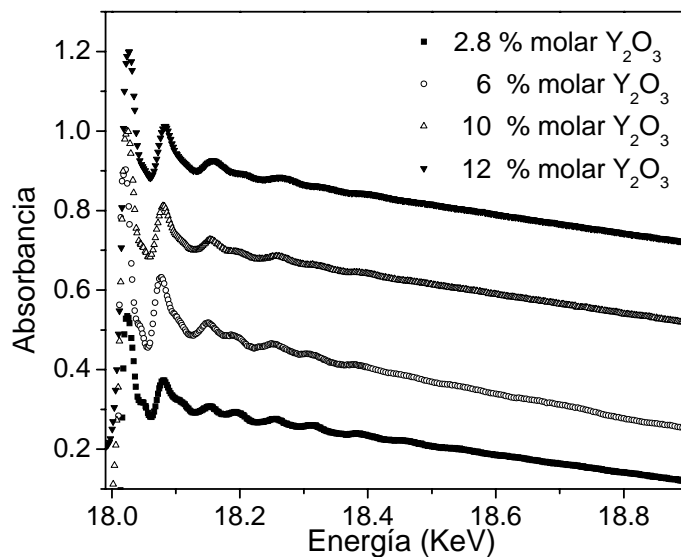


Figura 3.32: Espectros de absorción de rayos X correspondientes a las soluciones sólidas de ZrO_2 -2,8, 6, 10 y 12 % molar Y_2O_3 en el borde K del Zr.

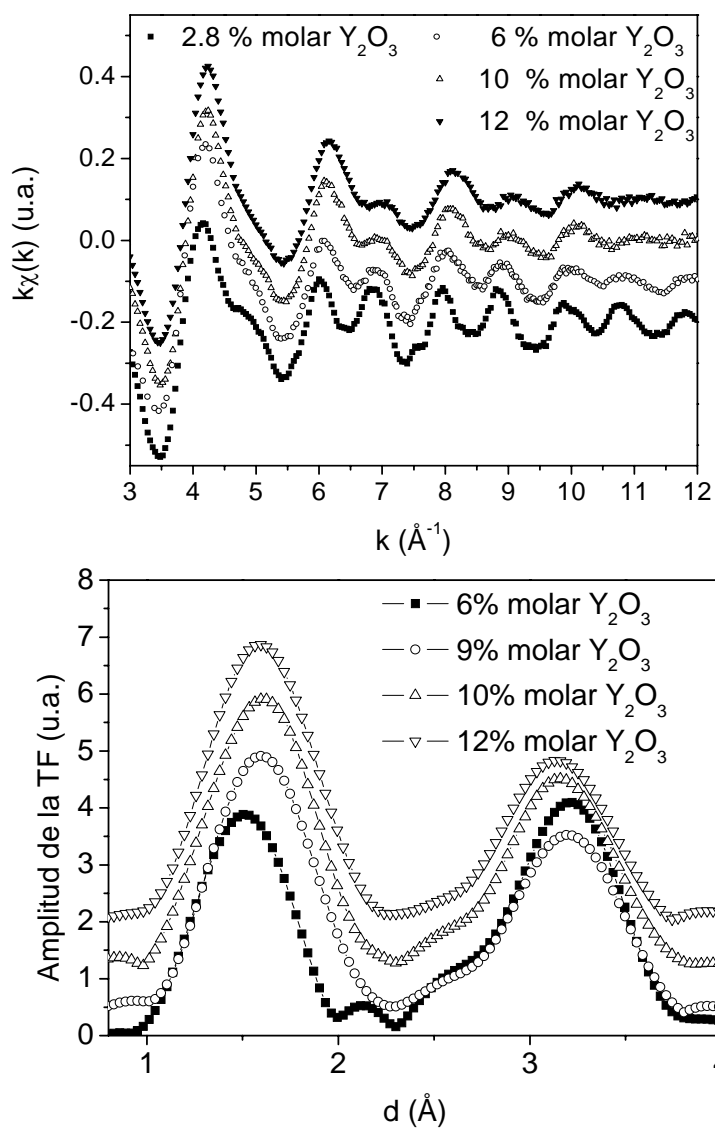


Figura 3.33: Señales EXAFS pesadas en k (arriba) y TF (abajo), sin corrección de fase, correspondientes a las soluciones sólidas ZrO_2 -2,8, 6, 10 y 12 % molar Y_2O_3 en el borde K del Zr.

Los ajustes de los datos experimentales correspondientes a la muestra de 2,8 % molar de Y_2O_3 , en el borde K del Zr se muestran en la **Figura 3.34**, como un ejemplo del buen acuerdo obtenido entre los datos experimentales y el modelo 3. Se obtuvieron resultados similares para todas las demás composiciones. Se observan claramente dos picos: el primero corresponde a la esfera de oxígenos más cercana (enlace Zr-O), mientras el segundo corresponde la primera esfera de cationes (enlaces Zr-Zr y Zr-Y) y la segunda esfera de oxígenos.

En la **Figura 3.34** se muestra el detalle del pico a 6.5-7 Å, indicando también la cristalinidad de estas muestras [40] (ver Sección 3.1.3.3).

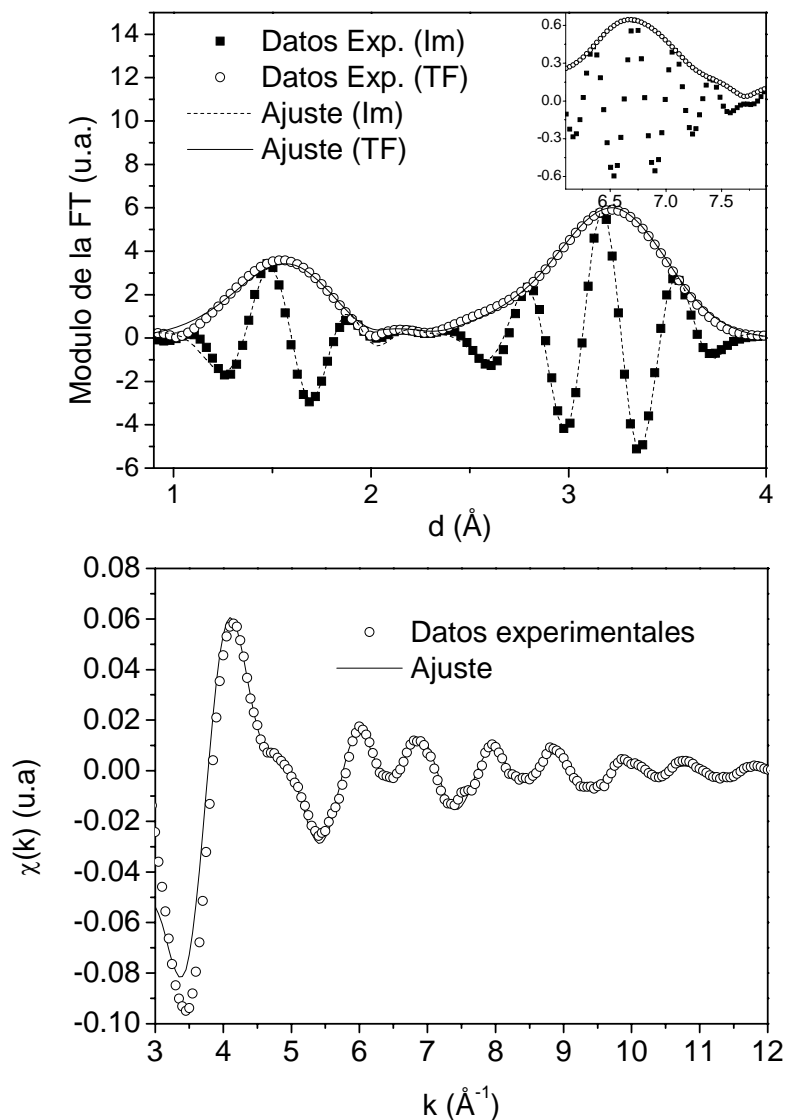


Figura 3.34: Ajustes correspondientes a la solución sólida de ZrO_2 -2,8 % molar Y_2O_3 en el borde K del Zr en el espacio real (arriba) y espacio k (abajo) (modelo 3).

3.2.3.3.1.1 Primera esfera de coordinación.

El análisis de EXAFS en el borde K del Zr de algunas muestras seleccionadas fue realizado usando todos los modelos para el orden local propuestos anteriormente. Todos ellos producen ajustes estadísticamente idénticos, con calidad de ajuste similar.

Todos los modelos usados dan distancias Zr-O que, en promedio, coinciden con la distancia catión-O media determinada por SR-XPD. Las distancias de las diferentes subesferas serán llamadas a continuación Zr-O1 y Zr-O2.

Los datos del análisis de EXAFS para todos los modelos y algunas muestras seleccionadas se comparan en la **Tabla 3.8**.

Tabla 3.8: Resultados del análisis de EXAFS en el borde K del Zr para todos los modelos, en soluciones sólidas selectas. **NC:** numero de coordinación; **d:** distancia Zr-O o Zr-cation; **σ^2 :** parámetro de Debye-Waller; **ΔE_o :** Variación de energía interna; **3rd cum:** tercer cumulante; **R:** bondad de ajuste.

	Y ₂ O ₃ (%molar)	NC	d (Å)	σ^2 (Å ²)	3 rd Cum.	ΔE_o (eV)	R (%)
Model 1	2,8	3,8(4)	2,11(1)	0,0018(5)	--	0,4	2,2
		1,8(2)	2,35(1)		--		
	10	4,1(4)	2,12(1)	0,00014(5)	--	-0,4	2,2
		1,6(2)	2,29(1)		--		
	12	5,5(5)	2,28(1)	0,0046(8)	--	-1,8	2,0
	Model 2	2,8	4	2,11(1)	0,0014(5)	--	2,4
4			2,30(1)	0,0101(3)	--	-1,0	
10		4	2,12(1)	0,00097(3)	--	2,1	2,1
		4	2,24(1)	0,0105(3)	--	-2,3	
12		7	2,28(1)	0,0046(8)	--	-1,8	2,2
Model 3		2,8	4,2(4)	2,09(1)	0,0073(6)	0,00033	1,6
	2,3(2)		2,36(1)		0,00407		
	10	4,3(4)	2,19(1)	0,0062(5)	0,00074	3,9	1,9
		1,3(1)	2,21(1)		0,00222		
	12	6,4(6)	2,19(1)	0,0077(6)	0,00088	3,5	1,9
	Model 4	2,8	4	2,11(1)	0,0062(6)	--	1,6
4			2,34(1)	0,018(1)	--		
10		4	2,19(1)	0,0054(5)	0,00091	3,9	2,2
		4	2,24(1)	0,018(1)	0,0022		
12		7	2,19(1)	0,0077(6)	0,00088	3,5	1,5

Las distancias obtenidas del ajuste con el modelo 1, 3 y 4 resultaron iguales, considerando las barras de error, a aquéllas determinadas por Li *et al.* [45] para ZrO₂-

Y₂O₃ 2.8 % molar.

Tabla 3.9: Resultados del análisis de EXAFS en el borde K del Zr para todas las soluciones sólidas de ZrO₂-Y₂O₃ utilizando el modelo 3. **NC:** numero de coordinación; **d:** distancia Zr-O o Zr-cation; **σ²:** parámetro de Debye-Waller; **ΔEo:** energía del borde; **3rd cum:** tercer cumulante; **R:** bondad de ajuste.

Y ₂ O ₃ (%molar)	Primera esfera				Segunda esfera			ΔEo (eV)	R (%)
	NC	d (Å)	σ ² (Å ²)	3 rd Cum. (Å ³)	CN	d (Å)	σ ² (Å ²)		
2,8	4,2(4)	2,09(1)	0,0073(6)	0,00033	4	3,63(3)	0,009(9)	1,6	1,1
	2,3(2)	2,36(1)		0,00407	8	3,63(3)			
4	4,2(4)	2,11(1)	0,0062(5)	0,00090	4	3,62(3)	0,012(8)	1,4	3,3
	2,4(2)	2,33(1)		0,00372	8	3,62(3)			
6	4,3(4)	2,14(1)	0,0056(4)	0,00042	4	3,61(3)	0,013(1)	0,9	3,7
	1,3(1)	2,28(1)		-0,00790	8	3,61(3)			
9	4,2(4)	2,16(1)	0,0048(4)	0,00070	4	3,60(3)	0,015(1)	5,1	1,7
	1,1(1)	2,25(1)		-0,00015	8	3,61(3)			
10	4,3(4)	2,19(1)	0,0062(5)	0,00074	4	3,59(3)	0,015(1)	3,9	1,9
	1,3(1)	2,21(1)		0,00222	8	3,61(3)			
11	6,1(6)	2,20(1)	0,0077(6)	0,00105	12	3,59(3)	0,016(1)	4,5	2,5
12	6,4(6)	2,19(1)	0,0077(6)	0,00088	12	3,57(3)	0,016(1)	3,5	1,9

Tabla 3.10: Resultados del análisis de EXAFS en el borde K del Zr para todas las soluciones sólidas de ZrO₂-Y₂O₃ utilizando el modelo 4. **NC:** numero de coordinación; **d:** distancia Zr-O o Zr-cation; **σ²:** parámetro de Debye-Waller; **ΔEo:** energía del borde; **3rd cum:** tercer cumulante; **R:** bondad de ajuste.

Y ₂ O ₃ (%molar)	Primera esfera				Segunda esfera			ΔEo (eV)	R (%)
	CN	d (Å)	σ ² (Å ²)	3 rd Cum. (Å ³)	CN	d (Å)	σ ² (Å ²)		
2,8	4	2,11(1)	0,0062(6)		4	3,61(3)	0,009(8)	1,1	2,0
	4	2,34(1)	0,018(1)		8	3,63(3)			
4	4	2,11(1)	0,0058(6)		4	3,60(3)	0,012(9)	0,9	3,5
	4	2,33(1)	0,018(1)		8	3,63(3)			
6	4	2,12(1)	0,0054(5)		4	3,59(3)	0,013(1)	1,9	4,0
	4	2,31(1)	0,019(2)		8	3,62(3)			
9	4	2,13(1)	0,0056(5)		4	3,58(3)	0,015(1)	4,5	3,0
	4	2,28(1)	0,019(1)		8	3,61(3)			
10	4	2,19(1)	0,0054(5)	0,00091	4	3,57(3)	0,014(1)	3,4	2,2
	4	2,24(1)	0,018(1)	0,0022	8	3,60(3)			
11	7	2,19(1)	0,0077(6)	0,00105	12	3,59(3)	0,016(1)	4,5	1,0
12	7	2,19(1)	0,0077(6)	0,00088	12	3,58(3)	0,016(1)	3,5	1,5

El modelo 2 y el 4 presentan un parámetro de Debye-Waller considerablemente más alto para Zr-O2. Vlais *et al.* encontraron, probando varios modelos estructurales en un patrón de ZrO₂ monoclinica, que el uso de valores diferentes de ΔE_o para átomos dispersores iguales localizados a distancias similares no tiene ninguna justificación química y puede conducir a soluciones sin sentido físico [38]. Además, el modelo 2 fue cuestionado por Di Monte y Kaspar [69] sobre la base que Lemaux *et al.* [19] emplearon patrones inadecuados, en los cuales basaron sus análisis.

Las distancias Zr-O obtenidas mediante los modelos 3 y 4 (de acuerdo a la ecuación 12, ver Sección 3.2.4) son compatibles con las determinadas por SR-XPD, aunque el modelo 4 da un parámetro de Debye-Waller considerablemente más alto para Zr-O2. Por consiguiente, se realizaron los análisis sobre todas las muestras según estos modelos. En las **Tablas 3.9** y **3.10** se informan los resultados de los ajustes.

Para el modelo 3 (**Tabla 3.9**) puede notarse que la distancia Zr-O1 (d_{Zr-O1}) aumenta para contenidos de Y₂O₃ creciente y que la distancia Zr-O2 (d_{Zr-O2}) disminuye. Se encontró una menor coordinación a la esperada para las muestras tetragonales, especialmente en la segunda subesfera, y también para las cúbicas. El parámetro de Debye-Waller presenta un mínimo en función del contenido de Y₂O₃ alrededor de 9 % molar (**Figura 3.35**) y luego aumenta para las muestras cúbicas.

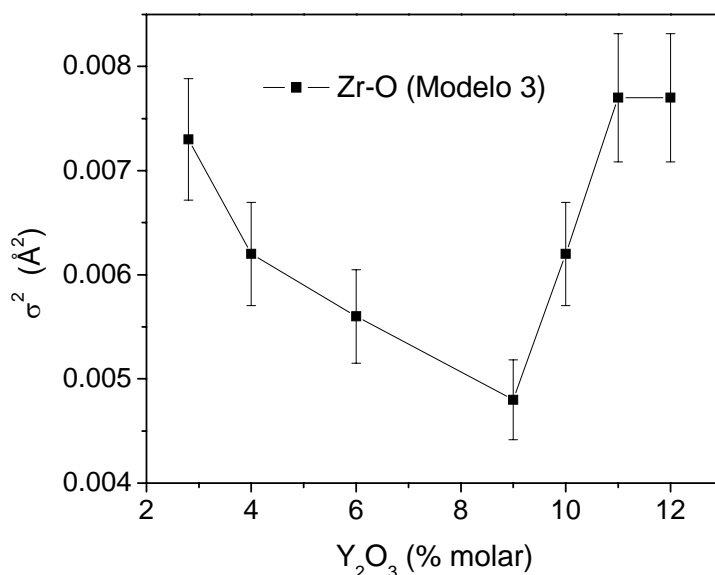


Figura 3.35: Parámetro de Debye-Waller del enlace Zr-O1. La línea es una guía para el ojo.

Para el modelo 4 (**Tabla 3.10**), se encontraron las mismas tendencias en las distancias Zr-O que para el modelo 3, mientras que el σ correspondiente a Zr-O1 y Zr-

O₂ es uniforme en el intervalo de composiciones estudiado.

En todos los casos, la diferencia entre los valores de ΔE_0 entre las diferentes muestras fue inferior a dos pasos de energía (4 eV).

3.2.3.3.1.2 Segunda esfera de coordinación.

Como ya se mencionó en la Sección 3.2.2.5, sólo se modeló la segunda esfera de coordinación alrededor del Zr para los modelos 3 y 4 (**Figuras 3.33 y 3.34**). Los resultados del análisis de EXAFS están resumidos en las **Tablas 3.9 y 3.10**, respectivamente. Las distancias catión-catión para ambos modelos presentan una leve tendencia decreciente, mientras que el parámetro de Debye-Waller crece con el aumento del contenido de Y₂O₃, la razón de este comportamiento está explicada en el último párrafo de la Sección 3.2.4.

3.2.3.3.2 Borde K del Y.

Los espectros de absorción de rayos X y la señal EXAFS y las TF de algunas muestras selectas en el borde K del Y están graficados en las **Figuras 3.36 y 3.37**, respectivamente. Se obtuvo una buena relación S/R hasta 12 Å⁻¹. Se puede observar claramente en la **Figura 3.37** que, a diferencia de lo ocurrido para el borde K del Zr, no se detecta ningún cambio en la señal de EXAFS, ni en la amplitud de las TF, en función del contenido de Y₂O₃. Por lo tanto, las transiciones de fases observadas por XPD en función de la composición no está relacionado con cambios en la estructura local alrededor de los átomos de Y. También es importante indicar que la forma y la amplitud de la señal EXAFS para el borde K del Y son diferentes de los del borde K del Zr.

Los ajustes de los datos experimentales correspondiente a la muestra de 2,8 % molar Y₂O₃ en el borde K del Y se muestran en la **Figura 3.38**, como un ejemplo del buen acuerdo obtenido entre el modelo y los datos experimentales. Resultados similares fueron obtenidos para todas las composiciones. En este caso, el primer pico corresponde a la esfera de oxígenos más cercanos, mientras el segundo pico corresponde a la primera esfera de cationes.

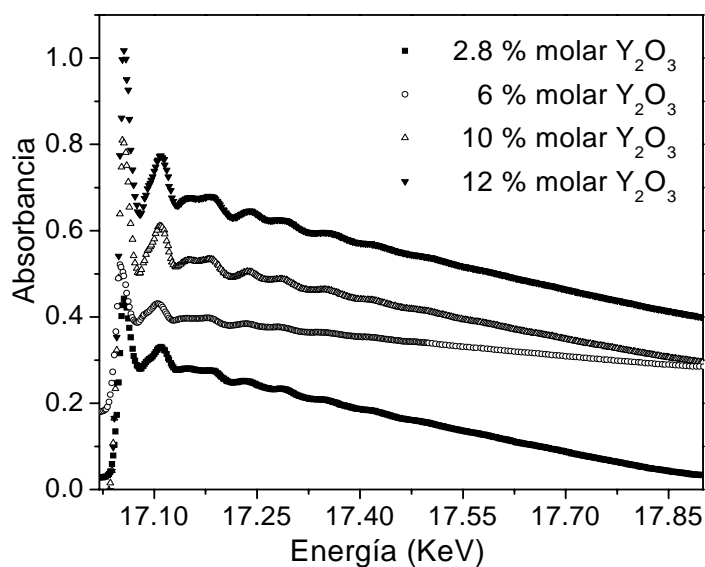


Figura 3.36: Espectros de absorción de rayos X correspondientes a las soluciones sólidas de ZrO_2 -2,8, 6, 10 y 12 % molar Y_2O_3 en el borde K del Y.

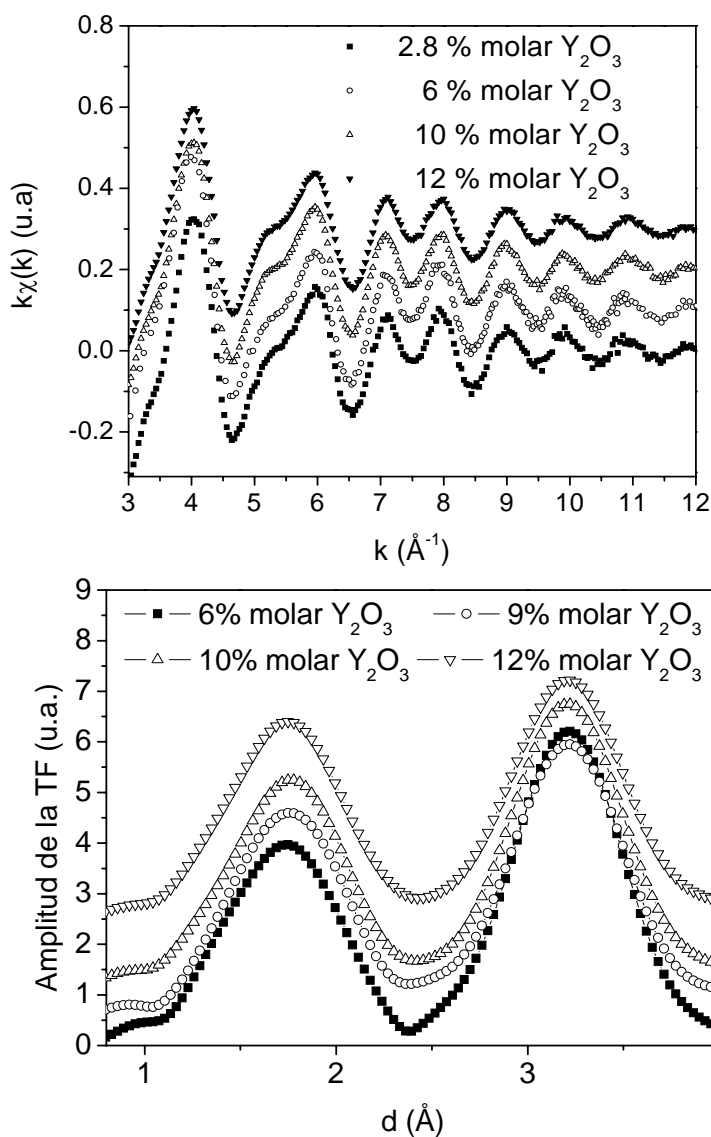


Figura 3.37: Señales EXAFS pesadas en k (arriba) y TF (abajo), sin corrección de fase, correspondientes a las soluciones sólidas ZrO_2 -2,8, 6, 10 y 12 % molar Y_2O_3 en el borde K del Y.

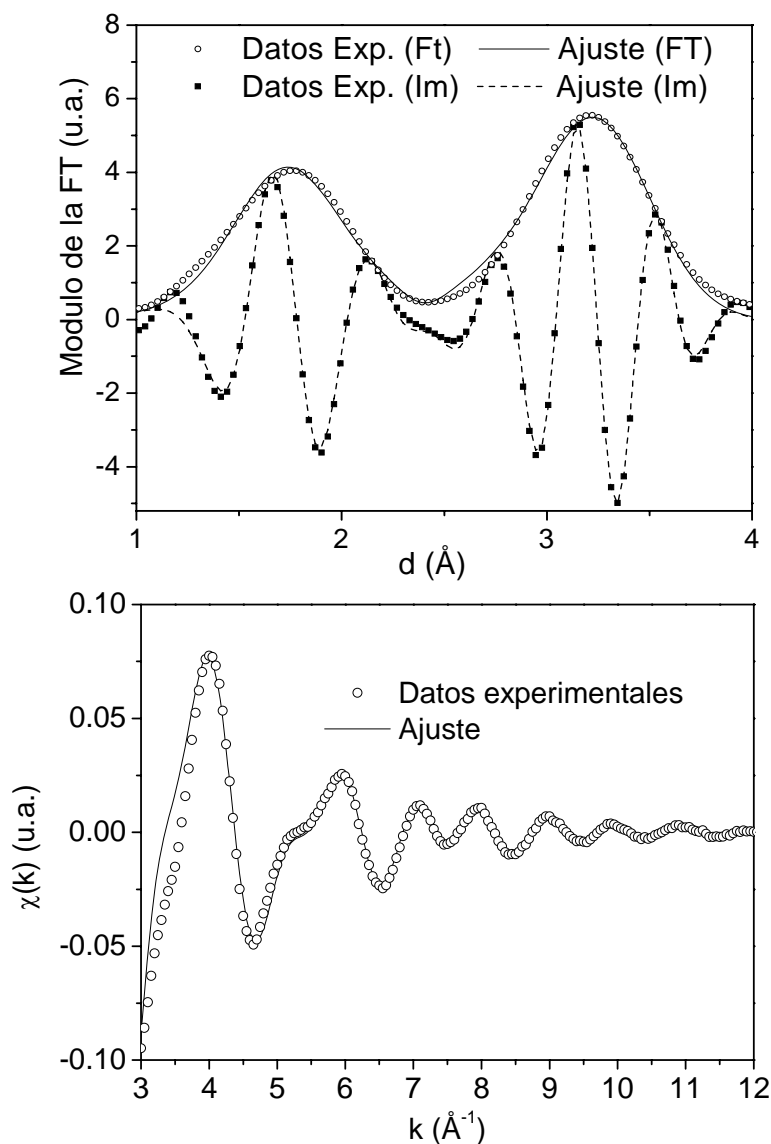


Figura 3.38: ajuste correspondiente a la solución sólida de ZrO_2 -10 % molar Y_2O_3 en el borde K del Y en el espacio real (arriba) y espacio k (abajo).

3.2.3.3.2.1 Primera esfera de coordinación.

El enlace Y-O fue modelado usando una única capa de oxígenos para la primera esfera de coordinación del Y. La **Tabla 3.11** y la **Figura 3.38** informan los resultados para el procedimiento de ajuste obtenido bajo esta suposición, dejando variar libremente el NC. Para todas las muestras, el NC resultó indistinguible de 8, dentro del error del ajuste. La distancia Y-O y el coeficiente de Debye-Waller resultaron esencialmente constantes en función del contenido de Y_2O_3 , dentro de las barras de error. Las distancias obtenidas coinciden con las reportadas por Li *et al.* [45] (2,33 Å) y también por Rush *et al.* [44] (2,31 Å) para muestras cúbicas.

Como en caso del borde K del Zr, la diferencia entre los valores de E_0 para

muestras diferentes no superó los dos pasos de energía (4 eV).

3.2.3.3.2.2 Segunda esfera de coordinación.

Los resultados obtenidos del análisis de EXAFS de la segunda esfera alrededor del Y están también resumidos en la **Tabla 3.11** y la **Figura 3.38**. Puede observarse que las distancias catión-catión presentan una leve tendencia decreciente con el aumento del contenido de Y_2O_3 , mientras que el parámetro de Debye-Waller crece con el contenido de dopante. Lo mismo que sucede en el borde K del Zr, aunque con menor magnitud. Para la explicación de este comportamiento ver el último párrafo de la Sección 3.3.4.

Tabla 11: Resultados del análisis de EXAFS en el borde K del Y para todas las soluciones sólidas de ZrO_2 - Y_2O_3 . NC: número de coordinación; d: distancia Zr-O o Zr-cation; σ^2 : parámetro de Debye-Waller; ΔE_o : energía del borde; R: bondad de ajuste.

Y_2O_3 (%molar)	Primera esfera			Segunda esfera			ΔE_o (eV)	R (%)
	NC	d (Å)	σ^2 (Å ²)	NC	d (Å)	σ^2 (Å ²)		
2,8	7,9(8)	2,31(1)	0,009(1)	4	3,64(3)	0,0082(7)	3,7	0,7
				8	3,64(3)			
4	8,0(8)	2,32(1)	0,011(1)	4	3,63(3)	0,0094(8)	1,1	0,8
				8	3,62(3)			
6	7,6(8)	2,31(1)	0,0092(7)	4	3,60(3)	0,0096(8)	0,5	1,3
				8	3,62(3)			
9	8,0(8)	2,32(1)	0,0102(8)	4	3,62(3)	0,0107(9)	2,6	1,1
				8	3,62(3)			
10	8,0(8)	2,32(1)	0,0095(8)	4	3,62(3)	0,0104(8)	2,0	0,8
				8	3,62(3)			
11	7,6(8)	2,32(1)	0,0105(8)	12	3,62(3)	0,0115(9)	2,4	1,7
				12	3,61(3)			
12	7,5(8)	2,32(1)	0,0105(8)	12	3,61(3)	0,0116(9)	1,4	1,8
				12	3,61(3)			

3.2.4 Discusión de EXAFS. Comparación de los resultados derivados de SR-XPD con datos de EXAFS.

Las distancias Zr-O e Y-O obtenidas del análisis de EXAFS están resumidas en las **Tablas 3.9**, **3.10** y **3.11**. De la **Figura 3.39**, es evidente que, para los modelos 3 y 4, la distancia Zr-O1 presenta una tendencia creciente al aumentar el contenido de Y_2O_3 , mientras que la distancia Zr-O2 decrece. Esto se explica considerando que la estructura cristalina de la solución sólida tiende a la fase cúbica con el aumento del contenido de

Y_2O_3 . Por ello, ambas distancias de la fase tetragonal tienden a converger en una única distancia Zr-O de la fase cúbica.

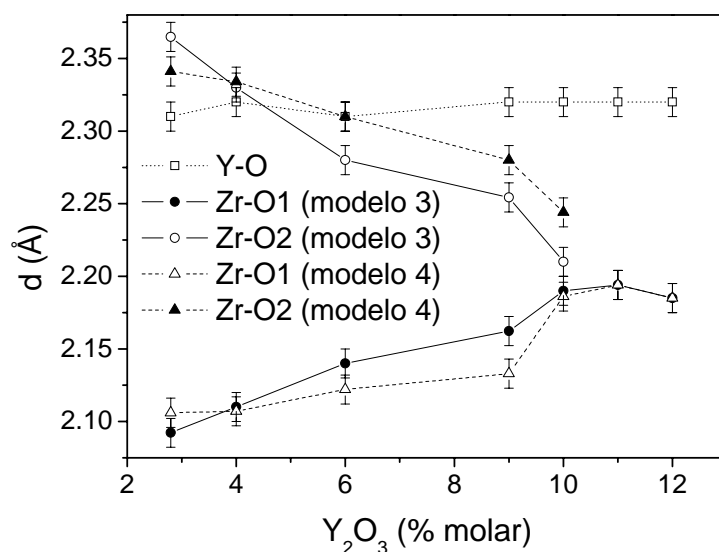


Figura 3.39: Distancias Zr-O1, Zr-O2 y Y-O determinadas del análisis de EXAFS de la primera esfera de coordinación alrededor de los cationes Zr y Y, (modelos 3 y 4). Las líneas son una guía para el ojo.

Las medidas de EXAFS permitieron explorar las estructuras locales promedio alrededor de los átomos de Zr y de Y. Pero, para una solución sólida sustitucional como ZrO_2 - Y_2O_3 , la estructura cristalina determinada por XPD corresponde al promedio de estructuras locales sobre todas las celdas unidad. Este procedimiento conduce a dos distancias promedio catión-oxígeno diferentes, $d_{\text{catión-O}_i}$ ($i = 1;2$). Considerando también las vacancias de oxígeno, siguiendo el procedimiento explicado en la Sección 3.1.4 para el sistema ZrO_2 -CaO, resulta:

$$d_{\text{Cation-O}_i} = \frac{d_{\text{Zr-O}_i}(1-X)(\text{CN}_{\text{Zr}}/8) + d_{\text{Y-O}}X(\text{CN}_{\text{Y}}/8)}{(1-X)(\text{CN}_{\text{Zr}}/8) + X(\text{CN}_{\text{Y}}/8)} \quad (i=1;2) \quad (11)$$

donde CN_{Zr} y CN_{Y} son las coordinaciones del Zr y del Y, respectivamente, obtenidas del análisis de EXAFS, X es la fracción molar de átomos de Y y $d_{\text{Zr-O}_1}$, $d_{\text{Zr-O}_2}$ y $d_{\text{Y-O}}$ son las distancias de los enlaces de Zr-O e Y-O, respectivamente.

Las distancias $d_{\text{catión-O}_1}$ y $d_{\text{catión-O}_2}$ obtenidas de los resultados de EXAFS (para los modelos 3 y 4) usando la **ecuación (11)**, informadas en las **Tablas 3.12 y 3.13** y la **Figura 3.40**, presentan un muy buen acuerdo, para todas las muestras, con aquellas independientemente determinadas de SR-XPD usando las expresiones 10a y 10b. En cambio, el mismo tipo de acuerdo no pudo ser conseguido con los resultados de los modelos 1 y 2.

Tabla 3.12: comparación de las distancias promedio Cation-O obtenidas del análisis de EXAFS (modelo 3) y SR-XPD.

Y ₂ O ₃ (%molar)	Promedio datos de EXAFS		Datos de SR-XPD	
	D (cation-O1) (Å)	D (cation-O2) (Å)	D (cation-O1) (Å)	D (cation-O2) (Å)
2,8	2,11(2)	2,36(2)	2,111(5)	2,340(5)
4	2,13(2)	2,33(2)	2,133(3)	2,313(3)
6	2,17(2)	2,29(2)	2,152(3)	2,295(3)
9	2,20(2)	2,27(2)	2,187(5)	2,265(5)
10	2,22(2)	2,24(2)	2,204(5)	2,252(5)
11	2,23(2)		2,22748(5)	
12	2,22(2)		2,22884(5)	

Tabla 3.13: comparación de las distancias promedio Cation-O obtenidas del análisis de EXAFS (modelo 4) y SR-XPD.

Y ₂ O ₃ (%molar)	Promedio datos de EXAFS		Datos de SR-XPD	
	D (cation-O1) (Å)	D (cation-O2) (Å)	D (cation-O1) (Å)	D (cation-O2) (Å)
2,8	2,12(2)	2,34(2)	2,111(5)	2,340(5)
4	2,12(2)	2,33(2)	2,133(3)	2,313(3)
6	2,14(2)	2,31(2)	2,152(3)	2,295(3)
9	2,16(2)	2,29(2)	2,187(5)	2,265(5)
10	2,21(2)	2,26(2)	2,204(5)	2,252(5)
11	2,22(2)		2,22748(5)	
12	2,22(2)		2,22884(5)	

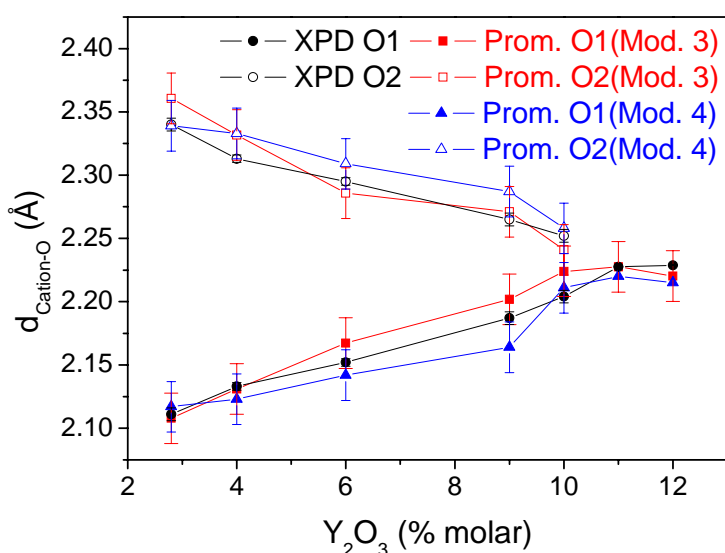


Figura 3.40 Comparación de las distancias promedio Cation-O obtenidas del análisis de EXAFS (ambos modelos) y SR-XPD. Las líneas son una guía para el ojo.

Las distancias $d_{\text{cación} - \text{O1}}$ y $d_{\text{cación} - \text{O2}}$ obtenidas para la muestra de ZrO_2 -2,8 % molar Y_2O_3 usando la **ecuación (12)**, coinciden, dentro de las barras de error, con las determinadas por SR-XPD para los modelos 1, 3 y 4, indicando que la concentración de vacancias de oxígeno introducidas en la muestra no es tan importante como para producir un desorden estático significativo.

Los números de coordinación del enlace Y-O resultaron casi independientes en todo el intervalo estudiado (**Tabla 3.11**). La coordinación de Y fue óctupla, que es lo esperado según la estructura cristalina de estas soluciones sólidas, tanto para la fase tetragonal como para la cúbica.

Para el modelo 3, el ambiente local del Zr presenta una coordinación menor. Para las muestras con 11 y 12 % molar Y_2O_3 , los resultados del análisis de EXAFS presentan diferencias claras comparando con aquéllos de bajo contenido de Y_2O_3 , de estructura tetragonal. Para los modelos 3 y 4, solamente fue posible lograr un ajuste con sentido físico cuando se consideró una única distancia Zr-O para la primera esfera de coordinación. Así, el cambio de fase tetragonal a cúbica observado por SR-XPD (técnica que explora el orden de largo alcance) es causado por un cambio local de simetría en el enlace Zr-O.

Como se indicó anteriormente, la coordinación encontrada para el modelo 3 es mucho menor que los valores teóricos esperados. Para muestras con simetría cúbica, esto puede ser explicado debido a la gran cantidad de vacancias de oxígeno que el contenido de Y_2O_3 introduce en la red cristalina (~20 % molar Y, ~10 % molar vacancias). Además, el enlace Zr-O en la red del ZrO_2 tiene una fuerte naturaleza covalente que podría promover la coordinación séptupla [41], como fue observado en la fase monoclinica. Por lo tanto, es posible que las soluciones sólidas basadas en ZrO_2 también presenten esta coordinación en la fase tetragonal.

Para el modelo 4, la extensión del tercer cumulante fue necesaria para describir las muestras con contenido de Y_2O_3 más alto que 10 % molar, ya que este contenido (~16.5 % molar Y) introduce un desorden estático significativo, debido al desplazamiento de los oxígenos fuera de sus posiciones cristalográficas [61-63 & 70], por lo que los enlaces no pueden adecuadamente ser descritos sólo por una función Gaussiana.

Teniendo en cuenta la estructura cristalina aceptada para la fase tetragonal, se espera que las dos subesferas de oxígeno que constituyen la primera esfera de

coordinación del Zr sean equivalentes (es decir que deben tener igual coeficiente de Debye-Waller y NC). Sin embargo no fue posible encontrar un modelo de orden local para nuestras muestras que use estas restricciones y que, además, permita obtener distancias de enlace compatibles con las obtenidas a partir del análisis de SR-XPD. Además, todos los modelos de orden local testeados, sin las restricciones mencionadas, resultaron indistinguibles en lo concerniente a la bondad del ajuste. De este modo, aunque el análisis de EXAFS sea incapaz de proporcionar valores definitivos y únicos para la coordinación alrededor del Zr en estos sistemas nanocristalinos, los modelos 3 y 4 presentan distancias de enlace que concuerdan muy bien con las determinadas independientemente por SR-XPD. Considerando todo esto, se puede concluir que el orden local de estos materiales es más complejo que la descripción obtenida de modelos habituales.

Los parámetros de Debye-Waller asociados a la primera esfera de oxígeno alrededor del Zr y del Y muestran un mínimo local pronunciado alrededor de 9 o 10 % molar Y_2O_3 (según el modelo). Esta composición corresponde al límite entre las formas metastables de la fase tetragonal t' y t'' (9.5 % molar Y_2O_3).

De los resultados de las **Tablas 3.9, 3.10 y 3.11**, se observa que el desorden de los segundos vecinos del Zr y del Y aumenta con el aumento del contenido de Y_2O_3 . Ya que la introducción de Y en las soluciones sólidas genera poliedros de Zr severamente distorsionados [63 & 64], especialmente para contenidos de Y_2O_3 altos (ver Sección 3.1.3.1), es esperable que el coeficiente de Debye-Waller aumente con el contenido de Y_2O_3 para muestras cúbicas. Esta deformación es no centrosimétrica, lo cual podría explicar la contracción aparente de los enlaces catión-catión [45]. Incluso considerando esto, las distancias promedio catión-catión coinciden, dentro de las barras de error, con las distancias determinadas por SR-XPD.

3.3 Sistema ZrO₂-CeO₂.

Como se explicó en la introducción a este capítulo, las soluciones sólidas de ZrO₂-CeO₂ se usan extensivamente como promotores en catalizadores de tres vías, aplicados para el control las emisiones de NO_x, CO e hidrocarburos de gases de combustión de automotores [71]. Comparada con la CeO₂ pura, los materiales de ZrO₂-CeO₂ tienen mejor estabilidad térmica y mayor capacidad de almacenaje de oxígeno (ver Sección 4.2).

Yashima *et al.* estudiaron la estructura cristalina de soluciones sólidas de ZrO₂-CeO₂ homogéneas en composición en detalle [5, 66, 72 & 73]. Estos autores investigaron varias composiciones sintetizadas por la reacción de estado sólido a temperaturas que se encuentran en el campo cúbico del diagrama de fase de equilibrio, seguido de enfriamiento rápido a temperatura ambiente. Los límites t'/t" y t"/c reportados por Yashima *et al.* [5] fueron de 60 y 90 % molar CeO₂, respectivamente. Pero, los materiales preparados por este método están formados por cristales grandes con un tamaño medio típico superior al micrómetro.

En la literatura [11-13] se reportan varias discrepancias en la determinación de la fase, debido a que los autores no pudieron discriminar entre las formas t' y t" de la fase tetragonal o entre la forma t" y la fase cúbica, principalmente por el uso de equipos de laboratorio.

En trabajos previos realizados en el CINSO [7 & 74], se estudió ZrO₂-10, 30, 35, 50, 70 y 90 % molar CeO₂, pero aunque se estableció la homogeneidad en composición de las soluciones sólidas sintetizadas, no fue posible establecer los límites entre fases o concluir inequívocamente la presencia de la forma t" debido a que también se realizó difracción de rayos X en un equipo de laboratorio. El empleo en esta Tesis Doctoral de radiación sincrotrón permitió establecer los límites entre las diferentes formas de la fase tetragonal y entre ésta y la fase cúbica.

Varios autores han investigado la estructura local del enlace oxígeno-metal en soluciones sólidas de ZrO₂-CeO₂ por la técnica de EXAFS [16-18, 38, 71 & 75-77]. Incluso, aunque hay consenso en cuanto a la importancia de la estructura local de estos materiales sobre su capacidad de almacenaje de oxígeno, existe una fuerte controversia sobre la coordinación del cation Zr [16-18, 38, 69, 71 & 75-77].

Según la estructura cristalina de las fases tetragonal y cúbicas determinadas por Yashima *et al.* [5], el átomo central, Zr o Ce, debería estar coordinado con ocho átomos de oxígeno formando dos esferas de cuatro átomos en caso de la fase de tetragonal o sólo una esfera de ocho átomos en caso de la fase cúbica. Vlaic *et al.* [16, 18 & 38] encontraron una distribución de oxígenos alrededor de los átomos de Zr de 4+2 o 5+2 para ambas fases, mientras que no hallaron ninguna división de la primera esfera alrededor de los átomos de Ce. Por el contrario, Lemaux *et al.* [19] afirmó que estos modelos de 4+2 ó 5+2 no son correctos e indicó que se obtiene un modelo de 4+4 oxígenos si se aceptan valores diferentes de energía interna (E_0) para las dos subesferas de Zr-O, mientras que estos valores se fijaron iguales para ambas subesferas en los trabajos de Vlaic *et al.* [16, 18 & 38]. Por otra parte, Fernández-García *et al.* [75] encontraron cambios en la coordinación de Zr-O, de un modelo 4+2 para muestras con tamaño de cristalita grande (> 90 nm) y simetría tetragonal, a un modelo 5+2 para muestras con tamaño de cristalita pequeño (< 20 nm) y simetría cúbica. Además de la falta de acuerdo sobre la estructura local en los enlaces de Zr-O de soluciones sólidas de ZrO_2 - CeO_2 , es importante destacar que, sorprendentemente, en todos estos trabajos, los resultados de los estudios de XPD no resultaron consistentes con aquéllos provenientes de análisis por la técnica de EXAFS.

3.3.1 Obtención de polvos cerámicos.

Se obtuvieron polvos cerámicos de ZrO_2 -15, 40, 50, 60, 65, 70, 80 y 90 % molar CeO_2 como se describe en la sección 2.1.1.1, pero se usó reactivos de mayor pureza. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Alfa Aesar, EE.UU., 99,9 %) y $CeNO_3 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar, EE.UU., 99,99%).

3.3.2 Técnicas de caracterización y análisis de datos.

3.3.2.1 Medidas de difracción de rayos X de polvos con radiación sincrotrón (SR-XPD).

Los experimentos se llevaron a cabo en la línea D12A-XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil) utilizando una configuración de alta intensidad–baja resolución, para mejorar la relación señal/ruido. Como se mencionó anteriormente, esta configuración es la más adecuada para nuestros propósitos, sin

pérdida de confianza en los resultados obtenidos. Se fijó la longitud de onda en 1,3772 Å. y se tomaron datos en la región angular $2\theta = 20-130^\circ$ utilizando un barrido con pasos de $0,05^\circ$ y tiempos de conteo de 3 s por paso.

El tamaño medio de cristalita de las soluciones sólidas fue determinado del ancho de pico a mitad de altura de la reflexión 111 usando la ecuación de Scherrer [31], el ancho instrumental fue obtenido de la medición de un patrón de LaB₆ (NIST SRM 660).

La posición de los oxígenos en el caso de la fase tetragonal se determinó empleando el mismo procedimiento que para el sistema de ZrO₂-CaO (**ecuación 4** en la Sección 3.1.2.1), considerando ahora el cerio en lugar del calcio en la composición de las soluciones sólidas.

3.3.2.2 Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld.

Para determinar las constantes de red, a y c y la coordenada z_O como función de la composición, fueron llevados a cabo refinamientos de Rietveld utilizando el programa *FullProf* [33]. El procedimiento utilizado fue el mismo que el mencionado en la sección 3.1.2.2.

3.3.2.3 Medidas de espectroscopía Raman.

Los espectros fueron realizados de la misma manera y en el mismo equipo que se estudió el sistema ZrO₂-Y₂O₃.

3.3.2.4 Medidas de espectroscopía de absorción de rayos X extendida en energía (EXAFS).

Los espectros de EXAFS fueron obtenidos en la línea D04B-XAFS1 [34] del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, LNLS, Campinas, Brasil, en el modo de transmisión usando un monocromador de Si (220), para el borde K del Zr, o de Si (110), para el borde L_{III} del Ce. El intervalo de energía fue de 17900-18900 eV para el borde K del Zr y 5690-6100 eV para el borde L_{III} del Ce, calibrada utilizando láminas de Zr o Cr, respectivamente.

Se tomaron datos a temperatura ambiente, con un paso en energía de 2 eV. El tiempo de integración fue de 2 s para energías hasta 18100 eV y 4 s para energías más

altas. Se tomaron tres espectros para cada muestra y el espectro promedio obtenido se utilizó para realizar el análisis de datos. Para el caso de la solución sólida ZrO_2 -90 % molar CeO_2 , se utilizó una estrategia diferente, de forma de mejorar la relación señal/ruido: se tomaron dos espectros con un paso en energía de 2 eV y un tiempo de integración de 10 s para energías hasta 18400 eV y un paso en energía de 4 eV y un tiempo de integración de 20 s para energías más altas.

Los demás detalles de las experiencias y de la preparación de las muestras son los mismos descriptos para el sistema ZrO_2 -CaO, presentados en la Sección 3.1.2.3.

3.3.2.5 Análisis de datos de EXAFS y modelos estructurales.

La reducción de datos fue realizada usando el código WINXAS [35] con el mismo procedimiento utilizado para el sistema ZrO_2 -CaO (ver Sección 3.1.2.4).

A fin de estudiar los enlaces cation-oxígeno (primera esfera de coordinación alrededor de los cationes Zr y Ce), se eligieron las siguientes ventanas para realizar las transformadas de Fourier (TF): para el borde L_{III} del Ce, 2,15-9,35 Å^{-1} y 1,0-2,5 Å en el espacio k y R , respectivamente, y para el borde K del Zr, 3,0-9,0 Å^{-1} y 1,0-2,15 Å , respectivamente. Se calculó las TF pesando en k^3 la señal EXAFS. La ventana en k elegida para el borde K del Zr fue seleccionada debido a la baja relación señal/ruido de los datos de EXAFS correspondiente a materiales ricos en CeO_2 , luego de confirmar que no se obtenía ninguna diferencia significativa, pruebas realizadas en materiales ricos en ZrO_2 , utilizando ventanas en k más amplias. Para el borde L_{III} del Ce, no fue posible elegir un límite superior más alto de la ventana en k , debido a la presencia del borde L_{II} .

Se realizó el análisis de datos de EXAFS usando el código WINXAS [35], de acuerdo a los siguientes modelos:

* Modelo 1

Se tomó el número de coordinación (NC), la longitud de enlace (d), el parámetro de Debye-Waller (σ) y la variación de energía interna (ΔE_0) como parámetros libres en el ajuste. Siguiendo la propuesta de Vlaic y colaboradores [16, 18 & 38], se consideraron iguales los valores de ΔE_0 y σ para las dos subesferas de Zr-O.

• Modelo 2

Se realizaron también ajustes siguiendo el modelo de Lemaux *et al.* [19], donde

las diferentes subesferas de Zr-O son modeladas manteniendo la coordinación fija en 4 para cada una y se les asigna diferentes valores del parámetro de Debye-Waller y variación de energía interna.

Para el borde del Ce, todos los parámetros se dejaron libres.

Para determinar amplitudes y fases experimentales, se utilizaron dos compuestos estándar: BaZrO₃ (6 átomos de oxígeno a 2,099 Å, también usado para calcular el S_0^2 , como se mencionó previamente) y CeO₂ (8 átomos de oxígeno a 2,34 Å), para los análisis de las esferas de coordinación Zr-O y Ce-O, respectivamente. Debido a esto, los resultados del parámetro de Debye-Waller obtenidos con el código WINXAS [35] no son absolutos, sino relativos al desorden imperante en dichos compuestos estándar.

Los resultados de este primer análisis de EXAFS de la esfera correspondiente a Zr-O, realizado con el código WINXAS [35], utilizando amplitudes y fases experimentales, se compararon con aquéllos obtenidos de amplitudes y fases teóricas calculadas por medio del código FEFF8 [37]. El mismo procedimiento permitió investigar los vecinos siguientes más cercanos al Zr (primera esfera de cationes alrededor del Zr). Este estudio fue posible sólo para el borde K del Zr debido a la pequeña ventana en k que pudo ser medida para el caso del borde L_{III} del Ce. Las ventanas para las TF seleccionadas fueron 3,0-12,0 Å⁻¹ y 1,0-4,0 Å en el espacio k y R , respectivamente. El ajuste se realizó con una oscilación con un peso de k^3 con el código FEFFIT [36]. Los modelos para el orden local ya mencionados fueron también analizados en este estudio.

Para el análisis de EXAFS de la segunda esfera de coordinación del Zr, se consideró dos subesferas de Zr, una de Ce y tres de O. Los números de coordinación de los cationes se variaron, pero la suma se fijó como igual a 12, de acuerdo al valor esperado según la estructura fuese tetragonal o cúbica. Para las subesferas de O, los números de coordinación se fijaron de acuerdo a lo esperado por cristalografía. Estos átomos de O fueron empleados durante el ajuste para mejorar los NC del Zr y/o Ce, que pueden ser afectados por la interferencia destructiva o constructiva entre la segunda y tercera esfera. Todas las distancias (Zr-Zr1, Zr-Zr2, Zr-Ce, Zr-O1, Zr-O2 y Zr-O3) fueron correlacionadas usando un modelo cristalográfico basado en, a , c y la coordenada fraccionaria z_O . Los parámetros de Debye-Waller se mantuvieron iguales para átomos iguales, por lo que tres parámetros fueron incluidos. Se consideró el ΔE_0

igual para todas las subesferas. De esta manera, se redujo el número de variables independientes.

3.3.3 Resultados y discusión.

3.3.3.1 Estructura cristalina y fases metaestables.

Como ya se mencionó, la fase tetragonal presenta seis modos activos, mientras que la fase cúbica sólo uno [66 & 67]. Para el caso de la forma t'' , se reportó que algunos modos de la fase tetragonal no son detectados [66].

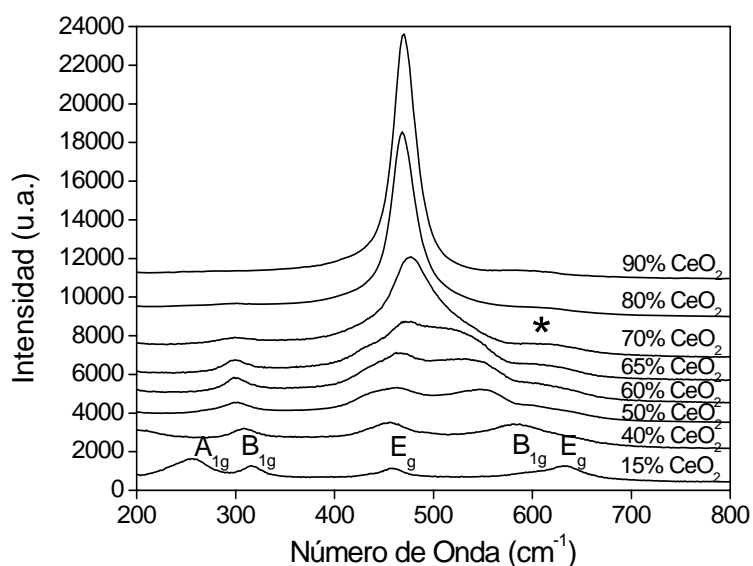


Figura 3.41: Espectros Raman de las soluciones sólidas de ZrO_2 -15, 40, 50, 60, 65, 70, 80 y 90 % molar CeO_2 .

La **Figura 3.41** muestra los espectros Raman obtenidos para soluciones sólidas de ZrO_2 - CeO_2 conteniendo de 15 a 90 % molar CeO_2 . Se observa que la muestra ZrO_2 -15 % molar CeO_2 presenta las cinco bandas esperadas de la fase tetragonal para el intervalo de números de onda estudiado aquí (un modo E_g no es observado ya que aparece a menos de 200 cm^{-1}). Con el aumento del contenido de CeO_2 , los espectros de Raman y las posiciones de las bandas cambian en forma continua, convergiendo finalmente a sólo una banda a 470 cm^{-1} para el caso de la solución sólida ZrO_2 -90 % molar CeO_2 , que corresponde al modo F_{2g} de la fase cúbica. Para los materiales ricos en CeO_2 , se detecta una banda suplementaria, marcada con un asterisco en **la Figura 3.41**, que se debe a una estructura de defectos producida por la sustitución de Zr por Ce [66].

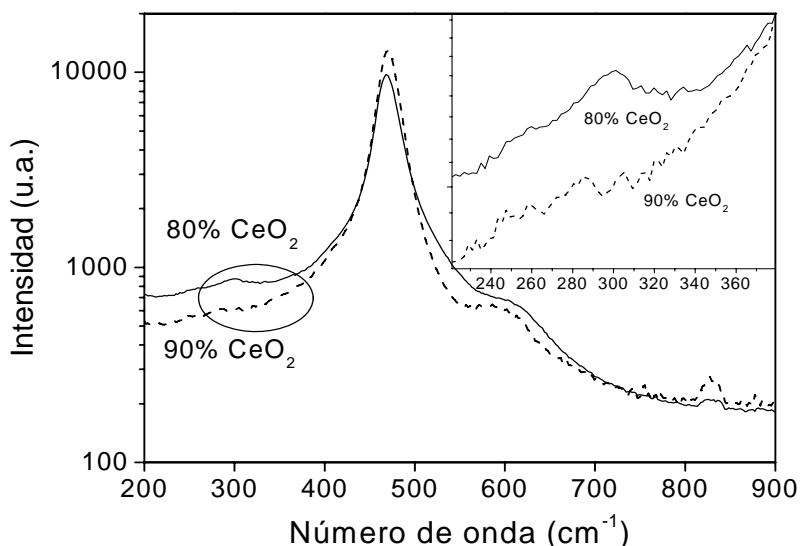


Figura 3.42: Espectros Raman de las soluciones sólidas ZrO_2 -80 y 90 % molar CeO_2 y detalle de la región cercana al modo B_{1g} de la fase tetragonal.

Las posiciones de las bandas presentan un buen acuerdo con aquellas reportadas por Yashima *et al.* para soluciones sólidas de ZrO_2 - CeO_2 con composiciones similares [66]. Los espectros Raman con un contenido de CeO_2 de hasta 80 % molar presentan el modo B_{1g} de la fase tetragonal (aproximadamente a 300 cm^{-1}), mientras este modo no es detectado en la muestra ZrO_2 -90 % molar CeO_2 (ver **Figura 3.42**). Por lo tanto, el límite en composición entre fases tetragonal / cúbica está en (85 ± 5) % molar CeO_2 . Como se discutirá abajo, este resultado está en acuerdo con el límite determinado por SR-XPD.

Un análisis cualitativo de los datos de SR-XPD indica que todas las muestras presentan la fase tetragonal (formas t, t' o t'') o la fase cúbica, según la composición, mientras la fase monoclinica estuvo ausente en todos los casos. Los tamaños de cristalita de las soluciones sólidas estudiadas, presentados en la **Tabla 3.14**, resultaron entre 8 y 20 nm.

La **Figura 3.43** muestra la región de 2θ cercana a las reflexiones 400 y 004 para algunas soluciones sólidas seleccionadas. Se observa que los difractogramas de las soluciones sólidas ZrO_2 -15 y 40 % molar CeO_2 presentan una separación de las reflexiones 400 y 004, indicando que c/a es mayor a 1 para ambas muestras (esta separación no es evidente en el caso de ZrO_2 -40 % molar CeO_2 , pero se percibe una asimetría del pico y, además, se logra un mejor ajuste del perfil asumiendo dos picos).

Tabla 3.14: Tamaño promedio de cristalita de las soluciones sólidas de ZrO_2 - CeO_2 , determinados por medio de la ecuación de Scherrer.

Contenido de CeO_2 (% molar)	D (nm)
15	14 (1)
40	13 (1)
50	12 (1)
60	20 (2)
65	17 (2)
70	20 (2)
80	8,5 (5)
90	18 (2)

En cambio, un único pico se observa en las soluciones sólidas ZrO_2 -65 y 90 % molar CeO_2 . Sin embargo, la solución sólida ZrO_2 -65 % molar CeO_2 no puede ser identificada como cúbica, ya que se detectó la reflexión 112 en esta muestra, como se muestra en la **Figura 3.44**. Esta figura muestra datos de SR-XPD cercanos a la reflexión 112 para muestras ricas en CeO_2 , tomados con tiempos por paso más largos para mejorar la estadística.

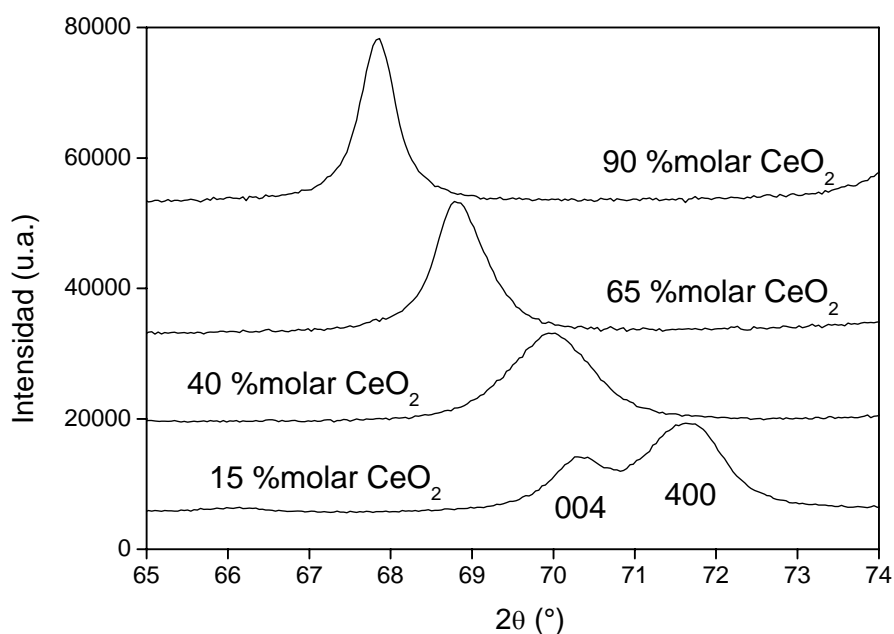


Figura 3.43: Datos de SR-XPD cercanos a las reflexiones 004 y 400 para las soluciones sólidas de ZrO_2 -15, 40, 65 y 90 % molar CeO_2 .

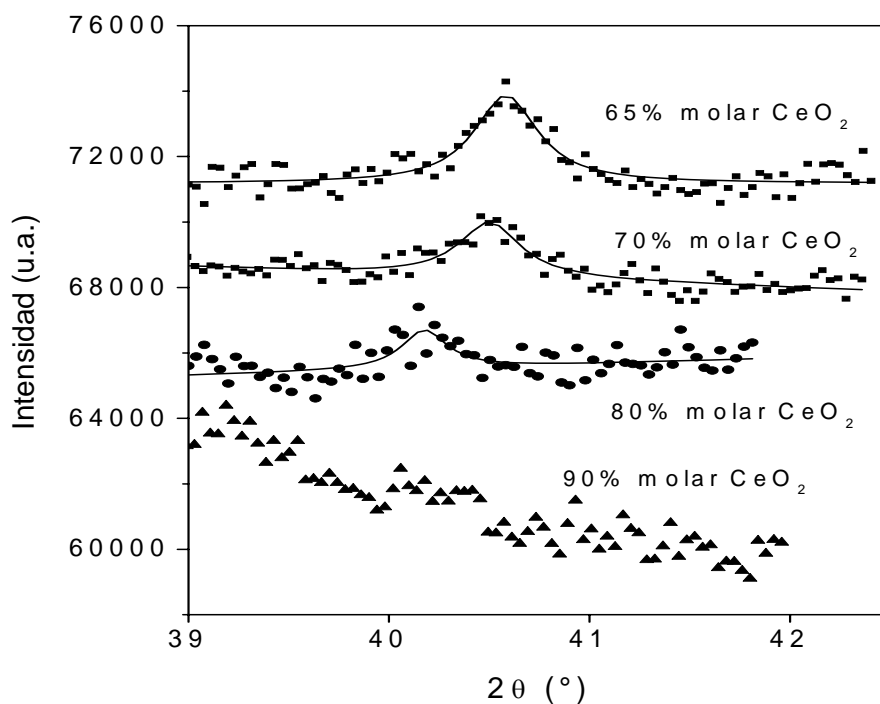


Figura 3.44: Datos de SR-XPD cercanos a la reflexión 112 para las soluciones sólidas ZrO_2 -65, 70, 80 y 90 % molar CeO_2 , tomadas con 20, 20, 27 y 27 seg/paso, respectivamente. Los datos fueron normalizados considerando estos tiempos.

Para polvos con contenido de CeO_2 de hasta 80 % molar se detectó la reflexión 112, mientras que esta reflexión está ausente en el difractograma correspondiente a ZrO_2 -90 % molar CeO_2 . Aunque este análisis es difícil para la solución sólida ZrO_2 -80 % molar CeO_2 , es posible confirmar la presencia de la reflexión 112 en este material. Además, también se detectó la existencia de un desplazamiento de los átomos de oxígeno en esta muestra mediante espectroscopía Raman [17].

La **Figura 3.45** muestra $I(112)$ en función del contenido de CeO_2 . La intensidad $I(112)$ se calculó sin asumir ninguna función de perfil de pico. Como se observa en la figura, $I(112)$ disminuye a cero cerca de (85 ± 5) % molar CeO_2 .

Los resultados obtenidos usando estas pocas reflexiones de Bragg se verificaron luego por medio de refinamientos de Rietveld, que hace un análisis global del difractograma completo. Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 3.15**. En la **Figura 3.46** se muestra un difractograma característico con su correspondiente ajuste. Los polvos con contenido de CeO_2 hasta 70 % molar presentan una estructura tetragonal (grupo espacial $P4_2/nmc$). Para la solución sólida de ZrO_2 -80 % molar CeO_2 tanto el modelo estructural basado en el grupo espacial $P4_2/nmc$ como en el $Fm\bar{3}m$ dieron factores de acuerdo similares. Por lo tanto, no fue posible confirmar por este método que la muestra con 80 % molar CeO_2 presenta desplazamiento de oxígenos. En el caso

de la muestra 70 % molar CeO_2 , se observó un gran desplazamiento de oxígeno, confirmando así inequívocamente la existencia de la forma t'' de la fase de tetragonal para esta composición. Finalmente, los resultados correspondiente a la muestra ZrO_2 -90 % molar CeO_2 demuestran que esta solución sólida tiene estructura cúbica.

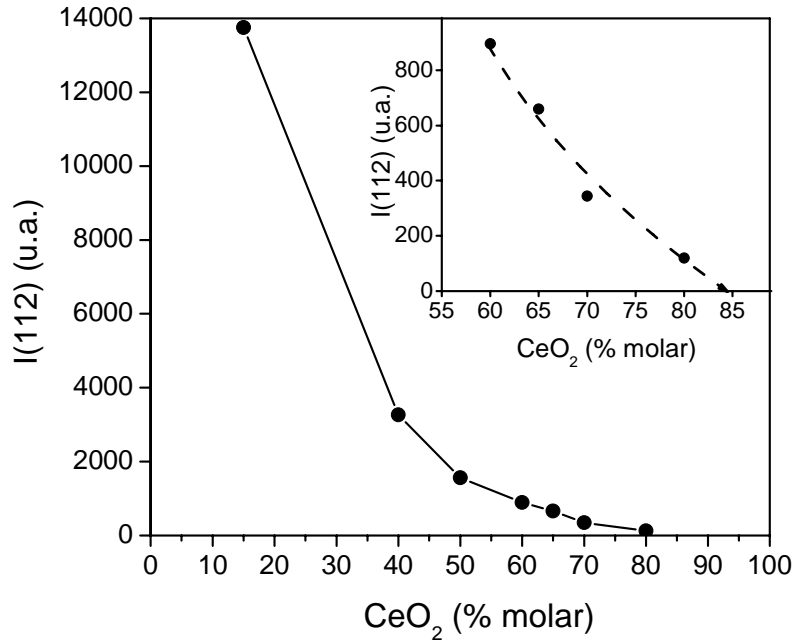


Figura 3.45: Intensidad integrada de la reflexión 112 en función del contenido de CeO_2 . La línea punteada y sólida es una guía para el ojo.

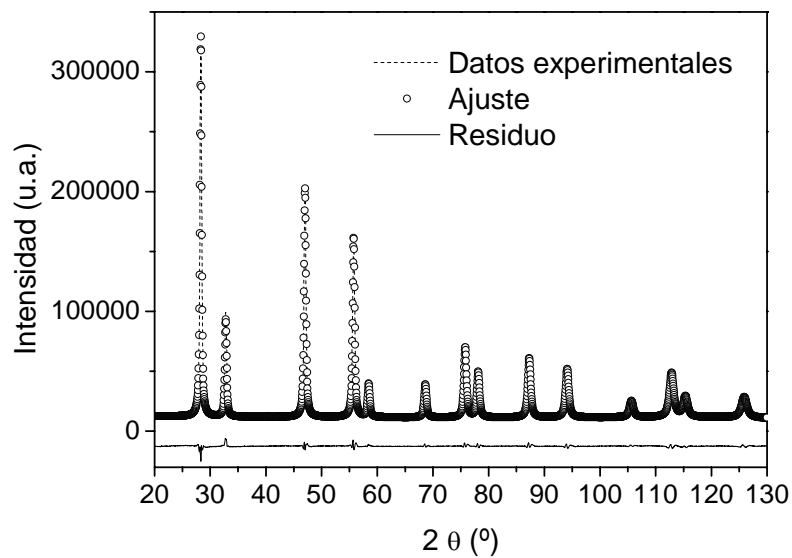


Figura 3.46: Datos de SR-XPD y ajuste de Rietveld correspondiente para la solución sólida ZrO_2 -70 % molar CeO_2 .

Tabla 3.15: Parámetros estructurales y factores de acuerdo estándar de los refinamientos de Rietveld de los datos de SR-XPD obtenidos para muestras nanocristalinas de ZrO_2 - CeO_2 calcinadas a $600^\circ C$. c y a : parámetros de red; c/a : cociente axial; z_O y z_O I112/I111: coordenada fraccionaria z del O^{2-} en la unidad asimétrica de la celda unidad tetragonal, determinada del análisis de Rietveld y de la relación experimental I(112)/I(111), respectivamente; $B(Me)$ y $B(O)$: factores de temperatura isotropos de Zr-Ce y O, respectivamente; R_p , R_{wp} , R_{exp} y χ : factores de acuerdo estándar.

	15 %molar CeO_2 $P4_2/nmc$	40 %molar CeO_2 $P4_2/nmc$	50 %molar CeO_2 $P4_2/nmc$	60 %molar CeO_2 $P4_2/nmc$	65 %molar CeO_2 $P4_2/nmc$	70 %molar CeO_2 $P4_2/nmc$	80 %molar CeO_2 $Fm\bar{3}m$	90 %molar CeO_2 $Fm\bar{3}m$
a (Å)	5,1352(1)	5,2330(1)	5,2645(1)	5,2990(1)	5,3123(1)	5,33007(6)	5,3669(1)	5,38463(5)
c (Å)	5,2166(1)	5,2634(1)	5,2894(2)	5,3129(2)	5,3220(2)	5,33007(6)		
c/a	1,01586(4)	1,00581(4)	1,00472(6)	1,00264(6)	1,00182(6)	1	1	1
z_O Rietveld	0,2041(6)	0,2171(9)	0,222(1)	0,231(2)	0,229(2)	0,241(4)	0,25	0,25
z_O I112/I111	0,2065(6)	0,221(3)	0,225(1)	0,233(1)	0,235(1)	0,236(2)	0,240(3)	0,25
$B(Me)$ (Å ²)	0,40(1)	0,46(1)	0,54(1)	0,28(1)	0,25(1)	0,25(1)	0,20(1)	0,19(1)
$B(O)$ (Å ²)	0,54(6)	1,28(6)	1,29(7)	1,14(8)	0,73(8)	0,91(7)	0,77(4)	0,72(3)
R_p	4,76	3,72	4,03	6,18	5,30	5,21	3,46	3,81
R_{wp}	6,87	4,95	5,15	6,94	5,07	4,83	3,60	3,51
R_{exp}	1,06	1,23	1,30	1,36	1,47	1,49	1,64	1,55
χ	6.48	4.02	3.96	5.10	3.45	3.24	2.20	2.26

La **Figura 3.47** muestra el parámetro de red pseudocúbico, definido como $a^* = (2a + c) / 3$, en función del contenido de CeO_2 . Se observa una notable linealidad, indicando así que las soluciones sólidas sintetizadas en esta Tesis Doctoral por el método de gelificación-combustión son homogéneas en composición, de acuerdo al criterio de Vegard (discutido más extensamente en [69]). Es importante mencionar que materiales con alta área superficial específica (ASA), sintetizados a temperaturas bajas, por lo general presentan mayores valores de a^* que materiales microcristalinos de área superficial específica baja (ASB) [69]. Los valores de a^* determinados en este trabajo coinciden con los materiales con ASB, lo que parece contradictorio con el hecho que los polvos obtenidos por gelificación-combustión, calcinados a temperaturas bajas, presentan áreas superficiales específicas altas ($36 \text{ m}^2/\text{gr}$ para ZrO_2 -90 % molar CeO_2 calcinada a $600^\circ C$ [7]).

Sin embargo, según Di Monte y Kašpar [69], el aumento de a^* encontrado en materiales con ASA es observado para tamaños de cristalita más pequeños que 12-15 nm, posiblemente debido a una relajación superficial de la red. Dado que la mayor parte de los polvos estudiados en este trabajo presentaron tamaños de cristalita más grandes

que estos valores críticos, no se espera que la relajación de la red sea relevante, explicando así el acuerdo entre los resultados de este trabajo y aquéllos informados en la literatura para soluciones sólidas de ZrO_2 - CeO_2 con ASB. Otra explicación de este acuerdo podría ser la alta homogeneidad en composición de los polvos preparados por gelificación-combustión (ver resultados de EXAFS), en comparación con otros métodos de vía húmeda para la síntesis de materiales con ASA.

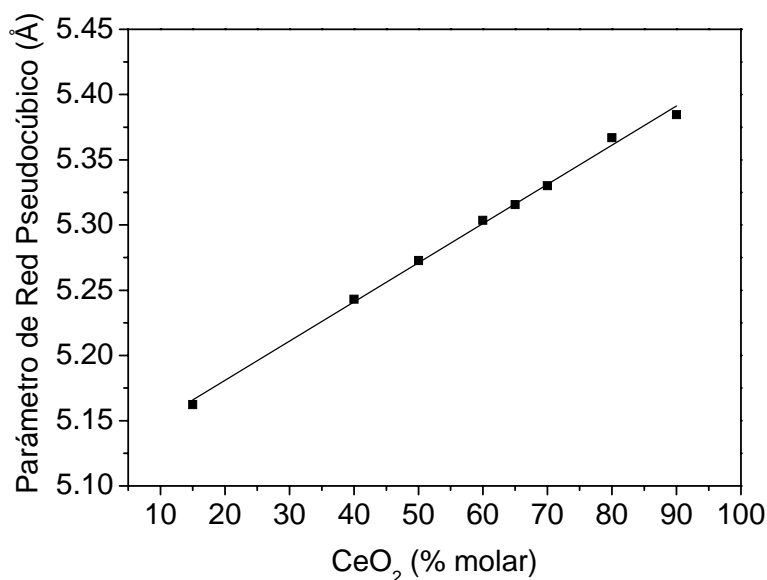


Figura 3.47: Parámetro de red pseudo-cúbico en función del contenido de CeO_2 . La línea sólida es un ajuste lineal ($R^2=0.996$).

La variación del cociente axial, c/a , con el contenido de CeO_2 se grafica en la **Figura 3.48a**. Se observa que c/a decrece con el aumento del contenido de CeO_2 , y llega a la unidad alrededor de 70 % molar CeO_2 . Por lo tanto, de los resultados de la **Figura 3.48a**, el límite entre la forma t' ($c/a > 1$) y la forma t'' ($c/a = 1$) se estima en (68 ± 2) % molar CeO_2 .

La **Figura 3.48b** muestra el desplazamiento de los iones O^{2-} en función del contenido de CeO_2 determinado del análisis de la relación $I(112)/I(111)$ y también de los refinamientos de Rietveld. Como ya se mencionó, las diferencias entre los resultados obtenidos por estos dos métodos se deben a que en el método de Rietveld se ajusta todo el difractograma y, por lo tanto, el peso de reflexiones muy débiles, como la 112, relacionadas a la posición de los oxígenos, es subestimada. El desplazamiento de los iones O^{2-} disminuye con el contenido de CeO_2 y desaparece entre 80 y 90 % molar CeO_2 , indicando así que el límite entre la forma t'' de la fase tetragonal ($c/a = 1$) y la fase cúbica está alrededor de (85 ± 5) % molar CeO_2 .

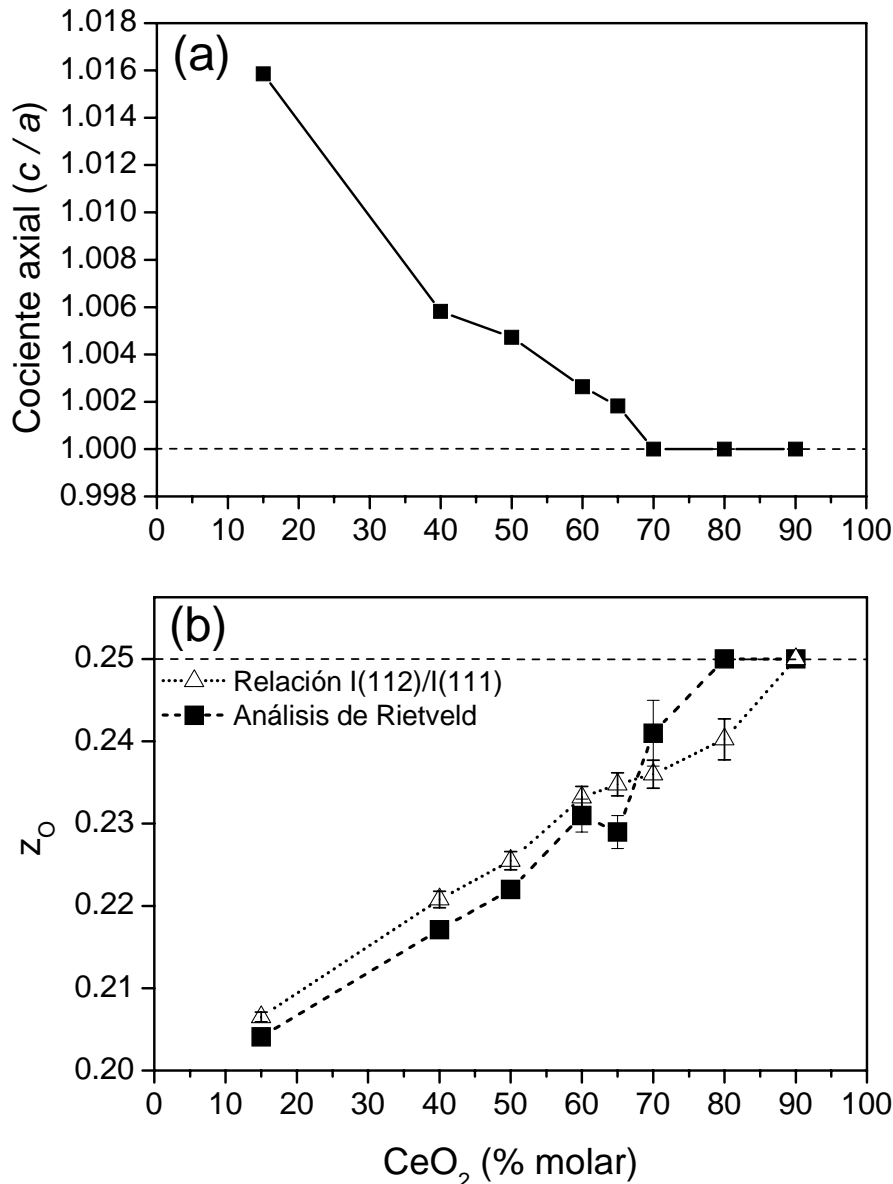


Figura 3.48: (a) Cociente axial en función del contenido de CeO_2 (las barras de error no fueron incluidas porque son más pequeñas que el símbolo utilizado). (b) z_0 en función del contenido de CeO_2 , determinado del análisis de Rietveld y la relación $I(112)/I(111)$. Las líneas son una guía para el ojo.

La composición correspondiente al límite t' / cúbica determinado en esta Tesis para soluciones sólidas de ZrO_2 - CeO_2 sintetizadas por gelificación-combustión (85 % molar CeO_2) está de acuerdo con el informado por Yashima *et al.* para materiales preparados por reacción de estado sólido [5]. En cambio, el límite t' / t'' encontrado en este trabajo, 68 % molar CeO_2 , es más alto que el establecido por dichos autores (60 % molar CeO_2). Teniendo en cuenta que la incerteza del cociente c/a determinado por refinamientos de Rietveld probablemente se subestima en muestras nanocristalinas (que presentan picos de Bragg muy anchos), la discrepancia entre nuestro resultado y el de Yashima *et al.* [5] está sujeto a futura confirmación.

Por otra parte, la coexistencia de las formas t' y t'' para composiciones de alrededor de 60 % molar CeO_2 reportado por Yashima *et al.* [5] no se confirmó en el presente trabajo. Yashima *et al.* sugirió que la coexistencia de formas de la fase tetragonal se debe a la presencia de una barrera de energía entre ellas. Sin embargo, este hecho puede ser alternativamente explicado por la eventual presencia de inhomogeneidades en composición en muestras con contenido de CeO_2 cercano a 60 % molar, en materiales preparados por la reacción de estado sólido (probablemente producidas durante el enfriamiento). Varios autores han discutido la fuerte influencia de las condiciones de enfriamiento en la estructura de materiales basados en $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ [ver, por ejemplo, 78 & 79].

Diferencias más evidentes se encuentran cuando nuestros resultados se comparan con los informados para otras rutas de síntesis por vía húmeda para soluciones sólidas nanocristalinas de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$. Por ejemplo, se reportó que muestras nanocristalinas con una composición de $\text{ZrO}_2\text{-50\% molar CeO}_2$ presentan la forma t' [11], la t'' [80] y la fase cúbica [81]. Hay también fuertes diferencias en los parámetros de red reportados en la literatura. Por lo tanto, la estructura cristalina de soluciones sólidas nanoestructuradas de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ y sus parámetros estructurales dependen fuertemente del método de síntesis utilizado. Sin embargo, se debe destacar que estas discrepancias observadas en la literatura son debidas, en muchos casos, al uso de XPD convencional de laboratorio, que no es lo bastante sensible para detectar el desplazamiento de oxígeno para composiciones cercanas al límite entre las fases tetragonal/cúbica.

Finalmente, vale la pena discutir la posible existencia de heterogeneidades en composición a nivel de nanoescala en estos materiales. Esta es una cuestión muy importante, ya que las heterogeneidades pueden afectar las propiedades catalíticas de los materiales [69]. Lamentablemente, las técnicas convencionales, como la difracción de rayos X de laboratorio, no proveen ninguna prueba de heterogeneidades o de mezcla de fases en materiales con ASA debido al ancho inherente de los picos de difracción causados por el pequeño tamaño de cristalita, aun si se usa el análisis de Rietveld [69]. Mamontov *et al.* [82] estudiaron polvos de $\text{ZrO}_2\text{-50 % molar CeO}_2$ sintetizados por spray-pirólisis y procesos de coprecipitación por difracción de neutrones y, por medio de un detallado análisis de función de distribución de distancias de pares de átomos, establecieron la existencia de nanodominios de 25-30 Å con una composición de $\text{ZrO}_2\text{-40 % molar CeO}_2$ insertos en una matriz de $\text{ZrO}_2\text{-70 % molar CeO}_2$. Estos autores

también indicaron que el análisis de Rietveld convencional de datos de difracción de neutrones no revela estas heterogeneidades. Esto ilustra la dificultad que generalmente se encuentra en la evaluación de la homogeneidad en composición de polvos nanocristalinos de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ (como se discutirá más adelante, la técnica de EXAFS permite hacer un análisis adecuado de la homogeneidad en la distribución de los cationes).

Fornasiero *et al.* propusieron un criterio práctico para verificar la homogeneidad en composición de materiales con ASA [16]. Estos autores demostraron que las inhomogeneidades en composición pueden ser reveladas por el análisis XPD de polvos calcinados a 1000°C durante 5 h, ya que este tratamiento reduce el ancho de pico debido al crecimiento de las cristalitas, no produciendo segregación de fases si la distribución de cationes es homogénea [16, 79 & 83]. Usando este criterio, la homogeneidad en composición de muestras de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ de igual composición, sintetizadas también mediante gelificación-combustión, fue establecida en trabajos realizados en el CINSO previos a esta Tesis Doctoral [7]. Esta homogeneidad en composición es debida a la naturaleza del procedimiento de síntesis, ya que el sistema permanece homogéneo durante todo el proceso (ver resultados de SAXS, Sección 2.2.1.2) y la combustión resulta muy rápida, conservando así esta homogeneidad en el material final. Sin embargo, debe ser tomado en cuenta que el criterio de Fornasiero *et al.* [16] puede no ser lo bastante sensible para descubrir heterogeneidades en la nanoescala [69], necesiándose técnicas como EXAFS o difracción de neutrones para complementar el estudio de este tipo de nanomateriales.

El uso de radiación sincrotrón en las experiencias de XPD hace posible un estudio fino de la homogeneidad en composición de muestras de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$. Si las muestras presentaran nanodominios de 25-30 Å con composición diferente a la de la matriz, los mismos podrían ser descubiertos por la existencia de picos muy anchos y débiles en posiciones 2θ desplazadas de aquéllas de la matriz. Si ambas composiciones son muy diferentes, como reporta Mamontov *et al.* [82], estos picos anchos deberían ser claramente observados a ángulos altos. Además, ellos podrían modificar también el perfil del pico a ángulo bajo, aun para una baja diferencia en la composición. En este trabajo, se analizó con mucho cuidado el perfil de los picos a fin de descubrir estos efectos y ninguna evidencia fue observada en ninguna muestra. Se debe mencionar que la configuración de baja resolución usada con este trabajo produjo una pequeña

deformación del difractograma a muy bajos ángulos (determinado analizando el fondo del difractograma para materiales de referencia), pero era insignificante para $2\theta > 30^\circ$, pudiendo entonces realizar correctamente el análisis mencionado. Aunque sería interesante realizar investigación adicional para elucidar completamente esta cuestión, es importante mencionar que la conclusión de Mamontov *et al.* [82] podría ser una consecuencia de inhomogeneidades introducidas por los procesos de síntesis empleados por dichos autores. Lamentablemente, ellos no emplearon el criterio de Fornasiero *et al.* [16] para confirmar la homogeneidad en composición de sus muestras.

3.3.3.2 Orden atómico local.

3.3.3.2.1 Borde K del Zr.

Los espectros de absorción de rayos X y la señal EXAFS para el borde K del Zr de algunas muestras seleccionadas se muestran en las **Figuras 3.49** y **3.50**, respectivamente. Se observa una buena relación S/R hasta 12 \AA^{-1} .

La **Figura 3.51** muestra las TF de los datos de EXAFS (sin corrección de fase) correspondientes a polvos cerámicos de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, en el borde K del Zr. Las TF presentan dos picos principales: el primero y más prominente corresponde a la esfera de Zr-O más cercana, mientras que el segundo es una superposición de las esferas Zr-coordinación (Zr-Zr y Zr-Ce) y la segunda esfera de coordinación de Zr-O. La diferencia entre los valores de ΔE_0 para diferentes muestras nunca superó dos pasos de energía (4 eV).

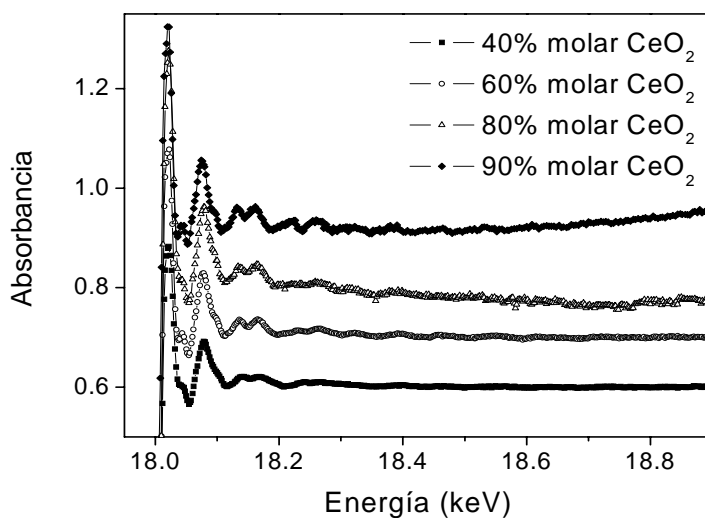


Figura 3.49: Espectros de absorción de rayos X correspondientes a las soluciones sólidas $\text{ZrO}_2\text{-40, 60, 80}$ y 90% molar CeO_2 en el borde K del Zr.

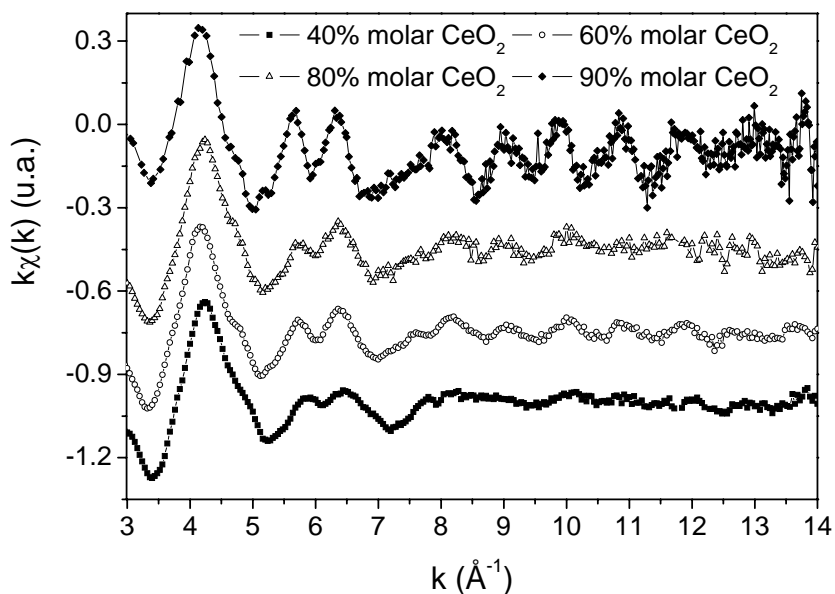


Figura 3.50: Señales EXAFS pesadas en k correspondientes a las soluciones sólidas de ZrO_2 -40, 60, 80 y 90 % molar CeO_2 en el borde K del Zr.

3.3.3.2.1.1 Primera esfera de coordinación.

La amplitud del primer pico de la TF, graficada en la **Figura 3.51**, presenta una tendencia creciente al aumentar el contenido de CeO_2 . Este efecto puede ser explicado cualitativamente como una consecuencia de un aumento del NC, o bien una disminución en el desorden estructural. El cambio en la posición del máximo sugiere un aumento monótono de la distancia Zr-O al aumentar el contenido de CeO_2 .

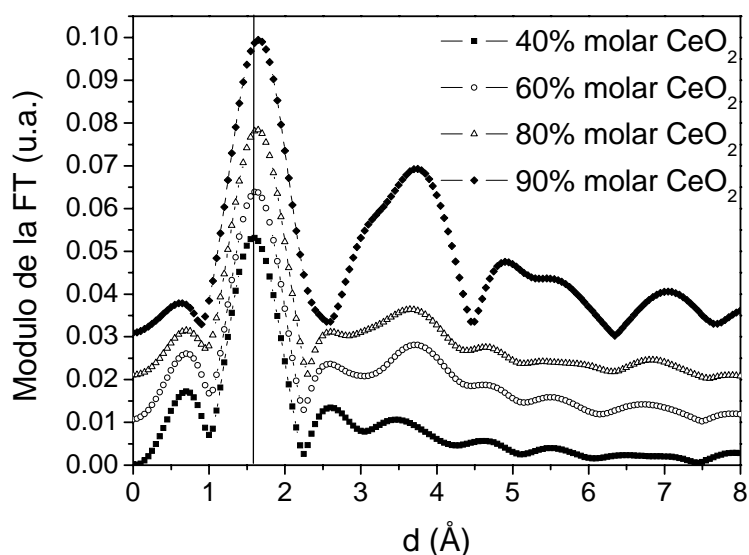


Figura 3.51: Transformadas de Fourier de la señal EXAFS correspondientes a las soluciones sólidas de ZrO_2 -40, 60, 80 y 90 % molar CeO_2 en el borde K del Zr. La línea vertical es una guía para el ojo.

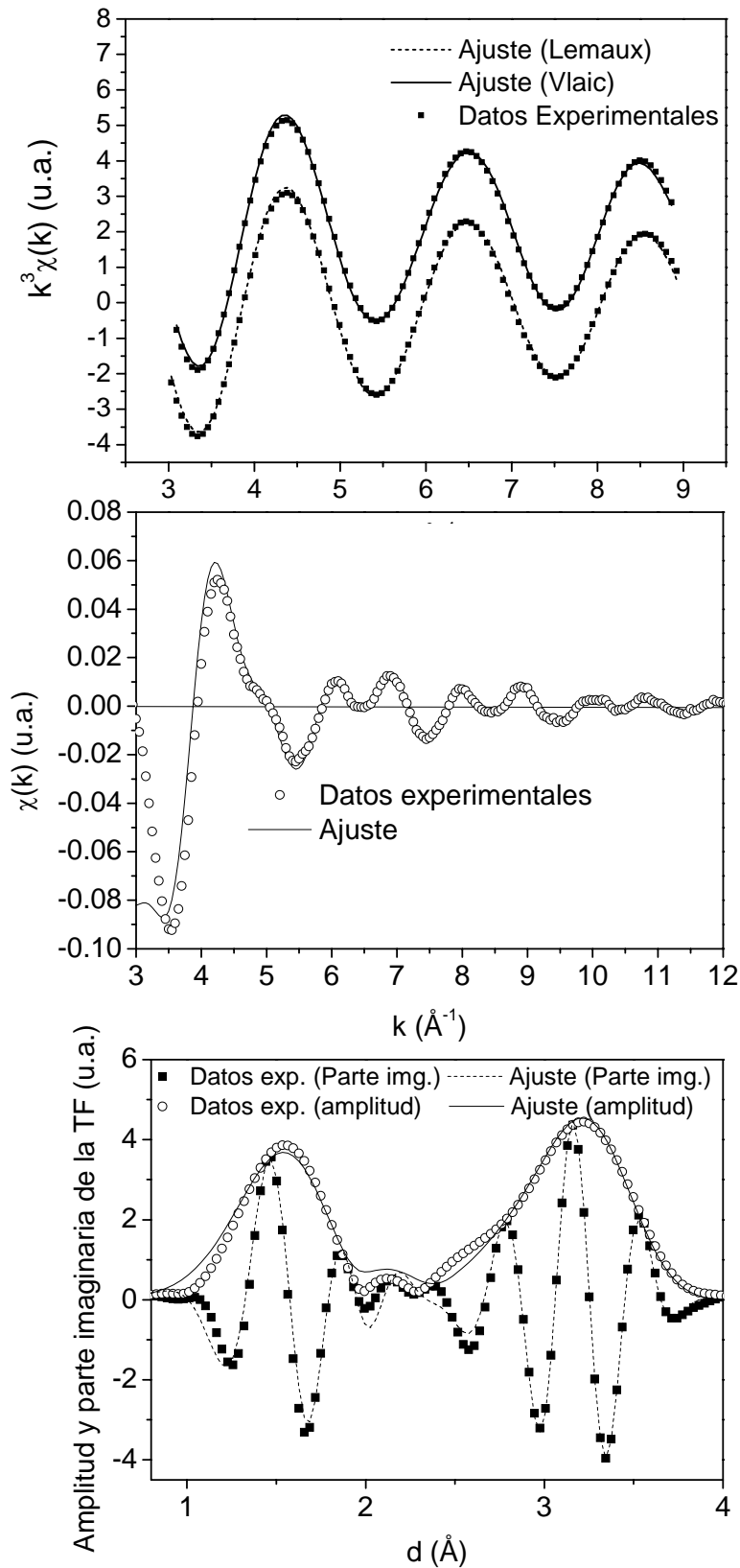


Figura 3.52: Ajuste en la transformada de Fourier inversa del espectro con un peso de k^3 en la señal EXAFS de la primera esfera de coordinación del Zr en el borde K (arriba), obtenidos utilizando los modelos de Vlaic *et al.* y Lemaux *et al.* (ver texto) y los correspondientes al análisis realizado con el FEFFIT en el espacio k (medio) y real (abajo), para la solución sólida ZrO_2 -15 % molar CeO_2

Varios autores han establecido que para realizar un buen ajuste de EXAFS para los oxígenos más cercanos, en el borde K del Zr, es necesario utilizar dos subesferas con distancias y NC diferentes [16, 18, 19 & 38]. En adelante, estas dos subesferas serán llamadas Zr-O1 y Zr-O2.

En el presente trabajo, el análisis de EXAFS en el borde K del Zr de muestras seleccionadas fue realizado usando tanto el modelo de Vlaic *et al.* [18] como el de Lemaux *et al.* [19]. Ambos producen ajustes estadísticamente idénticos, testeado por un test-F con una confianza del 99 %, y presentan calidad similar (**Figura 3.52**). La distancia Zr-O2 obtenida por el modelo de Vlaic *et al.* [18] resulta cercana a la distancia catión-O2 determinada por SR-XPD [84] (ver **Tablas 3.16** y **3.17**), mientras que la distancia obtenida del modelo de Lemaux *et al.* [19] resulta más pequeña. Asimismo, el parámetro de Debye-Waller de la subesfera de Zr-O2 obtenida de este último modelo no resulta fiable, indicando que este modelo no es aceptable.

Además, el uso de diferentes valores de ΔE_o para átomos dispersores iguales que se encuentran localizados a distancias similares no tiene ninguna justificación química y puede conducir a una solución sin sentido físico [38]. Por consiguiente, se decidió analizar la primera esfera de las muestras usando el procedimiento propuesto por Vlaic *et al.* Vale la pena mencionar que el modelo propuesto por Lemaux *et al.* [19] es cuestionable, como indican Di Monte y Kašpar [69] (ver Sección 3.2.3.3.1.1).

Tabla 3.16: Resultados del análisis de EXAFS de la primera esfera de coordinación del Zr (borde K) para la solución sólida ZrO₂-15 % molar CeO₂ utilizando los modelos propuestos por Vlaic *et al.* y Lemaux *et al.* También se incluyen datos cristalográficos determinados por SR-XPD. NC: número de coordinación; d: distancia Zr-oxígeno (catión-oxígeno en el caso de SR-XPD); σ^2 : factor de Debye-Waller; ΔE_o : energía del borde; χ : bondad de ajuste (WinXAS).

Modelo	NC	d (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_o (eV)	χ
Lemaux <i>et al.</i>	4	2,08 (1)	0,0022 (1)	0,79 (8)	5,8
	4	2,29 (1)	0,017 (1)	-1,8 (2)	
Vlaic <i>et al.</i>	4,6 (5)	2,09 (1)	0,0036 (3)	-0,45 (4)	5,2
	2,0 (2)	2,37 (1)			
Datos Cristalográficos	4	2,112 (3)			
	4	2,373 (3)			

La **Tabla 3.17** resume los resultados del análisis de EXAFS realizado utilizando amplitudes y fases experimentales. Los resultados obtenidos usando amplitudes y fases teóricas resultaron semejantes. Se grafica también en la **Figura 3.52** (ver leyenda), a

modo de ejemplo del buen acuerdo obtenido (similar en todas las muestras) entre datos experimentales y modelo, un ajuste para ZrO₂-15% molar CeO₂ de acuerdo al análisis realizado con el FEFFIT [36]. Se nota que las distancias Zr-O (d_{Zr-O1} y d_{Zr-O2}) aumentan con el contenido de CeO₂. La coordinación total ($NC_{Zr-O1} + NC_{Zr-O2}$) resultó séptupla para todas las muestras tetragonales, con NC de aproximadamente 5 y 2 para las subesferas de Zr-O1 y Zr-O2, respectivamente. Además, se observa que el parámetro de Debye-Waller presenta un mínimo pronunciado alrededor de 70 % molar CeO₂, composición que corresponde al límite t'/t".

Tabla 3.17: Resultados del análisis de EXAFS de la primera esfera de coordinación del Zr (borde K) para todas las soluciones sólidas de ZrO₂-CeO₂ estudiadas en este trabajo utilizando el modelo propuesto por Vlais *et al.* NC: número de coordinación; **d**: distancia Zr-oxígeno; σ^2 : factor de Debye-Waller; ΔE_o : energía del borde; χ : bondad de ajuste (WinXAS).

Contenido de CeO ₂ (% molar)	NC	d (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_o (eV)	χ
15	4,6 (5)	2,09 (1)	0,0037 (3)	-0,45 (4)	5,2
	2,0 (2)	2,37 (1)			
40	5,3 (5)	2,14 (1)	0,0036 (3)	0,56 (5)	3,5
	1,5 (1)	2,41 (1)			
50	5,4 (5)	2,15 (1)	0,0034 (3)	0,60 (6)	3,0
	1,5 (1)	2,42 (1)			
60	5,4 (5)	2,17 (1)	0,0058 (3)	0,67 (7)	2,3
	1,7 (2)	2,44 (1)			
65	5,1 (5)	2,16 (1)	0,0024 (2)	0,019 (2)	1,8
	1,4 (1)	2,41 (1)			
70	5,2 (5)	2,18 (1)	0,00096 (5)	0,43 (4)	5,0
	1,7 (2)	2,45 (1)			
80	5,8 (6)	2,16 (1)	0,0040 (3)	0,54 (5)	1,5
	1,2 (1)	2,46 (1)			
90	6,2 (6)	2,17 (1)	0,0045 (3)	-2,4 (2)	5,8

3.3.3.2.1.2 Segunda esfera de coordinación.

Los resultados obtenidos del análisis de EXAFS para la segunda esfera alrededor de Zr (**Figuras 3.51 y 3.52**) se resumen en la **Tabla 3.18**. El número de coordinación total del Zr ($NC_{Zr1}+NC_{Zr2}$) y el del Ce (NC_{Ce}) están de acuerdo con los valores esperados para cada composición. Se observa una tendencia al aumento de las distancias catión-catión con el contenido de CeO₂ (para una explicación de esto, ver la discusión

de la Sección 3.3.4). El parámetro de Debye-Waller también aumenta con el aumento del contenido de CeO₂.

Tabla 3.18: Resultados del análisis de EXAFS de la segunda esfera de coordinación del Zr (borde K) para todas las soluciones sólidas de ZrO₂-CeO₂. **NC:** número de coordinación; **d:** distancia Zr-catión; **σ²:** factor de Debye-Waller; **ΔEo:** variación de energía interna; **R:** bondad de ajuste (FEFFIT).

Contenido de CeO ₂ (% molar)	Enlace	NC	d (Å)	σ ² (Å ²)	ΔEo (eV)	R (%)
15	Zr-Zr1	3,5 (3)	3,62 (4)	0,0094 (5)	2,9 (3)	2,37
	Zr-Zr2	7,1 (7)	3,65 (4)			
	Zr-Ce	1,4 (1)	3,70 (4)			
40	Zr-Zr1	2,1 (2)	3,57 (4)	0,0044 (3)	-0,68 (7)	3,12
	Zr-Zr2	4,2 (4)	3,71 (5)			
	Zr-Ce	5,7 (6)	3,71 (5)			
50	Zr-Zr1	1,8 (2)	3,60	0,0055 (4)	1,0 (1)	3,07
	Zr-Zr2	3,6 (4)	3,73 (5)			
	Zr-Ce	6,7 (7)	3,73 (5)			
60	Zr-Zr1	1,5 (2)	3,66 (3)	0,0090 (5)	0,052 (5)	2,72
	Zr-Zr2	3,1 (3)	3,71 (3)			
	Zr-Ce	7,4 (7)	3,72 (3)			
65	Zr-Zr1	1,3 (1)	3,68 (3)	0,0092 (5)	0,30 (3)	2,24
	Zr-Zr2	2,6 (3)	3,73 (3)			
	Zr-Ce	8,1 (8)	3,74 (3)			
70	Zr-Zr1	1,1 (1)	3,69 (3)	0,0121 (6)	1,2 (1)	2,72
	Zr-Zr2	2,2 (2)	3,75 (3)			
	Zr-Ce	8,7 (9)	3,75 (3)			
80	Zr-Zr1	1,0 (1)	3,70 (3)	0,0096 (5)	0,76 (8)	3,51
	Zr-Zr2	2,0 (2)	3,72 (3)			
	Zr-Ce	9,0 (9)	3,75 (3)			
90	Zr-Zr	1,6 (2)	3,79 (3)	0,0121 (1)	3,5 (4)	3,69
	Zr-Ce	10,4 (9)	3,79 (3)	0,098 (5)		

3.3.3.2.2 Borde L_{III} del Ce.

Los espectros de absorción de rayos X y la señal de EXAFS del borde L_{III} del Ce de algunas muestras seleccionadas se grafican en las **Figuras 3.53 y 3.54**, respectivamente. Mientras que la **Figura 3.55** muestra las TF de los espectros de EXAFS correspondientes a las muestras de ZrO₂-40, 60, 80 y 90 % molar CeO₂ para este borde. El primer pico corresponde a los oxígenos más cercanos, mientras el segundo pico es una superposición de la primera esfera de cationes y la segunda esfera de oxígeno.

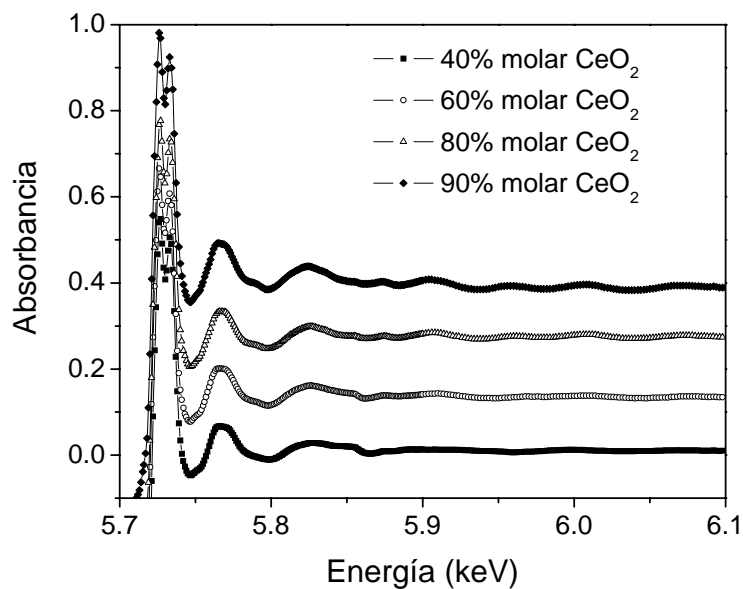


Figura 3.53: Espectros de absorción de rayos X correspondientes a las soluciones sólidas de ZrO_2 -40, 60, 80 y 90 % molar CeO_2 en el borde L_{III} del Ce.

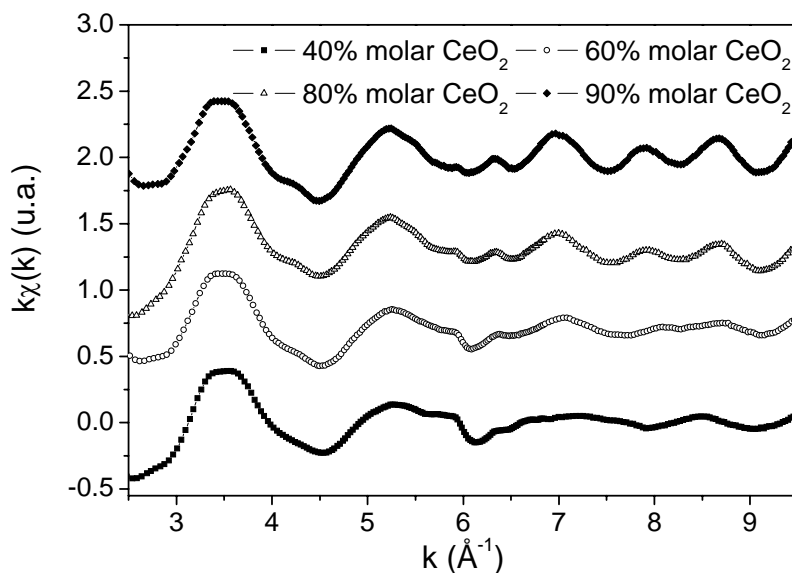


Figura 3.54: Señal de EXAFS pesados en k correspondientes a las soluciones sólidas de ZrO_2 -40, 60, 80 y 90 % molar CeO_2 en el borde L_{III} del Ce.

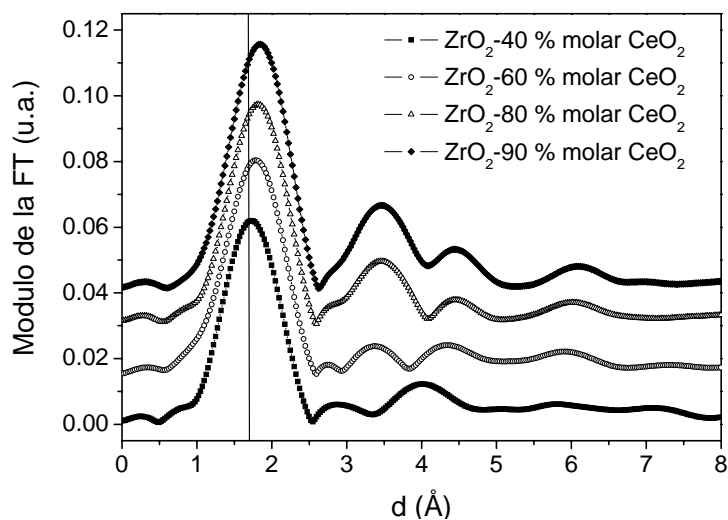


Figura 3.55: Transformadas de Fourier de la señal EXAFS correspondientes a las soluciones sólidas de ZrO_2 -40, 60, 80 y 90 % molar CeO_2 en el borde L_{III} del Ce. La línea es una guía para el ojo.

La **Figura 3.56** presenta La TF inversa de la primera esfera de oxígeno de la solución sólida ZrO_2 -70% molar CeO_2 y el ajuste correspondiente, como un ejemplo del buen acuerdo obtenido entre datos y modelo. Se obtuvieron ajustes similares para todas las composiciones.

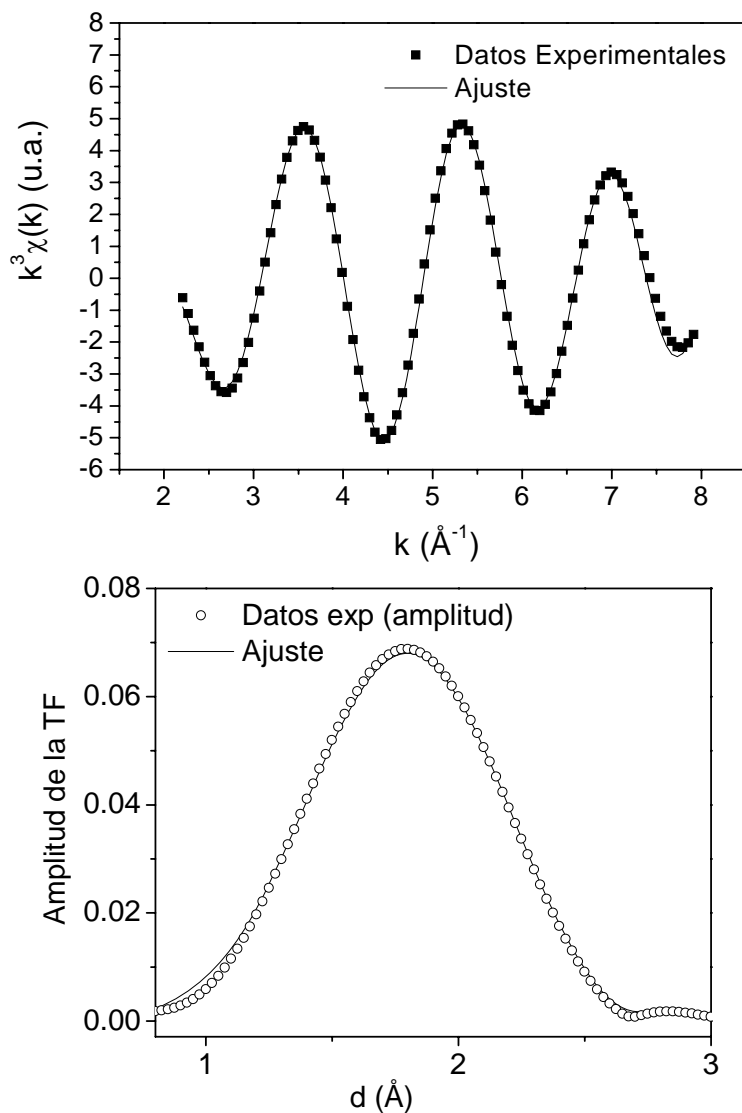


Figura 3.56: Ajuste en la transformada de Fourier inversa del espectro pesado en k^3 de EXAFS de la primera esfera de coordinación del Ce en el borde L_{III} (arriba) y en el espacio real (abajo) para la solución sólida ZrO_2 -70 % molar CeO_2 .

Diferente al caso del orden atómico local alrededor del Zr, hay un consenso en la literatura en cuanto a la estructura local alrededor del Ce. El enlace Ce-O es modelado usando una sola esfera de oxígenos con $\text{NC} = 8$. La **Tabla 3.19** muestra los resultados de los ajustes obtenidos asumiendo una esfera de oxígenos con NC variable. El parámetro de Debye-Waller disminuye al aumentar el contenido de CeO_2 , debido a que éste se tomó como cero en la CeO_2 pura, el estándar utilizado para determinar la fase y amplitud experimental, y el entorno alrededor del Ce se parece cada vez a ésta última.

El parámetro de Debye-Waller presenta un mínimo local en 65 % molar CeO₂, composición cercana al límite t' / t''. Como en el caso del borde K del Zr, la diferencia entre los valores de ΔEo para diferentes muestras no superó dos pasos de energía (4 eV) en ningún caso.

Tabla 3.19: Resultados del análisis de EXAFS de la primera esfera de coordinación del Ce (borde L_{III}) para todas las soluciones sólidas de ZrO₂-CeO₂. NC: número de coordinación; d: distancia Ce-oxígeno; σ²: factor de Debye-Waller; ΔEo: variación de energía interna; χ: bondad de ajuste (WinXAS).

Contenido de CeO ₂ (% molar)	NC	d (Å)	σ ² (Å ²)	ΔEo (eV)	χ
15	7,7 (8)	2,26 (1)	0,0052 (4)	-2,5 (3)	16,2
40	7,3 (7)	2,28 (1)	0,0045 (3)	-2,1 (2)	11,0
50	7,2 (7)	2,29 (1)	0,0038 (3)	-1,8 (2)	8,3
60	7,5 (7)	2,30 (1)	0,0033 (3)	-1,1 (1)	3,6
65	7,4 (7)	2,31 (1)	0,0014 (2)	-1,0 (1)	4,0
70	7,5 (7)	2,31 (1)	0,0024 (2)	-0,82 (8)	5,4
80	7,7 (8)	2,32 (1)	0,0019 (2)	-0,62 (6)	4,9
90	7,8 (8)	2,33 (1)	0,0078 (6)	-0,30 (3)	2,2

3.3.4 Discusión del orden atómico local y comparación con los resultados del orden a largo alcance.

Los resultados de la espectroscopía Raman confirmaron la transición de fase tetragonal a cúbica en soluciones sólidas nanocristalinas de ZrO₂-CeO₂ y también el límite tetragonal (t'') / cúbica a 85 ± 5 % molar CeO₂ determinado por SR-XPD [84]. Además, el análisis por la técnica de EXAFS hizo posible una caracterización estructural detallada de los cambios de la estructura local en función de la composición, debajo y encima de los límites de fases (t' / t'' y t'' / c).

Los números de coordinación de Ce-O, Zr-O1 y Zr-O2 resultaron casi independientes de la composición entre 40 y 80 % molar CeO₂ (ver **Tablas 3.17 y 3.19**). La coordinación de Ce resultó óctupla, que es lo esperado según la estructura cristalina aceptada para soluciones sólidas de ZrO₂-CeO₂ (tetragonal o cúbica). No fue así para el ambiente local alrededor del Zr, para el cual en este trabajo se obtuvo una coordinación séptupla para todas las composiciones que presentan la fase tetragonal.

Las distancias Zr-O y Ce-O obtenidas del análisis de EXAFS se resumen en las **Tablas 3.17 y 3.19**, respectivamente y se grafican en la **Figura 3.57**. Se nota que ambas distancias Zr-O aumentan con el aumento del contenido de CeO₂. Esto se explica considerando que el radio iónico del Ce⁺⁴ (1,01 Å) es mayor que el del Zr⁺⁴ (0,89 Å).

Cuando el contenido de CeO₂ aumenta, la distancia Ce-O aumenta, tendiendo hacia el valor de referencia de 2,34 Å, que corresponde al valor encontrado para estructura cúbica de la CeO₂ pura [16, 18 & 38].

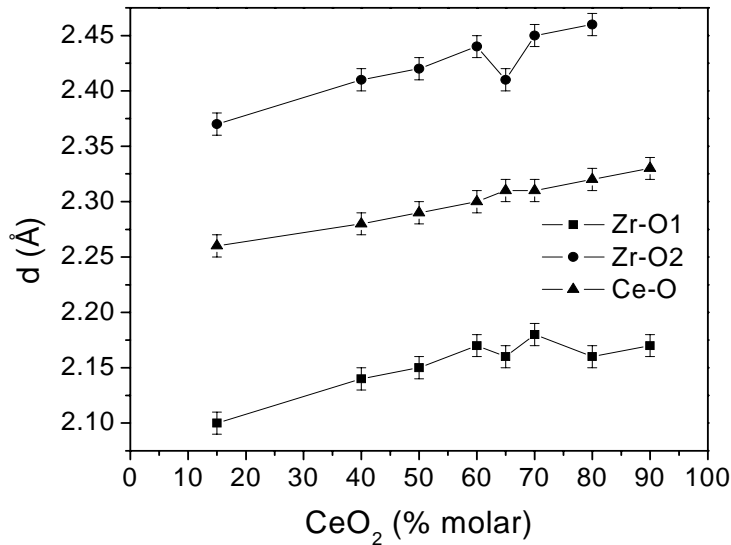


Figura 3.57: Distancias Zr-O1, Zr-O2 y Ce-O determinadas del análisis de EXAFS de la primera esfera de coordinación alrededor de los cationes Zr y Ce. Las líneas son una guía para el ojo.

Las medidas de EXAFS permitieron investigar las estructuras locales promedio alrededor de los átomos de Ce y Zr. Pero, para una solución sólida sustitutiva como la de ZrO₂-CeO₂ estudiadas en este trabajo, la estructura cristalina determinada por XPD corresponde al promedio de estructuras locales sobre todas las celdas unidad. Este proceso conduce a dos distancias promedio catión-oxígeno diferentes, $d_{\text{catión-O}i}$ ($i = 1;2$). Considerando también las vacancias de oxígeno, estas distancias se pueden calcular con la siguiente ecuación (ver la Sección 3.1.4 y la referencia [17]):

$$d(\text{catión-O}i) = \frac{d_{\text{Zr-O}i}(1-X)(\text{CN}_{\text{Zr}}/8) + d_{\text{Ce-O}}X(\text{CN}_{\text{Ce}}/8)}{(1-X)(\text{CN}_{\text{Zr}}/8) + X(\text{CN}_{\text{Ce}}/8)} \quad (i=1;2) \quad (12)$$

donde CN_{Zr} , y CN_{Ce} son la coordinación total alrededor del Zr o Ce, respectivamente, derivadas del análisis de EXAFS, X es la fracción molar de átomos de Ce y $d_{\text{Zr-O}1}$, $d_{\text{Zr-O}2}$ y $d_{\text{Ce-O}}$ son las distancias de los enlaces de Zr-O o Ce-O, respectivamente.

Las distancias $d_{\text{catión-O}1}$ y $d_{\text{catión-O}2}$ obtenidas de los resultados de EXAFS usando la **ecuación (12)** (ver la **Tabla 3.20** y la **Figura 3.58**) presentan un muy buen acuerdo, para todas las muestras, con aquéllas determinadas de forma independiente por SR-XPD usando las expresiones 10a y 10b.

Tabla 3.20: Comparación entre las distancias catión-oxígeno promedio obtenidas del análisis de EXAFS y de los resultados de SR-XPD.

Contenido de CeO ₂ (% molar)	Promedio de los resultados de EXAFS		Resultados de SR-XPD	
	d(catión-O1) (Å)	d(catión-O2) (Å)	d(catión-O1) (Å)	d(catión-O2) (Å)
15	2,13 (2)	2,35 (2)	2,112 (3)	2,372 (3)
40	2,20 (2)	2,36 (2)	2,185 (3)	2,361 (3)
50	2,22 (2)	2,35 (2)	2,211 (3)	2,358 (3)
60	2,25 (2)	2,35 (2)	2,243 (6)	2,347 (6)
65	2,26 (2)	2,34 (2)	2,256 (6)	2,348 (6)
70	2,27(2)	2,35 (2)	2,265 (9)	2,351 (9)
80	2,29 (2)	2,35 (2)	2,29 (1)	2,35 (1)
90	2,32 (2)		2,330 (2)	

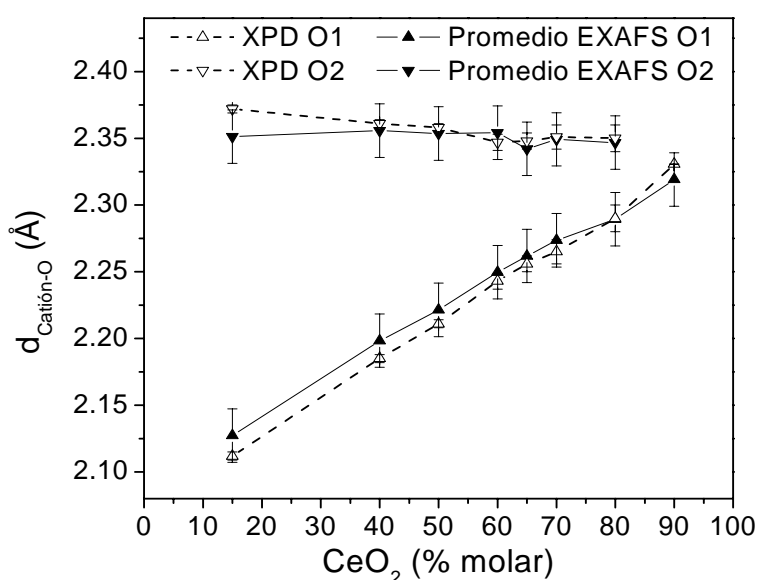


Figura 3.58: Comparación de las distancias promedio catión-oxígeno obtenidas del análisis de EXAFS y de SR-XPD. Las líneas son una guía para el ojo.

Para la muestra con la concentración de CeO₂ más alta, ZrO₂-90 % molar CeO₂, los resultados del análisis de EXAFS presentaron diferencias claras comparados con aquéllos de menor contenido de CeO₂, de estructura tetragonal. De hecho, se determinó la existencia de una única distancia Zr-O y el número de coordinación (NC ≈ 6) resultó más bajo que la coordinación total de la primera esfera de oxígeno de las muestras con estructura tetragonal (CN ≈ 7). Así, la transición tetragonal a cúbica observada por SR-XPD está relacionada con un cambio en la simetría del enlace Zr-O.

Para las soluciones sólidas de ZrO₂-CeO₂, la presencia de vacancias no es esperada, ya que el Ce tiene el estado de valencia 4+ (sin embargo, la presencia de Ce³⁺ no puede ser excluida).

Por lo tanto, la coordinación séptupla del Zr establecida en la presente investigación debería ser adjudicada a otras causas. Por ejemplo, podría producirse una concentración relativamente alta de vacancias como consecuencia del alto desorden estructural inherente a materiales nanoestructurados. A fin de confirmar que las vacancias inducidas por el desorden estructural son responsables de la coordinación séptupla observada en el Zr, serán necesarias investigaciones adicionales en el futuro.

Por otra parte, es conocido que la fuerte naturaleza covalente del enlace Zr-O en la red de ZrO_2 promueve la coordinación séptupla [41], como ocurre en la ZrO_2 monoclinica. Por lo tanto, es posible que el Zr también presente esta coordinación en la fase tetragonal.

Los parámetros de Debye-Waller asociados a la primera esfera de oxígeno alrededor de los cationes, Zr y Ce, se grafican en la **Figura 3.59** en función de la composición. Existe un mínimo local pronunciado para contenidos de CeO_2 entre 65 y 70 % molar en ambos casos. Estas composiciones corresponden al límite entre las formas tetragonales metastables t' y t'' (68 % molar CeO_2). La importancia y la explicación de este resultado requieren análisis de EXAFS adicionales con muestras de composiciones cercanas a este límite, que se planean realizar en el futuro.

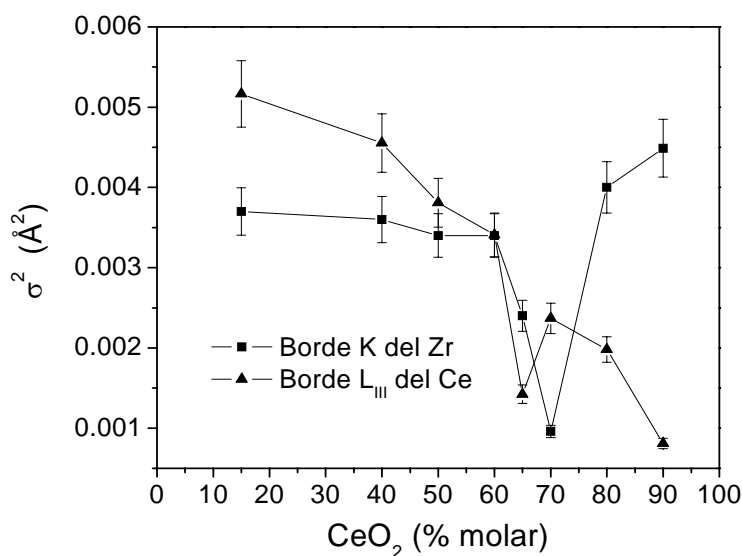


Figura 3.59: Parámetro de Debye-Waller de los enlaces Zr-O (considerado igual para Zr-O1 y Zr-O2, ver texto) y Ce-O determinado mediante el análisis de EXAFS. Las líneas son una guía para el ojo.

La **Tabla 3.18** resume las distancias Zr-Zr y Zr-Ce obtenidas del análisis de EXAFS de la primera esfera de cationes alrededor del Zr, que se encuentran graficadas en la **Figura 3.60**. Como en el caso de las distancias catión-oxígeno, todas las distancias Zr-catión aumentan con el aumento del contenido de CeO₂ debido al mayor radio iónico del Ce⁺⁴ respecto del Zr⁺⁴. La pequeña diferencia entre todas las distancias para contenidos más altos que 60 % molar CeO₂ está relacionada con la transición t' / t'', dado que para estas muestras la subred de cationes es cúbica.

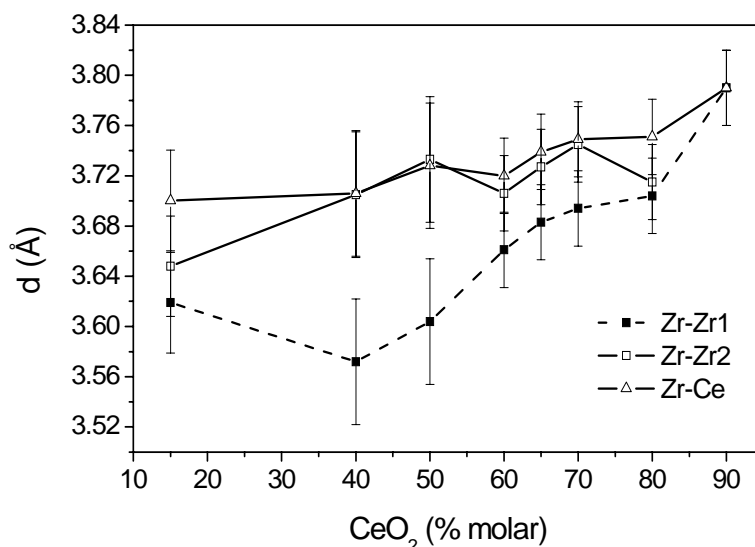


Figura 3.60: Distancias Zr-Zr1, Zr-Zr2 y Zr-Ce determinadas mediante el análisis de EXAFS de los segundos vecinos al Zr. Las líneas son una guía para el ojo.

Se observa en los resultados de la **Tabla 3.18** que los parámetros de Debye-Waller aumentan al crecer el contenido de CeO₂. Esto ocurre debido a una distorsión de la subred de Zr causada por la incorporación de Ce, considerando la falta de ajuste de los radios iónicos.

Finalmente, la **Figura 3.61** muestra una importante compatibilidad entre el modelo de estructura local y los datos experimentales. Esta figura muestra el contenido de CeO₂ deducido del análisis de EXAFS de la segunda esfera de coordinación del Zr en función de la composición nominal. Se observa un muy buen acuerdo, indicando que el método de síntesis obtiene muestras altamente homogéneas. Incluso aunque la homogeneidad en composición de polvos sintetizados por rutas de gelificación-combustión sea conocida (ver, por ejemplo, [77] y sus referencias), esta información es relevante ya que demuestra la homogeneidad a un nivel atómico, lo que resulta muy importante para la capacidad de almacenamiento de oxígeno de materiales de ZrO₂-CeO₂ [77].

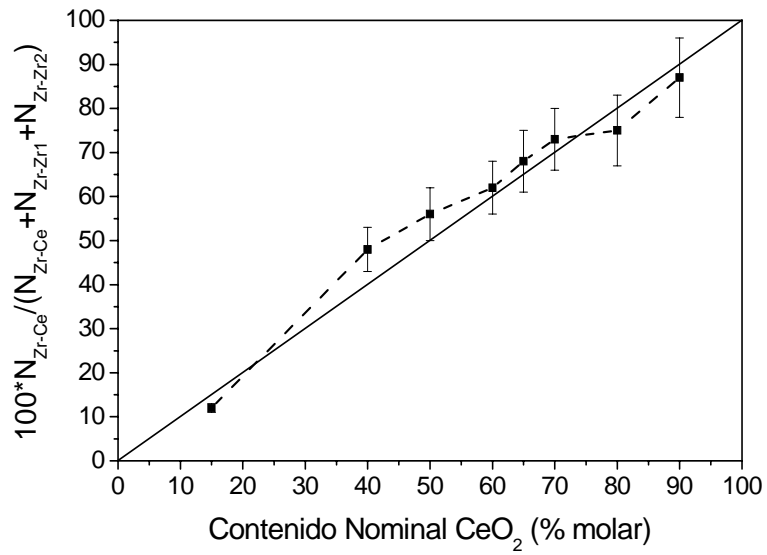


Figura 3.61: Comparación entre la composición nominal y la calculada mediante los números de coordinación determinados mediante el análisis de EXAFS de la segunda esfera de coordinación del Zr. La línea punteada es una guía para el ojo.

3.4 Comparación entre los sistemas estudiados.

Los límites en composición para las transiciones t' / t'' y t'' / c obtenidos en este trabajo para ZrO_2 -CaO y ZrO_2 - Y_2O_3 corresponden a composiciones atómicas entre 3,165(2) y 4,435(2) % molar Ca y entre 5,985(1) y 6,515(1) % molar Y, respectivamente. Estos valores no presentan, a priori, ninguna relación, pero si consideramos las vacancias de oxígeno que estas composiciones introducen en la red (una vacancia por cada CaO o Y_2O_3 o bien, una por cada Ca^{2+} o 2 Y^{3+} que reemplazan a 1 ó 2 Zr^{+4} , respectivamente), se encuentra que los mismos corresponden a concentraciones de 9 y 13 % molar para ZrO_2 -CaO y 9,5 y 10,5 % molar para ZrO_2 - Y_2O_3 . En otros sistemas (ZrO_2 - Sc_2O_3 , ZrO_2 - Yb_2O_3 , etc.), una vez realizada esta conversión, también se encuentran valores similares [87]. Esto indica que en realidad son las vacancias de oxígeno las que generan la transición de fase [85 & 86].

En las referencias [85 & 86], se discute que las responsables de la transición son en realidad las vacancias de oxígeno introducidas en la red de ZrO_2 , las cuales pueden ser generadas intrínsecamente, levantando la temperatura o mediante alto vacío, generando así circonia sub-estequiométrica. También pueden ser generadas extrínsecamente con el agregado de óxidos de elementos aliovalentes como CaO o Y_2O_3 . Es por esto que se nota un cambio suave y continuo en la señal de EXAFS para los sistemas ZrO_2 -CaO y ZrO_2 - Y_2O_3 (**Figuras 3.11 y 3.32**) con el agregado de dopante ya que, como se discutió anteriormente, estos óxidos introducen vacancias, las cuales aumentan su concentración con el aumento de la composición de óxido dopante. Mientras que en ZrO_2 - CeO_2 (**Figura 3.48**), el dopante no introduce extrínsecamente vacancias de oxígeno y se propuso [88] que la transición a una fase tetragonal se podría explicar por la eliminación de la tensión, generada por la incorporación de Ce^{+4} (un catión más grande que el Zr^{+4}), que se obtiene por la expansión de la red de cationes.

Por estas razones es que en ZrO_2 -CaO y ZrO_2 - Y_2O_3 se observa una convergencia, más marcada en el caso de la ZrO_2 - Y_2O_3 , de las distancias Zr-O (**Figuras 3.15 y 3.39**), mientras que esto no ocurre para ZrO_2 - CeO_2 (**Figura 3.57**).

3.5 Conclusiones del capítulo.

En este capítulo se presentó un estudio detallado de la estructura cristalina y del orden atómico local de soluciones sólidas nanocristalinas, homogéneas en composición, de ZrO_2 -4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16 % mol CaO, ZrO_2 -2,8, 4, 6, 9, 10, 11 y 12 % mol Y_2O_3 y ZrO_2 -15, 40, 50, 60, 65, 70, 80 y 90 % mol CeO_2 todas ellas preparadas por rutas de gelificación-combustión. Estos materiales fueron estudiados a temperatura ambiente mediante las técnicas SR-XPD, EXAFS y Raman.

Estas soluciones presentan las mismas formas metaestables de la fase tetragonal reportadas por Yashima *et al.* para materiales con tamaños de partícula micrométricos.

Del análisis de los datos de SR-XPD, se identificó la presencia de formas metaestables de la fase tetragonal o la fase cúbica, de acuerdo a la composición. Los límites en composición t'/t'' y t''/cúbica fueron determinados en 9 (± 1) y 13 (± 1) % molar CaO, 9,5 ($\pm 0,5$) y 10,5 ($\pm 0,5$) % molar Y_2O_3 y 68 (± 2) y 85 (± 5) % molar CeO_2 , respectivamente.

Del análisis de la estructura local de las soluciones sólidas mediante EXAFS, se estableció que la transición en composición de tetragonal a cúbica está relacionada con un cambio de simetría del enlace Zr-O, pasando de dos subesferas en la fase tetragonal hacia una única esfera en la fase cúbica. El límite de fase en composición de tetragonal a cúbica derivado mediante esta técnica fue de 13 (± 1) % molar CaO, 10,5 ($\pm 0,5$) % molar Y_2O_3 y 85 (± 2) % molar CeO_2 en excelente acuerdo con el valor derivado de los datos de SR-XPD.

Para el caso de la ZrO_2 - CeO_2 el límite t'/t'' determinado aquí es levemente diferente al reportado en la literatura (60 % molar CeO_2) [5 & 52-54] para materiales obtenidos por otros métodos de síntesis, como ya se discutió.

La presente investigación evidencia un acuerdo excelente, para todas las soluciones sólidas estudiadas, entre las distancias catión-oxígeno promedio determinadas mediante el análisis EXAFS y aquellas derivadas de datos de SR-XPD. Este claro acuerdo demuestra la robustez de las distancias Zr-O derivadas de los datos de EXAFS, independientemente de la ambigua determinación del número de coordinación y del desorden.

Es importante destacar que esta consistencia de los resultados de XPD y EXAFS no fue establecida en otros estudios que trataban de soluciones sólidas nanoestructuradas basadas en ZrO_2 .

La coordinación de los dopantes fue de aprox. 8, en todos los casos, mientras que para el Zr fue de aprox. 7 para el caso de ZrO_2 - CeO_2 tetragonales y de aprox. 6 para el resto de las muestras (en los modelos de coordinación libre). Así, la coordinación de los átomos del Zr resulta más baja que el valor esperado para una solución sólida perfecta (CN = 8). Esto no puede ser explicado simplemente por un efecto superficial relacionado con los tamaños nanométricos de los cristales estudiados. Aun cuando puede ser atribuido a la presencia de un alto número de vacancias de oxígeno, podría también deberse a una característica general del enlace Zr-O en soluciones sólidas basadas en ZrO_2 , independientemente de la fase o del tamaño de cristalita, puesto que su fuerte naturaleza covalente promueve la coordinación septupla del Zr [41]. De hecho, el desacuerdo antedicho entre la coordinación determinada por EXAFS y la esperada de acuerdo a la estructura cristalina conocidas para las fases tetragonal y cúbica, claramente demuestra que el ambiente local del Zr en materiales basados en ZrO_2 no está completamente comprendido todavía y, por lo tanto, esta posibilidad merece una investigación profunda.

La importancia y explicación de los mínimos en el parámetro de Debye-Waller requieren análisis adicionales. Por ejemplo, mediciones a bajas temperaturas para minimizar el desorden térmico, podrían ayudar a comprender el orden local.

En el caso del sistema ZrO_2 - CeO_2 , se pudo verificar la homogeneidad en composición de los materiales obtenidos por gelificación-combustión. La variación del parámetro de red pseudocúbico con el contenido de dopante está en excelente acuerdo con la reportada en la literatura para los materiales LSA, siguiendo la regla de Vegard e indicando una alta homogeneidad en composición a nivel atómico, probablemente debido a los tamaños relativamente grandes de cristalita exhibidos por la mayor parte de las muestras estudiadas en este trabajo. Además, el análisis de EXAFS de la segunda esfera del Zr en ZrO_2 - CeO_2 demuestra que los nanopulvos estudiados son homogéneos en composición a un nivel atómico y que mantienen la composición original. Este análisis no pudo ser lamentablemente llevado a cabo en el caso de ZrO_2 - CaO , ya que no fue posible medir el borde K del Ca, o de la ZrO_2 - Y_2O_3 , pues Zr e Y son indistinguibles en análisis de EXAFS, pero considerando que el método de síntesis es similar, es

esperable que suceda lo mismo. El origen de esta homogeneidad en composición se puede atribuir a la rápida combustión del gel precursor, cuya homogeneidad fue establecida en el Capítulo 2.

Todo lo anterior me permite afirmar que, contrariamente a lo informado por Mamontov *et al.* [82], no se detecta ninguna evidencia de heterogeneidades a nivel nanométrico. Sin embargo, estudios adicionales, por ejemplo empleando la técnica de PDF (función de distribución de distancias de a pares de átomos, *pair distribution function*, en inglés), serían muy útiles para confirmar esto.

3.6 Referencias.

- [1] Lee W.E. & Rainforth W.M. (1994). *Ceramic Microstructures: Property Control by Processing*, p. 317. London: Chapman and Hall.
- [2] Juárez R.E., Lamas D.G., Lascalea G.E. & Walsöe de Reca N.E. (1999). *Defect Diffus. Forum* **177**, 1.
- [3] Yashima M., Sasaki S., Kakihana M., Yamaguchi Y., Aarashi H. & Yoshimura M. (1994). *Acta Cryst. B* **50**, 663.
- [4] Yashima M., Kakihana M. & Yoshimura M. (1996). *Solid State Ionics* **86-88**, 1131.
- [5] Yashima M., Sasaki S., Yamaguchi Y., Kakihana M., Yoshimura M. & Mori T. (1998). *Appl. Phys. Lett.* **72**, 182.
- [6] Lamas D.G. & Walsöe de Reca N.E. (2000). *J. Mater. Sci.* **35**, 5563.
- [7] Lamas D.G., Lascalea G.E., Juárez R.E., Djurado E., Pérez L. & Walsöe de Reca N.E. (2003). *J. Mater. Chem.* **13**, 904.
- [8] Enzo S., Delogu F., Frattini R., Primavera A. & Trovarelli A. (2000). *J. Mater. Res.* **15**, 1538.
- [9] Rossignol S., Gérard F. & Duprez D. (1999). *J. Mater. Chem.* **9**, 1615.
- [10] Cabañas A., Darr J. A., Lester E. & Poliakoff M. (2001). *J. Mater. Chem.* **11**, 561.
- [11] Yashima M., Ohtake K., Kakihana M. & Yoshimura M. (1994). *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 2773.
- [12] Luo M.F., Lu G.L., Zheng X.M., Zhong Y.L. & Wu T.H. (1998). *J. Mater. Sci. Lett.* **17**, 1553.
- [13] Kaspar J., Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Hickey N. & Sergio V. (2003). *Inorg. Chim. Acta* **349** 217.
- [14] Rao G.R. & Sahu H.R. (2001). *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **113**, 651.
- [15] Lamas D.G., Juárez R.E., Lascalea G.E. & Walsöe de Reca N.E. (2001). *J. Mater. Sci. Lett.* **20**, 1447.
- [16] Fornasiero P., Fonda E., Di Monte R., Vlaic G., Kaspar J. & Graziani M. (1999). *J. Catal.* **187**, 177.
- [17] Fábregas I.O., Fuentes R.O., Lamas D.G., Fernández de Rapp M.E., Walsöe de Reca N.E., Fantini M.C.A., Craievich A.F., Prado R.J., Millen R.P. & Temperini M.L.A. (2006). *J. Phys.: Condens. Matter.* **18**, 7863.

- [18] Vlaic G., Fornasiero P., Geremia S., Kaspar J. & Graziani M. (1997). *J. Catal.* **168**, 386.
- [19] Lemaux S., Bensaddik A., Van der Eerden A.M.J., Bitter J.H. & Koningsberger D.C. (2001). *J. Phys. Chem. B* **105** 4810.
- [20] Barsoukov E. & MacDonald J.R. (2005). Editors. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Hoboken: Wiley-Interscience.
- [21] Wang Y.R., Lu K.Q., Wang D.H., Wu Z.H. & Fang Z.Z. (1994). *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 633.
- [22] Chadwick A.V., Mountjoy G., Nield V.M., Poplett I.J.F., Smith M.E., Strange J.H. & Tucker M.G. (2001). *Chem. Mater.* **13**, 1219.
- [23] Fournier G.G.M., Cumming I.W. & Hellgardt K. (2006). *J. Power Sour.* **162**, 198.
- [24] Zhou M., & Ahmad A. (2006). *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **3**, 218.
- [25] Zhou M., & Ahmad A. (2006). *Mater. Res. Bull.* **41**, 690.
- [26] Hellwig C.H., Streit M., Blair P., Tverberg T., Klaassen F.C., Schram R.P.C., Vettrano F. & Yamashita T. (2006). *J. Nucl. Mater.* **352**, 291.
- [27] Silva V.V. & Lameiras F.S. (2000). *Mater. Charact.* **45**, 51.
- [28] Nath S., Sinha N. & Basu B. (2008). *Ceram. Int.*, en prensa.
- [29] Durrani S.K., Akhtar J., Ahmad M. & Hussain M.A. (2006). *Mater. Chem. Phys.* **100**, 324.
- [30] Yashima M., Kakihana M., Ishii K., Ikuma Y. & Yoshimura M. (1996). *J. Mater. Res.* **11**, 1410.
- [31] Klug H. & Alexander L. (1974). *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, p.618. New York: John Wiley and Sons.
- [32] Giacovazzo C. (1992). Editor. *Fundamentals of Crystallography*, p.148. New York: Oxford University Press.
- [33] Rodríguez-Carvajal J. (1998). *FullProf.98*, version 0.2. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), Saclay, France.
- [34] Tolentino H.C.N., Cezar, J.C., Compagnon-Cailhol, V., Tamura, E. & Alves, M.C.M. (1998). *J. Synchrotron Rad.* **5**, 521.
- [35] Ressler T. (1998). *J. Synchrotron Rad.* **5**, 118.
- [36] Newville M., Ravel B., Haskel D., Rehr J.J., Stern E.A. & Yacoby Y. (1995). *Physica B* **208-209**, 154.
- [37] Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J. & Conradson S.D. (1998). *Phys. Rev. B* **58**, 7565.

- [38] Vlaic G., Di Monte R., Fornasiero P., Fonda E., Kaspar J. & Graziani M. (1999). *J. Catal.* **182**, 378.
- [39] Proffen T.H., Neder R.B., Frey F., Keen D.A. & Zeyen C.M.E. (1993). *Acta Cryst.*, **B49**, 605.
- [40] Li P., Chen I.-W. & Penner-Hahn J.E. (1993). *Phys. Rev. B* **48**, 10063.
- [41] Ho S. M. (1982). *Mater. Sci. Eng.* **54**, 23.
- [42] Fábregas I.O. *et al.* (2009). Artículo en preparación. “*Synchrotron X-ray powder diffraction and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy studies on nanocrystalline ZrO₂-CaO solid solutions*”.
- [43] Mastelaro V.R., Briois V., de Souza D.P.F. & Silva C.L. (2003). *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 273.
- [44] Rush G.E., Chadwick A.V., Kosacki I. & Anderson H.U. (2000). *J. Phys. Chem. B* **104**, 9597.
- [45] Li P., Chen I.-W. & Penner-Hahn J.E. (1993). *Phys. Rev. B* **48**, 10074.
- [46] Sowrey F.E., Skipper L.J., Pickup D.M., Drake K.O., Lin Z., Smith M.E. & Newport R.J. (2004). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 188.
- [47] Pattanaik S., Huffman G.P., Sahu S. & Lee R.J. (2004). *Cement Concrete Res.* **34**, 1243.
- [48] Tommaseo C.E. & Kersten D.M. (2002). *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2919.
- [49] Peters F., Schwarz K. & Epple M. (2000). *Thermochim. Acta* **361**, 131.
- [50] Deportes C., Duclot M., Fabry P., Fouletier J., Hammou A., Kleitz M., Siebert E. & Souquet J.L. (1994). *Electrochimie des Solides*. Grenoble: Presses Universitaires de Grenoble. (En Frances).
- [51] Yaparpalvi R., Loyalka S.K. & Tompson R.V.J. (1994). *Jr Biomed. Mater. Res.* **28**, 1087.
- [52] Minh N.Q. & Takahashi T. (1995). *Science and technology of ceramic fuel cells*. Amsterdam: Elsevier Science.
- [53] Ping S.P., Duan Y.Y. & Love J.G. (2002). *Journal of the Electrochemical Society*, **149**, **9**, A1175.
- [54] Ilyas M. & Ikramullah. (2004). *Catalysis Communications*, **5**, **1**, 1.
- [55] Zhu J., Ommen Van J.G., Knoester, A. & Lefferts L. (2005). *Journal of catalysis*, **230**, **2**, 291.
- [56] Chwa S.O. & Ohmori A. (2001). *Trans JWRI*, **30**, **1**, 91.
- [57] Patente N°: 6165925. Estados Unidos de América. Diciembre de 2000.

- [58] Diego G. Lamas. (1999). *Estudio de las interfaces [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas] – Obtención de un nuevo sensor de gases*. Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
- [59] Qi Z., Shi C., Wei Y., Wang Z., Liu T., Hu T., Zhao Z. & Li F. (2001). *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 11503.
- [60] Yurent W., Kunquant L., Dazhig W., Zhonghud W. & Zhengzhit F. (1994). *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 633.
- [61] Stapper G., Bernasconi M., Nicoloso N. & Parrinello M. (1999) *Physical Review B* **59-2**, 797.
- [62] Fabris S., Pastón A.T. & Finnis M.W. (2002). *Acta Materialia* **50**, 5171.
- [63] Horiuchi H., Schultz A.J., Leung P.C.W. & Williams J.M. (1984). *Acta Crystallographica B*, **40**, 367.
- [64] Faber J. Jr., Mueller M.H. & Cooper B.R. (1978). *Phys. Rev. B* **17**, 4884.
- [65] Bunker G.B. (1983). *Nucl. Inst. Meth.*, **207**, 437.
- [66] Yashima M., Arashi H., Kakihana M. & Yoshimura M. (1994). *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 1067.
- [67] Keramidas V.G. & White W.B. (1974). *J. Am. Ceram. Soc.* **57** 22.
- [68] Yashima M., Ohtake K., Arashi H., Kakihana M., Yoshimura M.J. (1993). *J. Appl. Phys.* **74**, 7603.
- [69] Di Monte R. & Kašpar J. (2005). *J. Mater. Chem.* **15**, 633.
- [70] Steele D. (1974). *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 1.
- [71] Trovarelli A. (2002). *Catalysis by Ceria and Related Materials* (London: Imperial College Press).
- [72] Yashima M., Morimoto K., Ishizawa N. & Yoshimura M. (1993). *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 1745.
- [73] Yashima M., Morimoto K., Ishizawa N. & Yoshimura M. (1993). *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2865.
- [74] Gustavo E. Lascalea. (2004). *Obtención y propiedades de polvos nanocristalinos y materiales ceramicos de grano submicrometricos basados en zirconia*. Tesis de Doctorado en Ciencia y tecnología: Mencion materiales, Universidad Nacional de General San Martin, Buenos Aires, Argentina.
- [75] Conesa J.C., Fernández-García M. & Martínez-Arias A. (2002). *Catalysis by Ceria and Related Materials*, ed. A. Trovarelli. P 204. London: Imperial College Press.

- [76] Nagai Y., Yamamoto T., Tanaka T., Yoshida S., Nonaka T., Okamoto T., Suda A. & Sugiura M. (2001). *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 616.
- [77] Nagai Y., Yamamoto T., Tanaka T., Yoshida S., Nonaka T., Okamoto T., Suda A. & Sugiura M. (2002). *Catal. Today*, **74**, 225.
- [78] Meriani S. (1985). *Mat. Sci. Eng.* **71**, 369.
- [79] Meriani S. (1989). *Mat. Sci. Eng. A* **109**, 121.
- [80] Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Kašpar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A., & Graziani M. (1996). *J. Catal.* **164**, 173.
- [81] Cabañas A., Darr J.A., Lester E. & Poliakoff M. (2001). *J. Mater. Chem.* **11**, 561.
- [82] Mamontov E., Brezny R., Koranne M. & Egami T. (2003). *J. Phys. Chem. B* **107**, 13007.
- [83] Kašpar J. & Fornasiero P. (2002). *Structural Properties and Thermal Stability of Ceria-Zirconia and Related Materials, in Catalysis by Ceria and Related Materials*, ed. A. Trovarelli. pp. 217-241. London: Imperial College Press.
- [84] Lamas D.G., Fuentes R.O., Fábregas I.O., Fernández de Rapp M.E., Lascalea G.E., Casanova J.R., Walsøe de Reza N.E., & Craievich A.F. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 867.
- [85] Stefanic G. & Music S. (2002). *Croata Chemica Acta*, **75**, 727.
- [86] Fabris S., Pastón A.T. & Finnis M.W. (2002). *Acta Materialia*, **50**, 5171.
- [87] Minh N.Q. (1995). *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier.
- [88] Li P., Chen I.-W. & Penner-Hahn J. E. (1994). *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1281.

CAPITULO 4

*La ignorancia afirma o niega rotundamente;
la ciencia, en cambio, duda.*

- François Marie Arouet Voltaire
(1694-1778)

*Uno sabe que todo el mundo es ignorante,
sólo que en diferentes temas.*

- Will Rogers (1879–1935).

4. Propiedades útiles de las soluciones sólidas basadas en ZrO_2 para su aplicación en celdas de combustible de óxido sólido.

En el Capítulo 3, se estudió la estructura cristalina y el orden local de soluciones sólidas basadas en circonia y se analizó la retención de formas metaestables de la fase tetragonal en tres sistemas: ZrO_2 - Y_2O_3 , ZrO_2 - CaO y ZrO_2 - CeO_2 . En este Capítulo, se estudiarán las propiedades de estas soluciones sólidas con fases metaestables y se discutirá su interés para la aplicación en celdas de combustible de óxido sólido.

Además de las SOFCs convencionales presentadas en el Capítulo 1, en los últimos años se han propuesto SOFCs de una única cámara, es decir, SOFCs que operan en mezclas de aire e hidrocarburos [1-9]. Este nuevo concepto es tema de intensa investigación en el CINSO. La principal ventaja de este diseño es que, al no separarse los gases como en las celdas convencionales, se simplifica considerablemente el dispositivo y se reduce su volumen, peso y costo, lo cual tiene un gran impacto tecnológico. Todas las celdas de combustible requieren de un electrolito que presente la mayor conductividad posible para minimizar las pérdidas óhmicas.

Las SOFC de una cámara se basan en el empleo de catalizadores con alta selectividad para cada reacción de electrodo. Así, el cátodo debe ser selectivo para la reacción de reducción del oxígeno y el ánodo debe serlo para la reacción de oxidación del combustible. En este último caso, se aprovecha el oxígeno del ambiente para producir la oxidación parcial del hidrocarburo. Por ello, los cerámicos estudiados en este capítulo tienen gran interés para esta novedosa aplicación.

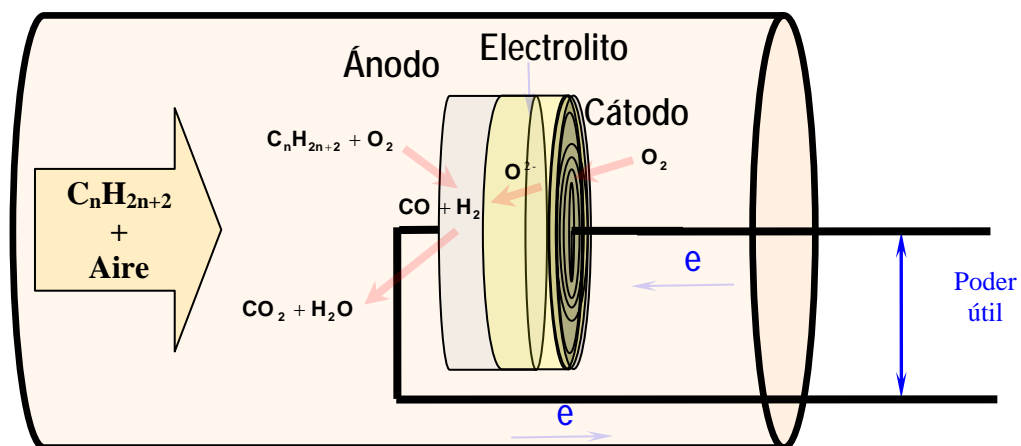


Figura 4.1: Diagrama esquemático de una SOFC de una cámara

4.1 Propiedades eléctricas de cerámicos densos de ZrO_2 -CaO y ZrO_2 - Y_2O_3 .

La circonia dopada con óxidos de elementos aliovalentes (Y_2O_3 , CaO, Yb_2O_3 , Sc_2O_3 , etc.) es comúnmente usada como electrolito en SOFCs [10], sensores de oxígeno [11 & 12], dispositivos electroquímicos [13], etc. debido a sus buenas propiedades conductoras mediante aniones óxido a altas temperaturas (800-1000°C), estabilidad en condiciones reductoras y oxidantes y limitada o nula interdifusión con los materiales de electrodo [14-17].

Como ya se mencionó, la conductividad del electrolito en una SOFC debe ser lo más alta posible. La conductividad iónica de los cerámicos densos, predominante en estos materiales, depende de muchos aspectos, entre ellos, su densidad [18], su microestructura [19], naturaleza y proporción del dopante aliovalente [20 & 21], tamaño de grano [18 & 22], fase cristalina, presencia de impurezas [23], etc.

En este capítulo se presenta un estudio de las propiedades eléctricas de cerámicos densos compuestos por ZrO_2 dopada con Y_2O_3 o CaO mediante la técnica de espectroscopía de impedancia compleja.

4.1.1 Procedimiento experimental.

4.1.1.1 Obtención de polvos cerámicos.

Los polvos cerámicos fueron obtenidos, como ya se discutió en el Capítulo 2, por la ruta de gelificación-combustión estequiométrica nitrato-lisina. Dado que la presencia de impurezas puede afectar seriamente las propiedades eléctricas de los cerámicos, en esta etapa del trabajo se utilizaron precursores de mayor pureza: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2,33H_2O$ (Sigma Aldrich, Alemania, 99,99%), $Y(NO_3)_3 \cdot 5,35H_2O$ (Sigma Aldrich, Alemania, 99,99%) y $Ca(NO_3)_2 \cdot 3,87H_2O$ (Sigma Aldrich, Alemania, 99,99%). También se empleó un polvo comercial de ZrO_2 -8 %molar Y_2O_3 de la empresa Nextech Materials (USA).

4.1.1.2 Obtención de cerámicos densos.

Las pastillas cerámicas estudiadas en este trabajo se prepararon mediante prensado uniaxial, en una matriz de 10 mm de diámetro con caras pulidas a espejo, a diferentes presiones (desde 3 a 16 ton/cm²) y sinterizado en aire a diferentes temperaturas con rampas de calentamiento y enfriamiento variables. Para la mayoría de las pastillas se siguió una sinterización clásica, con una rampa de calentamiento de 5°C/min. y 2 horas a alta temperatura, partiendo de pastillas ‘en verde’ prensadas entre 3 y 6 ton/cm². En otros casos fue necesario aplicar mayor presión o rampas de calentamiento más rápidas por distintos motivos: para obtener pastillas densas sin presencia de fase monoclinica, o bien para lograr un tamaño de grano pequeño.

Tabla 4.1: Pastillas densas de ZrO₂-Y₂O₃ y ZrO₂-CaO utilizadas para el estudio de propiedades eléctricas.

Composición (% molar)	Presión (Ton/cm ²)	Rampa (°C/min.)	Temp. final (°C) [tiempo]	Densidad (% δ teo.)	código
ZrO ₂ -2,8% Y ₂ O ₃	6	5	1600 [2h]	94±2	Z3Y
ZrO ₂ -8% Y ₂ O ₃	16	400	1100 [3m]	100±2	Z8YNT
ZrO ₂ -9% Y ₂ O ₃	6	5	1600 [2h]	93±2	Z9Y-1600
ZrO ₂ -9% Y ₂ O ₃	6	5	1350 [2h]	93±2	Z9Y-1350
ZrO ₂ -9% Y ₂ O ₃	12,9	5	1220 [2h]	83±2	Z9Yt
ZrO ₂ -13% Y ₂ O ₃	6	5	1600 [2h]	93±2	Z13Y
ZrO ₂ -6% CaO	6	400	1350 [7m]	93±2	Z6C
ZrO ₂ -12% CaO	6	5	1600 [2h]	97±2	Z12C-1600
ZrO ₂ -12% CaO	6	5	1350 [2h]	92±2	Z12C-1350
ZrO ₂ -12% CaO	12,9	5	1220 [2h]	75±2	Z12Ct
ZrO ₂ -16% CaO	3	5	1600 [2h]	94±2	Z16C

La rampa de 400°C/min. que se indica en la **Tabla 4.1** se obtuvo mediante el empleo de un horno tubular, el cual se programa a la temperatura deseada y luego se desliza la muestra rápidamente desde uno de los extremos (este sinterizado es también conocido como “fast-firing”).

4.1.1.3 Medidas de densidad.

Estas mediciones fueron realizadas en pastillas relativamente gruesas, previamente lijadas para eliminar rebabas, a partir de su masa y volumen geométrico. La masa se midió con una balanza analítica y el volumen se determinó a partir de sus

dimensiones (diámetro y espesor), medidos con un calibre, aproximando que las muestras tenían forma cilíndrica.

4.1.1.4 Difracción de rayos X de polvos.

Los estudios por difracción de rayos X presentados en este Capítulo se realizaron con un difractómetro de laboratorio Philips PW 3710, operado a 40 kV y 30 kA y equipado con un monocromador de grafito. Se estudiaron pastillas tal cual se obtienen luego del sinterizado (sin pulir) en el intervalo de $2\theta = 27-33^\circ$ para evaluar la presencia de fase monoclinica y el intervalo de $2\theta = 70-78^\circ$ para analizar la presencia o no de un único parámetro de red.

4.1.1.5 Espectroscopía Raman.

Esta técnica se utilizó para distinguir entre la forma t" de la fase tetragonal y la fase cúbica. Los espectros fueron adquiridos usando un espectrómetro comercial (AvaRaman-785 TEC) con una fuente láser operando a 785 nm y un diámetro de haz de 1 mm. La radiación dispersada fue analizada en una geometría de 180° . La resolución espectral fue de 8 cm^{-1} . Se adquirieron 10 barridos con un tiempo de integración de 15 segundos por barrido para cada muestra.

4.1.1.6 Microscopía electrónica de barrido.

La microestructura de los cerámicos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido convencional (SEM) o ambiental (ESEM), empleando microscopios Philips 515 o Philips-ElectroScan 2010, respectivamente. Las pastillas tal cual se obtienen luego del sinterizado, se observan en el ESEM o son metalizadas con oro y se observan en el SEM.

4.1.1.7 Espectroscopía de impedancia electroquímica.

Las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica fueron realizadas con un potenciostato/galvanostato Princeton Applied Research 273A, el cual tiene adosado un analizador de respuesta en frecuencias SI1255. Se realizó un barrido, en aire, a frecuencias entre 300kHz y 0.1 Hz para cada temperatura. Para obtener los

colectores de corriente necesarios para el estudio, ambas caras de la pastilla se pintaron con pintura de plata, la cual se dejó secar al aire a temperatura ambiente y posteriormente se calcinó en un horno en aire a 600°C una hora, con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

4.1.2 Resultados.

4.1.2.1 Estructura cristalina de los cerámicos densos.

La **Figura 4.2** muestra dos difractogramas obtenidos para un cerámico de ZrO_2 -6 % molar CaO. La línea sólida corresponde a Z6C mientras que la línea de puntos corresponde a un cerámico denso de ZrO_2 -6 % molar CaO tratado a 1350°C por 2h. Como se observa, sólo aparece la fase monoclinica (reflexiones marcadas con asteriscos en la figura), por lo que fue necesario un tratamiento de “fast-firing” para obtener la fase tetragonal en Z6C.

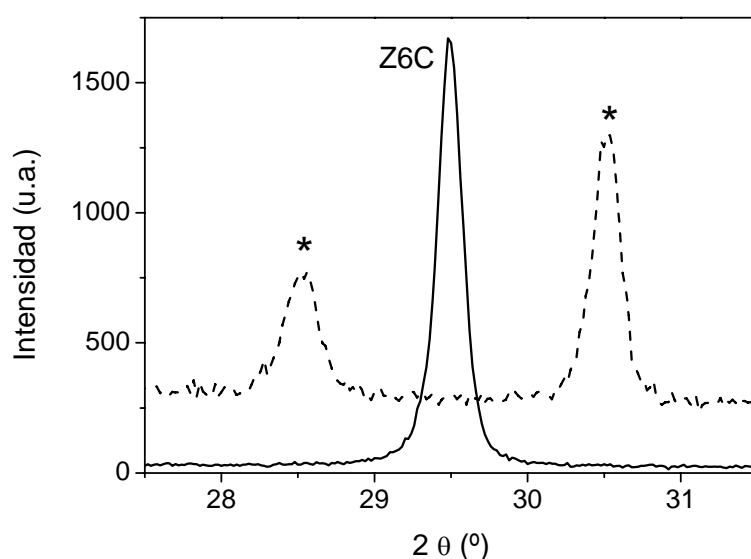


Figura 4.2: Difractogramas de rayos X de pastillas densas de ZrO_2 -6 % molar CaO.

En la **Figura 4.3**, se observa el difractograma para la región correspondiente a las reflexiones $(400)_t$, $(004)_t$ y $(400)_c$ para la pastilla Z12Ct. Se comprueba que esta muestra exhibe sólo una constante de red, ya que el único desdoblamiento observado corresponde a la radiación $Cu K\alpha_1/K\alpha_2$ incidente (a diferencia de la radiación de sincrotrón, el tubo de rayos X con anticátodo de cobre que se emplea en los difractómetros de laboratorio convencionales, presenta este desdoblamiento

característico en la longitud de onda de la radiación incidente). Por lo tanto, dicha muestra presenta la forma t'' o bien la fase cúbica.

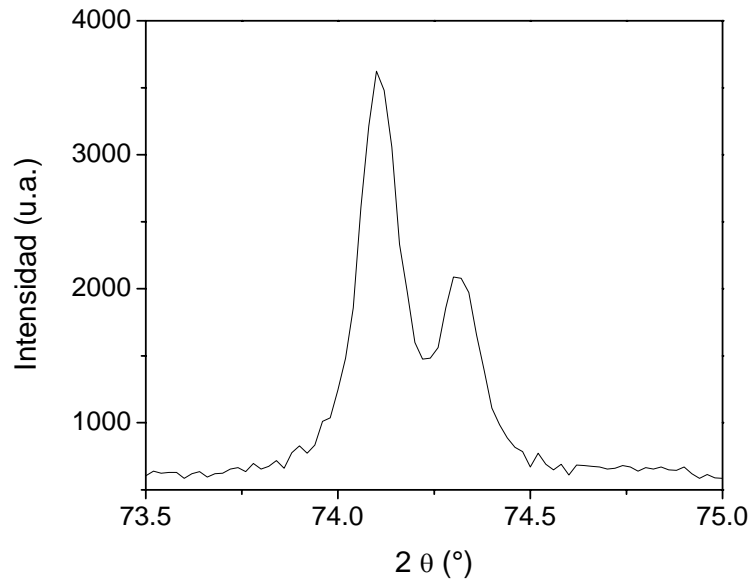


Figura 4.3: Diffractograma de rayos X de la muestra Z12Ct.

En la **Figura 4.4** (también para Z12Ct), se observa el espectro Raman, no sólo para la muestra mencionada sino también para otros polvos como patrones de estructura: Z6C (forma t'), Z12C (forma t'') y Z16C (fase cúbica). En estos polvos se observa la presencia de dos bandas a 598 y 635 cm^{-1} correspondientes a la fase tetragonal para Z6C, mientras que se observa la gradual desaparición de la banda a 635 cm^{-1} y un leve corrimiento de la banda a 598 cm^{-1} a medida que aumenta el contenido de CaO.

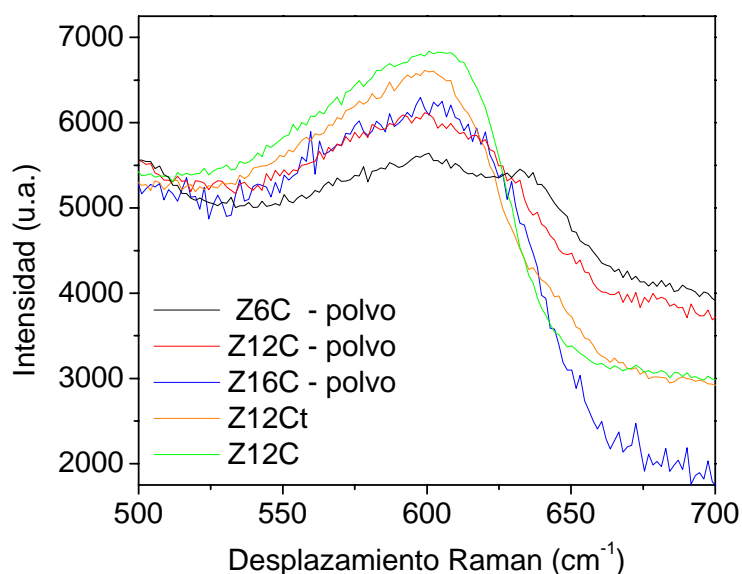


Figura 4.4: Espectros Raman para soluciones sólidas de ZrO_2 -CaO alrededor de 600 cm^{-1} .

En el espectro de Z12C del polvo y de Z12Ct es evidente la presencia de la banda a 635 cm^{-1} , mientras que la misma se encuentra ausente en Z12C y Z16C-polvo, por lo que se puede inferir que en la muestra Z12Ct los oxígenos se encuentran desplazados. Si además se considera que sólo presenta una constante de red, se puede concluir que esta muestra presenta la forma t'' de la fase tetragonal. Por otra parte, como se indicará más adelante, la energía de activación para la conducción iónica en esta muestra resultó más próxima a la de la muestra de fase tetragonal que a la de la fase cúbica. Éste es un dato más, obtenido independientemente, que soporta la conclusión del cambio de fase.

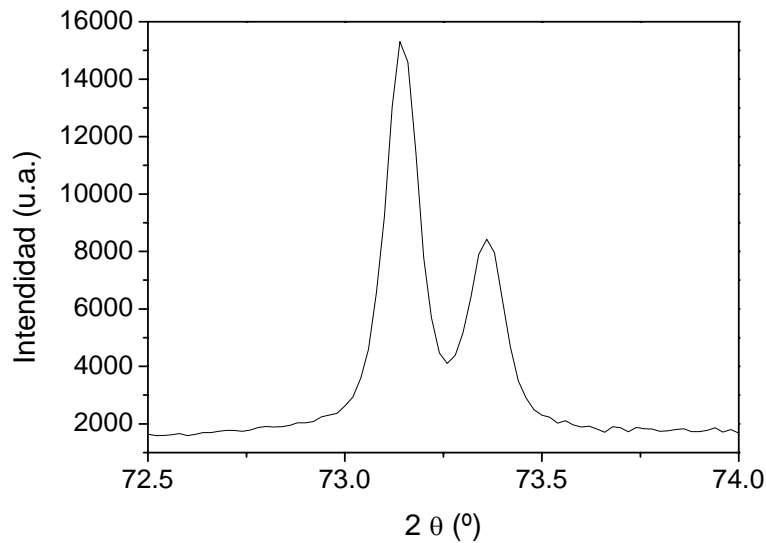


Figura 4.5: Difractograma de rayos X de la muestra Z9Yt.

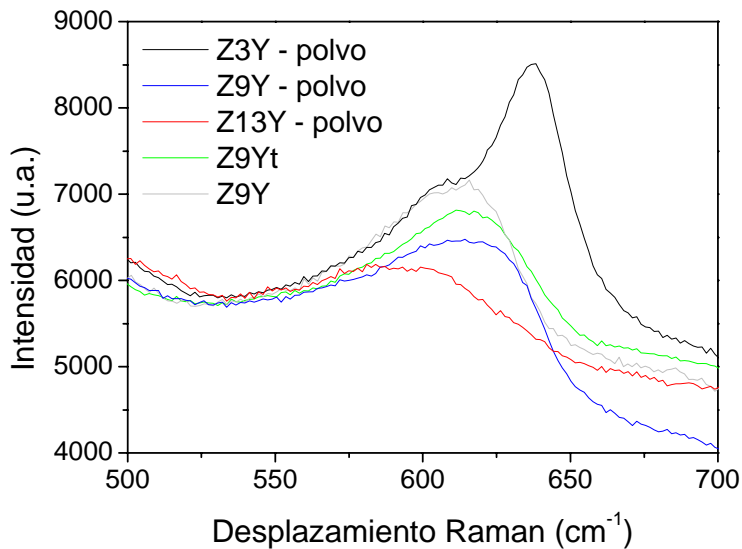


Figura 4.6: Espectros Raman para soluciones sólidas de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ alrededor de 600 cm^{-1} .

Resultados similares se obtuvieron para la muestra Z9Yt, cuyo difractograma de rayos X se muestra en la **Figura 4.5** (nuevamente el desdoblamiento observado se debe a la radiación incidente) y el espectro Raman se presenta en la **Figura 4.6**.

Un punto importante a destacar es la tendencia que presentan las circonias puras y dopadas [24 & 25] hacia una estructura cúbica a medida que disminuye el tamaño de cristalita en el polvo cerámico y la tendencia contraria observada en esta tesis en cerámicos densos de presentar la fase cúbica con el aumento del tamaño de grano. Esto puede deberse a que para los polvos, la energía libre de superficie [26] es probablemente un factor determinante en la retención de las fases de alta temperatura, más importante se hace a medida que disminuye el tamaño, mientras que en el cerámico, cuanto más grande es el grano, la estructura tiende a la fase termodinámicamente estable. Además, en estos últimos, la energía interfacial puede tener un efecto importante [26].

4.1.2.2 Microscopía electrónica de barrido.

En la **Tabla 4.2** se informan los tamaños de grano de pastillas sinterizadas en distintas condiciones, indicando también la figura donde se muestra las distintas microestructuras (micrografías SEM o ESEM). En ellas se observa el buen contacto que existe entre los granos para todas las muestras excepto para Z9Yt y Z12Ct, donde se observan poros, consistente con su baja densidad.

Tabla 4.2: Tamaño de grano de muestras sinterizadas a distintas temperaturas y figura correspondiente.

Muestra	Figura	d_g (nm)	Muestra	Figura	d_g (nm)
Z12Ct	4.7	350	Z8YNT	4.10	65
Z12C-1350	4.8	1000	Z9Yt	4.11	240
Z12C-1600	4.9	2000	Z9Y-1350	4.12	800
			Z9Y-1600	4.13	2500

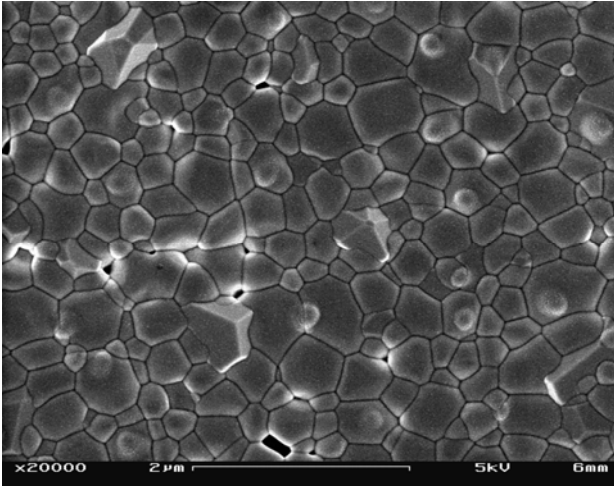


Figura 4.7: Micrografía de una pastilla Z12Ct.

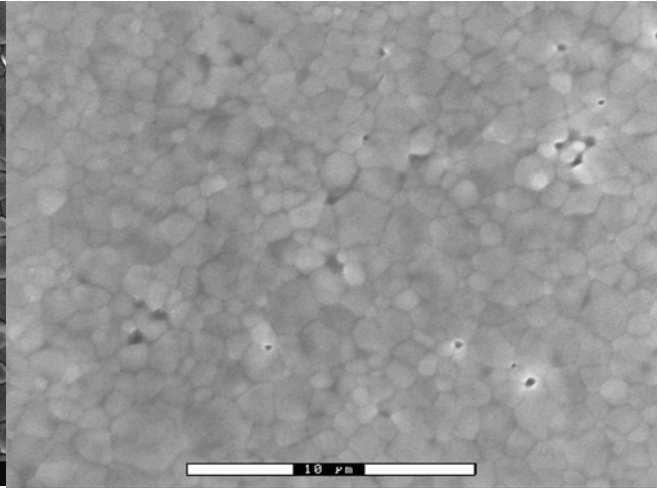


Figura 4.8: Micrografía de una pastilla Z12C-1350.

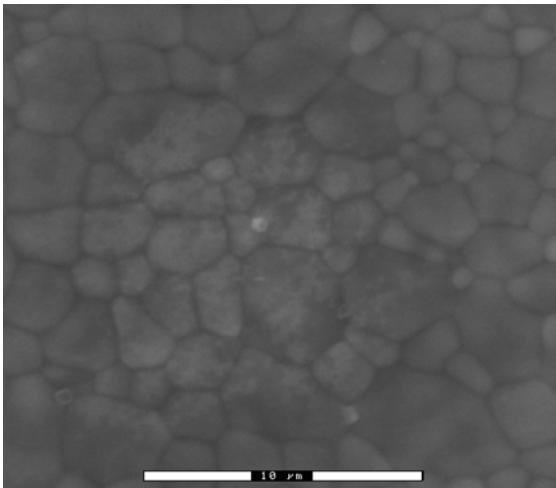


Figura 4.9: Micrografía de una pastilla Z12C-1600.



Figura 4.10a: Micrografía de una pastilla Z8Y obtenida a partir de un polvo comercial de Nextech Materials.

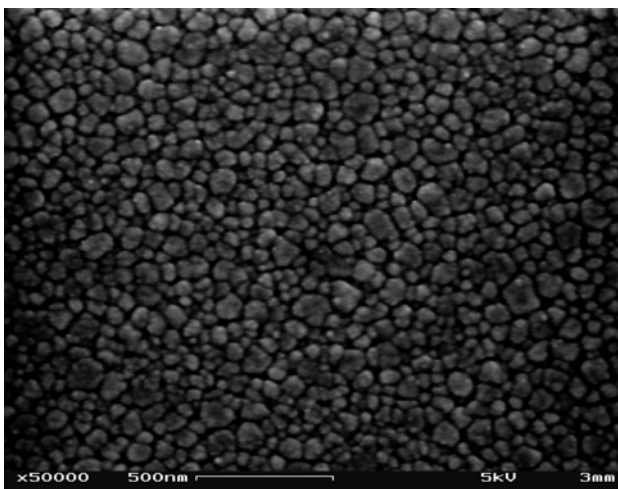


Figura 4.10b: igual a 4.8a con mayor magnificación.

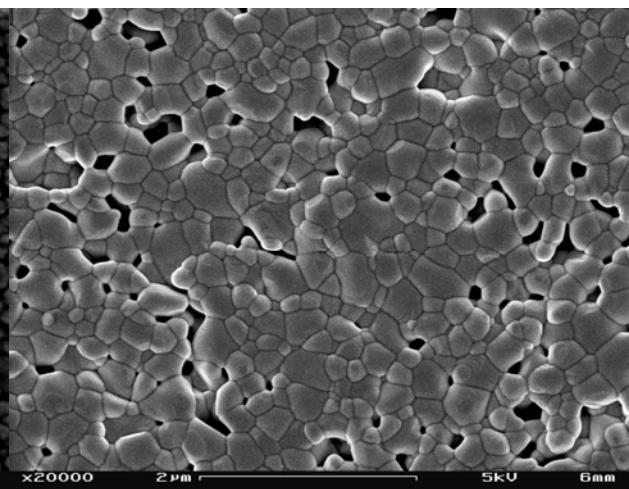


Figura 4.11: Micrografía para una pastilla Z9Yt.

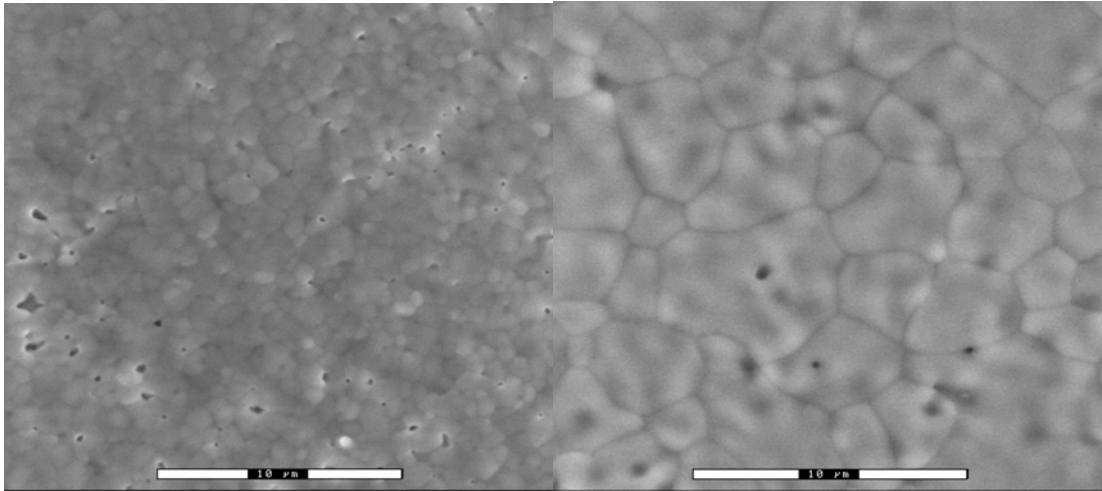


Figura 4.12: Micrografía para una pastilla Z9Y-1350

Figura 4.13: Micrografía para Z9Y-1600.

En las **Figuras 4.8, 4.9, 4.12 y 4.13** las ondulaciones que aparecen, típicamente asociadas a la presencia de fases vitreas de SiO_2 , son en realidad un artefacto del microscopio electrónico utilizado.

A partir de los tamaños de grano medio de las pastillas, fue posible realizar, para ambos sistemas, una estimación grosera del tamaño de grano crítico para la transición entre la forma t'' de la fase tetragonal y la fase cúbica en estos cerámicos, que se da entre 240 y 800 nm para ZrO_2 -9 % molar Y_2O_3 y entre 350 y 1000 nm para ZrO_2 -12 % molar CaO.

4.1.2.3 Propiedades eléctricas de los cerámicos densos.

4.1.2.3.1 Propiedades eléctricas del volumen.

En las **Figuras 4.14 y 4.15** se observa que la conductividad de volumen (o interior de grano) depende fuertemente con la composición.

Para ambos sistemas, a baja temperatura (debajo de 386 ó 412°C para el caso de los sistemas ZrO_2 -CaO y ZrO_2 - Y_2O_3 , respectivamente), las muestras poco dopadas presentan la mejor conductividad, en acuerdo con la literatura [20 & 27] (aunque la temperatura a la cual se igualan las conductividades no es la misma, probablemente debido a diferentes tamaños de grano, más chicos en la referencia [20] que en esta Tesis), mientras que los materiales más dopados tienen la menor conductividad en todo el intervalo estudiado, también, en acuerdo con la literatura [28].

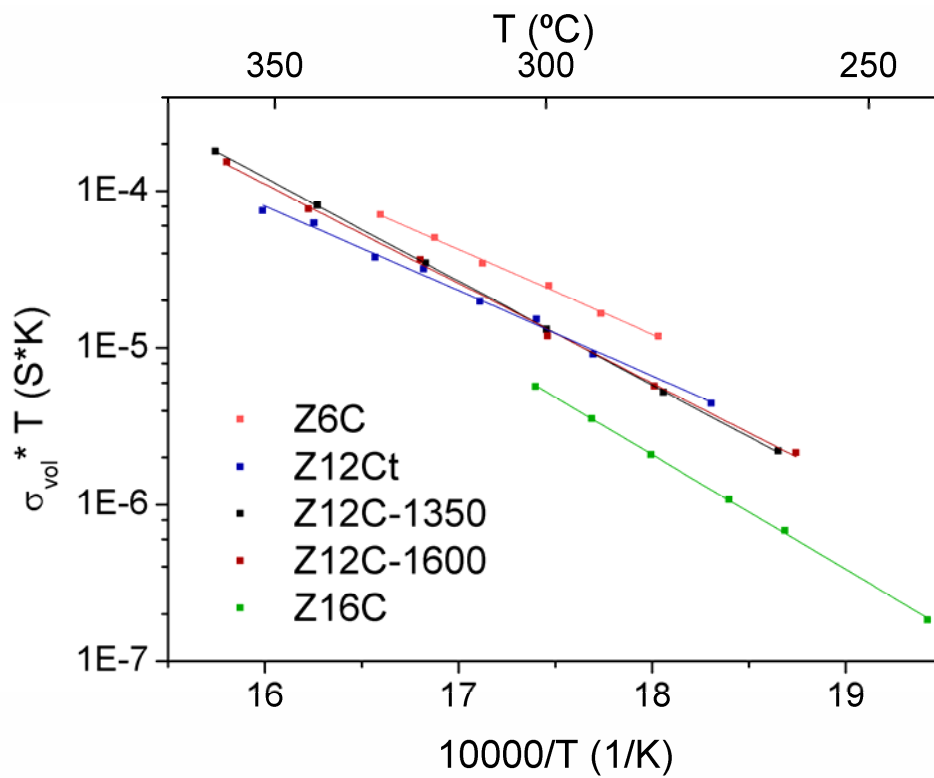


Figura 4.14: Conductividad de volumen para las soluciones sólidas de ZrO_2 -CaO.

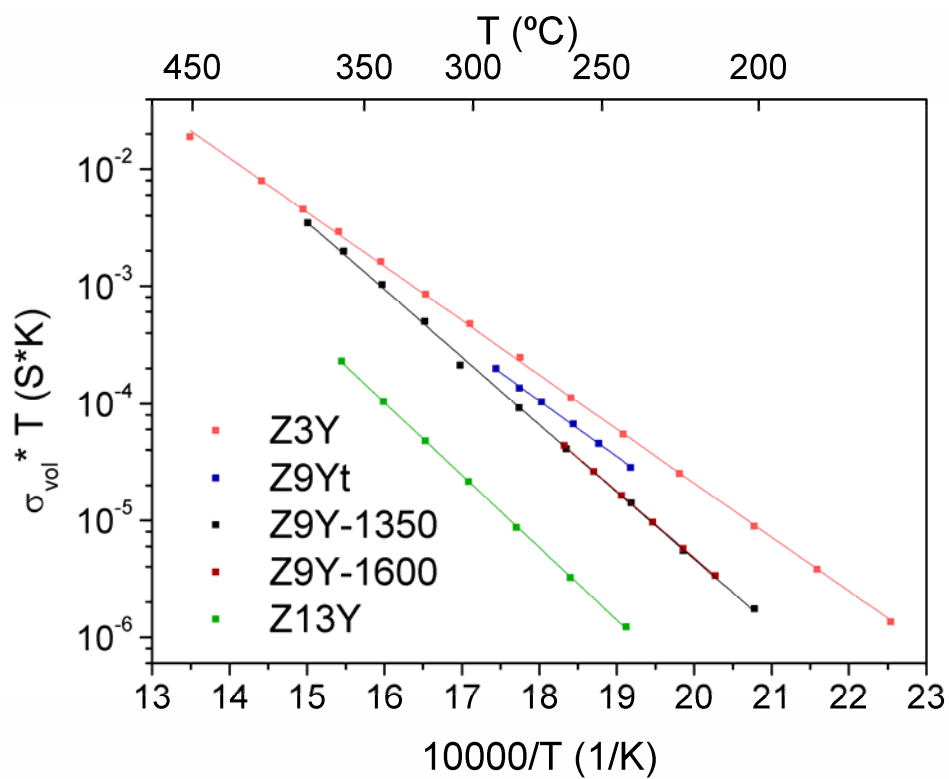


Figura 4.15: Conductividad de volumen para las soluciones sólidas de ZrO_2 - Y_2O_3 .

Además se puede apreciar que, para ambos sistemas, las muestras Z9Yt y Z12Ct presentan nuevamente una mejor conductividad a bajas temperaturas (345 y 300°C, respectivamente) que las muestras de igual composición, pero diferente estructura cristalina, Z9Y y Z12C. La **Tabla 4.3** muestra las energías de activación (definida en el apéndice EIS), comparables a lo que se encuentra reportado [28 & 29].

Tabla 4.3: Energías de activación para la conducción en volumen para las diferentes muestras estudiadas.

Muestra	Ea (eV)	Muestra	Ea (eV)
Z3Y	0,91 (1)	Z6C	1,08 (2)
Z9Yt	0,94 (2)	Z12Ct	1,07 (3)
Z9Y	1,14 (2)	Z12C	1,26 (3)
Z13Y	1,23 (1)	Z16C	1,46 (2)

4.1.2.3.2 Propiedades eléctricas en función del sinterizado.

Para las muestras Z12C y Z9Y, las mejores muestras conductoras en volumen a alta temperatura, el régimen de operación de las SOFC, se optimizó el sinterizado de las muestras “en verde” para mejorar la conductividad total de pastillas densas.

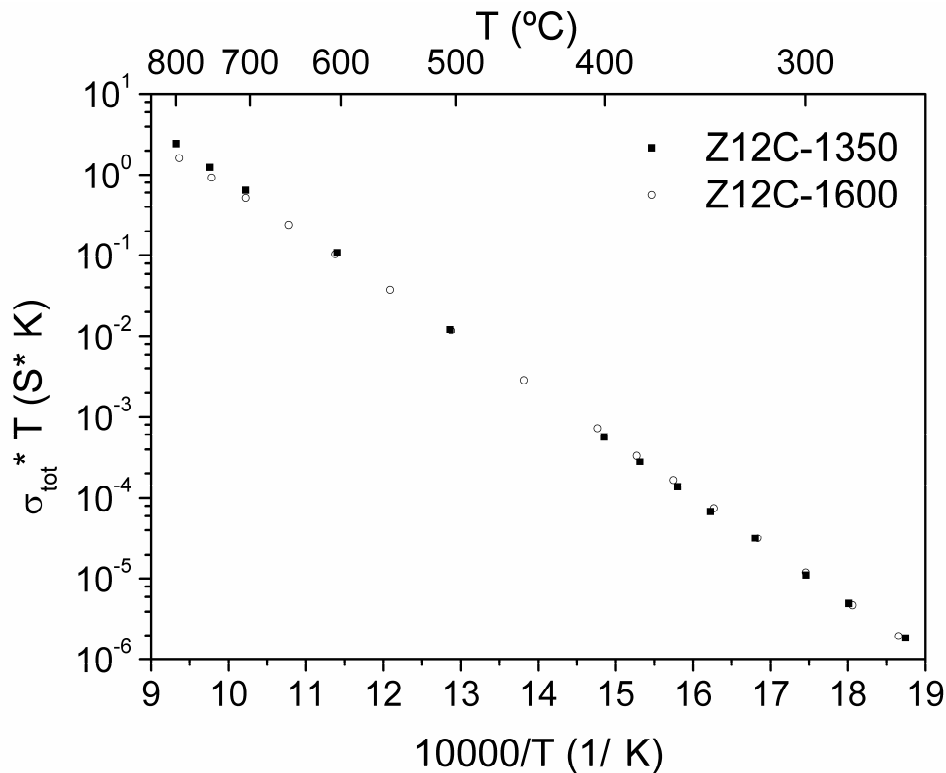


Figura 4.16: Conductividad total de Z12C sinterizadas a diferentes temperaturas.

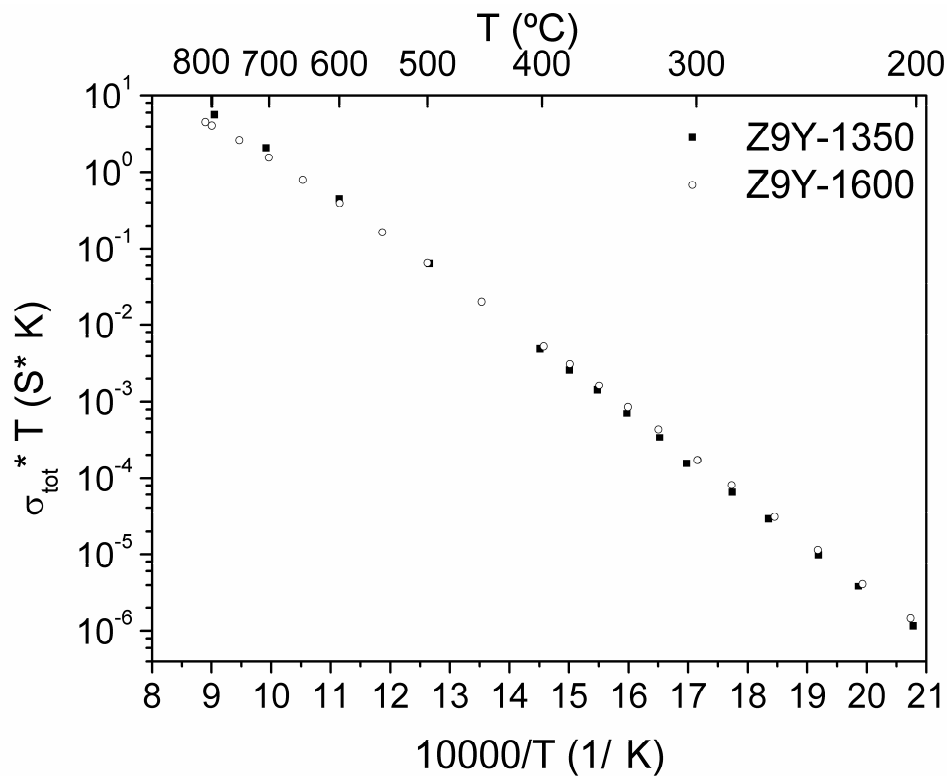


Figura 4.17: Conductividad total de Z9Y sinterizadas a diferentes temperaturas.

Estos datos se encuentran graficados en las Figuras 4.16 y 4.17, donde se observa que un sinterizado a 1350°C, a pesar de generar una menor densidad, favorece la conductividad a altas temperaturas (arriba de 600°C), mientras que a bajas temperaturas sucede lo contrario.

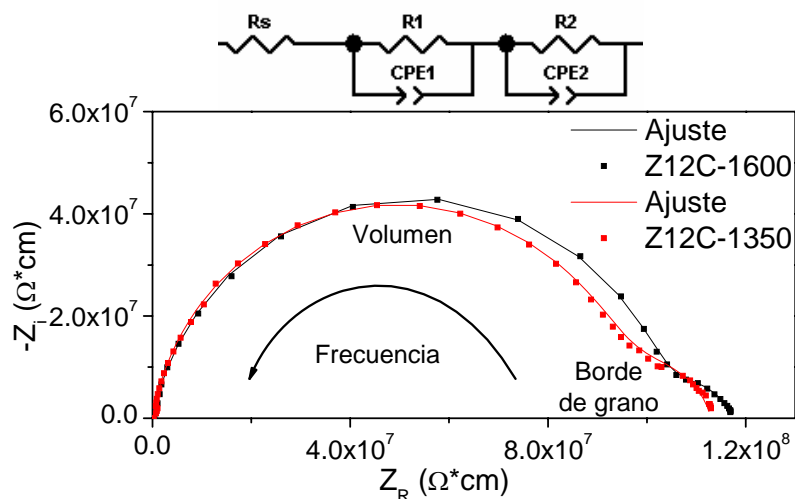


Figura 4.18a: Espectros de impedancia normalizados de Z12C a 280°C.

Los espectros de impedancia de estas muestras a 281 y 200°C para Z12C y Z9Y, respectivamente, se grafican en las Figuras 4.18 a y b. Los datos fueron analizados con el programa Zview utilizando el modelo que aparece en la misma figura (donde R_s es

una resistencia inicial pues el programa no acepta un valor inicial nulo, R1 y CPE1, son los parámetros de resistencia y el elemento de fase constante para el volumen y R2 y CPE2 lo son los correspondientes al borde de grano). Los resultados de estos análisis se informan en la **Tabla 4.4**.

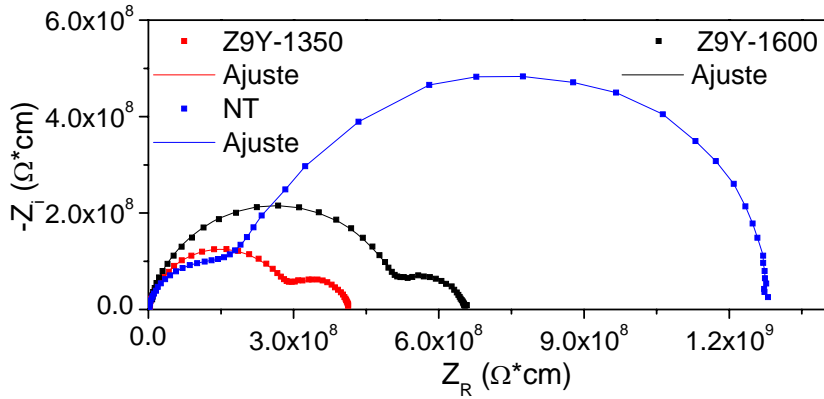


Figura 4.18b: Espectros de impedancia normalizados de Z9Y y Z8YNT a 200°C.

Tabla 4.4: datos de los ajustes de EIS realizados con el programa ZVIEW y parámetros derivados. Los errores son del orden del 10% del valor excepto para los parámetros del interior de grano, que son del 1%. χ^2 : bondad de ajuste. **Q**: capacitancia del CPE. **n**: exponente del CPE. **ρ** : resistividad. **C**: capacitancia ideal. **ω** : frecuencia de relajación del proceso. **ξ** : ancho del borde de grano. **X**: porcentaje v/v del borde de grano. **σ_i/σ'_{bg}** : relación entre conductividad del interior de grano y conductividad específica del borde de grano.

	NT		Z9Y				Z12C			
Sinterizadas	1100°C	1350°C	1600°C		1350°C	1600°C		1350°C	1600°C	
Medidas a	204°C	202°C	263°C	201°C	263°C	281°C	321°C	281°C	321°C	
$\chi^2 (10^4)$	1,8	2,0	2,4	2,2	1,9	2,5	1,8	2,4	2,1	
$Q_i (F/Cm)$	$1.04 \cdot 10^{-10}$	$8.18 \cdot 10^{-11}$	$1.84 \cdot 10^{-10}$	$8.47 \cdot 10^{-11}$	$3.00 \cdot 10^{-10}$	$8.91 \cdot 10^{-11}$	$1.44 \cdot 10^{-10}$	$2.26 \cdot 10^{-10}$	$3.59 \cdot 10^{-10}$	
n_i	0,884	0,909	0,859	0,925	0,849	0,897	0,863	0,864	0,843	
$\rho_i (\Omega cm)$	$1.67 \cdot 10^7$	$2.72 \cdot 10^7$	$1.31 \cdot 10^6$	$1.32 \cdot 10^8$	$1.23 \cdot 10^6$	$9.73 \cdot 10^6$	$1.64 \cdot 10^6$	$10.6 \cdot 10^6$	$1.72 \cdot 10^6$	
$C_i (F/Cm)$	$4.53 \cdot 10^{-11}$	$4.43 \cdot 10^{-11}$	$4.69 \cdot 10^{-11}$	$5.87 \cdot 10^{-11}$	$7.34 \cdot 10^{-11}$	$3.97 \cdot 10^{-11}$	$3.83 \cdot 10^{-11}$	$8.78 \cdot 10^{-11}$	$9.07 \cdot 10^{-11}$	
$\omega_i (Hz)$	1320	829	16200	129	11100	2590	15900	1080	6420	
$Q_{bg} (F/Cm)$	$8.3 \cdot 10^{-10}$	$8.5 \cdot 10^{-9}$	$1.2 \cdot 10^{-8}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{-8}$	$9.5 \cdot 10^{-9}$	$6.8 \cdot 10^{-9}$	$9.3 \cdot 10^{-8}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	
n_{bg}	0,87	0,87	0,89	0,93	0,94	0,95	0,95	0,89	0,93	
$\rho_{bg} (\Omega cm)$	$1.2 \cdot 10^8$	$1.4 \cdot 10^7$	$5.5 \cdot 10^5$	$3.0 \cdot 10^6$	$2.8 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^6$	$2.4 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^6$	$1.6 \cdot 10^5$	
$C_{bg} (F/Cm)$	$5.8 \cdot 10^{-10}$	$6.1 \cdot 10^{-9}$	$6.7 \cdot 10^{-9}$	$1.9 \cdot 10^{-8}$	$2.21 \cdot 10^{-8}$	$7.5 \cdot 10^{-9}$	$4.9 \cdot 10^{-9}$	$7.0 \cdot 10^{-8}$	$7.7 \cdot 10^{-8}$	
$\omega_{bg} (Hz)$	15	12	270	2.0	160	95	860	13	80	
$\xi (nm)$	5,1	5,8	5,6	7,6	8,3	5,3	7,9	2,5	2,4	
X (%)	23,5	2,2	2,1	0,91	1,0	1,6	2,4	0,38	0,35	
σ_i/σ'_{bg}	89	70	59	74	69	27	18	81	80	

En la **Tabla 4.4** se observa que las capacitancias del volumen y el borde de grano se mantienen relativamente constantes y dentro de los valores aceptados para cada uno

(10^{-11} - 10^{-12} F/cm para volumen, 10^{-8} - 10^{-10} F/cm para interior de grano) [13]. Además las frecuencias de relajación del proceso, en volumen y borde de grano, aumentan con la disminución del tamaño de grano, al igual que el porcentaje de borde grano. Por último, se nota que para Z12C, la conducción en el borde de grano, al disminuir el tamaño, aumenta mucho más que la conducción en volumen.

4.1.3 Discusión.

4.1.3.1 Propiedades eléctricas de volumen.

La variación de la conducción en volumen con la composición se puede racionalizar si se considera el mecanismo responsable de la movilidad de los iones O^{2-} . Éstos saltan localizadamente [30] del sitio donde se encuentran a la posición siguiente, donde estaba la vacancia de oxígeno, mayoritariamente a través de las aristas del tetraedro que forman los cationes que lo rodean [31] (**Figura 4.19**). Por simulaciones de dinámica molecular, en la referencia [28] se afirma que el salto resulta cada vez más favorable (i.e. con menor energía de activación), si los vértices de la arista se conforman por dos átomos de itrio, uno de itrio y uno de circonio o dos de circonio. Además se sabe que las vacancias se encuentran de tres maneras diferentes en la red [32], como vacancias aisladas (**Figura 4.20**), siempre móviles, como divacancias (**Figura 4.20**) orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ con un catión entre ellas o como un cluster de divacancias.

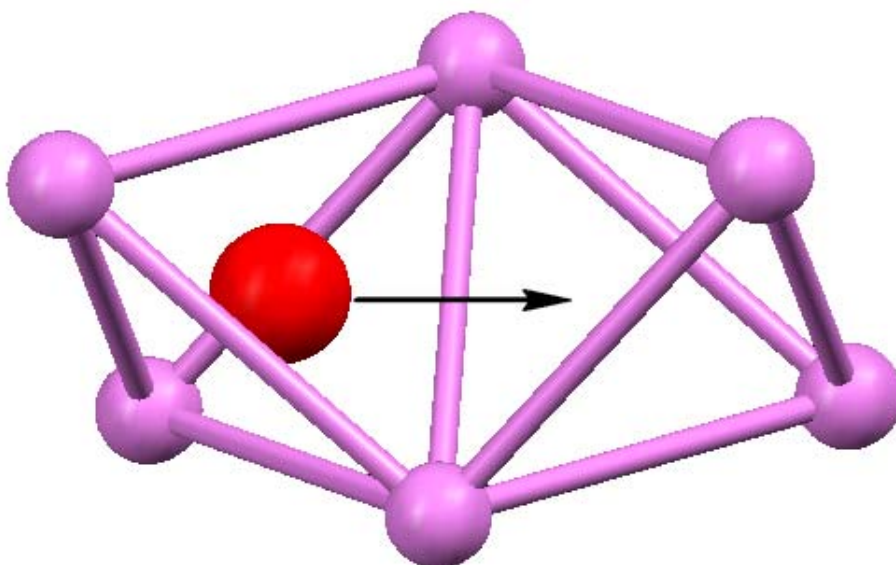


Figura 4.19: representación esquemática del salto del anión óxido (rojo) a través de las aristas formadas por los cationes metálicos (violeta).

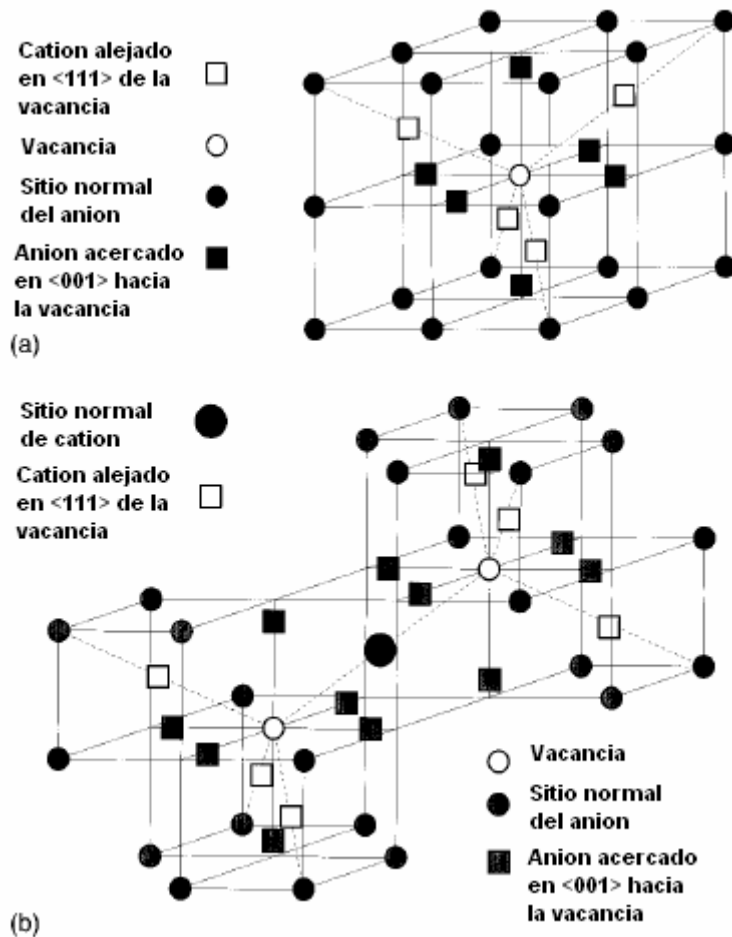


Figura 4.20: Representación esquemática de la estructura cristalina alrededor de una vacancia (arriba a la derecha) o una divacancia (abajo). Adaptada de [32]

Con la introducción de cantidades creciente de dopante se generan cada vez más vacancias, pero el salto a través de la arista tiene también cada vez más probabilidad de ejecutarse a través de una arista con 2 átomos de itrio (de mayor energía de activación). En la referencia [32], mediante estudios por difracción de rayos X, difracción de neutrones y dispersión cuasielástica de neutrones en monocristales de $ZrO_2-Y_2O_3$ de fase cúbica, se observó que con el aumento del dopaje aumenta la población de divacancias, que son móviles, pero también lo hace el tamaño del cluster de divacancias, que son inmóviles. Entonces, al aumentar el dopaje, se da un equilibrio entre el aumento de la concentración de vacancias, con lo que aumentaría la conducción iónica, y la inmovilización de muchas de ellas en los clusters de divacancias (además de que las vacancias deben realizar con mayor probabilidad saltos de mayor energía). Es por esta razón que las muestras tetragonales conducen mejor que las cúbicas a baja temperatura

y que se encuentra un máximo en la conductividad entre 8-10 % molar de Y_2O_3 y 10-12 % molar de CaO para los sistemas ZrO_2 - Y_2O_3 y ZrO_2 -CaO, respectivamente.

4.1.3.2 Propiedades eléctricas en función del sinterizado.

En la **Tabla 4.4** se observa que ambos procesos de conducción, el de volumen y el del borde de grano, presentan frecuencias características diferentes, siendo la primera entre 20 a 90 veces más rápida, indicando una mejor conducción de volumen. Esto es consistente con lo informado en la literatura [33 y sus referencias]. También se observa el aumento en las frecuencias características de las muestras sinterizadas a 1350 en comparación con las de 1600, lo cual explicaría la mejora en la conducción total a alta temperatura, también en acuerdo con la literatura [19 & 34], donde se reporta que la temperatura de sinterizado que optimiza la microestructura se encuentra entre 1300 y 1400°C. Esto probablemente se deba a un compromiso de varios factores, algunos de los cuales son la mejora en conducción que se da en el volumen, la peor conducción en el borde de grano que se da cuando el tamaño de grano se reduce o el peor contacto entre granos que ocurre por la reducción de la densidad, factores a los que resulta difícil distinguir (**Tabla 4.4**, datos de ZrO_2 - Y_2O_3 a 200°C por ejemplo).

Dado que a alta temperatura la mayor parte de la resistencia en estos materiales se debe a la resistencia de volumen (la contribución del borde de grano desaparece a altas temperaturas, como se comprobó en la referencia [35], en la cual se estudiaron por EIS cerámicos densos de CeO_2 - Gd_2O_3 , variando el tamaño de grano), se puede explicar por qué las muestras sinterizadas a 1350°C son mejores conductoras a alta temperatura, como está informado en la **Tabla 4.4**. Los procesos de relajación de hacen más rápidos y, por lo tanto, mejora la conducción. A baja temperatura, en cambio, los procesos de borde de grano contribuyen más a la resistencia total y, como se observa en la **Figura 4.18**, la resistencia de borde de grano es más significativa en las muestras sinterizadas a 1350°C, por lo que a baja temperatura conducen mejor las muestras sinterizadas a 1600°C.

También se obtuvo un cerámico denso de ZrO_2 -8 % molar Y_2O_3 de sólo 65 nm de tamaño de grano a partir del polvo comercial de alta área específica de Nextech Materials. Los resultados de los ajustes de EIS para esta muestra también se encuentran informados en la **Tabla 4.4**, donde se nota que la frecuencia de relajación del transporte

iónico en volumen aumenta con la disminución del tamaño de grano, consistente con lo discutido anteriormente a bajas temperaturas. La frecuencia del proceso para el borde de grano también aumenta.

Considerando estos últimos comentarios, la muestra Z8YNT debería ser la mejor conductora de la serie, pero si se considera que el aumento de la frecuencia no es muy significativo (de 12 Hz en Z9T-1350 a 15 Hz en Z8YNT) y que la cantidad de bordes de grano se incrementa sustancialmente (de un grano de 800 nm se pasa a uno de 65 nm), la leve mejora en la conducción del borde de grano se ve anulada por la gran cantidad de bordes de grano, esencialmente resistivos, que aparecen. Además, recientemente se reportó, para un cerámico denso de tamaño de grano de aprox. 50 nm al cual se le hicieron estudios de intercambio isotópico de oxígeno, que el transporte de oxígeno está más impedido en el borde de grano que en el volumen [36].

Considerando que el máximo de conducción se encuentra entre 8-10 % molar Y_2O_3 , como esta informado por varios autores [11,21 & 33], la pequeña diferencia en la concentración de vacancias no debería influir a los propósitos de esta discusión.

4.1.4 Conclusiones de esta sección.

Se obtuvieron cerámicos de densidad adecuada para la caracterización de las propiedades eléctricas con los polvos sintetizados por la ruta estequiométrica para todas las composiciones estudiadas.

Para los cerámicos de ZrO_2 -9 % molar Y_2O_3 y ZrO_2 -12 % molar CaO, se logró retener la forma t" de la fase tetragonal y pudo realizar una estimación grosera del tamaño de grano crítico para la transición t" / cúbica en cerámicos, que resultó entre 350 y 1000 nm y entre 240 y 800 nm, respectivamente.

El análisis del transporte iónico en volumen de los materiales analizados permitió establecer que el mismo depende de la naturaleza y proporción del dopante aliovalente y de la estructura cristalina que presenta la muestra. A bajas temperaturas la forma t de la fase tetragonal es la mejor conductora en volumen y, consistente con esto, la forma t" es también mejor conductora que la fase cúbica a bajas temperaturas.

En el caso del transporte iónico en borde de grano, la situación es más compleja, ya que depende fuertemente de la microestructura del material, incluyendo la presencia de impurezas, el contacto entre los granos, el tamaño medio de grano y la distribución de tamaños. Los cerámicos densos que presentaron la mejor conducción en el intervalo de temperatura de operación de una SOFC fueron los sinterizados a 1350°C.

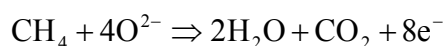
4.2 Propiedades catalíticas de polvos cerámicos de ZrO_2-CeO_2 .

En los procesos de combustión de hidrocarburos, la temperatura resulta difícil de controlar y puede llegar a 1800°C [37], pudiéndose dar condiciones locales de mezcla inhomogéneas que generan los indeseables NO_x , CO , hidrocarburos sin quemar, deposición de carbono, etc. [38]. Una forma de evitar estos problemas es la combustión catalítica heterogénea, que es más eficiente y amigable con el ambiente [39 & 40].

En un proceso heterogéneo, uno de los reactivos está activado, usualmente el oxígeno (disociado en átomos que son fuertemente oxidantes y altamente electrofílicos [41]), en la superficie del catalizador. Debido a esta activación, las temperaturas del proceso de combustión pueden ser reducidas drásticamente, minimizando la formación de NO_x [42] y, si el catalizador es lo suficientemente selectivo, la generación de productos indeseables.

En el ánodo de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC), se produce la oxidación electrocatalítica del combustible, que puede ser H_2 , CH_4 (que es el combustible con la relación C:H más alta, 4), gas natural u otros hidrocarburos. En este trabajo se estudió el CH_4 como combustible, ya que el objetivo de las investigaciones del CINSO es desarrollar SOFCs que operen en forma eficiente con este hidrocarburo o con gas natural (que contiene más de 90% de CH_4). El interés de nuestro grupo de trabajo en este combustible se debe a los problemas actuales del uso del H_2 mencionados en el Capítulo 1 (alto costo, problemas para su almacenamiento, etc.).

Para que la electrocatálisis del CH_4 ocurra es necesario asegurar que se produzca la siguiente reacción:



para lo cual debe haber disponibilidad de CH_4 (el combustible tiene que llegar al sitio de reacción), O^{2-} (que proviene del electrolito, migrando desde el cátodo) y eliminación de electrones (a través de la conducción electrónica del ánodo). Estas condiciones se dan en el llamado punto triple, ver **Figura 4.21**, (los puntos de contacto donde se encuentran el electrodo, el electrolito y el combustible). Ahora bien, si el ánodo es un conductor mixto (conductor iónico y electrónico a la vez), esta zona se extiende a toda la superficie del material anódico, logrando una eficiencia muy superior. Uno de los mejores materiales catalíticos que presenta conducción mixta es la CeO_2 .

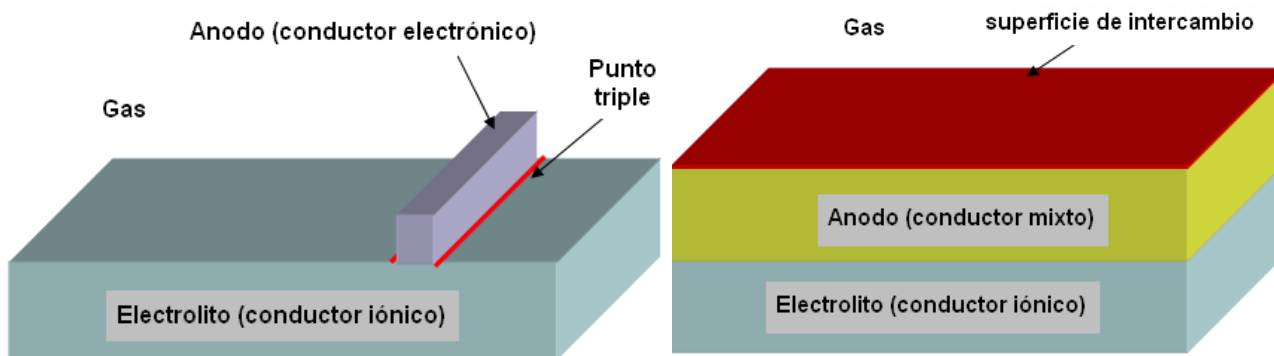


Figura 4.21: Puntos de reacción para la oxidación del combustible dependiendo de la naturaleza del material de electrodo. En un electrodo con conducción mixta, toda la superficie de intercambio actúa como punto triple.

En esta sección, se presenta un estudio de las propiedades catalíticas de soluciones sólidas de ZrO_2-CeO_2 . La inclusión de Zr en la estructura presenta efectos beneficiosos pues mejora la estabilidad térmica [43-45] y la resistencia a la sinterización [46-49] en comparación con la CeO_2 pura y además favorece la eliminación de depósitos de carbono [47-51]. Estas soluciones sólidas presentan un gran potencial para su uso como materiales anódicos en SOFCs por sus excelentes propiedades catalíticas para la oxidación total de CH_4 .

Además, en esta sección se analiza la performance de estos materiales cuando son impregnados con níquel. Como se verá, poseen buena actividad para la oxidación parcial de CH_4 , lo que los hace de interés como materiales anódicos en SOFCs de una sola cámara y como catalizadores en la producción de gas de síntesis.

4.2.1 Experimental.

4.2.1.1 Preparación de los catalizadores.

Los polvos de CeO_2 con 10, 30 y 50 % molar ZrO_2 fueron sintetizados como se describe en la Sección 2.1.1.1.

Las muestras fueron calcinadas a dos temperaturas diferentes, 600 y 800°C, a fin de ver el efecto en el volumen de poro, tamaño de cristalita y superficie específica.

De aquí en adelante las muestras reciben una denominación formada por la letra Z, de la ZrO_2 , seguida del primer número del % molar ZrO_2 y el primer número de la temperatura de calcinación. Así, la muestra Z16 representa una muestra con 10 % molar

de ZrO₂ calcinada a 600°C. Se utiliza esta notación, diferente al resto de esta Tesis, para enfatizar el hecho de que los catalizadores utilizados están compuestos principalmente de CeO₂.

Z16 fue luego impregnado con Ni(NO₃)₂·6H₂O, secado a 90°C y calcinado a 350°C para generar NiO. Se prepararon muestras con dos contenidos nominales de níquel (9 % y 50 % m/m), nombradas a partir de ahora como 9%Ni/Z16 y 50%Ni/Z16.

Salvo las medidas de difracción de rayos X que se mencionan a continuación, el resto de las técnicas de caracterización se realizaron en el Laboratorio de procesos catalíticos, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires.

4.2.1.2 Medidas de difracción de rayos X de polvos (XPD).

Los experimentos de difracción de rayos X con radiación de sincrotrón, en las muestras no impregnadas, fueron realizados en la línea XRD-1 del LNLS, en las condiciones presentadas en la Sección 3.3.2.1. En el caso de las muestras impregnadas, los estudios se realizaron con el difractómetro convencional PW 3710 presentado en la Sección 4.1.1.4. En ambos casos, el tamaño de cristalita se determinó a partir del ancho a mitad de altura de la reflexión 111 de la fase tetragonal o cúbica, corregido por el ancho instrumental medido a partir de un patrón de LaB₆ (NIST SRM 660), usando la ecuación de Scherrer [53].

4.2.1.3 Medidas de sortometría.

Las mediciones de sortometría fueron hechas con un equipo automático Géminis 2360 Micromeritics que reporta la superficie específica BET y el volumen total de poro. Las muestras fueron previamente desgasadas en un FlowPrep 060 Degasser, con He a 117°C durante 2h.

El volumen de microporo fue estimado con la ecuación de Dubinin-Radushkevitch (D-R) [54]:

$$\log V_a = \log V_o - \frac{k \cdot 2,303 \cdot R^2 \cdot T^2}{\beta^2} \cdot \left[\text{Log} \left(\frac{p_o}{p} \right) \right]^2$$

donde V_o representa el volumen de total de microporo, V_a el volumen total de poro, k es

un parámetro que caracteriza la distribución de tamaños de poro, β es el coeficiente de afinidad. Los resultados obtenidos de la adsorción de N_2 fueron graficados como $\log V_a$ vs $[\log(p/p_0)]^2$. Los puntos fueron ajustados mediante una regresión lineal y V_0 obtenido de la ordenada al origen.

4.2.1.4 Análisis Elemental de CHN.

Los polvos cerámicos preparados por el método de gelificación-combustión pueden contener depósitos carbonosos sobre su superficie. A fin de determinar el contenido de carbón de los materiales calcinados, se realizó un análisis elemental de CHN con un Analizador Elemental EA1108El, diseñado para determinaciones en micro, semimicro y macroescala de carbón total, hidrógeno y nitrógeno.

El método analítico está basado en la oxidación de la muestra mediante una combustión completa e instantánea, que convierte todas las sustancias orgánicas e inorgánicas en productos de combustión. Los gases de combustión que resultan pasan por un horno de reducción y son barridos hacia la columna cromatográfica por el gas portador (helio) donde son separados y detectados por un detector de conductividad térmica (TCD).

4.2.1.5 Reducción a temperatura programada (TPR).

Los experimentos de TPR fueron realizados en un equipo de laboratorio convencional, con un controlador programable de temperaturas, e H_2 como agente reductor. El consumo de hidrógeno fue detectado por un detector de conductividad térmica (TCD) termoestabilizado con un baño de aceite.

Antes de la reducción, las muestras sólidas fueron secadas a $110^\circ C$ hasta un peso constante de 100 mg. Una mezcla gaseosa de 4,5 % molar de H_2 (balance de N_2), con un flujo total de $115 \text{ cm}^3/\text{min}$ (NPTC) fue usada. La temperatura se llevo de 100 a $1000^\circ C$ con una rampa de $5^\circ C/\text{min}$. Las condiciones seleccionadas para realizar el análisis cumplen con las recomendaciones para esta técnica [55 & 56].

4.2.1.6 Evaluación de las propiedades catalíticas.

Las pruebas catalíticas fueron realizadas por los ingenieros M. Adelina Vidal, y Armen E. Kodjaian en el Laboratorio de procesos catalíticos, Departamento de

Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires, bajo la dirección de la Dra. Susana Larrondo.

Para estas medidas se utilizó un reactor de flujo de lecho fijo convencional, operado isotérmicamente a presión atmosférica. Se empleó un reactor de acero inoxidable de diámetro interior de 9,96 mm para las muestras sin Ni y otro de cuarzo de diámetro interior de 11,8 mm para las muestras con Ni. Ambos reactores son calentados con un horno eléctrico equipado con regulador de temperatura. La temperatura de reacción fue medida con una termocupla colocada dentro del lecho catalítico. Tanto la composición de la alimentación como la de los gases de salida fue determinada usando un cromatógrafo gaseoso HP 6890+ en línea, equipado con un TCD y una columna CTR1 de 6ft x ¼ pulgada (2 columnas concéntricas, una rellena con Tamiz Molecular 5A y la otra con Porapak Q) y una válvula de inyección automática.

La conversión de metano y las selectividades fueron calculadas del siguiente modo:

$$\text{Conversión de CH}_4: X_{\text{CH}_4} = \frac{\text{CH}_4^{\text{entrada}} - \text{CH}_4^{\text{salida}}}{\text{CH}_4^{\text{entrada}}} \times 100$$

$$\text{Selectividad de CO: } S_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}^{\text{salida}}}{\text{CH}_4^{\text{entrada}} - \text{CH}_4^{\text{salida}}} \times 100$$

$$\text{Selectividad de CO}_2: S_{\text{CO}_2} = \frac{\text{CO}_2^{\text{salida}}}{\text{CH}_4^{\text{entrada}} - \text{CH}_4^{\text{salida}}} \times 100$$

$$\text{Selectividad de H}_2: S_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2^{\text{salida}}}{2(\text{CH}_4^{\text{entrada}} - \text{CH}_4^{\text{salida}})} \times 100$$

Dado que la oxidación de metano es muy exotérmica, el lecho catalítico fue diluido en una proporción m/m 20:1, a fin de evitar efectos térmicos adversos.

El reactor, para las muestras sin Ni, fue operado en estado estacionario dentro de las siguientes condiciones de funcionamiento: masa de catalizador: 90 mg., alimentación total: 229 cm³/min (NPTC), fracción de molar de metano: 0,01, fracción molar de oxígeno: 0,04, (balance de N₂), intervalo de temperaturas: 450 - 850°C. Obteniéndose un tiempo espacial de 0.3 mg*min/cm³.

Para las muestras conteniendo Ni las condiciones de operación fueron diferentes: masa de catalizador: 100 mg., proporción de dilución: 7/1, composición de entrada: 1,4

% molar O₂, 2,8 % molar CH₄ (proporción estequiométrica para la reacción de oxidación parcial de metano) y balance de N₂, flujo volumétrico: 30 cm³(NPTC)/min. Obteniéndose un tiempo espacial de 0.23 mg*min/cm³.

En ambos casos el flujo se reguló mediante controladores de flujo másico.

Muestras conteniendo Ni fueron reducidas in situ antes de las pruebas catalíticas, con un flujo continuo de 200 cm³ (NPTC)/min conteniendo 5 % molar H₂ (balance de N₂) a una temperatura de 350°C durante 1h y se realizaron pruebas catalíticas en las condiciones mencionadas anteriormente.

Se realizaron estudios a fin de asegurar que, en las condiciones de funcionamiento seleccionadas, la contribución de la oxidación homogénea a la conversión total era insignificante y no había limitaciones de difusión internas y/o externas.

Los catalizadores mostraron actividad sin necesidad de pre-tratamiento y esta fue estable durante una corrida de 5 horas. Los estudios de estabilidad fueron realizados tanto en catalizadores pre-reducidos como no, a fin de observar cualquier decaimiento en la actividad catalítica.

4.2.2 Resultados y discusión.

Dado el diferente comportamiento que exhibieron las propiedades catalíticas de las muestras de acuerdo a si se encontraban impregnadas con NiO o no, se presentan los resultados por separado.

4.2.2.1 Resultados y discusión de muestras sin impregnar.

4.2.2.1.1 Sortimetría.

Los resultados obtenidos en experimentos de sortimetría se resumen en la **Tabla 4.5**. Se puede ver que los valores de área específica son casi los mismos a excepción de la muestra Z36. Además, hay un incremento en el volumen total de poro con el contenido de CeO₂. El volumen de microporo es prácticamente constante. Esto conduce a la conclusión de que las muestras Z16 y Z18 tienen una proporción más alta de mesoporos en sus estructuras. Igualmente, no se observa influencia de la temperatura de calcinación en el volumen de poro y los valores de área específica. Esto puede deberse, como ya se vio en el Capítulo 2, a que las altas temperaturas de la combustión

(1000°C), consolidan la estructura.

Tabla 4.5: Resultados de sortometría: área BET y volumen total de poro para catalizadores frescos

Muestra	BET (m ² /gr.)	Volumen de poro (cm ³ /gr.)	Volumen de micro poro (cm ³ /gr.)
Z58	31	0,034	0,015
Z56	28	0,034	0,015
Z38	30	0,030	0,015
Z36	60	0,053	0,014
Z18	28	0,088	0,015
Z16	28	0,067	0,016

4.2.2.1.2 Difracción de rayos X de polvos (XPD).

Las medidas de XPD, presentadas en el Capítulo 3, indicaron que Z56 presentó la forma t', Z36 la forma t'' y Z16 la fase cúbica.

El tamaño de cristalita determinado por la ecuación de Scherrer [53] cae en el intervalo de 13-16 nm para todos los polvos calcinados a 600°C, mientras que aquellos calcinados a 800°C presentaron tamaños en el intervalo de 25-30 nm.

4.2.2.1.3 Análisis Elemental de CHN.

El contenido de carbón (**Tabla 4.6**) detectado para todas las muestras es lo bastante bajo para concluir que el carbón formado durante la preparación del catalizador, en el paso de síntesis, se eliminó en la calcinación.

Tabla 4.6: Contenidos de C, H y N determinados por análisis elemental.

Muestra	% C (m/m)	% H (m/m)	% N (m/m)
Z58	0,29(1)	0,06(1)	0,31(1)
Z56	0,20(1)	0,05(1)	0,31(1)
Z38	0,23(1)	0,07(1)	0,52(1)
Z36	0,30(1)	0,07(1)	0,56(1)
Z18	0,20(1)	0,06(1)	0,02(1)
Z16	0,27(1)	0,11(1)	0,06(1)
Ni/Z16	0,23(1)	0,13(1)	0,05(1)

4.2.2.1.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Los óxidos basados en CeO_2 pueden almacenar oxígeno cuando están en contacto con una atmósfera oxidante, y liberarlo en una atmósfera reductora. Este proceso es sostenido por la cupla redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Entonces, el perfil de reducción del sólido en una atmósfera de H_2 está fuertemente relacionado con este proceso y con la viabilidad de la liberación de oxígeno.

En la **Tabla 4.7** se presenta el perfil de TPR de todas las muestras. Se nota que la reducción del óxido puro ocurre en dos etapas [57]. Los máximos se encuentran a 380 y 800°C, respectivamente. Estos resultados son similares a aquellos reportados por otros autores [58]. El primer pico está relacionado con la reducción de sitios superficiales mientras el segundo pico se debe a sitios en el interior de grano.

En la misma tabla se presentan también los datos para las soluciones sólidas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Se nota un fuerte efecto con el contenido de Zr. Comparando estos datos se deduce que el pico a 380°C de CeO_2 varió fuertemente hacia temperaturas mas bajas en sólidos mixtos de Ce/Zr, indicando que la reducción de sitios superficiales fue mejorada. Una conclusión similar puede ser obtenida comparando la posición del pico a 800°C de la CeO_2 con la señal para las muestras de Ce/Zr, concluyendo que el Zr no sólo mejora la reducción de sitios superficiales sino también la reducción de sitios de interior de grano.

Tabla 4.7: Temperaturas de pico del perfil TPR para muestras no impregnadas.

	Z56	Z36	Z16	Z58	Z38	Z18	CeO_2
T1 (°C)	187	181	108	194	247	197	380
T2 (°C)	---	---	472	---	---	494	--
T3 (°C)	569	530	719	582	597	747	800

Así, la presencia de Zr en el sólido cambia fuertemente la reducibilidad de la CeO_2 tanto en el interior como en su superficie. Esto sucede pues la introducción de Zr en la red genera defectos estructurales [59-62], aumenta la movilidad de los oxígenos [63] y disminuye la energía de reducción de la cupla $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ [63-65], que regula la capacidad de almacenaje de oxígeno (OSC). Además, debido a la reducción del volumen de celda producido por la introducción del Zr en la red, la energía de

activación para el salto de oxígenos también disminuye [66]. Todo esto hace que aumente la OSC de las soluciones sólidas pues participa también el oxígeno de la red, no sólo el de la superficie [67-70]. Esto último se comprobó para estos mismos polvos cerámicos mediante una experiencia donde se siguió la oxidación de CH_4 sin alimentación de oxígeno. Se encontró que durante más de 15 minutos después de haber cortado la alimentación de oxígeno al reactor, los productos de oxidación CO y CO_2 seguían produciéndose [71].

Para las muestras calcinadas a distintas temperaturas, a igual contenido de Zr, se concluye que la calcinación produce un efecto leve, desplazando ligeramente los perfiles de TPR a temperaturas más altas. Esto es consistente con la consolidación del sólido debido a la temperatura de calcinación.

Otros autores han informado resultados diferentes. Por ejemplo, Bozo *et al.* [72] observaron que el primer pico del TPR aparece a temperaturas más altas, con un mayor consumo de H_2 con el agregado de Zr, concluyendo que se reducen más sitios de Ce con la incorporación de cationes Zr, mientras que aquí se encontró que el Ce es reducido más fácilmente (temperaturas más bajas). Pengpanich *et al.* [47] informaron los mismos resultados, pero usando CO como reductor. Estos autores utilizaron muestras sintetizadas por co-precipitación e hidrólisis con urea, respectivamente, técnicas que usualmente no generan muestras homogéneas en composición.

En las referencias [73-75] se informa que la OSC depende fuertemente de la homogeneidad en composición del sólido, sin importar la superficie BET [73 & 74]. Las muestras estudiadas aquí están preparadas por gelificación-combustión y, como ya se probó en el Capítulo 2 y la Sección 3.3, son homogéneas en composición. Además, como ya se comentó anteriormente y se demuestra en [76-78], materiales de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ homogéneos en composición, resultan en mejores catalizadores, con actividades mayores, comparados con materiales preparados por precipitación.

Estudios teóricos determinaron que, para muestras homogéneas, la energía de reducción del interior de grano disminuye con un leve agregado de ZrO_2 [64 & 65] y en la referencia [79] se determinó que las superficies (310) y (110) son más fáciles de reducir que el interior de grano en $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$. Éstas son posiblemente las razones de la diferencia de comportamiento entre las muestras de este trabajo y las preparadas por Bozo *et al.* [72] y Pengpanich *et al.* [47].

Además, las muestras con 10 % molar ZrO_2 , Z16 y Z18, han mostrado un tercer pico, T2 en la **Tabla 4.7**, a 472 y 494°C, respectivamente. Estas señales corresponden a centros de reducibilidad intermedia que podrían desempeñar un papel importante en reacciones de oxidación, lo cual resulta un tema de interés para investigaciones futuras.

4.2.2.1.5 Actividad Catalítica.

La conversión de metano en función de la temperatura de reacción se muestra en la **Figura 4.22**, para muestras calcinadas a 600 y 800°C, respectivamente. Las conversiones de metano a 500°C para los catalizadores Z16 y Z18 fueron de 0,05 y 0,13, respectivamente, y despreciables para las muestras Z36, Z56, Z38 y Z58. Las conversiones para estos últimos resultaron importantes a temperaturas más altas. En este punto es importante comentar que los productos formados fueron CO_2 y H_2O , que corresponde a la reacción de oxidación total de metano.

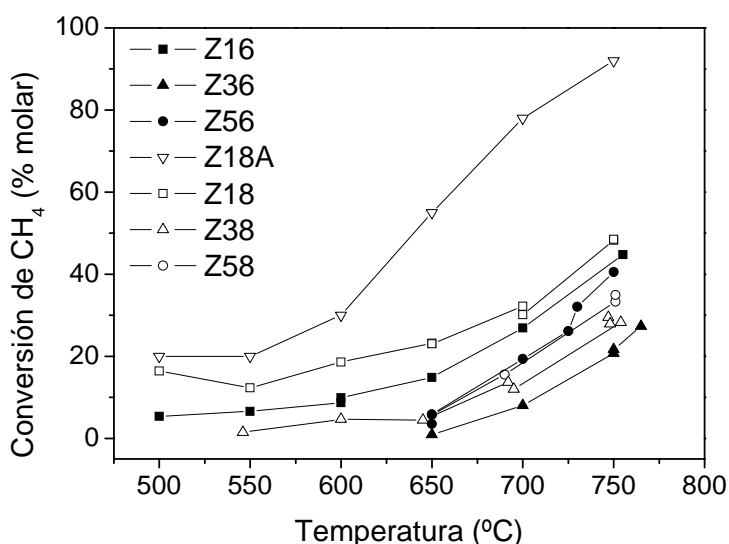


Figura 4.22: Conversión de CH_4 para diferentes proporciones de ZrO_2 y temperaturas de tratamiento.

Los catalizadores con 10 % molar de ZrO_2 tienen valores más altos de conversión de CH_4 que las otras muestras en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Este comportamiento diferente no puede estar relacionado con el área específica porque, como se indicó anteriormente, todas las muestras presentaron valores similares. Por otro lado, los resultados de TPR para Z16 y Z18 muestran un tercer pico a temperatura intermedia, sugiriendo la existencia de otras especies de oxígeno lábiles en la red que oxidarían al CH_4 más fácilmente. Estos centros complementarios podrían estar ubicados por debajo de la superficie, como se discute en [80 y referencias].

En la **Figura 4.22** se muestra también la conversión de CH₄ de Z18A, para un tiempo espacial 4 veces mayor que las demás muestras. Es notable el incremento en la conversión, obteniéndose valores mayores al 90% a 750°C. Una de las ventajas de esto es la posibilidad de reducir la temperatura de operación del catalizador, con el consiguiente ahorro de energía o en una SOFC de minimizar problemas por la diferente expansión térmica ente el electrodo y el electrolito o reacciones entre ellos.

4.2.2.2 Resultados y discusión de muestras impregnadas.

Considerando los resultados reportados en [81-84], donde se observa que impregnando con Ni⁰, se logra la oxidación parcial del CH₄ con buena selectividad para la producción de gas de síntesis (H₂+CO), se decidió investigar el efecto de la impregnación para ver si se obtenían catalizadores que produzcan la oxidación parcial del CH₄. Dado que nuestro objetivo es encontrar catalizadores que trabajen en SOFC de temperatura intermedia (500-800°C), se decidió utilizar como soporte a Z16, que además de ser el mejor catalizador estudiado aquí, presenta otras ventajas: es la composición con la menor energía de reducción de la cupla Ce⁺⁴/Ce⁺³ [63 & 64] y en la referencia [70] se prueba que ésta es la mejor composición, en condiciones dinámicas (la situación en el ánodo de una SOFC), para la movilidad del oxígeno entre la red, la superficie, y la fase gaseosa. En la referencia [85] se plantea que esto puede deberse a que para que exista una transferencia de oxígeno hacia/desde el volumen, debe existir un contraflujo de electrones que en este caso sólo es soportado por la cupla del Ce, por lo tanto cuanto mas cerca están los Ce, más rápido es el flujo de electrones.

Se debe aclarar que se utilizó un polvo cerámico diferente que en el caso de las muestras sin impregnar, ésta es la razón de las diferentes áreas específicas BET y actividades.

4.2.2.2.1 Sortometría.

La **Tabla 4.8** reporta el área específica BET y el volumen total de poro de las muestras impregnadas. Comparando entre ZC16 y 50%Ni/Z16, se observa que el contenido de Ni disminuye el área BET en un 25 %. Esto puede ser explicado considerando que los sitios de Ni se comportan como centros que promueven la sinterización durante la etapa de calcinación [86]. Esta disminución de la BET, en principio, no es crítica, pues en las referencias [69, 73, 87 & 88] se demostró que para

muestras de ZrO_2-CeO_2 el área específica BET no influye significativamente en la reducibilidad del Ce.

Tabla 4.8: Resultados de sortometría: área BET y volumen total de poro para catalizadores frescos.

Muestra	BET (m ² /gr.)	Volumen de poro (cm ³ /gr.)
Z16	52	0,123
9%Ni/Z16	41	0,095
50%Ni/Z16	40	0,148

Por otra parte, el objetivo último es utilizar estos polvos cerámicos como ánodo de una SOFC. Para ello es necesario dispersarlos con una geometría porosa sobre el electrolito, esta situación podría minimizar el sinterizado de la solución sólida de ZrO_2-CeO_2 empleada (como sucede para ZrO_2-CeO_2 soportada sobre Al_2O_3 [89 & 90]).

4.2.2.2.2 Difracción de rayos X de polvos (XPD).

Las **Figuras 4.23(a) y (b)** muestran los difractogramas correspondientes a ZC16, 9%Ni/Z16 y 50%Ni/Z16 frescas y usadas, sin pre-tratamiento, respectivamente. Los difractogramas de muestras frescas muestran las reflexiones principales del NiO sobrepuestas con las de Z16, indicando que el NiO se encuentra como una fase separada. Por otra parte, los difractogramas de las muestras usadas presentan sólo la más fuerte de las reflexiones de Ni metálico, estando ausentes reflexiones correspondientes al NiO, indicando que durante las pruebas catalíticas el NiO fue reducido a Ni^0 .

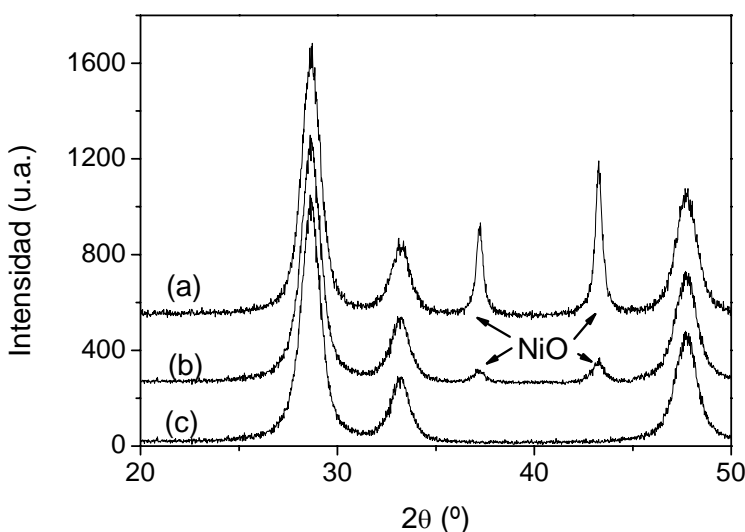


Figura 4.23a: Difractogramas de las muestras impregnadas antes de su uso.

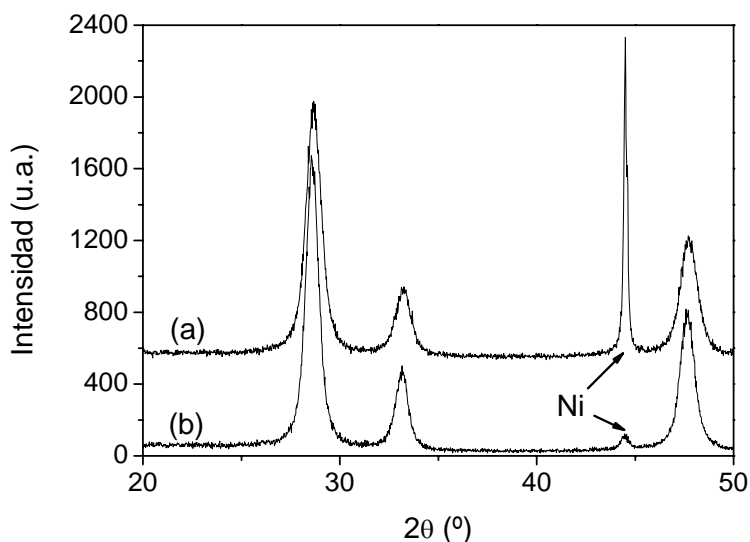


Figura 4.23b: Difractogramas de las muestras impregnadas luego de su uso.

4.2.2.2.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

En la **Tabla 4.9** se informan las temperaturas de los máximos del perfil de TPR de las muestras sin pre-tratamiento y del NiO puro. Comparando los datos, es posible concluir que la señal que aparece entre 200-400°C corresponde a la reducción del NiO. Además, este pico aparece a temperaturas inferiores cuando el NiO está soportado sobre Z16, indicando que el soporte favorece la reducción del Ni. Algo similar ocurre también para CuO soportado sobre ZrO₂-CeO₂ [91].

Tabla 4.9: Temperaturas del pico del perfil TPR para muestras impregnadas.

	NiO	50%Ni/Z16	9%Ni/Z16
Temp (°C)	320	285	250

4.2.2.2.4 Actividad catalítica.

La **Figura 4.24** muestra la conversión de CH₄ para los diferentes catalizadores Z16 sin pre-tratamiento. El Z16 presenta un aumento de la actividad a temperaturas por encima de 650°C, pero la máxima conversión de CH₄ alcanzada no es demasiado alta. Además, sólo productos de oxidación total son detectados. En la misma figura se observa que la conversión es mayor en presencia de NiO.

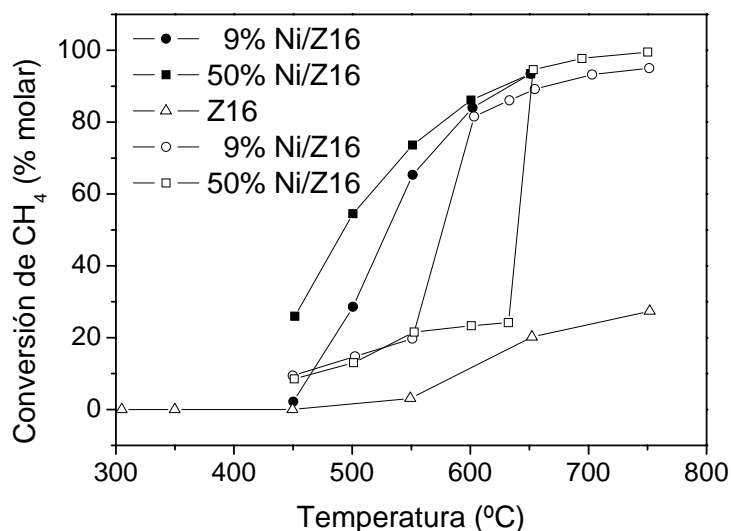


Figura 4.24: Conversión de CH₄ para muestras impregnadas con Ni. Muestras pre-reducidas (símbolos llenos) y frescas (símbolos vacíos).

Por otra parte, las muestras que contienen NiO muestran un salto abrupto de la conversión de CH₄, que aumenta del 20 % (550°C) al 81 % (600°C) para 9%Ni/Z16, y del 25% (630°C) al 95 % (650°C) para 50%Ni/Z16. Este cambio abrupto en la conversión de CH₄ es debido a la reducción del NiO (ver **Tabla 4.9**) y coincide con la reducción de NiO observada por XPD en las muestras usadas. Además, como se observó también en las muestras sin Ni, si se aumenta el tiempo espacial, la conversión de NiO a Ni, para 50%Ni/Z16, disminuye 50°C.

Para las muestras frescas 9%Ni/Z16 y 50%Ni/Z16, las selectividades de CO y CO₂ y las proporciones H₂/CO están graficadas en las **Figuras 4.25 y 4.26**, respectivamente. A temperaturas bajas, las mismas se comportan principalmente como catalizadores de oxidación total, produciendo CO₂.

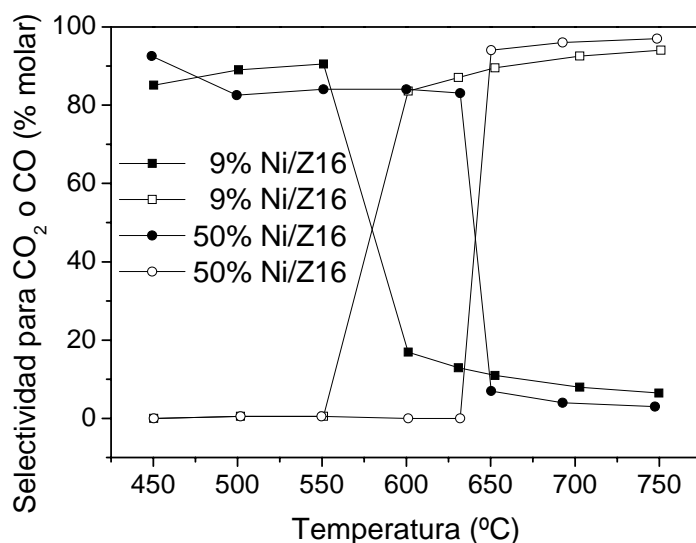


Figura 4.25: Selectividad para CO₂ (símbolos llenos) o CO (símbolos vacíos) para muestras sin pre-tratamiento

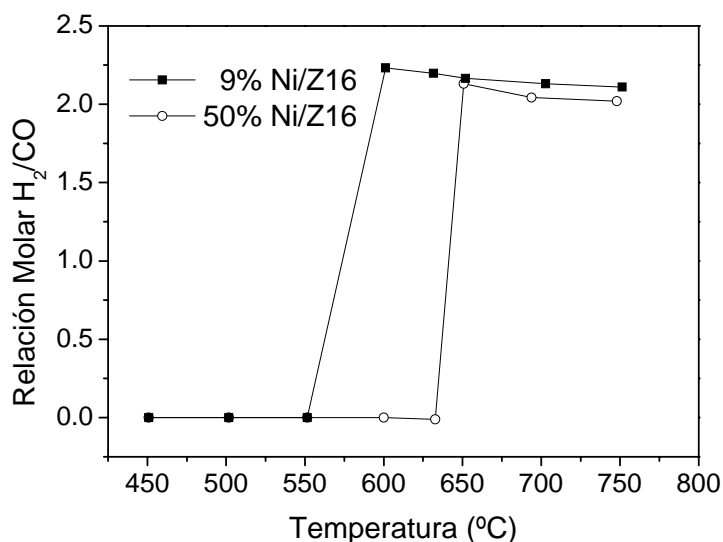


Figura 4.26: Relación molar H₂/CO para muestras sin pre-tratamiento.

Por el contrario, a temperaturas por encima de 650°C se comportan como catalizadores de oxidación parcial, produciendo CO y H₂, en una proporción H₂:CO de 2,070:1, siendo 2:1 la proporción teórica para la reacción de oxidación parcial del metano.

Para las muestras de 9%Ni/Z16 y 50%Ni/Z16 pre-reducidas, la conversión de CH₄ y las selectividades de H₂ y CO están graficadas en las **Figuras 4.24 y 4.27**, respectivamente.

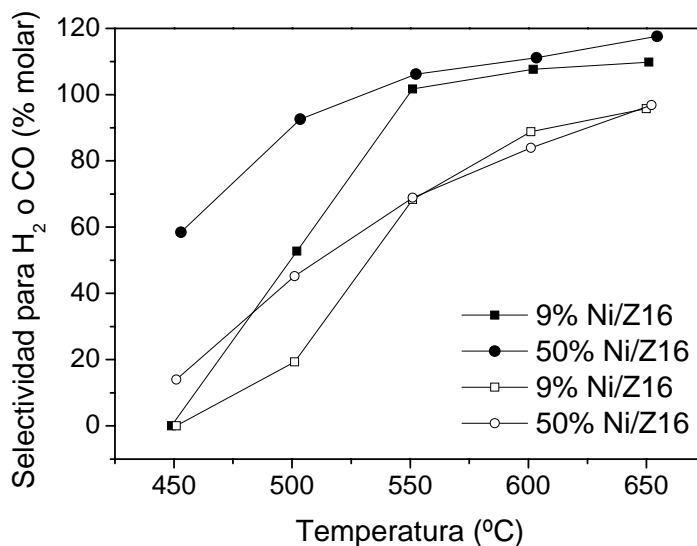
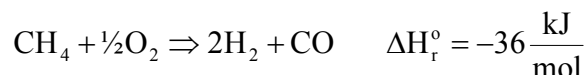


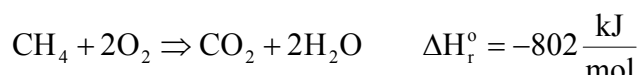
Figura 4.27: Selectividad para H₂ (símbolos llenos) o CO (símbolos vacíos) para muestras pre-reducidas.

A temperaturas por encima de 550°C, ambos catalizadores muestran valores similares para la conversión de CH₄, pero a temperaturas por debajo de 550°C, 50%Ni/Z16 es más activo. De la **Figura 4.27**, está claro que, para temperaturas cercanas a 500°C, la selectividad es alta para H₂ y baja para CO, ya que se genera una

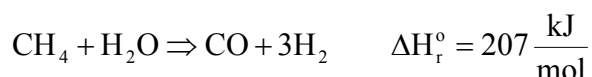
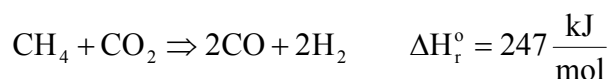
cantidad importante de CO₂, siendo la proporción H₂/CO de aproximadamente 4. Estos resultados indican que la reacción de oxidación parcial no procede de acuerdo a:



si no que esta de está de acuerdo con lo reportado por muchos autores que sugieren que, en catalizadores conteniendo Ni, el proceso de oxidación parcial implica varios pasos de reacción. El proceso comienza con la oxidación de total del CH₄, exotérmica:



esta reacción de oxidación total de CH₄ ocurre a una velocidad importante, y el H₂O y CO₂ producidos son usados para formar CO e H₂. Entonces, aprovechando el calor producido en esta etapa, se dan las reacciones endotérmicas con CO₂ y vapor de agua [83 & 84]:



En la **Figura 4.28** se muestra la conversión de CH₄ en función de la relación CH₄:O₂ de la alimentación. Con la relación 1:2 (exceso de oxígeno) la conversión de CH₄ aumenta continuamente con temperatura, generándose sólo H₂O y CO₂. Con esta relación, una atmósfera que resulta lo suficientemente oxidante, se inhibe la reducción del NiO y, por ende, la producción de gas de síntesis.

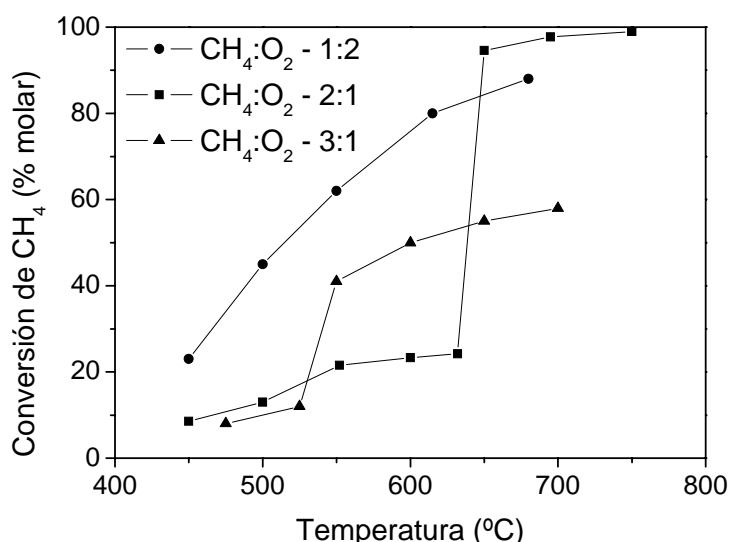


Figura 4.28: Conversión de CH₄ en función de la relación CH₄:O₂ de entrada al reactor.

Para la relación 3:1 (exceso de metano), la temperatura de reducción del NiO disminuye aprox. 100°C, pues esta es una atmósfera más reductora. Se obtiene, luego de

la reducción, una curva de conversión creciente, con el oxígeno como reactivo limitante y en concordancia con la ya visto, al aumentar la temperatura, el catalizador resulta cada vez más selectivo a la oxidación parcial.

Comparando los resultados presentados en la **Figura 4.24**, se deduce que, por encima de 650°C, la pre-reducción con H₂ o la reducción en condiciones catalíticas tiene el mismo efecto. En temperaturas por debajo de 650°C, los catalizadores pre-reducidos han mostrado valores de conversión más altos que las muestras frescas, confirmando que el Ni metálico es el componente activo en la reacción de oxidación parcial [82, 83 & 91].

La conversión de CH₄ para muestras frescas y pre-reducidas en función del tiempo total del experimento es presentada en la **Figura 4.29**. Todas las muestras mostraron performances estables en el período de operación de aproximadamente 5h.

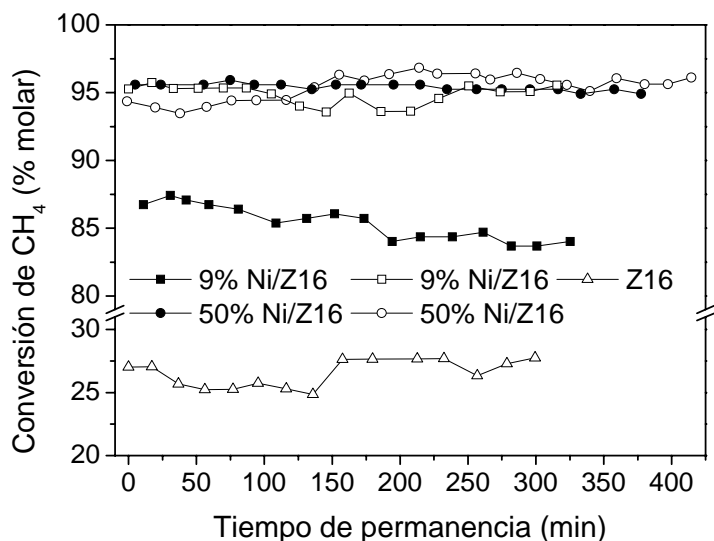


Figura 4.29: Estabilidad de los catalizadores. Muestras pre-reducidas (símbolos llenos) y frescas (símbolos vacíos). Todas las muestras a 650°C excepto por Z16 y 9%Ni/Z16 (750°C).

Es importante comentar que el balance de carbón fue cercano al 100% en todos los experimentos, indicando que la CeO₂-ZrO₂ contribuye a la eliminación de especies carbonosas [47-51] depositadas a consecuencia de su alta movilidad de oxígeno [63 & 91]. Esto es importante pues existe una gran tendencia a generarse carbono sobre el Ni [93].

4.2.3 Conclusiones de esta Sección.

En esta sección, se evaluaron las propiedades catalíticas de soluciones sólidas nanocrystalinas de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ homogéneas en composición, con valores adecuados de área específica, tanto puras como impregnadas con Ni. Se encontró que las mismas tienen una distribución de tamaños de poro apropiada para su uso como catalizadores o soporte.

La reducibilidad de estas soluciones sólidas, asociada a sitios tanto del interior como de la superficie, es facilitada por la adición de ZrO_2 y la excelente homogeneidad en composición de las mismas. Este efecto también se observó para la reducción del NiO.

En las condiciones de operación utilizadas en este trabajo, todas las muestras presentaron actividad para la oxidación de metano a temperaturas más bajas que 800°C , sin la necesidad de un pre-tratamiento.

Los datos obtenidos en este estudio soportan la hipótesis que la reacción de oxidación parcial no sucede en un único paso, sino que se produce a través de un mecanismo indirecto.

Las muestras Z1 presentan características que los hacen interesantes para ser estudiados como posibles materiales para ánodo de SOFCs operadas en forma directa con CH_4 , ya que producen su oxidación total.

Los polvos cerámicos impregnados, 9%Ni/Z16 y 50%Ni/Z16, se comportan como catalizadores de oxidación parcial para temperaturas superiores a 650°C , convirtiendo al CH_4 muy selectivamente en H_2 y CO en proporción 2:1 (proporción teórica para la oxidación parcial de CH_4). Por lo tanto, son excelentes candidatos a ser usados como ánodos en SOFCs de una sola cámara.

Ninguno de los catalizadores presentó una degradación en su performance durante un período de trabajo de 5h o formación de depósitos de carbón.

Es interesante notar que los polvos de Z16 mostraron una performance estable como catalizador de oxidación total de CH_4 , hasta en una atmósfera con bajo contenido de oxígeno, indicando que los iones oxígeno de la red del sólido son quienes oxidan a la molécula de CH_4 [71].

4.3 Referencias.

- [1] Hibino T., Wang S., Kakimoto S. & Sano M. (2000). *Solid State Ionics*, **127**, 89.
- [2] Hibino T., Hashimoto A., Inoue T., Tokuno J., Yoshida S. & Sano M. (2000). *Science*, **288**, 231.
- [3] Shao Z. & Haile S.M. (2004). *Nature*, **431**, 170.
- [4] Shao Z., Haile S.M., Ahn J., Ronney P.D. & Zhan Z. (2005). *Nature*, **435**, 795.
- [5] Yano M., Tomita A., Sano M. & Hibino T. (2007). *Solid State Ionics*, **177**, 3351.
- [6] Yano M., Nagao M., Okamoto K., Tomita A., Uchiyama Y., Uchiyama N. & Hibino T. (2008). *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, 829.
- [7] Hibino T., Hashimoto A., Inoue T., Tokuno J., Yoshida S. & Sano M. (2000). *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2888.
- [8] Hibino T., Hashimoto A., Yano M., Suzuki M., Yoshida S. & Sano M. (2002). *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A133.
- [9] Napporn T.W., Jacques-Bédard X., Morin F. & Meunier M. (2004) *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A2088.
- [10] Fournier G.G.M., Cumming I.W. & Hellgardt K. (2006). *J. Power Sour.* **162**, 198.
- [11] Zhou M., & Ahmad A. (2006). *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **3**, 218.
- [12] Zhou M., & Ahmad A. (2006). *Mater. Res. Bull.* **41**, 690.
- [13] Barsoukov E. & MacDonald J.R. (2005). Editors. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Hoboken: Wiley-Interscience.
- [14] Chiba R., Ishii T. & Yoshimura F. (1996). *Solid State Ionics*, **91**, 249.
- [15] Huang W., Shuk P., Greenblatt M., Croft M., Chen M. & Liu M. (2000). *J. Electrochem. Soc.*, **147**, **11**, 4196.
- [16] Drennan J. & Auchterlonie G. (2000). *Solid State Ionics*, **134**, 75.
- [17] Minh N.Q. (1995). *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier.
- [18] Li Q., Xia T., Liu X.D., Ma X.F., Meng J. & Cao X.Q. (2007). *Materials Science and Engineering B*, **138**, 78.
- [19] Chen X.J., Khor K.A., Chan S.H. & Yu L.G. (2002). *Materials Science and Engineering A*, **335**, 246–252.
- [20] Madani A., Cheikh-Amdouni A., Touati A., Labidi M., Boussetta H. & Monty C. (2005). *Sensors & Actuators B*, **109**, 107.

- [21] Zainullina V.M., Zhukov V.P., Zhukovski V.M. & Medvedeva N. I. (2000).
Journal of Structural Chemistry, **41**, 2.
- [22] Guo X. & Zhang Z. (2003). *Acta Materialia*, **51**, 2539.
- [23] Lybye D. & Yi-Lin Liu. (2006). *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 599.
- [24] Lamas D.G., Rosso A.M., Suárez Anzorena M., Fernández A., Bellino M.G.,
Cabezas M.D., Walsöe de Reza N.E. & Craievich A. (2006). *Scripta Materialia*,
55, 553.
- [25] Yurent W., Kunquant L., Dazhig W., Zhonghud W. & Zhengzhit F. (1994).
J.Phys.: Condens. Matter, **6**, 633.
- [26] Shukla S. & Seal S. (2005). *Int. Mat. Reviews*, **50**, **1**, 45.
- [27] Piticescu R.R., Monty C., Malic B., Motoc A., Piticescu R.M. & Ionascu A.
(2003). *Proceedings CAS*, **1**, 91.
- [28] Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O., Takeda Y. & Imanishai N. (1999). *Solid State
Ionics*, **121**, 133.
- [29] Ciacchi F.T., Crane K.M. & Badwal S.P.S. (1994). *Solid State Ionics*, **73**, 49.
- [30] León C., Lucía M. L., & Santamaría J. (1997). *Physical Review B*, **55**, **2**, 882.
- [31] Yamamura Y., Kawasaki S. & Sakai H. (1999). *Solid State Ionics*, **126**, 181.
- [32] Goff J.P., Hayes W., Hull S., Hutchings M.T. & Clausen K.N. (1999). *Physical
Review B*, **59**,**22**, 14202.
- [33] Guo X. & Waser R. (2006). *Progress in Materials Science*, **51**, 151.
- [34] Badwal S.P.S. (1995). *Solid State Ionics*, **76**, 67.
- [35] Zhou X.D., Huebner W., Kosacki I. & Anderson H.U. (2002). *J. Am. Ceram. Soc.*,
85, 1757.
- [36] De Souza R.A., Pietrowski M.J., Anselmi-Tamburini U., Kim S., Munir Z.A., &
M.Martin. (2008). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2067.
- [37] Zwinckels M.F.L., Järas S.G., & Menon P.G. (1993). *Catal. Rev. Sc. Eng.*, **35**, **3**,
319.
- [38] Ismagilov Z.R. & Kerzhentsev M.A. (1990). *Catal. Rev. Sc. Eng.*, **32**, **1-2**, 51.
- [39] Jacoby M. (1997). *Chem. Eng. News*, **30 de Junio**, 32.
- [40] Bell A.T., Manzer L.E., Chen N.Y., Weekman V.W., Hegedus L.L. & Pereira C.J.
(1995). *Chem. Eng. Proc.*, **Febrero**, 26.

- [41] Bielanski A. & Haber J. (1991). *Oxygen in Catalysis*, pp 132-139. New York: Chemical Industries.
- [42] Tsang S.C., Claridge J.B. & Grenn M.L.H. (1995). *Catal. Today*, **23**, 3.
- [43] Cuif J.P., Blanchard G, Touret O., MARCZI M & Quéméré E. (1996). *SAE Paper*, **961906**, 13.
- [44] Cuif J.P., Blanchard G, Touret O., MARCZI M & Quéméré E. (1997). *SAE Paper*, **970463**, 1.
- [45] Trovarelli A., de Leitenburg C. & Dolcetti G. (1997). *Chemtech*, 32.
- [46] Pijolat M., Prion M., Soustelle M., Touret O. & Nortier P. (1995). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 3941.
- [47] Pengpanich S., Meeyoo V., Rirksomboon T. & Bunyakiat K. (2002). *Appl. Catal. A*, **234**, 221.
- [48] Mattos L.V., Rodino E., Resasco D.E., Passos F.B. & Noronha F.B. (2003). *Fuel Procession Technology*, **83**, 147.
- [49] Xu S. & Wang X. (2005). *Fuel*, **84**, 563.
- [50] Youn M.H., Seo J.G., Cho K.M., Park S., Park D.R., Jung J.C. & Song I.K. (2008). *In. J. Hydrogen Energy*, **33**, 5052.
- [51] He H. & Hill J.M. (2007). *Applied Catalysis A: General*, **317**, 284.
- [52] Larrondo S., Vidal M.A., Irigoyen B., Craievich A.F., Lamas D.G., Fábregas I.O., Lascalea G.E., Walsöe de Reça N.E. & Amadeo N. (2005). *Catalysis Today*, **107–108**, 53.
- [53] Klug H. & Alexander L. (1974). *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, p.618. New York: John Wiley and Sons.
- [54] Gregg S.J. & Sing K.S.W. (1982). *Adsorption Surface Area and Porosity*, London: Academic Press Inc.
- [55] Monti D.A. & Baiker A. (1983). *J. Catal.*, **83**, 323.
- [56] Malet P. & Caballero A. (1988). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **84**, 2369.

- [57] Lamas D.G., Lascalea G.E., Cabezas M.D., Fuentes R.O., Fábregas I.O., Fernández de Rapp M.E., Walsøe de Reza N.E., Larrondo S., Tejada R., Amadeo N. (2003). *Actas de las Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA*, p.1030.
- [58] Trovarelli A. (1996). *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **38**, **4**, 439.
- [59] Yashima M., Ohtake K., Kakihana M. & Yoshimura M. (1994). *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 2773.
- [60] Yashima M., Morimoto K., Ishizawa N. & Yoshimura M. (1993). *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 1745.
- [61] Meriani S. (1989). *Mat. Sci. Eng. A* **109**, 121.
- [62] Vlaic G., Fornasiero P., Geremia S., Kaspar J. & Graziani M. (1997). *J. Catal.* **168**, 386.
- [63] Zamar F., Trovarelli A., De Leitenburg C & Dolcetti. (1995). *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 965.
- [64] Balducci G., Islam M.S., Kašpar J., Fornasiero P. & Graziani M. (2000). *Chem. Mater.*, **12**, 677.
- [65] Balducci G., Kašpar J., Fornasiero P., Granziani M., Islam M.S. & Gale J.D. (1997). *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1750.
- [66] Fornasiero P., Monte R.D., Rao G.R., Kašpar J., Meriani S. & Trovarelli A. (1995). *J. Catal.*, **151**, 168.
- [67] Balducci G., Fornasiero P., Di Monte R., Kašpar J., Meriani S. & Graziani M. (1995). *Catal. Lett.*, **33**, 193.
- [68] Kundakovic L. & Flytzani-Stephanopoulos M. (1998). *J. Catal.*, **179**, 203.
- [69] Duprez D. (2006). *Catalysis Today*, **112**, 17.
- [70] Trovarelli A., Zamar F., Llorca J., de Leitenburg C., Dolcetti G. & Kissz J.T. (1997). *J. Catal.*, **169**, 490.
- [71] Vidal M.A. *Comportamiento Catalítico de los Óxidos Mixtos de Ce/Zr en la Oxidación Directa de Metano*. Tesis de Grado en Ingeniera Química, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
- [72] Bozo C., Guilhaume N., Garbowski E. & Primet M. (2000). *Catal. Today*, **59**, 33.

- [73] Nagai Y., Yamamoto T., Tanaka T., S.Yoshida S., Nonaka T., Okamoto T., Suda A. & Sugiera M. (2002). *Catal. Today*, **74**, 225.
- [74] Fornasiero P., Fonda E., Di Monte R., Vlaic G., Kašpar J. & Graziani M. (1999). *J. Catal.*, **187**, 177.
- [75] Ibrahim H.H. & Idem R.O. (2008). *Energy & Fuels*, **22**, 878.
- [76] Wu X., Fan J., Ran R., Yang J. & Weng D. (2005). *Journal of Alloys and Compounds*, **395**, 135.
- [77] Chen J., Wua Q., Zhang J. & Zhang J. (2008). *Fuel*, **87**, 2901.
- [78] Zhang Q., Shen M., Wen J., Wang J. & Fei Y. (2008). *Journal of Rare Earths*, **26-3**, 347.
- [79] Balducci G., Kašpar J., Fornasiero P., Granziani M. & Islam M.S. (1998). *J.D.J. Phys. Chem. B*, **102**, 557.
- [80] Duprez D. & Descorne C. (2002). *Catalysis by Ceria and Related Materials*, ed. A. Trovarelli. 243-280. London: Imperial College Press.
- [81] Shishido T., Sokenobu M., Morioka H., Kondo M., Wang Y. & Tatakai K. (2002). *Appl. Catal. A*, **223**, 35.
- [82] Fukada S., Nakamura N. & Monden J. (2004). *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 619.
- [83] Koh A.C.W., Chen L., Leong W.K., Johnson B.F.G., Khimyak T. & Lin J. (2007). *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 725.
- [84] Corbo P. & Migliardini F. (2007). *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 55.
- [85] Sinev M.Y., Graham G.W., Haach, L.P. & Shelef M.J. (1996) *Mater. Res.*, **11**, 1960.
- [86] Montoya J.A., Romero-Pascual E., Gimon C., Del Angel P. & Monzón A. (2000). *Catalysis Today*, **63**, 71.
- [87] Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Kašpar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A. & Graziani M. (1996). *J. Catal.*, **164**, 173.
- [88] de Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J., Bini G. & Cavani F. (1996). *Appl. Catal. A: Gen.*, **139**, 161.
- [89] Di Monte R., Fornasiero P. & Kašpar J. (2000). *Chem Commun.*, 2167.

- [90] Nunan J.G. (1997). *SAE*, **970467**, 77.
- [91] Jian-Liang C., Yan W., Tong-Ying Z., Shi-Hua W., Zhong-Yong Y. (2008). *Appl. Catal. B: Environ.*, **78**, 120.
- [92] Tsang S.C., Claridge J.B. & Grenn M.L.H. (1995). *Catalysis Today*, **23**, 3.

CAPITULO 5

*Más que amor, dinero, respeto, justicia,
fama... dénme verdad.*

-Henry David Thoreau (1817-1862).

¿No hay belleza en la verdad?

-George Herbert (1593–1633).

5 Conclusiones generales.

En esta Tesis Doctoral se estudió el método de gelificación-combustión utilizado en el CINSO para la síntesis de polvos nanocristalinos homogéneos en composición. En el caso de soluciones sólidas basadas en ZrO_2 , se observaron formas metaestables de la fase tetragonal, las cuales tienen gran interés en el campo de celdas de combustible de óxido sólido. Dado que el objetivo último es montar una celda de combustible de óxido sólido, se midieron las propiedades eléctricas de cerámicos densos ZrO_2 - Y_2O_3 y ZrO_2 - CaO (que son útiles como electrolitos) y las propiedades catalíticas de ZrO_2 - CeO_2 (que es útil como ánodo).

Un aporte original de esta Tesis Doctoral fue el estudio detallado y sistemático de las rutas de síntesis de gelificación-combustión utilizadas en el CINSO para generar materiales nanométricos, identificándose los parámetros que permiten obtener sistemáticamente polvos cerámicos nanocristalinos.

Se determinó que la estructura local alrededor del Zr, en el gel, es la misma que la aceptada cuando éste se encuentra disuelto (en estado de tetrámero, $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$) o en sus sales con Cl^- o NO_3^- , mientras que el Y se encuentra aislado.

Los polvos sintetizados por gelificación-combustión presentaron granos compuestos por cristalitas fuertemente aglomeradas con porosidad tanto entre los granos como entre las cristalitas. Esta estructura se puede modelar por dos densidades electrónicas con una interfaz abrupta.

Se presentó un estudio detallado de la estructura cristalina y del orden atómico local de soluciones sólidas nanocristalinas, homogéneas en composición, de ZrO_2 -4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16 % molar CaO , ZrO_2 -2,8, 4, 6, 9, 10, 11 y 12 % molar Y_2O_3 y ZrO_2 -15, 40, 50, 60, 65, 70, 80 y 90 % molar CeO_2 .

Las técnicas usadas para la caracterización de los polvos cerámicos, XPD, EXAFS y espectroscopía Raman, coinciden en establecer los límites en composición t' / t'' y t'' / cúbica en 9 (± 1) y 13 (± 1) % molar CaO , 9,5 ($\pm 0,5$) y 10,5 ($\pm 0,5$) % molar Y_2O_3 y 68 (± 2) y 85 (± 5) % molar CeO_2 , respectivamente.

Además, se estableció que la transición en composición de tetragonal a cúbica está relacionada con un cambio de simetría del enlace Zr-O, pasando de dos subesferas en la fase tetragonal hacia una única esfera en la fase cúbica.

Se encontró un acuerdo excelente, para todas las soluciones sólidas estudiadas, entre las distancias promedio catión-oxígeno determinadas por EXAFS o SR-XPD, pero el desacuerdo encontrado entre la coordinación determinada por EXAFS y la esperada de acuerdo a la estructura cristalina (o la ambigüedad en la determinación del desorden o coordinación del Zr), demuestra que la estructura local de la ZrO_2 todavía no está completamente comprendida.

El análisis realizado de los geles y el análisis estructural de los polvos cerámicos permiten establecer claramente la homogeneidad de éstos últimos. De ésta manera se descarta la presencia de heterogeneidades a nivel nanométrico.

Se logró retener la forma t'' de la fase tetragonal en cerámicos de ZrO_2 -9 % molar Y_2O_3 y ZrO_2 -12 % molar CaO, pudiéndose realizar una estimación grosera del tamaño de grano crítico para la transición t'' / cúbica, que resultó entre 350 y 1000 nm y entre 240 y 800 nm, respectivamente. Para el caso de ZrO_2 -12 % molar CaO ésto es un resultado novedoso pues no hay reportado cerámicos t'' en la literatura.

Las muestras de ZrO_2 -90 % molar CeO_2 son interesantes materiales para ánodo de SOFCs de dos cámaras operadas con CH_4 , pues catalizan su oxidación total. En cambio, los polvos cerámicos impregnados, 9%Ni/Z16 y 50%Ni/Z16, se comportan como catalizadores de oxidación parcial, convirtiendo al CH_4 muy selectivamente en H_2 y CO en proporción 2:1 (proporción teórica). Por lo tanto, son excelentes candidatos a ser usados como ánodos en SOFCs de una sola cámara.

Dado que estos materiales presentaron propiedades interesantes para su uso en celdas de combustible de óxido sólido, a futuro se los probará en operación en celdas SOFCs.

APENDICES

Absorción de rayos X (XAS).....	A.1
Área específica superficial (BET).....	A.5
Difracción de Rayos X (XPD).....	A.6
Refinamiento de Rietveld.....	A.7
Ecuación de Scherrer.....	A.7
Dispersión de rayos X a pequeños ángulos (SAXS).....	A.9
Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	A.12
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	A.15
Espectroscopía Raman.....	A.16
Microscopía electrónica.....	A.17
Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	A.17
Microscopio electrónico ambiental de barrido (ESEM).....	A.18
Microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	A.18
Termografía.....	A.19

Absorción de rayos X

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) estudia los detalles de como los rayos X son absorbidos por un átomo en energías cercanas y por encima (algunos cientos de eV) de un nivel electrónico.

Ya que XAS es una sonda atómica, hay pocas restricciones sobre las muestras que pueden ser estudiadas. Todos los átomos tienen niveles electrónicos y la absorción puede ser medida esencialmente para cada elemento de la tabla periódica. Más importante aún, la cristalinidad no es un requisito, haciendo a esta técnica una de las pocas sondas estructurales disponibles para materiales no cristalinos o muy desordenados, incluso soluciones.

Expresamente, es la modulación de la probabilidad de absorción de rayos X de un átomo debido al estado químico y físico de éste. Los espectros de XAS son sobre todo sensibles al estado de oxidación formal, química de coordinación y distancias, número de coordinación y especies de los átomos que inmediatamente rodean al elemento seleccionado. A causa de esta dependencia, XAFS proporciona un práctico, y relativamente simple, modo de determinar el estado químico y la estructura atómica local para una especie atómica seleccionada.

En muchos casos, las mediciones de XAS pueden ser hechas sobre elementos minoritarios y hasta trazas, dando una medida única y directa del estado químico y físico de especies diluidas en una variedad de sistemas.

El espectro de absorción de rayos X se divide típicamente en dos regímenes: espectroscopía de absorción de rayos X cercana al borde (XANES) y espectroscopia de absorción de rayos X extendida en energía (EXAFS). Aunque los dos tengan el mismo origen físico, esta diferencia es conveniente para entender su interpretación. XANES es fuertemente sensible al estado de oxidación formal y a la química de coordinación (p.ej, octaédrica, tetraédrica) del átomo de absorción, mientras que EXAFS es usado para determinar las distancias, el número de coordinación y la especie de los vecinos del átomo absorbente.

En el régimen de energía de rayos X, la luz es absorbida por la materia a través del efecto fotoeléctrico. En este proceso, un fotón de rayos X es absorbido por un

electrón ocupando un nivel cuántico principal fuertemente ligado (como el 1s o el 2p) de un átomo.

Si la energía de unión del electrón es menor que la del rayo X, el electrón puede ser removido de su nivel cuántico. En este caso, el rayo X es absorbido, con una probabilidad μ (también llamado coeficiente de absorción) y para energías superiores a la energía de unión, el exceso es cedido a un fotoelectrón que es expulsado del átomo.

Si la energía del fotón X coincide con la energía de unión de un nivel, se produce un salto brusco en la absorción del haz de rayos X, llamado borde o canto de absorción.

XAS se ocupa del valor de μ en función de la energía, cerca y justo encima (algunos cientos de eV) de un borde.

La señal EXAFS, que como se menciona arriba es la modulación de μ en función de la energía, se produce debido a que el valor del coeficiente de absorción depende de si existe o no un nivel electrónico disponible (si hay un electrón en la posición del átomo con la energía y momento apropiados); la presencia del fotoelectrón retrodispersado por los átomos vecinos modifica el coeficiente de absorción: este es el origen de la señal.

Otra manera de decirlo es que la modulación es causada por efectos de interferencia entre la función de onda del fotoelectrón excitado al propagarse y su reflexión parcial por los átomos vecinos que rodean al átomo absorbente.

Considerando todo lo anterior la señal EXAFS ($\chi(k)$) puede modelarse como:

$$\chi(k) = S_o^2 \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \text{sen} [2k R_j + \delta_j(k)] e^{\frac{-R_j}{\lambda(k)}}$$

donde

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

E: energía.

E_0 : energía del borde.

\hbar : constante de Planck dividido sobre 2π .

Parámetros electrónicos:

S_o^2 : factor de dispersión inelástico.

$f_j(k)$: amplitud de retro-dispersión del átomo j^{esimo} .

$\delta_j(k)$: cambio de fase producido por el átomo j^{esimo} .

$\lambda(k)$: camino libre medio del fotoelectrón.

Parámetros estructurales:

N_j : Numero de vecinos.

R_j : distancia al átomo vecino.

σ_j : factor de Debye-Waller.

Para resolver esta ecuación es necesario conocer o bien los parámetros electrónicos o bien los parámetros estructurales. En este último caso se puede usar un patrón de estructura bien conocida, de cual se obtienen entonces los parámetros electrónicos, útiles luego para obtener los parámetros estructurales de las muestras.

Si se conocen los parámetros electrónicos, bien por haber medido un estándar (el cual no siempre existe) o bien mediante cálculos teóricos, se puede entonces obtener los parámetros estructurales de las muestras.

Debido a los términos R^{-2} y λ (típicamente entre 5 y 30 Å) esta técnica es de carácter local, determinándose la estructura alrededor del átomo no mucho más allá de 5 Å.

Vale la pena mencionar que EXAFS mide un promedio unidimensional de distancias instantáneas interatómicas para cada esfera de coordinación del átomo absorbedor^{1,2}. Por lo tanto, la distancia interatómica media determinada por medio del análisis de EXAFS es generalmente ligeramente más grande que la verdadera, debido al efecto de las vibraciones térmicas normales a la dirección del enlace¹. Ya que este efecto es sólo apreciable a temperaturas altas², puede ser despreciado a temperatura ambiente, el caso de las mediciones en esta Tesis.

El parámetro σ representa una combinación de desorden dinámico (movimiento térmico) y estático (dispersión en ángulos de enlace y distancias). Dado que todas las muestras caracterizadas en esta Tesis fueron medidas a la misma temperatura, el

¹ Dalba G. & Fornasini P. (1997). *J. Synchrotron Rad.*, **4**, 243.

² Filipponi A. & Di Cicco A. (1995). *Phys. Rev. B*, **51**, 12322.

desorden térmico puede ser considerado constante. Por lo tanto, este parámetro puede ser usado para detectar eventuales diferencias en el desorden estático de las muestras.

Para asegurar la consistencia de los resultados, los ajustes fueron conducidos comenzando desde diversas condiciones iniciales para todos los modelos. Los ajustes obtenidos por este procedimiento fueron estadísticamente indistinguibles el uno del otro, para todas las composiciones y modelos. Los ajustes entre los modelos teóricos y los datos fueron realizados en el espacio real.

Por ultimo, como la fase se determina mucho mejor que la amplitud en la señal de EXAFS, todas las distancias medias obtenidas son determinadas con una precisión del 0.5 %.

Área específica superficial

La teoría de BET, que toma su nombre de los apellidos de las personas que la idearon (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller), se aplica para explicar la adsorción física de moléculas de gas sobre una superficie sólida y permite obtener el área específica superficial de una muestra.

La teoría es una expansión a adsorción multicapa de la de Langmuir, asumiendo que las moléculas de gas, generalmente N_2 , se adsorben en forma no específica como una monocapa sobre la superficie limpia de la muestra cubriéndola totalmente, que no hay interacciones entre las diferentes capas y que se puede aplicar la teoría de Langmuir a cada monocapa.

Esta medición se realiza a temperatura de N_2 líquido ($-196^\circ C$), con una muestra previamente desgasada (utilizando vacío y temperatura), en un balón cerrado donde se introduce cantidades conocidas de N_2 y se registra la presión de equilibrio. Estos datos son luego tratados y se obtiene el área específica superficial de la muestra.

Difracción de rayos X

Cuando un rayo X incide en un átomo, cada uno de sus electrones dispersa parte de la radiación en forma coherente (en fase con el rayo incidente) y la intensidad del haz dispersado es proporcional al número de electrones y a $\frac{\text{sen}(\theta)}{\lambda}$ (donde θ es el ángulo formado por el haz incidente y el dispersado y λ la longitud de onda de la radiación).

En la dirección del haz incidente ($\theta = 0$) la intensidad del haz dispersado es igual a n veces la intensidad del haz dispersado por un electrón (donde n es el número de electrones del átomo), pero si se consideran direcciones diferentes de la incidente, y considerando que la distancia entre electrones y la longitud de onda es comparable, la onda difractada por cada electrón presenta una pequeña diferencia de fase que se incrementa con $\frac{\text{sen}(\theta)}{\lambda}$, siendo esta es la razón de la pérdida de intensidad difractada a medida que se aumenta el ángulo θ y por consiguiente de la pérdida de información a altos ángulos.

Los cristales presentan arreglos regulares en tres dimensiones (red) de átomos y los rayos X se pueden considerar como ondas de radiación electromagnética. Los átomos dispersan rayos X, principalmente a través de sus electrones; así, un rayo X que incide en un electrón produce ondas esféricas secundarias que emanan de él. Este fenómeno se conoce como dispersión. Un arreglo regular de dispersores produce un arreglo regular de ondas esféricas. Aunque estas ondas se cancelan una a otra en la mayoría de las direcciones (interferencia destructiva), en algunas direcciones bien definidas se produce interferencia constructiva, estas direcciones están determinadas por la ley de Bragg:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda$$

donde d es la distancia entre los planos de la red.

En una muestra de polvos existen una cantidad enorme de cristales, idealmente orientados al azar, y por ello, en vez de obtenerse un haz difractado discreto, para un plano determinado, se obtiene un círculo, por lo que la información tridimensional del cristal es proyectada a una sola dimensión. Este registro, para varios planos, es llamado difractograma, y la posición e intensidad de los picos esta determinada por la simetría y tamaño de la celda unidad, así como la naturaleza y posición de los átomos en ella.

Refinamiento de Rietveld

El método de Rietveld permite el refinamiento de estructuras cristalinas (necesita del conocimiento previo del grupo espacial al que pertenece la muestra) mediante el ajuste, por cuadrados mínimos, entre el difractograma experimental y el teórico.

El método minimiza la función residuo:

$$\rho = \sum w_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2$$

donde

w peso estadístico.

$y_{i,obs}$ numero de cuentas observadas en el paso i .

$y_{i,calc}$ numero de cuentas calculadas para el paso i .

este ultimo se obtiene, utilizando teoría de difracción, de

$$y_{i,calc} = S \sum L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_f$$

donde

S factor de escala.

K representa los índices de Miller, para una dada reflexión de Bragg.

L_K factores de Lorentz, polarización y multiplicidad.

F_K factor de estructura de la reflexión.

Φ función de perfil de la reflexión.

P_K función de orientación preferencial.

A factor absorción.

y_f numero de cuentas del fondo para la posición i , en general modelado con una función polinómica de grado 5.

Una vez realizado un ajuste satisfactorio, se obtiene, entre otros parámetros, los ángulos y constantes de red y las coordenadas, factor de ocupación y parámetros térmicos (isótopos o no) de cada átomo.

Ecuación de Scherrer

La ecuación de Scherrer surge de considerar el tamaño finito de un dominio coherente de difracción (cristalita); si esta fuese infinita el ancho de las reflexiones de Bragg seria cero, pero cualquier cristalita tiene un tamaño finito, por lo que toda

reflexión de Bragg presenta un cierto ancho. En la práctica el ancho a mitad de altura debido al tamaño de cristalitas con tamaños mayores a 200 nm es insignificante. El tamaño promedio de la cristalita en la dirección normal a la reflexión considerada se determina entonces a partir de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde D es el tamaño de la cristalita, K es la constante de Scherrer (cuyo valor depende de varios factores, usualmente toma el valor de 0,9), λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, β es el ancho de pico a mitad de altura, al que debe restarse el ancho instrumental (ancho debido a los efectos foráneos a la muestra) y θ es la posición del pico.

Dispersión de rayos X a bajos ángulos

La dispersión de rayos X se nombra “dispersión de rayos X a bajos ángulos” (SAXS, por sus siglas en inglés) cuando las medidas son confinadas a ángulos más pequeños que ~ 10 grados. Estas medidas proporcionan información relevante si el radio medio del objeto o las distancias inter-objeto son alrededor de 5-500 veces la longitud de onda utilizada en el experimento (típicamente $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$).

Por el contrario, si los objetos son muy grandes con respecto a la longitud de onda (digamos, tamaños mayores a $1 \text{ }\mu\text{m}$), la intensidad dispersada se concentra dentro de un dominio extremadamente pequeño del ángulo, cercana a la posición del haz directo, posición que es ocultada por el “beam stopper” colocado cerca del detector.

Por otra parte, SAXS no contiene ninguna información sobre las oscilaciones en la densidad electrónica asociada a la naturaleza atómica de la estructura. Esta información se puede encontrar solamente a ángulos más grandes. Esto implica que la ventana de tamaños que pueden ser sondados por SAXS se extiende de cerca de 10 a 1000 \AA .

El proceso básico de la dispersión de rayos X por los materiales es la interacción fotón-electrón. La dispersión elástica de rayos X por materiales nanoestructurados es un fenómeno similar a la dispersión de la luz visible por una máscara con agujeros micrométricos. Un análogo 3D de la máscara puede ser un material que contiene nanoporos o un arreglo de nano-objetos.

Los poros u objetos individuales desempeñan el mismo papel en experimentos de dispersión de rayos X que los agujeros microscópicos en la máscara. La dispersión a bajo ángulo es producida por heterogeneidades en la densidad electrónica a nivel nanométrico. SAXS proporciona información relevante sobre la forma, el tamaño, la distribución de tamaño y la correlación espacial de estas heterogeneidades en la densidad electrónica.

Los polvos cerámicos estudiados en el capítulo 2 se modelaron como una matriz densa en la que se encuentra embebida un set polidisperso de nanoporos. Se asumió que la fuente predominante de la señal SAXS era la nanoporosidad encontrada dentro de los aglomerados.

A fin de analizar los datos experimentales, se aplico un modelo simple de dos densidades electrónicas que consiste en un juego de nanoporos esférico isótropo, diluido y polidisperso (con una densidad electrónica $\delta_1 = 0$), embebidos en una matriz homogénea de densidad δ_0 . En este modelo, la intensidad SAXS viene dada por

$$I(q) = \int_0^{\infty} N(R) I_1(q, R) dR \quad (\text{SAXS1})$$

donde $N(R)$ es la cantidad de nanoporos por unidad de radio, R y $I_1(q, R)$ es la intensidad SAXS producida por un único objeto esférico de radio R

$$I_1(q, R) = (\Delta\delta)^2 \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)^2 \left[\frac{3(\text{sen}(qR) - qR\text{cos}(qR))}{(qR)^3} \right]^2 \quad (\text{SAXS2})$$

donde $\Delta\delta$ es la diferencia en la densidad electrónica entre las dos fases. En caso de poros embebidos en una matriz homogénea, $\Delta\delta$ se asume igual a δ_0 .

La ecuación **SAXS1** fue resuelta usando el software GNOM³, cuya entrada es la curva SAXS experimental correspondiente a los materiales estudiados después de la substracción de la intensidad parásita y la salida es la función de distribución de volumen de los nanoporos

$$V(R) = \left(\frac{4}{3} \right) \pi R^3 N(R) \quad (\text{SAXS3})$$

La intensidad SAXS para una estructura porosa que puede ser modelada como un sistema de dos densidades electrónicas que consiste en un set de nano-objetos diluido e isótropo, presenta dos comportamientos asintóticos a bajo y a alto q , definidos por las ecuaciones de Guinier y Porod, respectivamente. La ecuación de Guinier⁴ permite determinar el valor medio del radio de giro, el cual le da más peso a las partículas grandes que a las pequeñas. Esta ecuación es en la práctica sólo útil para sistemas de partículas con una estrecha distribución de tamaño.

³ Svergun D. (1992). *J. Appl. Cryst.*, **25**, 495–503.

⁴ Guinier A. & Fournet G. (1955). *Small-Angle Scattering of X-rays*, capítulo 2. New York: Wiley.

En el límite a alto q , la intensidad SAXS de un sistema de dos densidades electrónicas con una interfaz abrupta obedece la ecuación de Porod⁵,

$$I(q) = 2\pi(\Delta\delta)^2 \left(\frac{S}{q^4} \right) \quad (\text{SAXS4})$$

que en este caso puede ser aplicada para determinar el área de interfaz, S , entre el material sólido y los nanoporos. La ecuación de Porod es válida para sistemas de dos densidades electrónicas isótropas con interfaces abruptas.

En el caso particular de un set diluido de partículas esféricas, el área superficial total puede ser alternativamente determinada de la salida de GNOM como:

$$S = \int_0^{\infty} 4\pi R^2 N(R) dR = 3 \int_0^{\infty} \frac{V(R)}{R} dR \quad (\text{SAXS5})$$

Las ecuaciones **SAXS1**, **4** y **5** fueron aplicadas para caracterizar la estructura de nanoporos de todos los materiales estudiados. Sin embargo, ya que nuestras medidas de SAXS no fueron realizadas en unidades absolutas, el análisis de datos sólo da $N(R)$, $V(R)$ y S en una escala relativa. Incluso aunque varios resultados reportados aquí sean cantidades proporcionales a $N(R)$, $V(R)$ y S , estos parámetros, en una escala relativa, son útiles para propósitos de comparación cuando se refieren a la nanoporosidad desarrollada en las muestras preparadas con diferentes combustibles y a cambios debidos a diferencias en la temperatura de calcinación.

⁵ Porod G. (1982). *Small Angle X-ray Scattering*, edited by O. Kratky & O. Glatter, pp. 17–51. London: Academic Press.

Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica utilizada para caracterizar muchas de las propiedades eléctricas de los materiales y sus interfaces con electrodos eléctricamente conductores.

Estas interfaces (que presentan un abrupto cambio en propiedades físicas) se polarizan de forma característica, lento para reacciones químicas en puntos triples (atmósfera, electrodo, electrolito), más rápido entre fronteras de grano en materiales policristalinos o el volumen, permitiendo, en principio, distinguir las contribuciones de estos diferentes procesos.

Estas contribuciones se pueden modelar como dobles capas eléctricas y sus reactancias capacitivas se caracterizan mediante una distribución de tiempos de relajación.

La respuesta eléctrica total esta compuesta de varios procesos, como ser: transferencia de electrones a o desde especies neutras o cargadas en la interfaz electrodo-electrolito, la migración de átomos cargados en el electrolito, etc.

La respuesta puede verse afectada por anomalías en la estructura de bandas en el borde de grano, presencia de fases secundarias y/o defectos puntuales en el volumen.

La estructura física real de la interfaz electrodo-electrolito, defectos estructurales, forma irregular, cortocircuitos y/o especies adsorbidas también influyen el campo eléctrico local y por consiguiente la respuesta.

EIS usualmente se mide aplicando una perturbación al sistema en forma de un voltaje de corriente alterna y midiendo la intensidad y diferencia de fase de la corriente.

Del análisis de los datos se pueden obtener parámetros relativos tanto al material (conductividad, constante dieléctrica, movilidad de cargas, concentraciones de equilibrio de especies cargadas) como de la interfaz (cinéticas de adsorción, capacitancia, y coeficientes de difusión de especies neutras en el electrodo).

En los espectros de impedancia, Z , de sólidos policristalinos, como es el caso estudiado en esta Tesis, se suelen encontrar dos procesos, uno asociado a la conducción en el interior de grano y otro en el borde, este último siempre presenta una mayor constante de tiempo y, por ende, una frecuencia de relajación menor. Los datos

generados por esta técnica usualmente se modelan utilizando un circuito equivalente (un circuito de componentes electrónicos) que presenta la misma respuesta en frecuencia; desafortunadamente diferentes circuitos equivalentes presentan respuestas en frecuencia que resultan idénticas. Generalmente se utilizan circuitos que tienen una combinación en serie de elementos formados por una resistencia y un capacitor en paralelo (un elemento por cada proceso presente). Por lo ya discutido arriba en este apéndice, los procesos de conducción presentan en realidad una distribución de frecuencias de relajación, en vez de un valor único. Es por ello que es mejor utilizar en el ajuste un elemento constante de fase (CPE), propuesto por primera vez por K.S. Cole y R.H. Cole⁶, en vez de un capacitor. Un CPE (Q) se lo define como:

$$Z_Q = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$$

a diferencia de un capacitor ideal (C):

$$Z_C = \frac{1}{Cj\omega}$$

donde ω es la frecuencia angular, j es el número imaginario y n depende del ancho de la distribución de frecuencias. Se nota que las unidades de Q dependen de n , por lo que para comparar entre mediciones, es necesario obtener C , mediante:

$$C = Q^n \rho^{\frac{1-n}{n}}$$

Los datos obtenidos de las mediciones se suelen graficar en un diagrama de Nyquist (ver **Figura 4.18**), donde se representa la parte real, Z_R , y la parte imaginaria, $-Z_i$, de la impedancia en los ejes x e y , respectivamente. Cada punto de este gráfico representa una frecuencia distinta de medida.

Modelando la respuesta en frecuencia del sistema se obtiene en realidad la resistencia, R , de cada proceso, que depende del área, A , y espesor, l , de la muestra. Para eliminar esta dependencia, se define la resistividad, ρ , o su inversa, la conductividad, σ :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = R \frac{A}{l}$$

⁶ Albella Martin J.M. & Martínez Duart J.M. (1982). *Física de diaelectricos*, Barcelona: Marcombo.

Una cantidad que se usa habitualmente en EIS es la conductividad específica de borde grano, σ'_{bg} , definida como la conductividad del borde de grano, σ_{bg} , normalizada por la cantidad de bordes de grano, y que se define como:

$$\sigma'_{bg} = \frac{\sigma_{bg} \times \xi}{dg}$$

donde dg es el tamaño promedio de grano y ξ es el ancho del borde de grano.

Los portadores de carga de los materiales tratados en el capítulo 4 presentan una baja movilidad, μ , y deben ser activados térmicamente. La conductividad, en el rango de temperaturas medida, aumenta con la temperatura y sigue una expresión de tipo Arrhenius:

$$\mu = \frac{\mu_0}{T} e^{\left[\frac{-Ea}{RT}\right]}$$

donde Ea es la energía de activación y μ_0 un factor que depende de parámetros tales como la distancia de salto, número de vacancias vecinas, etc.

Por otro lado, la conductividad iónica, σ , se relaciona con μ a través de la concentración de portadores, vacancias de oxígeno en este caso, $[V_O^{\bullet\bullet}]$, y de su carga, $z_i e$, según:

$$\sigma = z_i e [V_O^{\bullet\bullet}] \mu$$

Combinando estas dos últimas ecuaciones, se obtiene:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{\left[\frac{-Ea}{RT}\right]}$$

La energía de activación mencionada en la **Tabla 4.3**, se calcula de la pendiente de un gráfico de $\ln(\sigma T)$ versus $1/T$, con T la temperatura absoluta.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético abarca las longitudes de onda entre 0.78 y 1000 μm . La mayoría de las aplicaciones analíticas sólo utilizan la región que abarca de 2.5 a 15 μm (mas comúnmente especificada en cm^{-1} , de 4000 a 400 cm^{-1}).

La espectroscopia infrarroja aprovecha el hecho de que las moléculas presentan frecuencias específicas en las cuales rotan o vibran, correspondientes a transiciones entre niveles de energía discretos.

Estas frecuencias de resonancia están determinadas por la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la masa de sus átomos y por acoplamientos entre niveles electrónicos y vibracionales.

Para que un modo vibracional sea activo al IR, dicha vibración debe generar un cambio neto en el momento dipolar de la molécula, de esta manera la molécula absorbe radiación y aparece una banda a esa frecuencia en un espectro de absorbancia.

Las frecuencias de resonancia pueden en una primera aproximación relacionarse con la fuerza del enlace y la masa de los átomos en él. Por lo tanto la vibración puede asociarse a un tipo específico de enlace y no a una molécula en si.

Espectroscopía Raman

Cuando un haz de luz incide contra un sólido, este interactúa de alguna manera. En particular, este haz se dispersa en todos los ángulos posibles, si la energía de la luz dispersada es la misma, se llama dispersión Rayleigh, pero si esta cambia, el fenómeno se conoce como dispersión Raman.

La diferencia de energía entre el haz incidente y el haz dispersado se encuentra en la zona del infrarrojo medio (entre 4000 y 400 cm^{-1}); por este y otros motivos se puede demostrar que este fenómeno es consecuencia del mismo tipo de cambios vibratorios cuánticos que dan lugar a la absorción infrarroja.

Esencialmente lo que sucede al irradiar, usualmente con un haz de luz monocromática generado por un láser, es que el campo eléctrico interactúa con los electrones y los polariza-despolariza periódicamente. Como consecuencia de esto, una cierta cantidad de energía es retenida en el llamado estado *virtual*, relajando luego al estado fundamental emitiendo fotones en todas direcciones. Una pequeña proporción (aprox. 1 en 10^6) de estos fotones son emitidos con más o menos energía que la de la fuente. Esto sucede porque la radiación interactúa con los fonones de la red cristalina o con modos normales vibratorios de una molécula.

Esta diferencia de energía, entonces, provee información sobre la estructura de la muestra (en el caso de sólidos, muchas veces la fase), o para el caso de moléculas, la presencia o no de ciertos grupos.

Para que un modo normal de vibración sea activo en Raman, éste debe cambiar la polarizabilidad de la muestra.

Microscopía electrónica

En un microscopio típico, los electrones se emiten termoiónicamente desde un cátodo (usualmente tungsteno o LaB₆) y se aceleran hacia un ánodo. Los electrones se pueden emitir también usando un cátodo de emisión por efecto campo (FEG, por sus siglas en inglés).

Microscopio electrónico de barrido (SEM, en inglés).

El haz de electrones, que tiene típicamente una energía entre algunos cientos de eV a 40 keV, es enfocado por uno o dos lentes magnéticas condensadoras en un haz con un punto focal muy estrecho, de 0.4 a 5 nm. El haz pasa a través de pares de bobinas de barrido o pares de placas de desviación en la columna, que guían al haz horizontal y verticalmente de modo que explore un área rectangular de la superficie de la muestra.

Cuando el haz primario interactúa con la muestra, los electrones pierden energía por repetidas dispersiones y absorciones dentro de un volumen en forma de lagrima conocido como volumen de interacción, que se extiende desde la superficie, hasta entre 100 nm a 5 μm de profundidad. El tamaño del volumen de interacción depende de la energía del electrón, del número atómico y de la densidad de la muestra. El intercambio de energía entre el haz y la muestra da lugar a reflexión de electrones de alta energía por dispersión elástica, emisión de electrones secundarios por dispersión inelástica y a emisión de radiación electromagnética. La detección de estas emisiones permite la generación de una imagen.

El modo más común de generación de imágenes recoge los electrones secundarios de baja energía (< 50 eV). Debido a su baja energía, estos electrones se generan a pocos nanómetros de la superficie, por lo que realmente se ve la topografía de la muestra.

Los electrones son detectados por un detector tipo Everhart-Thornley. La señal que resulta se exhibe como una distribución bidimensional de intensidades. El brillo de la señal depende del número de los electrones secundarios que alcanzan el detector. Bordes y proyecciones tienden a ser más brillantes que superficies completamente planas, lo que da lugar a imágenes con un aspecto bien definido y tridimensional.

Dado que la sonda utilizada son electrones, todo el sistema debe estar en alto vacío y en el caso de observar materiales aislantes, como los cerámicos densos de

circonia, se debe recubrir la muestra con una película conductora, que en este caso fue de oro.

Microscopio electrónico ambiental de barrido (ESEM, en inglés).

La acumulación de carga eléctrica en la superficie de especímenes no conductores puede ser evitada usando un ESEM; en él, la muestra se encuentra a una presión más alta que el vacío de la columna óptica del electrón. Los iones positivamente cargados generados por interacciones del haz de electrones con el gas ayudan a neutralizar la carga negativa en la superficie de la muestra. La presión del gas en el compartimiento puede ser controlada, y el tipo de gas usado se puede variar según la necesidad.

Microscopio electrónico de transmisión (TEM, en inglés).

En un TEM los electrones son acelerados típicamente a 100-200 keV y mediante lentes magnéticas enfocados sobre la muestra, todo el sistema debe entonces estar a alto vacío.

La muestra debe ser lo suficientemente delgada como para permitir la transmisión de los electrones a través de ella; este espesor depende fuertemente de la densidad electrónica, yendo de 1 μm para muestras biológicas a sólo 100-200 nm para metales u óxidos.

El contraste de la imagen que se forma en el detector (cámara CCD, pantalla fluorescente, emulsión fotográfica, etc.) esta dada por la interacción entre los electrones y la muestra, esta interacción es complicada en algunos modos de trabajo y la imagen formada no es tan sencilla de interpretar como en un SEM.

Termografía infrarroja

Todo objeto cuya superficie este más caliente que cero kelvin emite radiación de cuerpo negro en función de su temperatura; en general, cuanto más caliente el objeto, más radiación es emitida, frecuentemente en la zona del infrarrojo.

Esta radiación puede ser detectada mediante materiales adecuados (como SbIn, HgCdTe, SPb, etc.), aunque estos materiales solo detectan una estrecha banda de longitudes de onda. Dado que la radiación infrarroja no es visible al ojo humano y que estas longitudes de onda no se “mapean” uniformemente en el rango de visión humana, el mapa de temperaturas obtenido es convertido a una foto en falso color; en general los blancos muestran las zonas más calientes (de mayor emisión de radiación), temperaturas intermedias se representan con rojos y amarillos y las zonas mas frías en azul.

Aunque en teoría cualquier objeto sobre el cero absoluto es detectable, en la practica solo es posible detectar objetos mas calientes que -50°C .

No solo la temperatura afecta la intensidad de emisión, sino también la emisividad (la relación entre la energía irradiada por un material dado y la energía irradiada por un cuerpo negro a la misma temperatura), la cual debe ser conocida para obtener la temperatura real de la superficie.