

VNIVERSITAT E VALÈNCIA

Facultat de Química



MATERIALES NANOESTRUCTURADOS
PARA RECUBRIMIENTOS AVANZADOS:
COMPUESTOS DE CIRCONIO

Andrés Gómez Moratalla

Valencia, 2012



ICMUV

**INSTITUT DE CIÈNCIA
DELS MATERIALS** de la
Universitat de València

Programa de Doctorado

310E Técnicas Experimentales en Química

[] **Facultat de Química**

Departament de Química Inorgànica

Título de la Tesis

**MATERIALES NANOESTRUCTURADOS PARA
RECUBRIMIENTOS AVANZADOS: COMPUESTOS DE CIRCONIO**

Memoria que presenta:

Andrés Gómez Moratalla

para optar al Grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Directores de Tesis

Dr. Eduardo Martínez Tamayo

Dr. Fernando Sapiña Navarro

Valencia, 2012



D. Eduardo Martínez Tamayo, Catedrático del Departamento de
Química Inorgánica de la Universitat de València

D. Fernando Sapiña Navarro, Profesor Titular del Departamento de
Química Inorgánica de la Universitat de València

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta D. Andrés Gómez Moratalla en esta memoria, bajo el título “Materiales nanoestructurados para recubrimientos avanzados: compuestos de circonio” ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, expedimos la presente, que firmamos en Paterna, a ## de XXXX de 2012.

VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

Dr. Eduardo Martínez Tamayo

Dr. Fernando Sapiña Navarro

A mis padres

Agradecimientos

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. RESUMEN	19
2. OBJETIVOS	27
3. INTRODUCCIÓN	35
3.1. Nanociencia y Nanotecnología	35
3.2. Sistemas y Composiciones	40
3.2.1. Circona estabilizada	42
3.2.2. Alúmina-circona dopada con itrio	42
3.2.3. Circonatos de lantánidos	43
3.3. Materiales con base ZrO_2	45
3.3.1. Generalidades	45
3.3.2. Óxido de Circonio	48
3.3.2.1. Estructura del ZrO_2	48
3.3.2.2. Circona parcialmente estabilizada (PSZ)	51
3.3.3. Estructura de los circonatos de lantánidos	57
3.4. Barreras Térmicas	60
3.4.1. Generalidades	60
3.4.2. Preparación	62
Bibliografía	67
4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	77
4.1. Proceso de Liofilización	77
4.1.1. Congelación	80
4.1.2. Secado primario	81
4.1.3. Secado secundario	83

4.2. Síntesis	85
4.2.1. Preparación de disoluciones	85
4.2.2. Congelación de disoluciones	87
4.2.3. Aislamiento del precursor	87
4.2.4. Tratamiento térmico	88
4.3. Técnicas Experimentales	89
4.3.1. Análisis Térmico	89
4.3.2. Difracción de Rayos X	89
4.3.3. Microscopía Electrónica	90
4.3.4. Área Superficial	91
4.3.5. Espectroscopia Raman	91
Bibliografía	93
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	99
5.1. Sistema $Zr_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ $M = (Y^{3+}, Sc^{3+})$	99
5.2. Sistema $Al_2O_3-Zr_{0.91}Y_{0.09}O_{1.955}$	132
5.3. Sistema $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La, Gd, Yb$)	145
5.3.1. $La_2Zr_2O_7$	145
5.3.2. $Yb_2Zr_2O_7$	153
5.3.3. $Gd_2Zr_2O_7$	159
5.3.4. $La_{1.9}Gd_{0.05}Yb_{0.05}Zr_2O_7$	166
5.3.5. Discusión	173
Bibliografía	179
6. CONCLUSIONES GENERALES	187
7. ANEXOS	CD
Anexo 1: Difracción de Rayos X	CD
Anexo 2: Sistema $Zr_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ $M = (Y^{3+}, Sc^{3+})$	CD
Anexo 3: Sistema $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La, Gd, Yb$)	CD
Glosario	191

1. RESUMEN

1. RESUMEN

Los materiales basados en el circonio presentan un especial interés como recubrimientos para barrera térmica debido a su baja conductividad térmica, sus buenas propiedades mecánicas y su alta estabilidad química. Estas barreras térmicas se utilizan en motores diesel y en turbinas empleadas en el sector transporte y en distintas industrias, como la aeroespacial y la eléctrica.

Existen distintas formas de mejorar las propiedades de estos materiales cuando se usan como barreras térmicas. Una primera opción consiste en obtener recubrimientos nanoestructurados de circonio estabilizada con itrio. Se ha demostrado que estos recubrimientos presentan propiedades mejoradas con respecto a sus homólogos que no presentan nanoestructura. Otra opción consiste en substituir el itrio por otro elemento con el fin de mejorar alguna propiedad en particular. Así, la introducción de escandio en lugar de itrio mejora la resistencia frente a la corrosión a la temperatura de trabajo del recubrimiento, lo que es de interés en ciertas aplicaciones. También se ha recurrido a la formulación de materiales compuestos, como las mezclas de alúmina con óxidos de circonio dopados con itrio, que presentan alta resistencia a la fricción y a la corrosión a temperaturas elevadas. Finalmente, se están investigando nuevos materiales que posibiliten la obtención de barreras térmicas que permitan trabajar a temperaturas mayores. Entre ellos se encuentran los circonatos de lantánidos.

La obtención de recubrimientos nanoestructurados requiere, en primera aproximación, el desarrollo de métodos de preparación de polvos nanométricos. El factor clave para la aplicación industrial de los nanomateriales reside en que estos métodos de producción sean de bajo coste y puedan ser escalados.

En la última década se han desarrollado métodos de preparación y procesado de nanomateriales, y de diseño y fabricación de dispositivos basados en ellos. Hasta el momento, se han descrito muchos procesos diferentes para la obtención de polvos nanoestructurados. Sin embargo, la mayoría de estos métodos parten de reactivos caros, requieren equipos sofisticados y tienen una baja productividad. Por tanto, tienen elevados costes de producción y están concebidos para obtener materiales de alto valor añadido. En otros casos pueden aparecer dificultades en el control de la distribución catiónica en sistemas multimetálicos.

En esta Tesis Doctoral se describe la síntesis de óxidos nanométricos basados en el óxido de circonio. Las composiciones estudiadas han sido: $Zr_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ ($M = Y^{3+}, Sc^{3+}$) ($x = 0, 0.03, 0.06, 0.09$ y 0.12), mezclas $Al_2O_3-Zr_{0.91}Y_{0.09}O_{1.955}$ (65:35, % molar) y $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La^{3+}, Yb^{3+}, Gd^{3+}$). Estos materiales se han obtenido mediante una vía de síntesis, alternativa al método cerámico tradicional, basada en el uso de precursores estequiométricos desordenados aislados por liofilización. Esta tecnología está implantada en distintos sectores industriales, está muy desarrollada y es fácilmente transferible. El procedimiento empleado es escalable (en la escala de 100 g) y permite la obtención de polvos nanométricos homogéneos con composición y microestructura controladas.

La descomposición térmica de los precursores se ha estudiado mediante análisis térmico (ATG/ATD) y difracción de rayos X (DRX). Esta última técnica ha permitido identificar las fases cristalinas presentes, estimar los tamaños de cristalito (grano), y refinar las estructuras de las fases detectadas. La morfología y el estado de agregación de precursores y productos se ha observado mediante microscopía electrónica, tanto de barrido (MEB) como de transmisión (MET), lo que ha permitido estimar el tamaño medio de partícula. El estado de agregación de las muestras también se ha evaluado mediante medidas de área BET. Finalmente, en los casos en los que ha sido necesario, el

estudio se ha completado con técnicas complementarias, como las espectroscopias infrarroja y Raman.

El análisis de los datos de DRX, junto con las imágenes de MEB y MET, muestra el carácter nanoparticulado de estos materiales, con un tamaño de partícula entre 10-15 nm en el caso de ZrO_2 y $Zr_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ obtenidos a 400 °C, ~30 nm para las mezclas $Al_2O_3-Zr_{0.91}Y_{0.09}O_{1.955}$ obtenidas a 600 °C, y entre 28-33 nm para los circonatos de lantánidos obtenidos a 500 °C. A las temperaturas más altas alcanzadas en este trabajo (1300 °C) el tamaño de grano permanece por debajo de los 100 nm, pero estos granos se encuentran agregados formando partículas de mayor tamaño.

En la circona dopada, la presencia de fase monoclinica, tetragonal o de ambas fases depende de la temperatura del tratamiento térmico y de la naturaleza y concentración del dopante. El refinamiento de los perfiles de difracción por el método Rietveld permite detectar la coexistencia de fases tetragonal y cúbica en las muestras obtenidas a mayores temperaturas con un mayor contenido de dopante. La espectroscopia Raman muestra también la presencia de ambas fases en los materiales obtenidos a temperaturas inferiores.

En el sistema alúmina-circona estabilizada, el estudio de la descomposición térmica del precursor muestra que la presencia de Al_2O_3 inhibe la cristalización de circona tetragonal hasta los 900 °C (frente a los 400 °C en la circona estabilizada), mientras que la presencia de $Zr_{0.91}Y_{0.09}O_{1.955}$ retrasa 200 °C la cristalización de la fase $\gamma-Al_2O_3$. Dado el desorden a nivel atómico presente en el precursor, es necesario alcanzar temperaturas de calcinación mayores para que tenga lugar la formación de núcleos y su crecimiento. Por la misma razón, el crecimiento de las partículas asociado al aumento de la temperatura es más lento, por lo que la transición $\gamma \rightarrow \alpha$ tiene lugar a temperaturas mayores. Finalmente, debemos señalar que, a la

temperatura más alta alcanzada en este estudio, no se ha observado reacción entre ambos compuestos para dar lugar a óxidos mixtos.

En el caso de los circonatos de lantano, existe concordancia entre las fases observadas y las predicciones realizadas a partir del examen del diagrama de fases y de la relación de radios; en el caso de los circonatos de iterbio y gadolinio, los resultados son discrepantes.

En todos los sistemas se obtienen nanopartículas policristalinas a cualquier temperatura, y se aprecian diferencias en el grado de aglomeración de los materiales en función del lantánido.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Este trabajo se ha llevado a cabo en el marco de los subproyectos “Síntesis de polvos nanoestructurados para el desarrollo de recubrimientos nanoestructurados de altas prestaciones” (MAT2006-12945-C03-03) y “Síntesis de materiales nanoestructurados para la obtención de recubrimientos por proyección por plasma atmosférico (APS) a partir de disoluciones y suspensiones concentradas” (MAT2009-14144-C03-03). Estos subproyectos estaban integrados en los proyectos coordinados “Desarrollo y propiedades de recubrimientos nanoestructurados de altas prestaciones (RECAP)” (MAT2006-12945) y “Recubrimientos nanoestructurados de altas prestaciones obtenidos por proyección de plasma atmosférico a partir de disoluciones y suspensiones concentradas (NANOLIPLAS)” (MAT2009-14144), en los que han participado grupos del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) de la Universitat Jaume I (UJI, Castellón), del Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), y del Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València (ICMUV). Estos grupos se integraron en una Red de Excelencia de Investigación del VI Programa Marco de Investigación y Desarrollo Tecnológico denominada KMM, *Knowledge-based multicomponent materials for durable and safe performance* (NoE 502243-2). Participó en ella el grupo del ITC como miembro de la red, mientras que los grupos del ITM y del ICMUV lo hicieron en la ERN (*External Research Network*).

Los objetivos de estos proyectos se centraron en el desarrollo de recubrimientos nanoestructurados de altas prestaciones a partir de materiales nanométricos.

En particular, la contribución del Grupo de Nanomateriales del ICMUV ha sido el desarrollo de vías de síntesis, escalables y de bajo coste, de polvos inorgánicos nanoestructurados que faciliten un control efectivo de la

naturaleza, de la morfología y homogeneidad química, y de las fases presentes, así como la caracterización de los precursores y los materiales preparados.

Se pretende desarrollar métodos preparativos para la obtención de distintos tipos de materiales, todos ellos basados en la descomposición térmica de precursores aislados por liofilización de disoluciones. La elección adecuada del disolvente y de los reactivos debe permitir el aislamiento de precursores amorfos desordenados estequiométricos. Estos precursores presentan una homogeneidad química y una reactividad elevadas, junto con una estequiometría controlada. Además de estas ventajas, se utiliza en su preparación un equipamiento implantado sólidamente en distintos sectores productivos que, además, permite velocidades relativamente elevadas de producción.

En esta Tesis Doctoral se pretende abordar la preparación de materiales nanoestructurados que contienen circonio con estructuras tipo fluorita $Zr_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ ($M = Y^{3+}, Sc^{3+}$), y tipo pirocloro $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La^{3+}, Yb^{3+}, Gd^{3+}$). También se prepararán mezclas $Al_2O_3-Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$. El fin último ha sido optimizar las condiciones de síntesis, tiempo, temperatura de tratamiento y atmósfera para obtener materiales con composición, tamaño de partícula y estado de agregación controlados.

La evolución térmica de los precursores se monitorizará por análisis térmico, caracterizando los materiales obtenidos por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, medidas de área superficial y microscopías electrónicas de barrido (MEB) y de transmisión (MET).

La elección de estos materiales estuvo guiada, principalmente, por sus posibles aplicaciones, basadas en sus propiedades térmicas, mecánicas, tribológicas y catalíticas. Los óxidos de circonio estabilizados y los circonatos de lantánidos se utilizan en recubrimientos avanzados para barreras térmicas,

sobre todo en aplicaciones relacionadas con la energía o el transporte. Por otra parte, los recubrimientos basados en las mezclas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zr}_{0.91}\text{Y}_{0.09}\text{O}_{1.955}$ (65:35, % molar) se emplean en superficies expuestas a condiciones severas, elevada temperatura, y/o fricción y corrosión. Estas aplicaciones abarcan tanto sectores industriales tradicionales (cerámica, textil, metal-mecánico...) como de alta tecnología (automoción, energía, biotecnología, aeroespacial, etc.). En la Figura 1 se resumen diferentes aplicaciones de la tecnología desarrollada en este trabajo, así como los sectores industriales potencialmente destinatarios de la misma.

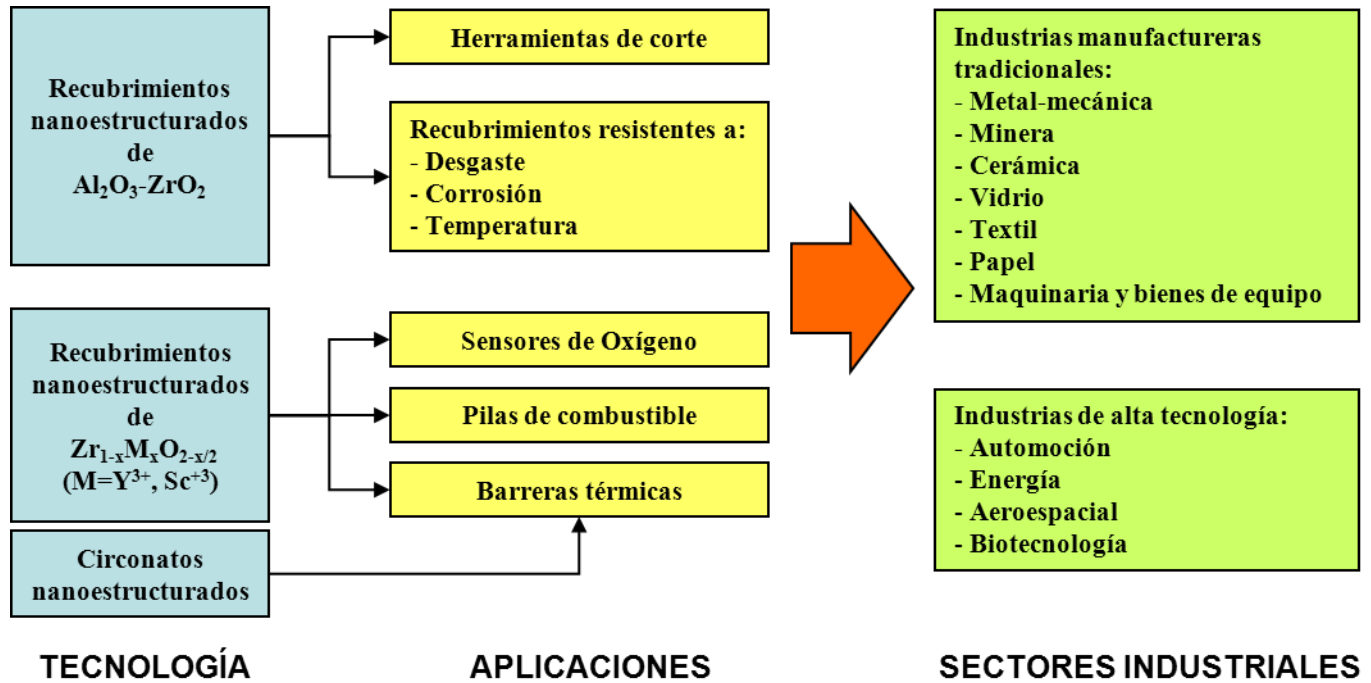


Figura 1. Aplicaciones y sectores industriales destinatarios de la tecnología a desarrollar en el proyecto

3. INTRODUCCIÓN

3. INTRODUCCIÓN

3.1. Nanociencia y Nanotecnología

En los últimos años, la nanociencia y la nanotecnología se han desarrollado como campos de investigación multidisciplinarios. Ambas han sido fundamentales en el desarrollo reciente de la Ciencia de los Materiales. Los materiales nanoestructurados incluyen nanopartículas, capas delgadas, estructuras filamentosas, etc. El hilo conductor entre estos diferentes materiales es la escala nanométrica: al menos una de sus dimensiones está por debajo de los 100 nm. En algunos nanomateriales, debido al aumento relativo del número de átomos o moléculas en la superficie, sus propiedades pueden diferir significativamente de las que exhiben a escala micro.¹⁻⁴ Esas propiedades, a menudo mejoradas, que presentan los nanomateriales son la fuerza inductora que se encuentra detrás de la explosión de interés que ha despertado su investigación, de la cual han emergido múltiples aplicaciones.

Mientras que el término nanotecnología es relativamente nuevo, no lo es la existencia de dispositivos y estructuras de dimensiones nanométricas, de hecho, muchas de estas estructuras han existido en la Tierra desde tiempos inmemoriales. En la naturaleza, los objetos y procesos funcionan a escala macro-, micro- o nano-,⁵⁻⁸ y la comprensión de su funcionamiento ha permitido la producción de materiales biomiméticos.^{9,10}

Hace miles de millones de años, las moléculas comenzaron a organizarse en las estructuras complejas necesarias para originar vida. Los sistemas responsables de la fotosíntesis presentan tamaños que van desde la escala micrométrica a la nanométrica.¹¹ Los flagelos bacterianos, que rotan a 10000 rpm, son un ejemplo de máquina molecular,¹² el motor del flagelo se mueve alimentado por el flujo de protones inducido por diferencias en el potencial

flagelos es el filamento, un tubo hueco helicoidal con diámetro externo de 20-30 nm, y un diámetro interno de 1 nm. Algunos organismos poseen superficies antiadherentes:¹³ las hojas de loto están recubiertas por una cutícula hidrófoba originada por una combinación de moléculas largas de hidrocarburos, que poseen una gran hidrofobicidad, y una elevada rugosidad a escala micro- y nanométrica. La oreja de mar, un molusco monovalvo, forma conchas con una superficie interior iridiscente debido a la presencia de capas nanométricas de carbonato cálcico cementadas por una mezcla de proteínas y glicoproteínas, que dotan a la concha de propiedades mecánicas extraordinarias.^{9,14}

No se sabe con seguridad cuando comenzaron los humanos a aprovechar las ventajas que les proporcionaba los materiales nanoestructurados, aún sin ser conscientes de ello. Se sabe que, en el siglo IV, los vidrieros romanos prepararon vidrios que incorporaban metales dispersos a escala nanométrica. Un artefacto de este periodo, la llamada Copa de Licurgo,^{15, 16} que se encuentra en el Museo Británico, está hecha de vidrio sódico-cálcico que contiene nanopartículas de una aleación de oro y plata. El color de la copa cambia de verde a rojo cuando ponemos una fuente de luz en su interior. Por otra parte, algunos de los colores de las vidrieras de las catedrales medievales también se deben a nanopartículas metálicas dispersas en el vidrio.

La fotografía es una tecnología, estudiada y desarrollada en los siglos XVIII y XIX, donde se utilizan nanopartículas de haluros de plata, sensibles a la luz.^{2, 17} En sus comienzos, las películas fotográficas estaban constituidas por una fina capa de gelatina que contenía haluros de plata emulsionados, depositada sobre una base transparente de acetato de celulosa. La luz descomponía los haluros de plata produciendo nanopartículas de plata, que actuaban a modo de los píxeles de las imágenes electrónicas.

Los nanomateriales han estado presentes en la naturaleza y en la historia de la humanidad pero, ¿desde cuándo ha sido consciente de ello el hombre?

En 1857 Faraday publicó un artículo en *Philosophical Transactions of the Royal Society*, en el que intentó explicar cómo las partículas pequeñas de metal afectan al color de las vidrieras de las iglesias. Fue el primero en dar una explicación de la dependencia entre el color de los vidrios y la morfología y el tamaño de las partículas de metal en su artículo publicado en *Annalen der Physik* en 1908.²

En 1965 Feynman fue galardonado con el Premio Nobel en física por su contribución a la electrodinámica cuántica, un tema, en principio, alejado de la nanotecnología.² El 29 de Diciembre de 1959, en el *California Institute of Technology* se celebró el encuentro anual de la *American Physical Society*. En ella, Feynman dio una charla, posteriormente publicada en 1960, que llevaba por título *There's Plenty of Room at the Bottom* y que resultó ser visionaria y profética. En esta charla, cuyo título podría traducirse como “hay mucho espacio ahí abajo”, especulaba con el potencial de los materiales a escala nanométrica, y se ha convertido en una de las lecturas científicas clásicas del siglo XX. Habló de líneas de unos pocos átomos de grosor grabadas con un haz de electrones, prediciendo la aparición de la litografía por haz de electrones, utilizada para hacer chips de silicio. Propuso manipular átomos individuales para producir nuevas estructuras de pequeño tamaño que tendrían propiedades desconocidas. De hecho, esto ya se ha conseguido utilizando un microscopio de efecto túnel. También predijo la fabricación de circuitos a escala nanométrica que podrían utilizarse para construir computadores más potentes. Presentó una visión tecnológica de la miniaturización extrema muchos años antes que la palabra *chip* comenzara a formar parte de nuestro léxico. Reconoció la existencia de nanoestructuras en sistemas biológicos, habló del problema de manipular y controlar cosas a pequeña escala, e

imaginó la construcción de nano-objetos átomo a átomo, molécula a molécula. Muchas de las especulaciones de Feynman se han hecho realidad.

La nanotecnología podemos definirla como cualquier tecnología a escala nanométrica en el mundo real. Abarca la producción y aplicación de sistemas físicos, químicos o biológicos a escalas que van desde átomos o moléculas individuales hasta dimensiones submicrométricas. Esta tecnología está produciendo un importante impacto económico-social y promete avances importantes en distintas áreas: ciencia de los materiales, electrónica, medicina, energía, biotecnología, tecnologías de la información... Podríamos hablar de la nanotecnología como una “pequeña gran revolución industrial”.

Algunas posibles aplicaciones, que afectan a diferentes sectores, son:

- Componentes mucho más eficientes en la industria de semiconductores, tales como circuitos integrados con transistores formados por nanotubos de carbono.
- Catalizadores nanoestructurados de alta actividad para la industria química y convertidores más efectivos para eliminar las emisiones contaminantes producidas por los motores de combustión de los vehículos y de otros dispositivos.
- Materiales más ligeros y resistentes para vehículos de transporte más seguros y eficientes.
- Sustratos que permitan la liberación controlada de medicamentos.
- Filtros más eficientes para descontaminación y desalinización de agua, eliminación de contaminantes industriales, y purificación de aire.

- Conversión más eficiente de la energía solar, ofreciendo una posible alternativa a la energía nuclear en las necesidades eléctricas futuras.
- Células de combustible y almacenamiento de hidrógeno más eficiente, incorporadas a medios de transporte menos contaminantes.
- Materiales compuestos más duraderos diseñados para dar un rendimiento óptimo en aplicaciones específicas con baja generación de residuos y mayores tiempos de servicio.
- Fertilizantes moleculares biodegradables e insecticidas diseñados para una liberación eficiente allí donde sea necesaria, de manera que se eviten efectos secundarios indeseados.
- Cohetes de lanzamiento con elevada relación de masa, y motores más potentes, menos contaminantes y de bajo consumo.
- Sensores nanométricos que puedan detectar rápidamente contaminantes u organismos patógenos y agentes biológicos y químicos utilizados con fines bélicos, permitiendo una actuación inmediata.
- Recubrimientos que pueden proporcionar propiedades extraordinarias a materiales convencionales: vidrios autolimpiables o superficies refractarias.

3.2. Sistemas y Composiciones

Los recubrimientos empleados como barrera térmica (TBC), que presentan baja conductividad térmica y alto punto de fusión, están formados habitualmente por materiales cerámicos.¹⁸⁻²⁰ Por ello, uno de los criterios principales para la elección de los materiales estudiados en esta Tesis es su baja conductividad térmica.

En un motor térmico, cuanto más aislada se encuentre la cámara de combustión, las temperaturas de trabajo son mayores, aumentando así su eficiencia. La temperatura máxima a la que pueden trabajar los componentes de sus secciones calientes está limitada por las características físico-químicas del recubrimiento, que también los protege de la corrosión originada por los gases de combustión, aumentando su tiempo de servicio.²¹

El material más utilizado industrialmente como barrera térmica es la circona estabilizada con itria¹⁸ que, generalmente, se aplica sobre los componentes mediante APS o EB-PVD. A temperaturas superiores a 1000 °C este material comienza a sinterizar aumentando su conductividad térmica, lo que reduce significativamente la durabilidad del recubrimiento. Así, la búsqueda de materiales alternativos a la YSZ que presenten baja conductividad térmica, buena estabilidad microestructural a altas temperaturas y alta resistencia frente a la sinterización, lo que permitiría aumentar las temperaturas de operación,²² es un objetivo en este campo.

El interés en obtener nanomateriales cerámicos para aplicaciones como barrera térmica tiene su origen en la mejora esperada y demostrada de propiedades cuando el tamaño de partícula se reduce a escala nanométrica (Figura 2).^{23, 24}

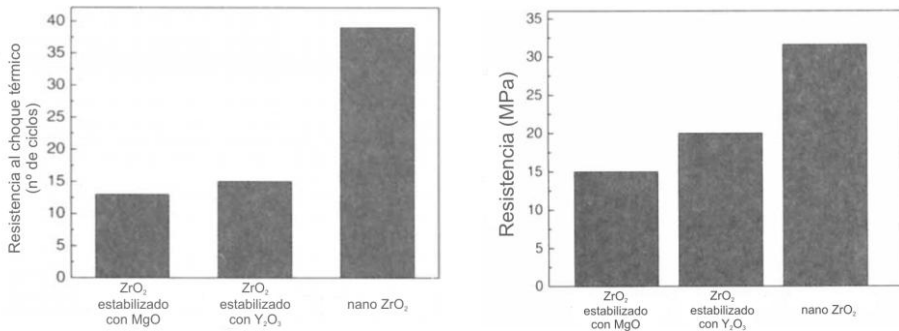


Figura 2. Resistencia al choque térmico (izquierda) y tenacidad (derecha) de recubrimientos micro- y nanoestructurados.²³

Como hemos avanzado, dado que la circona estabilizada con itria es el material más utilizado para aplicaciones como barrera térmica, inicialmente se ha abordado la preparación de estos materiales con tamaño nanométrico, con el fin de obtener recubrimientos con propiedades mejoradas respecto a las de sus homólogos micrométricos.

En una segunda etapa se ha abordado la preparación de circona nanoestructurada estabilizada con escandio. La incorporación del escandio a la red cristalina de la circona produce una mejora significativa en la resistencia frente a la corrosión a altas temperaturas,^{25, 26} motivada por las impurezas que contiene el combustible, de baja calidad, usado en motores diesel marinos.

Las mezclas alúmina-circona estabilizada con itrio también se emplean como barreras térmicas industriales. Así, en una tercera etapa, se ha preparado este material compuesto nanoparticulado con el fin de mejorar las propiedades respecto al material micrométrico.

Por último se ha abordado la preparación de circonatos de lantánidos nanométricos con estructuras pirocloro y fluorita.

3.2.1. Circona Estabilizada

Las circonas estabilizadas poseen una baja conductividad térmica ($\sim 8.4 \cdot 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ a 1000 °C)²¹ debido a la alta concentración de defectos puntuales (vacantes de oxígeno, átomos intersticiales) que dispersan los fonones. También presentan un elevado coeficiente de expansión térmica ($\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ entre 20 y 1000 °C),²² que ayuda a relajar las tensiones generadas por la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica del recubrimiento y el del sustrato. Tienen una dureza elevada, $\sim 14 \text{ GPa}$,¹⁹ por lo que estos recubrimientos presentan una buena resistencia frente a la erosión y al impacto y, además, tienen una excelente inercia química a elevadas temperaturas. Finalmente, su elevado punto de fusión, $\sim 2700 \text{ °C}$, permite que puedan utilizarse para aplicaciones a altas temperaturas.

Otras propiedades reseñables de estos materiales son:

- Estabilidad de fase entre la temperatura ambiente y la temperatura de operación.
- Buena adherencia al sustrato.
- Alta resistencia al choque térmico.
- Ciclo de vida útil relativamente largo.
- Baja velocidad de sinterizado.

3.2.2. Alúmina-Circona dopada con itrio

A menudo, los materiales multifásicos presentan mejores propiedades mecánicas que los materiales monofásicos debido tanto a la coexistencia de fases con composición, tamaño y forma de partícula diferentes, como a las propias características de las fronteras de grano.

Dado que éstas últimas juegan un papel crucial en el comportamiento de estos materiales, los sistemas bifásicos con una mezcla homogénea de las fases presentes constituyen una familia de materiales muy interesantes.

El sistema Al_2O_3 -YSZ es uno de los más interesantes tanto desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas como de su resistencia a temperaturas elevadas, similares a las de la circonita parcialmente estabilizada, aunque la alúmina le confiere al material compuesto propiedades mecánicas mejores que las de la YSZ.

Algunas de sus características son las siguientes:

- Elevado punto de fusión.
- Mejora la fluencia respecto a YSZ.
- Aumenta la tenacidad respecto a YSZ.
- Muestra una buena estabilidad microestructural.
- Los sólidos obtenidos a partir de un fundido presentan microestructura eutéctica.
- Resiste la degradación a elevadas temperaturas durante periodos de tiempo prolongados.

3.2.3. Circonatos de lantánidos

Estos compuestos presentan un amplio abanico de propiedades que hacen que sean potencialmente útiles en aplicaciones como barreras térmicas.

Algunas de las propiedades de los circonatos con estructuras tipo fluorita y pirocloro son:^{22, 27-29}

- Estabilidad térmica más elevada que YSZ.
- Baja sinterabilidad.
- Menor conductividad térmica que YSZ.
- Mejor estabilidad química que YSZ.
- Se pueden modular algunas de las propiedades mediante el dopado con otros elementos de las tierras raras. p.e., dopando con Yb y Gd disminuye su conductividad térmica un 30 %, aproximadamente.²⁷

En este contexto, las características más destacables de estas estructuras son: (1) existencia de vacantes de oxígeno, que modulan la conductividad térmica al dispersar los fonones; (2) presencia de defectos puntuales (generados por la sustitución de Zr por un elemento trivalente de las tierras raras), que induce mayor expansión térmica; (3) su crecimiento cristalino, que favorece una morfología laminar en los recubrimientos obtenidos por APS; (4) ausencia de transiciones de fase con la temperatura; y (5) la resistencia al sinterizado, mayor que la de las YSZ, debido a que las vacantes de oxígeno están ordenadas.

Así, con circonatos de estructura pirocloro se han obtenido recubrimientos que muestran una baja sinterabilidad y un coeficiente de expansión y una conductividad térmica inferiores a las de las YSZ. Además de una excelente estabilidad térmica, estos recubrimientos presentan una buena resistencia frente al choque térmico.^{22, 30, 31} Finalmente, no se ha observado un deterioro de los mismos por encima de los 1200 °C.

Además de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ también se han preparado $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $(\text{La}_{1.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Gd}_{0.05})\text{Zr}_2\text{O}_7$, debido a que su conductividad térmica es inferior a la de los otros circonatos preparados.

3.3. Materiales con base ZrO₂

3.3.1. Generalidades

El óxido de circonio³²⁻³⁴ o circona fue aislado en 1789 por el químico alemán Klaproth cuando estudiaba una muestra de silicato de circonio, el mineral circón. Desde entonces las circonas han tenido múltiples usos, entre otros:

- Pigmentos cerámicos.
- Barreras térmicas.
- Abrasivos.
- Refractarios.
- Electrolitos sólidos en celdas de combustibles y sensores de oxígeno.

Desde la antigüedad, el ser humano ha utilizado minerales que contenían circonio. Los minerales Jargón y Jacinto de Ceilán fueron las primeras formas de circón (ZrSiO₄) conocidas. Los cristales de circón puro son incoloros. Sin embargo, en la naturaleza se encuentran cristales con una gran variedad de colores debido a la presencia de impurezas en la red cristalina. En la Edad Media se creía que el circón ayudaba a conciliar el sueño, que era responsable de la riqueza y de la sabiduría, y que protegía de los malos espíritus. En la naturaleza también encontramos el circonio en forma del mineral badeleyita, dióxido de circonio (ZrO₂). A menudo los cristales de óxido de circonio, circonitas, son incluso más brillantes que el diamante, aunque presentan una mayor fragilidad. Ciertas culturas, como la egipcia y la griega, utilizaron estos minerales como joyas. Actualmente, las circonitas sintéticas se usan en joyería.

Como ya se ha comentado, el químico alemán Klaproth (1743-1817), aisló un compuesto (ZrO₂) de un nuevo elemento en 1789. El descubrimiento

se produjo durante el estudio de una muestra de Jacinto de Ceilán. A pesar de que los científicos de esa época pensaban que este mineral era una forma de alúmina, Klaproth sospechaba que incorporaba un nuevo elemento. La composición del mineral que analizó fue un 70 % de ZrO₂ y un 25 % SiO₂ (% en peso). Pudo extraer el óxido de circonio del circón, pero no fue capaz de eliminar el oxígeno. Aun así, aunque no lo pudo aislar, Klaproth reclamó haber encontrado un nuevo elemento.

El nombre de circonio es posterior al nombre del mineral circón en el que se descubrió el elemento. La palabra circón deriva probablemente de la palabra persa *Zargün*, que significa “color oro”: algunos cristales de este mineral presentan este color. En principio, Klaproth nombró la tierra del nuevo elemento como *Zirkonerde* (tierra de circón o circona). A principios del siglo XIX, el químico inglés Davy, sugirió el nombre de circonio para el nuevo elemento.

En 1824, el químico sueco Berzelius, (1779-1848), fue el primero en aislar el circonio, aunque con impurezas. Preparó fluorocirconato potásico (K₂ZrF₆), lo mezcló con potasio y lo calentó en un tubo de hierro, donde se produjo la reducción del metal. El circonio que obtuvo contenía impurezas de oxígeno, nitrógeno y carbono.

Lely y Hamburger obtuvieron el circonio “puro” en 1914 por reducción de cloruro de circonio con sodio puro.³⁵ Pero fueron los químicos holandeses Van Arkel y de Boer quienes, en 1925, consiguieron obtener circonio de alta pureza para uso comercial. En 1940, el químico luxemburgués Kroll desarrolló un proceso mucho más económico para la producción de circonio. El denominado proceso Kroll, que es ampliamente empleado en la actualidad en la producción industrial de circonio de elevada pureza, se basa en la cloración de ZrO₂ con Cl₂ en presencia de C, produciéndose ZrCl₄ gaseoso, que se condensa y se reduce mezclándolo con Mg y calentando a elevadas

temperaturas. El resultado es la formación de MgCl₂ y Zr metálico en polvo. El Zr obtenido es muy puro, aunque puede contener cantidades muy pequeñas de N y O.

Geoquímica del circonio

El circonio es el 18º elemento más abundante en la corteza terrestre. Las fuentes de circonio son abundantes en diferentes lugares de la Tierra. Las dos más importantes son el circón (ZrSiO₄) y la badeleyita (ZrO₂), que se encuentran distribuidos en toda la corteza terrestre. Existen grandes depósitos en Australia, Brasil, India, Sudáfrica, Sri Lanka y Estados Unidos.

Circón:

El circón se encuentra principalmente en rocas ígneas ricas en sílice, particularmente granito y pegmatita, y también, en bajas concentraciones, en rocas metamórficas y sedimentarias. El circón, que es la mena de circonio más común, puede presentarse bajo diferentes formas. La más habitual son las piedras incoloras de circón, que se pueden tallar para su empleo en joyería.

Actualmente, la mayor parte del circón utilizado para obtener Zr proviene de depósitos de grava y arena de zonas costeras de Australia, Sudáfrica y Estados Unidos.

Los minerales pesados presentes en las menas se concentran por gravedad. El concentrado se procesa para separar los diferentes minerales presentes: rutilo, ilmenita, circón, monacita, etc.

En el año 2010, se extrajeron $1250 \cdot 10^3$ T de mineral de circonio. Australia produjo $518 \cdot 10^3$ T, $400 \cdot 10^3$ T Sudáfrica, y $140 \cdot 10^3$ T China.³⁶ Después del procesado, sólo una pequeña parte (5 %) se destinó a la producción de

circonio metal y sus aleaciones. La mayor parte del mineral de circonio se emplea como silicato de circonio y como circona en cerámicas avanzadas y para la producción de reactivos de circonio.

Badeleyita:

Sus depósitos son menos comunes que los de circón. Se extrajeron 6000 T en el año 2010, siendo Rusia el principal productor.³⁶ Dado que la badeleyita es ZrO₂, el proceso de refinado es más sencillo que el de los minerales de circón.

3.3.2. Óxido de circonio

Como se ha comentado, las propiedades que presentan estos materiales los hacen interesantes para muchas aplicaciones, sobre todo en aquellas que implican temperaturas altas.

Como ejemplo de una aplicación reciente de la circona, resulta llamativo el caso de Apple que, en 2006, presentó un producto innovador para sus dispositivos portátiles: una carcasa protectora de circona. El empleo de este material supone una mejora respecto a la carcasa tradicional de aluminio por dos razones: la circona es más dura, con lo que su resistencia frente a los arañazos es mayor y, además, es una sustancia “transparente” a las frecuencias usadas en comunicaciones inalámbricas.

3.3.2.1. Estructura del ZrO₂

A pesar de sus excelentes propiedades físicas y químicas, el uso de la circona pura como cerámica estructural a altas temperaturas presenta inconvenientes debido a su polimorfismo. El ZrO₂ presenta tres formas polimórficas.

Desde temperatura ambiente hasta 1170 °C, la fase estable presenta simetría monoclinica. Entre 1170 y 2370 °C, la fase estable tiene simetría tetragonal, y entre 2370 °C y el punto de fusión (2680 °C), presenta simetría cúbica.^{34,37-39}



La circonita cúbica, $[Fm\bar{3}m]$, presenta una estructura tipo fluorita (Figura 3a, Tabla 1). Cada circonio está coordinado a ocho oxígenos equidistantes, y cada oxígeno está coordinado tetraédricamente a cuatro circonios, con una distancia de enlace Zr-O de 2.20 Å. Los circonios forman una red cúbica centrada en las caras y, los oxígenos, una red cúbica centrada en el cuerpo.

La estructura tetragonal, $[P4_2/nmc]$, deriva formalmente de la cúbica (Tabla 1) por elongación de uno de los tres ejes cristalográficos de la misma (Figura 3b), con el consiguiente desplazamiento de los átomos de oxígeno coplanares. Cada circonio está rodeado por ocho oxígenos, cuatro de ellos a una distancia de 2.455 Å y los otros cuatro a una distancia de 2.065 Å.

En la estructura monoclinica, $[P2_1/c]$, cada circonio está rodeado por siete oxígenos (Figura 3c), de forma tal que está coordinado a tres oxígenos O1 (Zr-O 2.07 Å), con una disposición prácticamente coplanar (el cuarto oxígeno se encuentra tan alejado que no se tiene en cuenta en el número de coordinación), y a otros cuatro (O2) en un segundo plano a una distancia de 2.21 Å.⁴⁰

La transición entre la fase tetragonal y la monoclinica es de tipo martensítico,⁴¹ y se produce mediante un mecanismo de cizalladura que

implica un movimiento cooperativo de un gran número de átomos. La transformación ocurre sin difusión atómica y con desplazamientos atómicos inferiores a un espaciado interatómico. Uno de sus rasgos es que presenta una histéresis importante. Así, durante el calentamiento, la transición monoclinica \rightarrow tetragonal se produce a 1170 °C mientras que, en el enfriamiento, la transformación de tetragonal \rightarrow monoclinica tiene lugar a 1000 °C. Además, durante la transformación de tetragonal a monoclinica hay una disminución de volumen de entre el 3 y el 5 %, que lleva asociada un aumento de densidad de 5.8 g cm^{-3} a 6.1 g cm^{-3} .

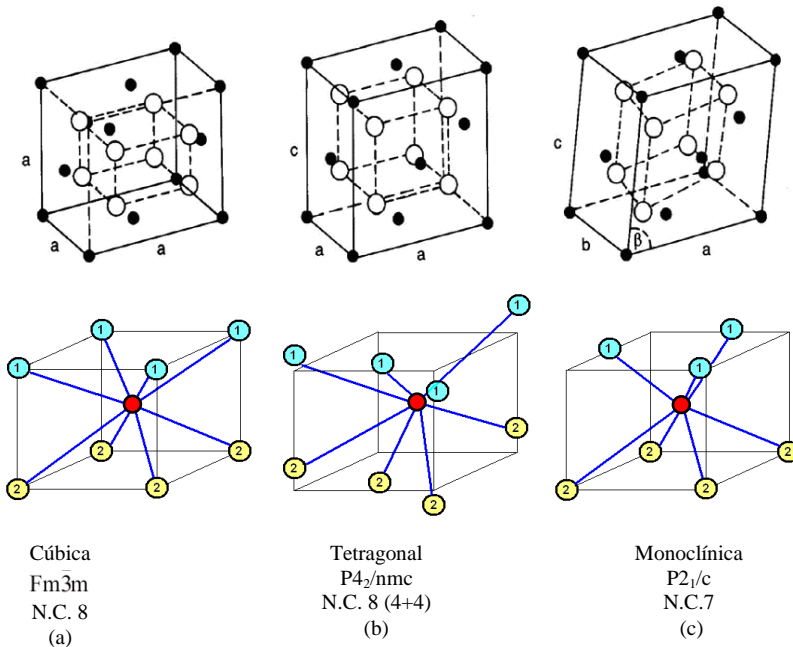


Figura 3. Representación esquemática de los tres polimorfos de ZrO_2 . Arriba: ●circonio, ○ oxígeno. Abajo: circonio (en rojo), oxígeno (azul, amarillo). El cuarto oxígeno en (c) se encuentra tan alejado que no se ha representado. N.C.: número de coordinación.

Este cambio de volumen asociado a la transición hace que las piezas de circona pura sean altamente sensibles a los choques térmicos, limitando su uso como cerámica estructural a elevadas temperaturas.⁴²⁻⁴⁶ Mediante la incorporación de agentes estabilizadores adecuados se puede bloquear la transformación tetragonal \rightarrow monoclinica, impidiendo el cambio de volumen asociado a esta transición de fase y, por tanto, mejorando la resistencia al choque térmico del material. Esto ha posibilitado un aumento muy importante en sus aplicaciones industriales. Normalmente, los estabilizadores empleados son elementos de la familia de las tierras raras.

Tabla 1. Parámetros de celda y estructurales de la circona: fases monoclinica, tetragonal y cúbica

Fase	Rango de Estabilidad (°C)	ρ (g/cm ³)	Parámetros Reticulares				Posiciones Atómicas				Grupo espacial
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Átomo	x	y	z	
Cúbica	2097-2407	5.83	5.1289	5.1289	5.1289	90	Zr	0	0	0	Fm $\bar{3}m$
							O	0.25	0.25	0.25	
Tetragonal	897-1117	6.1	3.5961	3.5961	5.1758	90	Zr	0.25	0.75	0.25	P4 ₂ /nmc
							O	0.25	0.25	0.2010	
Monoclinica	897	6.09	5.1459	5.2115	5.3128	99.222	Zr	0.27561	0.04022	0.20890	P2 ₁ /c
							O ₁	0.0720	0.3330	0.03432	
							O ₂	0.04489	0.7562	0.4776	

3.3.2.2. Circona parcialmente estabilizada (PSZ)

En los materiales estructurales con base ZrO_2 , el Y_2O_3 se usa habitualmente para estabilizar la fase tetragonal ya que, de entre todos los estabilizadores estructurales, es el que mejor funciona. Algunas de las consecuencias de la introducción de dopantes en la red cristalina de la circona son la formación de vacantes de oxígeno y de deformaciones en la red cristalina, que son las responsables de la estabilización estructural de la fase tetragonal de la circona.

La sustitución isomórfica de Zr⁴⁺ por cationes di- (Ca²⁺, Mg²⁺), tri- (Sc³⁺, Y³⁺) o tetravalentes (Ce⁴⁺, Hf⁴⁺) estabiliza a temperatura ambiente la fase tetragonal. Como al bajar la temperatura no aparece fase monoclinica, estos materiales son extremadamente resistentes al choque térmico. Además, presentan una considerable conductividad iónica a elevadas temperaturas, debida a la migración de los aniones óxido a través de las vacantes aniónicas inducidas por los dopantes no tetravalentes (Figura 2).^{47, 48}

Con el fin de mejorar las propiedades de las barreras térmicas, hasta el momento se han seguido dos estrategias genéricas: la búsqueda de nuevos materiales y el desarrollo de recubrimientos nanoestructurados basados en circona estabilizada con itria. En el desarrollo de nuevos materiales se han estudiado compuestos con propiedades prometedoras, basados en estructuras tipo pirocloro o fluorita,⁴⁹ o bien se han mejorado las propiedades de la circona estabilizada con itria, modificando sus propiedades mediante la incorporación de otros dopantes. La segunda estrategia se ha centrado en desarrollar recubrimientos nanoestructurados (con propiedades térmicas y mecánicas mejores) con el fin de prolongar su tiempo de vida.⁵⁰⁻⁵²

En este contexto, se ha estudiado la estabilización de la circona tetragonal en materiales nanométricos a temperatura ambiente, encontrándose diferentes causas que pueden contribuir a la presencia de la forma tetragonal fuera de los dominios establecidos en los diagramas de fase conocidos: diferencias de energía superficial entre los distintos polimorfos, vacantes aniónicas, tensiones de red, similitudes estructurales entre el precursor y la circona tetragonal, influencia de los defectos en la red cristalina...⁵³⁻⁵⁶ Sin embargo, en estos momentos existen evidencias sólidas⁵⁷ que indican que la transición de fase tetragonal a monoclinica está fuertemente condicionada por el tamaño de partícula y por la microestructura, en definitiva, por la energía superficial.

En materiales nanoestructurados, la estabilidad de la fase tetragonal a temperatura ambiente se puede justificar en términos de energía libre. Para ello hay que tener en cuenta factores entrópicos y entálpicos.⁵⁷

Para la transición monoclinica → tetragonal, $\Delta S = - 7.35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Se puede asumir que la variación de entropía en la transición es independiente del tamaño de partícula y de la temperatura.^{57, 58}

Con respecto al término entálpico, hay que considerar cómo varían las entalpías de cada una de las fases con el área superficial.

$$H_t = H_{t_\infty} + A\gamma_t \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$H_m = H_{m_\infty} + A\gamma_m \quad (\text{Ecuación 2})$$

Para la transición ZrO₂ (monoclinica) → ZrO₂ (tetragonal):

$$\Delta H = H_t - H_m = \Delta H_\infty + A\Delta\gamma \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$\Delta\gamma = \gamma_t - \gamma_m \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$\Delta H_\infty = H_{t_\infty} - H_{m_\infty} \quad (\text{Ecuación 5})$$

ΔH	entalpía de la transformación, dependiente del área
A	área superficial
$\Delta\gamma$	variación de energía superficial entre polimorfos
ΔH_∞	entalpía para la transformación para área superficial cero

El grupo de Navrotsky,⁵⁷ determinó, mediante técnicas calorimétricas, el exceso de entalpía asociado al área superficial de las circonas tetragonal, cúbica y amorfa nanoestructuradas. También midieron el área superficial de las muestras por absorción de nitrógeno. Representaron los valores de entalpía

frente a los valores medidos de área superficial (Figura 4) y ajustaron linealmente los datos. Las pendientes de esas rectas se corresponden con las energías superficiales para cada fase, y las ordenadas en el origen con las entalpías de las distintas fases para tamaños muy grandes. Se tomó como entalpía de referencia la de la fase monoclinica, $H_{m,\infty} = 0$.

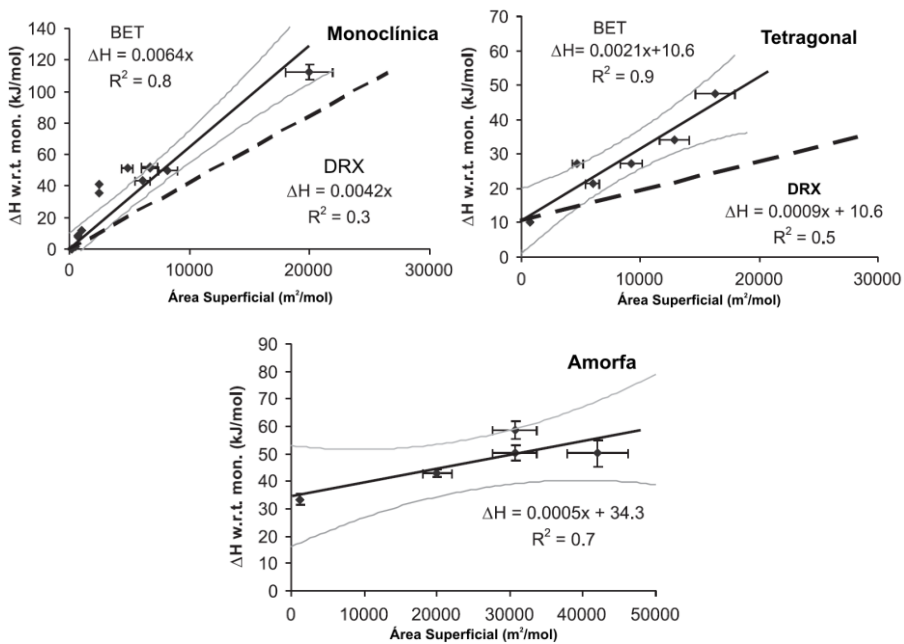


Figura 4. Entalpía de polimorfos nanocrystalinos de circona frente a circona monoclinica en forma de sólido aglomerado. Los puntos muestran los datos de área BET. Límites de confianza al 95% para el ajuste de los datos. La línea discontinua indica el ajuste si el área superficial se calcula a partir de los datos de DRX.⁵⁷

Si superponemos en una misma gráfica las tres rectas obtenidas a partir de los datos experimentales, se pueden identificar las condiciones de existencia de los distintos polimorfos en función del área superficial (Figura 5). Hay que tener en cuenta que el término entrópico es pequeño, por lo que la

diferencia entre las condiciones estimadas a partir de entalpías y de las estimadas a partir de energías libres es pequeña. Se observa que, a partir de un valor crítico de área superficial, la fase tetragonal es termodinámicamente estable frente a la monoclinica. Para valores muy elevados de área superficial, la fase estable es la amorfa.

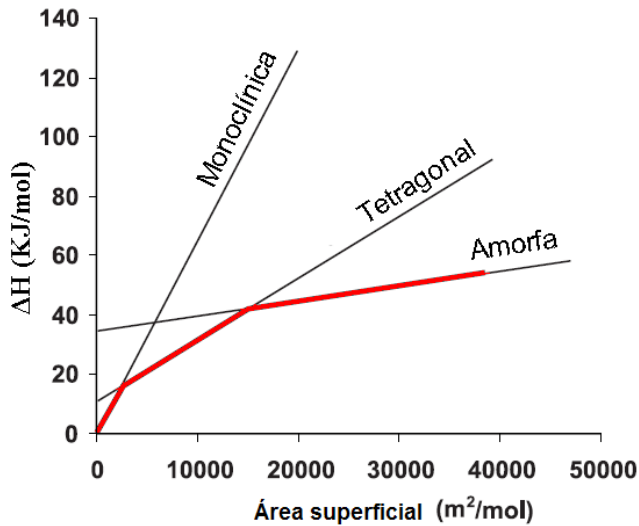


Figura 5. Intersecciones de fase para polimorfos de ZrO_2 nanocristalino.⁵⁷

Mediante una aproximación distinta, Mayo y colaboradores⁵⁶ estudiaron materiales basados en circona estabilizada. Observaron una relación entre el tamaño de partícula y la temperatura de transición de fase (Figura 6), que se analizó con un modelo termodinámico basado en las diferencias de energía superficial entre la fase tetragonal y la monoclinica.

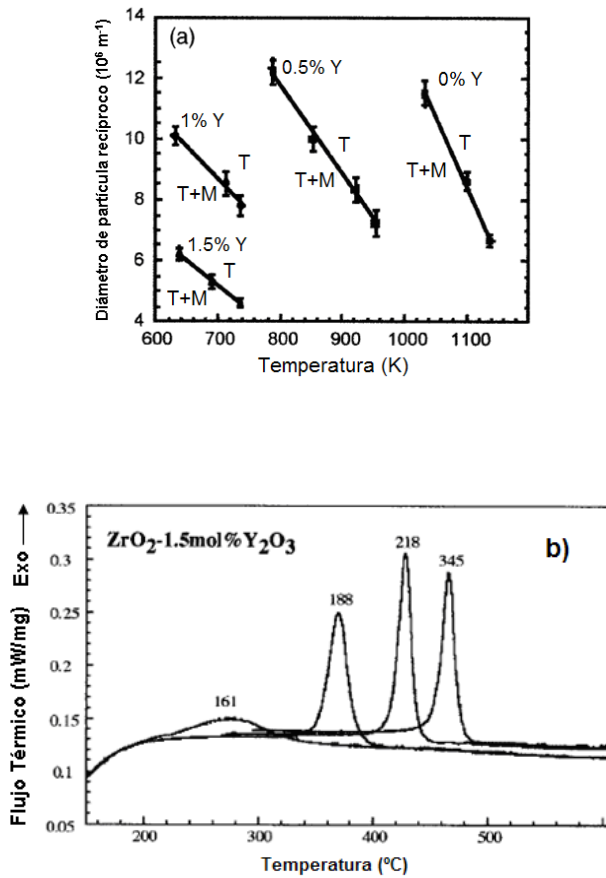


Figura 6. (a) Inversa de tamaño de cristalito en función de la temperatura de transformación de fase, (b) Calorimetría diferencial de barrido de la transformación tetragonal-monoclinica durante el enfriamiento. Los números asignados a los picos indican, en nm, el tamaño de partícula.⁵⁶

A partir de las expresiones de la energía libre para la fase monoclinica y tetragonal obtuvieron ecuaciones que les permitieron estimar un tamaño de cristalito crítico por debajo del cual la fase tetragonal es estable a temperatura constante, tanto para partículas individuales (Ecuación 6) como para material aglomerado (Ecuación 7). Finalmente, indicar que Garvie,⁵³ en su estudio de la

influencia de tamaño de cristalito en la estabilidad de la fase tetragonal a temperatura ambiente, sugirió un tamaño crítico de ~30 nm para la estabilización termodinámica del ZrO₂ tetragonal.

$$\frac{1}{D_c} = -\frac{\Delta H_\infty T}{6\Delta\gamma T_b} + \frac{\Delta H_\infty T}{6\Delta\gamma} \quad (\text{para partículas independientes}) \quad (\text{Ecuación 6})$$

$$\frac{1}{D_c} = -\frac{\Delta H_\infty T}{6\Delta\gamma T_b} + \frac{\Delta H_\infty T + \Delta U_{et}}{6\Delta\gamma} \quad (\text{para material aglomerado}) \quad (\text{Ecuación 7})$$

D_c tamaño crítico de cristalito

$\Delta\gamma$ diferencia de energía superficial entre las fases

T_b temperatura de transición de fase a tamaño de partícula infinito

ΔH_∞ entalpía de transformación de fase tetragonal → monoclinica a tamaño de partícula infinito

ΔU_{et} energía de tensión asociada a la transformación (relacionada con el estado de aglomeración)

3.3.3. Estructura de los circonatos de lantánidos

Hay una familia de compuestos de fórmula general $A_2B_2X_6X'$ isoestructurales con el mineral pirocloro, de composición ideal $(NaCa)(NbTa)O_6(OH,F)$.

La estructura pirocloro deriva formalmente de la estructura fluorita.^{59, 60} La fluorita presenta un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (Figura 7) con los cationes (coordinación hexaédrica) ocupando los vértices y las caras y los aniones (coordinación tetraédrica) en posiciones tetraédricas. La transformación de fluorita a pirocloro lleva asociada la sustitución del ión M^{4+}

de la fluorita con celda unidad M_4O_8 , por cationes M^{3+} (Figura 8), donde cada ión ocupa, de una forma ordenada, la mitad de las posiciones que ocupaba el ión M^{4+} en la red cúbica centrada en las caras de la fluorita. Esto genera vacantes de oxígeno para compensar el balance de carga. Como resultado del ordenamiento de cationes, aniones y vacantes, las dimensiones de la celda unidad del pirocloro son, en las tres direcciones, dos veces la de la fluorita. La celda unidad de la estructura pirocloro tiene, por tanto, la fórmula $A_{16}B_{16}O_{56}$.

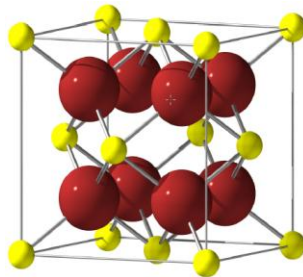


Figura 7. Celda unidad de la fluorita. Las esferas amarillas representan los cationes M^{4+} y las esferas rojas los aniones O^{2-} .⁶¹

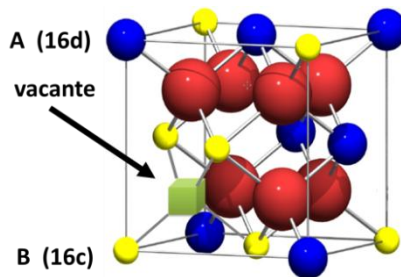


Figura 8. Representación parcial (1/8) de la celda unidad de la estructura tipo pirocloro. Las esferas azules representan A^{3+} , en amarillo B^{4+} , en rojo O^{2-} (O y O') y en verde vacante aniónica.⁶¹

La Figura 9 muestra los poliedros de coordinación de los sitios A y B. Los sitios B (que se encuentran en los vértices) están coordinados octaédricamente, con distancias B-O equivalentes, mientras que los A (con N.C.= 8) se pueden describir como una bipirámide hexagonal, $AO_6O'_2$, desde una perspectiva de un eje perpendicular al plano O_6 .

La descripción cristalográfica de los pirocloros se da en la Tabla 2. Su grupo espacial es $Fd3m$ (estructura cúbica), con los átomos A, B, O y O' ocupando las posiciones en 16d, 16c, 48f y 8b, respectivamente.

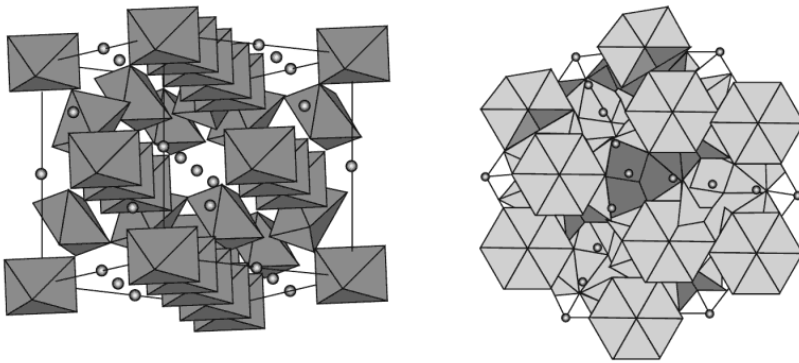


Figura 9. Representación de los poliedros de coordinación para los sitios B (izquierda) y A (derecha). Las esferas indican los sitios de los iones A (izquierda) y B (derecha).

Tabla 2. Descripción cristalográfica de la estructura pirocloro, $A_2B_2O_6O'$ en el grupo espacial (227) con origen en 16c.

Átomo	Posición Wyckoff	Posiciones atómicas (x, y, z)
A	16d	$1/2, 1/2, 1/2$
B	16c	0, 0, 0
O	48f	$x, 1/8, 1/8$
O'	8b	$3/8, 3/8, 3/8$

3.4. Barreras Térmicas

3.4.1. Generalidades

El uso de recubrimientos cerámicos se propuso por primera vez en la década de los cuarenta, y los primeros informes que sugerían la posibilidad de emplear estos recubrimientos como barrera térmica se publicaron a finales de los cuarenta y principios de los cincuenta.^{62, 63} La primera aplicación aeroespacial de recubrimientos para barrera térmica la desarrolló la NASA, que empleó un recubrimiento del tipo $\text{CaO-ZrO}_2/\text{NiCr}$ en la tobera de la turbina del cohete X-15 (Figura 10). Posteriormente, emplearon recubrimientos de $12\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{NiCrAlY}$ en los álabes de la turbina J-75.⁶⁴⁻⁶⁷



Figura 10. Fotografía del cohete X-15 desarrollado por la NASA. Se empleó un recubrimiento para barrera térmica de $\text{CaO-ZrO}_2/\text{NiCr}$ en la tobera de la turbina.

Con el desarrollo de los álabes crecidos con orientación preferencial se alcanzaron los límites de operación intrínsecos de las superaleaciones que, hasta entonces, estaban controlados por factores extrínsecos (naturaleza policristalina de los álabes). Por eso se ha investigado extensamente la aplicación de recubrimientos para barreras térmicas en componentes de turbinas y de motores, con el fin de aumentar su temperatura de trabajo.

Las barreras térmicas comerciales constan de varias capas (Figura 11), cada una de las cuales desempeña una función distinta.⁶⁸⁻⁶⁹ Las piezas a proteger están constituidas habitualmente por superaleaciones. Sobre este sustrato se aplica en primer lugar una capa de anclaje, que proporciona resistencia a la oxidación y mejora la adherencia del recubrimiento. Sobre esta capa de anclaje se deposita el recubrimiento cerámico, que actúa como aislante térmico y también protege frente a la corrosión. Además, en servicio, cuando la pieza se somete a temperaturas elevadas se desarrolla una capa de óxido crecido térmicamente (TGO) entre la capa de anclaje y el recubrimiento.

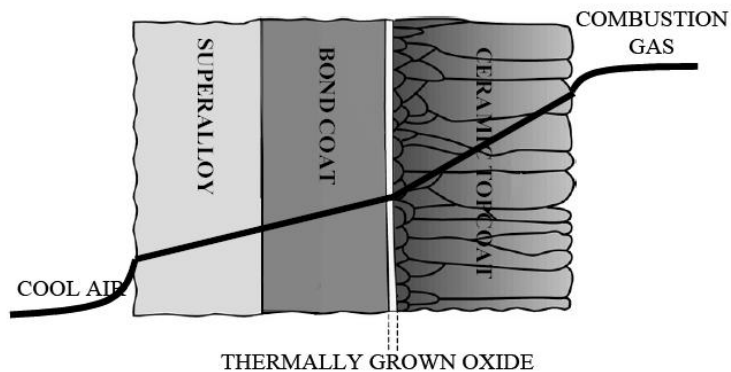


Figura 11. Esquema de una TBC. La línea superpuesta representa un gradiente de temperatura.⁶⁹

La capa de anclaje es crítica en el buen funcionamiento del recubrimiento. Su función principal es mejorar la adherencia del recubrimiento cerámico, al ser su coeficiente de expansión térmica intermedio entre el del material cerámico y el del sustrato. Además, protege a la pieza frente a la oxidación, dado que la capa de circonita estabilizada es permeable al oxígeno a elevada temperatura. Por eso, la capa de anclaje está formada por aleaciones ricas en aluminio⁶⁶ en las que, en las condiciones de trabajo, se forma lentamente una capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, uniforme, libre de defectos, e impermeable al oxígeno, entre la capa de anclaje y el material cerámico. Esta capa de óxido de aluminio es la que protege al sustrato frente a la oxidación a temperaturas elevadas.

Las capas de anclaje más empleadas son del tipo MCrAlY (M=Ni, Co, Ni/Co) y AlX (X=Ni, Pt). Estas capas se pueden depositar mediante distintas técnicas. Así, en el caso de las aleaciones MCrAlY, entre otras, se puede emplear la deposición por plasma a baja presión o a vacío. En el caso de las aleaciones AlX se emplea normalmente la deposición química en fase vapor. La preparación de la capa de anclaje incluye un tratamiento térmico específico para asegurarse de que la microestructura y la adhesión al sustrato son óptimas.

En un recubrimiento estándar para turbinas, la capa de anclaje tiene un grosor de 150-250 μm , la capa de TGO (constituida por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de 1-10 μm , y la capa de recubrimiento cerámico de 150-500 μm .⁶⁸

3.4.2. Preparación

En la actualidad se utilizan, principalmente, dos técnicas para obtener TBCs: la proyección térmica por plasma atmosférico (APS) y la deposición de vapor físico asistida por haz de electrones (EB-PVD).^{50, 70-72} Cada una de estas técnicas produce una microestructura característica del TBC (Figura 12).

Los recubrimientos aplicados por APS poseen una superficie rugosa y una estructura laminar, con una elevada porosidad entre los granos formados al impactar las partículas de cerámica, parcial o totalmente fundidas, sobre el sustrato metálico.

Las depositadas por EB-PVD presentan una superficie lisa y uniforme con crecimiento columnar y, además, entre la capa de anclaje y la capa cerámica se forma una interfase uniforme.

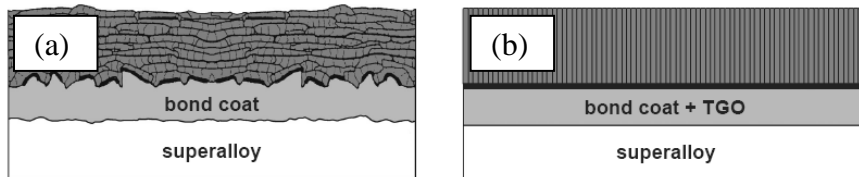


Figura 12. Esquemas de estructuras de TBC obtenidas por (a) APS y (b) EB-PVD.⁷³

La estructura laminar y porosa del recubrimiento obtenido por APS resulta adecuada si consideramos la baja conductividad térmica y la resistencia a la tensión (pero no frente a la erosión y la corrosión). Estos TBCs obtenidos por APS están unidos íntimamente a la capa de anclaje mientras que, en los recubrimientos obtenidos por EB-PVD, se forma una fuerte unión debido al óxido crecido térmicamente (TGO). La estructura columnar del recubrimiento obtenido por EB-PVD es extremadamente resistente a la tensión, pero su conductividad térmica es menor que la de los recubrimientos obtenidos por APS.

APS

La proyección por plasma atmosférico es el método más utilizado en la obtención de recubrimientos para barrera térmica. Debido a la elevada temperatura de su llama, es una técnica ideal para proyectar materiales cerámicos.

En los sistemas de proyección por plasma modernos todos los parámetros de proyección pueden ser controlados automáticamente. En la Figura 13 se muestra una típica pistola de plasma, aunque hay distintos diseños dependiendo de la geometría de los componentes. El control automatizado ha hecho de la proyección por plasma una técnica relativamente fácil, fiable y versátil, aun siendo un proceso dependiente de muchos parámetros. En las últimas décadas se ha estudiado, sobre todo, la influencia de los parámetros de proyección en la microestructura de los TBCs. Además, se han desarrollado técnicas de diagnóstico en línea que permiten recopilar información sobre las partículas en vuelo en el interior de la nube de plasma. Esto ha permitido profundizar en el conocimiento de la relación entre parámetros de proyección y microestructura del TBC.

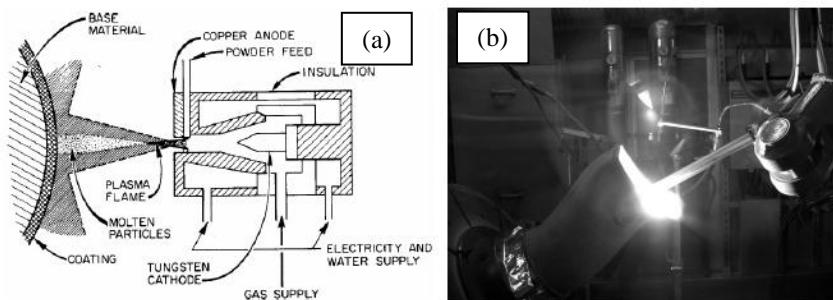


Figura 13. Proceso de proyección por plasma: (a) esquema de la punta de la antorcha de plasma; (b) Fotografía de la proyección por plasma sobre un conducto de una turbina.⁷³

EB-PVD

Esta técnica da lugar a recubrimientos con una microestructura en la que los granos están fuertemente enlazados a la superficie del sustrato metálico. La estructura columnar formada amortigua las tensiones generadas por el choque térmico. Esta tecnología conduce a acabados superficiales más lisos, necesarios en componentes aerodinámicamente más exigentes como, por ejemplo, ocurre en los álabes de las turbinas, eliminando la necesidad de un pulido final o de cualquier otro tratamiento de acondicionamiento posterior.

Los TBCs obtenidos por EB-PVD se utilizan en los álabes que se encuentran en la sección principal de las turbinas a gas. La microestructura resistente a la tensión y la buena aerodinámica de la superficie lisa de estos recubrimientos los hace muy apropiados para este tipo de componentes. Sin embargo, sus costes de producción son mucho mayores que los de los recubrimientos obtenidos por APS, y el proceso no permite recubrir componentes de gran tamaño o componentes con formas complejas. Por eso se han estudiado otro tipo de procesos de obtención de recubrimientos (deposición química de vapor, CVD; deposición de vapor directa por haz de electrones, EB-DVD) como alternativa a los procesos EB-PVD.

Bibliografía

- [1] C.C. Koch, *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications*, Noyes Publications: Norwich, 2002.
- [2] C.P. Poole, F.J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
- [3] D.R. Baer, P.E. Burrows, A.A. El-Azab, "Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology", *Prog. Org. Coat.*, **47**, 342 (2003).
- [4] B. Bharat, *Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag, 2004.
- [5] R.R. Naik, M.O. Stone, "Integrating Bionanostructures", *Mater. Today*, **9**, 18 (2005).
- [6] M. Srinivasarao, "Nano-Optics in the Biological World: Beetles, Butterflies, Birds, and Moths", *Chem. Rev.*, **99**, 1935 (1999).
- [7] S. Kinoshita, S. Yoshioka, "Structural Colors in Nature: The Role of Regularity and Irregularity in the Structure", *Chem. Phys. Chem.*, **6**, 1442 (2005).
- [8] P. Vukusic, J.R. Sambles, "Photonic structures in biology", *Nature*, **424**, 852 (2003).
- [9] M. Rubner, "Synthetic sea shell", *Nature*, **423**, 925 (2003).
- [10] P. Gould, "Smart, clean surfaces", *Mater. Today*, **6**, 44 (2003).
- [11] I. Amato, *Nanotechnology: Shaping the world atom by atom*, National Science and Technology Council, 1999.
- [12] G. M. Whitesides, "The once and future nanomachine", *Sci. Am.*, **285**, 78 (2001).
- [13] B. Bharat, "Biomimetics: lessons from nature—an overview", *Phil. Trans. R. Soc. A.*, **367**, 1445 (2009).
- [14] Z. Tang, N.A. Kotov, S. Magonov, B. Ozturk, "Nanostructured artificial nacre", *Nature Mater.*, **2**, 413 (2003).
- [15] M.F. Ashby, P. Ferreira, D. L. Schodek, *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*, Butterworth-Heinemann, 2009.

- [16] M. Quinten, *Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond*, Wiley-VCH, 2011.
- [17] B. Sivasankar, *Engineering Chemistry*, Tata McGraw-Hill, 2008.
- [18] X.Q. Cao, R. Vassenb, D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1 (2004).
- [19] N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, "Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications", *Science*, **296**, 280 (2002).
- [20] S. Vishweswaraiyah, *Non-destructive microstructural evaluation of yttria stabilized zirconia, nickel aluminides and thermal barrier coatings using electrochemical impedance spectroscopy*, Tesis Doctoral, University of Central Florida, Orlando, Florida 2004.
- [21] M. Belmonte, "Advanced Ceramic Materials for High Temperature Applications", *Adv. Eng. Mater.*, **8**, 693 (2006).
- [22] C.G. Levi, "Emerging materials and processes for thermal barrier systems", *Curr. Opin. Solid. State Mat. Sci.*, **8**, 77 (2004).
- [23] T. Cui, J.J. Wang, R.G. Guan, L.Q. Chen, G.M. Qiu "Microstructures and Properties of Thermal Barrier Coatings Plasma-Sprayed by Nanostructured Zirconia" *J. Iron Steel Res. Int.*, **14**, 116 (2007).
- [24] C.B. Liu, Z.M. Zhang, X.L. Jiang, "Comparison of thermal shock behaviors between plasma-sprayed nanostructured and conventional zirconia thermal barrier coatings", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19**, 99 (2009).
- [25] R.L. Jones, "Scandia-stabilized zirconia for resistance to molten vanadate-sulfate corrosion", *Surf. Coat. Technol.*, **39-40**, 89 (1989).
- [26] R.L. Jones, R.F. Reidy, D. Mess, "Scandia, yttria-stabilized zirconia for thermal barrier coatings", *Surf. Coat. Technol.*, **82**, 70 (1996).
- [27] Z. Hongming, Y. Danqing, "Effect of rare earth doping on thermo-physical properties of lanthanum zirconate ceramic for thermal barrier coatings", *J. Rare Earths*, **26**, 770 (2008).
- [28] J. Wu, X. Wei, N.P. Padture, P.G. Klemens, M. Gell, E. García, P. Miranzo, M.I. Osendi, "Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 3031 (2002).

- [29] Q. Xu, W. Pan, J. Wang, C. Wan, L. Qi, H. Miao, "Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings", *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 3402 (2006)
- [30] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, "Zirconates as new materials for thermal barrier coatings", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2023 (2000).
- [31] R. Subramanian, *Thermal barrier coating having high phase stability*, US Patent, 6258467; 2001.
- [32] G. Roza, *Zirconium*, The Rosen Publishing Group, New York, 2009.
- [33] F. P. Venable, *Zirconium and its Compounds*, BiblioBazaar, 2009.
- [34] S. Watt, *Zirconium*, Marshall Cavendish, New York, 2007.
- [35] P. Enghag, *Encyclopedia of the Elements*, WILEY-VCH, 2004.
- [36] J. Gambogi, *Zirconium and Hafnium*, U.S. Geological Survey 2010 Minerals Yearbook, 85.1 (2011).
- [37] E.C. Subbarao, *Zirconia – an overview*, A.H. Heuer, L.W. Hobbs, Editors, Science and Technology of Zirconia, Columbus, Ohio, The American Ceramic Society; pp. 1–24. 1981.
- [38] E. Kisi, C. Howard, "Crystal structures of zirconia phases and their interrelation", *Key Eng. Mater.*, **153-154**, 1 (1998).
- [39] R.H.J. Hannik, P.M. Kelly, B.C. Muddle, "Transformation Toughening in Zirconia-containing Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 461 (2000).
- [40] A.F. Wells, *Química Inorgánica Estructural*. Reverté ed.; 1978.
- [41] G. M. Wolten, "Diffusionless Phase Transformations in Zirconia and Hafnia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 418 (1963).
- [42] J.D. McCullough, K.N. Trueblood, "The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2)", *Acta Cryst.*, **12**, 507 (1959).
- [43] G. Teuffer, "The crystal structure of tetragonal ZrO_2 ", *Acta Cryst.*, **15**, 1187 (1962).
- [44] R.N. Patil, E.C. Subbarao, "Axial thermal expansion of ZrO_2 and HfO_2 in the range room temperature to $1400^\circ C$ ", *Appl. Crystallogr.*, **2**, 281 (1969).
- [45] E.C. Subbarao, H.S. Maiti, K.K. Srivastava, "Martensitic transformation in zirconia", *Phys. Stat. Sol. A*, **21**, 9 (1974).

- [46] Y. Moriya, Navrotsky, "High-temperature calorimetry of zirconia: Heat capacity and thermodynamics of the monoclinic–tetragonal phase transition", *J. Chem. Thermodynamics*, **38**, 211 (2006).
- [47] T.H. Etsell, S.N. Flengas, "Electrical properties of solid oxide electrolytes", *Chem. Rev.*, **70**, 339 (1970).
- [48] J.B. Goodenough, "Oxide-Ion electrolytes", *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 91 (2003).
- [49] X.Q.Cao, "Application of rare earths in thermal barrier coating materials". *J. Mater. Sci. & Technol.*, **23**, 15 (2007).
- [50] D. Stöver, C. Funke, "Directions of the development of thermal barrier coatings in energy applications", *J. Mater. Process. Technol.*, **92-93**, 195 (1999).
- [51] X.Q. Cao, R.Vassen, D. Stoever, "Ceramic materials for thermal barrier coatings", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1 (2004).
- [52] S.C. Tjong, H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings", *Mater. Sci. Eng. R*, **45**, 1 (2004).
- [53] R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *J. Phys. Chem.*, **69**, 1238 (1965).
- [54] R.C. Garvie, "Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals", *J. Phys. Chem.*, **82**, 218 (1978).
- [55] T. Mitsuhashi, T. Ikegami, A. Watanabe, S. Matsuda, "Thermodynamics of zirconia system with a possibility of intelligent characters", *Proc. Int. Conf. Intell. Mater.*, **1**, 155(1992).
- [56] A. Suresh, M.J. Mayo, W.D. Porter, C.J. Rawn, "Crystallite and Grain-Size-Dependent Phase Transformations in Yttria-Doped Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 360 (2003).
- [57] M.W. Pitcher, S.V. Ushakov, A. Navrotsky, B. F. Woodfield, G. Li, J. Boerio-Goates, B. M. Tissue, "Energy Crossovers in nanocrystalline Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 160 (2005).
- [58] A.A. Levchenko, G. Li, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, A. Navrotsky, "TiO₂ Stability Landscape: Polymorphism, Surface Energy, and Bound Water Energetics", *Chem. Mater.*, **18**, 6324 (2006).

- [59] D.W. Bruce, D. O'Hare, R.I. Walton, *Functional Oxides*, Wiley, 2010.
- [60] A.F. Wells, *Química Inorgánica Estructural*, Editorial Reverté, 1999.
- [61] B.P. Mandal, A.K. Tyagi, "Pyrochlores: Potential multifunctional materials", *BARC Newsletter*, **313**, 6 (2010).
- [62] W.N. Harrison, D.G. Moore, and J.C. Richmond, "Review of an Investigation of Ceramic Coatings for Metallic Turbine Parts and Other High Temperature Applications", *National Advisory Committee for Aeronautics*, NACA Technical Note 1186, 1947
- [63] C.R. Morse, "Comparison of National Bureau of Standards ceramic coatings L-7C and A-417 on turbine blades in a turbojet engine", *National Advisory Committee for Aeronautics*, NACA Research Memo E8120, 1948
- [64] R.A. Miller, "Current Status of Thermal Barrier Coatings – An Overview", *Surf. Coat. Technol.*, **30**,1 (1987)
- [65] X. Cao, *Development of New Thermal Barrier Coating Materials for Gas Turbines*, Berichte des Forschungszentrums Jülich, 4127 (2004).
- [66] E.R. Bartoo, J.L. Clure, "Experimental Investigation of Air-Cooled Turbine Blades in a Turbojet Engine, XIII. Performance Evaluation of Several Protective Coatings Applied to Turbine Blades of Nonstrategic Steels", *National Advisory Committee for Aeronautics*, NACA Research Memo E53E18, 1953
- [67] F.G. Garrett and C.A. Gyorgak, "Adhesive and Protective Characteristics of Ceramic Coating A-417 and Its Effects on Engine Life of Forged Refractory-26 (AMS 5760) and Cast Satellite (AMS 5385) Turbine Blades", *National Advisory Committee for Aeronautics*, NACA Research Memo E52130, 1953
- [68] N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, "Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications", *Science*, **296**, 280 (2002).
- [69] S. Vishweswaraiah, *Non-destructive microstructural evaluation of yttria stabilized zirconia, nickel aluminides and thermal barrier coatings using electrochemical impedance spectroscopy*, Tesis Doctoral, University of Central Florida, Orlando, Florida 2004.

- [70] B. Rashkova, *Microstructural Characterization of Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Grown on Sapphire Substrates*, Max Planck Institute for Metals Research, Tesis Doctoral, Universidad de Stuttgart, 2003.
- [71] D.M. Nissley, "Thermal Barrier Coating Life Modeling in Aircraft Gas Turbine Engines", *J. Thermal Spray Technol.*, **6**, 91 (1997).
- [72] W. Beele, G. Marijnissen, A. van Lieshout, "The evolution of thermal barrier coatings - status and upcoming solutions for today's key issues", *Surf. Coat. Technol.*, **120-121**, 61 (1999).
- [73] Antti Samulli (Samppa) Ahmaniemi, *Modified Tick Thermal Barrier Coatings*, Tesis Doctoral, Tampere University of Technology, 2004.

4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

4.1. Proceso de Liofilización

Dada la estrecha relación existente entre microestructura y propiedades, el control de la síntesis de polvos ultrafinos es un aspecto clave en la obtención de materiales avanzados. En este contexto, es necesario mejorar los métodos de preparación de polvos submicro- y nanométricos con un amplio abanico de composiciones, tamaños y morfologías. La liofilización se aplica en la producción de materiales avanzados,¹⁻¹² dado que permite aislar precursores desordenados con estequiometrías complejas bien controladas.

Un tratamiento térmico adecuado de estos precursores conduce a la obtención de polvos nanométricos. Las aplicaciones comerciales (electrónica, farmacia, catálisis, pigmentos, etc.) vienen determinadas por las propiedades específicas de los materiales. Comparado con procesos alternativos, como el método sol-gel, la liofilización permite un control más preciso de la estequiometría, obteniendo una distribución catiónica más homogénea en sistemas multicomponentes.¹³⁻¹⁷ El secado de aerosoles (*spray drying*) requiere un equipamiento con un elevado volumen y presenta una menor versatilidad.

Los primeros indicios del empleo de la congelación para, posteriormente, obtener un producto seco, los encontramos entre 1250 y 850 A.C., y se atribuyen a la civilización Inca.¹⁸ Estos pueblos almacenaban patatas, carne y otros alimentos en lo alto de la montaña, donde las bajas temperaturas los congelaban. Debido a las bajas presiones asociadas a esa altitud, y a los rayos de sol que incidían durante el día, se producía una sublimación lenta del agua que contenían. El proceso se repetía cuatro o cinco veces hasta secar completamente los alimentos, de manera que se podían almacenar durante tiempo prolongado.

A finales del siglo XIX Altman documentó el secado de tejidos biológicos a bajas presiones y temperaturas por debajo de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. A principios del siglo XX Benedict y Manning y, posteriormente, Shackell, utilizaron esta técnica para estabilizar sustancias biológicas que se veían alteradas o destruidas al aplicar calor. Se congelaban, y posteriormente se secaban aplicando un ligero vacío. Pero no fue hasta 1927 cuando Tival obtuvo la primera patente en la que se hacía referencia al secado bajo vacío de productos congelados (U.S. Patent No. 1.630.485). En 1933 Flossdorf liofilizó suero y plasma sanguíneo y, en 1935, aplicó con éxito la liofilización por primera vez a alimentos, entre ellos el café. En 1938 se aplicó el método de la liofilización a gran escala para la obtención del café soluble. Durante la Segunda Guerra Mundial, la liofilización se utilizó de forma masiva para secar plasma sanguíneo, penicilina y alimentos con el fin de conservarlos mejor y reducir los costes de transporte.

En 1935 Flossdorf introdujo el término liofilizar, aunque formalmente lo acuñó Fleming en 1943. Su etimología proviene del griego *luen* (disolver) y *phileo* (amigo). El origen del término tiene su origen en la tendencia que presentan los productos obtenidos a hidratarse debido a su naturaleza porosa.

Las tecnologías de liofilización han evolucionado y, actualmente, se ha convertido en un proceso habitual en la industria, con aplicaciones en el campo de los alimentos, en el farmacéutico (medicamentos, tejidos, plasma, sueros y otros productos biológicos), en la industria química (preparación de catalizadores), en el secado de materiales orgánicos (madera, flores, taxidermia), preservación de documentos y libros antiguos.

Esta técnica fue empleada por primera vez en el procesado de materiales cerámicos por Schnettler y sus colaboradores en 1968.¹⁸⁻²¹

La liofilización de disoluciones está adquiriendo una gran importancia como técnica de preparación de polvos multicomponentes. En este sentido, es

importante establecer una composición adecuada de la disolución a liofilizar y conocer la naturaleza físico-química de sus constituyentes, con el fin de prever su comportamiento durante el proceso. Las propiedades de los reactivos de partida y de los disolventes empleados influirán en el desarrollo del proceso de secado, en la naturaleza del producto final, en el impacto ambiental y en la duración y coste del proceso de liofilización. De la elección adecuada de los reactivos y disolventes dependerán otros aspectos relacionados con el proceso: temperatura, método de congelación, tecnología de vacío aplicada y características del liofilizador.

En nuestro caso, partimos de disoluciones que contienen los cationes metálicos deseados, en la proporción que se requiere en el producto final. El proceso se inicia con la congelación instantánea de una disolución y su posterior secado a presiones y temperaturas inferiores a las del punto triple (Figura 14) del disolvente empleado, de manera que la sublimación esté termodinámicamente favorecida frente a la fusión. La distribución atómica en

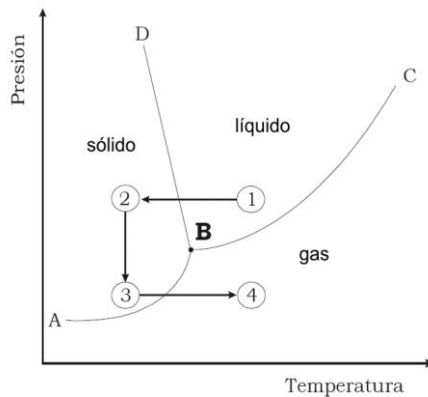


Figura 14. Esquema del proceso de liofilización: (1), disolución a temperatura ambiente. (2) disolución congelada. (3) sólido obtenido conectado al liofilizador operando a presión por debajo de la atmosférica. (4) disolvente en fase gaseosa. (3) → (4) sublimación (siempre que el aporte de energía sea el necesario y no comprometa la estabilidad del sistema). B: punto triple.

el sólido obtenido es aleatoria y homogénea, similar a la que existe en el seno de una disolución estable. De esta forma se obtienen precursores amorfos, desordenados, homogéneos y estequiométricos. Posteriormente, para obtener los productos deseados, se procede al tratamiento térmico del precursor resultante.

El proceso de liofilización se divide en tres etapas (Figura 15).^{12, 19}

- 1) Congelación: proyección de la disolución sobre un baño criogénico;
- 2) Secado primario;
- 3) Secado secundario.

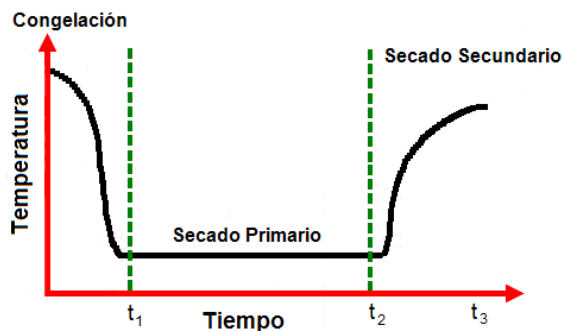


Figura 15. Etapas del proceso de secado.

4.1.1. Congelación

En la liofilización se produce la sublimación del disolvente, por lo que la disolución a liofilizar debe ser previamente congelada. El método y la temperatura de congelación y la naturaleza de los solutos y los disolventes influirán en el desarrollo del proceso. Se busca que el producto congelado

tenga una estructura sólida sin intersticios en los que pueda quedar líquido sin congelar, ya que lo que se persigue es que el proceso de secado ocurra por sublimación.

Un parámetro clave en el proceso de congelación es la velocidad con la que ésta se lleva a cabo. En el caso de sistemas multicomponentes, un enfriamiento lento puede dar lugar a la segregación de los diferentes componentes debido a diferencias de solubilidad. Esto puede provocar la aparición de microdominios con distinta composición en el producto final congelado, perdiendo la homogeneidad en la distribución de los elementos que presentaba la disolución inicial. Para evitar esta segregación durante la congelación será preferible emplear un enfriamiento rápido, y así conseguir que la distribución aleatoria y homogénea de los iones metálicos que tenemos en la disolución inicial se mantenga en el sólido congelado. Tenemos que conseguir que la velocidad del frente de hielo que se mueve hacia el centro de la gota sea mayor que la velocidad de las especies de soluto difundándose dentro de la fase líquida de la gota. Utilizaremos, para ello, un baño de nitrógeno líquido ($T_{\text{ebull}} = -196 \text{ }^\circ\text{C}$) de manera que, al proyectar la disolución sobre el baño criogénico, ésta solidificará instantáneamente.

4.1.2. Secado primario

Una vez congelada la disolución de partida, se elimina el disolvente por sublimación en un liofilizador que está compuesto, básicamente, por una bomba de vacío y un compresor encargado de enfriar un condensador.

La bomba proporciona las condiciones de vacío necesarias para mantener el sistema por debajo del punto triple del disolvente, requisito imprescindible para que el proceso se lleve a cabo.

El condensador retiene las moléculas de disolvente que subliman, evitando que lleguen al cuerpo de la bomba. La diferencia entre la presión de vapor de la zona donde se encuentra el sólido (mayor presión) y la cámara donde se encuentra el condensador (menor presión) será la fuerza impulsora de la difusión de las moléculas de disolvente. Como la presión de vapor está relacionada con la temperatura, es necesario que el condensador esté más frío que el sólido. Es importante que la temperatura del sólido sea tal que maximice la presión de vapor en la cámara donde se encuentra el sólido, pero manteniendo la integridad del producto congelado. La presión de la cámara y la temperatura necesaria para que se complete el secado primario dependen de la naturaleza de los constituyentes de la mezcla y de la temperatura del eutéctico.

En esta etapa se lleva a cabo la eliminación de la mayor parte del disolvente (75-90 %) por sublimación. Dado que la sublimación es un proceso endotérmico es necesario aportar calor al sólido, evitando en todo momento que la mezcla congelada supere la temperatura del punto triple para evitar su fusión. Para ello, debe existir un equilibrio entre el calor aportado y el consumido para sublimar el disolvente: si la velocidad de transferencia de calor desde el ambiente al congelado es mayor que la que necesita el sistema, el sólido puede fundir; todo el calor que llega a la muestra debe ser consumido en la sublimación del disolvente.

En nuestro caso, el calor necesario para que se produzca la sublimación lo aporta el ambiente. Generalmente, en las primeras etapas de la liofilización, el recipiente se aísla térmicamente mediante una cubierta de poliestireno expandido para que la velocidad de transferencia de calor sea pequeña.

Cuando comienza el secado primario se forma un frente de sublimación entre la matriz congelada y el residuo resultante de la eliminación del disolvente (Figura 16). Las moléculas de disolvente que se encuentran en la

interfase sólido-gas pueden abandonar la superficie ya que poseen suficiente energía. Este frente avanza progresivamente debido a la eliminación de los vapores a través del residuo por efecto de las diferencias de presión entre la cámara del condensador y la cámara donde está el sólido.

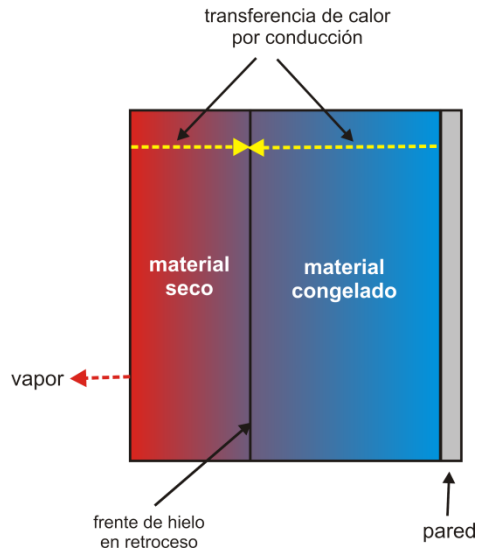


Figura 16. Modelo del frente de hielo en retroceso en el proceso de secado por sublimación.

4.1.3. Secado secundario

Mientras que en el secado primario se produce básicamente la sublimación del disolvente de la matriz, la función principal del secado secundario es la eliminación del disolvente quimisorbido que se encuentra en la superficie del material. Para ello es necesario continuar el secado a una temperatura superior a la del proceso de secado primario. Este mecanismo se denomina desorción isotérmica y requiere, generalmente, un tercio del tiempo empleado para el secado primario.

Durante esta etapa puede retirarse el aislamiento térmico del recipiente donde se encuentra el sólido, para que el aporte de calor sea más rápido y, por tanto, el proceso se acelere, ya que en esta etapa no se corre el riesgo de que el material funda.

En la transferencia de calor y de materia se combinan la acción de la temperatura y la de los gradientes de presión como fuerzas impulsoras que deben vencer las resistencias asociadas al espesor de la muestra y a sus características físicas. El espesor es importante ya que, cuanto más delgado sea, habrá menor resistencia para que el flujo de calor y de materia difunda a través de la muestra.

Al final del proceso obtendremos un polvo amorfo, homogéneo y de baja densidad.

El empleo de la liofilización como vía para el aislamiento de precursores presenta numerosas ventajas. En primer lugar, en el precursor se mantiene la distribución al azar de cationes metálicos que presenta la disolución inicial lo que, además de permitir un estricto control sobre la estequiometría del precursor, implica una drástica disminución de las distancias que han de recorrer los átomos implicados durante la reacción (se acortan las distancias de difusión desde aproximadamente 10^4 celdas unidad en una mezcla de reactivos policristalinos hasta unas decenas). Esta circunstancia permitirá emplear temperaturas menores y tiempos de reacción más cortos, lo que repercutirá en un menor tamaño de las partículas obtenidas y en una homogeneidad química más elevada. Respecto a otros métodos de síntesis, el control sobre la estequiometría del sistema simplifica el proceso y abre nuevas y variadas posibilidades, inaccesibles por otras vías. Sistemas complejos, sistemas dopados con elevada homogeneidad o sistemas donde el control estricto de la estequiometría es un factor clave, pueden obtenerse por esta vía simplemente controlando la química en disolución de los elementos deseados.

De la misma forma, sistemas ampliamente estudiados y desarrollados pueden prepararse con propiedades mejoradas y, en algunos casos, novedosas.

4.2. Síntesis

4.2.1. Preparación de disoluciones

- Sistema $Zr_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ ($M = Y^{3+}, Sc^{3+}$):

Los reactivos empleados son: acetato de circonio (Aldrich, disolución en ácido acético, con un 15-16 % de Zr; el contenido real en Zr se especifica en la correspondiente hoja de análisis), Y_2O_3 (Aldrich, 99.99 %), Sc_2O_3 (Aldrich, 99.9 %), ácido acético glacial (Panreac, 99.5 %), etanol absoluto (Scharlau, 99.9 %) y ácido nítrico (Panreac, 65 %).

Se prepara una disolución de circonio de concentración 0.6 M en Zr diluyendo el acetato de circonio en ácido acético glacial. Se preparan, asimismo, disoluciones de Y y Sc, también de concentración 0.6 M, disolviendo a reflujo los óxidos correspondientes en mezclas de ácido acético-etanol-ácido nítrico 5:1:0.02 (v:v:v) en el caso del Y, y de ácido acético-agua-ácido nítrico 17:3.5:0.5 (v:v:v) en el caso del Sc. Las disoluciones de Zr-Y o Zr-Sc con una concentración catiónica total 0.6 M, y de composición $Zr_{1-x}M_x$ ($M = Y^{3+}, Sc^{3+}$; $x = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$), se preparan a partir de estas disoluciones de Zr, Y y Sc.

Habitualmente, en las preparaciones se ajustan las cantidades de los diferentes reactivos para obtener 5 g de los óxidos finales de composición $Zr_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ ($M = Y^{3+}, Sc^{3+}$), lo que implica trabajar con volúmenes de disolución de Zr-Y o Zr-Sc de unos 68 mL.

- Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zr}_{0.91}\text{Y}_{0.09}\text{O}_{1.955}$ (65:35, % molar):

Los reactivos empleados son: aluminio L-lactato, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_3$ (Aldrich, 97 %), acetato de circonio (Aldrich, disolución en ácido acético, con un 15-16 % de Zr; el contenido real en Zr se especifica en la correspondiente hoja de análisis), Y_2O_3 (Aldrich, 99.99 %), ácido acético glacial (Panreac, 99.5 %), y ácido nítrico (Panreac, 65 %).

Se prepara una disolución 0.6 M en Y disolviendo a reflujo el óxido de itrio en una mezcla de ácido acético-etanol-ácido nítrico 5:1:0.02 (v:v:v). Esta disolución se incorpora a una disolución 0.6 M de circonio en ácido acético para obtener una disolución de Zr-Y de composición $\text{Zr}_{0.91}\text{Y}_{0.09}$ con una concentración catiónica total 0.6 M. La sal de aluminio se disuelve en agua para obtener una disolución 0.6 M en Al. Ambas disoluciones se mezclan para obtener una disolución de concentración catiónica total 0.6 M. Después de la descomposición del precursor correspondiente, las cantidades empleadas son las necesarias para obtener 5 g de una mezcla de Al_2O_3 y $\text{Zr}_{0.91}\text{Y}_{0.09}\text{O}_{1.955}$ con un 65 % en moles de Al_2O_3 , lo que implica trabajar con un volumen de la disolución de Al-Zr-Y de unos 125 mL.

- Sistemas $\text{M}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (M= La^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+}) y $\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_7$:

Los reactivos empleados son: acetato de circonio (Aldrich, disolución en ácido acético, con un 15-16 % de Zr; el contenido real en Zr se especifica en la correspondiente hoja de análisis), La_2O_3 (Aldrich, 99.99 %), Yb_2O_3 (Aldrich, 99.99 %), Gd_2O_3 (Aldrich, 99.99 %), ácido acético glacial (Panreac, 99.5 %), y ácido nítrico (Panreac, 65%).

Se preparan disoluciones 0.6 M de La, Yb y Gd disolviendo a reflujo los óxidos correspondientes en una mezcla de ácido acético-agua 5:1 (v:v) en los casos de La y Gd , y de ácido acético-agua-ácido nítrico 5:1:0.02 (v:v:v) en el

caso de Yb. Estas disoluciones de La, Yb y Gd se incorporan a una disolución de Zr en ácido acético de concentración 0.6 M para obtener disoluciones de concentración catiónica total 0.6 M. Se prepararon también disoluciones 0.6 M de La, Yb y Gd de composición $(\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})$.

En las preparaciones, las cantidades de los diferentes reactivos se ajustaron para obtener 5 g de los óxidos finales, lo que implica trabajar con volúmenes de disolución de La-Zr, Zr-Gd, Zr-Yb o La-Zr-Gd-Yb de entre 52 y 58 mL.

4.2.2. Congelación de disoluciones

Todas las disoluciones preparadas se congelan por proyección gota a gota en un recipiente con nitrógeno líquido ($T_{\text{eb}} \sim -196 \text{ }^\circ\text{C}$). Durante este proceso se mantiene la agitación. La adición se realiza empleando una bomba peristáltica con el fin de mantener un flujo constante.

4.2.3. Aislamiento del precursor

El sólido congelado se transvasa a matraces Erlenmeyer que se han enfriado previamente con nitrógeno líquido con el fin de evitar la fusión del sólido en contacto con las paredes del matraz. Los matraces se conectan a un liofilizador Telstar Cryodos o Telstar LyoAlfa, dependiendo del volumen de disolución a liofilizar. Los equipos operan en sus condiciones de trabajo habituales ($T_{\text{condensador}} < -80 \text{ }^\circ\text{C}$; $P \sim 10^{-1}\text{-}10^{-2} \text{ mbar}$). La duración del proceso de liofilización dependió de la cantidad de disolución congelada.

Tras la sublimación del disolvente se obtienen polvos amorfos homogéneos de baja densidad.

Como ya hemos comentado, en el caso de los óxidos de circonio dopados con itrio y con escandio, en las preparaciones de rutina se emplean volúmenes de disolución del orden de 68 mL para obtener unos 5 g de óxido final. Para composiciones seleccionadas se ha explorado la obtención de cantidades mayores de material. Para ello, se ha trabajado con los mayores volúmenes de disolución posibles en los liofilizadores, que son de 1.5 L en el caso de los equipos Telstar Cryodos y de 3 L en el caso del Telstar Lyoalpha. Se ha podido obtener así precursor suficiente como para preparar 110 y 220 g de óxido final, respectivamente.

4.2.4. Tratamiento térmico

Los precursores se someten a tratamientos térmicos a distintas temperaturas, comprendidas entre 400 y 1300 °C, a intervalos de 100 °C, en hornos tipo mufla bajo atmósfera de aire estático. Para ello, se introducen a temperatura ambiente los precursores en los hornos y se calientan a 5 °C min⁻¹ hasta alcanzar las temperaturas deseadas. Éstas se mantienen durante 6 horas. Los sólidos obtenidos se enfrían dentro del horno hasta temperatura ambiente.

En el caso de las preparaciones de cantidades mayores de óxidos de circonio dopados con itrio y escandio, los precursores se colocan en navecillas rectangulares de alúmina de unos 100 cm² de superficie. Se colocan distintas navecillas en varios niveles en una mufla. A través de la misma se fuerza el paso de una corriente de oxígeno con el fin de garantizar la presencia de una atmósfera oxidante, así como la salida de los gases de combustión. Las condiciones del tratamiento son iguales a las de las preparaciones de rutina.

4.3. Técnicas experimentales

4.3.1. Análisis Térmico

La descomposición térmica de los precursores se estudió empleando una termobalanza Setaram Setsys 16/18. Los experimentos se llevaron a cabo a 5 °C min^{-1} en atmósfera dinámica de oxígeno ($50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$).

4.3.2. Difracción de Rayos X

Los difractogramas de Rayos X sobre muestras en polvo se registraron con un difractómetro Bruker AXS D5005, empleando radiación Cu-K $_{\alpha}$ (condiciones de trabajo del tubo de rayos X: 40 kV, 30 mA) y un monocromador secundario de grafito.

Las muestras en polvo se prepararon depositando el producto sobre discos de vidrio previamente impregnados con una fina capa de silicona. Las muestras se espolvorearon sobre el portamuestras con la ayuda de un tamiz para conseguir una mayor homogeneidad en la distribución del polvo sobre el disco de vidrio, y para evitar la posible orientación preferencial de la muestra. En todos los casos, el portamuestras de vidrio se sometió a rotación durante la adquisición de los espectros, con el fin de minimizar el efecto de una posible inhomogeneidad en la distribución del polvo sobre el portamuestras.

Las medidas de rutina se tomaron con un paso de 0.08° y un tiempo de acumulación de 5 segundos por paso, en el rango angular comprendido entre 20 y 70° . Para realizar estudios estructurales y microestructurales, los difractogramas se adquirieron con un paso de 0.02° y un tiempo de acumulación de 10 segundos por paso, en el rango angular comprendido entre 20 - 110° .

Los tamaños de cristalito se estimaron a partir de los datos obtenidos en los difractogramas empleando la ecuación de Debye-Scherrer (Anexo 1). Se utilizó LaB_6 como patrón para corregir la contribución instrumental a la anchura de los picos de difracción. Para extraer la información estructural, los perfiles de los difractogramas se analizaron empleando el programa FullProf.²² Los ajustes se llevaron a cabo utilizando la función de perfil pseudo-Voigt (Anexo 1). Se refinaron los parámetros de celda, las posiciones atómicas y los parámetros de perfil habituales (factores de escala, parámetros de fondo, desplazamiento del cero, anchuras, así como los parámetros característicos de la función pseudo-Voigt y de la función de asimetría) (Anexo 1). Se tomaron como parámetros de agitación térmica isotrópica 0.5 y 0.9 Å² para los metales y los átomos de oxígeno, respectivamente; asimismo, se refinó el parámetro de agitación térmica global. En los modelos estructurales se consideró que los átomos de los metales, así como las vacantes de oxígeno inducidas por el dopado, se encontraban distribuidos aleatoriamente en las posiciones catiónicas y aniónicas, y sus ocupaciones se fijaron de acuerdo con la estequiometría en metales y el contenido en oxígeno asociado.

4.3.3. Microscopía Electrónica

La morfología de las muestras se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

En el caso de la microscopía electrónica de barrido, se empleó un equipo Hitachi S-4100FE, que dispone de un cañón de emisión de campo y un sistema de adquisición de imágenes Quantax 200. El tubo trabajó con un voltaje de aceleración de 30 kV.

Las muestras se prepararon espolvoreando una pequeña cantidad del polvo sobre cinta de carbono pegada a un soporte de aluminio. Luego, la muestra se recubrió con Au/Pd.

El tamaño de partícula se estimó midiendo, mediante software de tratamiento de imágenes, el tamaño de partícula en poblaciones de entre 40 y 50 partículas y calculando el valor promedio.

En el caso de la microscopía electrónica de transmisión, se empleó un equipo Jeol JEM 1010, que dispone de una cámara digital MegaView III y un software de adquisición de imágenes (Analysis). El tubo trabajó con un voltaje de aceleración de 100 kV.

Las muestras se prepararon dispersando una pequeña cantidad de polvo en un disolvente adecuado, y dejando caer una gota sobre una rejilla de cobre recubierta de *Formvar*.

4.3.4. Área Superficial

Las medidas de fisorción se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las medidas se realizaron empleando unos 0.3 g de la muestra, previamente desgasificada bajo vacío a 120 °C durante 3 horas. Los resultados fueron analizados empleando el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (modelo BET; área de la molécula de nitrógeno: 0.1620 nm²), que permite obtener el área superficial experimental (S_{exp}). Los valores calculados (S_{calc}) se obtuvieron a partir de los tamaños de partícula determinados por MEB (asumiendo partículas esféricas).

4.3.5. Espectroscopia Raman

Se llevaron a cabo experiencias de espectroscopia Micro-Raman a temperatura ambiente. Para ello se empleó un láser de estado sólido (Nd:YAG) que emite a 532 nm. El haz láser se lleva a la muestra mediante fibra óptica. La luz difundida, en una configuración de medida de retrodifusión, fue dispersada con un espectrómetro Jobin Yvon iHR320, y se detectó con una cámara CCD

refrigerada mediante un elemento Peltier. La resolución espectral típica del sistema es de 2 cm^{-1} . El láser se focalizó sobre la superficie de la muestra empleando un sistema compacto de fibra óptica, manufacturado por la empresa Chylas S.L., equipado con un objetivo de 20 aumentos. Los tiempos de toma de espectro variaron entre 30 y 120 segundos, con una acumulación de entre 5 y 100 barridos, dependiendo de la muestra. Las medidas se llevaron a cabo sobre una pastilla de la muestra, sin ninguna otra preparación adicional.

Bibliografía

- [1] Y.D. Tretyakov, N.N. Oleynikov, O.A. Shlyakhtin, *Cryochemical technology of advanced materials*, Springer, 1997.
- [2] G. Chen, W. Wang, "Role of Freeze Drying in Nanotechnology", *Drying Technol.*, **25**, 29 (2007).
- [3] C. Tallon, R. Moreno, M.I. Nieto, "Synthesis of γ -Al₂O₃ nanopowders by freeze-drying", *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1520 (2006).
- [4] W. Zeng, A.A. Rabelo, R. Tomasi, "Synthesis of α -Al₂O₃ Nanopowder by Sol - Freeze Drying Method", *Key Eng. Mat.*, **189**, 16 (2001).
- [5] N. Nikolic, L. Mancic, Z. Marinkovic, O. Milosevic, M. Ristic, "Preparation of fine oxide ceramic powders by freeze drying", *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **26**, 35 (2001).
- [6] O.A. Shlyakhtin, Y.J. Oh, Y.D. Tretyakov, "Preparation of dense La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ ceramics from freeze-dried precursors", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 2047 (2000).
- [7] Y. Ng-Lee, F. Sapiña, E. Martínez-Tamayo, J.V. Folgado, R. Ibañez, F. Lloret, A. Segura, "Low-temperature synthesis, structure and magnetoresistance of submicrometric La_{1-x}K_xMnO_{3+ δ} perovskites", *J. Mater. Chem.*, **7**, 1905 (1997).
- [8] T. Boix, F. Sapiña, Z. El-Fadli, E. Martinez, A. Beltrán, J. Vergara, R. J. Ortega, K.V. Rao, "Electronic Properties of Mixed Valence Manganates: the Role of the Cationic Vacancies", *Chem. Mater.*, **10**, 1569 (1998).
- [9] S. Alconchel, F. Sapiña, D. Beltrán, A. Beltrán, "A new approach to the synthesis of molybdenum bimetallic nitrides and oxynitrides", *J. Mater. Chem.*, **8**, 1901 (1999).
- [10] A. El-Himri, F. Sapiña, R. Ibañez, A. Beltrán, "Pd₂Mo₃N: a new molybdenum bimetallic interstitial nitride", *J. Mater. Chem.*, **11**, 2311 (2001).
- [11] D. Vie, N. Valero, E. Martínez, F. Sapiña, J.V. Folgado, A. Beltrán, "A new approach to the synthesis of intermetallic compounds: mild synthesis of submicrometric Co_xM_y (M = Mo, W; x:y= 3:1 and 7:6) particles by direct reduction of freeze-dried precursors", *J. Mater. Chem.*, **12**, 1017 (2002).

- [12] D. Vie Giner, *Preparación y caracterización de materiales nanométricos con actividad catalítica en reacciones de oxideshidrogenación y epoxidación*, Tesis Doctoral, Universidad de Valencia, Valencia, 2002.
- [13] Y. Ng-Lee, F. Sapiña, E. Martínez, J.V. Folgado, V. Cortés, "Catalytic combustion of ethane over high surface area $\text{Ln}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) perovskites: The effect of potassium substitution", *Studies in Surf. Sci. Catal.*, **110**, 747 (1997).
- [14] Y. Ng-Lee, Z. El-Fadli, F. Sapiña, E. Martínez-Tamayo, V. Cortés Corberán, "Synthesis and surface characterization of nanometric $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ particles" *Catal. Today*, **52**, 45 (1999).
- [15] A. El-Himri, F. Sapiña, R. Ibañez, A. Beltrán, "Synthesis of new vanadium–chromium and chromium–molybdenum oxynitrides by direct ammonolysis of freeze-dried precursors", *J. Mater. Chem.*, **10**, 2537 (2000).
- [16] A. El-Himri, M. Cairols, S. Alconchel, F. Sapiña, R. Ibañez, D. Beltrán, A. Beltrán, "Freeze-dried precursor-based synthesis of new vanadium–molybdenum oxynitrides", *J. Mater. Chem.*, **9**, 3167 (1999).
- [17] R.X. Valenzuela, G. Bueno, A. Solbes, F. Sapiña, E. Martínez, "Nanostructured ceria-based catalysts for oxydehydrogenation of ethane with CO_2 ", *Top. Catal.*, **15**, 181 (2001).
- [18] J. S. Ramírez Navas, "Liofilización de Alimentos", *Reciteia Revista: Revisiones De La Ciencia, Tecnología E Ingeniería De Los Alimentos*, **6**, 1 (2006).
- [19] R. Plank, *El Empleo del frío en la industria de la alimentación*, Editorial Reverté, 1984.
- [20] R.N. Salaman, *The History and Social Influence of the Potato*, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1949
- [21] J. Alvarado, *Ensayos de Almacenaje y Estudio de un mecanismo de Secado a Temperaturas Bajas en Patatas*, Universidad de San Carlos, Guatemala, 1979.
- [22] J. Rodríguez-Carvajal, FullProf Program, Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, Toulouse, France, 1990, 127–128.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Sistema $Zr_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ $M = (Y^{3+}, Sc^{3+})$

La evolución térmica de los precursores se ha seguido mediante análisis térmico (ATG-ATD) y difracción de rayos X.

En las Tablas 3 y 4 se muestran de forma resumida los resultados obtenidos en el análisis de la descomposición térmica de los precursores que se han estudiado en este capítulo (Anexo 2). Estos precursores descomponen completamente entre 527 y 577 °C. Experimentan una pérdida de masa entre un 15 y un 20 % menor que la calculada para un precursor de estequiometría $Zr_{1-x}M_x(CH_3COO)_{4-x}$ ($M=Y, Sc$; $x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$), lo que sugiere que los precursores están parcialmente hidrolizados. Las curvas de descomposición son similares en todos los casos, salvo alguna pequeña diferencia puntual.

Se observan dos tipos de procesos bien diferenciados, endotérmicos a temperaturas bajas y exotérmicos a temperaturas más elevadas.

Los efectos endotérmicos, observados en número variable, se asocian a procesos de deshidroxilación (los de menor temperatura) y a pirólisis no oxidativa (los de temperatura superior). En todos los casos, estos procesos van acompañados por pérdida de masa.

En el caso de los efectos exotérmicos observados a temperaturas más elevadas, se aprecia que, mientras que en el caso de los precursores no dopados y en los dopados con Y sólo se observa un pico exotérmico asimétrico, en los dopados con Sc se distinguen dos picos exo- bien desdoblados que, como en el caso anterior, van acompañados de pérdidas de peso.

A mayores temperaturas sólo se observa un pico exotérmico en el caso del precursor sin dopar, que se atribuye a una transición de fase, dado que el proceso tiene lugar sin variación de masa.

Tabla 3. Temperatura de descomposición de los precursores, porcentajes de masa calculado y experimental

	$T_{\text{descomposición}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta m_{\text{calc}} (\%)$	$\Delta m_{\text{exp}} (\%)$	x
ZrO₂	577	62.36	43	2.67
3YSZ	527	62.23	44	2.53
6YSZ	527	62.11	43	2.57
9YSZ	527	62.00	43	2.58
12YSZ	577	61.86	46	2.58
3ScSZ	577	62.41	44	2.28
6ScSZ	577	62.47	45	2.45
9ScSZ	577	62.53	45	2.39
12ScSZ	527	62.60	47	2.24

x: fracción calculada de grupos –OH que sustituyen a los grupos –(CH₃COO) en los precursores de composición $Zr_{2-a}M_a(\text{CH}_3\text{COO})_{4-x}(\text{OH})_x$; a=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12; M=Y³⁺, Sc³⁺

Tabla 4. Temperaturas (°C) de las etapas de descomposición de los precursores estudiados. También se indica si la señal de ATD asociada a cada etapa es en dotérmica (E) o exotérmica (X).

ZrO ₂	3YSZ	6YSZ	9YSZ	12YSZ	3ScSZ	6ScSZ	9ScSZ	12ScSZ
92 ^E	90 ^E	88 ^E	84 ^E	90 ^E	83 ^E	88 ^E	85 ^E	89 ^E
164 ^E	168 ^E	187 ^E	189 ^E	199 ^E	171 ^E	195 ^E	179 ^E	179 ^E
240 ^E	246 ^E	-	-	-	-	-	-	-
341 ^X	340 ^X	342 ^X	343 ^X	343 ^X	313 ^X	325 ^X	327 ^X	342 ^X
467 ^X	-	-	-	-	347 ^X	349 ^X	350 ^X	353 ^X

Las curvas de ATG-ATD del precursor de ZrO_2 que se discuten a continuación son representativas del comportamiento del resto de precursores estudiados (Anexo 2), salvo alguna diferencia puntual.

En el caso del precursor de ZrO_2 , las gráficas de ATG-ATD (Figura 17) muestran que la descomposición es completa a $580\text{ }^\circ\text{C}$, con un porcentaje de pérdida de masa (Δm_{exp}) del 43 %. Para una estequiometría $Zr(\text{CH}_3\text{COO})_4$, la pérdida de masa esperada, Δm_{calc} , es del 62.36 %. La fórmula $Zr(\text{CH}_3\text{COO})_{1.33}(\text{OH})_{2.67}$ es consistente con $\Delta m_{\text{exp}}=43\%$. En la curva de descomposición se observa una banda endotérmica, centrada a $164\text{ }^\circ\text{C}$, con tres mínimos: uno a $92\text{ }^\circ\text{C}$, que podría asociarse a la pérdida de grupos hidroxilo, y los otros dos, a 164 y $240\text{ }^\circ\text{C}$, que podrían atribuirse a la pirólisis no oxidativa de los grupos orgánicos. A $341\text{ }^\circ\text{C}$ ^{1, 2} observamos un pico exotérmico asimétrico asociado a la pirolisis oxidativa de los restos orgánicos. El pico exotérmico a $467\text{ }^\circ\text{C}$ ^{1, 2} debe asociarse a una transición de fase al no ir acompañado de variación de masa.³⁻⁵

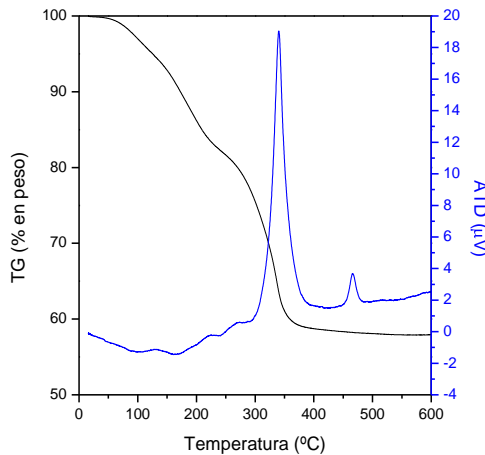


Figura 17. ATG-ATD del precursor de ZrO_2 .

La Figura 18 corresponde a la descomposición térmica del precursor de $Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$. Muestra que la descomposición es completa a 530 °C, con $\Delta m_{exp}=43$ %, mientras que para un precursor con composición $Zr_{0.94}Y_{0.06}(CH_3COO)_{3.94}$, $\Delta m_{calc}=62.11$ %. El valor de Δm_{exp} es compatible con la estequiometría $Zr_{0.94}Y_{0.06}(CH_3COO)_{1.43}(OH)_{2.57}$. En la gráfica de descomposición se observa un pico a 88 °C, que podría asociarse a la pérdida de grupos hidroxilo, y otro pico endotérmico a 187 °C, que atribuimos a la pirólisis no oxidativa de los grupos orgánicos. A 342 °C se observa un pico exotérmico asociado a la pirólisis oxidativa de los restos orgánicos.³⁻⁵

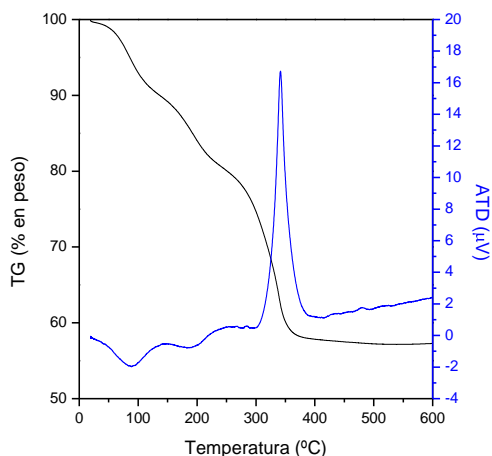


Figura 18. ATG-ATD del precursor de $Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$.

La curva que corresponde a la evolución térmica del precursor de $Zr_{0.94}Sc_{0.06}O_{1.97}$ (Figura 19) muestra la descomposición completa del mismo a 580 °C con $\Delta m_{exp}=45$ %. En el caso de un precursor con fórmula $Zr_{0.94}Sc_{0.06}(CH_3COO)_{3.94}$, $\Delta m_{calc}=62.47$ %, lo que indica que el precursor está parcialmente hidrolizado. La estequiometría $Zr_{0.94}Sc_{0.06}(CH_3COO)_{1.49}(OH)_{2.45}$ es consistente con los resultados obtenidos. Observamos dos picos

endotérmicos, uno a 88 °C, que podría asociarse a la pérdida de grupos hidroxilo, y otro a 195 °C, que atribuimos a la pirólisis no oxidativa de los grupos orgánicos unidos a Sc y Zr. A 325 y 349 °C observamos dos picos exotérmicos asociados a la pirólisis oxidativa de los restos unidos a Sc y Zr, respectivamente.¹⁻³ En la Figura 20 podemos observar cómo el pico exotérmico asociado a la pirólisis oxidativa del escandio aumenta de intensidad y su posición se desplaza a temperaturas mayores al incrementarse la concentración de dopante. Además, esa señal no se observa en el caso de la circona dopada con itrio (Figura 18).

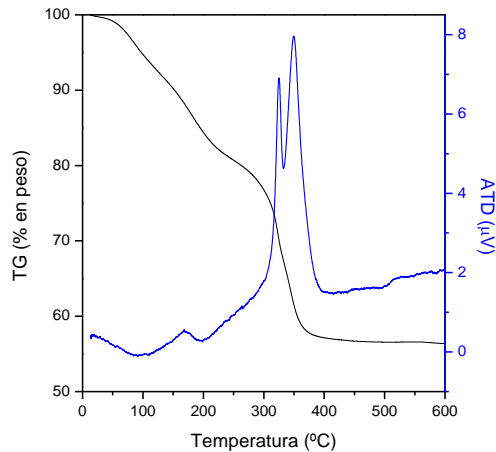


Figura 19. ATG-ATD del precursor de $Zr_{0.94}Sc_{0.06}O_{1.97}$.

En la Figura 21 se resumen los rangos de temperatura de existencia de las fases observadas en los difractogramas de los productos de la descomposición térmica de los precursores entre 400 y 1300 °C (Anexo 2).

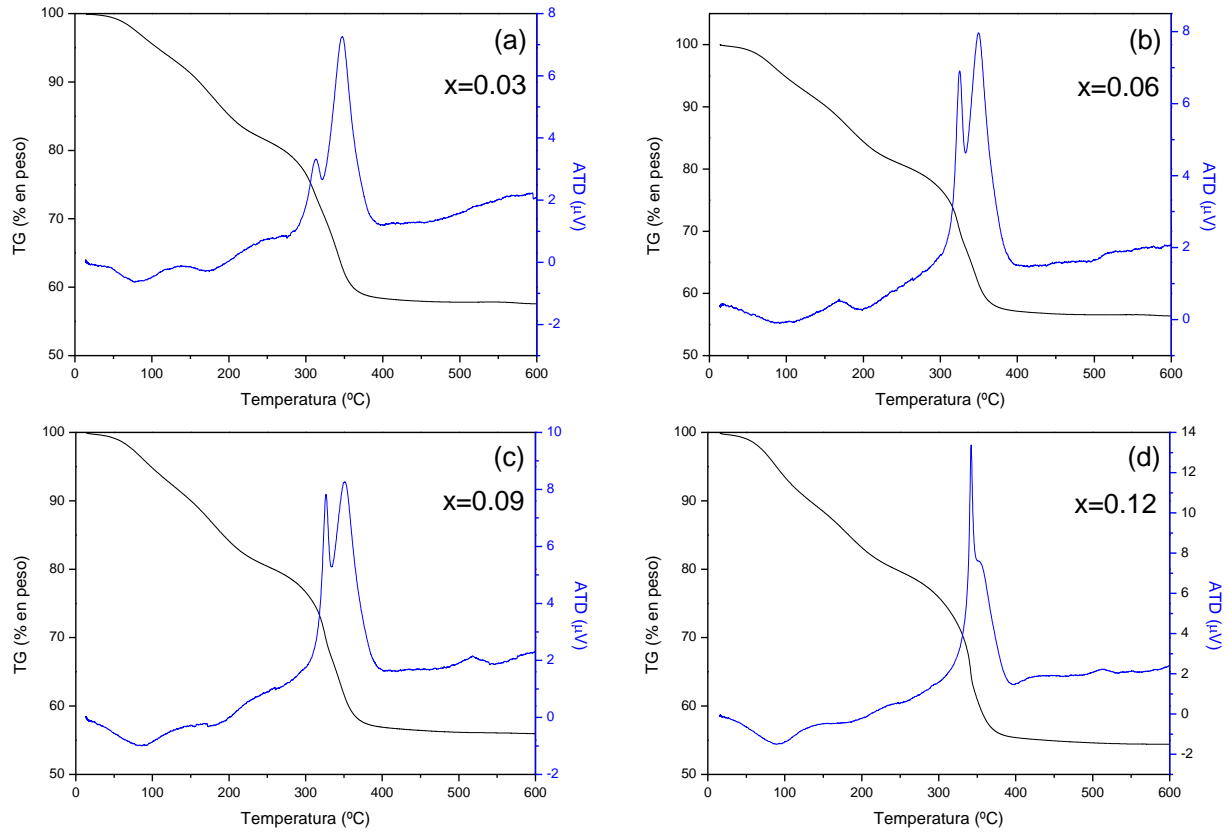


Figura 20. ATG-ATD de los precursores de $Zr_{1-x}Sc_xO_{2-x/2}$: (a) $x=0.03$, (b) $x=0.06$, (c) $x=0.09$, (d) $x=0.12$.

Se observa que: (1) al aumentar la concentración de dopante se amplía el rango de temperatura en el que aparece fase tetragonal como fase única; (2) a igual concentración de dopante, el itrio estabiliza mejor la fase tetragonal que el escandio (Figura 22). En el caso de la circona dopada con itrio con concentraciones $x=0.09$ y 0.12 , la fase tetragonal es la única observada en todo el rango de temperaturas ensayado. La introducción de escandio en la red cristalina de la circona también modifica las temperaturas que definen los campos de estabilidad para cada fase, aunque las temperaturas de los límites entre las zonas tetragonal/bifásica y bifásica/monoclínica no aumentan tan rápidamente como en el caso del itrio. La fase tetragonal no se estabiliza como fase única para concentraciones de escandio elevadas ($x=0.09$ y 0.12). Finalmente, a concentraciones bajas de dopante ($x=0.03$, 0.06) y bajas temperaturas de calcinación ($700\text{ }^\circ\text{C}$), las muestras con escandio presentan una menor cristalinidad que las muestras con itrio (Figura 23).

En la Figura 24 se muestran los difractogramas de ZrO_2 , y de YSZ y ScSZ con concentraciones de dopante de $x=0.06$ (400 , 700 , 900 y $1300\text{ }^\circ\text{C}$). Estos difractogramas son representativos del comportamiento del resto de las muestras estudiadas. El conjunto completo de difractogramas se muestran en el Anexo 2.

Los difractogramas de las muestras obtenidas por tratamiento térmico del precursor de ZrO_2 (Figura 24a) muestran, entre 400 y $1100\text{ }^\circ\text{C}$, la coexistencia de fases tetragonal (ICDD; PDF-2 501089) y monoclínica (ICDD; PDF-2: 651022) mientras que, a 1200 y $1300\text{ }^\circ\text{C}$, se detecta la presencia de fase monoclínica como fase única.

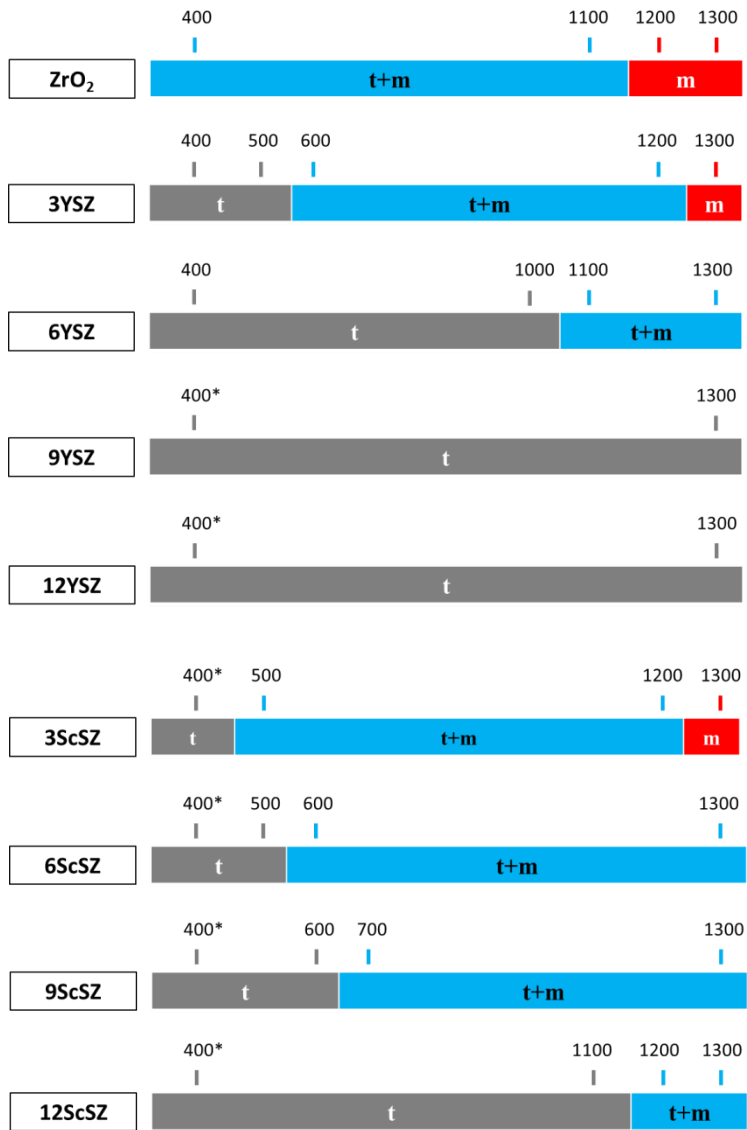


Figura 21. Resumen de fases presentes obtenidas por difracción de rayos X para todas las composiciones y temperaturas (°C) estudiadas. t (tetragonal); m (monoclínica); * (mal cristalizado o tamaño de cristalito muy pequeño).

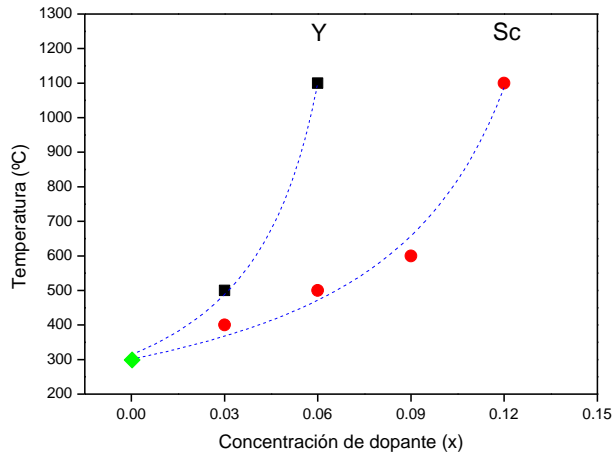


Figura 22. Temperatura máxima a la que se observa la fase tetragonal de la circona como fase única frente a la concentración de dopante (x). ■YSZ, ●ScSZ, ◆ZrO₂

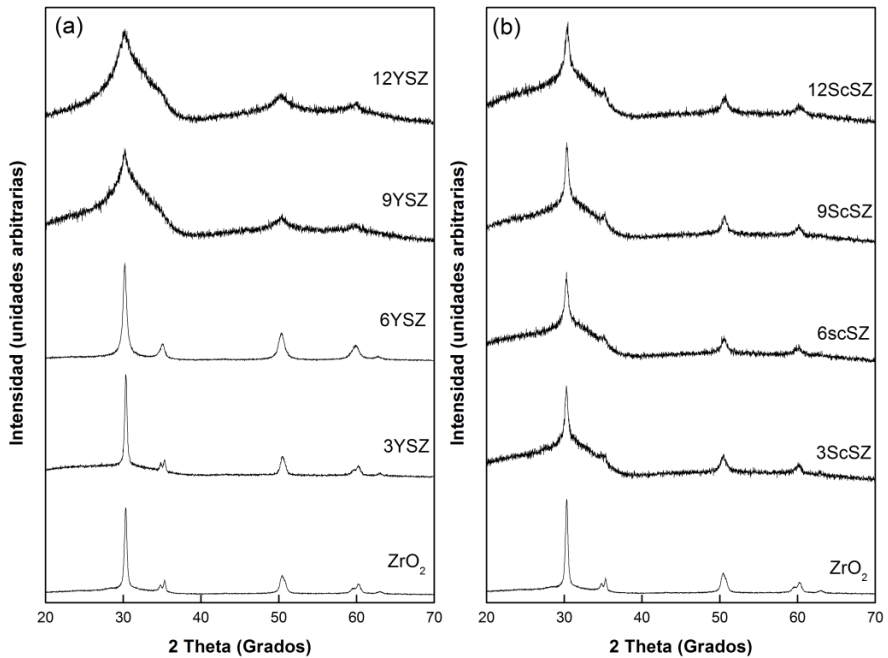


Figura 23. Difractogramas de los productos obtenidos por tratamiento térmico de los precursores de ZrO₂ puro y ZrO₂ estabilizado con Y (a) y Sc (b) de composiciones $x=0.03, 0.06, 0.09$ y 0.12 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se observa la fase tetragonal de la circona en todos los casos.

En las muestras de circona dopada con itrio con concentración $x=0.03$ (Anexo 2) se detecta la presencia de fase tetragonal en muestras obtenidas a 400 y 500 °C. A 1300 °C la única fase presente es la monoclinica y, entre 600 y 1200 °C, coexisten ambas fases (Figura 21). Los difractogramas mostrados en la Figura 24b corresponden a los productos obtenidos por tratamiento térmico del precursor dopado con itrio con concentración $x=0.06$. Se advierte un aumento de la temperatura a la cual se observa la fase tetragonal (límite tetragonal/bifásica). A temperaturas por encima de 1000 °C, los difractogramas corresponden a una mezcla de las fases tetragonal y monoclinica, y la relación entre las intensidades de los picos de difracción de ambas fases varía con la temperatura. Para las composiciones $x=0.09$ y $x=0.12$ (Anexo 2) sólo se observa fase tetragonal para todas las temperaturas ensayadas.

Los difractogramas de la circona dopada con escandio con concentración $x=0.03$ (Anexo 2) muestran, a 400 °C, la presencia de fase tetragonal y, entre 500 y 1000 °C, una mezcla de fases tetragonal y monoclinica. Por encima de 1100 °C sólo se detecta fase monoclinica (Figura 21). Los difractogramas mostrados en la Figura 24c corresponden a los productos obtenidos por tratamiento térmico del precursor dopado con escandio con concentración $x=0.06$. A 400 y 500 °C la fase presente es la tetragonal mientras que, entre 600 y 1300 °C, coexisten ambas fases. Para $x=0.09$ (Anexo 2) se observa la fase tetragonal entre 400 y 600 °C. A partir de 700 °C, y hasta 1300 °C, los difractogramas corresponden a una mezcla de las dos fases. En los difractogramas obtenidos para los materiales con concentración $x=0.12$ en Sc (Anexo 2) se detecta sólo fase tetragonal hasta 1100 °C y, a partir de esa temperatura, se detecta también la presencia de trazas de fase monoclinica (Figura 25).

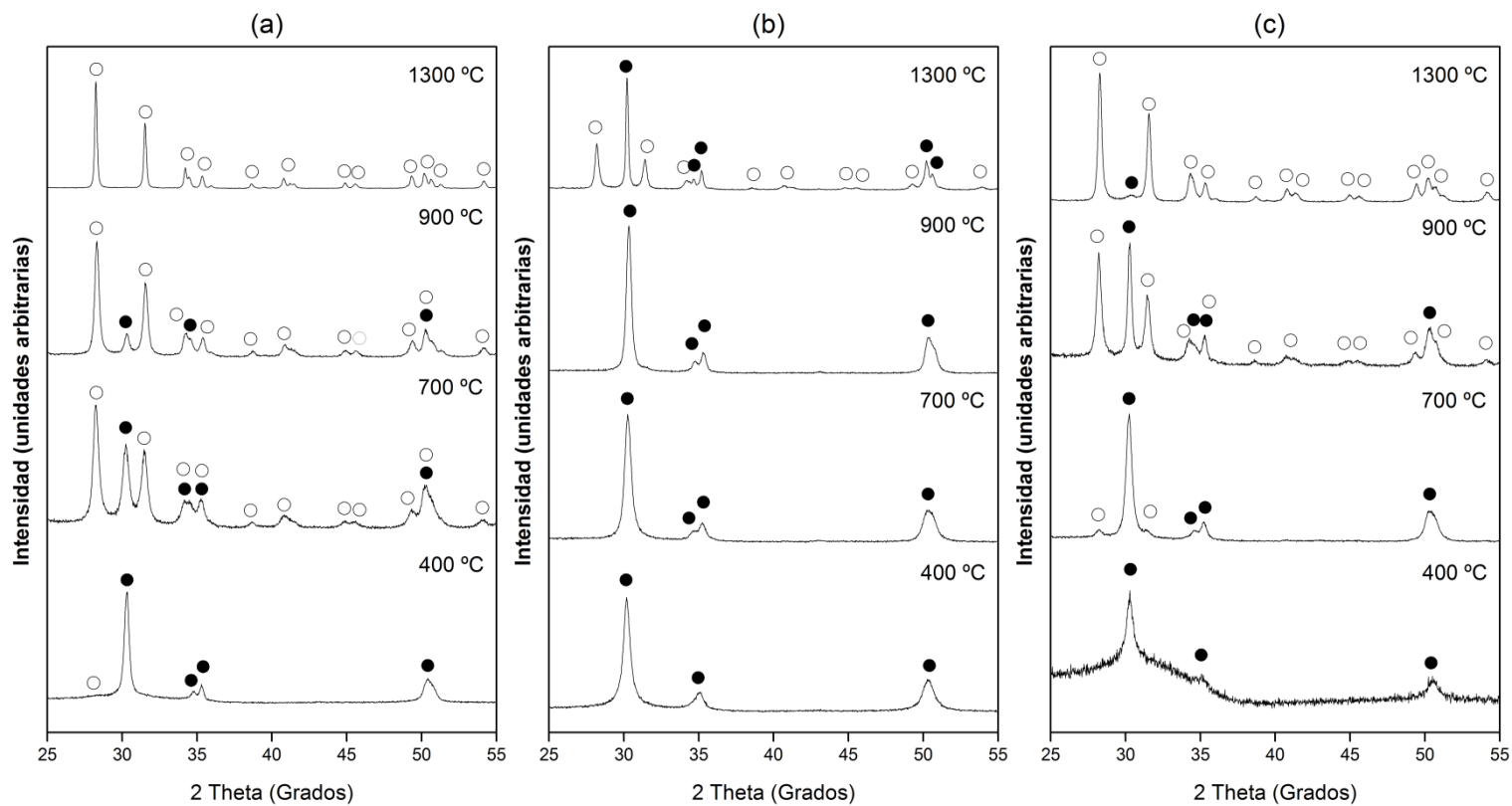


Figura 24. Difractogramas de los productos obtenidos por tratamiento térmico a diferentes temperaturas del precursor de (a) ZrO_2 , (b) $\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{1.97}$, (c) $\text{Zr}_{0.94}\text{Sc}_{0.06}\text{O}_{1.97}$.
 ● fase tetragonal; ○ fase monoclinica.

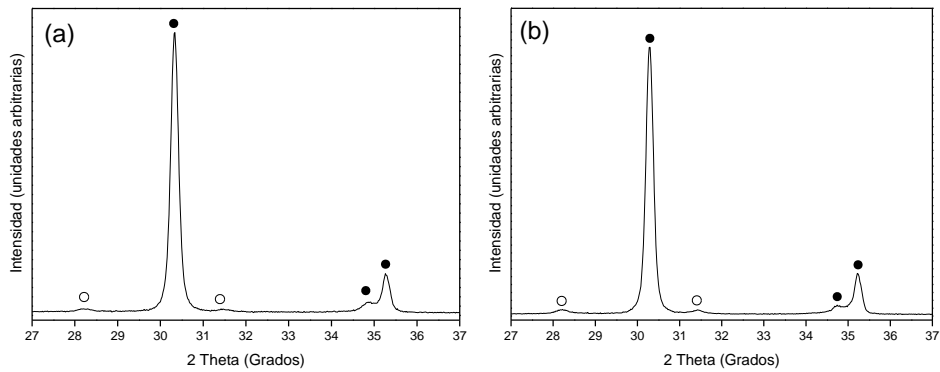


Figura 25. Detalle del difractograma del precursor de $Zr_{0.88}Sc_{0.12}O_{1.94}$ calcinado a: (a) 1200 °C, (b) 1300 °C.
 ● fase tetragonal; ○ fase monoclinica.

En las Figuras 26.1, 26.2 y 26.3 se muestran imágenes de MEB y MET correspondientes a las muestras de circona pura y de circonas dopadas al 6% con itrio o escandio preparadas a 700, 1100 y 1300 °C. Estas imágenes son representativas de la microestructura que presenta el resto de composiciones estudiadas.

Las muestras preparadas a 700 °C están formadas por agregados de partículas pseudoesféricas con tamaño medio de 57 nm para la circona pura, 26 nm para la circona dopada con un 6% de itrio y 51 nm para la dopada con un 6% de escandio (Figura 26.1, Tabla 5). A 1100 °C las imágenes muestran un aspecto similar (Figura 26.2, Tabla 5), con tamaños siempre por debajo de los 90 nm, mientras que se excede claramente la escala nanométrica en las muestras preparadas a 1300 °C (Figura 26.3, Tabla 5). Además del aumento del tamaño de partícula, también podemos observar una evolución morfológica desde partículas redondeadas a partículas poliédricas.

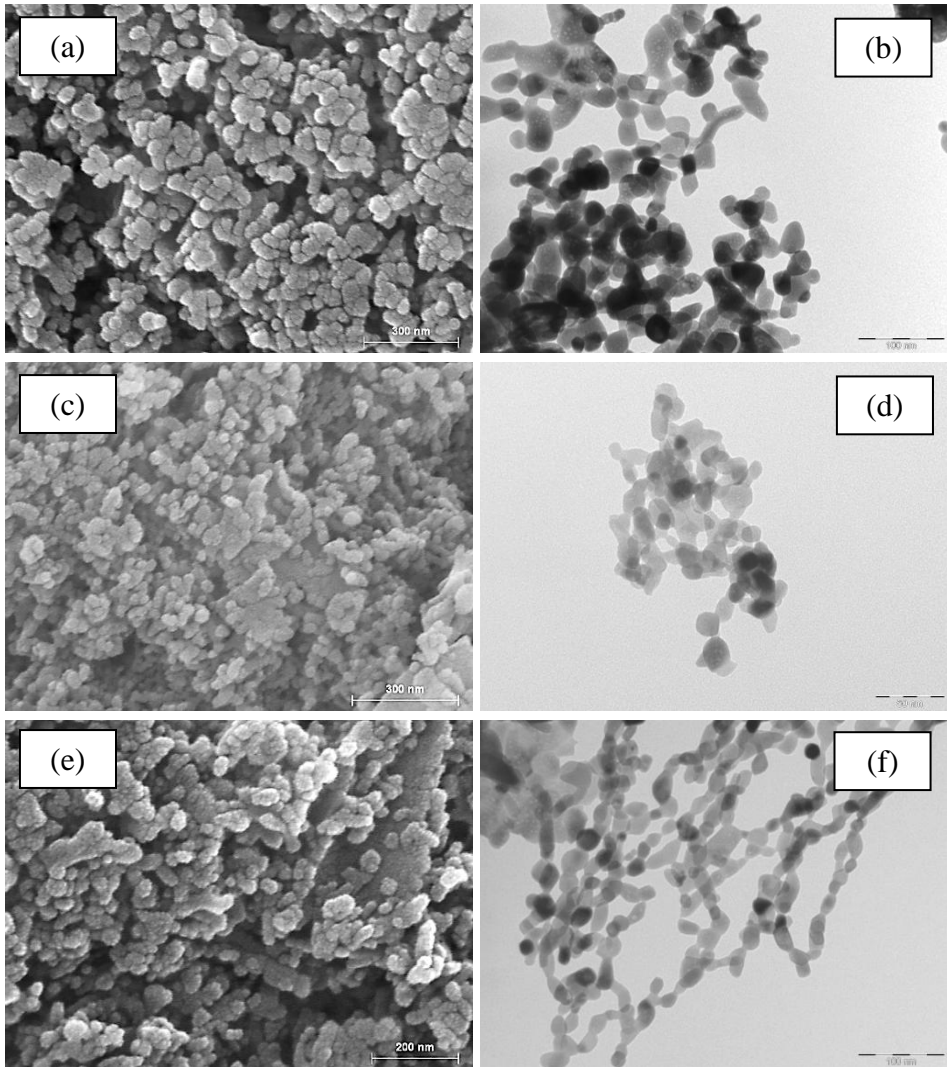


Figura 26.1. Imágenes de MEB y MET de muestras calcinadas a 700 °C: ZrO_2 (a, b), $Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$ (c, d), $Zr_{0.94}Sc_{0.06}O_{1.97}$ (e, f). Barra de escala: (a) 300 nm, (b) 100 nm, (c) 300 nm, (d) 100 nm, (e) 200 nm, (f) 100 nm.

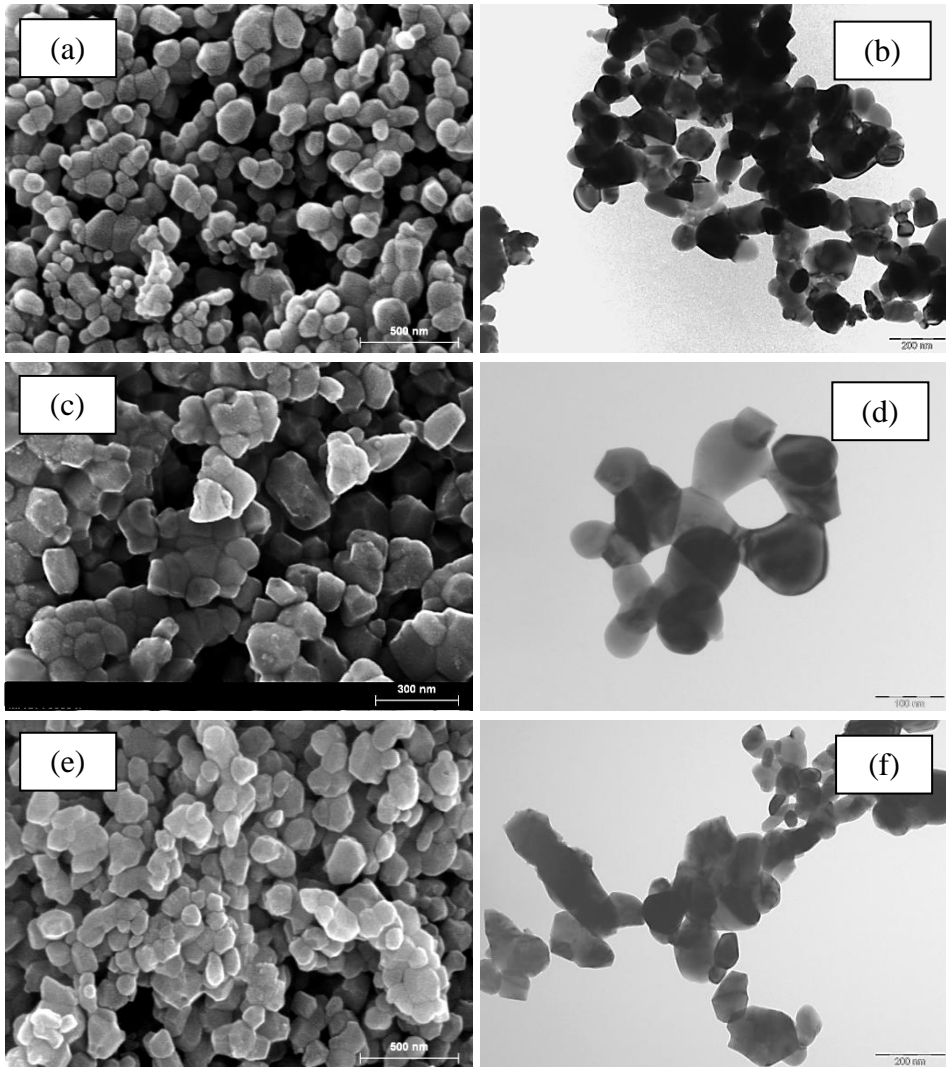


Figura 26.2. Imágenes de MEB y MET de las muestras calcinadas a 1100 °C: ZrO_2 (a, b), $Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$ (c, d), $Zr_{0.94}Sc_{0.06}O_{1.97}$ (e, f). Barra de escala: (a) 500 nm, (b) 200 nm, (c) 300 nm, (d) 100 nm, (e) 500 nm, (f) 200 nm.

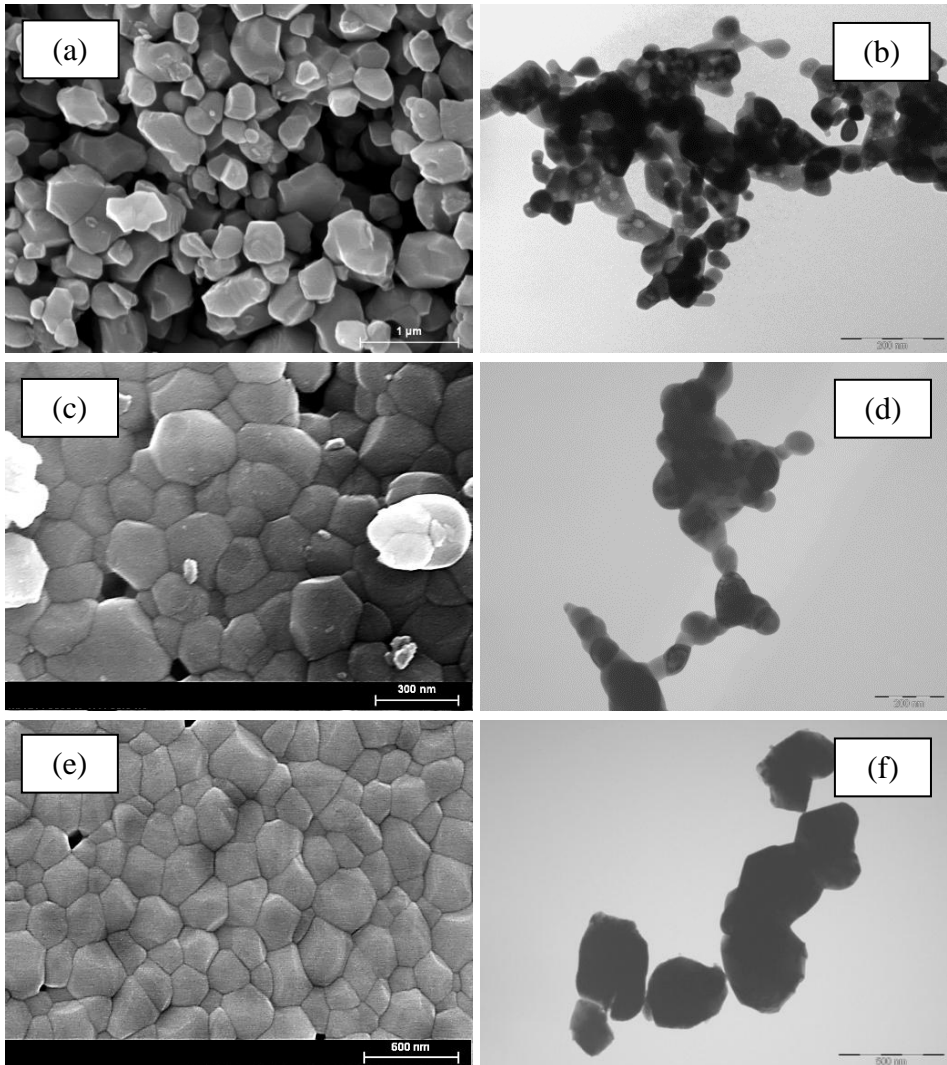


Figura 26.3. Imágenes de MEB y MET de las muestras calcinadas a 1300 °C: ZrO_2 (a, b), $Zr_{0.94}Y_{0.06}O_{1.97}$ (c, d), $Zr_{0.94}Sc_{0.06}O_{1.97}$ (e, f). Barra de escala: (a) 1 μm , (b) 200 nm, (c) 300 nm, (d) 200 nm, (e) 600 nm, (f) 500 nm.

En la Tabla 5 se muestran los valores de tamaño de grano (cristalito) y de partícula de las muestras de circonita pura y de circonita estabilizada con itrio y escandio preparadas a distintas temperaturas. En el cálculo del tamaño de grano se utilizaron las reflexiones $(-111)_m$ y $(101)_t$. En el caso de la presencia de una sola fase se empleó la reflexión más intensa de la misma mientras que, en el caso que haya mezcla de dos fases o presencia mayoritaria de una de ellas junto trazas de la otra, se utilizó la reflexión más intensa de la fase que presenta mayor intensidad de las señales. El tamaño de cristalito para las muestras preparadas a bajas temperaturas (hasta 700 °C) es menor de 15 nm. A la temperatura más alta ensayada en este trabajo, 1300 °C, el tamaño de cristalito varía entre 41 y 66 nm, dependiendo de la composición. Cabe destacar que, para 12YSZ a 500, 600 y 700 °C, el tamaño de cristalito es menor que para el resto de composiciones a esas mismas temperaturas.

Dado que los valores de tamaño de cristalito (DRX) son siempre significativamente menores que los de partícula (SEM) (Tabla 5), podemos concluir que las partículas son policristalinas, incluso en las muestras preparadas a baja temperatura. Finalmente, también debemos destacar el tamaño de partícula comparativamente pequeño de las muestras que contienen Y con respecto a las muestras análogas de circonita pura o circonita dopada con Sc.

Tabla 5. Tamaños de grano (cristalito) y de partícula obtenidos por DRX y MEB, respectivamente, frente a la temperatura para ZrO_2 y $Zr_{1-x}M_xO_{2-x/2}$
M=Y, Sc (x=0.03, 0.06, 0.09, 0.12).

	<u>500 °C</u>		<u>600 °C</u>		<u>700 °C</u>		<u>800 °C</u>		<u>900 °C</u>		<u>1000 °C</u>		<u>1100 °C</u>		<u>1200 °C</u>		<u>1300 °C</u>	
	DRX	SEM	DRX	SEM	DRX	SEM	DRX	SEM	DRX	SEM	DRX	SEM	DRX	SEM	DRX	SEM	DRX	SEM
0.00	<u>14</u>	38	<u>12</u>	44	<u>15</u>	57	<u>17</u>	60	<u>23</u>	77	<u>30</u>	96	<u>37</u>	110	<u>49</u>	242	<u>56</u>	368
Y; 0.03	<u>12</u>	13	<u>12</u>	21	<u>11</u>	31	<u>15</u>	91	<u>19</u>	100	<u>24</u>	138	<u>33</u>	142	<u>41</u>	186	<u>46</u>	338
Y; 0.06	11	19	11	18	12	26	16	30	20	61	32	82	38	99	51	189	61	200
Y; 0.09	9	15	8	15	10	15	14	24	18	64	32	74	43	111	44	136	55	157
Y; 0.12	4	12	5	11	8	14	17	29	17	64	34	76	51	134	64	181	66	181
Sc; 0.03	9	16	9	21	12	35	15	52	<u>22</u>	69	<u>28</u>	99	<u>32</u>	131	<u>43</u>	257	<u>46</u>	419
Sc; 0.06	11	33	12	51	11	54	11	57	15	98	<u>19</u>	109	<u>24</u>	145	<u>33</u>	172	<u>41</u>	271
Sc; 0.09	12	28	12	43	14	52	14	64	20	70	28	113	36	122	43	162	51	234
Sc; 0.12	10	28	10	39	14	41	18	49	28	75	43	100	55	146	58	160	64	252

 tamaño de grano (cristalito) calculado a partir de la reflexión (-111)_m [el resto de valores se han calculado a partir de la reflexión (101)_i].

En la Tabla 6 se comparan los valores de área superficial experimental y calculada, S_{exp} y S_{calc} . La comparación de ambos conjuntos de datos muestra que las áreas superficiales realmente accesibles son apreciablemente menores que las esperadas a partir de los datos de tamaño de partícula estimados por MEB. Esto indica que las partículas se encuentran aglomeradas, por lo que una parte de la superficie no es accesible a las medidas BET debido a que forman interfases, o a que se encuentran en poros cerrados. Cabe señalar que las áreas BET de las muestras que contienen Y son notablemente menores que las de las muestras similares de circonita pura o de circonita dopada con Sc. Este resultado sugiere que el grado de agregación de las muestras que contienen Y es mayor que el de las muestras dopadas con Sc.

Tabla 6. Área BET experimental y calculada para ZrO_2 y $Zr_{1-x}M_xO_{2-x/2}$
 $M=Y, Sc$ ($x=0.03, 0.06, 0.09, 0.12$).

	<u>500 °C</u>		<u>700 °C</u>		<u>900 °C</u>		<u>1100 °C</u>		<u>1300 °C</u>	
	Sexp	Scal	Sexp	Scal	Sexp	Scal	Sexp	Scal	Sexp	Scal
0.00	18	28	16	19	11	14	5.1	10	1.7	3
Y; 0.03	8.1	82	6.1	34	5.2	11	3.7	8	2.7	3
Y; 0.06	7.8	55	5.9	41	3.8	17	3.2	11	1.9	5
Y; 0.09	8.8	71	6.3	71	4.6	17	3.1	10	1.2	7
Y; 0.12	4.6	89	3.3	77	3.7	17	1.9	8	0.5	6
Sc; 0.03	26	67	18	30	11	16	5.1	8	2.2	3
Sc; 0.06	24	32	17	20	12	11	4.5	8	1.6	4
Sc; 0.09	12	38	12	21	6	16	4.4	9	1.4	5
Sc; 0.12	12	39	8.7	27	5.1	15	2.2	8	2.0	4

Del análisis comparativo de las fases observadas por DRX y de los valores de tamaños de cristalito y de partícula obtenidos por DRX y MEB, se desprende que el tamaño de cristalito tiene cierta influencia sobre la fase en la que cristaliza la circona.

Mientras que la circona micrométrica cristaliza en forma monoclinica, la nanométrica (con tamaño inferior a 30 nm) lo hace en forma tetragonal (aunque en nanopartículas de tamaño muy pequeño, de unos 2 nm, se estabiliza la fase cúbica)^{6, 7}. El efecto del tamaño de partícula sobre las transiciones de fase no es exclusivo de la circona, y se presenta en otros óxidos.^{8,9} Normalmente se asume que los materiales micrométricos adoptan la variedad estructural “termodinámicamente estable”, mientras que los nanoparticulados lo hacen en variedades metaestables.⁸ Sin embargo, en la bibliografía existe una amplia información que abunda en la idea de que la contribución de la energía superficial de los polimorfos a su energía total puede explicar, en términos termodinámicos, la inversión de estabilidad entre los mismos.⁸⁻¹² Así, los resultados obtenidos por el grupo de Navrotsky muestran que las fases monoclinica y tetragonal de la circona presentan diferentes energías superficiales (4.2 frente 0.9 J·m⁻², respectivamente).^{8, 9-11} Esta diferencia permite explicar la estabilización termodinámica de la fase tetragonal de la circona en forma de nanopartículas, mientras que la fase monoclinica es la estable para partículas de tamaño “grande” (micrométricas).

En el caso de la circona cabría esperar una transición abrupta desde la fase tetragonal a la monoclinica asociada al aumento del tamaño de partícula. Sin embargo, esto requeriría, por un lado, que las partículas de circona estuvieran aisladas y, por otro, que estas partículas tuvieran una distribución estrecha de tamaños. Pero, como se ha indicado antes, los materiales obtenidos están constituidos por agregados de partículas que presentan una amplia dispersión de tamaños. Dos factores, las tensiones debidas a la agregación y la distribución ancha de tamaños de partícula, contribuyen a

definir los rangos de temperatura en los que coexisten las dos fases que se observan experimentalmente.⁸

Es bien conocido el efecto “estabilizador” de la sustitución parcial de Zr por Y o Sc sobre las fases tetragonal y cúbica de la circona: los defectos generados por la sustitución catiónica y la generación de vacantes en la red cristalina bloquean el movimiento de dislocaciones; la diferencia de energía libre entre las fases tetragonal y monoclinica disminuye con el dopado, de forma que la tetragonal pasa a ser la fase más estable a partir de una concentración crítica del catión estabilizante. En cualquier caso, el bloqueo de dislocaciones y la influencia de la energía superficial sobre la estabilidad relativa de ambos polimorfos hace que el comportamiento observado presente una cierta complejidad. En la Figura 27, que resume esquemáticamente los resultados experimentales, se representa la fracción de fase monoclinica frente a la temperatura a diferentes concentraciones de dopante. Estos resultados indican que, para la circona dopada con Y o Sc, las temperaturas que delimitan las regiones tetragonal/bifásica y bifásica/monoclinica aumentan con el grado de sustitución (x) y, además, esas variaciones dependen de la naturaleza del dopante. En la práctica, por encima de un cierto valor de x , la forma tetragonal se convierte en la más estable en todo el rango de temperaturas (tamaños) explorado en este trabajo. Este valor es $x=0.12$ en el caso del Y, y superior en el caso del Sc, ya que aparece fase monoclinica a nivel de trazas a 1200 y 1300 °C (Figura 28).

Con el fin de obtener información estructural detallada de estos materiales, realizamos ajustes del perfil de los difractogramas (Tablas 7-10) (Anexo 2). Se han estudiado las muestras dopadas con Y o con Sc obtenidas en el rango de temperaturas comprendido entre 700 y 1300 °C.

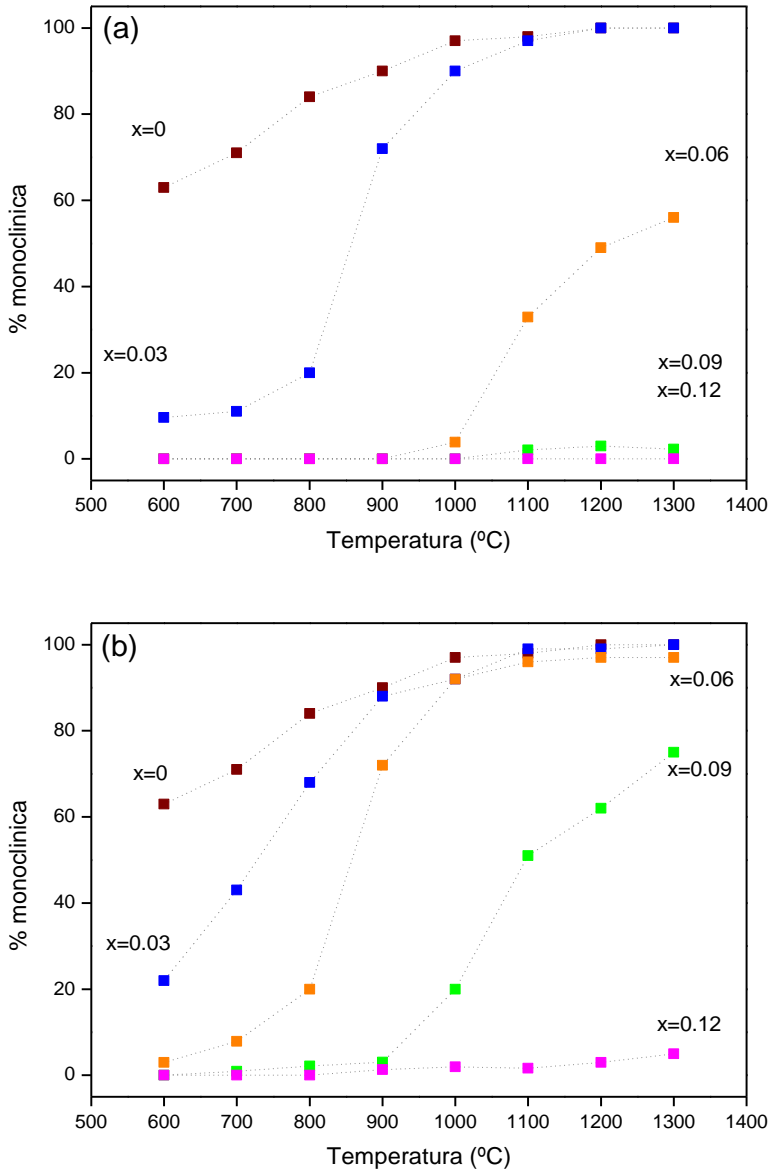


Figura 27. Evolución del contenido de fase monoclinica, estimado a partir de las intensidades integradas de las reflexiones $(101)_t$ y $(-111)_m$, para las circonas dopadas: (a) con Y, (b) con escandio. ■, $x = 0.00$; ■, $x = 0.03$; ■, $x = 0.06$; ■, $x = 0.09$; ■, $x = 0.12$.

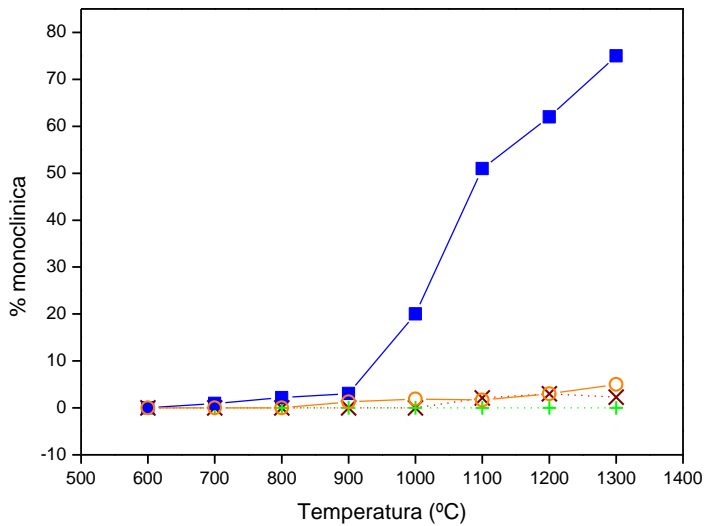


Figura 28. Evolución del contenido de fase monoclinica, estimado a partir de las intensidades integradas de las reflexiones $(101)_t$ y $(-111)_m$, para las circonas dopadas con Y y Sc. ■ 9YSZ; + 12YSZ; X 9ScSZ; ○ 12ScSZ.

Inicialmente, los difractogramas se pudieron indexar completamente considerando la presencia de fase monoclinica (grupo espacial $P2_1/c$), de fase tetragonal (grupo espacial $P4_2/nmc$), o bien considerando una mezcla de ambas. Ésto fue así incluso en los casos de las muestras con altas concentraciones de dopante ($x \geq 0.09$), en las que los difractogramas pudieron indexarse, inicialmente, sólo con la fase tetragonal. Sin embargo, los refinamientos fueron poco satisfactorios en algunos casos ($T=1300$ °C) (Figura 29a). Un análisis más detallado de estos difractogramas mostró la presencia de un multiplete de baja intensidad, centrado a $2\theta=74^\circ$ (Figura 29b), que no fue considerado en la indexación inicial. De acuerdo con la información encontrada en la literatura,¹³ este multiplete sería indicativo de la presencia de una mezcla de fases cúbica (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) y tetragonal. Obtuvimos ajustes mucho más satisfactorios al considerar una mezcla de estas dos fases en el refinamiento de estos difractogramas (Figura 29c y 29d).

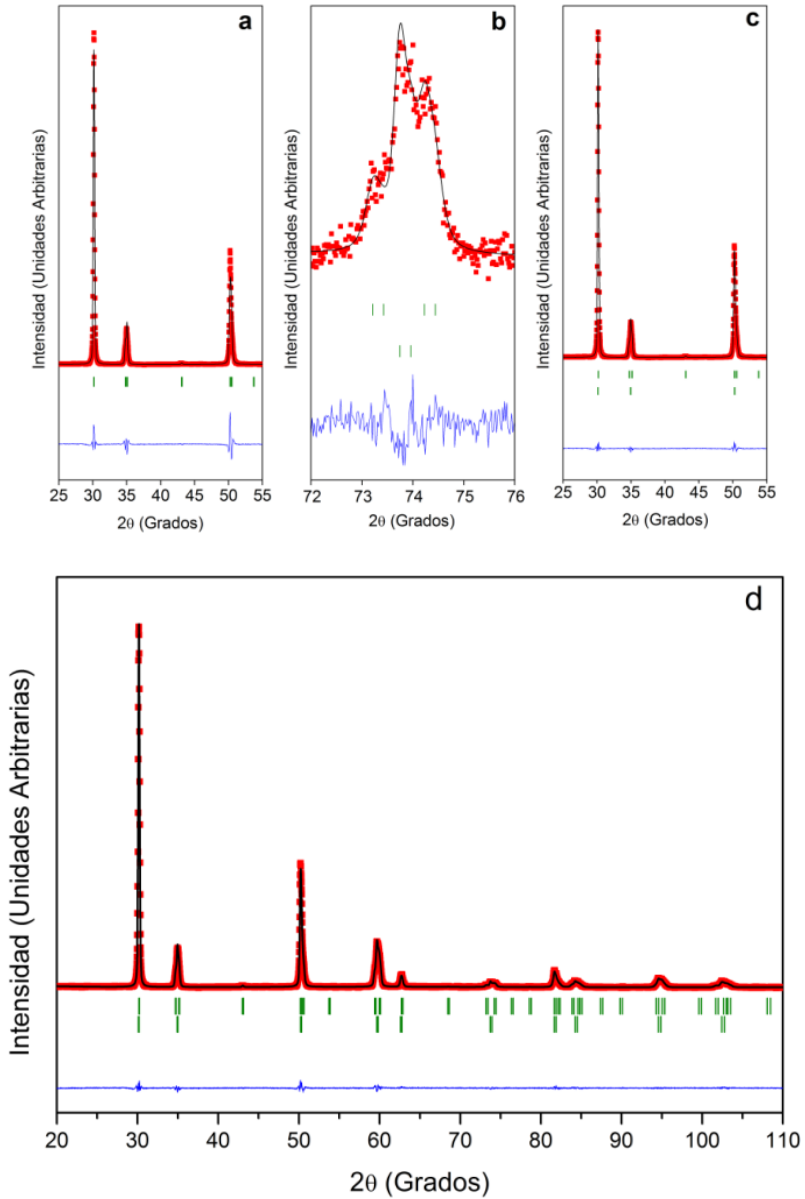


Figura 29. Ajuste de perfil del difractograma de la muestra $Zr_{0.88}Y_{0.12}O_{1.94}$ preparada a 1300 °C. En la parte inferior tenemos una representación del ajuste en intervalos angulares seleccionados considerando: a) fase tetragonal, b) fase cúbica y tetragonal, c) y d) fase cúbica y tetragonal.

En el caso de las muestras dopadas con Sc (Figura 30), las diferencias en los espectros son detectables en los picos que aparecen a ángulos bajos (45-65°). Se obtuvo un ajuste más satisfactorio al considerar la coexistencia de fases monoclinica, tetragonal y cúbica (Figura 30c), incluso en las muestra tratadas a temperaturas moderadas (> 600 °C).

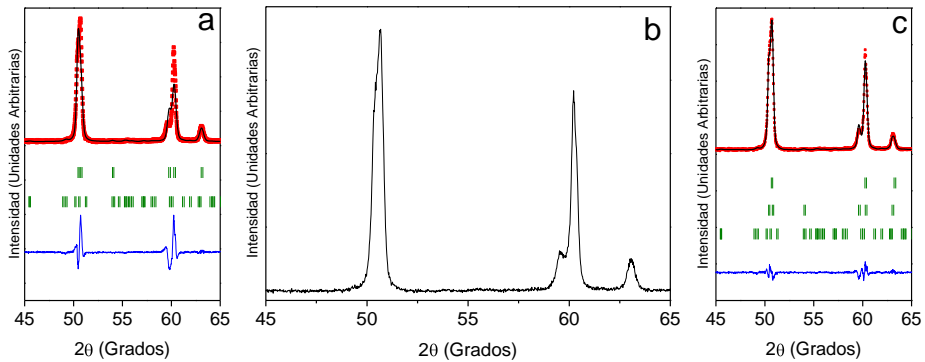


Figura 30. a) Difractograma de la muestra $Zr_{0.88}Sc_{0.12}O_{1.94}$ preparada a 1300 °C en el intervalo angular seleccionado. Ajustes de perfil en intervalos angulares seleccionados considerando: a) fases monoclinica y tetragonal, c) fases monoclinica, tetragonal y cúbica.

Tabla 7. Parámetros refinados por el método Rietveld

A= Y, T= 700 °C

x	0.00	0.03	0.06	0.09	0.12	
monoclínica	a_{mon}	5.149 (10)	5.15 (3)			
	b_{mon}	5.195 (10)	5.190 (25)			
	c_{mon}	5.319 (10)	5.35 (3)			
	β_{mon}	99.11 (6)	99.0 (3)			
	R_B	1.45	3.82			
	R_F	1.33	2.99			
	V/Z	35.12 (11)	35.3 (3)			
	%	71 (1)	11 (1)			
tetragonal	a_{tet}	3.597 (7)	3.606 (6)	3.610 (6)	3.612 (5)	3.615 (5)
	c_{tet}	5.178 (13)	5.195 (10)	5.191 (11)	5.180 (9)	5.167 (11)
	R_B	1.06	1.27	2.64	2.98	2.07
	R_F	0.971	1.20	2.47	2.36	1.68
	V/Z	33.49 (13)	33.77 (11)	33.82 (11)	33.80 (9)	33.76 (9)
	%	29 (1)	88 (2)	100	100	100
	R_p	12.1	14.2	14.3	13.8	9.89
	R_{wp}	13.1	14.2	13.8	13.3	11.2
	R_{exp}	12.40	13.25	13.15	12.20	10.50
	χ^2	1.11	1.14	1.10	1.28	1.15

Tabla 8. Parámetros refinados por el método Rietveld

A= Y, T= 1300 °C

x	0.00	0.03	0.06	0.09	0.12	
monoclinica	a_{mon}	5.1470 (20)	5.158 (5)	5.166 (6)		
	b_{mon}	5.2033 (21)	5.213 (5)	5.210 (7)		
	c_{mon}	5.3123 (21)	5.317 (5)	5.316 (6)		
	β_{mon}	99.212 (15)	99.204 (23)	99.01 (5)		
	R_B	1.91	2.01	1.92	11.5	
	R_F	1.45	1.98	1.78	8.88	
	V/Z	35.110 (25)	35.30(6)	35.33 (8)		
	%	100	100	56 (1)	2.3 (3)	
tetragonal	a_{tet}			3.605 (23)	3.610 (20)	3.610 (21)
	c_{tet}			5.174 (4)	5.170 (3)	5.167 (4)
	R_B			1.49	1.43	1.45
	R_F			1.46	1.42	1.41
	V/Z			33.623 (4)	33.68 (4)	33.67 (4)
	%			44 (1)	52 (2)	51 (2)
cúbica	a_{cub}				5.1353 (23)	5.135 (3)
	R_B				1.27	1.26
	R_F				1.12	1.19
	V/Z				33.86 (3)	33.84 (3)
	%				46 (2)	49 (2)
R_p	9.96	15.3	13.3	10.0	8.28	
R_{wp}	11.4	15.2	13.8	10.9	9.68	
R_{exp}	9.79	14.16	12.39	9.81	8.69	
χ^2	1.36	1.16	1.24	1.23	1.24	

Tabla 9. Parámetros refinados por el método Rietveld

A= Sc, T= 700 °C

x	0.00	0.03	0.06	0.09	0.12	
monoclínica	a_{mon}	5.149 (10)	5.153 (17)	5.153 (25)	5.15 (9)	
	b_{mon}	5.195 (10)	5.192 (18)	5.193 (26)	5.26 (9)	
	c_{mon}	5.319 (10)	5.320 (16)	5.318 (24)	5.28 (9)	
	β_{mon}	99.11 (6)	99.06 (12)	99.1 (3)	99 (1)	
	R_B	1.45	2.04	6.06	12.0	
	R_F	1.33	2.69	4.52	9.57	
	V/Z	35.12 (11)	35.14 (20)	35.1 (3)	35 (1)	
	%	71 (1)	43 (2)	7.9 (3)	0.93 (16)	
tetragonal	a_{tet}	3.597 (7)	3.597 (7)	3.597 (6)	3.597 (7)	3.598 (12)
	c_{tet}	5.178 (13)	5.180 (11)	5.174 (10)	5.160 (11)	5.151 (16)
	R_B	1.06	1.13	1.74	2.29	1.21
	R_F	0.971	1.42	1.62	1.91	1.64
	V/Z	33.49 (13)	33.50 (12)	33.48 (10)	33.38 (11)	33.35 (19)
	%	29 (1)	56 (2)	92 (1)	99 (1)	90 (2)
cúbica	a_{cub}					5.10 (10)
	R_B					1.73
	R_F					1.44
	V/Z					33.03 (12)
	%					10 (1)
R_p	12.1	15.0	15.7	16.1	14.6	
R_{wp}	13.1	15.0	14.9	14.6	13.5	
R_{exp}	12.40	14.13	13.78	13.62	13.42	
χ^2	1.11	1.13	1.16	1.15	1.01	

Tabla 10. Parámetros refinados por el método Rietveld

A= Sc, T= 1300 °C

x	0.00	0.03	0.06	0.09	0.12	
monoclínica	a_{mon}	5.1470 (20)	5.151 (3)	5.160 (6)	5.155 (5)	
	b_{mon}	5.2033 (21)	5.204 (3)	5.207 (6)	5.191 (5)	
	c_{mon}	5.3123 (21)	5.310 (3)	5.310 (6)	5.295 (5)	
	β_{mon}	99.212 (15)	99.249 (20)	99.19 (3)	98.88 (5)	
	R_B	1.91	1.93	1.82	1.83	8.83
	R_F	1.45	1.22	1.34	1.29	5.75
	V/Z	35.110 (25)	35.12 (4)	35.20 (7)	35.00 (6)	
	%	100	100	97 (1)	75.0 (1)	5
tetragonal	a_{tet}			3.594 (16)	3.596 (4)	3.5940 (21)
	c_{tet}			5.18 (5)	5.155 (9)	5.156 (3)
	R_B			1.86	1.51	2.66
	R_F			1.16	0.976	2.15
	V/Z			33.4 (4)	33.33 (8)	
	%			3.5 (3)	25 (3)	57 (2)
cúbica	a_{cub}					5.092 (3)
	R_B					1.95
	R_F					1.73
	V/Z					
	%					38 (1)
R_p	9.96	10.3	11.0	11.7	12.6	
R_{wp}	11.4	11.9	12.6	13.6	13.7	
R_{exp}	9.79	10.31	10.79	10.46	9.62	
χ^2	1.36	1.34	1.36	1.69	2.04	

Mediante DRX sólo hemos detectado inequívocamente la presencia de circona cúbica en el caso de muestras preparadas a altas temperaturas (1300 °C; $x=0.09$ y 0.12 en el caso de Y, $x=0.12$ en el del Sc). A menores temperaturas, la no detección de picos característicos, el triplete a 74° en el caso de Y y desdoblamiento de los picos a $45-65^\circ$ en el de Sc, podría ser un artefacto experimental originado por la baja intensidad, la proximidad de los picos y la mayor anchura de los mismos al tener las muestras menor tamaño de cristalito. No obstante se puede detectar la presencia de fase cúbica mediante su absorción característica en Raman. De hecho, una vez confirmada su presencia en el caso de las muestras preparadas a 1300 °C, y teniendo en cuenta los comentarios anteriores sobre la influencia del tamaño de partícula en la transformación cúbica-tetragonal en nanopartículas de óxido de circonio,¹² parece probable que la fase cúbica esté también presente en las muestras preparadas a 700 °C. La espectroscopia Raman nos proporcionó información adicional sobre este punto. En la Figura 31 se muestran los espectros Raman de las muestras dopadas con Y ($x=0.12$) preparadas a 700 y 1300 °C. Como podemos observar, los espectros son similares. Aparecen cuatro bandas (centradas en 257, 316, 464 y 634 cm^{-1}), junto con un hombro ancho (centrado a 700 cm^{-1}). La principal diferencia entre los dos espectros se encuentra en algunos pequeños efectos (en el intervalo de 350 a 450 cm^{-1}) en el caso de la muestra obtenida a 1300 °C. En este espectro las bandas son más estrechas que las presentes en el de la muestra obtenida a 700 °C.

El espectro de la muestra dopada con Sc (Figura 32) obtenida a 1300 °C, muestra cinco bandas (centradas en 260, 321, 379, 464 y 640 cm^{-1}) junto con un hombro ancho (centrado a 700 cm^{-1}). El espectro de la muestra obtenida a 700 °C es similar salvo por la ausencia de la banda centrada a 379 cm^{-1} . Esta banda está asociada a un modo Raman de la fase monoclinica.¹³

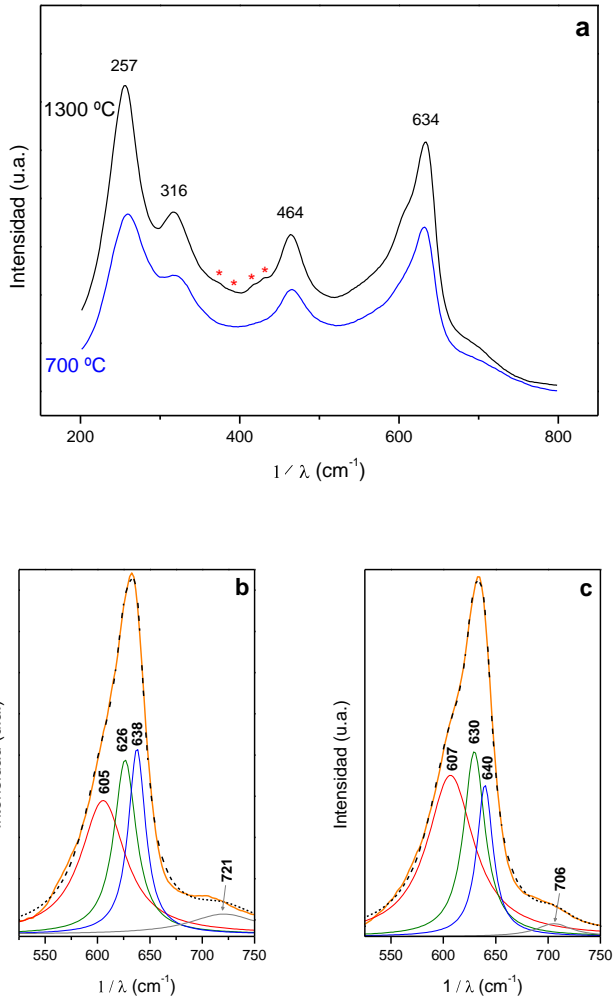


Figura 31. Espectro Raman de las muestras $Zr_{0.88}Y_{0.12}O_{0.94}$ preparadas a 700 y 1300 °C. (a) Espectros Raman no corregidos en la región 200-800 cm^{-1} . (b) y (c) Espectros Raman corregidos (substracción del fondo) de las muestras preparadas a 700 °C (b) y 1300 °C (c), en la región 500-750 cm^{-1} ; se representan mediante líneas finas las bandas obtenidas en el proceso de deconvolución y, mediante una línea de guiones, la suma de componentes). * Pequeños efectos encontrados en el intervalo de 350 a 450 cm^{-1} .

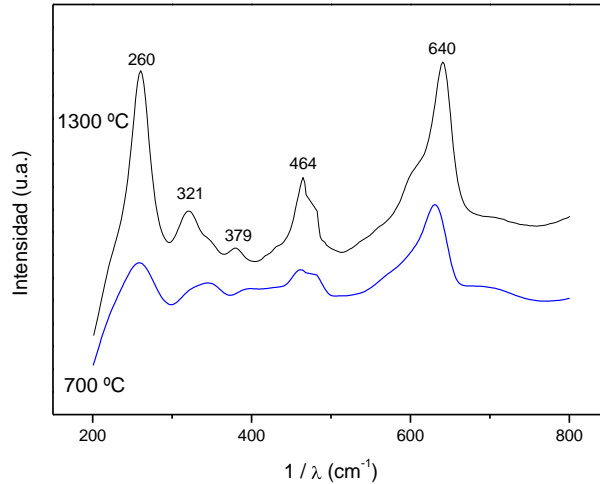


Figura 32. Espectros Raman no corregidos de las muestras $Zr_{0.88}Sc_{0.12}O_{0.94}$ preparadas a 700 y 1300 °C.

En una estructura tetragonal (grupo espacial $P4_2/nmc$) cabe esperar la presencia de bandas asociadas a los seis modos de vibración activos en Raman, con simetrías $A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$.¹⁴ Por otro lado, en la estructura cúbica (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) sólo se espera una banda asociada al único modo vibracional activo en Raman, con simetría T_{2g} .^{15, 16} De acuerdo con Bouvier et al,¹⁴ las bandas tetragonales aparecen a 150, 260, 320, 480, 602 y 650 cm^{-1} en una muestra de circonita pura nanométrica. Por otra parte, la banda característica de la estructura cúbica debería aparecer alrededor de 605 cm^{-1} .¹⁶ Por tanto, si nos centramos en el espectro de la muestra dopada con Y obtenida a 1300 °C (en la que su difractograma de rayos X muestra claramente la presencia de la fase cúbica), podemos asignar razonablemente las bandas centradas en 257, 316 y 464 cm^{-1} (en la circonita dopada con Y) y en 260, 321 y 464 cm^{-1} (en la circonita dopada con Sc) a los modos Raman de la fase tetragonal de simetrías E_g , B_{1g} y E_g , mientras que las bandas centradas en 634 y 640 cm^{-1} debe tener contribuciones de los modos Raman de la fase tetragonal de simetrías A_{1g} y E_g ,

y del modo Raman de la fase cúbica de simetría T_{2g} .^{14, 16} Por otra parte, la similitud de los espectros de las muestras obtenidas a 700 y 1300 °C indica claramente la presencia de una mezcla de fases tetragonal y cúbica también en el caso de la muestra obtenida a 700 °C. El hombro a 700 cm^{-1} , presente en los espectros, se atribuye normalmente a una banda inducida por los defectos de la red cristalina.¹⁷ Finalmente, las bandas muy débiles ($350\text{-}450\text{ cm}^{-1}$) observadas en el espectro de la muestra dopada con Y obtenida a 1300 °C (aparentemente “perdidas” en las bandas más anchas del espectro de la muestra obtenida a 700 °C) se pueden atribuir a la fluorescencia producida por pequeñas concentraciones de impurezas de tierras raras.^{15, 20} La deconvolución de los espectros en la región $500\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ (Figura 31b y 31c), confirma la presencia de una mezcla de fases tetragonal y cúbica. Los espectros se resolvieron en cuatro señales (3 picos centrados en $605/607$, $626/630$, $638/640$, y un hombro centrado en $721/706\text{ cm}^{-1}$) en ambos casos (700/1300 °C). El pico $605/607\text{ cm}^{-1}$ se asigna a la fase cúbica, y los picos centrados en $626/630$ y $638/640\text{ cm}^{-1}$ a la fase tetragonal. Como hemos mencionado anteriormente, el hombro centrado en $721/706\text{ cm}^{-1}$ se asigna a una banda inducida por defectos.

En cualquier caso, comparando las series análogas de Y y Sc, las tendencias observadas (naturaleza de las estructuras, evolución de los parámetros de celda) pueden entenderse en términos del desorden introducido por la presencia de vacantes aniónicas, junto con la variación del valor medio del radio catiónico. El desorden aumenta con el grado de sustitución, lo que facilita la transición desde la estructura más ordenada (baja simetría, $P2_1/c$) hasta las estructuras más desordenadas (alta simetría, $P4_2/nmc$, $Fm\bar{3}m$). Esta tendencia es más notable en el caso del Y, cuyo radio catiónico es significativamente mayor que los radios del Sc y del Zr (para un número de coordinación 8: $Zr^{4+} = 84\text{ pm}$; $Sc^{3+} = 87\text{ pm}$; $Y^{3+} = 102\text{ pm}$). En este caso, intervienen tanto las vacantes aniónicas como la tensión/deformación de la estructura asociada a la diferencia entre los tamaños de Y^{3+} y Zr^{4+} mientras

que, en el Sc, la influencia de la tensión/deformación debe ser irrelevante, dado que los tamaños de Sc^{3+} y Zr^{4+} son similares. Por otro lado, en lo que se refiere a la evolución de los parámetros de celda, podemos también observar cómo disminuye la distorsión monoclinica o la tetragonal a medida que aumenta la concentración de dopante, variación modulada por la diferencia en radios catiónicos. (Tablas 7-10).

5.2. Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Zr}_{0.91}\text{Y}_{0.09}\text{O}_{1.955}$

La descomposición térmica del precursor de circona dopada con un 9 % de itrio (Figura 32a) se ha descrito en el capítulo anterior, y la del precursor de lactato de aluminio (Figura 32b) ha sido previamente estudiada en nuestro grupo^{21, 22}.

La evolución térmica de los precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3-9\text{YSZ}$ (Figura 32c) se siguió mediante análisis térmico (ATG-ATD) y difracción de rayos X. El precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3-9\text{YSZ}$ (65:35, % molar) ha sido aislado por liofilización de disoluciones obtenidas a partir de lactato de aluminio, acetato de circonio y óxido de itrio.

Las curvas de la Figura 32c muestran que, a 530 °C, la descomposición del precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3-9\text{YSZ}$ es completa, con una pérdida de masa de un 76 %. Para una estequiometría $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_3]_{0.65}[\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4]_{0.35}$ la pérdida de masa esperada es del 78 %.

En este proceso se identifican cuatro pasos. El primero, asociado a un pico endotérmico a 87 °C, podría atribuirse a la pérdida de grupos hidroxilo. El segundo, también endotérmico, centrado en 225 °C, se asocia a un proceso de pirólisis no oxidativa de los carboxilatos. Las etapas tercera y cuarta se encuentran solapadas, corresponden a una pérdida de masa significativa, y llevan asociadas sendos picos exotérmicos, mal resueltos, a 312 y 341 °C, en posiciones similares a las de los picos exotérmicos atribuidos a la pirólisis oxidativa de restos orgánicos presentes en el precursor de Al_2O_3 (316 °C) (Figura 32a) y en el precursor de $\text{Zr}_{0.91}\text{Y}_{0.09}\text{O}_{1.955}$ (343 °C) (Figura 32b).

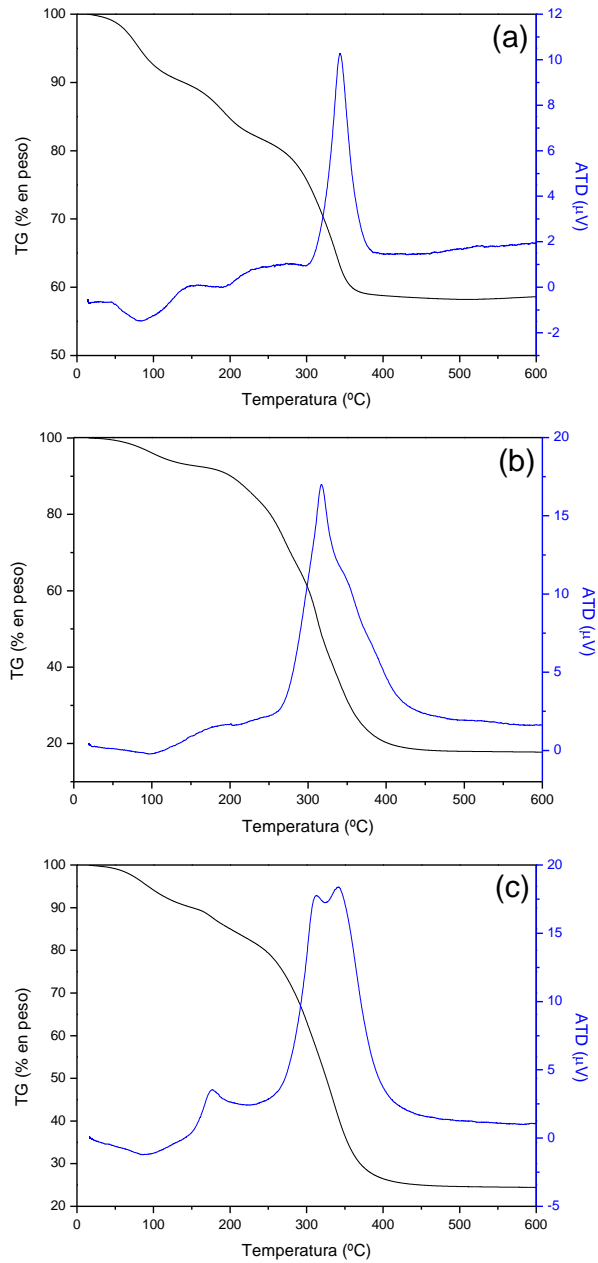


Figura 32. ATG-ATD de los precursores de (a) $Zr_{0.91}Y_{0.09}O_{1.955}$, (b) Al-lactato y (c) $Al_2O_3-Zr_{0.91}Y_{0.09}O_{1.955}$ (65:35, % molar).

El estudio por difracción de rayos X realizado previamente en nuestro grupo sobre un precursor obtenido por liofilización de una disolución de lactato de aluminio^{21, 22} mostró que, entre 300 y 700 °C, los productos eran amorfos. A 800 y 900 °C se identificó la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mientras que, a 1000 °C, coexistían γ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Finalmente, entre 1100 y 1300 °C, sólo se observó $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la descomposición de un precursor de circonio dopado con un 9 % de itrio, la única fase observada fue la tetragonal entre 400 y 1300 °C (página 106).

En la Figura 33 se muestran los difractogramas de los productos obtenidos mediante tratamiento del precursor mixto a temperaturas que varían entre 800 y 1300 °C. El material es amorfo hasta 800 °C. A 900 y a 1000 °C, los difractogramas muestran la presencia de ZrO_2 tetragonal y de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y a 1000 °C se aprecia una mezcla de fases: circona tetragonal, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A 1100 y 1300 °C, los difractogramas muestran la coexistencia de ZrO_2 tetragonal y de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, la intensidad relativa de los picos de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumenta con la temperatura con respecto a los de la ZrO_2 tetragonal.

Con el fin de establecer de forma inequívoca la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zr}_{0.91}\text{Y}_{0.09}\text{O}_{1.955}$, se han estudiado con mayor detalle los difractogramas. Hay que señalar que la contribución de las reflexiones de las fases de Al_2O_3 a los difractogramas de la mezcla es pequeña, por lo que resulta difícil detectar sus fases. Este estudio detallado ha puesto de manifiesto que, a 900 °C, cristaliza simultáneamente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ZrO_2 tetragonal (Figura 33, detalle ampliado).

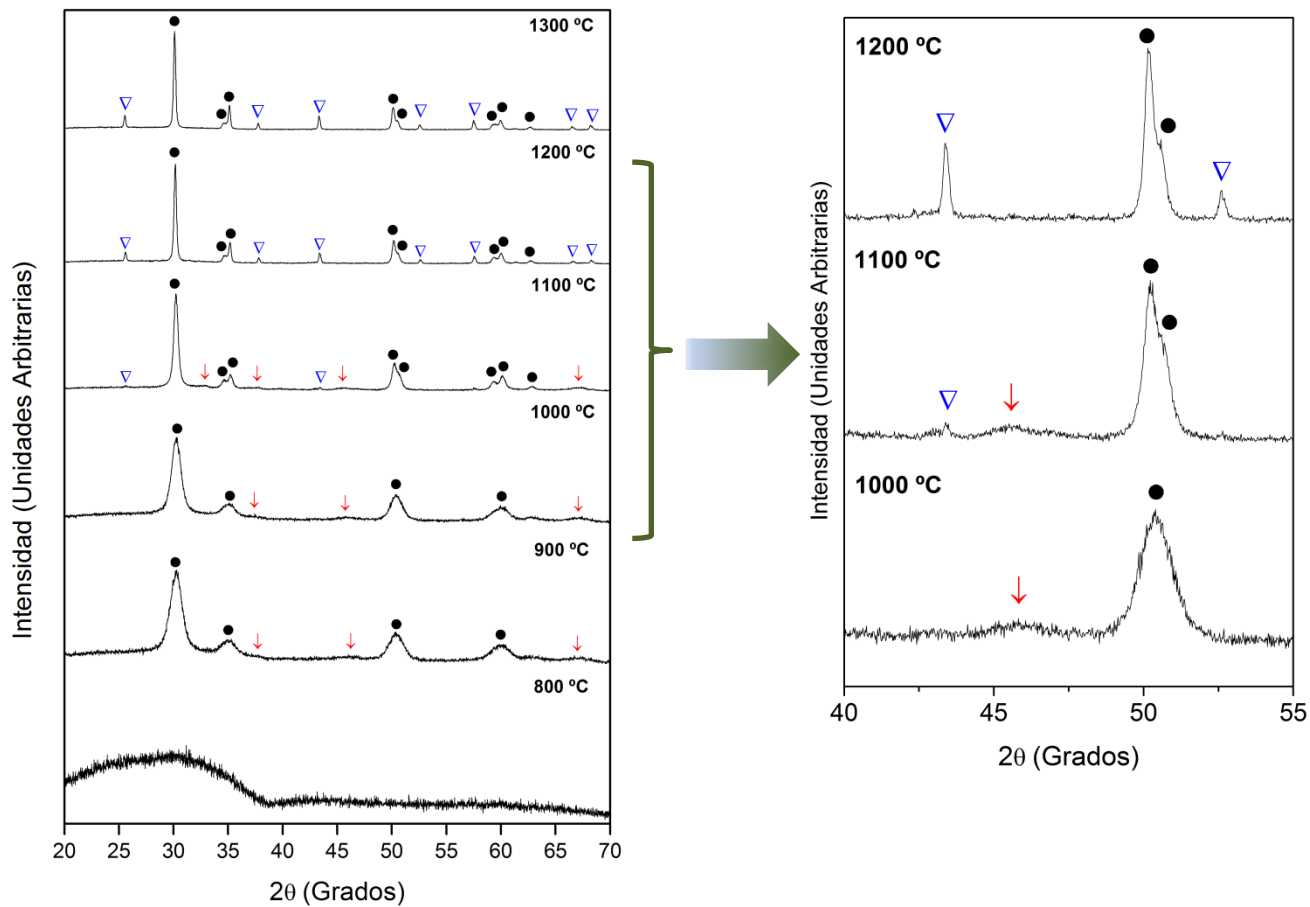
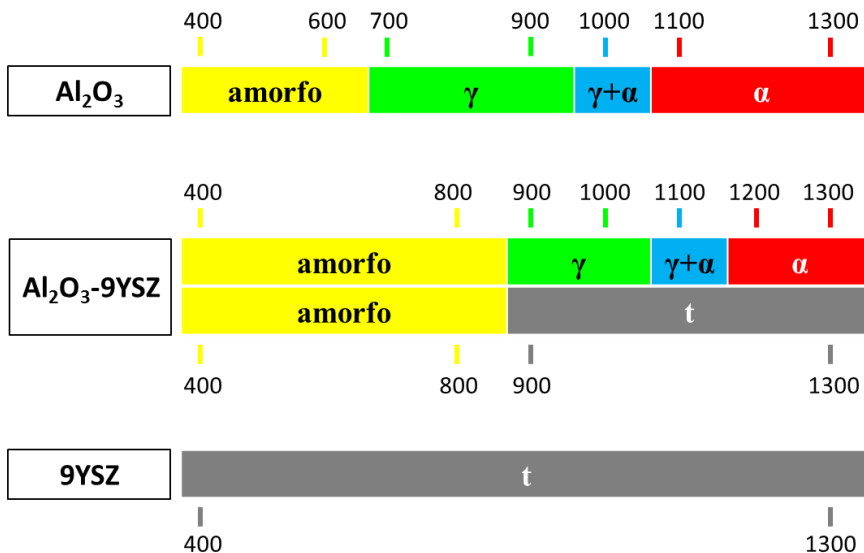


Figura 33. Difractogramas del precursor de Al₂O₃-ZrO₂ (65:35, % molar) tratado a diferentes temperaturas y detalle ampliado. ● Zr_{0.91}Y_{0.09}O_{1.955} tetragonal (ICDD; PDF-2: 501089); ↓ γ-Al₂O₃ (ICDD; PDF-2: 500741); ▽ α-Al₂O₃ (ICDD; PDF-2: 461212).

Estos resultados, junto con los obtenidos en el estudio de la descomposición de los precursores de Al_2O_3 y de $\text{Zr}_{0.91}\text{Y}_{0.09}\text{O}_{1.955}$, se resumen en la Figura 34. Como se puede apreciar, la presencia de Al_2O_3 inhibe la cristalización de circona tetragonal hasta 900 °C, mientras que la presencia de $\text{Zr}_{0.91}\text{Y}_{0.09}\text{O}_{1.955}$ retrasa 200 °C, respecto a la alúmina pura, la cristalización de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dado el desorden a nivel atómico presente en el precursor, es necesario alcanzar temperaturas de calcinación mayores que las que se requieren en los precursores monometálicos para que tenga lugar la nucleación y el posterior crecimiento de los núcleos hasta que difracten de forma significativa. Por la misma razón, el crecimiento de las partículas asociado al aumento de la temperatura debe ser más lento, y la transición $\gamma \rightarrow \alpha$ tiene lugar a temperaturas mayores. Finalmente, debemos señalar que, a la temperatura más alta alcanzada en este estudio, no se ha observado reacción entre ambos materiales para dar lugar a óxidos mixtos.



Figuras 34. Resumen de las fases presentes en Al_2O_3 , 9YSZ y en la mezcla $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-9YSZ}$ (65:35, % molar) entre 400 y 1300 °C.

En la Figura 35 se representan los valores de tamaño de cristalito de 9YSZ tetragonal frente a la temperatura, para la fase $Zr_{0.91}Y_{0.09}O_{1.955}$, tanto en 9YSZ como en la mezcla Al_2O_3-9YSZ . En la mezcla, la circona cristaliza a 900 °C, con un tamaño de cristalito de 5 nm. Éste aumenta hasta alcanzar los 47 nm a 1300 °C. A esa temperatura, el tamaño de cristalito es similar al obtenido para las muestras equivalentes de 9YSZ. Por debajo de 900 °C no hemos podido determinar el tamaño de cristal por difracción de rayos X debido a la naturaleza amorfa de las muestras.

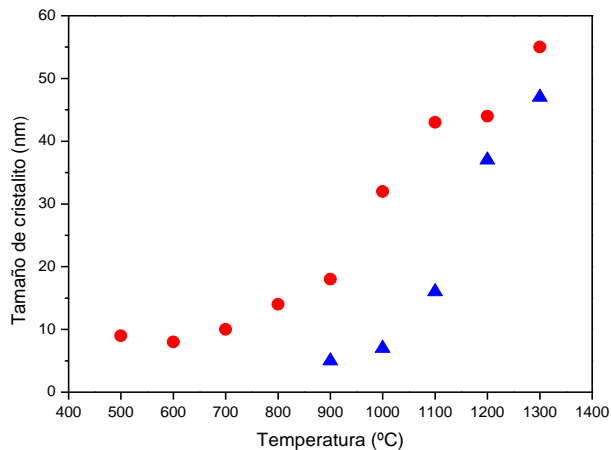


Figura 35. Tamaño de cristalito de ZrO_2 tetragonal (● 9YSZ; ▲ Al_2O_3-9YSZ , 65:35, % molar).

En la Figura 36 se muestran imágenes de MEB y MET de muestras de Al_2O_3-9YSZ preparadas a 700, 1100 y 1300 °C. El tamaño de partícula se muestra en la Tabla 11. Las muestras preparadas a 700 °C están constituidas por agregados de partículas pseudoesféricas con un tamaño medio de 38 nm (Figura 36a y 36b). A esta temperatura, todavía no se han formado cristalitas

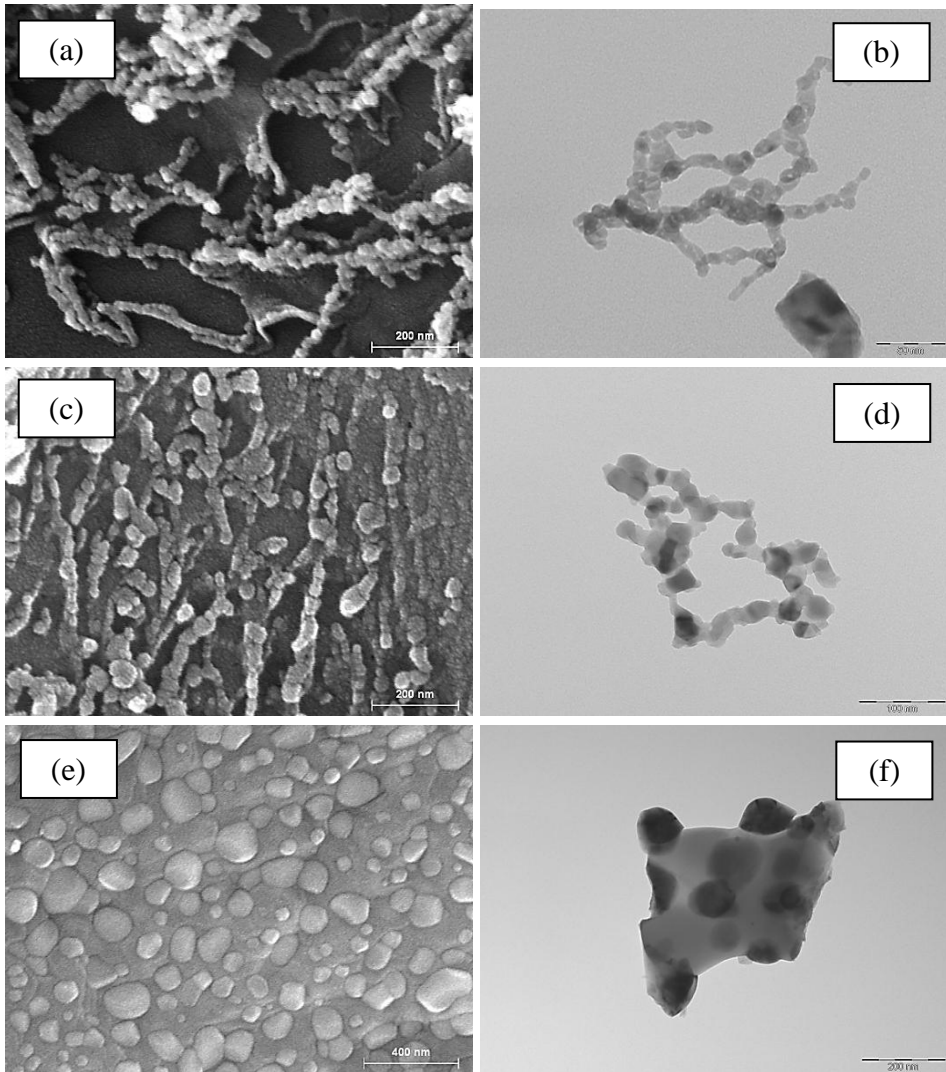


Figura 36. Imágenes de MEB y MET de las muestras: Al_2O_3 -9YSZ (65:35, % molar) a: 700 °C (a, b), 1100 °C (c, d), 1300 °C (e, f). Barra de escala: (a) 200 nm, (b) 50 nm, (c) 200 nm, (d) 100 nm, (e) 400 nm, (f) 200 nm.

de $\text{Zr}_{0.91}\text{Y}_{0.09}\text{O}_{1.955}$ de un tamaño suficiente como para difractar. A 1100 °C las imágenes muestran un aspecto similar, aunque con tamaños de partícula mayores, del orden de 50 nm. Por encima de esta temperatura las partículas exceden los 100 nm. A 1300 °C, las imágenes muestran partículas de pequeño tamaño dispersas en una matriz de partículas de tamaño mayor. De acuerdo con las imágenes de TEM, las partículas pequeñas son de circona (contraste oscuro) y las grandes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (contraste claro). Además, estas imágenes muestran también un importante grado de sinterización de la matriz. La imagen del mapa composicional (*mapping*) de este material (Figura 37), muestra una distribución homogénea de partículas de circona dispersas en la matriz de alúmina.

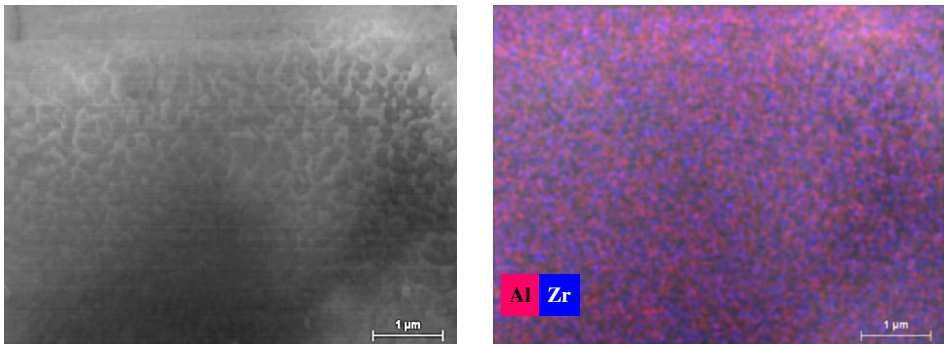


Figura 37. Imágenes MEB (izquierda) y del mapa composicional (derecha) de la muestra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-9YSZ}$ (65:35, % molar) calcinada a 1300 °C.

En la Figura 38 podemos apreciar la evolución de los valores de tamaño de partícula con la temperatura. Entre 900 y 1100 °C, la velocidad de crecimiento de las partículas de 9YSZ tetragonal en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-9YSZ}$ es menor que en 9YSZ. Este comportamiento puede deberse al efecto que la matriz de alúmina tiene sobre las partículas de circona, impidiendo su crecimiento a esas

temperaturas. Por debajo de 900 °C y entre 1200 y 1300 °C, el tamaño medio de partícula de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-9YSZ}$ es ligeramente mayor que el de 9YSZ.

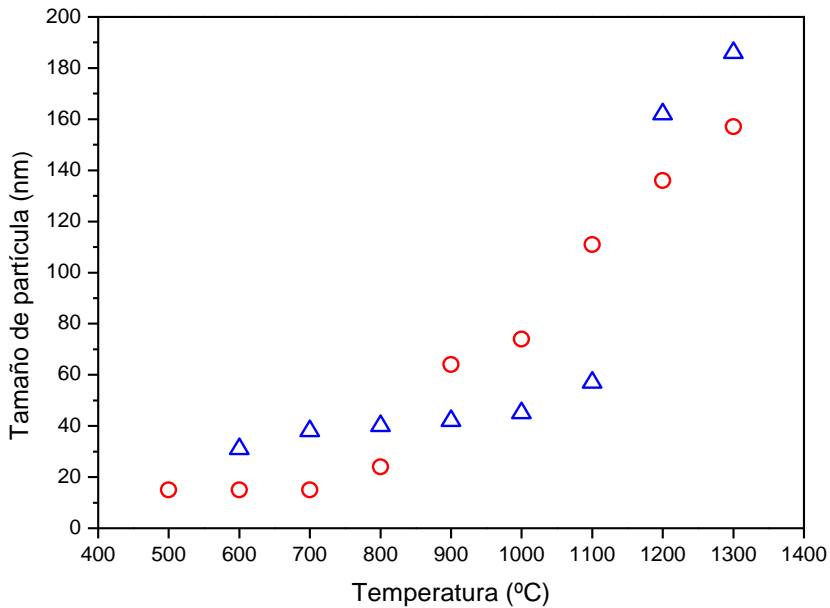


Figura 38. Tamaño de partícula (○ 9YSZ, △ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-9YSZ}$, 65:35, % molar).

En la Tabla 11 se muestran los valores de área superficial (S_{exp}) determinados mediante el método BET, junto con los valores calculados (S_{calc}) a partir de los tamaños de partícula determinados por MEB (asumiendo partículas esféricas). La comparación entre ambos conjuntos de datos muestra que las superficies accesibles son apreciablemente menores que las esperadas a partir de las observaciones de MEB, lo que indica que las partículas presentan una aglomeración relevante en las muestras.

Tabla 11. Tamaños de cristalito (nm), de partícula (nm) y área superficial (m^2/g) para muestras de Al_2O_3-9YSZ (65:35, % molar) obtenidos por DRX, MEB y BET, respectivamente.

	700 °C	900 °C	1100 °C	1300 °C
d_{DRX}		5	16	47
d_{SEM}	38	42	57	186
S_{calc}	35	31	23	7
S_{exp}	2.7	1.9	1.7	1

Se han realizado ajustes del perfil de los difractogramas de los productos obtenidos a 1200 y 1300 °C. Para el ajuste se ha considerado la presencia de fase $\alpha-Al_2O_3$ (grupo espacial $R\bar{3}c$), y de fases tetragonal (grupo espacial $P4_2/nmc$) y cúbica (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) (Figura 39) (Tabla 12, Tabla 13). Hay que recordar que el ajuste satisfactorio del difractograma del compuesto $Zr_{0.91}Y_{0.09}O_{1.955}$ preparado a 1300 °C requirió considerar la presencia de la fase cúbica junto a la tetragonal (Apartado 5.1; Anexo 2).

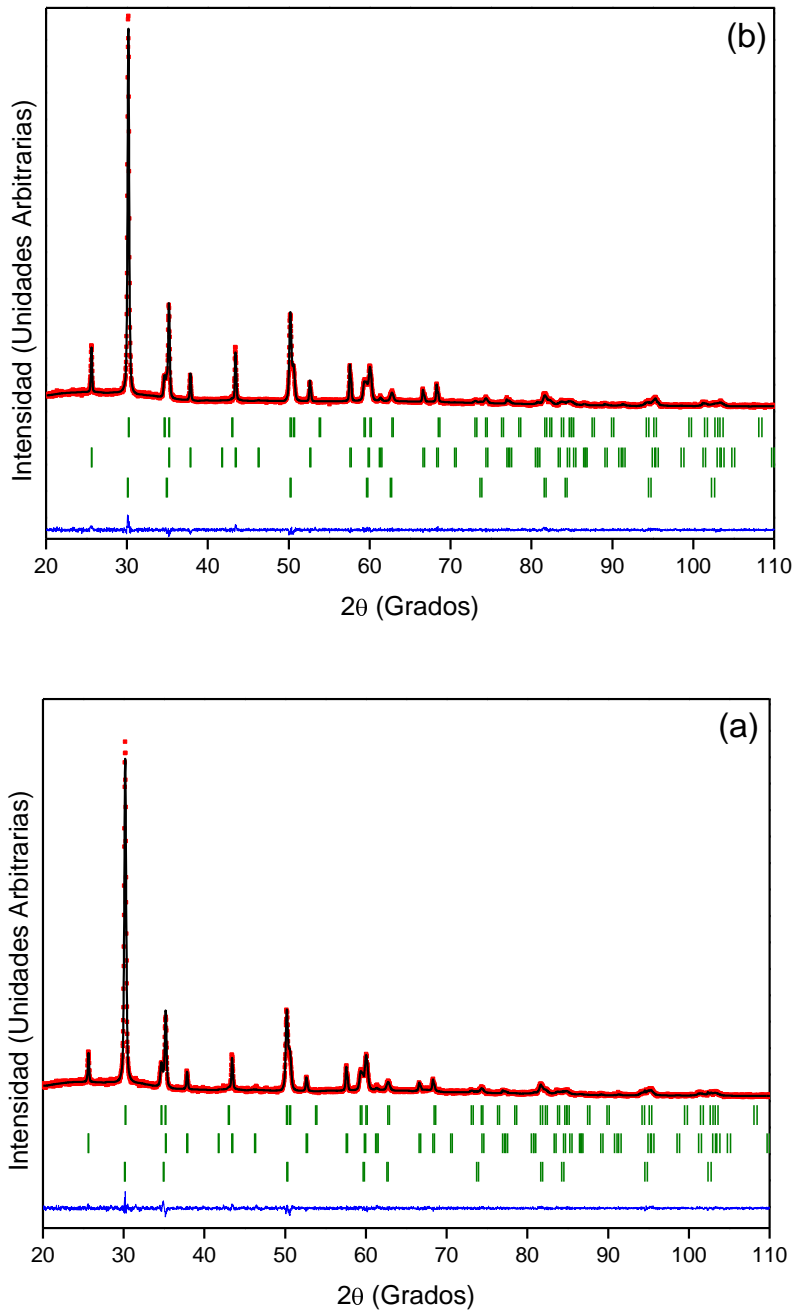


Figura 39. Ajuste de perfil de los difractogramas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-9YSZ}$ (65:35, % molar): (a) 1200 °C, (b) 1300 °C.

Tabla 12. Parámetros refinados por el método Rietveld para la muestra Al_2O_3-9YSZ (65:35, % molar) obtenida a 1200 °C

	$Zr_{1.91}Y_{0.09}O_{1.955}$ 1200 °C	Al_2O_3 1200 °C			
tetragonal	a_{tet}	3.608 (3)	α -alúmina	a_{hex}	4.754 (5)
	c_{tet}	5.176 (5)		c_{hex}	12.982 (15)
	R_B	2.66		R_B	6.15
	R_F	3.00		R_F	6.83
	V/Z	33.70 (5)		V/Z	42.35 (8)
	%	46 (1)		%	52 (2)
cúbica	a_{cub}	5.136 (5)	R_p	19.8	
	R_B	5.91	R_{wp}	16.6	
	R_F	5.82	R_{exp}	14.63	
	V/Z	33.87 (5)	χ^2	1.28	
	%	2 (1)			
	R_p	19.8			
	R_{wp}	16.6			
	R_{exp}	14.63			
	χ^2	1.28			

Tabla 13. Parámetros refinados por el método Rietveld para la muestra Al_2O_3-9YSZ (65:35, % molar) obtenida a 1300 °C

	$Zr_{1.91}Y_{0.09}O_{1.955}$ 1300 °C	Al_2O_3 1300 °C			
tetragonal	a_{tet}	3.606 (3)	α -alúmina	a_{hex}	4.755 (4)
	c_{tet}	5.178 (5)		c_{hex}	12.981 (13)
	R_B	2.56		R_B	5.50
	R_F	2.25		R_F	6.43
	V/Z	33.674 (5)		V/Z	42.360 (7)
	%	24 (1)		%	58 (2)
cúbica	a_{cub}	5.140 (7)	R_p	17.9	
	R_B	2.01	R_{wp}	15.0	
	R_F	2.72	R_{exp}	14.09	
	V/Z	33.958 (8)	χ^2	1.14	
	%	18 (1)			
	R_p	17.9			
	R_{wp}	15.0			
	R_{exp}	14.09			
	χ^2	1.14			

5.3. Sistema $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Yb}$)

5.3.1. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

La evolución térmica de los precursores se ha seguido mediante análisis térmico (ATG-ATD) y difracción de rayos X.

Las curvas de ATG-ATD (Figura 40) muestran que la descomposición es completa a 880 °C, con una pérdida de masa (Δm_{exp}) del 48 %. La naturaleza del disolvente y de los reactivos de circonio y lantano empleados permite esperar que este precursor esté formado por circonio, lantano y grupos acetato con una estequiometría $\text{LaZr}(\text{CH}_3\text{COO})_7$. Teniendo en cuenta esta estequiometría, la pérdida de masa calculada (Δm_{calc}) del precursor para dar el óxido correspondiente sería de 55.50 %. El Δm_{exp} es consistente con la fórmula $\text{LaZr}(\text{CH}_3\text{COO})_{4.78}(\text{OH})_{2.22}$, asumiendo que el precursor se encuentra parcialmente hidrolizado.

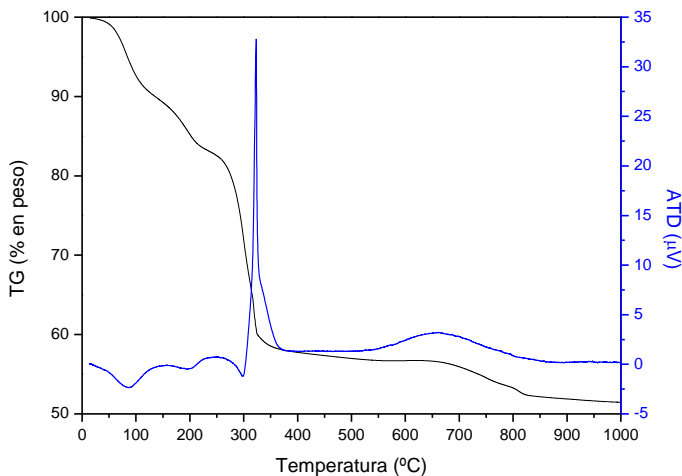


Figura 40. ATG-ATD del precursor de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

La descomposición del precursor se produce a través de un proceso complejo en el que se pueden detectar varias etapas superpuestas. La primera, asociada a un pico endotérmico a 85 °C, podría atribuirse a la pérdida de grupos hidroxilo. En la segunda se produce otro proceso endotérmico, centrado a 197 °C, que podría asociarse a la pirólisis no oxidativa del precursor. La tercera, que corresponde a una gran pérdida de masa, presenta un pico exotérmico, asimétrico, centrado a 323 °C, que se puede asociar a la pirólisis oxidativa de los restos orgánicos. En la cuarta etapa observamos una pérdida de masa de un 5 %, con una banda exotérmica centrada a 662 °C, atribuible a la descomposición de oxicarbonatos de lantano.^{23, 24}

La Figura 41 muestra los difractogramas de los materiales obtenidos por tratamiento térmico del precursor a temperaturas que varían entre 600 y 1300 °C, en intervalos de 100 °C. Los difractogramas de los productos calcinados entre 400 y 600 °C muestran la presencia de fase amorfa (Anexo 3). A 700 °C, la forma de las señales sugiere la formación de los primeros núcleos de cristalización. En una primera aproximación, estas señales pueden asignarse a una fase tipo fluorita. A presión atmosférica, el campo de estabilidad de la estructura pirocloro en los circonatos está limitada a una relación de radios iónicos, $1.46 < r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+}) < 1.78$;²⁵ en el caso del circonato de lantano, $r(\text{La}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+})=1.61$.²⁶ Estos datos, junto con la información proporcionada por el diagrama de fases para el sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$,²⁷⁻³⁰ confirman que la fase pirocloro es favorable termodinámicamente para esta composición. Por lo tanto, cabe esperar que el tratamiento térmico del precursor de circonato de lantano conduzca a una fase tipo pirocloro. A 700 y 800 °C sólo observamos las reflexiones de la fase fluorita (ICDD; PDF-2: 170450) y no las características de la fase pirocloro, $(311)_p$, $(331)_p$ y $(511)_p$ (ICDD; PDF-2: 712363), posiblemente debido a la poca intensidad de estas señales y a la gran anchura de los picos. Algunas de las reflexiones de la fase pirocloro comenzamos a observarlas a partir de 900 °C. En la Figura 41 se muestra el detalle de la aparición de esos picos característicos.

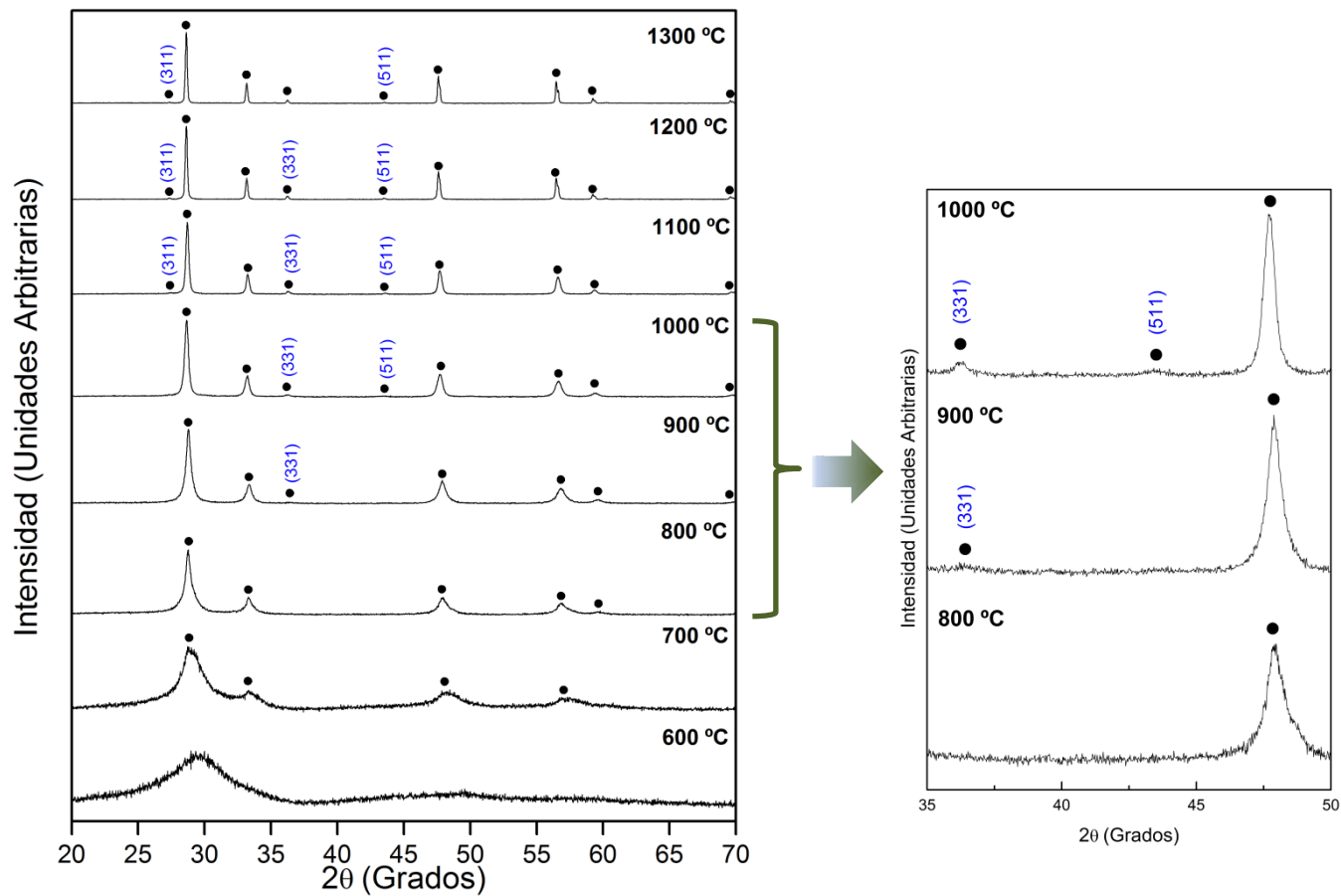


Figura 41. Difractogramas de las muestras de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtenidas a diferentes temperaturas y detalle ampliado.

La Figura 42 muestra imágenes de MEB y MET del circonato de lantano preparado a 700, 1100 y 1300 °C. Estas imágenes son representativas del comportamiento de los demás productos estudiados. La muestra preparada a 700 °C está formada por agregados de partículas pseudoesféricas con tamaño medio de 31 nm. A 1100 °C, las imágenes muestran un aspecto similar, con tamaño medio de 91 nm mientras que, en la muestra preparada a 1300 °C, el tamaño es mayor (287 nm). Además del aumento del tamaño de partícula también podemos observar una evolución en la morfología, desde partículas redondeadas a partículas facetadas.

En la Figura 43 se representan los valores de los tamaños de cristalito y de partícula para las muestras de circonato de lantano preparadas a distintas temperaturas. El tamaño de cristalito calculado es de 3 nm para la muestra preparada a 700 °C, y aumenta con la temperatura. A la temperatura más alta ensayada en este trabajo, 1300 °C, el tamaño medio de cristalito es de 111 nm. Teniendo en cuenta que estos tamaños son significativamente menores que los de partícula, podemos concluir que las partículas son policristalinas incluso en el caso de las muestras preparadas a bajas temperaturas.

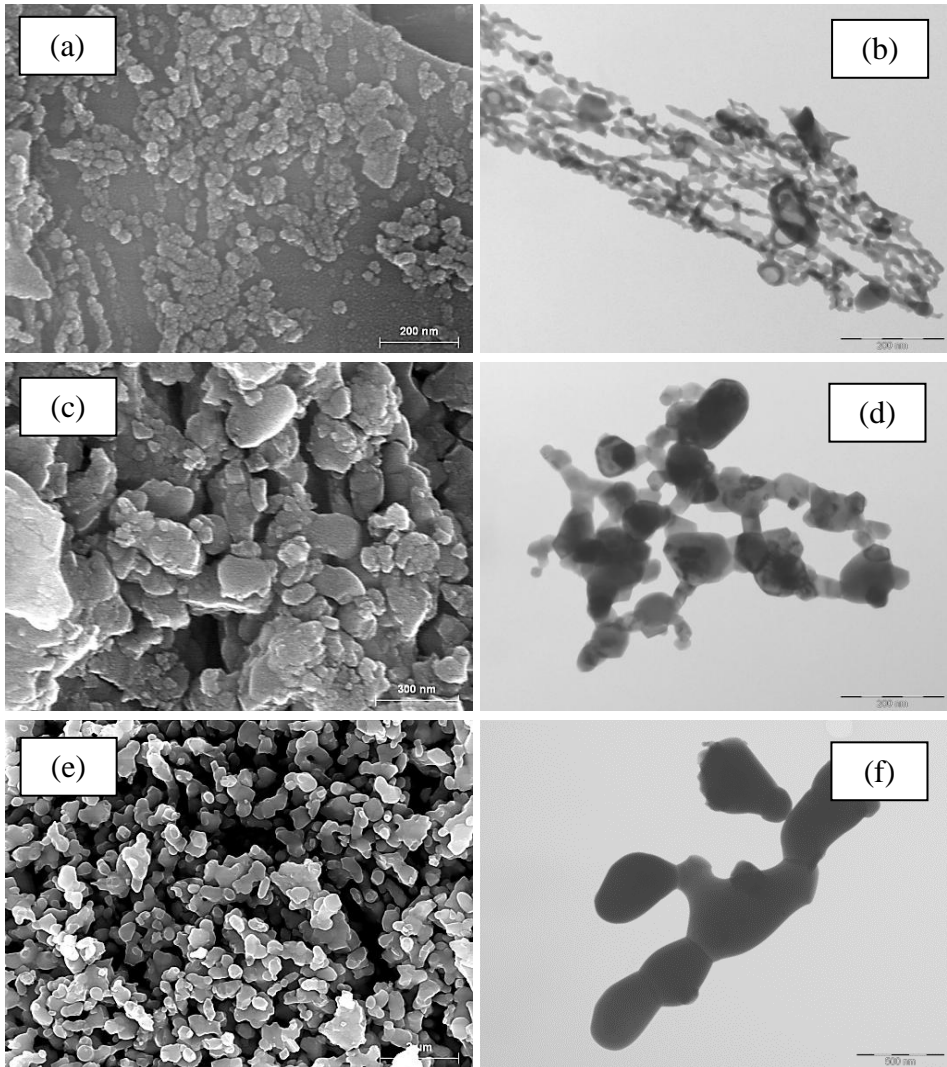


Figura 42. Imágenes de MEB y MET de las muestras de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtenidas a: 700 °C (a, b), 1100 °C (c, d), 1300 °C (e, f). Barra de escala: (a) 200 nm, (b) 200 nm, (c) 300 nm, (d) 200 nm, (e) 2 μm, (f) 500 nm.

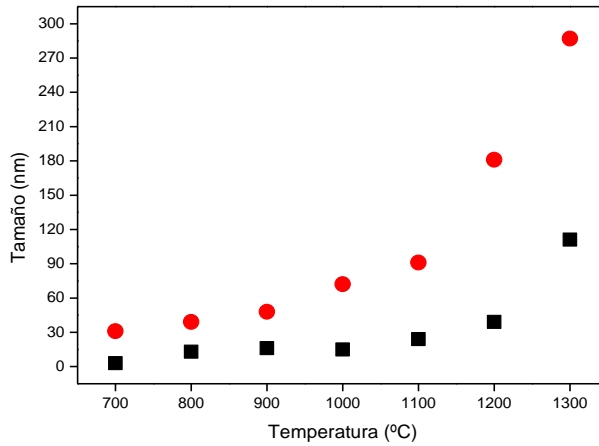


Figura 43. Tamaños de cristalito (DRX) y de partícula (MEB) frente a la temperatura para $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. El tamaño de cristalito se ha determinado empleando la reflexión (101). ■ tamaño de cristalito; ● tamaño de partícula

En la Tabla 14 se muestran los valores de área superficial (S_{exp}) determinados por el método BET, junto con los valores calculados (S_{calc}), a partir de los valores de tamaño de partícula obtenidos por MEB (asumiendo partículas esféricas). La comparación de ambos conjuntos de datos muestra que las superficies realmente accesibles son apreciablemente menores que las esperadas a partir de los datos de tamaño de partícula estimados por MEB, lo que indica que las partículas se encuentran aglomeradas.

Tabla 14. Áreas BET (m^2/g) para muestras de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

	500 °C	700 °C	900 °C	1100 °C	1300 °C
S_{calc}	33	32	21	11	3.4
S_{exp}	3.6	2.8	2.6	1.8	1.3

Con el fin de obtener información estructural detallada de estos materiales, se ajustó el perfil de los difractogramas (Tabla 15, Anexo 3). De acuerdo con la información encontrada en la literatura,^{25, 30} el circonato de lantano cristaliza en la fase pirocloro (grupo espacial Fd $\bar{3}m$) en el rango de temperaturas estudiado, y los difractogramas de los productos obtenidos se han indexado satisfactoriamente considerando esta fase (Figura 44).

Tabla 15. Parámetros refinados por el método Rietveld para La₂Zr₂O₇.

	T (°C)	700	800	900	1000	1100	1200	1300
pirocloro	a_{cub}	10.65 (4)	10.718 (7)	10.744 (10)	10.767 (9)	10.793 (6)	10.7990 (23)	10.7990 (20)
	R_B	2.56	2.22	2.17	2.05	2.10	2.02	2.31
	R_F	4.06	3.25	2.74	2.48	3.36	2.32	3.55
	V/Z	151 (2)	154.0 (4)	155.04 (25)	156.04 (22)	157.18 (15)	157.41 (6)	157.41 (5)
	R_p	25.3	21.09	17.4	16.7	17.6	17.2	18.3
	R_{wp}	23.1	19.03	16.7	16.0	15.9	15.7	16.2
	R_{exp}	21.62	18.30	15.20	14.89	14.99	14.07	14.13
	χ^2	1.14	1.11	1.21	1.15	1.12	1.25	1.32

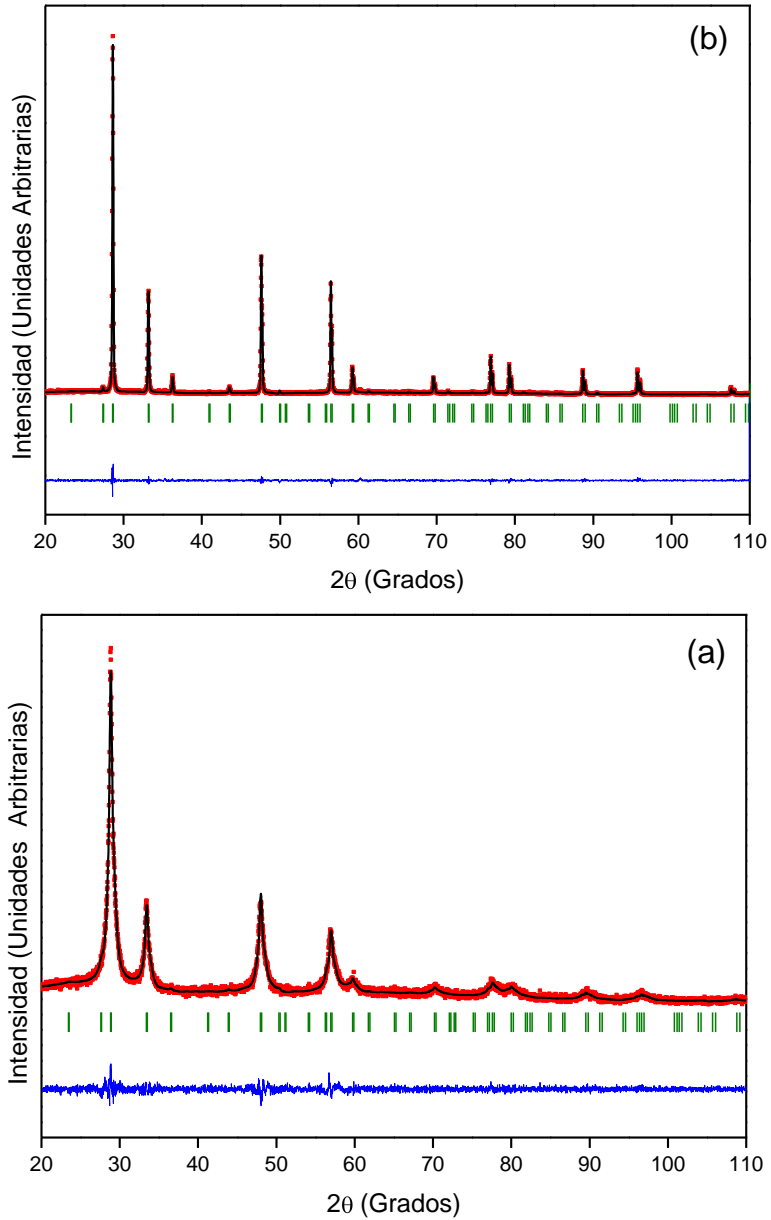


Figura 44. Ajuste de perfil de los difractogramas de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: (a) 800 °C, (b) 1300 °C.

5.3.2. $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Las curvas de ATG-ATD de la descomposición térmica del precursor de $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Figura 45) muestran que la descomposición es completa a 900 °C, con una pérdida de masa $\Delta m_{\text{exp}}=46$ %. En el caso del precursor de $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, asumiendo una estequiometría $\text{YbZr}(\text{CH}_3\text{COO})_7$, $\Delta m_{\text{cal}}=52.7$ %. La diferencia entre ambas indica que el precursor se encuentra parcialmente hidrolizado. La estequiometría compatible con la pérdida de masa experimental es $\text{YbZr}(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH})_2$.

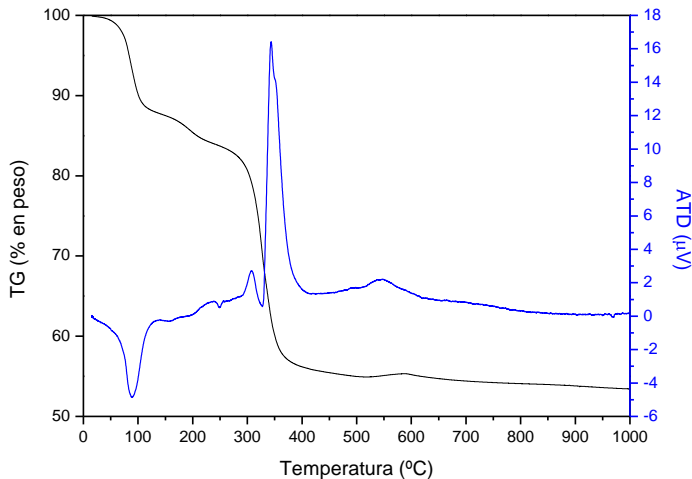


Figura 45. ATG-ATD del precursor de $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Se aprecia una primera etapa en la que la pérdida de masa, acompañada por un efecto endotérmico centrado a 89 °C, puede asociarse a la pérdida de grupos hidroxilo. A continuación se produce otro proceso de pérdida de peso acompañado de una banda endotérmica compleja (entre 147 y 277 °C) que podría atribuirse a la pirólisis no oxidativa de los grupos acetato. Un tercer

proceso de pérdida de masa presenta un pico exotérmico asimétrico centrado a 343 °C, asociado a la pirólisis oxidativa de los restos orgánicos. A temperaturas más altas se observa una pérdida de masa de un 2 %, acompañada de una banda exotérmica a 543 °C, que se asocia a la descomposición de oxicarbonatos de iterbio.^{23, 24}

La Figura 46 muestra los difractogramas de los materiales obtenidos por tratamiento térmico del precursor entre 400 y 1300 °C. Las señales observadas en todo el rango de temperaturas estudiado podemos asignarlas a la fase fluorita (ICDD; PDF-2: 781300). En ninguno de los difractogramas se observan picos que indiquen la formación de cristales con estructura pirocloro. Este resultado está en concordancia con el hecho de que la relación de radios iónicos, $r(\text{Yb}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+})=1.37$,²⁵ se encuentra por debajo del límite inferior que define el campo de estabilidad de la fase pirocloro.²⁶ El diagrama de fases para el sistema $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ²⁷⁻³⁰ muestra que, para esta composición, debería observarse una mezcla de fase δ ($\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$, grupo espacial $R\bar{3}$) (ICDD; PDF-2: 711023) y de una fase fluorita rica en Yb. En ninguno de los difractogramas hemos encontrado indicios de que exista esa mezcla.

La Figura 47 muestra imágenes de MEB y MET de muestras de circonato de iterbio preparadas a 700, 1100 y 1300 °C. Estas imágenes son representativas del comportamiento de las demás muestras estudiadas. Las muestras preparadas a 700 °C están formadas por agregados de partículas pseudoesféricas con un tamaño medio de 34 nm. A 1100 °C, las imágenes muestran un aspecto similar, con un tamaño medio de 105 nm, mientras que el tamaño es mayor (311 nm) en las muestras preparadas a 1300 °C. Además del aumento del tamaño de partícula, también podemos observar una evolución morfológica desde partículas redondeadas a partículas facetadas.

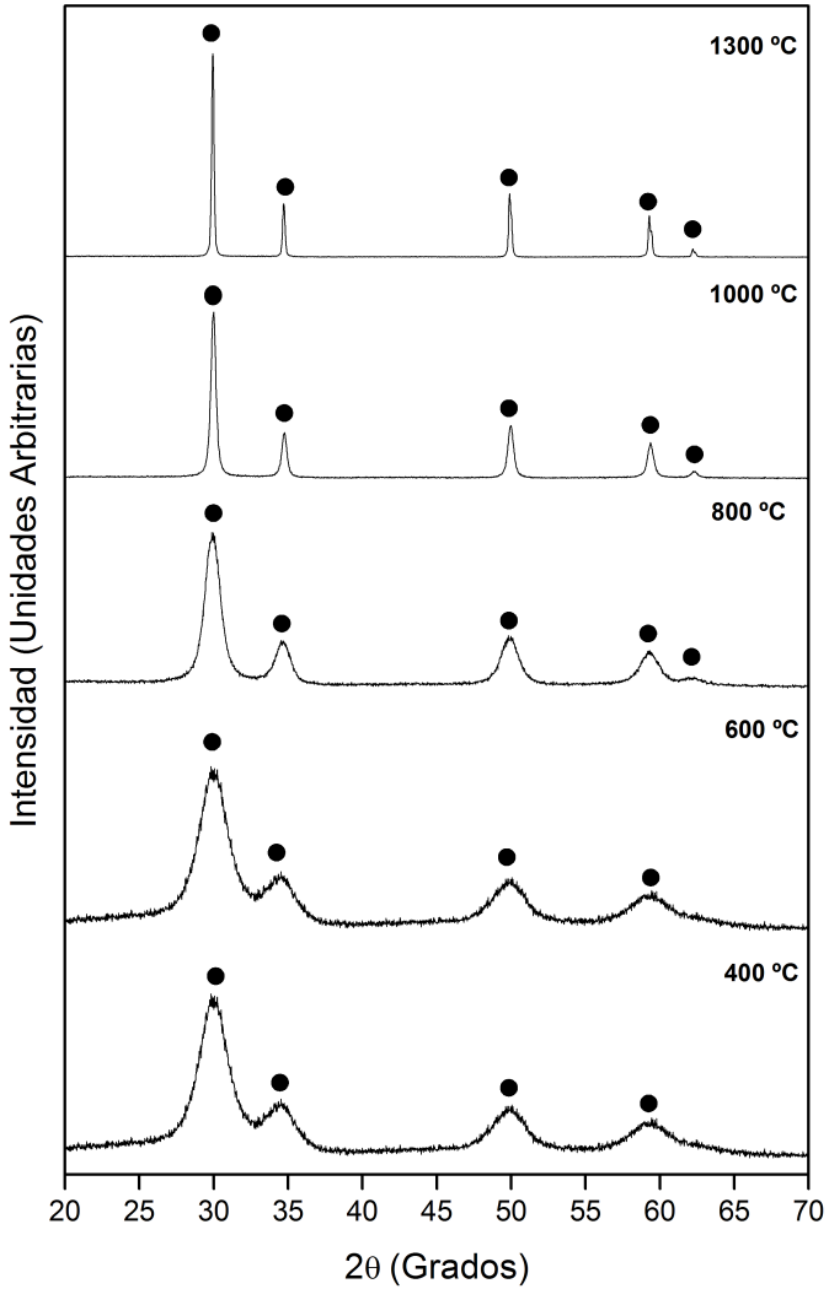


Figura 46. Difractogramas de las muestras de $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtenidas a diferentes temperaturas. (ICDD; PDF-2: 781300)

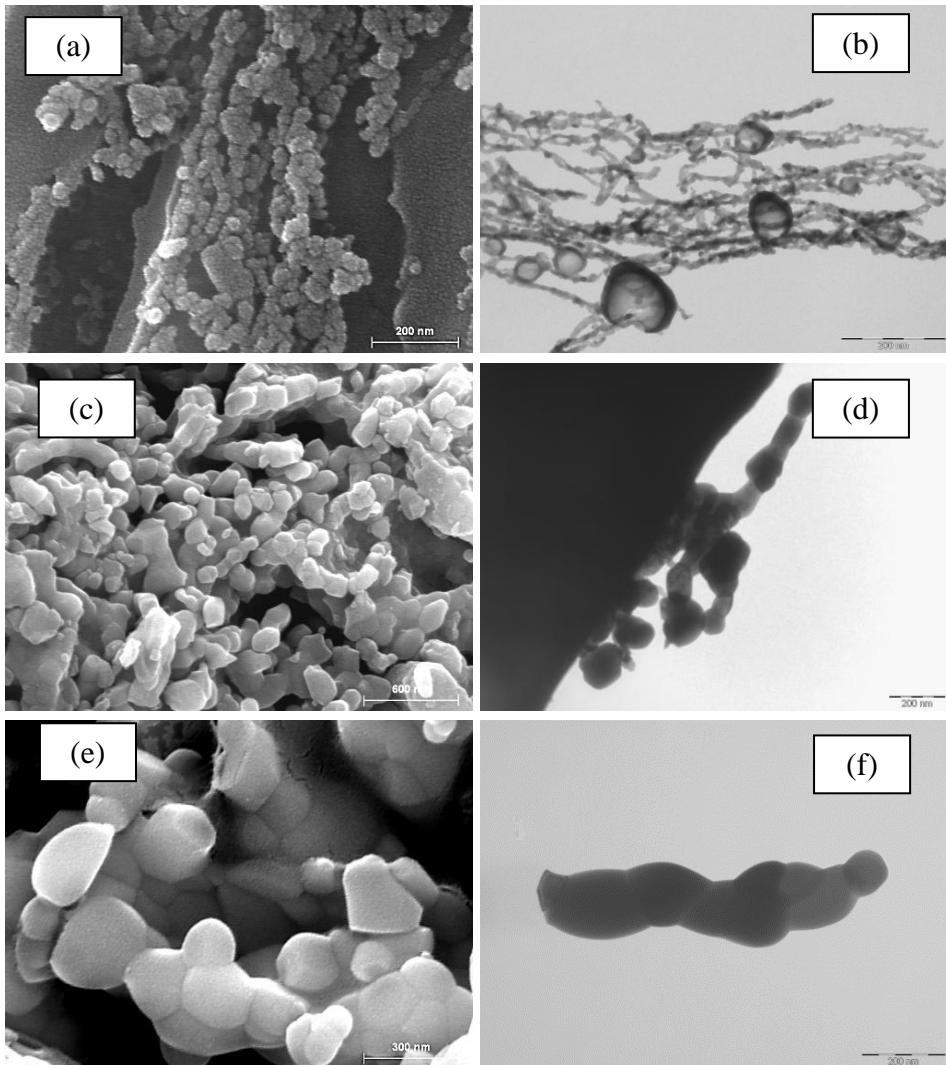


Figura 47. Imágenes de MEB y MET de las muestras de $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtenidas a: 700 °C (a, b), 1100 °C (c, d), 1300 °C (e, f). Barra de escala: (a) 200 nm, (b) 200 nm, (c) 600 nm, (d) 200 nm, (e) 300 nm, (f) 200 nm.

En la Figura 48 se representan los tamaños de cristalito y de partícula de muestras preparadas a distintas temperaturas. El tamaño de cristalito es menor de 3 nm para la muestra preparada a 700 °C (Tabla 16), y aumenta con la temperatura. A la temperatura más alta ensayada en este trabajo, 1300 °C,

el tamaño medio de cristalito es de 64 nm. Teniendo en cuenta que los tamaños de cristalito son significativamente menores que los tamaños de partícula, podemos concluir que las partículas son policristalinas incluso en el caso de las muestras preparadas a bajas temperaturas.

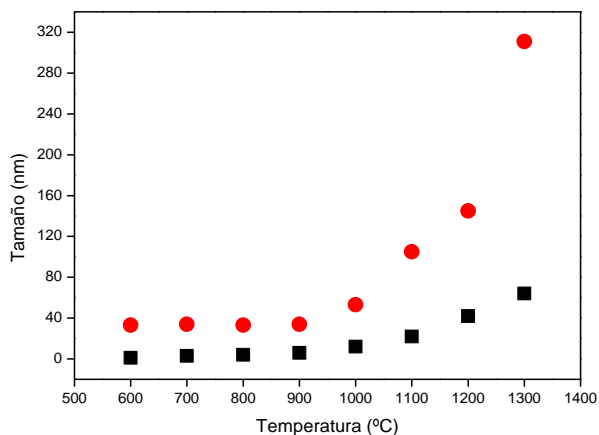


Figura 48. Tamaños de cristalito (DRX) y de partícula (MEB) frente a la temperatura para $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. El tamaño de cristalito se ha determinado empleando la reflexión (101). ■ tamaño de cristalito; ● tamaño de partícula

En la Tabla 16 se muestran los valores de área superficial (S_{exp}) determinados por el método BET, junto con los valores calculados (S_{calc}) a partir de los tamaños de partícula determinados por MEB (asumiendo partículas esféricas). La comparación de ambos conjuntos de datos permite establecer que las superficies accesibles son apreciablemente menores que las calculadas a partir de los datos de MEB.

Se han realizado ajustes del perfil de los difractogramas (Tabla 17, Anexo 3). Las muestras estudiadas fueron las obtenidas en el rango de temperaturas comprendido entre 700 y 1300 °C. De acuerdo con la información encontrada

en la literatura,^{25, 30} para esta composición debería observarse una mezcla de fase fluorita y fase δ (grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ y $\text{R}\bar{3}$, respectivamente) en el rango de temperaturas estudiado, pero los difractogramas de los materiales obtenidos se han indexado satisfactoriamente considerando únicamente la fase fluorita (Figura 49).

Tabla 16. Áreas BET (m^2/g) para muestras de $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

	500 °C	700 °C	900 °C	1100 °C	1300 °C
S_{calc}	24	23	23	7.4	2.5
S_{exp}	4.2	4.0	3.4	3.2	1.8

Tabla 17. Parámetros refinados por el método Rietveld para $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

T (°C)	700	800	900	1000	1100	1200	1300	
fluorita	a_{cub}	5.17 (3)	5.160 (16)	5.162 (7)	5.164 (3)	5.1631 (22)	5.1637 (20)	5.1632 (14)
	R_{B}	1.37	1.27	1.09	1.28	1.77	2.83	2.09
	R_{F}	1.45	1.16	1.30	.39	1.66	2.25	1.75
	V/Z	34.5 (3)	34.33 (18)	34.40 (8)	34.42 (4)	34.41 (1)	34.421 (23)	34.410 (15)
	R_{p}	13.6	11.2	12.0	11.4	10.5	11.4	9.38
	R_{wp}	14.0	11.8	11.8	11.1	10.7	11.1	10.2
	R_{exp}	12.79	11.12	10.97	10.80	9.61	9.6	8.13
	χ^2	1.19	1.13	1.16	1.06	1.23	1.33	1.57

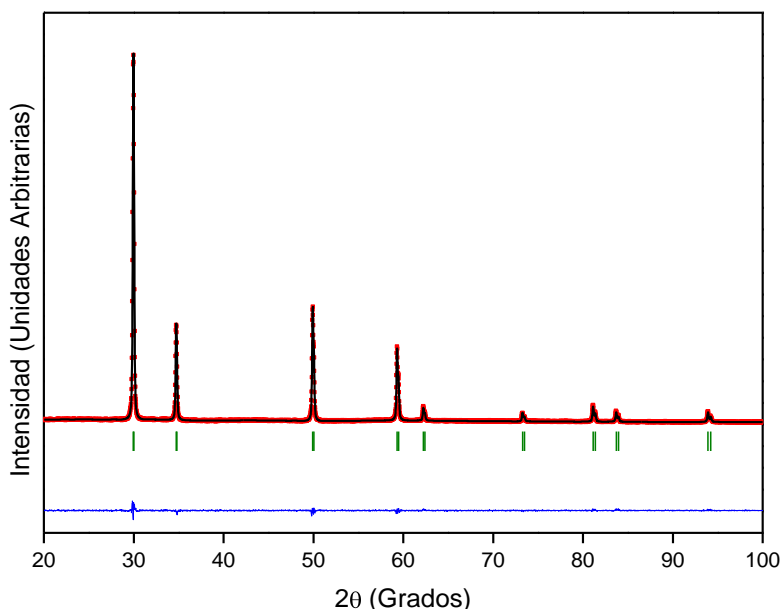


Figura 49. Ajuste de perfil del difractograma de la muestra $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtenida a 1300 °C.

5.3.3. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

La evolución térmica del precursor se ha seguido mediante análisis térmico ATG-ATD (Figura 50). La gráfica muestra que la curva de descomposición es completa a 880 °C, con una pérdida de masa $\Delta m_{\text{exp}}=46\%$. Para un precursor de composición $\text{GdZr}(\text{CH}_3\text{COO})_7$, $\Delta m_{\text{cal}}=54\%$. La estequiometría compatible con $\Delta m_{\text{exp}}=46\%$ es $\text{GdZr}(\text{CH}_3\text{COO})_{4.68}(\text{OH})_{2.32}$.

La descomposición del precursor se produce en cuatro pasos. El primero, asociado a un pico endotérmico a 84 °C, podría atribuirse a la pérdida de grupos hidroxilo. En el segundo se produce otro proceso endotérmico, centrado a 191 °C, que podría asociarse a la pirolisis no oxidativa de grupos acetato. El tercero, que corresponde a una gran pérdida de masa, presenta un pico exotérmico asimétrico centrado a 329 °C, es atribuible a la pirólisis

oxidativa de los restos orgánicos. En la cuarta etapa observamos una pérdida de masa de un 3 %, acompañada por una banda exotérmica centrada a 714 °C, que se asocia a la descomposición de oxicarbonatos de gadolinio.^{23, 24}

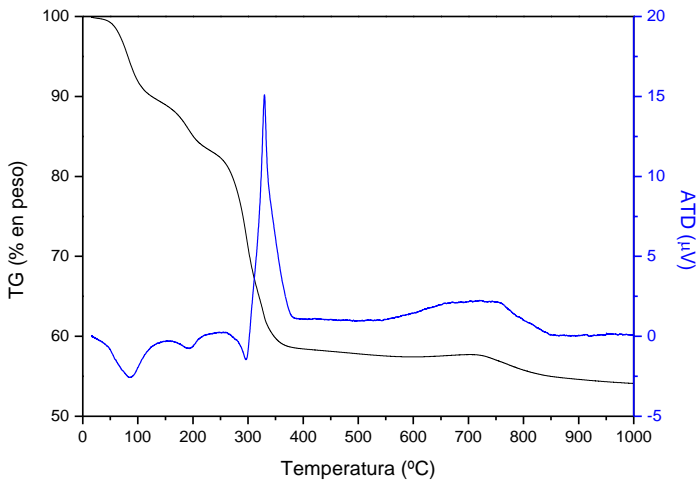


Figura 50. ATG-ATD del precursor de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Los difractogramas de algunos de los productos obtenidos por tratamiento térmico entre 400 y 1300 °C se muestran en la Figura 51. Entre 400 y 700 °C las señales observadas sugieren el comienzo de la formación de los primeros núcleos de cristalización, que podemos asignar a las reflexiones de la fase tipo fluorita. La relación de radios iónicos, $r(\text{Gd}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+})=1.46$,²⁵ se encuentra en el límite inferior que define el campo de estabilidad de la fase pirocloro.²⁶ La información proporcionada por el diagrama de fases para el sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ²⁷⁻³⁰ indica que la fase pirocloro está favorecida termodinámicamente para esta composición en el rango de temperaturas estudiado. Por lo tanto, cabría esperar que el circonato de gadolinio cristalizara

como pirocloro. Sin embargo, la fase observada entre 800 y 1300 °C tiene estructura fluorita.

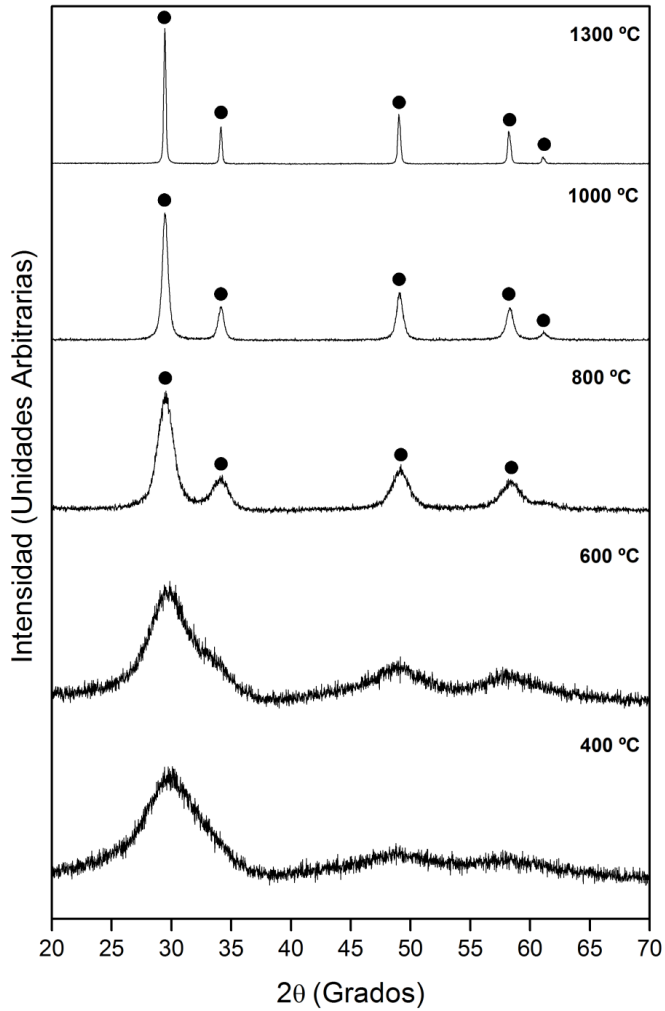


Figura 51. Difractogramas de las muestras de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtenidas a diferentes temperaturas. (ICDD; PDF-2: 800471).

Las imágenes de MEB y MET mostradas en la Figura 52 corresponden a las muestras de circonato de gadolinio preparadas a 700, 1100 y 1300 °C; estas imágenes son representativas del comportamiento de las demás temperaturas ensayadas. A 700 °C, la muestra está formada por agregados de partículas pseudoesféricas con un tamaño medio de 34 nm. Las imágenes de la muestra calcinada a 1100 °C muestran un aspecto similar, con un tamaño medio de 68 nm, mientras que el tamaño es mayor (232 nm) en la muestra preparada a 1300 °C. En este caso, además del aumento del tamaño de partícula, también observamos un cambio morfológico desde partículas redondeadas a partículas facetadas.

Los valores de tamaño de cristalito y de partícula de muestras preparadas a distintas temperaturas se representan en la Figura 53. El tamaño de cristalito es menor de 3 nm para la muestra preparada a 700 °C y aumenta con la temperatura. A la temperatura más alta ensayada en este trabajo, 1300 °C, el tamaño medio de cristalito es de 64 nm. Teniendo en cuenta que los tamaños de grano son significativamente menores que los tamaños de partícula, podemos concluir que las partículas son policristalinas incluso en el caso de las muestras preparadas a bajas temperaturas.

En la Tabla 17 se muestran los valores de área superficial (S_{exp}) determinados por el método BET, junto con los valores calculados (S_{calc}) a partir de los tamaños de partícula determinados por MEB (asumiendo partículas esféricas). La comparación de ambos conjuntos de datos permite establecer que las superficies accesibles son apreciablemente menores que las esperadas a partir de las observaciones de MEB.

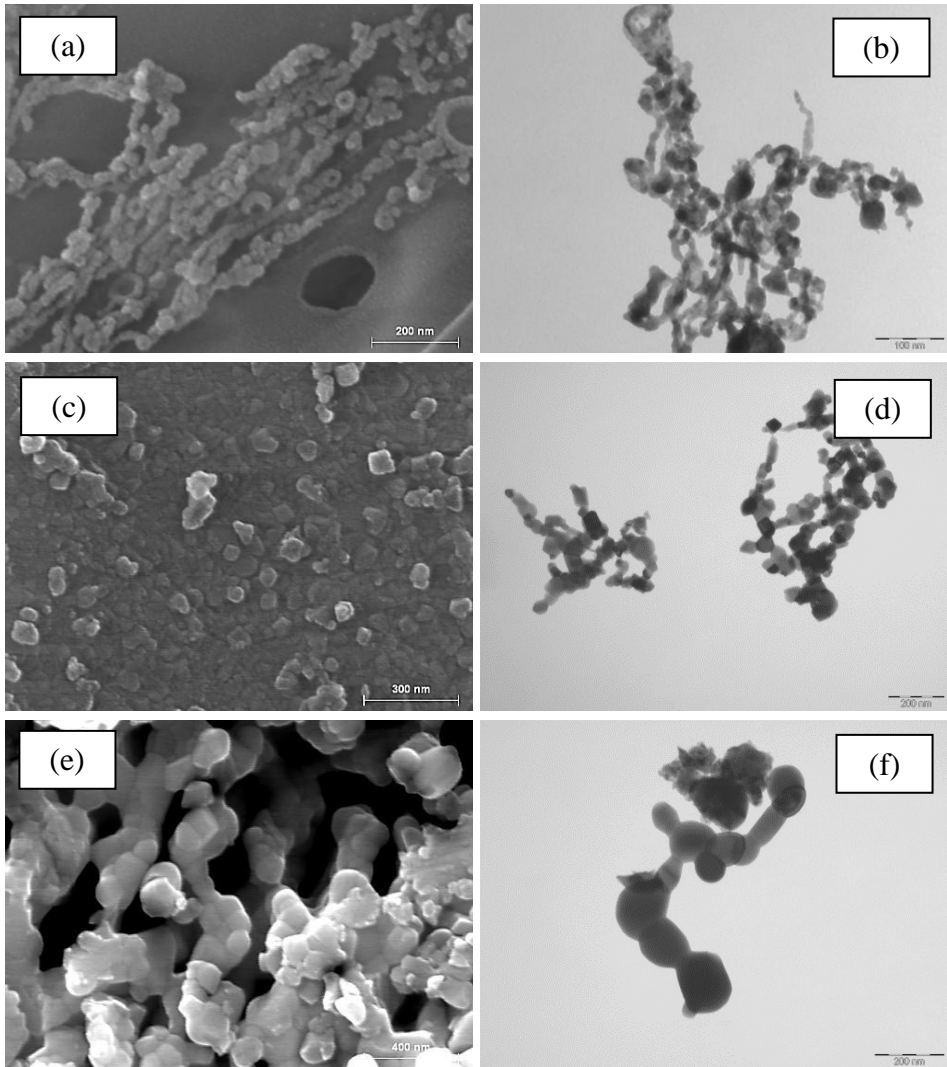


Figura 52. Imágenes de MEB y MET de las muestras de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtenidas a: 700 °C (a, b), 1100 °C (c, d), 1300 °C (e, f). Barra de escala: (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 300 nm, (d) 200 nm, (e) 400 nm, (f) 200 nm.

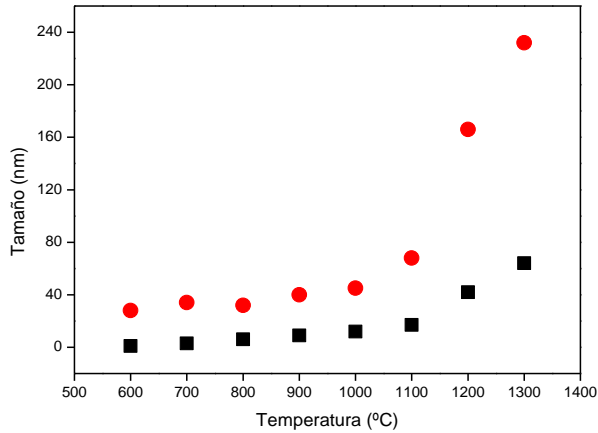


Figura 53. Tamaños de cristalito (DRX) y de partícula (MEB) frente a la temperatura para $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. El tamaño de cristalito se ha determinado empleando la reflexión (101). ■ tamaño de cristalito; ● tamaño de partícula

Tabla 17. Áreas BET (m^2/g) para muestras de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

	500 °C	700 °C	900 °C	1100 °C	1300 °C
S_{calc}	31	25	21	13	3.7
S_{exp}	2.4	2.3	2.2	2.0	1.1

Se han realizado ajustes del perfil de los difractogramas de las muestras obtenidas en el rango de temperaturas comprendido entre 700 y 1300 °C (Tabla 18, Anexo 3). De acuerdo con la información encontrada en la literatura,^{25, 30} el circonato de gadolinio cristaliza normalmente como pirocloro (grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) en el rango de temperatura estudiado. Sin embargo, los difractogramas de los productos obtenidos se han indexado satisfactoriamente considerando únicamente fase fluorita (Figura 54).

Tabla 18. Parámetros refinados por el método Rietveld para $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

T (°C)	700	800	900	1000	1100	1200	1300	
fluorita	a_{cub}	5.24 (5)	5.25 (3)	5.240 (15)	5.248 (8)	5.252 (5)	5.254 (3)	5.255 (3)
	R_{B}	2.59	2.14	2.17	1.84	1.72	1.69	1.58
	R_{F}	2.82	2.03	2.06	1.92	1.70	1.67	1.50
	V/Z	36.0 (7)	36.1 (4)	36.00 (18)	36.13 (10)	36.22 (5)	36.26 (4)	36.27 (3)
	R_{p}	25.7	21.1	19.7	17.9	17.8	16.7	15.7
	R_{wp}	23.2	20.3	18.9	16.6	16.3	15.5	14.7
	R_{exp}	22.88	19.28	18.13	16.47	16.09	14.93	14.18
	χ^2	1.03	1.11	1.08	1.02	1.03	1.08	1.08

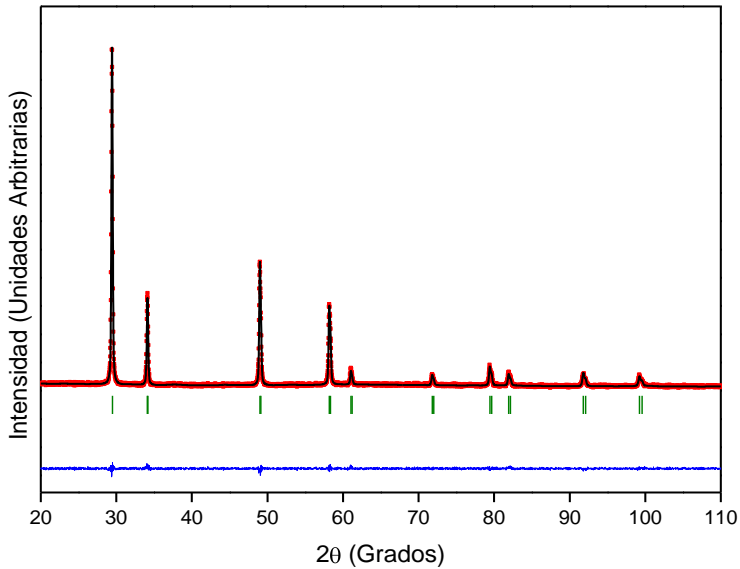


Figura 54. Ajuste de perfil del difractograma de la muestra $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtenida a 1300 °C.

5.3.4. $(\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})\text{Zr}_2\text{O}_7$

En la Figura 55 se puede apreciar que la descomposición del precursor es completa a 880 °C, con una $\Delta m_{\text{exp}}=48\%$. La pérdida de masa de un precursor con fórmula $\text{La}_{0.95}\text{Gd}_{0.025}\text{Yb}_{0.025}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_7$ sería $\Delta m_{\text{cal}}=55.40\%$. La estequiometría compatible con la pérdida de masa experimental es: $\text{La}_{0.95}\text{Gd}_{0.025}\text{Yb}_{0.025}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_{4.82}(\text{OH})_{2.18}$.

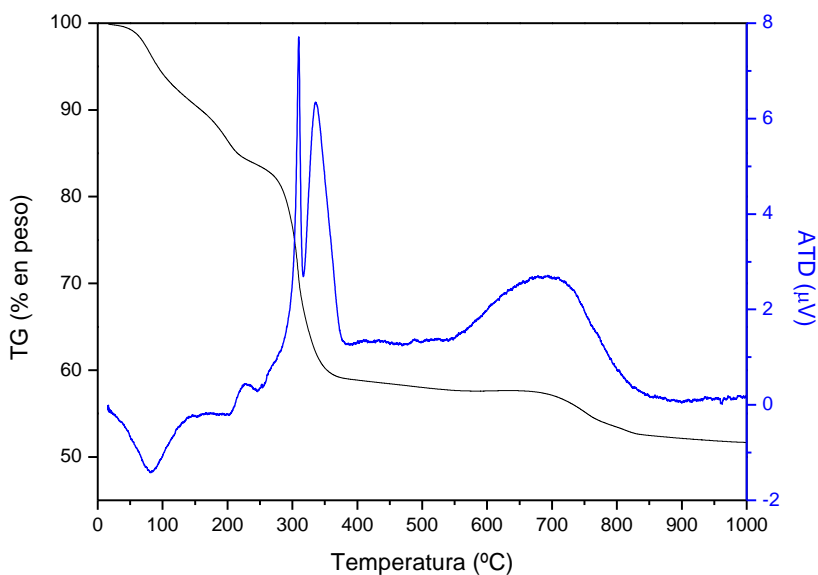


Figura 55. ATG-ATD del precursor de $(\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})\text{Zr}_2\text{O}_7$.

La descomposición se produce a través de un proceso complejo en el que se pueden detectar varias etapas superpuestas. La primera, asociada a un pico endotérmico a 81 °C, podría atribuirse a la pérdida de grupos hidroxilo. En la segunda se produce otro proceso endotérmico, centrado a 201 °C, que se asocia a la pirolisis no oxidativa de los grupos carboxilato. La tercera, que

corresponde a una gran pérdida de masa, presenta dos picos exotérmicos centrados a 310 y 336 °C, se atribuye a la pirólisis oxidativa de los restos orgánicos. En la cuarta etapa observamos una pérdida de masa de un 5 % acompañada de una banda exotérmica centrada a 689 °C, atribuible a la descomposición de oxicarbonatos de lantano, iterbio y gadolinio.^{23, 24}

La Figura 56 muestra los difractogramas de los productos obtenidos por tratamiento térmico del precursor a temperaturas que varían entre 600 y 1300 °C, en intervalos de 100 °C. Entre 400 y 600 °C, los difractogramas muestran la presencia de fase amorfa. Las señales observadas a 700 °C sugieren el comienzo de la formación de los primeros cristales y, en una primera aproximación, podemos asignarlas a las reflexiones de la fase tipo fluorita. A 900 °C comienzan a observarse las reflexiones propias de la fase pirocloro, que se observan mejor a medida que aumenta la temperatura. En la Figura 56 se muestra también el detalle de la aparición de estos picos característicos de la fase pirocloro

Las imágenes de MEB y MET del circonato de lantano dopado con iterbio y gadolinio preparado a 700, 1100 y 1300 °C se muestran en la Figura 57. Estas imágenes son representativas del comportamiento de los demás productos estudiados. Las muestras preparadas a 700 °C están formadas por agregados de partículas pseudoesféricas con tamaño medio de 35 nm. A 1100 °C, las imágenes muestran un aspecto similar, con tamaños alrededor de los 130 nm, mientras que el tamaño es mayor (272 nm) en las muestras preparadas a 1300 °C. La evolución morfológica observada es similar al resto de los sistemas estudiados.

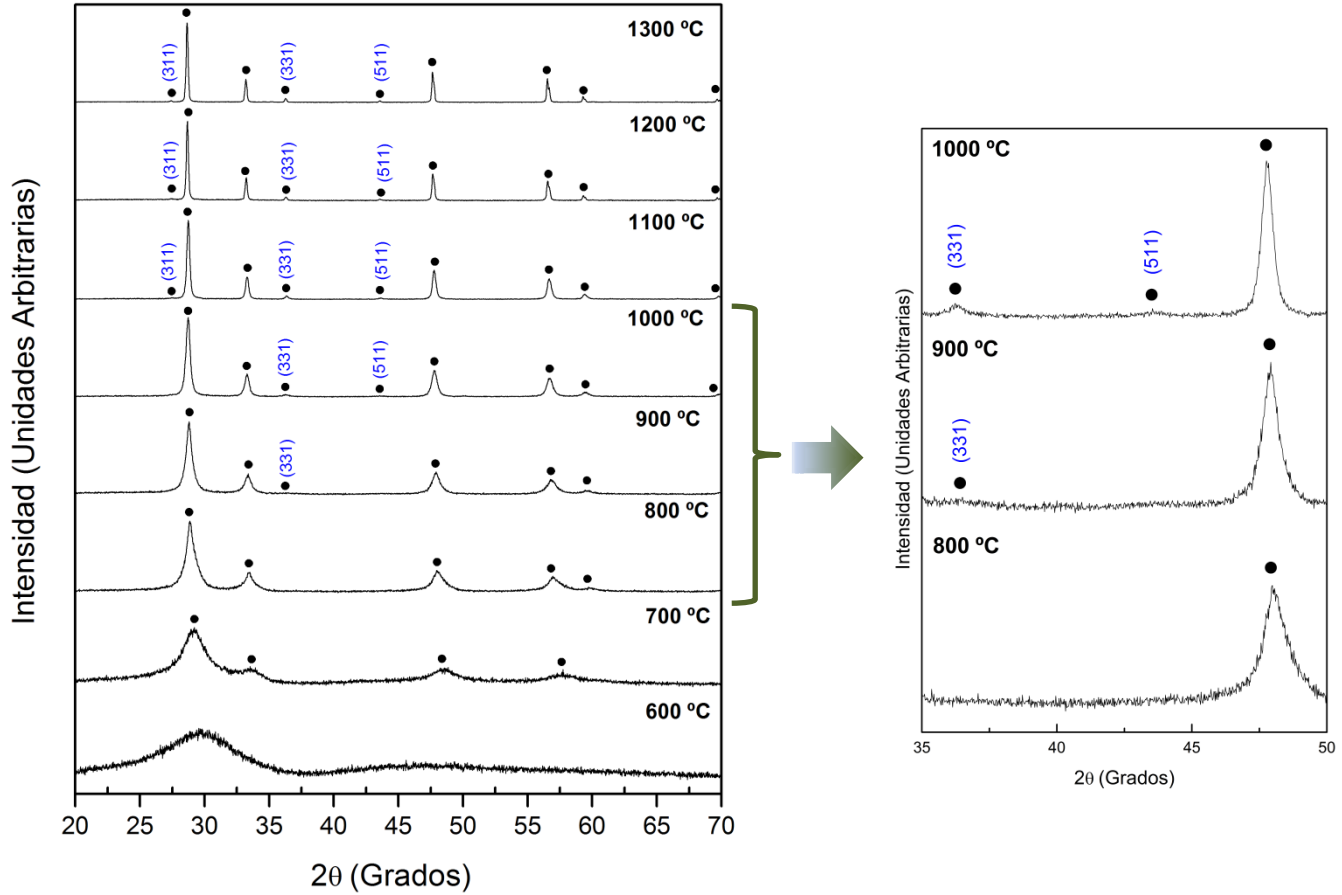


Figura 56. Difractogramas de las muestras de $(\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtenidas a diferentes temperaturas y detalle ampliado.

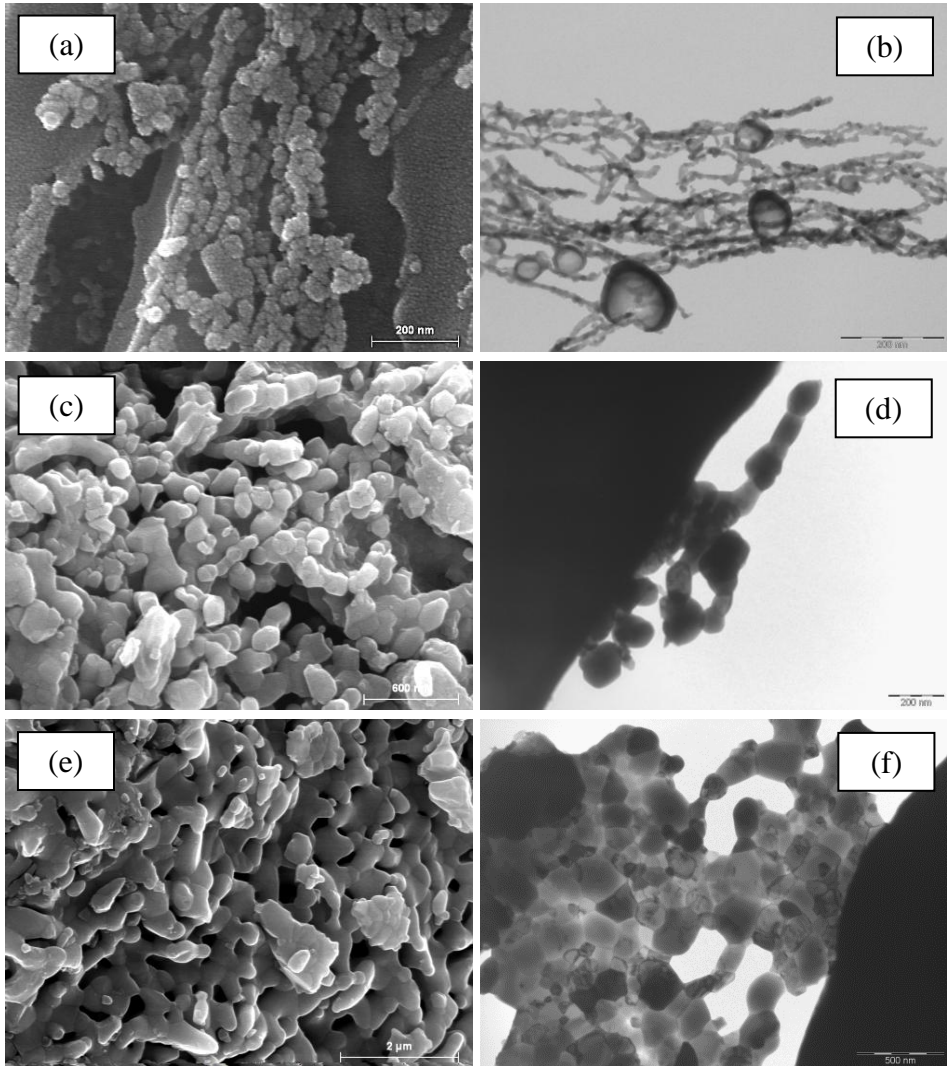


Figura 57. Imágenes de MEB y MET de los productos: $(\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})\text{Zr}_2\text{O}_7$ 700 °C **(a, b)**, $(\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})\text{Zr}_2\text{O}_7$ 1100 °C **(c, d)**, $(\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})\text{Zr}_2\text{O}_7$ 1300 °C **(e, f)**. Barra de escala: (a) 200 nm, (b) 200 nm, (c) 600 nm, (d) 200 nm, (e) 2 μm, (f) 500 nm.

En la Figura 58 se representan los valores de tamaños de cristalito y de partícula correspondientes a muestras preparadas a distintas temperaturas. Para ello, analizamos la reflexión $(222)_p$ de la fase pirocloro. El tamaño de cristalito es de 2 nm para la muestra preparada a 700 °C y, después, aumenta con la temperatura. A la temperatura más alta ensayada en este trabajo, 1300 °C, el tamaño medio de cristalito es de 92 nm. Teniendo en cuenta que los tamaños de cristalito son significativamente menores que los tamaños de partícula, podemos concluir que las partículas son policristalinas incluso en el caso de las muestras preparadas a bajas temperaturas.

En la Tabla 19 se muestran los valores de área superficial (S_{exp}) determinada a partir de las isothermas BET, junto con los valores calculados (S_{calc}) a partir de los tamaños de partícula determinados por MEB (asumiendo partículas esféricas). La comparación de ambos conjuntos de datos permite establecer que las superficies accesibles son apreciablemente menores que las esperadas a partir de las observaciones de MEB.

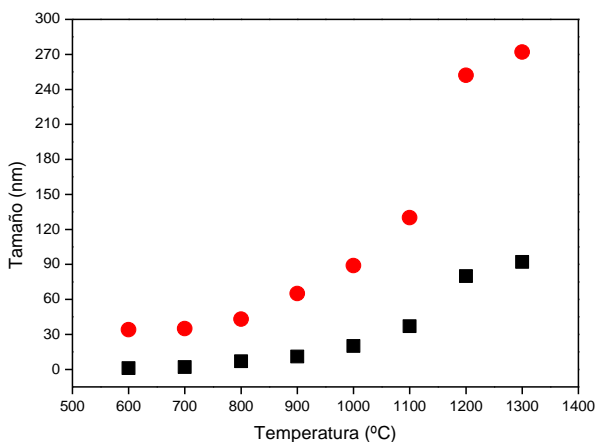


Figura 58. Tamaños de cristalito (DRX) y de partícula (MEB) frente a la temperatura para $(\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})\text{Zr}_2\text{O}_7$. El tamaño de cristalito se ha determinado empleando la reflexión $(101)_i$. ■ tamaño de cristalito; ● tamaño de partícula

Tabla 19. Áreas BET (m^2/g) para muestras de $\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_7$.

	500 °C	700 °C	900 °C	1100 °C	1300 °C
S_{calc}	31	28	15	8	3.6
S_{exp}	3.4	3.3	2.9	2.7	1.5

Se han realizado ajustes de perfil de los difractogramas de estos materiales (Tabla 20, Anexo 3). Las muestras estudiadas fueron las obtenidas en el rango de temperaturas comprendido entre 700 °C y 1300 °C, y los difractogramas obtenidos se han indexado satisfactoriamente considerando únicamente fase pirocloro (Figura 59).

Tabla 20. Parámetros refinados por el método Rietveld para $(\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})\text{Zr}_2\text{O}_7$.

T (°C)	700	800	900	1000	1100	1200	1300	
pirocloro	a_{cub}	10.62 (3)	10.706 (22)	10.740 (17)	10.767 (10)	10.784 (6)	10.788 (3)	10.7865 (18)
	R_B	1.85	2.08	1.87	2.16	1.73	2.52	2.24
	R_F	1.04	2.74	2.86	2.59	2.54	3.79	3.66
	V/Z	150.0 (8)	153.4 (5)	154.8 (4)	156.0 (3)	156.74 (14)	156.95 (7)	156.87 (5)
	R_p	16.7	19.4	18.4	16.4	15.6	22.9	18.3
	R_{wp}	19.1	18.3	16.5	15.8	15.2	17.5	15.9
	R_{exp}	17.20	17.06	16.25	15.00	14.19	16.55	14.20
	χ^2	1.23	1.15	1.03	1.11	1.14	1.12	1.25

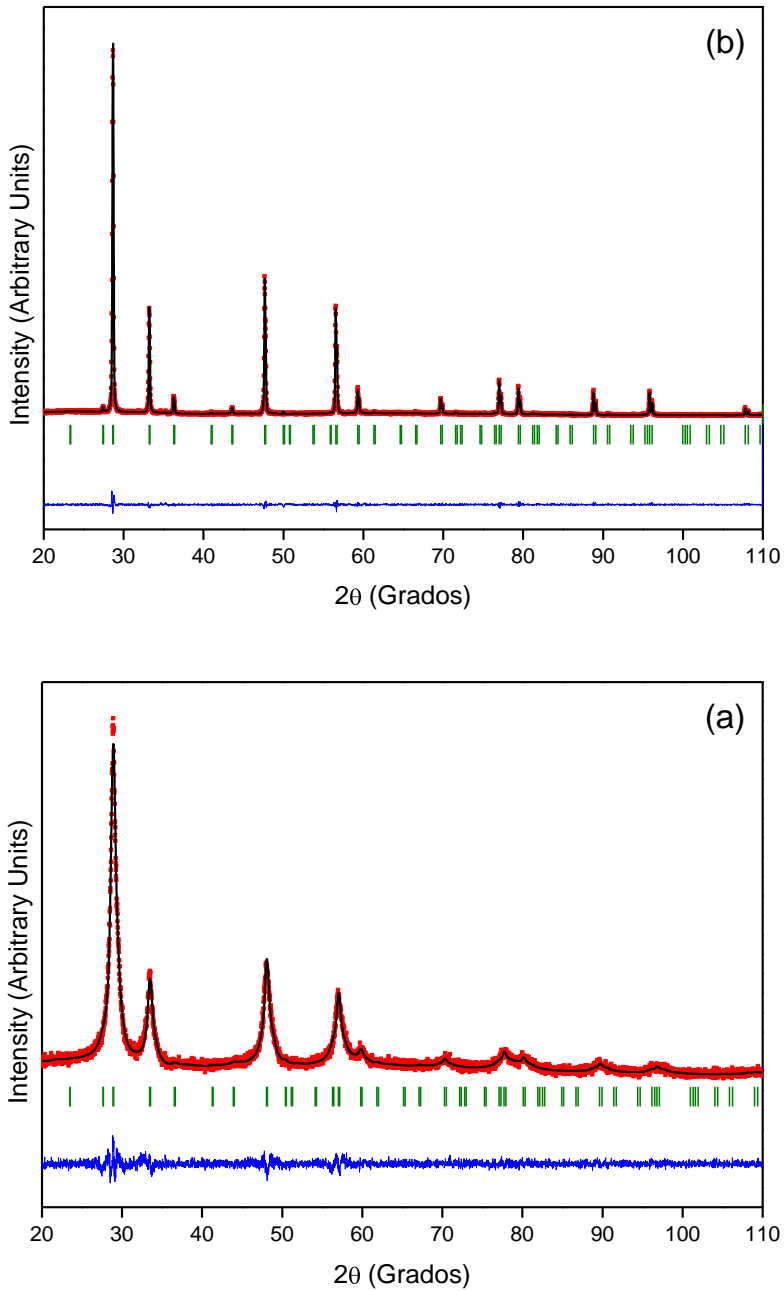


Figura 59. Ajuste de perfil del difractograma de la muestra $(\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05})\text{Zr}_2\text{O}_7$ (a) 800 °C, (b) 1300 °C.

5.3.5. Discusión

En la Figura 60 se resumen las fases presentes a cada temperatura estudiada para todos los circonatos obtenidos en este capítulo.

Los circonatos de lantano dopado y sin dopar presentan unos rangos de estabilidad similares, observándose la fase pirocloro a partir de 600 °C. El circonato de iterbio presenta la fase tipo fluorita en todo el rango de temperaturas ensayadas, mientras que en el circonato de gadolinio esta fase se observa a partir de 600 °C.

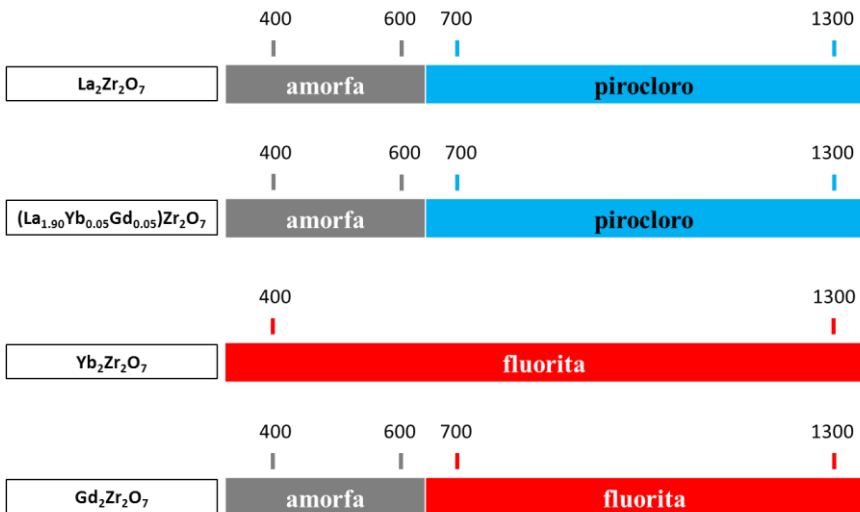


Figura 60. Resumen de las fases presentes, observadas por DRX, para todas las composiciones y temperaturas (°C) estudiadas.

En la Figura 61 se resumen los valores de tamaño de cristalito y de partícula de los circonatos obtenidos a las diferentes temperaturas estudiadas.

Los tamaños de cristalito (Figura 61a) evolucionan de forma similar a temperaturas inferiores a 1000 °C para todas las composiciones estudiadas. A 1100 y 1200 °C, el circonato de lantano dopado con iterbio y gadolinio experimenta un crecimiento mayor que el resto de circonatos. Sin embargo, a 1300 °C, el circonato de lantano es el que presenta un mayor tamaño de cristalito

En cuanto a los tamaños de partícula (Figura 61b), el circonato de lantano dopado con iterbio y gadolinio presenta un tamaño mayor hasta 1200 °C. El tamaño de partícula a 1300 °C es similar para el circonato de lantano dopado y sin dopar. En general, el circonato de gadolinio es el que presenta menores valores de tamaño de partícula en el rango de temperaturas estudiado. El circonato de iterbio también presenta tamaños de partícula bajos excepto a 1300 °C, donde las partículas crecen más que para el resto de circonatos.

El circonato de gadolinio es el que presenta tamaños de cristalito y partícula menores a todas las temperaturas ensayadas. El de iterbio presenta un pequeño tamaño de cristalito pero, sin embargo, sus partículas son las que más crecen a 1300 °C.

En la Figura 62 se muestran los valores experimentales de área BET. El circonato de iterbio es el que presenta mayores valores y, por lo tanto, esto indica que tiene menor tendencia a la agregación con el aumento de la temperatura. El circonato de gadolinio presenta, en general, los valores más bajos comparados con el resto de circonatos estudiados. El circonato de lantano dopado con iterbio y gadolinio presenta mayores valores comparados

con los del circonato de lantano sin dopar, sobre todo a temperaturas más altas.

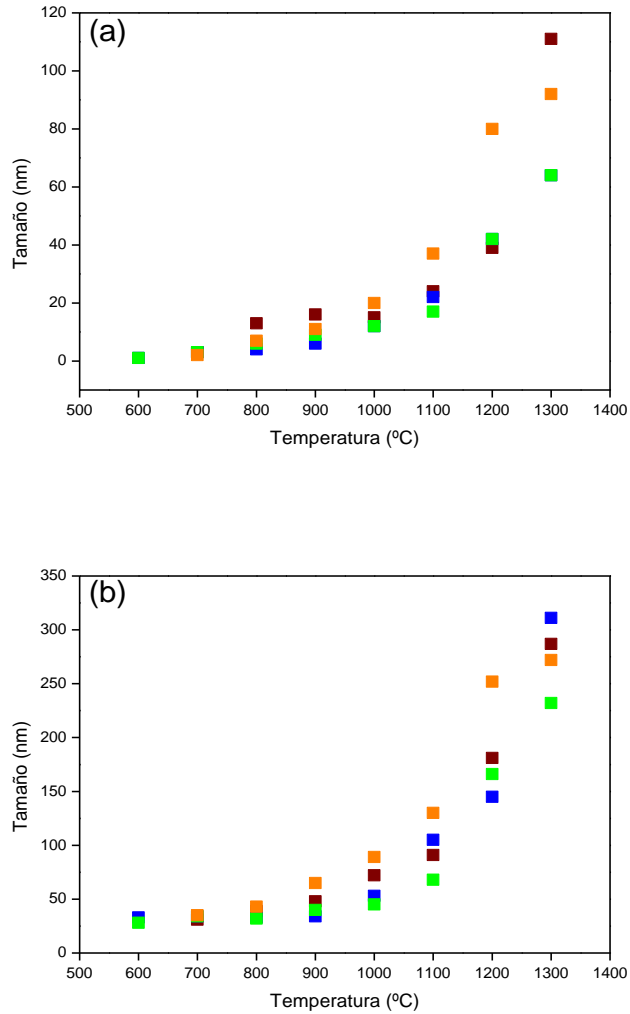


Figura 61. (a) Tamaños de cristalito (DRX) y (b) tamaños de partícula (MEB) frente a la temperatura: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_7$.

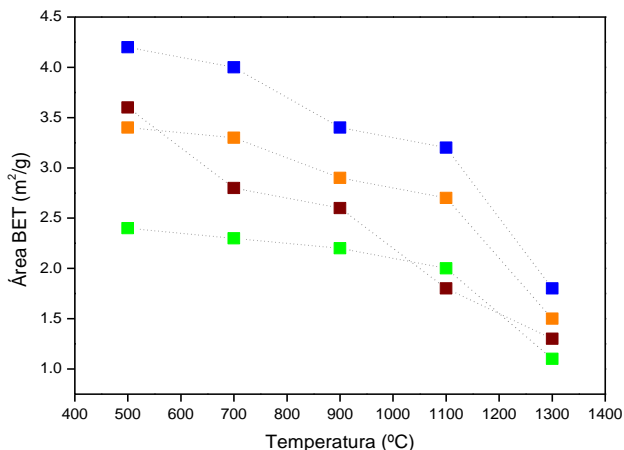


Figura 62. Valores de área BET experimentales para las muestras calcinadas. ■ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ■ $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ■ $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ■ $\text{La}_{1.90}\text{Gd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_7$.

En condiciones normales, la estabilidad de la estructura pirocloro de los circonatos de elementos de las tierras raras, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, está determinada por la relación de radios iónicos^{25,26} $1.46 < r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+}) < 1.78$.

Además, los diagramas de fase de los sistemas binarios $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ ²⁷⁻³⁰ presentan información experimental acerca de las fases presentes en condiciones normales.

Esta información debe permitir realizar predicciones acerca de la naturaleza de las fases que se podrían obtener en los experimentos programados y compararlas con los resultados realmente obtenidos durante el desarrollo de la Tesis.

En la Tabla 20 se resumen los resultados de esta comparación.

Tabla 20. Comparación entre fases presentes en condiciones normales y fases presentes experimentalmente

Compuesto	Fase predicha	Fase encontrada
* $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	pirocloro	pirocloro
$\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	δ +fluorita	fluorita
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	pirocloro	fluorita

(*) tanto la fase pura como la dopada

Del examen de la Tabla 20 se desprende que, mientras que en el caso de los circonatos de lantano, puros y dopados, existe concordancia entre los resultados obtenidos y las predicciones realizadas a partir del dato de relación de radios y del examen del diagrama de fases, en los de iterbio y gadolinio los resultados son discrepantes.

Así, el diagrama de fases del sistema $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ muestra que, en las condiciones de trabajo, se debería obtener una mezcla de fase fluorita y fase δ : sin embargo, solo se ha encontrado fase fluorita.

En el caso del sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, tanto la relación de radios como el diagrama de fases indican que se debería formar fase pirocloro: sin embargo, se encuentra fase fluorita en todas las temperaturas ensayadas.

En el cálculo de la estabilidad termodinámica de fases cristalinas habitualmente no se contempla la contribución de la energía superficial dado

que, en sólidos preparados por vías convencionales, su valor suele ser muy pequeño en comparación con la energía total del sistema.

Por otra parte, en los experimentos que se realizan para construir los diagramas de fase en condiciones normales, se preparan materiales con tamaño de partícula superior a la micra (materiales micrométricos). En estos materiales, dado que presentan áreas superficiales muy pequeñas, el valor de la energía superficial es también pequeño, por lo que su contribución a la energía total del sólido es mínima.

En el caso de materiales nanométricos, la energía superficial tiene valores más elevados y su contribución puede resultar crítica a la hora de establecer qué fase concreta es la que se estabiliza en condiciones de síntesis determinadas.³¹⁻³⁴

El análisis de la influencia de la naturaleza del lantánido sobre la microestructura del material puede realizarse a partir de los datos de tamaños de cristalito y partícula, Figura 61, y de superficie específica, Figura 62. Los aspectos más destacables son:

- Se obtienen partículas policristalinas en todos los casos, a cualquier temperatura.
- El efecto de la naturaleza del lantánido es tanto más intenso cuanto mayor es la temperatura.
- Se aprecian diferencias en el grado de aglomeración de los materiales en función de la naturaleza del elemento lantánido.

Bibliografía

- [1] A. Beltrán, E. Martínez, F. Caturla, "Mo(VI)-Oxalate Derivatives. Thermal Behaviour of the $(\text{Co}(\text{en})_3)^{3+}$ Salts of the Three Different Oxoanionic Complexes", *Thermochim. Acta*, **75**, 303 (1984).
- [2] E. Escrivá, A. Fuertes, J.V. Folgado, A. Beltrán, E. Martínez, D. Beltrán, "Study of the Thermal Behaviour of Ordered Bimetallic EDTA Complexes", *Thermochim. Acta*, **104**, 223 (1986).
- [3] E. Bernsteina, M.G. Blanchina, A. Samdi, "Structural characteristics of ZrO_2 powders prepared from acetates", *Ceram. Int.*, **15**, 337 (1989).
- [4] R.C. Paul, O.B. Baidya, R.C. Kumar, R. Kapoor, "Zirconium(IV) Carboxylates", *Aust. J. Chem.*, **29**, 1605 (1976).
- [5] G.Y. Guo, Y.L. Chen, "Preparation and characterization of a novel zirconia precursor", *Ceram Int.*, **30**, 469 (2004).
- [6] S. Tsunekawa, S. Ito, Y. Kawazoe, J.-T. Wang, "Critical size of the phase transition from cubic to tetragonal in pure zirconia nanoparticles", *Nano Lett.*, **3**, 871 (2003).
- [7] S. Manna, T. Ghoshal, A.K. Deb, S.K. De, "Structural stability and optical properties of nanocrystalline zirconia", *J. Appl. Cryst.*, **43**, 780 (2010).
- [8] R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phy Chem.*, **69**, 1238 (1965).
- [9] J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perrotta, A. Navrotsky, "Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas," *Science*, **277**, 788 (1997).
- [10] M.R. Ranade, A. Navrotsky, H.Z. Zhang, J.F. Banfield, S.H. Elder, A. Zaban, P.H. Borse, S.K. Kulkarni, G.S. Doran, and H.J. Whitfield, "Energetics of Nanocrystalline TiO_2 ", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **99**, 6476 (2002).
- [11] M.W. Pitcher, S. V. Ushakov, A. Navrotsky, B.F. Woodfield, G. Li, J. Boerio-Goates, B.M. Tissue, "Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 160 (2005).

- [12] A. Navrotsky, L. Mazeina, J. Majzlan, "Size-Driven Structural and Thermodynamic Complexity in Iron Oxides", *Science*, **319**, 1635 (2008).
- [13] H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, "Structural changes of scandia doped zirconia solid solutions: Rietveld analysis and Raman scattering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2885 (1998).
- [14] T.-S. Sheu, T.-Y. Tien, I.-W. Chen, "Cubic-to-Tetragonal (t') Transformation in Zirconia-Containing Systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1108 (1992).
- [15] H. Yang, J. Ouyang, X. Zhang, N. Wang, C. Du, "Synthesis and optical properties of yttria-doped ZrO_2 nanopowders", *J. Alloy. Compd.*, **458**, 474 (2008).
- [16] P. Bouvier, G. Lucazeau, "Raman Spectra and Vibrational Analysis of Nanometric Tetragonal Zirconia under High Pressure", *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 569 (2000).
- [17] M. Yashima, K. Ohkate, M. Kakihana, H. Arashi, M. Yoshimura, "Determination of Tetragonal-Cubic Phase Boundary of $Zr_{1-x}R_xO_{2-x/2}$ (R=Nd, Sm, Y, Er and Yb) by Raman Scattering", *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 17 (1996).
- [18] K. Witke, W. Österle, A. Skopp, M. Woydt, "Raman Microprobe Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy of Thermal Sprayed ZrO_2 Coatings Before and After Rub Testing of Outer Air Seals", *J. Raman Spectrosc.*, **32**, 1008 (2001).
- [19] H. Fujimori, M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, T. Mori, M. Tanaka, M. Yoshimura, "Cubic-Tetragonal Phase Change of Yttria-Doped Hafnia Solid Solution: High Resolution X-Ray Diffraction and Raman Scattering", *Chem. Phys. Lett.*, **346**, 217 (2001).
- [20] P. Fornasiero, A. Speghini, R. Di Monte, M. Bettinelli, J. Kaspar, A. Bigotto, V. Sergo, M. Graziani, "Laser-Excited Luminescence of Trivalent Lanthanide Impurities and Local Structure in CeO_2 - ZrO_2 Mixed Oxides", *Chem. Mater.*, **16**, 1938 (2004).
- [21] R. Villanueva, A. Gómez, P. Burguete, E. Martínez, A. Beltrán, M. Vicent, E. Sánchez, F. Sapiña, "Nanostructured Alumina from Freeze-Dried Precursors", *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 236 (2011).

- [22] R. Villanueva, *Materiales Nanométricos para Recubrimientos Avanzados: El Sistema $Al_2O_3-TiO_2$* , Tesis Doctoral, Universidad de Valencia (2012).
- [23] K. Foger, M. Hoang, T.W. Turney, "Formation and thermal decomposition of rare-earth carbonates", *J. Mater Sci.*, **27**, 77 (1992).
- [24] A.N. Shirsat, K.N.G. Kaimal, S.R. Bharadwaj, D. Das, "Thermochemical studies on $RE_2O_2CO_3$ (RE=Gd, Nd) decomposition", *J. Phys. Chem.*, **66**, 1122 (2005).
- [25] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. Subba Rao, "Oxide pyrochlores - A review", *Prog. Solid State Chem.*, **15**, 55 (1983).
- [26] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta. Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
- [27] N.R. Rebollo, A.S. Ghand, C.G. Levi, "Phase stability issues in emerging TBC systems", *Electrochem. Soc. Proc.*, **PV-2003-16**, 431 (2003).
- [28] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, *Science and Technology of Zirconia V*, S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink, Editores., Technomic Publishing, Lancaster, 1990.
- [29] H. Yokokawa, "Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Zirconia Based Ceramics", *Key Eng. Mater.*, **153-154**, 37 (1998).
- [30] C. G. Levi, "Emerging materials and processes for thermal barrier systems", *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **8**, 77 (2004).
- [31] J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perrotta, A. Navrotsky, "Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas", *Science*, **277**, 788 (1997).
- [32] M.R. Ranade, A. Navrotsky, H.Z. Zhang, J.F. Banfield, S.H. Elder, A. Zaban, P.H. Borse, S.K. Kulkarni, G.S. Doran, H.J. Whitfield, "Energetics of Nanocrystalline TiO_2 ", *PNAS*, **99**, 6476 (2002).
- [33] M.W. Pitcher, S.V. Ushakov, A. Navrotsky, B. F. Woodfield, G. Li, J. Boerio-Goates, B.M. Tissue, "Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 160 (2005).

[34] A. Navrotsky, L. Mazeina, J. Majzlan, "Size-Driven Structural and Thermodynamic Complexity in Iron Oxides," *Science*, **319**, 1635 (2008).

5. CONCLUSIONES GENERALES

6. CONCLUSIONES GENERALES

Para mejorar la eficiencia energética de las máquinas térmicas, éstas deben trabajar a las temperaturas más altas posibles. En la práctica, estas temperaturas están limitadas por la resistencia mecánica y frente al ataque químico de los materiales con los que están constituidas.

Una vía útil para elevar las temperaturas de trabajo de los motores térmicos es el uso de recubrimientos protectores de los componentes sometidos a esfuerzo mecánico durante su funcionamiento a alta temperatura. A estos recubrimientos se les denomina barreras térmicas.

En la industria, los materiales empleados habitualmente como barrera térmica están basados en la alúmina y/o en la circona. Por ello, en la primera parte de este trabajo, se ha abordado la preparación de materiales nanoestructurados con composición similar a la de los materiales micrométricos empleados más ampliamente en la preparación de barreras térmicas industriales. El objetivo final es el control de la preparación de materiales con microestructura y composición definidas, que posibiliten la obtención de recubrimientos nanoestructurados con propiedades optimizadas.

Se han preparado materiales nanométricos con composición $Zr_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ ($M = Y^{3+}, Sc^{3+}$; $x = 0, 0.03, 0.06, 0.09$ y 0.12) y $Al_2O_3-Zr_{0.91}Y_{0.09}O_{1.955}$ (65:35, % molar) a partir de precursores estequiométricos desordenados aislados por liofilización de disoluciones de composición adecuada. Esta vía de síntesis permite la preparación de nanomateriales con tamaño de partícula y composición controladas a escala de centenares de gramos.

En el caso de las circonas dopadas, se ha estudiado la influencia de la naturaleza del dopante, del grado de dopaje y del tamaño de partícula sobre los rangos de estabilidad de las fases monoclinica y tetragonal de la circona. Se

ha detectado la coexistencia de fases cúbica y tetragonal a temperaturas que dependen del grado de dopaje y de la naturaleza del dopante. Este comportamiento se ha podido racionalizar en términos de la concentración de vacantes aniónicas (asociadas a los defectos de carga inducidos por la presencia de cationes trivalentes) y de la distorsión provocada por la diferencia de tamaños entre el Zr^{4+} y el Y^{3+} y Sc^{3+} .

Los materiales compuestos con estequiometría 65 % alúmina : 35 % circona (% molar) se han preparado a partir de un único precursor que contenía Al y Zr en la proporción requerida. En este caso, se ha podido constatar la influencia de la homogeneidad en la dispersión de los cationes en el precursor sobre los procesos de nucleación y crecimiento de partícula. Se ha encontrado un desplazamiento de más de 200 °C en la temperatura de aparición de las diferentes fases de alúmina (γ , α) y de más de 400 °C en el caso de las fases de circona (monoclínica, tetragonal y cúbica), respecto a la encontrada en los precursores monometálicos. Otro efecto observado es la reducción del tamaño de cristalito y de partícula respecto al que se alcanza en los precursores con un solo metal. Esto permite identificar la influencia de los mecanismos de difusión intercarras en el crecimiento del tamaño de partícula: en materiales compuestos, la presencia de granos de una de las fases rodeados de granos de la otra inhibe ese crecimiento.

Tras el desarrollo, en la primera parte de este trabajo, de vías de síntesis de nanomateriales con la misma composición que los materiales micrométricos empleados en la industria de las barreras térmicas, en la segunda parte se han desarrollado métodos preparativos de circonatos de algunos elementos de las tierras raras. Estos compuestos se han estudiado a título prospectivo, como candidatos alternativos a los materiales industriales.

Se han preparado materiales con composición $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La^{3+}, Yb^{3+}, Gd^{3+}$), y un material de fórmula $La_{1.90}Yb_{0.05}Gd_{0.05}Zr_2O_7$. En todos los casos, los

materiales presentan tamaño de partícula nanométrico y composición química estrechamente controlada, sobre todo en el caso del circonato de lantano dopado con gadolinio e iterbio.

En lo que concierne a las fases detectadas, en el caso de los compuestos de lantano (dopados y sin dopar), la fase formada es la esperada según la relación de radios iónicos: pirocloro.

Sin embargo, en el caso del circonato de gadolinio, mientras que la relación de radios y los diagramas de fase encontrados predicen que la fase estable en las condiciones de trabajo es pirocloro, en nuestro caso hemos detectado la formación de fase fluorita a cualquiera de las temperaturas ensayadas.

Finalmente, en el caso del iterbio, los diagramas de fase indican que se debería observar una mezcla de fase δ y fase fluorita. Sin embargo, hemos detectado únicamente fase fluorita en todo el rango de temperaturas estudiado.

Estos resultados “anómalos” posiblemente sean consecuencia del carácter nanométrico de los materiales obtenidos por nuestra vía de síntesis. Generalmente, el estudio de la estabilidad termodinámica de estos compuestos se ha llevado a cabo sobre materiales micrométricos y, en estos materiales, la contribución de la energía superficial no es suficiente como para estabilizar fases “termodinámicamente inestables”.

Glosario

APS	proyección por plasma atmosférico
EB-PVD	deposición en fase vapor asistida por haz de electrones
CVD	deposición química de vapor
CCD	dispositivo de cargas acopladas
TBC	recubrimiento para barrera térmica
PSZ	circona parcialmente estabilizada
FSZ	circona totalmente estabilizada
YSZ	circona estabilizada con itria
ScSZ	circona estabilizada con escandia
NASA	<i>The National Aeronautics and Space Administration</i>
TGO	óxido crecido térmicamente
#YSZ	circona estabilizada con itrio (# → % molar de Y)
#ScSZ	circona estabilizada con escandio (# → % molar de Sc)
MEB	microscopía electrónica de barrido
MET	microscopía electrónica de transmisión
DRX	difracción de rayos X
ATG	análisis termogravimétrico
ATD	análisis térmico-diferencial
hpc	estructura hexagonal compacta

