

VNIVERSITAT Đ VALÈNCIA

FACULTAT DE QUÍMICA

DEPARTAMENT QUÍMICA INORGÀNICA



Síntesis y caracterización de  
materiales basados en los  
sistemas Pr-ZrO<sub>2</sub> y Pr-ZrSiO<sub>4</sub>.  
Propiedades y aplicaciones.

Tesis doctoral

Noemí Montoya Durà

2014

Noemí Montoya Durà

Tesis Doctoral

2014





VNIVERSITAT E VALÈNCIA

*Síntesis y caracterización de  
materiales basados en los sistemas*

*Pr-ZrO<sub>2</sub> y Pr-ZrSiO<sub>4</sub>.*

*Propiedades y aplicaciones.*

Noemí Montoya Durà  
2014





VNIVERSITAT E VALÈNCIA

*Síntesis y caracterización de materiales  
basados en los sistemas Pr-ZrO<sub>2</sub> y  
Pr-ZrSiO<sub>4</sub>. Propiedades y aplicaciones.*

Tesis doctoral presentada por:

**Noemí Montoya Durà**

Para optar al grado de

**Doctor en Ciencias Químicas**

Director de tesis:

**Javier Alarcón Navarro**

Valencia, 2014



**D. Javier Alarcón Navarro**, Catedrático del Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de València,

CERTIFICA:

Que el trabajo descrito en la presente tesis doctoral: “Síntesis y caracterización de materiales basados en los sistemas Pr-ZrO<sub>2</sub> y Pr-ZrSiO<sub>4</sub>. Propiedades y aplicaciones”, ha sido realizado bajo su dirección por Noemí Montoya Durà en el Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de València.

Y para que conste y surta los efectos oportunos se firma el presente documento en Burjassot a 12 de mayo 2014.

Javier Alarcón Navarro



*A mi familia*





## AGRADECIMIENTOS

*“En la novela Marianela del famoso literato español Benito Pérez Galdós, la protagonista le pregunta al ciego al que guía si sabe distinguir el día y la noche y él le contesta: ‘Es de día cuando estamos juntos tú y yo; es de noche cuando nos separamos. El ciego ciertamente no por sus ojos físicos sino por su capacidad interior, era capaz de percibir el tesoro escondido en el cuerpo maltrecho de Marianela. A algo parecido estamos llamados, a ser capaces de ver luz donde otros ven tinieblas, a descubrir tesoros detrás de pobres apariencias humanas. En una palabra en no quedarnos en la superficialidad de las personas, sino ser capaces de ver lo valioso que encierran con nuestros ojos interiores iluminados por el fuego del amor.’”*

Con esta carta que un religioso escribió a sus feligreses inspirándose en la gran novela “Marianela” de Benito Pérez Galdós y que de alguna manera marcó mi infancia cuando la leí en el colegio quiero agradecer este trabajo a muchísimas personas que me han acompañado y me han ayudado a ver.

A mi director de tesis Javier Alarcón por ser el *maestro* de esta tesis. Manolo por ser el *inicio* y Pablo el *final*. Todos los compañeros que han pasado por nuestro laboratorio, especialmente José por ser la *ayuda*.

Al personal investigador de esta universidad por ser la parte *técnica* de este trabajo. Antonio Doménech por su gran *labor* en electroquímica. Enrique García-España y su grupo de investigación, Guillermo Monrós y su grupo de investigación, en especial a María Alcalde. José María Amigó y Javier Serrano.

Francisco Estévan y Susana Ibañez. Todos ellos por *enseñarme* y dejar llevar a cabo mi trabajo *ofreciendo* sus medios posibles.

A mis compañeros de universidad por *compartir* conversaciones dispares a la hora de la comida día tras día. A mis amigos de siempre por ser esos ratos de *entretenimiento* y *distracción*.

A mis padres por ser el *amor* que me mueve. A mis hermanos por ser mi *unidad*. A mi sobrino por su *inocencia*. A toda mi familia por su *apoyo* constante. Óscar por *compartir* este camino conmigo.

*MUCHAS GRACIAS*

# ÍNDICE



<b>1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Concepto de nanociencia y nanotecnología.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Las redes de ZrO<sub>2</sub> y ZrSiO<sub>4</sub>.....</b>	<b>5</b>
1.2.1 La red de ZrO <sub>2</sub> .....	5
1.2.2 La red de ZrSiO <sub>4</sub> .....	8
<b>1.3 El Praseodimio.....</b>	<b>14</b>
<b>1.4 Disoluciones sólidas .....</b>	<b>16</b>
1.4.1 Introducción.....	16
1.4.2 La disolución sólida de praseodimio en la red de ZrO <sub>2</sub> .....	18
1.4.3 La disolución sólida de praseodimio en la red de ZrSiO <sub>4</sub> .....	20
<b>1.5 Método Sol-Gel .....</b>	<b>21</b>
1.5.1 Introducción.....	21
1.5.2 Método gel coloidal .....	24
1.5.3 Método gel polimérico .....	27
<b>1.6 Bibliografía .....</b>	<b>33</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>41</b>
<b>3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>45</b>
<b>3.1 Preparación de las muestras.....</b>	<b>45</b>
<b>3.2 Secado y disgregación de las composiciones preparadas.....</b>	<b>45</b>
<b>3.3 Tratamiento térmico .....</b>	<b>47</b>
<b>3.4 Caracterización de las muestras tratadas térmicamente .....</b>	<b>49</b>
3.4.1 Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG) .....	49
3.4.2 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) .....	49
3.4.2.1 Método del polvo cristalino orientado al azar .....	50
3.4.2.2 Tamaño de partícula.....	51
3.4.2.3 Caracterización estructural .....	52
3.4.2.3.1 Método Rietveld .....	52
3.4.2.3.2 Programa Dicol.....	55

3.4.3 Técnicas espectroscópicas .....	57
3.4.3.1 Espectroscopia Infrarroja (IR) .....	57
3.4.3.2 Caracterización por espectroscopia Raman .....	57
3.4.3.3 Caracterización por espectroscopia Ultravioleta-Visible y evolución colorimétrica CIEL *a*b* .....	59
3.4.3.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	59
3.4.4 Técnicas de microscopía electrónica .....	63
3.4.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Barrido (MEB) .....	63
<b>3.5 Bibliografía .....</b>	<b>65</b>
<b>4. SISTEMA Pr-ZrSiO<sub>4</sub> .....</b>	<b>71</b>
<b>4.1 Introducción .....</b>	<b>71</b>
<b>4.2 Procedimiento experimental .....</b>	<b>76</b>
4.2.1 Preparación de las muestras .....	76
4.2.2 Técnicas de caracterización .....	79
<b>4.3 Resultados y discusión .....</b>	<b>82</b>
4.3.1 Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG) .....	82
4.3.2 Difracción de Rayos X (DRX) .....	85
4.3.2.1 Evolución estructural desde los geles no dopados ZrSiO <sub>4</sub> al producto monofásico circón .....	85
4.3.2.2 Cambios estructurales desde los geles hasta la disolución sólida Pr- ZrO <sub>2</sub> .....	88
4.3.2.3 Evolución de parámetros estructurales en las disoluciones sólidas Pr <sub>x</sub> - ZrSiO <sub>4</sub> .....	100
4.3.3 Espectroscopias Infrarroja (IR) y Raman .....	104
4.3.3.1 Espectroscopia Infrarroja (IR) .....	104
4.3.3.2 Espectroscopia Raman .....	109
4.3.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	117
4.3.4.1. Espectroscopia <sup>29</sup> Si RMN de las muestras Pr-ZrSiO <sub>4</sub> .....	117
4.3.5 Espectroscopia Reflectancia Difusa (RD) .....	122
4.3.5.1 Coordenadas colorimétricas .....	127
4.3.6 Cambios microestructurales desde geles hasta las partículas Pr-ZrSiO <sub>4</sub> ..	129
<b>4.4 Bibliografía .....</b>	<b>139</b>
<b>5. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DEL SISTEMA Pr- ZrSiO<sub>4</sub> .....</b>	<b>148</b>

<b>5.1 Introducción .....</b>	<b>148</b>
<b>5.2 Procedimiento experimental.....</b>	<b>150</b>
5.2.1 Preparación de las muestras.....	150
5.2.2 Técnicas de caracterización .....	150
5.2.2.1 Medidas voltamperométricas .....	150
5.2.2.2 Microscopía de Barrido Electroquímico (MBE) .....	152
<b>5.3 Resultados y discusión.....</b>	<b>153</b>
5.3.1 Electroquímica de Pr <sub>x</sub> -ZrSiO <sub>4</sub> en contacto con medios acuosos .....	153
5.3.2 Electroquímica del oxígeno molecular en agua conteniendo disolventes orgánicos .....	156
5.3.3 Efectos electrocatalíticos .....	162
5.3.4 Distribución de los centros de Pr en las partículas de circón .....	171
<b>5.4 Bibliografía .....</b>	<b>175</b>
<b>6. SISTEMA Pr-ZrO<sub>2</sub>.....</b>	<b>184</b>
<b>6.1 Introducción .....</b>	<b>184</b>
<b>6.2 Procedimiento experimental.....</b>	<b>185</b>
6.2.1 Preparación de las muestras.....	185
6.2.2 Técnicas de caracterización .....	187
<b>6.3 Resultados y discusión.....</b>	<b>189</b>
6.3.1 Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG) .....	189
6.3.2 Difracción de Rayos X (DRX) .....	193
6.3.2.1 Evolución de fases cristalinas con la temperatura .....	193
6.3.2.2 Medidas de parámetros reticulares mediante método Rietveld .....	203
6.3.2.2.1 Variación de los parámetros de red de la fase Pr <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> con estructura circona tetragonal .....	204
6.3.2.2.2 Variación de los parámetros de red de las disoluciones Pr <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> con estructura monoclinica .....	209
6.3.3 Espectroscopias Infrarroja (IR) y Raman .....	215
6.3.3.1 Espectroscopia Infrarroja (IR) .....	215
6.3.3.2 Espectroscopia Raman .....	219
6.3.4 Espectroscopia Reflectancia Difusa (RD) .....	223
6.3.5 Cambios microestructurales desde geles hasta las partículas Pr-ZrO <sub>2</sub> .....	227
6.3.5.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) .....	227
<b>6.4 Bibliografía .....</b>	<b>231</b>



<b>7. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DEL SISTEMA Pr-ZrO<sub>2</sub></b> .....	<b>239</b>
<b>7.1 Introducción</b> .....	<b>239</b>
<b>7.2 Procedimiento experimental</b> .....	<b>241</b>
7.2.1 Preparación de las muestras.....	242
7.2.2 Técnicas de caracterización .....	242
7.2.2.1 Medidas voltamperométricas .....	242
7.2.2.2 Microscopía de Barrido Electroquímico (MBE) .....	243
<b>7.3 Resultados y discusión</b> .....	<b>243</b>
7.3.1 Electroquímica de las circonas sin dopar .....	243
7.3.2 Electroquímica de los materiales Pr-ZrO <sub>2</sub> .....	246
7.3.3 Efectos electrocatalíticos .....	253
<b>7.4 Bibliografía</b> .....	<b>263</b>
<b>8. CONCLUSIONES</b> .....	<b>273</b>
<b>8.1 Sistema Pr-ZrSiO<sub>4</sub></b> .....	<b>273</b>
<b>8.2 Sistema Pr-ZrO<sub>2</sub></b> .....	<b>275</b>

# Resumen



En el presente trabajo se estudian las disoluciones sólidas Pr-ZrSiO<sub>4</sub> y Pr-ZrO<sub>2</sub>.

La disolución sólida Pr-ZrSiO<sub>4</sub> despierta un gran interés a nivel industrial por su estabilidad química y su aplicación como pigmento cerámico. Este pigmento presenta una coloración amarilla debido al catión praseodimio y ha sido ampliamente estudiado para mejorar su producción industrial. Sin embargo, en este trabajo se realiza un estudio de la disolución sólida Pr-ZrSiO<sub>4</sub> para profundizar en sus características estructurales y microestructurales. Así se han tratado diferentes aspectos tales como el intervalo composicional de la disolución sólida, la ocupación del catión praseodimio en la estructura de circón y su estado de oxidación. En la bibliografía existe una cierta controversia en cuanto a muchas de las características fundamentales del sistema Pr-circón por tanto es necesario aportar mayor conocimiento sobre la naturaleza de este sistema pigmentante y contribuir a aclarar algunas de las características concretas de dicho sistema.

Con este fin se realiza el estudio de la disolución sólida de Pr-ZrO<sub>2</sub> que complementa los resultados obtenidos para el sistema ternario Pr-ZrSiO<sub>4</sub>. Además, La circona (ZrO<sub>2</sub>) ha sido muy utilizada debido a sus propiedades físicas y químicas. Los problemas que presenta de estabilización de las fases cristalinas tetragonal y monoclinica se solucionan mediante la formación de disoluciones sólidas con diferentes cationes, por ejemplo el praseodimio. Por lo tanto, se busca también profundizar en el sistema binario en cuanto a la solubilidad del praseodimio dentro de la red de circona y la influencia de éste en las fases cristalinas.

Cabe destacar que los conocimientos fundamentales en ambos sistemas Pr-ZrSiO<sub>4</sub> y Pr-ZrO<sub>2</sub> podrían permitir ampliar sus potenciales aplicaciones a otros campos industriales, tales como sensores químicos, catalizadores...etc



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN GENERAL

*En este primer capítulo se introducen conceptos generales relativos a nanotecnología, características estructurales de los sólidos objetivo de nuestro estudio y métodos de preparación, haciendo especial énfasis en las técnicas sol-gel.*



# 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

## 1.1 Concepto de nanociencia y nanotecnología

Los avances industriales y tecnológicos producidos durante la segunda mitad del siglo XX fueron, en gran parte, debidos al estudio de nuevos materiales derivados del petróleo (polímeros plásticos) junto con el desarrollo de materiales semiconductores y la microelectrónica, entre otros. Hoy, en el comienzo del siglo XXI, un nuevo avance en el desarrollo de materiales emerge con fuerza para servir de base a la tecnología más avanzada para el futuro. La nanociencia, o nanotecnología, ha permitido desarrollar nuevos materiales a partir de otros ya conocidos, dotándolos de propiedades “no convencionales” que los materiales base no poseen.

Una definición general y práctica del concepto de nanociencia puede ser el control del tamaño y la forma a una escala nanométrica (a una escala atómica, molecular y macromolecular) en el diseño, caracterización y producción de sistemas, lo cual produce estructuras, dispositivos y sistemas con características y propiedades diferentes y, en algunos casos, superiores a las iniciales [1].

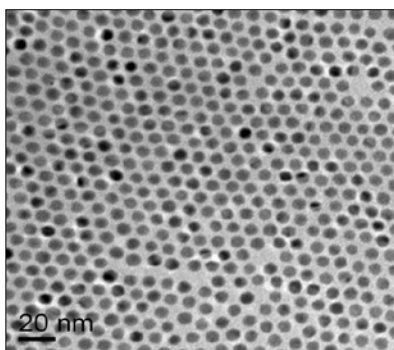
Con esta meta, los químicos han aprendido a controlar el tamaño y la forma de gran variedad de materiales. Así, cuando se habla de nanomateriales, se está haciendo referencia a materiales y sistemas con tamaños de partícula desde 1 a 100 nanómetros. Como ejemplo en la Figura 1.1 se representa una dispersión de nanopartículas del catalizador Cu-Au, con un tamaño promedio de partícula alrededor de 10 nm.

La particularidad de estos materiales en su síntesis se basa en que no se obtienen desde estructuras de tamaño superior (proceso “top-down” (de arriba



a abajo)), sino que se parte de las estructuras más pequeñas conocidas, los átomos. Con esta idea inicial, la estrategia para conseguir nanomateriales es partir del concepto “bottom-up” (de abajo a arriba), esto es, utilizar los átomos como piezas básicas para construir estructuras de tamaño nanométrico.

Las aplicaciones de las nanopartículas son variadas y abarcan muchos campos como el tecnológico, el industrial o el sanitario. Algunos de las aplicaciones más específicas dentro de estos campos, tanto reales como potenciales en un futuro, son cremas solares y cosméticos, materiales compuestos, materiales de construcción, pinturas, dispositivos electrónicos, baterías, celdas de combustible, catalizadores, lubricantes, purificadores de agua, telecomunicaciones, implantes médicos, productos sanitarios y farmacológicos, etc [2].



*Figura 1.1 Micrografía de una dispersión de nanopartículas de catalizador Cu-Au obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET) [3].*

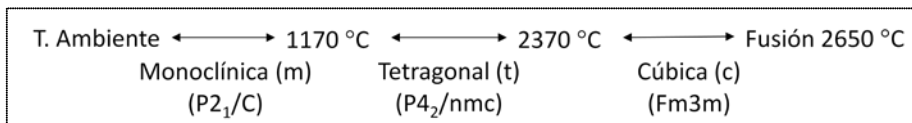
## 1.2 Las redes de $ZrO_2$ y $ZrSiO_4$

### 1.2.1 La red de $ZrO_2$

El dióxido de circonio, o circona ( $ZrO_2$ ), es un material que tiene aplicaciones en campos muy diversos por las propiedades físico-químicas que presenta: resistencia química, estabilidad térmica y alta resistencia mecánica.

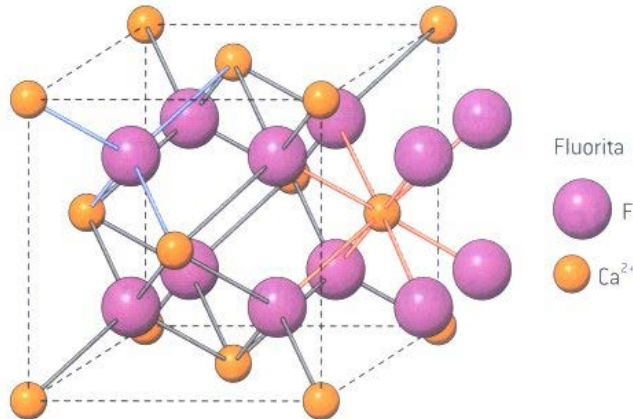
En particular, los materiales que tienen como base la circona son importantes como catalizadores, cerámicas avanzadas y electrolitos en celdas de almacenamiento de energía en estado sólido [4].

Como otros óxidos metálicos del tipo  $MO_2$ , la circona presenta polimorfismo cristalino. Este polimorfismo tiene algunos puntos de interés que comentaremos brevemente a continuación [5]. En estado natural, la circona pura tiene una estructura cristalina monoclinica, denominada *badeleyita*, la cual presenta los siguientes valores de parámetros de red [6]:  $a = 5.15 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.19 \text{ \AA}$  y  $c = 5.3 \text{ \AA}$ ; se obtiene desde temperatura ambiente hasta  $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ . A esta temperatura se presenta una transformación martensítica obteniéndose una estructura tetragonal. Esta estructura tetragonal tiene los siguientes valores de parámetros de red [6]:  $a = 3.60 \text{ \AA}$  y  $c = 5.177 \text{ \AA}$ .



Por encima de  $2370 \text{ }^\circ\text{C}$ , el óxido presenta una estructura cristalina cúbica estable (parámetros de red [6]  $a = 5.12 \text{ \AA}$ ), con estructura fluorita (ver

Figura 1.2), hasta la fusión del mismo a 2650 °C. El óxido de circonio también puede presentar una estructura ortorrómbica a altas presiones [7].

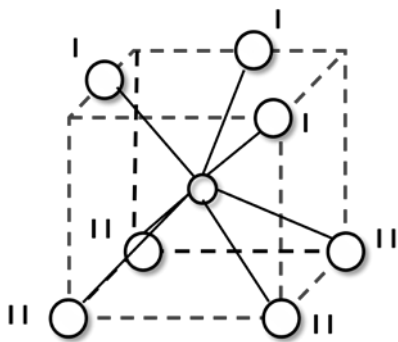


*Figura 1.2 Estructura de la fluorita.*

La transformación de la forma monoclinica a tetragonal tiene interés práctico al limitar el uso de la *badeleyita* como material refractario, ya que el paso repetido por esta región de temperaturas produce su agrietamiento y desintegración. Para evitar esta desintegración se estabiliza la circona tetragonal mediante la obtención de disoluciones sólidas con iones alcalinotérreos (CaO, MgO...), de transición (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>...) o de transición interna (CeO<sub>2</sub>...) [8-11].

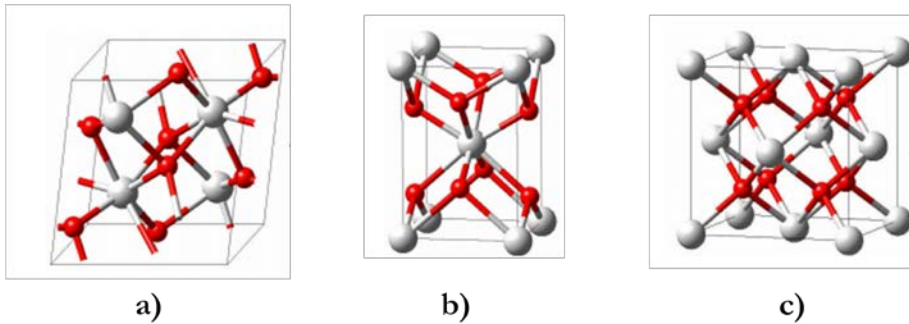
La forma tetragonal no se mantiene al enfriar rápidamente a temperatura ambiente, pero puede existir circona tetragonal a esa temperatura si se prepara por precipitación en disolución acuosa o calcinando sales a baja temperatura. Al parecer, se estabiliza por la mayor energía superficial, que proviene del menor tamaño de las partículas que no deben exceder los 300 Å. La forma tetragonal tiene una estructura de fluorita distorsionada. En vez de 8 aniones O<sup>2-</sup> a 2.20 Å (distancia del Zr<sup>4+</sup> a ocho vecinos de O<sup>2-</sup> equidistantes en la forma cúbica a altas temperaturas), hay dos conjuntos de O<sup>2-</sup> (a 2.065 y 2.455 Å respectivamente), formando grupos tetraédricos achatados y alargados

(disposición cúbica distorsionada semejante a la de  $ZrSiO_4$ ). En la forma monoclinica, Figura 1.3, el  $Zr^{4+}$  está 7-coordinado y posee igual número de  $O^{2-}$  que están 3 y 4 coordinados [12]. Los iones 3-coordinados ( $O_I$ ) tienen una disposición prácticamente coplanaria con 3 vecinos Zr ( $Zr-O$ , 0.27 Å), los ángulos de enlace son de  $140^\circ$ ,  $109^\circ$  y  $143^\circ$ , respectivamente. Los restantes oxígenos ( $O_{II}$ ) tienen 4 vecinos tetraédricos a una distancia media de 2.21 Å, tres de los ángulos de enlace tienen valores entre  $100-108^\circ$ , y el cuarto  $134^\circ$ , el vecino más próximo inmediato  $O^{2-}$  está a una distancia de 3.58 Å, por lo que el grupo de coordinación 7 está bien definido [13].



*Figura 1.3 Estructura de la circona monoclinica [12].*

En la Figura 1.4 se muestra la proyección de las disposiciones atómicas de las tres formas polimórficas de la circona [14].



*Figura 1.4 Disposición atómica en las formas polimórficas de la ZrO<sub>2</sub>: a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica.*

### 1.2.2 La red de ZrSiO<sub>4</sub>

La litosfera está compuesta básicamente de sílice y de silicatos, así mismo los materiales inorgánicos de construcción, cerámicos y vitrificados son también silicatos; en muchos silicatos su estructura se puede explicar considerando un empaquetamiento compacto de los iones O<sup>2-</sup> con los iones electropositivos, todos ellos más pequeños que el O<sup>2-</sup>, ocupando las posiciones intersticiales de esta red compacta. Desde esta perspectiva es muy importante considerar la gran facilidad con que se producen sustituciones isomorfas en la red de un silicato, de modo que éste raramente responde a una fórmula ideal de un compuesto químico simple [5], si a esto añadimos la posibilidad de que un mismo ion pueda incorporarse en diferentes tipos de huecos, por ejemplo el Al o el Li ocupan indistintamente huecos tetraédricos u octaédricos, el Na<sup>+</sup> puede tomar coordinación 8 además de la coordinación normal de 6, el K<sup>+</sup> puede coordinarse con 6 o 12 átomos de O<sup>2-</sup>...etc. Por lo tanto, la variabilidad estructural de los silicatos es muy amplia [15].

En estructuras con aniones con empaquetamiento compacto, la elección de posiciones octaédricas ocupadas determina si hay iones discretos

$\text{MX}_4$  en la estructura o si hay sistemas más extendidos de dichos grupos tetraédricos compartiendo vértices (átomos X) o aristas (pares de átomos X). En los silicatos, lo usual es que haya compartición de vértices entre los grupos  $\text{SiO}_4$ . De acuerdo con la forma en que se unen estos grupos se pueden clasificar de la siguiente manera:

1. Ortosilicatos, que contienen iones discretos  $\text{SiO}_4^{4-}$ .
2. Silicatos con el ion pirosilicato  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ .
3. Silicatos con iones cíclicos  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ .
4. Silicatos con estructura de cadena; piroxenos y anfíboles.
5. Silicatos con estructuras en capas: minerales arcillosos y micas.
6. Silicatos con estructuras de armazón 3D obtenidas por compartición

de todos los vértices de cada uno de los tetraedros  $\text{SiO}_4$ : feldespatos y zeolitas.

Cabe destacar que aunque esta clasificación lo sea en términos del complejo Si-O, de hecho lo es según el complejo (Al, Si)-O sobre todo para las estructuras 5 o 6 donde el Al juega un papel fundamental. En todo caso se puede admitir que el complejo tetraédrico puede estar formado, muchas veces, por otros iones distintos al Si tales como Li, Be, B, Al, Zn, Ga, Ge...etc.

En este contexto el circón,  $\text{ZrSiO}_4$ , es un ortosilicato en el que el catión  $\text{Zr}^{4+}$  ocuparía huecos con coordinación cúbica tal y como se indica en la Figura 1.5.

El circón es un mineral accesorio en rocas magmáticas tales como granitos y sienitas, además es un componente detrítico muy común de las rocas sedimentarias. Su densidad relativamente alta ( $1.9 \text{ g/cm}^3$ ) y su resistencia al ataque por los agentes atmosféricos han contribuido a su extenso uso en estudios mineralógicos [16].

La estructura del circón fue determinada independientemente por Vegard (1926), Binks (1926), Hassel (1926) y Wyckoff y Hendricks (1927). Krstanovic (1958) refinó la estructura utilizando métodos bidimensionales,

obteniendo una longitud de enlace Si-O de 1.612 Å. Sin embargo, White y Gibbs (1967) observaron que esta longitud de enlace era inconsistente con la desviación de la longitud de onda de la línea  $\text{SiK}\beta$  medida para doce minerales con sólo Si en coordinación tetraédrica. Esta discrepancia llevó a Robinson [16] en 1971 a un estudio tridimensional que condujo a una longitud de enlace Si-O de 1.622 Å más acorde con las predicciones de White and Gibbs.

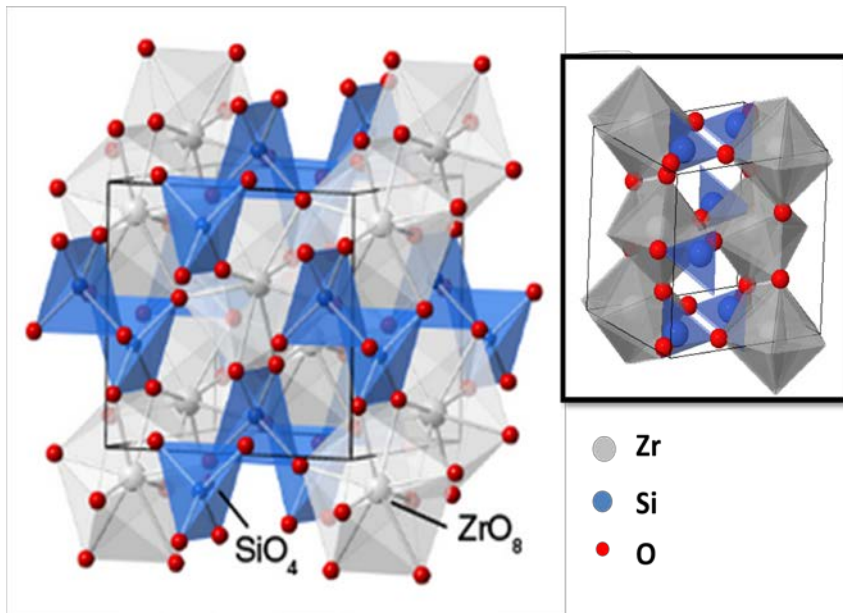
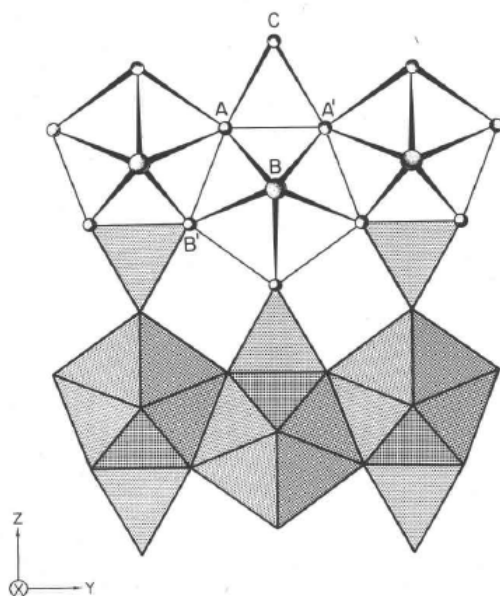


Figura 1.5 Estructura del circón ( $\text{ZrSiO}_4$ ) [17].

La unidad estructural principal del circón (parámetros de celda unidad  $a$ : 6.607 Å;  $c$ : 5.982 Å; grupo espacial:  $I4_1/amd$ ) consiste en una cadena de unidades  $\text{SiO}_4$  tetraédricas y  $\text{ZrO}_8$  dodecaédricas alternadas compartiendo aristas y que se extienden paralelamente al eje cristalográfico  $c$ , ver Figura 1.6. Estas cadenas están unidas lateralmente por compartición de aristas de

dodecaedros y son responsables del hábito prismático del circón con dirección de fractura (110), su extrema birrefringencia y carácter óptico positivo [16].



*Figura 1.6 Representación de las cadenas de grupos alternados  $\text{SiO}_4$  y  $\text{ZrO}_8$  compartiendo vértices o aristas en la dirección del eje  $c$  y unidos lateralmente por compartición de aristas entre los dodecaedros.*

La red de circón es parecida a la de los granates,  $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$ , donde las cadenas se entrecruzan a través de la compartición de aristas entre octaedros  $\text{YO}_6$  así como por dodecaedros  $\text{XO}_8$ . En el circón los huecos octaédricos están presentes pero no contienen cationes. La similitud estructural entre el circón y el granate explica su parecido en cuanto a dureza, densidad y altos índices de refracción.

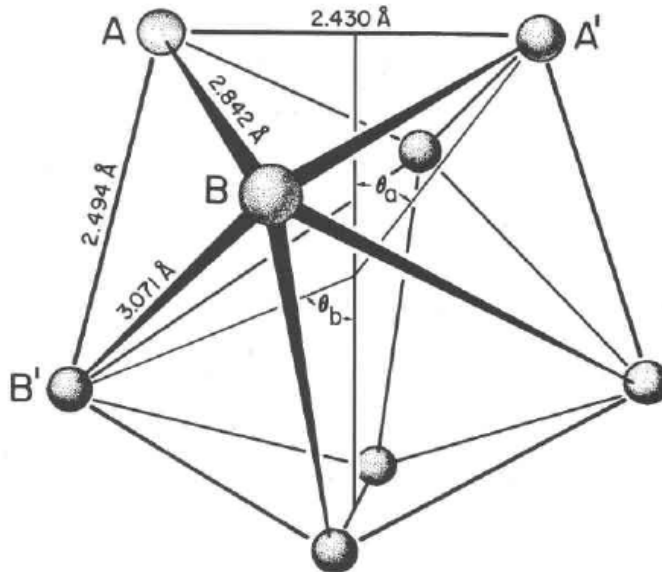
El oxígeno en el circón presenta coordinación plana triangular con un Si a 1.622 Å y dos Zr a 2.131 Å y 2.268 Å (Figura 1.6). La longitud de enlace Si-O es similar a la predicha para un oxígeno tricoordinado por Brown y Gibbs



(1969) de 1.624 Å. El ángulo medio de coordinación planar del oxígeno se acerca a 120 °C, sugiriendo que el oxígeno presenta hibridación  $sp^2$ , quedando un par solitario en la dirección perpendicular al plano utilizable para formar un doble enlace con el Si. En el granate el oxígeno está tetracoordinado con un Si, dos cationes  $\{X^{2+}\}$  y un catión  $\{Y^{3+}\}$ , sugiriendo una hibridación  $sp^3$  de los oxígenos sin pares solitarios para un doble enlace.

El grupo tetraédrico  $SiO_4$  tiene simetría  $S_4$  en los granates, sin embargo en el circón presenta simetría  $D_{2d}$ , aunque son diesfenoideos tetragonales alargados siguiendo el eje  $S_4$ . En el circón los dos O-O de una arista compartida con un dodecaedro  $ZrO_8$  están a corta distancia, 2.430 Å, el ángulo opuesto O-Si-O es de 97.0°. Las aristas no compartidas son 0.32 Å más largas, su ángulo opuesto O-Si-O es de 116.1°. La repulsión Si-Zr a través de las aristas compartidas es la causante probablemente de la elongación del grupo  $SiO_4$  a lo largo del eje z.

El poliedro  $ZrO_8$  se describe mejor como un dodecaedro triangular de simetría  $D_{2d}$  en contraste con el dodecaedro en el granate con simetría  $D_2$ . En el circón dos aristas están compartidas con los grupos  $SiO_4$  y cuatro con el otro dodecaedro (2.494 Å). Hay dos tipos de aristas no compartidas, ocho de 2.842 Å y cuatro de 3.071 Å (Figura 1.7). De forma similar, en el granate dos aristas están compartidas con tetraedros  $SiO_4$  y cuatro con otros dodecaedros, pero hay sólo ocho aristas no compartidas; las restantes cuatro se componen con octaedros  $YO_6$  [16].



*Figura 1.7 Dodecaedro  $D_{2d}$  para el grupo  $ZrO_8$  en el circón.*

Hay dos distancias Zr-O no equivalentes. La longitud de enlace Zr-O a las aristas compartidas entre tetraedros y dodecaedros es de 2.268 Å; aquellas aristas compartidas por dodecaedros son 2.131 y 2.268 Å. En el granate hay también dos distancias X-O no equivalentes en el dodecaedro, dos de ellas cortas están opuestas a las aristas compartidas por tetraedros y dodecaedros y dos largas están opuestas a las aristas no compartidas largas. Los detalles estéricos del dodecaedro del circón son consistentes con las reglas de Pauling no así en el caso del granate. La discrepancia puede ser entendida por la explicación de Gibbs y Smith (1965) que concluyen que si las reglas de Pauling fueran satisfechas, se tendrían longitudes de enlace Y-O y O-O de aristas no compartidas cortas, no razonables [16].

### 1.3 El Praseodimio

El praseodimio es un elemento químico que pertenece a la familia de los lantánidos o tierras raras, como los demás elementos del grupo, es poco abundante en la naturaleza; su abundancia en la corteza terrestre es de 5.5 ppm, que equivale al 5% de los elementos lantánidos. Existen varios minerales que contienen las tierras raras en diferentes proporciones, siendo la monacita la más importante. La monacita es en esencia un ortofosfato de lantánidos cuya distribución individual en el mineral es tal, que generalmente La, Ce, Pr y Nd constituyen aproximadamente el 90%, estando el resto formado por Y junto con los elementos más pesados.

El praseodimio no fue preparado puro hasta 1931 debido a la dificultad de separación de los distintos elementos entre sí. Actualmente los lantánidos se separan de la mayoría de los otros elementos por precipitación de oxalatos o fluoruros de disoluciones de ácido nítrico. Los diferentes lantánidos se separan entre sí por intercambio de iones, lo cual para fines comerciales se efectúa a gran escala. En forma metálica se obtiene por reducción del tricloruro con Ca a 1000 °C o por reducción electrolítica del cloruro fundido.

Al igual que el resto de los lantánidos, el praseodimio, presenta la suma de las tres primeras entalpías de ionización relativamente baja, por lo que es fuertemente electropositivo, formando con facilidad iones +3 (configuración  $4f^2$ ) que es el estado de oxidación más frecuente que presenta; sin embargo también presenta iones  $\text{Pr}^{4+}$  con configuración  $4f^1$  (el  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  es un agente oxidante muy poderoso, estimándose el par  $\text{Pr}^{\text{IV}}/\text{Pr}^{\text{III}}$  como 2.9 V. Este potencial es tal que el  $\text{Pr}^{\text{IV}}$  oxidaría al agua, por lo que no es sorprendente que no exista en disolución). Estos electrones  $4f$  son los responsables de las propiedades espectrales del praseodimio. Los orbitales  $4f$  están protegidos muy efectivamente de la influencia de fuerzas externas por las capas  $5s^2$  y  $5p^6$ , por lo

que los estados que se originan de la configuración  $4f^2$  y, en su caso,  $4f^1$  sólo son ligeramente afectados por el medio que rodea al ion y permanecen prácticamente invariables para dicho ion en todos sus compuestos. Por ello, en una primera aproximación, se pueden tratar sus espectros en el límite del ion libre.

Los compuestos más frecuentes de praseodimio son los óxidos. Entre el  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  y el  $\text{PrO}_2$  hay toda una serie de intermedios [18] de composición  $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$  donde  $n = 4, 7, 9, 10, 11, 12$  e  $\infty$ . El óxido más frecuente que se formula es el  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . En este óxido encontramos el praseodimio en dos estados de oxidación diferentes  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Pr}^{4+}$  con una riqueza de  $\text{Pr}^{4+}$  de  $\approx 67\%$  [19]. Tiene una estructura compleja y el estudio de los entornos atómicos es complicado. Según E. Schweda y col. [20], el  $\text{Pr}^{3+}$  y el  $\text{Pr}^{4+}$  tienen un entorno muy heterogéneo y distorsionado con una primera capa de coordinación de 6-7 átomos de oxígeno y unas distancias que oscilan entre 2.19 y 2.59 Å.

Los estudios de conductividad realizados en el  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  indican [21,22] que es de tipo iónico (debido a las vacantes de oxígeno), pero que con el aumento de temperatura, el óxido tiende a perder oxígeno modificándose la razón  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  y aumentando la aportación electrónica a la conductividad.

El  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , sólido verde, se puede obtener a 950 °C en atmósfera de  $\text{H}_2$  a partir del  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  aunque fácilmente se reoxida a  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  durante el enfriamiento [23]. El análisis térmico diferencial del  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$  utilizado para la determinación del tratamiento térmico en la obtención del  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  indica la transformación del  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  en  $\text{Pr}_5\text{O}_9$  aproximadamente a 250 °C, el cual al aumentar la temperatura se transforma en otros óxidos intermedios hasta la formación del  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

El  $\text{PrO}_2$ , de color negro, se forma al calentar sales de  $\text{Pr}^{\text{III}}$ , o  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , en el aire, y tiene estructura de fluorita con el  $\text{Pr}^{4+}$  rodeado por 8 O [22].

Otros compuestos importantes del praseodimio son los cuatro trihaluros (excepto el fluoruro), y otras sales: nitratos, carbonatos, sulfatos y acetatos de  $\text{Pr}^{3+}$ . Existen fluoruros dobles como el  $\text{NaPrF}_5$  y  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_4$  en los cuales parece cierta la existencia de  $\text{Pr}^{4+}$ .

La aplicación más importante del praseodimio en la ciencia de los materiales es la utilización de sus sales/óxidos como colorantes de vidrios y esmaltes. El  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  es una de las mejores sustancias refractarias. Juntamente con otras tierras raras se emplea en la construcción de arcos de incandescencia de carbón utilizados en focos y proyectores.

El par  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$  se utiliza como electrodo en pilas de combustible cerámico [24], como catalizador para la oxidación del metano a productos  $\text{C}_2$  [25] y para la oxidación del CO [26].

## 1.4 Disoluciones sólidas

### 1.4.1 Introducción

Las denominadas disoluciones sólidas, son habituales en los materiales cristalinos y básicamente, se trata de una fase cristalina que puede presentar composición variable.

Esta posibilidad tiene interesantes implicaciones en el diseño de nuevos materiales con propiedades específicas, ya que en función del binomio estructura-composición se pueden conseguir unas propiedades concretas, tales como conductividad, ferromagnetismo, etc... Para un sistema determinado no es posible, en general, predecir si se formarán disoluciones sólidas, y en el caso en que se formen es necesario un estudio experimental para conocer el alcance de éstas.

Los tipos de disoluciones sólidas más generales son dos: sustitucionales e intersticiales. En las disoluciones sólidas sustitucionales, los átomos o iones del soluto reemplazan a los átomos o iones de la misma carga en la red huésped; mientras que en las disoluciones sólidas intersticiales, los átomos o iones del soluto ocupan una posición que normalmente está vacía en la estructura cristalina, por lo que no es necesaria la salida de átomos o iones de ésta [27].

Como en cualquier disolución, existe un valor límite de concentración del soluto a partir del cual la adición de más soluto forma otra disolución sólida o compuesto de composición totalmente diferente. Este límite de solubilidad depende de la temperatura y del tipo de compuesto [28].

Por otro lado, los átomos o iones del soluto deben satisfacer unos requisitos mínimos, que también determinan el grado de solubilidad, para el mecanismo de la formación de las disoluciones sólidas. Los dos requisitos principales que se deben cumplir en las disoluciones sustitucionales sencillas son: a) los iones que sustituyen a los iones de la red primaria deben tener la misma carga (en otro caso, se crearían vacantes o posiciones intersticiales), y b) los radios deben ser parecidos.

Un último requisito para la formación de disoluciones sólidas en todo un intervalo de composiciones es que ambos tipos de elementos tengan la misma estructura cristalina, esto es, que sean isoestructurales, aunque de ello no dependa que sean miscibles entre sí [27].

De forma general, podemos diferenciar dos tipos de disoluciones sólidas en función de los elementos que la componen: las disoluciones sólidas metálicas propiamente dichas, formadas únicamente por metales, y los sólidos inorgánicos no metálicos (cerámicos), compuestos por metales y no metales (óxidos, nitruros y carburos). Es dentro de este último grupo donde podemos encuadrar los compuestos sintetizados y caracterizados en este trabajo.

Los materiales cerámicos presentan estructuras cristalinas definidas, dependiendo del valor de la carga eléctrica de los iones componentes y de los tamaños relativos de los cationes y aniones. Las diferentes estructuras cristalinas se pueden clasificar según su celda unidad.

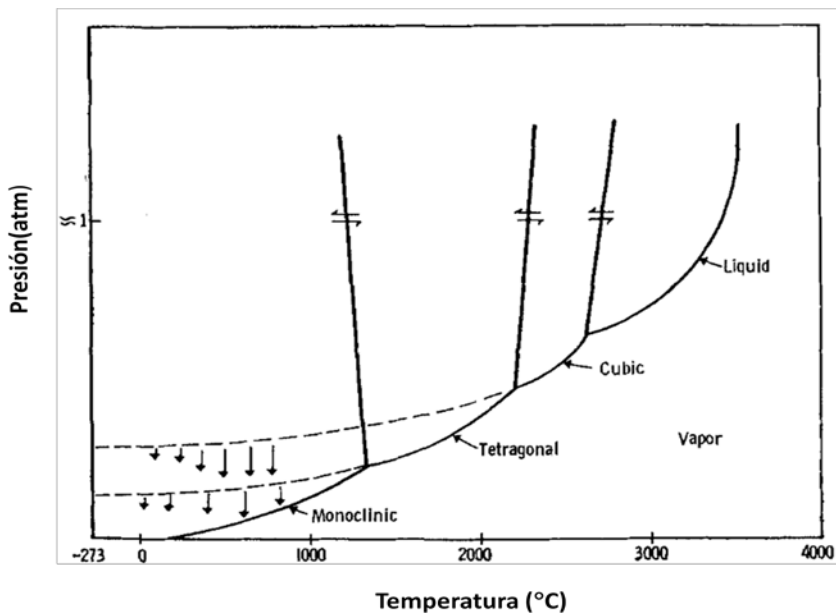
Lo más importante de las aleaciones, y en concreto de los materiales cerámicos, son las propiedades que presentan, ya que éstas determinarán las utilidades hacia las que un material va encaminado. Las propiedades de los sólidos se pueden agrupar en seis categorías: mecánicas, eléctricas, térmicas, magnéticas, ópticas y químicas. Estas propiedades, a su vez, para un mismo compuesto, se pueden ver modificadas por el tamaño de los componentes individuales homogéneos del material. Esto quiere decir que si se controla el tamaño de las partículas que conforman un material, se podrán obtener materiales con cualidades muy diferentes pero con la misma estructura molecular o fórmula química [28].

### *1.4.2 La disolución sólida de praseodimio en la red de $ZrO_2$*

La circonita estabilizada es un material único para una extensa gama de aplicaciones: ingeniería cerámica, recubrimientos de barrera térmica, implantes cerámicos, electrocerámicas, electrodos magnetohidrodinámicos de alta temperatura, pilas de combustible, y sensores de oxígeno, etc. Esta variedad se basa en el uso de la combinación de propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y de otros tipos.

Como ya se indicó anteriormente el óxido de circonio presenta polimorfismo cristalino con la particularidad de que cuando se prepara por precipitación en disolución acuosa o calcinando sales a baja temperatura aparecen o pueden aparecer las fases cúbica y tetragonal metaestables. Ruh y Rocket [29] presentan un diagrama de fases esquemático, ver Figura 1.8, donde

se pueden observar los intervalos de estabilidad de las fases ya sea estables o metaestables, estos autores indican una transición correlativa de circona cúbica→circona tetragonal→circona monoclinica al aumentar la temperatura de la cúbica metaestable. No se han encontrado datos en la literatura sobre las posibles interacciones de estas fases metaestables con el  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .



*Figura 1.8 Diagrama de fases propuesto para el sistema circona (las líneas continuas indican fronteras entre fases estables y las líneas a trazos entre las fases metaestables) [29].*

La transformación de fase de la  $\text{ZrO}_2$  ocurre como respuesta a un cambio en las condiciones, normalmente temperatura o presión, pero algunas veces también depende de la composición. Por lo tanto, la cinética está gobernada por varios factores dependiendo del mecanismo de la transformación de fase. La metaestabilización de las formas del óxido de circonio a altas temperaturas se puede lograr introduciendo ciertas impurezas



de cationes. Se han introducido una variedad de cationes en la circona como dopantes, por ejemplo tierras raras como  $Y^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ , alcalinotérreos divalentes como  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , del grupo del vanadio como V, Nb, Ta, y además se ha publicado la introducción de dopantes como el  $Al^{3+}$  y  $Bi^{3+}$ , etc [7,30].

Sin embargo, el estudio de nuevos dopantes capaces de producir polvos con mejores propiedades físicas y químicas sigue siendo de gran interés. El dopaje con óxidos aleovalentes permite tanto incrementar las vacantes de oxígeno como aumentar la conductividad ión-oxígeno lo cual permite el uso de esta circona estabilizada como electrolito en las pilas de combustible. Además, el praseodimio ha sido elegido como uno de los materiales bajo investigación en el campo de los materiales de almacenaje de oxígeno porque lleva a cabo el intercambio de oxígeno a menores temperaturas que el óxido de cerio y su capacidad de almacenaje de oxígeno no disminuye al aumentar la temperatura de sinterización [31,32].

### *1.4.3 La disolución sólida de praseodimio en la red de $ZrSiO_4$*

La red de circón tal y como se ha presentado en la sección 1.2.2 puede desarrollar disoluciones sólidas sustitucionales con cationes localizables tanto en huecos tetraédricos  $Si^{4+}$  como en los dodecaédricos del  $Zr^{4+}$ . Otra posibilidad a considerar es la posible disolución intersticial de cationes en los huecos octaédricos vacíos de la estructura de circón [13].

En cuanto a la naturaleza del pigmento, en la bibliografía está considerado como una disolución sólida en la estructura circón donde el  $Pr^{3+}$  reemplazaría al  $Zr^{4+}$  [33-35].

Sin embargo, en la literatura aparecen datos contradictorios acerca de la posición del praseodimio y de su estado de oxidación en las disoluciones sólidas

de Pr-ZrSiO<sub>4</sub>, donde el praseodimio con estado de oxidación +3 o +4 podría ocupar las posiciones tetraédricas del Si<sup>4+</sup> o dodecaédricas del Zr<sup>4+</sup> [36,37,19].

Por ejemplo, Shoyama y col. [38] sugirieron que el Pr (IV) substituye tanto al Zr<sup>4+</sup> como al Si<sup>4+</sup> en la red huésped. Ocaña y col. [19] publicaron que el Pr<sup>3+</sup> no está presente en la red de circón donde las posiciones triangulares dodecaédricas del Zr<sup>4+</sup> se substituyen por Pr<sup>4+</sup>. Otros autores [33] hablan de una mezcla de estados de oxidación del Pr<sup>3+</sup> y Pr<sup>4+</sup> en la red de ZrSiO<sub>4</sub>.

## 1.5 Método Sol-Gel

### 1.5.1 Introducción

El método sol-gel está presente desde hace varias décadas pero no ha sido hasta hace poco tiempo un método bien considerado para la obtención de materiales cerámicos y vidrios (Figura 1.9) [39]. El intervalo de aplicaciones del método sol-gel es muy amplio y está relacionado con:

*(I) Obtención de compuestos nuevos o en condiciones mejores.*

*Química del estado sólido de baja temperatura.*

Mediante el método sol-gel se pueden obtener materiales que por vía convencional no son asumibles por las altas temperaturas que son necesarias como por ejemplo, vidrios refractarios de sílice-circona que funden a temperaturas por encima de los 2400 °C, vidrios que volatilizan por los tratamientos convencionales como los de sílice-boro, fases metaestables como la circona tetragonal o la anatasa.

### *Nivel molecular de mezclado de precursores.*

Debido a la alta homogeneidad que este método presenta permite tratar más suavemente desde el punto de vista térmico sistemas multicomponentes tales como refractarios tipo cordierita ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ), electrónicos tipo  $\text{BaTiO}_3$ , superconductores como  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ...etc.

### *(II) Control del tamaño, morfología y forma de las partículas.*

Esta técnica es una herramienta interesante para el diseño de cerámicas y materiales compuestos debido a la alta importancia respecto de la sinterizabilidad y reactividad de los polvos. Además, permiten obtener materiales de alta calidad y morfología controlada debido a un mayor control ejercido en la homogeneización de precursores que se traduce en posibilidades sintéticas importantes como es la posibilidad de formar fibras o películas a través de geles [40,41].

Las ventajas y desventajas del método sol-gel han sido motivo de controversia por diferentes autores, en general podemos considerar como ventajas del método [42]:

- La alta homogeneidad de partida en la mezcla de los precursores que alcanza el nivel molecular al mezclarlos en disolución.
- La elevada pureza de los precursores que permite un control ajustado de la nucleación-crecimiento del nuevo sólido y por tanto, el tamaño, distribución y forma de las partículas.
- La disminución de temperatura respecto de sus homólogos cerámicos. La espinela se puede obtener con tratamientos de sólo 250 °C partiendo de una mezcla de alcóxidos o el vidrio de sílice pura se puede conseguir con sólo 1400 °C frente a los 2000 °C necesarios por la vía de fusión.

- La posibilidad de controlar el tamaño y distribución de los poros que permite procesos de intercalación e infiltración de gases y líquidos de gran interés en sistemas de depuración y catálisis.

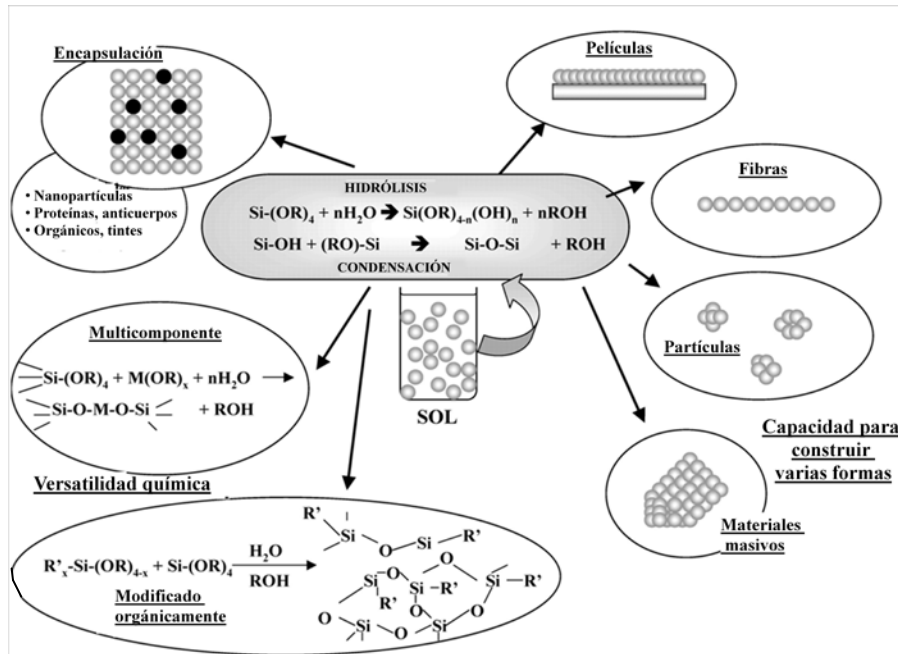


Figura 1.9 Sol-Gel: un proceso con una gran flexibilidad. Los círculos representan la porción básica de la red para obtener la forma final. El concepto tradicional sol-gel se basó en la hidrólisis y condensación de los metales alcóxidos, aunque actualmente existen modificaciones.

Como desventaja del método sol-gel podemos destacar, además de su alto coste y su ostensible contracción de la fase disuelta a la fase seca (con los consiguientes problemas de “espacio” de procesado), la debilidad mecánica del gel húmedo, que impide la producción de grandes monolitos. El problema se ha resuelto parcialmente mediante el secado hipercrítico o la preparación de ORMOSILS (Organically Modified SILicates) obtenidos por polimerización de

alcóxidos con algunos grupos alcoxi reemplazados por largos grupos orgánicos. Estos grupos hacen más robustos los geles obtenidos.

### 1.5.2 Método *gel coloidal*

Antes de profundizar en el proceso sol-gel es conveniente informar sobre el concepto *sol-gel*. La síntesis sol-gel es un proceso en el cual un *sol* (suspensión dispersa de partículas en el seno de una fase líquida) experimenta una transición a *gel*, caracterizada por la formación de una red tridimensional infinita que se extiende a través del líquido. Por tanto hay que diferenciar un gel de un líquido viscoso y de un precipitado gelatinoso. Por otro lado, se consideran dos posibles vías sintéticas para obtener un *gel verdadero* como son: (1) la ruta molecular basada en la hidrólisis y (2) la ruta de formación de red mediante la desestabilización de una dispersión coloidal en un medio líquido. Por tanto, y de acuerdo con estas definiciones un tanto rigurosas, determinados procesos que parten de compuestos metal-orgánicos (distintos a alcóxidos) no cabría considerarlos como procesos sol-gel. Sin embargo, en la literatura el término *sol-gel* se emplea para describir numerosos procesos de preparación de materiales inorgánicos a través de diversas rutas de síntesis a partir de disoluciones. Por lo general cualquier proceso químico que permite la obtención de un sólido o un líquido muy viscoso por un método distinto a la coprecipitación se tiende a llamar *proceso sol-gel*, aunque no lo sea en un sentido estricto.

En cuanto a la forma de obtener estos geles, se pueden distinguir 2 clases de vías sol-gel: a) gel polimérico a partir de compuestos alcóxidos y b) sol-gel coloidal. En ambos casos, el proceso de obtención del gel comporta el desarrollo de unas etapas sucesivas de:

*Hidrólisis → Polimerización → Nucleación → Crecimiento → Aglomeración*

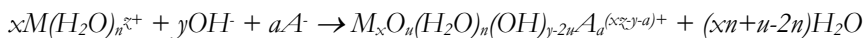
El método sol-gel coloidal consiste en la dispersión de partículas coloidales en un líquido para formar un sol que posteriormente se convertirá en un gel. Los factores que controlan este tipo de síntesis son fuerzas de tipo electrostático e interacciones estéricas, como se ha descrito en la bibliografía [42,43]. Debido a que son fuerzas de tipo físico las que dominan estos procesos, a veces se les llama también *gel físico* en contraposición al *gel químico*, así es como algunos autores como es el caso de Colomban [44] denomina al gel polimérico.

En la primera etapa, de hidrólisis-polimerización, se formula el tamaño de las “partículas primarias” del sólido, conformadas por cadenas químicas polinucleares de los cationes, unidos por puentes químicos oxo, hidroxilo, aqua o cualquier otro anión puente A<sup>-</sup>. La formulación formal de estas reacciones utilizadas por Pierre [42] es:

Hidrólisis:



Polimerización:



En las etapas de nucleación y crecimiento se diseña el tamaño de partícula y la distribución de tamaños del sólido neoformado. En general los métodos sol-gel obvian los procesos de nucleación heterogénea, que dependen de inclusiones extrañas (impurezas o agentes de nucleación introducidos de forma controlada) o inesperados productos primarios de hidrólisis. La nucleación homogénea permite una mejor hechura de partícula y una

distribución monodispersa de las partículas de sol prediseñadas. También podemos controlar con este método el crecimiento de la partícula con el fin de diseñar su forma: ajustando mediante agentes complejantes el grado de hidrólisis (hidrólisis forzada), introduciendo de forma selectiva los contraiones o modificando la temperatura para variar los grados de sobresaturación.

La etapa aglomerativa de las partículas diseña la estructura del sólido final, pretendidamente gel. En esta fase de reunión de partículas de forma ordenada (gel) o no (precipitado), se ponen en juego diferentes fuerzas según la naturaleza de las sustancias en juego. Se trata principalmente de fuerzas de tipo electrostático y fuerzas de Van Der Waals y son las que controlan la reacción [45,46], y por tanto la coagulación y engrosamiento del coagulo o floculación, que queda bien explicado mediante la teoría DLVO (Dejaguin, Landau, Verwey, Overbeek) atendiendo a fenómenos electrostáticos. La interacción repulsiva de la capa de contraiones sobre la partícula coloidal presenta una barrera energética que se opone al movimiento browniano y a las fuerzas de interacción de Van Der Waals; éstas últimas, sólo de interés a muy cortas distancias, evitan la redispersión cuando se ha producido la coagulación. El potencial barrera o potencial  $\zeta$ , depende mucho del pH del medio. Se denomina punto de carga cero ( $zpc$ , *zero point of charge*) al valor del pH para el que la partícula coloidal no está cargada (a  $pH < zpc$  la carga es positiva y por encima negativa); suele coincidir, aunque no siempre, con el punto isoelectrico de potencial ( $iep$ ) o pH para que el potencial zeta es cero, dependiendo ello no sólo del tipo de óxido de que se trate sino también de las impurezas y contraiones que adsorba.

En el caso de coloides orgánicos o de coloides acuosos protegidos con orgánicos [47], los fenómenos estéricos son la fuerza conductora de formación del gel. Estos fenómenos tienen que ver con la adsorción de moléculas de polímero protector sobre la partícula.

Existen numerosos ejemplos presentes en la bibliografía respecto a la utilización de este método para la síntesis de determinados compuestos. Los primeros trabajos que utilizaron esta tecnología datan de finales de los años cincuenta, cuando se experimentó con ella para la obtención de  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$  en su uso como combustible en reactores nucleares [48]. Hoy en día se utiliza para la obtención de baterías de litio de segunda generación a partir de precursores metal-orgánicos [49], obtención de fibras de alúmina [50], recubrimientos de sílice para resistencias, materiales mullíticos [51], etc. Actualmente las publicaciones científicas sobre síntesis cerámicas presentan como vía principal las síntesis a través de procesos sol-gel, lo cual demuestra la gran importancia y las ventajas aportadas por esta técnica [52,53].

### *1.5.3 Método gel polimérico*

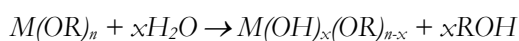
En este método de obtención de geles los precursores son alcóxidos metálicos y complejos quelato en el disolvente adecuado, seguidos de una serie de reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización que terminan en la formación de un gel con una red continua. Estos geles se pueden preparar básicamente a partir de dos vías: a partir de alcóxidos metálicos estabilizados en un medio orgánico y a partir de quelatos metálicos estabilizados en disoluciones acuosas, esta segunda vía de síntesis se conoce popularmente como el método Pechini. El proceso de hidrólisis se inicia tras la adición de agua en el primer caso, que es el que se explicará más detalladamente a continuación por ser la vía de síntesis principal en este trabajo. Mientras que en la segunda síntesis la hidrólisis es más lenta y se lleva a cabo mediante la evaporación de agua.

En el caso de síntesis a partir de alcóxidos, se parte de una mezcla de los diferentes alcóxidos en alcohol, de modo que la solución resultante presente la composición final deseada. En el caso de que determinados metales no se

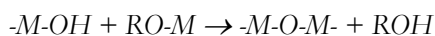
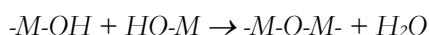


encuentren disponibles en forma de alcóxido, éstos se pueden añadir a la mezcla en forma de sal orgánica, como por ejemplo acetato. La hidrólisis se lleva a cabo en condiciones controladas de pH (ácido o base añadido como catalizador), temperatura, relación molar agua/alcóxido y elección del disolvente. Las reacciones que tienen lugar durante la hidrólisis y posterior condensación son complejas, pero se pueden describir según las siguientes ecuaciones [54]:

Reacción de hidrólisis



Reacción de condensación



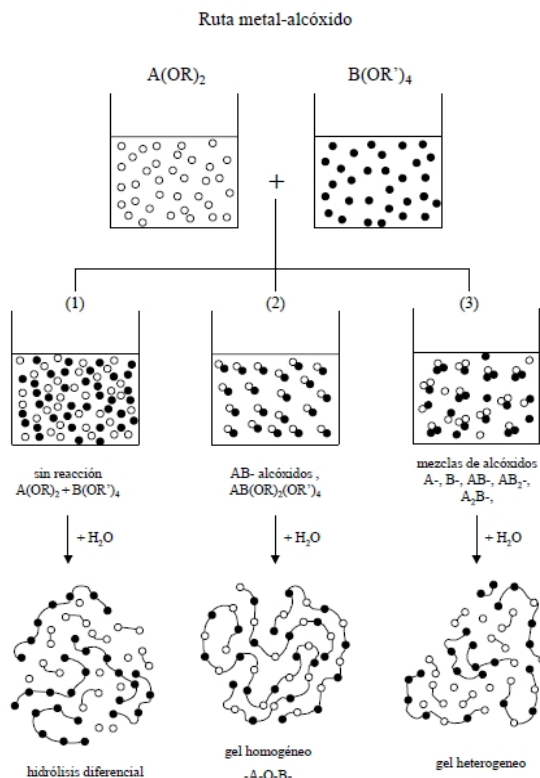
Dentro de las reacciones de condensación, estas se pueden llevar a cabo bien mediante puentes oxo (M-O-M) conocidas como reacción de “oxolación” como hemos observado en las líneas de arriba, o mediante puentes hidroxilo (M-OH-M) en lo que se conoce como reacción de “olación”.

Un óptimo ajuste en las variables que controlan el proceso (temperatura, pH, relación molar agua/alcóxido, etc.) permite la obtención de un gel polimérico lineal o cruzado con enlaces M-O-M o M-O-M' según se trate de un gel con uno o más iones metálicos. Precisamente es en el caso de geles multicomponentes cuando la situación es más compleja, debido a la distinta reactividad de cada alcóxido frente a la hidrólisis. En estos casos se pueden encontrar tres situaciones distintas como se puede apreciar en la Figura 1.10. Un primer caso (1) se produce cuando la diferencia en el grado de hidrólisis de los distintos alcóxidos es muy elevada y uno de ellos se hidroliza a

mayor velocidad que el resto, aun para pequeñas cantidades de agua, dando lugar a la segregación de alguno de los elementos. Un ejemplo de este tipo de segregaciones ocurre en la síntesis de compuestos con Cu y tierras raras [55] a partir de alcóxidos, donde se producen segregaciones de tierras raras. La bibliografía propone como soluciones para evitar estas diferencias en el índice de hidrólisis, la modificación química de los alcóxidos [56-59] que hidrolizan más rápido (complejación con acetilacetona (*AcacH*), ácidos carboxílicos o  $\beta$ -dicetonas) o bien la hidrólisis parcial de los alcóxidos con hidrólisis más lenta previamente a la mezcla con el resto de alcóxidos.

En el segundo caso presentado en la Figura 1.10 los dos alcóxidos reaccionan uno con otro en proporción estequiométrica, de modo que se forma un alcóxido heterometálico con la misma proporción A/B que la requerida en el producto final. De esta forma, la hidrólisis de este nuevo alcóxido puede realizarse como si se tratara de un alcóxido individual, en vez de una mezcla de dos, de forma que se favorece la formación de enlaces metal oxígeno del tipo -A-O-B- entre ambos metales, y por tanto, en la posterior polimerización se favorece la formación de un gel con la misma relación estequiométrica que el alcóxido heterometálico, siempre y cuando se consiga llevar a cabo la hidrólisis en condiciones óptimas. En la bibliografía se encuentran varios ejemplos de este tipo de síntesis, como la síntesis de  $MgAl_2O_4$  [60], de  $BaTiO_3$  [61], etc.

Por último, en el tercer caso expuesto en la Figura 1.10, la mezcla de alcóxidos da lugar a una solución precursora en la que existen diferentes mezclas de distintas estequiometrías, de modo que al tener lugar la hidrólisis y posterior polimerización se obtienen especies diferentes con estequiometrías variadas, en función de la diferencia entre los grados de hidrólisis y de mezclado de las especies puestas en juego.



*Figura 1.10 Efecto de las características de los precursores en la homogeneidad de un gel multicomponente a partir de alcóxidos: (1) No hay reacción. Índice de hidrólisis muy distinto. (2) Mezcla totalmente homogénea. (3) Formación de distintas especies. Heterogeneidades locales [62].*

Respecto a la preparación de geles poliméricos mediante el método de Pechini al que se hacía referencia al principio de este apartado, a partir de quelatos metálicos estabilizados en soluciones acuosas, éste consiste en la utilización de precursores que pasan a un estado amorfo cuando se elimina el disolvente. La idea de esta síntesis consiste en la reducción al máximo de la concentración de metales en “estado libre” en el seno de una disolución acuosa

mediante la formación de complejos metal-quelato solubles. Es por esto que la utilización de agentes quelantes fuertes del tipo del ácido cítrico o el ácido etilen-diamino-tetra-acético (EDTA) es frecuente ya que en determinadas condiciones de pH, temperatura y concentración de metales es posible la gelificación tras la evaporización del disolvente.

Esta ruta sintética es conocida también como el método Pechini [63], quien en 1967 patentó el procedimiento para obtener titanatos alcalinotérreos para su utilización dieléctricos de condensadores, y también hay autores que la llaman ruta citratos, debido a que los precursores que se emplean son en muchas ocasiones citratos. El proceso, en líneas generales se puede describir en cinco etapas:

(I) Preparación de una disolución de alcóxidos metálicos, óxidos, hidróxidos o carbonatos en un ácido alfa-carboxílico, como el ácido cítrico, controlando la relación de los cationes carboxilato con el fin de asegurar la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa.

(II) Adición de un polialcohol (por ejemplo etilenglicol) y desarrollo la reacción de poliesterificación entre este alcohol y el ácido quelante, manteniendo la disolución a una temperatura entre 100-150 °C.

(III) Calentamiento continuo hasta eliminación del agua, y desarrollo de la “resina” polimérica sólida de poliéster con los iones precursores acomplejados en su estructura.

(IV) Carbonización del material en el intervalo de temperaturas comprendido entre 250-400 °C para proceder a la descomposición de la estructura orgánica de la resina.

(V) Calcinación del polvo carbonizado a la temperatura adecuada para obtener la fase cristalina deseada, que se suele presentar en forma de agregados de partículas nanométricas (20-50 nm).

Esta metodología se ha utilizado principalmente para la obtención de superconductores de alta temperatura crítica, capacitadores de titanatos y niobatos, o electrodos para pilas de combustible de base óxido (SOFC) de tipo perovskita como  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cr}$ ). Se han propuesto muchas variantes del método cambiando el ácido alfacarboxílico (ácido poliacrílico...) o introduciendo los iones en forma nitrato (ruta nitratos). Asimismo, se han utilizado otros agentes quelantes y formadores de redícula sólida similar al poliéster, como son los aminoácidos, los cuales evitan la segregación de iones en el carbonizado al tener mayor potencial quelante y mayor potencia combustible durante el proceso de quemado [64].

## 1.6 Bibliografía

[1] R. Bawa, S. Bawa, S. Maebius, T. Flynn, C. Wei, *Protecting new ideas and inventions in nanomedicine with patents*, *Nanomed.: Nanotechnol., Biolog. and Med.*, **1**(2), (2005), 150-158.

[2] P. Holister, J.W. Weener, C. Román, T. Harper, *Nanoparticles*, *Technology White Papers*, nr. **3**, (2003).

[3] Q.B. Zhang, J.P. Xie, J.H. Yang, J.Y. Lee, *Monodisperse icosahedral Ag, Au, and Pd nanoparticles: size control strategy and superlattice formation*, *ACS Nano*, **3**(1), (2009), 139-148.

[4] M. Occhiuzzi, D. Cordischi, R. Dragone, *Manganese ions in the monoclinic, tetragonal and cubic phases of zirconia: an XRD and EPR study*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, (2003), 4938–4945.

[5] A.F. Wells, *Química Inorgánica Estructural*, Reverté, Barcelona, (1978).

[6] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 89° edición. Publicado por CRC, nr. **4**, (2008-2009), pp. 156-163.

[7] C. Valentín, J.V. Folgado, J. Alarcón, *Low-temperature metastabilization of tetragonal  $V^{4+}$  containing  $ZrO_2$  solid solutions*, *J. Mat. Res. Bull.*, **36**(9), (2001), 1615–1627.

[8] J.A. Badenes, M. Llusar, M.A. Tena, J. Calbo, G. Monrós, *Praseodymium-doped cubic Ca-ZrO<sub>2</sub> ceramic stain*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**(12), (2002), 1981-1990.

[9] J.A. Badenes, M. Llusar, J. Calbo, M.A. Tena, J. Calbo, G. Monrós, *Influence of synthesis method and praseodymium doping on stability and sintering of Ca stabilized zirconia*, *British Ceram. Trans.*, **101**(4), (2002), 154-158.

[10] J.A. Badenes, P. Benet, S. Sorli, M.A. Tena, G. Monrós, *Characterization of Y-PSZ and PR-doped Y-PSZ obtained by unconventional methods for soft applications*, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **43**(4), (2004), 787-791.

[11] J.A. Badenes, M. Llusar, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós, *Influence of synthesis method and praseodymium doping on properties of yttrium stabilized zirconia*, British Ceram. Trans., 100(6), (2001), 251-255.

[12] J.A. Badenes, *Estudio de los sistemas Pr-ZrSiO<sub>4</sub> y Pr-ZrO<sub>2</sub>*, Tesis doctoral, Castellón 2000.

[13] G. Bayer, J. Fenner, *Pigmentos cerámicos a base de dióxido de circonio*, Técnica Cerámica, **129**, (1984), 1742-1747.

[14] Materials Design, Inc., *Temperature-dependent phase transitions of ZrO<sub>2</sub>*, Mat. Design Applic. Note, (2009), 1-4.

[15] G. Monrós, *Síntesis y caracterización de soluciones sólidas V-ZrSiO<sub>4</sub>*, Tesis doctoral, Valencia 1991.

[16] K. Robinson, G.V. Gibbs, P.H. Ribbe, *The structure of zircon: A comparison with garnet*, Amer. Miner., **56**, (1971), 782-789.

[17] <http://www.chemtube3d.com>

[18] R.G. Biswas, A. Hartridge, K.K. Mallick, A.K. Bhattacharaya, *Preparation, structure and electrical conductivity of Pr<sub>1-2</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (x = 0.05, 0.1, 0.2)*, J. Mat. Sci. Letters, **16**, (1997), 1089-1191.

[19] M. Ocaña, A. Caballero, A.R. González-Elípe, P. Tartaj, C.J. Serna, *Valence and localization of praseodymium in Pr-doped zircon*, J. Sol. State Chemistry, **139**(2), (1998), 412-415.

[20] E. Schweda, D.J.M. Bevan, L. Eyring, *On the Pr<sub>n</sub>O<sub>2n-2</sub> series of oxides and the structure of Pr<sub>24</sub>O<sub>44</sub>-An investigation by high-resolution electron microscopy*, J. Solid State Chem., **90**(1), (1991), 109-125.

[21] B.G. Hyde, D.J. Bevan, L. Eyring, *On praseodymium+oxygen system*, Philos. Trans. R. Soc., (1966).

[22] L. Eyring, N.C. Baenzinger, *On the structure and related properties of the oxides of praseodymium*, J. Appl. Phys., **33**(1), (1962), 428-&.

[23] T. Shimazaki, K. Terayama, T. Ishiguro, T. Yamazaki, M. Yoshimura, *Phase relations in the Pr-Cu-O system at 1000 °C*, J. Mat. Sci. Letters, **15**(20), (1996), 1795-1797.

[24] Y. Takasu, T. Sugino, Y. Matsuda, *Electrical-conductivity of praseodymia doped ceria*, J. Appl. Electrochem., **14**(1), (1984), 79-81.

[25] A.M. Gaffney, US Pat. 4499 323, February 1985.

[26] T. Yoshio, M. Matsui, M. Yoshihara, *The catalytic contribution of the lattice oxygen atoms of praseodymium oxide to the oxidation of carbon monoxide*, J. Cata., **76**(1), (1982), 61-64.

[27] A.R. West, *Solid state chemistry and its applications*, Dept. Chemistry, Univ. of Aberdeen, Ed. John Wiley and Sons, New York, (1984).

[28] W. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Editorial Reverté, (2002), pp. 74-75.

[29] R. Ruh, J. Rocket, *Proposed phase diagram for the system ZrO<sub>2</sub>*, J. Amer. Ceram. Soc., **52**(6), (1970), 360.

[30] J. Alarcón, *Synthesis and characterization of vanadium-containing ZrO<sub>2</sub> solid solutions pigmented system from gels*, J. Mat. Sci., **36**(5), (2001), 1189-1195.

[31] A. Bonamartini Corradi, F. Bondioli, A.M. Ferrari, *Role of praseodymium on zirconia phases stabilization*, Chem. Mater., **13**(12), (2001), 4550-4554.

[32] F. Bondioli, C. Leonelli, T. Manfredini, *Microwave-Hydrothermal synthesis and hyperfine characterization of Praseodymium-doped nanometric zirconia powders*, J. Am. Ceram. Soc., **88**(3), (2005), 633-638.

[33] J. Badenes, E. Cordoncillo, M.A. Tena, P. Escribano, J. Carda, G. Monrós, *Análisis de las variables de síntesis del pigmento amarillo de praseodimio en circon*, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, **34**(3), (1995), 147-152.



[34] J. Badenes, A. Forés, M. Vicente, M. Llusar, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós, *Effect of the synthesis method and praseodymium on the electrical properties of Mg-Cubic zirconia*, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, **38**(6), (1999), 681-684.

[35] J. Badenes, J.B. Vicent, M. Llusar, M.A. Tena, G. Monrós, *The nature of Pr-ZrSiO<sub>4</sub> yellow ceramic pigment*, J. Mat. Sc., **37**(7), (2002), 1413-1420.

[36] G. Del Nero, G. Cappelltti, S. Ardizzone, P. Fermo, S. Gilardoni, *Yellow Pr-zircon pigments. The role of praseodymium and of the mineralizer*, J. Eur. Ceram. Soc., **24**(14), (2004), 3603-3611.

[37] N. Montoya, G. Herrera, J. Alarcón, *Synthesis and characterization of praseodymium-containing ZrSiO<sub>4</sub> solid solutions from gels*, Ceram. Int., **37**(8), (2011), 3609-3616.

[38] M. Shoyama, H. Nasu, K. Kamiya, *Preparation of rare earth-zircon pigments by sol-gel method*, J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed., **106**(3), (1998), 279-284.

[39] S. Bhandarkar, *Sol-Gel processing for optical communication technology*, J. Am. Ceram. Soc., **87**(7), (2004), 1180-1199.

[40] M. Caracoche, P. Rivas, M. Cervera, *Zirconium oxide structure prepared by the Sol-Gel route: I, The role of the alcoholic solvent*, J. the Am. Ceramic Soc., **83**(2), (2000), 377-384.

[41] M. Niederberger, *Nonaqueous Sol-Gel routes to metal oxide nanoparticles*, Acc. Chem. Res., **40**(9), (2007), 793-800.

[42] A.C. Pierre, *Sol-Gel processing of ceramic powders*, Ceram. Bull., **70**(8), (1991), 1281-1288.

[43] L.M. Sheppard, *Internacional trends in powder technology*, Am. Ceram. Soc. Bull., **68**(5), (1989), 979-985.

[44] P. Colomban, *Gel technology in ceramics, glass-ceramics and ceramic-ceramic composites*, Ceram. Int., **15**(1), (1989), 23-50.

[45] P.C. Hiemenz, *Principles of colloid and surface chemistry*, Marcel Dekker, New York, (1977).

[46] R.J. Hunter, *Zeta potential in colloid science*, Academic Press, New York, (1981).

[47] W. Heller, *Ordered and disordered aggregation of colloidal particles and macromolecules, polymer colloids 2*, ed. Por R.M. Fitch, Plenum New York, (1980), pp. 153-207.

[48] D. Seagal, *Chemical synthesis of ceramic materials*, J. Mat. Chem., **7**(8), (1997), 1297-1305.

[49] E.N. Zhecheva, M.Y. Gorova, R.K. Stoyanova, *Microstructure of  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$  spinels obtained from metal-organic precursors*, J. Mat. Chem., **9**(7), (1999), 1559-1567.

[50] J.D. Bichall, in *Concise encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, Ed. R.J. Brook, Pergamon Press, Oxford, (1991), p.236.

[51] M. Sales, C. Valentín, J. Alarcón, *Cobalt aluminate spinel-mullite composites synthesized by Sol-Gel method*, J. Eur. Ceram. Soc., **17**(1), (1997), 41-47.

[52] C. Valentín, M.C. Muñoz, J. Alarcón, *Synthesis and characterization of vanadium-containing  $ZrSiO_4$  solid solutions from gels*, J. Sol-Gel Sci. Tech., **15**(3), (1999), 221-230.

[53] J. Alarcón, *Crystallization behavior and microstructural development in  $ZrSiO_4$  and V- $ZrSiO_4$  solid solutions from colloidal gels*, J. Eur. Ceram. Soc., **20**(11), (2000), 1749-1758.

[54] C.F. Baes, R.E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, John Wiley and Sons, New York, (1976).

[55] K.S. Mazdhyasni, C.T. Lynch, J.S. Smith, *Preparation and some properties of yttrium dysprosium and ytterbium alkoxides*, Inorg. Chem., **5**(3), (1966), 342-&.

[56] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *Chemical modification of alkoxide precursors*, J. Non-Cryst. Solids, **100**(1-3), (1988), 65-76.

[57] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, C.P. Gaur, *Metal alkoxides*, Academic Press, London, (1978).

[58] A. Leautic, F. Babonneau, J. Livage, *Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides  $Ti(OR)_4$  ( $OR=OPri$ ,  $OEt$ ) modified by acetylacetone. Study of the alkoxide modification*, Chem. Mat., **1**(2), (1989), 240-247.

[59] M. Chatry, M. Henry, J. Livage, *Synthesis of non-aggregated nanometric crystalline zirconia particles*, Mat. Res. Bull., **29**(5), (1994), 517-522.

[60] T. Shiono, K. Shiono, K. Miyamoto, G. Pezzotti, *Synthesis and characterization of  $MgAl_2O_4$  spinel precursor from a heterogeneous alkoxide solution containing fine  $MgO$  powder*, J. Am. Ceram. Soc., **83**(1), (2000), 235-237.

[61] J.F. Champion, D.A. Payne, H.K. Chae, et al., *Synthesis of bimetallic barium titanium alkoxides as precursors for electrical ceramics-molecular-structure of the new barium titanium-oxide alkoxide  $Ba_4Ti_{13}(MU-3-O)_{12}(MU-5-O)_6(MU-1-ETA-1-OCH_2OCH_2OCH_3)_{12}(MU-1,MU-3-ETA-2-OCH_2OCH_2OCH_3)_{12}$* , Inorg. Chem., **30**(17), (1991), 3244-3245.

[62] J. Calbo, *Desarrollo de copigmentos negros de espinela dopada alternativos a los ferritos tradicionales mediante presión y procesados Sol-Gel*, Tesis doctoral, Castellón 2003.

[63] M. Pechini, *Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*, US Patent 3, 330, 697. Julio 1967.

[64] G. Monrós, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, J. Badenes, V. Cantavella, *Spinel from gelatine protected gels*, J. Mat. Chem., **5**(1), (1995), 85-90.

# CAPÍTULO 2

## OBJETIVOS

*A continuación se detallan los objetivos en los que se ha centrado la realización de esta tesis doctoral.*



## 2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es la preparación y caracterización de partículas discretas de las diferentes formas cristalinas de disoluciones sólidas de Pr-ZrO<sub>2</sub> y Pr-ZrSiO<sub>4</sub>. La síntesis de estos materiales se lleva a cabo mediante el método sol-gel vía no acuosa (polimérico), el cual permite controlar el tamaño y la forma cristalina de los productos obtenidos. Se obtuvieron muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> y Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> para composiciones entre  $0 \leq x \leq 0.15$ .

Los resultados para el sistema binario Pr-ZrO<sub>2</sub> pueden aportar mayor información para entender el comportamiento del sistema ternario Pr-ZrSiO<sub>4</sub>.

Los óxidos semiconductores que se estudian en este trabajo presentan propiedades físico-químicas interesantes dependiendo de la posibilidad de generación de vacantes de oxígeno y de la presencia de cationes, en especial de tierras raras, en la red cristalina del óxido y del circón ocupando posiciones estructurales. Como consecuencia, estos materiales precursores son potencialmente interesantes en nuevas aplicaciones tecnológicas por ejemplo catalíticas y ópticas.

Los materiales dopados se caracterizan estructuralmente mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico, difracción de rayos X en polvo, espectroscopias infrarroja y Raman, espectroscopias de reflectancia difusa y emisión ultravioleta-visible y refinamiento de los patrones de difracción. La morfología se examina mediante microscopías electrónicas de barrido y transmisión. Por último, se estudian las posibilidades de estos materiales en aplicaciones electroquímicas.

En resumen los objetivos específicos del presente trabajo son:

- Estudiar el mecanismo de síntesis y su optimización para los sistemas  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  y  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$  utilizando el método sol-gel vía no acuosa (polimérico), en un intervalo de composiciones para la formación de las disoluciones sólidas de  $\text{Pr}_x\text{-ZrO}_2$  y  $\text{Pr}_x\text{-ZrSiO}_4$ .

- Obtención de los productos monofásicos de las disoluciones sólidas  $\text{Pr}_x\text{-ZrO}_2$  y  $\text{Pr}_x\text{-ZrSiO}_4$  mediante el método sol-gel vía no acuosa (polimérico) con diferentes contenidos nominales de praseodimio entre  $0 \leq x \leq 0.15$ .

- Establecer los intervalos de estabilidad de las diferentes formas cristalinas que presentan las disoluciones sólidas de  $\text{Pr}_x\text{-ZrO}_2$  y  $\text{Pr}_x\text{-ZrSiO}_4$ , en función del contenido de dopante y del tratamiento térmico.

- Caracterizar los materiales monofásicos obtenidos para los sistemas  $\text{Pr}_x\text{-ZrO}_2$  y  $\text{Pr}_x\text{-ZrSiO}_4$ , desde un punto de vista estructural y microestructural, aplicando las técnicas usuales para la química del estado sólido.

- Estudiar las propiedades electroquímicas de estos materiales y concretamente la posibilidad de utilizarlos en procesos electrocatalíticos en la detección y transformación de diferentes sustancias químicas.

# CAPÍTULO 3

## METODOLOGÍA

### EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS

### DE CARACTERIZACIÓN

*El presente trabajo incluye el estudio de las disoluciones sólidas de las muestras de  $ZrO_2$  y  $ZrSiO_4$  dopadas con el catión praseodimio.*

*A continuación se comenta la metodología experimental y las diferentes técnicas de caracterización empleadas para la realización de los diferentes estudios.*





## **3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### **3.1 Preparación de las muestras**

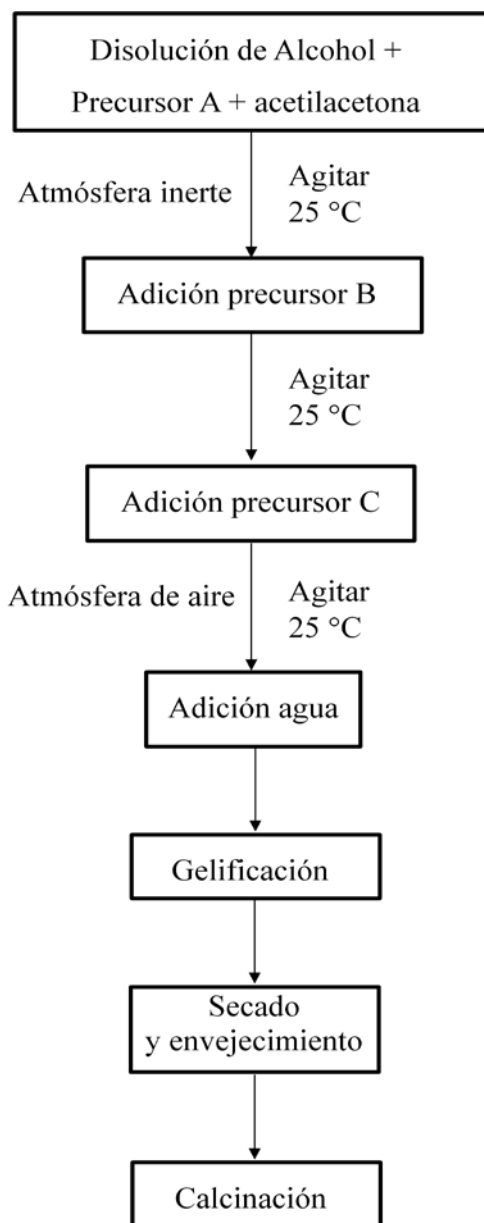
Con la preparación de las muestras utilizando la síntesis sol-gel se pretende mejorar la homogeneidad química del sistema precursor, al conseguir un mezclado de los componentes a nivel atómico o molecular, lo cual repercute directamente en un aumento de la reactividad. El procedimiento empleado en la preparación de las muestras sol-gel se indica detalladamente en sus respectivos apartados.

En general, la preparación de las muestras sigue el esquema que se presenta en la Figura 3.1. Los precursores utilizados en cada una de las composiciones, así como sus características más importantes se detallan en sus respectivos apartados.

### **3.2 Secado y disgregación de las composiciones preparadas**

Las composiciones preparadas por la ruta sol-gel se secaron en estufa (Kowell 220 °C, DP1-I) o al aire, indicándose en mayor detalle en sus respectivos apartados.

Tras el secado de las composiciones, éstas se disgregaron en un mortero de ágata, obteniendo un polvo fino, y a continuación se procedió al tratamiento térmico previamente establecido.



*Figura 3.1 Diagrama de flujo empleado en la síntesis de las muestras mediante el método sol-gel.*

### 3.3 Tratamiento térmico

Se llevaron a cabo distintos tratamientos en función del tipo de muestra preparada. Así, para las disoluciones sólidas de  $\text{Pr}_x\text{-ZrO}_2$  las composiciones precursoras se trataron térmicamente a 400 °C, 700 °C, 800 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C, en atmósfera de aire, durante 3 horas para cada temperatura.

Para las disoluciones sólidas de  $\text{Pr}_x\text{-ZrSiO}_4$  las muestras estudiadas se trataron térmicamente a temperaturas de 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1450 °C y 1600 °C, los tiempos de retención para el intervalo de temperatura de 1000 a 1450 °C fueron de 3 horas mientras que para la temperatura de 1600 °C el tiempo de retención alcanzó 24 horas.

La Figura 3.2 muestra las curvas de calcinación seguidas en todos los casos.

En todos los procesos de calcinación se emplearon crisoles sin tapa, con previa compactación de la muestra. En cuanto los hornos empleados para la calcinación, éstas se realizaron en un horno eléctrico Gallur para temperaturas inferiores a 1300 °C, en un horno Hobersal modelo ST-14 6045 para temperaturas hasta 1450 °C y un horno Nannetti modelo AT3-18 para temperaturas superiores a 1600 °C.

Para romper y disgregar los agregados formados tras la calcinación, una porción de la pastilla compactada de los polvos calcinados según los tratamientos térmicos citados anteriormente fue homogeneizada y disgregada mecánicamente en un mortero de ágata.

En todas las calcinaciones las muestras se dejaron enfriar en el propio horno.

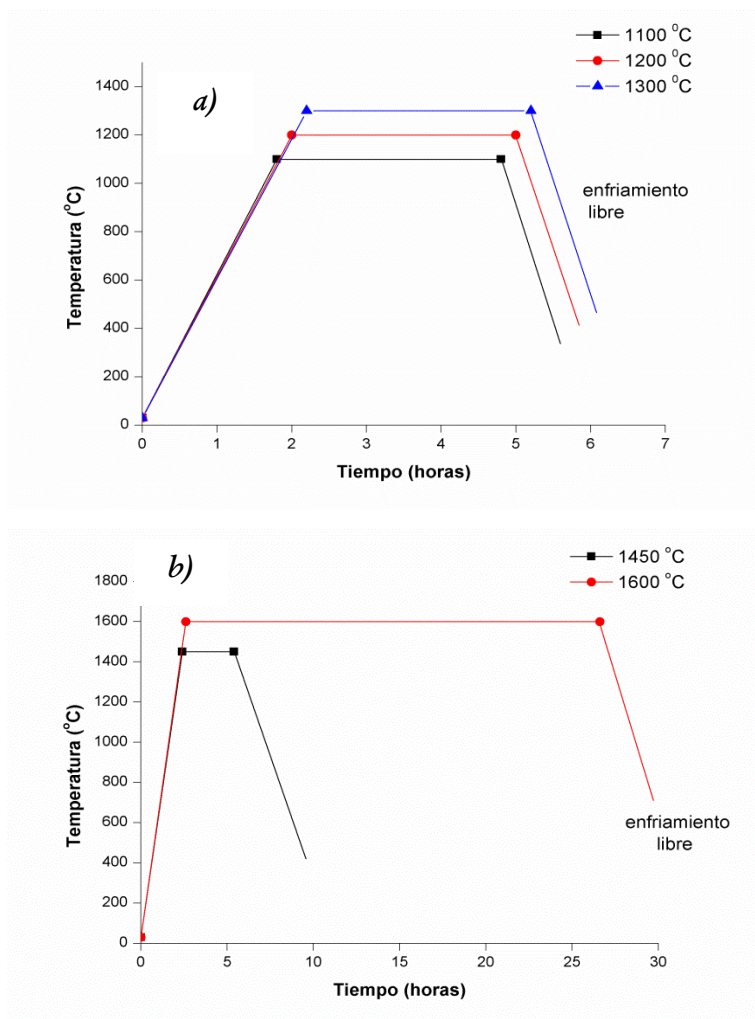


Figura 3.2 Ciclo de cocción de los materiales sintetizados: a) calcinación a 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C para ambos sistemas  $Pr_x-ZrO_2$  y  $Pr_x-ZrSiO_4$ , b) calcinación a 1450 °C y 1600 °C para el sistema  $Pr_x-ZrSiO_4$ .

## 3.4 Caracterización de las muestras tratadas térmicamente

### 3.4.1 *Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG)*

La caracterización de las muestras mediante la técnica de Análisis Térmico Diferencial (ATD) es un método adecuado y sensible para el estudio de la evolución con la temperatura de diferentes fases cristalinas, así como para el seguimiento de la rotura y formación de enlaces en el material que se sintetiza. Por otra parte, con el Análisis Termogravimétrico (TG) se estudian los procesos que conllevan variaciones de masa con la temperatura, esto es, pérdida o ganancia de peso de la muestra analizada. En el tratamiento térmico de las muestras crudas preparadas en este estudio, tales variaciones de peso pueden deberse por ejemplo a la evaporación del disolvente utilizado en el medio de reacción, combustión de materia orgánica, etc.

Por lo tanto, la combinación de ambas técnicas (ATD/TG) aportará una valiosa información para el diseño del ciclo de calcinación adecuado para cada muestra, así como para el esclarecimiento de los mecanismos de reacción involucrados en la síntesis de los pigmentos.

### 3.4.2 *Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)*

La Difracción de Rayos X (DRX) es una poderosa técnica para la determinación de estructuras cristalinas y para identificar las fases cristalinas presentes en un determinado compuesto. Además, este método también es aplicable a la determinación del índice de cristalinidad, análisis cuantitativo de fases cristalinas en mezclas, e incluso permite aunque con mayor dificultad,

conseguir información sobre el poder reflectante del material [1,2], así como conjuntamente con otros métodos complementarios (método de Rietveld) se puede obtener información tan importante como distancias interatómicas en los cristales. Ello ha permitido importantes avances en campos como la química, metalurgia, mineralogía, química del estado sólido, física del estado sólido, y disciplinas relacionadas.

De los diferentes métodos de difracción utilizados en el estudio de materiales, únicamente comentaremos los utilizados en el presente trabajo.

#### *3.4.2.1 Método del polvo cristalino orientado al azar*

En el método de polvo cristalino (P. Debye y P. Scherrer 1916 e independientemente por Hull en EE.UU.) se utiliza un material que está formado por diminutos cristales distribuidos, en principio, al azar en todas las orientaciones posibles. Este polvo cristalino se irradia con una radiación monocromática y siempre habrá cristales en las posiciones adecuadas para satisfacer la ley de Bragg; es como un monocristal orientado en todas las posiciones posibles [3]. Es un método de enorme utilidad en la identificación de materiales sólidos cristalinos y en el estudio de su comportamiento frente a diferentes agentes (temperatura, composición etc.), aunque presenta limitaciones en el análisis estructural, la facilidad de preparación de la muestra, el que todo el registro pueda realizarse en una sola experiencia y el proporcionar una medida precisa de los espaciados reticulares  $hkl$  son cualidades que compensan las limitaciones en el análisis de la estructura cristalina.

### 3.4.2.2 Tamaño de partícula

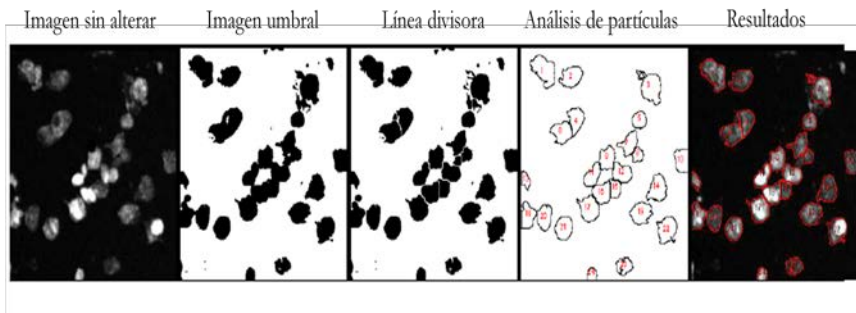
#### *Distribución del tamaño de partícula por Image J*

Para estimar el tamaño de la partícula se realizó el cálculo mediante el programa Image J. Image J es gratuito, y es un programa muy versátil para la manipulación y el procesado de imágenes que se ejecuta mediante Java. (Se puede descargar desde: <http://rsb.info.nih.gov/ij/download.html>).

Una de sus opciones es la determinación automática de las distribuciones de tamaño de partícula. El mayor problema a la hora de contabilizar el número de partículas es el que hace referencia a la mencionada “segmentación”, que consiste en distinguir el objeto del fondo. Una vez, que los objetos han sido segmentados con éxito, pueden entonces ser analizados.

Este procedimiento se observa en la Figura 3.3.

Este programa ofrece la posibilidad de contarlas y medirlas manualmente.



*Figura 3.3 Proceso de segmentación para el recuento final de partículas a partir de una imagen mediante el programa Image J.*



### 3.4.2.3 Caracterización estructural

#### 3.4.2.3.1 Método Rietveld

La determinación de la estructura de un cristal supone el establecer la forma, el tipo y el tamaño de la celdilla unidad, así como el número de átomos en ella y la posición de los mismos. Con toda esta información se sabe exactamente la estructura cristalina, la cual debe justificar las propiedades cristalográficas de la muestra objeto de estudio [4,5]. Además, también aporta información para calibrar la entrada o no de dopantes en la red huésped y conocer el volumen de la celda elemental de la fase cristalina en cuestión.

Así, a partir de los datos de la geometría de difracción y del estudio de las extinciones, se conoce la forma, el tamaño y el tipo de celdilla. Una vez conocido el tipo de celdilla, el siguiente paso consiste en situar los átomos en la red, problema de diferente entidad ya que depende de la complejidad química de la sustancia.

Además, no hay que olvidar que los defectos cristalinos presentes en las muestras se presentan de forma aleatoria, de modo que el estudio será recomendable efectuarlo sobre los resultados de un análisis cristalográfico promedio de varios cristales de la misma sustancia.

Uno de los métodos más comúnmente empleados y que constituye la técnica estándar en el refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de polvo es el Método de Rietveld [6,7]. Este método está basado en el análisis de las “observaciones directas” que se obtienen en un diagrama (DRX) de polvo: el perfil completo del diagrama de difracción obtenido como un conjunto de “número de cuentas”,  $y_{i\text{obs}}$ , para cada posición angular  $2\theta$  ( $i = 1 \dots N$ ). Este método no utiliza ningún tipo de “reducción de datos” o correcciones previas del diagrama observado. Toda la información contenida en el diagrama de

polvo se parametriza en un modelo que se trata de ajustar de forma que la diferencia entre los datos experimentales y los datos calculados sean mínimos.

El modelo completo para calcular el número de cuentas en la posición “ $\theta$ ”, depende de un conjunto de parámetros que pueden dividirse en dos categorías:

1. Parámetros puramente estructurales: posiciones atómicas, factores de ocupación, factores de temperatura.
2. Parámetros de perfil, instrumentales o dependientes de la muestra particular utilizada: corrimiento del cero del difractómetro, parámetros de forma del perfil, parámetros que describen la anchura a media altura, parámetros de celda, factores de escala, parámetros de orientación preferencial, parámetros que describen el fondo, . . . .

Los índices de discrepancia actualmente utilizados en la literatura del método de Rietveld son varios  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_B$ ,  $R_F$ ,  $R_{exp}$ .

$R_{wp}$ , o factor del difractograma ponderado (del inglés *weight profile R-factor*) se define según la ecuación 3.3

$$R_{WP}(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2(obs)}} \quad (3.3)$$

$y_i(obs)$  e  $y_i(cal)$  son las intensidades observadas y calculadas, respectivamente.  $w_i$  es el peso asignado a cada punto.

Es importante observar este índice mientras se realiza el refinamiento, porque su variación nos indicará si se han producido mejoras al ir introduciendo nuevos parámetros en el refinamiento, de ser así disminuirá su valor.

Otro parámetro relacionado con el anterior es  $R_p$ , ecuación 3.4, el significado de las variables ya se han comentado anteriormente.

$$R_P(\%) = 100 \times \frac{\sum_{i=1}^n |y_i(obs) - y_i(cal)|}{\sum_{i=1}^n y_i(obs)} \quad (3.4)$$

Existe otro conjunto de valores de desacuerdo, en estos casos se computan la diferencia entre los factores de estructura  $F_{hkl}$  “observados” y los calculados a partir del modelo estructural refinado. Así se obtiene  $R_F$ , que se calcula según la ecuación 3.5:

$$R_F(\%) = 100 \times \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(cal)|}{\sum_{hkl} F_{hkl}(obs)} \quad (3.5)$$

Donde los sumatorios están extendidos a todas las reflexiones ( $hkl$ ).

Reemplazando los factores de estructura por las intensidades de las reflexiones,  $I_{hkl}$ , se obtiene  $R_I$ , conocido también como  $R_B$  o *R-de-Bragg*. Su cálculo se presenta en la ecuación 3.6.

$$R_I(\%) \equiv R_B(\%) = 100 \times \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(cal)|}{\sum_{hkl} I_{hkl}(obs)} \quad (3.6)$$

En un caso ideal, el valor final de  $R_{WP}$  debe aproximarse al factor estadístico esperado,  $R_{exp}$ , cuyo cálculo se presenta en la ecuación 3.7.

$$R_{exp}(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2(obs)}} \quad (3.7)$$

Donde  $N$  es el número de observaciones independientes,  $P$  el número de parámetros refinados y  $C$  el número de ecuaciones que restringen el refinamiento.  $R_{exp}$  refleja la calidad de los datos. El cociente entre  $R_{WP}$  y  $R_{exp}$  se define como el parámetro  $\chi^2$  (ecuación 3.8) y se denomina bondad de ajuste

Para un caso ideal,  $\chi^2$  debería ser próximo a la unidad. En cuanto al valor de los demás índices de desacuerdo para considerar el modelo estructural correcto no hay por el momento una solución rigurosa [8].

$$\chi^2 = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} \quad (3.8)$$

En general, en la forma de presentar los resultados globales del ajuste con el método de Rietveld, se requiere la presentación de un dibujo completo del perfil del difractograma observado, del calculado, de la diferencia  $y_{obs}-y_{cal}$  en cada punto del difractograma y la señalización de las posiciones de las reflexiones de Bragg. Este procedimiento es necesario para añadir la información que no está contenida en los valores de los índices de discrepancia anteriormente mencionados.

#### 3.4.2.3.2 Programa Dicvol

El método dicotómico está basado en la variación en el espacio directo de las longitudes de los parámetros de celda y de los ángulos entre ejes para intervalos finitos, seguido de una reducción progresiva de intervalos por medio de un procedimiento de dicotomía. Este método exhaustivo fue propuesto por Louër y Louër [9] y sus principios son aplicados en el programa DICVOL. En los años noventa [10], fue descrita una nueva versión (DICVOL91). La estrategia para indexar comienza con la simetría cúbica y termina con el sistema triclinico. El programa fue puesto a prueba con un gran número de datos de difracción de polvo muy precisos mostrando un gran porcentaje de éxito.

Este método consiste en variar los parámetros de la celda unitaria dentro de ciertos límites establecidos por el usuario, hasta encontrar una celda

cuyos máximos de difracción calculados se encuentren suficientemente cerca de los experimentales.

Para poder evaluar la veracidad de los parámetros de red asignados por estos y otros programas, se han definido las llamadas figuras de mérito  $M$  de Woolf (ecuación 3.9) y  $F$  de Snyder (ecuación 3.10), las cuales quedan expresadas matemáticamente de la siguiente manera:

$$M_{20} \equiv \frac{Q_{20}}{2 \langle Q \rangle N_c} \quad (3.9)$$

$$F_N \equiv \frac{N_{obs}}{(|\Delta 2\theta| \cdot N_c)} \quad (3.10)$$

Donde:

$Q_{20}$  es el valor de  $Q$  (*perfil de difracción*) para la vigésima línea observada e indexada.

$N_c$  es el número de picos calculados.

$\langle Q \rangle$  es la discrepancia promedio entre  $Q_{obs}$  y  $Q_{calc}$  para esas 20 líneas.

$N_{obs}$  es el número de picos observados.

$|\Delta 2\theta|$  es la desviación media absoluta entre los valores de  $2\theta$  experimentales y calculados.

El índice  $M$  da una idea cuantitativa de que tan buena es la asignación de la celda unitaria. La celda unidad será tanto más fiable cuanto mayor sea el número de reflexiones observadas interpretadas. Soluciones con  $M_{20} \geq 20$ , indica que la celda tiene una alta probabilidad de ser correcta. Por otro lado el índice  $F_N$  indica, además, la precisión de las posiciones angulares observadas, así como la interpretación total del espectro de difracción. Al igual que para  $M_{20}$ , soluciones con  $F_N \geq 20$  deben ser consideradas.

### *3.4.3 Técnicas espectroscópicas*

#### *3.4.3.1 Espectroscopia Infrarroja (IR)*

La espectroscopia Infrarroja (IR) es una técnica muy útil para la identificación de determinados grupos químicos o entornos de coordinación presentes en los sólidos. Esta técnica se basa en la excitación mediante radiación infrarroja de los modos vibracionales de los enlaces que componen el material. Esto implica una absorción de las frecuencias específicas dentro del intervalo de la radiación infrarroja para generar un espectro con unas bandas características de las vibraciones de los distintos enlaces. De ahí la importancia de esta técnica en la identificación de determinados grupos químicos.

Por ello se analizaron por esta técnica todos los geles secos y las muestras tratadas térmicamente con el fin de analizar la naturaleza de los diferentes enlaces presentes en las mismas, así como el grado de desarrollo de la red polimérica en las muestras geles.

#### *3.4.3.2 Caracterización por espectroscopia Raman*

La espectroscopia Raman está relacionada con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Cuando una radiación pasa a través de un medio transparente, una fracción del haz se dispersa en todas las direcciones por acción de las especies presentes. La longitud de onda de una pequeña fracción difiere de la del haz incidente, siendo los desplazamientos de la  $\lambda$  dependientes de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. La radiación emitida es de tres tipos:

Dispersión Rayleigh, no hay pérdida de energía y como consecuencia, las colisiones que tienen lugar entre el fotón y la molécula se dice que son elásticas. Coincide con la misma frecuencia que la fuente de excitación,  $\nu_{ex}$ .

Dispersión Raman-Stokes, en la que la radiación ha cedido energía a la molécula y, por tanto, su frecuencia disminuye,  $\nu = \nu_{ex} - \nu_m$ .

Dispersión Raman-antiStokes, en la que la radiación ha tomado energía de la molécula y, por tanto, su frecuencia aumenta,  $\nu = \nu_{ex} + \nu_m$ .

Para que una rotación o vibración molecular dé lugar a línea Raman es necesario que en la rotación o vibración correspondiente haya variación en la polarizabilidad de la molécula.

Cabe destacar, que tanto la técnica de espectroscopia Raman como la infrarroja son dos métodos bastante complementarios, y son útiles para la determinación de estructuras moleculares. Además, la espectroscopia Raman se utiliza también en el seguimiento de cambios composicionales en disoluciones sólidas.

La espectroscopia Raman ha sido muy utilizada para el estudio de diferentes sistemas, por ejemplo en el caso de la circona parcialmente estabilizada (PSZ), circona completamente estabilizada (FSZ), circona monoclinica, así como para el estudio de las transiciones de circona cúbica y/o tetragonal a monoclinica [11,12]. Los estudios cuantitativos realizados en el polimorfo cúbico son escasos debido a la dificultad que presenta su espectro Raman: pocas bandas, sin una clara definición y con un importante ruido de fondo que disminuye al aumentar la frecuencia [13]. El espectro de la estructura cristalina cúbica se caracteriza por un hombro ancho entre 530-670  $\text{cm}^{-1}$  además de un elevado ruido de fondo [14].

En el presente trabajo se utilizó la espectroscopia Raman para el seguimiento e identificación de los diferentes polimorfos de los sistemas de

ZrO<sub>2</sub> y ZrSiO<sub>4</sub> dopados con Pr, con el fin de discernir las fases tetragonal, monoclinica y cúbica, en el caso en que estuviera presente, y circón.

### *3.4.3.3 Caracterización por espectroscopia Ultravioleta-Visible y evolución colorimétrica CIEL \*a\*b\**

Las muestras representativas calcinadas en polvo fueron caracterizadas por espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis) y evaluadas colorimétricamente determinándose los parámetros *CIEL \*a\*b\**.

La obtención de los espectros ópticos de absorción de las disoluciones sólidas de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> y Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> preparados es interesante debido a que las propiedades colorimétricas de estos sistemas están condicionadas en gran medida por las transiciones electrónicas de los electrones de la capa *f* del praseodimio, por la simetría del entorno de coordinación del catión metálico (Pr<sup>3+</sup> o Pr<sup>4+</sup> en nuestro caso) en la estructura del pigmento, así como por la presencia de defectos cristalinos, entre otros factores. La diferente simetría del entorno de coordinación del praseodimio, incluyendo cualquier distorsión de este entorno, así como la mayor o menor fuerza del campo cristalino, es decir, la naturaleza y fuerza del enlace con los ligandos (iones óxido) pueden influir en la distribución de los niveles de energía de los cationes metálicos, provocando modificaciones o desplazamientos en las bandas de absorción y por tanto en el color obtenido.

### *3.4.3.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)*

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en disolución es una de las técnicas más poderosas para la elucidación estructural



de compuestos moleculares mediante la caracterización de los desplazamientos químicos, los acoplamientos y las intensidades relativas de las bandas de resonancia. A diferencia de los resultados obtenidos en los espectros en disolución, las bandas de los espectros en estado sólido son mucho más anchas debido a la diferencia de movilidad de las moléculas. Para suplir esta insuficiencia de movimiento molecular se utilizó la rotación macroscópica. Esta técnica es conocida como giro del ángulo mágico (MAS, sus siglas en inglés). Que se basa en hacer girar la muestra sólida lo suficientemente rápido alrededor de un eje donde se forma un ángulo de  $54.7^\circ$  con la dirección principal del campo magnético externo, denominado ángulo mágico, el ensanchamiento dipolar se promedia y se pueden obtener espectros de alta resolución [15,16].

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  se empleó para conocer el entorno estructural de los núcleos de silicio, así como para caracterizar el estado de polimerización de los silicatos en un compuesto.

En estudios anteriores [17,18] se ha demostrado que los desplazamientos químicos de  $^{29}\text{Si}$  RMN a altas resoluciones para los silicatos sólidos dependen principalmente del grado de condensación del tetraedro de silicio-oxígeno y éste está bastante próximo a las señales químicas de  $^{29}\text{Si}$  de los aniones silicato en disolución. Aumentar la condensación de los aniones, desde sencillos a dobles tetraedros, y en relación con las cadenas, las capas, y finalmente a tectosilicatos, conduce a aumentar el apantallamiento del  $^{29}\text{Si}$  de unos -65 a -70 ppm en monosilicatos (nesosilicatos) con una diferencia alrededor de 10 ppm para cada tipo de condensación próximo, de modo que los tectosilicatos y los polimorfos  $\text{SiO}_2$  resuenan por encima de -100 ppm a partir del  $\text{Me}_4\text{Si}$  (señales diamagnéticas negativas).

Algunas señales químicas de  $^{29}\text{Si}$  de los silicatos naturales y sintéticos estudiados figuran en la Tabla 3.1. Los silicatos son clasificados en función del tipo anión de acuerdo con Strunz [20] y Liebau [21] como neso- y

nesosubsilicatos, sorosilicatos, ino- y ciclosilicatos, y filosilicatos. La condensación de los tetraedros  $\text{SiO}_4$  aumenta en este orden, desde tetraedros simples (neso o monosilicatos) a tetraedros dobles (soro- o disilicatos), cadenas (inosilicatos) y ciclos, y capas (filosilicatos).

*Tabla 3.1 Señales químicas de  $^{29}\text{Si}$  RMN de algunos silicatos y geles de sílice [19].*

Sitio tetraédrico	$\delta$	compuesto
$\text{Q}^4_{\text{Al}^0}$	-78.8	Andalucita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ )
$\text{Q}^4_{\text{Al}^0}$	-82.9	Cianita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ )
$\text{Q}^4_{\text{Zr}^0}$	-81.6	Circón ( $\text{ZrSiO}_4$ )
$\text{Q}^1_{\text{Ba}, 1\text{T} 1^2}$	-94.2	Benitoíta ( $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ )
$\text{Q}^2_{\text{Ba}, 1\text{T} 1^1}$	-82.0	Fresnoíta ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) <sup>a</sup>
$\text{Q}^4_{\text{Ba}^0}$	-70.3	Silicato de bario ( $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ )
$\text{Q}^4$	-109.3	
$\text{Q}^3$	-99.8	Geles de sílice
$\text{Q}^2$	-90.6	

Por lo tanto, el empleo de esta espectroscopia mediante la técnica MAS proporciona información sobre la estructura de los silicatos (tetraedros  $\text{SiO}_4^{4-}$ ). Las 5 posibles señales (con diferentes  $\delta$ ) obtenidas en un espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN corresponden a diferentes entornos electrónicos del átomo de Si, que depende de la longitud del enlace Si-O, el ángulo Si-O-Si y la naturaleza de los átomos vecinos. Los desplazamientos químicos dependen del grado de condensación de los tetraedros  $\text{SiO}_4^{4-}$ , es decir, del número de átomos de oxígeno compartidos por dos tetraedros (o la conectividad entre tetraedros) en un

proceso conocido como polimerización inorgánica. Cada tipo de conectividad se denomina  $Q^n$ , donde  $n$  corresponde al número de átomos de oxígeno compartidos. Por tanto, las configuraciones que se pueden obtener son:

- $Q^0$ , donde el átomo de silicio no comparte ningún oxígeno ( $SiO_4^{4-}$ ).
- $Q^1$ , representa un tetraedro que comparte un oxígeno, es decir un dímero o silicato terminal en una cadena ( $Si(OSi)O_3^{3-}$ ).
- $Q^2$ , es un tetraedro que comparte dos átomos de oxígeno con otros dos tetraedros ( $Si(OSi)_2O_2^{2-}$ ), dando lugar a un grupo intermedio en una cadena.
- $Q^3$ , corresponde a silicatos intermedios que unen dos cadenas con tres átomos de oxígeno compartidos ( $Si(OSi)_3O^-$ ).
- $Q^4$ , indica la presencia de tetraedros que comparten todos sus oxígenos con otros 4 tetraedros ( $Si(OSi)_4$ ), dando lugar a una configuración tridimensional.

Los desplazamientos químicos correspondientes a las cinco configuraciones descritas se muestran en la Tabla 3.2. El proceso general de transformación parte de la fase anhídrida, la cual corresponde al estado monomérico ( $Q^0$ ), el cual experimenta un proceso de polimerización a medida que la hidratación transcurre, dando lugar a dímeros y cadenas de silicatos.

*Tabla 3.2 Intervalo de las señales químicas  $^{29}Si$  de los silicatos con diferente grado de condensación de los tetraedros  $SiO_4$  ( $Q^0$ , nesosilicatos;  $Q^1$ , sorosilicatos;  $Q^2$ , inosilicatos;  $Q^3$ , filosilicatos;  $Q^4$ , polimorfos  $SiO_2$ ) [18, 22].*

Intervalo de desplazamientos químicos (ppm)				
$Q^0$	$Q^1$	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
-66 a -74	-75 a -82	-85 a -89	-95 a -100	-103 a -115

### *3.4.4 Técnicas de microscopía electrónica*

Las muestras tratadas térmicamente se caracterizaron microestructuralmente por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET, o TEM en las siglas anglosajonas) y por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB, o SEM en las siglas anglosajonas).

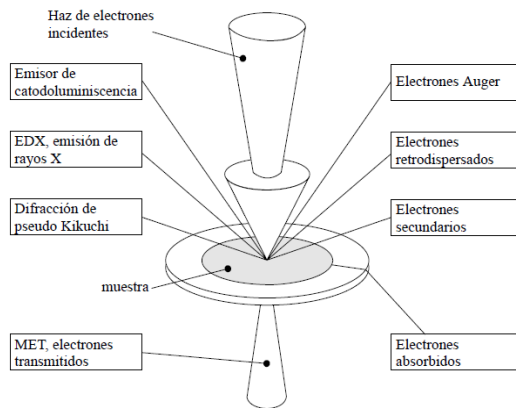
#### *3.4.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Barrido (MEB)*

Mediante el empleo de las técnicas de microscopía electrónica se puede tener un conocimiento microestructural más profundo de las muestras, siendo posible por ejemplo determinar la morfología de las fases cristalinas y amorfas, la proporción cuantitativa de las mismas, la magnitud de la cristalización, su geometría y orientación, la distribución espacial de las fases y el gradiente de composición química y de fases, en masa y en superficie si se usan simultáneamente técnicas de microanálisis incorporadas al microscopio electrónico.

Las técnicas de microscopía electrónica se basan en la interacción de un haz de electrones con la materia. Al hacer incidir un haz focalizado de electrones sobre un material, parte de los electrones serán absorbidos o transmitidos por el material, pero otros darán lugar a la producción de diversas señales que aportan información relevante acerca de la microestructura y composición de esa zona de la muestra [23].

Por lo tanto, observando la Figura 3.4 el empleo de electrones transmitidos da lugar a la llamada Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y el de electrones secundarios o retrodispersados a la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La mayor diferencia entre el MEB y el MET estriba en el poder de resolución y la profundidad de campo. Así, la MET tiene una mayor resolución que la MEB. Pero sin embargo, la MEB alcanza profundidades de campo del orden de los 50 nm, mientras que con la MET la mayor profundidad de campo conseguida es escasamente 1 nm. Así, se entiende que la MEB sea la técnica más apropiada para observar la topografía de la muestra por su mayor profundidad de campo, mientras la MET sea la técnica más idónea para controlar el tamaño de partícula debido a su elevado poder de resolución.



*Figura 3.4 Efecto de la interacción de un haz de electrones con la materia. Diversas partículas y radiación que producen.*

### 3.5 Bibliografía

- [1] M. Pozas, *Análisis cuantitativo de fases cristalinas en difracción de muestras policristalinas. Método Debye-Scherrer*, Ed. J.A. Saja, Universidad de Valladolid, (1978).
- [2] W.A. Mitchell, *A method for quantitative mineralogical analysis by X-ray powder diffraction*, *Min. Mag.*, **32**, (1960), 492-499.
- [3] L.V. Azaroff, W.J. Buerger, *The powder method in X-ray crystallography*, Mc Graw-Hill Book Co., New York, (1958).
- [4] J.D.G. Donnay, *Crystal data, Determinative tables*, American Crystallographic Association, (1963).
- [5] R.W.G. Wyckoff, *Crystal structures 2*, Ed. Interscience, New York, (1963).
- [6] H.M. Rietveld, *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*, *Acta Crystallogr.*, **22**, (1967), 151-152.
- [7] H.M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, *J. Applied Crystallogr.*, **2**(2), (1969), 65-71.
- [8] V. Esteve, *El método Rietveld*, Publicaciones de la Universidad Jaume I, (2006).
- [9] D. Louër, M. Louër, *Trial-and-error method for automatic indexing of powder diagrams*, *J. Appl. Cryst.*, **5**(1), (1972), 271-275.
- [10] A. Boultif, D. Louër, *Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method*, *J. Appl. Cryst.*, **24**(6), (1991), 987-993.
- [11] J.C. Hamilton, A.S. Nagelberg, *In situ Raman spectroscopic study of yttria-stabilized zirconia attack by molten sodium vanadate*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(10), (1984), 686-690.

- [12] R.H. Dauskardt, D.K. Veirs, R.O. Ritchie, *Spatially resolved Raman spectroscopy study of transformed zones in magnesia-partially-stabilized zirconia*, J. Am. Ceram. Soc., **72**(7), (1989), 1124-1130.
- [13] C. Perry, D. Liu, R. Ingel, *Phase characterization of partially stabilized zirconia by Raman spectroscopy*, J. Am. Ceram. Soc., **68**(8), (1985), C-184-C-187.
- [14] C.G. Kontoyannis, M. Orkoula, *Quantitative determination of the cubic, tetragonal and monoclinic phases in partially stabilized zirconias by Raman spectroscopy*, J. Mat. Sci., **29**(20), (1994), 5316-5320.
- [15] J.I. Iggo, *NMR Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Oxford science publications, (1999).
- [16] M.J. Duer, *Solid-State NMR*, Blackwell Science, (2002).
- [17] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samosan, G. Engelhardt, A-R. Grimmer, *Structural studies of silicates by solid-state high-resolution Si-29 NMR*, J. Am. Chem. Soc., **102**(15), (1980), 4889-4893.
- [18] M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samosan, G. Engelhardt, A-R. Grimmer, *Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates*, J. Phys. Chem., **88**, (1984), 1518-1522.
- [19] M. Andrianainarivelo, R. Corriu, D. Leclercq, P. Hubert Mutin, A. Vioux, *Mixed oxides SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> by a non-hydrolytic Sol-Gel route*, J. Mater. Chem., **6**(10), (1996), 1665-1671.
- [20] H. Strunz, *Mineralogische tabellen*, Geest and Portig K-G., Leipzig, (1970).
- [21] F. Liebau in *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/3, Springer-Verlag, Berlin, (1972), capítulo 14-A.
- [22] E. Brunner, C. Gröger, K. Lutz, P. Richthammer, K. Spinde, M. Sumper, *Analytical studies of silica biomineralization: towards an understanding of silica processing by diatoms*, Appl. Microbiol. Biotechnol., **84**, (2009), 607-616.

[23] P.J. Goodhew, F.J. Humphreys, *Electron microscopy and analysis*, Taylor & Francis, (1988).





# CAPÍTULO 4

## SISTEMA Pr-ZrSiO<sub>4</sub>

*La primera etapa de este trabajo conlleva el conocimiento de la reactividad y las características estructurales y microestructurales de las fases intermedias metaestables y finales de las muestras con estequiometría Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> y de su estabilidad dependiente tanto del contenido de dopante como del tratamiento térmico. Las muestras se han sintetizado mediante el método sol-gel y se han caracterizado mediante difracción de rayos X y diferentes técnicas espectroscópicas y de microscopía usuales en química del estado sólido.*



## 4. SISTEMA Pr-ZrSiO<sub>4</sub>

### 4.1 Introducción

Los sistemas pigmentantes basados en la estructura circón han sido utilizados industrialmente desde hace, por lo menos, cinco décadas. Estos materiales cumplen con los requisitos (o propiedades) con lo que respecta a la estabilidad química a altas temperaturas en vidrios corrosivos (o esmaltes) y a una fuerza tintórea alta. Uno de estos pigmentos es el llamado amarillo de praseodimio circón, en el cual el catión praseodimio es el que da lugar al color amarillo [1].

Desde los primeros estudios sobre este sistema de pigmentación en el año 1960, varios autores se han preocupado por aspectos técnicos con el fin de mejorar su producción industrial [2,3]. En cuanto a los conocimientos fundamentales de este sistema de pigmentación, se asume que su color amarillo se debe a la formación de una disolución sólida basada en la estructura de circón, en la que el catión praseodimio ocupa posiciones estructurales en la red de circón [4]. Recientemente varios autores han tratado diferentes aspectos relativos a las características estructurales y químicas de este sistema pigmentante. Por ejemplo, Ocaña y col. [5] estudiaron el estado de oxidación y localización de las especies químicas de praseodimio en la matriz de circón en muestras de circón dopado con Pr en polvo obtenidas por reacción convencional de óxidos metálicos y mineralizadores o agentes fundentes. Los resultados de difracción de rayos X y de las espectroscopias de absorción de rayos X (XAS, XANES y EXAFS, sus siglas en inglés), concluyeron que el catión praseodimio se encontraba mayoritariamente en estado tetravalente

(Pr<sup>4+</sup>) en la disolución sólida Pr-ZrSiO<sub>4</sub> formada. En la Figura 4.1 se comparan los espectros XANES del borde  $L_{III}$  de una muestra de praseodimio dopado con circón con Pr (III)-acetato y Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (~ 67% de Pr<sup>4+</sup> en este óxido) utilizados ambos como referencias. Los autores atribuyen el borde de absorción a 5.954 eV tanto al Pr<sup>3+</sup> como al Pr<sup>4+</sup>, mientras que el borde de absorción  $L_{III}$  a 5.965 eV es sólo producido por el estado de oxidación IV. Por lo tanto, no se puede excluir la presencia de cierta cantidad de Pr<sup>3+</sup> en las muestras de circón dopado con Pr por comparación directa de las intensidades relativas de estas muestras en el espectro de XANES. Sin embargo, la baja intensidad relativa del borde a 5.954 eV observada para los polvos de circón dopado con Pr sugiere que una gran cantidad de iones praseodimio se encuentran en estado tetravalente. Para elucidar la posición del Pr en la red de circón se llevó a cabo el análisis de la región EXAFS del espectro XAS Figura 4.2 (a) donde debido a la compleja estructura cristalina de estos compuestos, no fue sencillo el análisis cuantitativo del entorno atómico. El análisis cuantitativo del espectro EXAFS se llevó a cabo considerando inicialmente dos entornos para los cationes Pr, las posiciones tetraédricas del Si<sup>4+</sup> y las posiciones dodecaédricas triangulares del Zr<sup>4+</sup> en la red de circón. Las oscilaciones EXAFS experimentales y teóricas, Figura 4.2 (b), ofrecen números de coordinación para el Pr similares a los correspondientes a los cationes Zr<sup>4+</sup> en la red de circón. Estos resultados mostraron que hay solo un tipo de cationes Pr (Pr<sup>4+</sup> de acuerdo con el espectro de XANES) en las muestras de circón dopado con Pr. Donde el catión Pr se encuentra sustituyendo a los cationes Zr<sup>4+</sup> que ocupan exclusivamente las posiciones dodecaédricas triangulares en la red de circón [5,6]. Estudios posteriores por diferentes técnicas han mostrado, no obstante, resultados contradictorios tanto en la posición estructural ocupada por el catión Pr, como en el estado de oxidación. Badenes y col. prepararon muestras de Pr-circón utilizando diferentes procedimientos sintéticos con y sin mineralizadores [7].

Los resultados concluyeron que el Pr-ZrSiO<sub>4</sub> final parece tener una naturaleza mixta de disolución sólida y pigmento encapsulado, coexistiendo Pr<sup>4+</sup> y Pr<sup>3+</sup> en cada uno de los componentes pigmentantes finales. Del Nero y col. prepararon muestras de Pr-circón por técnicas sol-gel y conteniendo diferentes mineralizadores [8]. En este estudio mediante espectroscopia de reflectancia difusa se evidenció la presencia de Pr<sup>3+</sup> en el Pr-ZrSiO<sub>4</sub> final. Así, Kar y col. en un reciente estudio sobre el procesamiento y caracterización de este sistema pigmentante manifestó que la intensidad de la coloración amarilla obtenida de las muestras preparadas con mineralizadores por el método de síntesis de estado sólido, se debía a la presencia de Pr<sup>3+</sup> en las posiciones dodecaédricas disponibles en la red de circón [9].

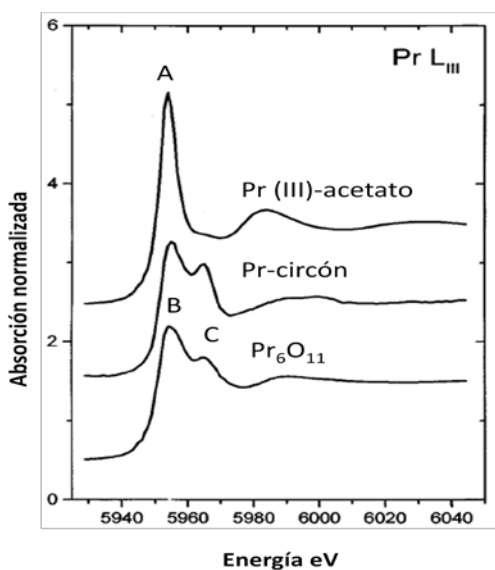


Figura 4.1 Espectro XANES borde Pr L<sub>III</sub> de las muestras de circón dopado Pr, Pr (III)-acetato y Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> [5].

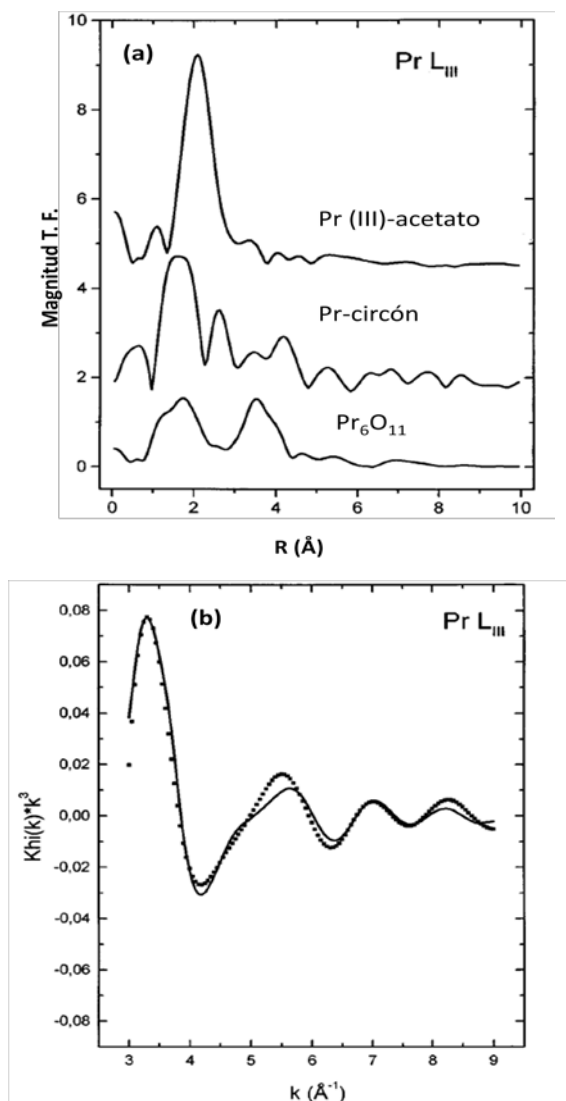


Figura 4.2 (a) Funciones de la transformada de Fourier (TF) obtenidas para las oscilaciones EXAFS Pr L<sub>III</sub> de las muestras de circon dopado Pr, Pr (III)-acetato y Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. (b) Inversa transformada Fourier (línea de puntos) del espectro EXAFS Pr L<sub>III</sub> registrado para el circon dopado Pr [5].

A pesar de los resultados obtenidos en la literatura, es evidente que existe cierta controversia en muchas de las características fundamentales del sistema Pr-circón y es necesario aportar un mayor conocimiento sobre la naturaleza de este sistema pigmentante, a fin de no sólo mejorar su técnica de fabricación sin necesidad de utilizar mineralizadores, sino también para contribuir a aclarar algunos aspectos fundamentales de los materiales particulados de la disolución sólida Pr-ZrSiO<sub>4</sub>. Por lo tanto, algunas de las características concretas que se deben tratar en este sistema de pigmentación serían: (a) demostrar su naturaleza como disolución sólida, probando la variación de los parámetros de celda con el aumento del contenido de praseodimio dentro de la red de circón en una serie de muestras, (b) estimar el límite de solubilidad del Pr en la red huésped de circón y (c) dilucidar la distribución del dopante dentro de la estructura final y el estado de oxidación de los cationes de Pr en el circón. Con el fin de obtener más resultados concluyentes sobre las características del Pr-ZrSiO<sub>4</sub>, se deben utilizar procedimientos sintéticos que permitan controlar la cinética de reacción en diferentes etapas sobre un intervalo de temperaturas hasta la formación del circón.

Cabe destacar que los conocimientos fundamentales de estos materiales de Pr-circón monofásico podrían permitir ampliar sus potenciales aplicaciones a otros campos industriales, tales como sensores químicos, como se ha demostrado recientemente en el sistema pigmentante V-circón [10,11].

El método sol-gel, al presentar condiciones moderadas de reacción, posee varias ventajas sobre otros métodos para la preparación de productos sólidos monofásicos finales y/o transitorios metaestables. Por ejemplo, en publicaciones anteriores [12,13] sobre el sistema pigmentante V-circón se obtuvieron productos finales monofásicos a partir de una serie de geles precursores sin utilizar mineralizadores mediante el método sol-gel,



aumentando las cantidades de vanadio como dopante y aplicando diferentes tratamientos térmicos.

El principal objetivo del presente capítulo es, por lo tanto, adquirir conocimientos fundamentales sobre la disolución sólida praseodimio-circón. Para ello, el tratamiento de los geles precursores sin mineralizadores, con composiciones nominales Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> ( $0 \leq x \leq 0.15$ ), en el intervalo de temperatura hasta la formación de la disolución sólida circón, permitirá tanto el control de la reactividad como dilucidar los cambios químicos y estructurales a través de todo el proceso que conduce a los materiales de Pr-ZrSiO<sub>4</sub>. Además, se investigará la distribución y el estado químico del catión praseodimio en sus diferentes etapas. Por último, se estudiará la electroquímica de las disoluciones sólidas Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> y su efecto en la reducción electroquímica del oxígeno molecular en disoluciones orgánicas polares.

## 4.2 Procedimiento experimental

### 4.2.1 Preparación de las muestras

El método utilizado en la preparación de las muestras fue el método sol-gel por vía no acuosa. Los geles precursores con composiciones Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con  $x = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.1, 0.125$  y  $0.15$ , se prepararon de la siguiente forma [14]:

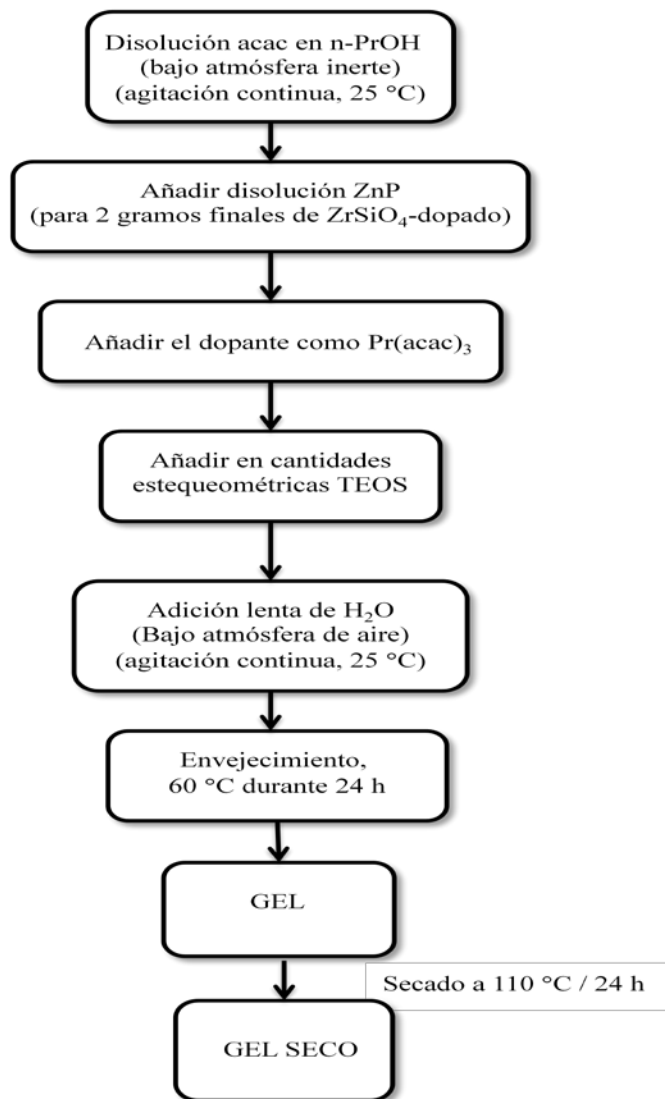
En la Figura 4.3 se detallan esquemáticamente las etapas desarrolladas para preparar las muestras. La cantidad necesaria de circonio n-propóxido (ZNP, Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>) para preparar 2 gramos de circón dopado final se disolvió en 1-propanol (n-PrOH) y acetilacetona (acac, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>). El papel del acac es ralentizar los procesos de hidrólisis y condensación. El primer paso en la preparación de los geles de circón dopados se llevó a cabo bajo atmósfera inerte

para evitar una hidrólisis no controlada. La cantidad adecuada de Pr, como acetilacetato de praseodimio (Pr(acac)<sub>3</sub>, PrC<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>) se añadió a la disolución de ZNP en 1-propanol y acac. Seguidamente, cantidades estequiométricas de tetraetilortosilicato (TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) y H<sub>2</sub>O se añadieron a la disolución. La mezcla final se introdujo dentro de un recipiente de polietileno y se mantuvo a 60 °C durante 24 horas, obteniéndose para todas las composiciones un gel translúcido. Las relaciones molares ZNP:n-PrOH:acac:TEOS:H<sub>2</sub>O fueron 1:8:1:1:5.5 para todos los geles preparados, tal y como muestra la Tabla 4.1.

Los geles homogéneos fueron secados primero a temperatura ambiente durante dos días y finalmente a 110 °C durante 24 horas. Los geles precursores secos fueron tratados en un amplio intervalo de temperaturas desde 400 °C hasta 1600 °C con diferentes tiempos de calcinación.

*Tabla 4.1. Relaciones molares entre las diferentes especies.*

ZNP:n-PrOH	1:8
ZNP:acac	1:1
ZNP:TEOS	1:1
ZNP:H <sub>2</sub> O	1:5.5



*Figura 4.3 Diagrama de flujo del método de preparación sol-gel para las muestras Pr-ZrSiO<sub>4</sub>.*

#### 4.2.2 Técnicas de caracterización

Todas las muestras fueron estudiadas mediante ATD/TG, utilizando un termoanalizador TG-STDA Mettler Toledo modelo TGA/SDTA851e/ LF/1600 con atmósfera de aire, en crisoles de platino, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en el intervalo de temperaturas de 25-1200 °C. La muestra de referencia utilizada fue la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron por el método de polvo cristalino, con un intervalo  $2\theta$  entre 15 y 65°, con velocidad de goniómetro de 0.08° de paso y tiempo de recogida de cuentas por paso de 3 segundos. Las medidas se obtuvieron en un difractómetro Bruker AXS D5005 (DRXP) con radiación K $\alpha$  del Cu, con un voltaje de 30 kV e intensidad de 40 mA. Las muestras se prepararon espolvoreando sobre un portamuestras de vidrio con silicona, que hace de base de sujeción de los polvos cristalinos. Las condiciones de trabajo en la colección de los difractogramas para el método de Rietveld se midieron en un difractómetro Bruker D8 Avance A25 con un intervalo  $2\theta$  de 10-110°, con velocidad del goniómetro de 0.02° de paso y tiempo de recogida de cuentas por paso de 2 segundos, con rendijas de 0.5 y 3 mm y detector lineal con apertura de 3°. Con un voltaje de 30 kV, intensidad de 40 mA y rotación de 6 r.p.m. Las muestras se prepararon mediante compactación.

Los espectros infrarrojos realizados en este trabajo se obtuvieron en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo Avatar 320, por el método de la pastilla KBr, en un intervalo de onda comprendido entre 400 y 3000 cm<sup>-1</sup>, aunque en este trabajo se represente principalmente en el intervalo entre 400 y 1400 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la frecuencia de los grupos inorgánicos.

Los espectros Raman se registraron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Horiba modelo Yvon iHR320. Las condiciones de trabajo utilizadas fueron un láser YAG a 532 nm con una potencia máxima de 60 mW. Las muestras se midieron en geometría de retrodispersión a temperatura ambiente. Se usó un microscopio con objetivo 50x para centrar el láser en la muestra y recoger la luz dispersada en el espectrómetro. Se analizaron más de 3 zonas de la muestra para obtener resultados representativos. El tiempo de exposición, el número de adquisiciones y la potencia del láser variaron entre 5-30 s, 3-10 y 30-60 mW, respectivamente. El tratamiento de los datos se realizó mediante un software LabSpec de Jobin Yvon.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>29</sup>Si para el sistema Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Avance III con imán de boca ancha (WB) de 400 MHz, utilizando una sonda de 4 mm y trabajando a una frecuencia de 79 KHz. Se empleó la técnica de giro al ángulo mágico (MAS), con una velocidad de giro de 10 KHz. Los parámetros de adquisición más relevantes son: pulso de observación (90°) de 4 μs, tiempo de espera (*dt*) de 30 s, ventana espectral de 64000 Hz (800 ppm), tiempo de adquisición de 0.0799 s y número de acumulaciones de 2900.

La caracterización mediante espectroscopia óptica de absorción de las muestras tratadas térmicamente se realizó en un espectrofotómetro JASCO V-670 con un intervalo de longitudes de onda entre 200-2000 nm. Calibrándose el aparato previamente a las medidas del espectro de absorbancia, con un blanco de sulfato de bario.

La evolución colorimétrica de los parámetros  $L^*a^*b^*$  de las muestras representativas se realizó en el mismo espectrofotómetro JASCO utilizando un

patrón de iluminación  $C$ , siguiendo el método colorimétrico CIE- $L^*a^*b^*$  recomendado por la CIE (Comission Internationale de l'Eclairage, conocidas sus siglas en francés). En este sistema colorimétrico,  $L^*$  es la luminosidad del color ( $L^*=0$  cuando es negro y 100 cuando es blanco),  $a^*$  es el eje verde (-)/rojo (+), y  $b^*$  es el eje azul (-)/amarillo (+).

En el presente trabajo se hizo uso de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET). El microscopio electrónico de barrido fue un Hitachi 4100 FE. Las condiciones de operación para la observación de la microestructura de las muestras fueron: voltaje de aceleración= 30 kV, intensidad de sonda = 10  $\mu$ A. Las muestras en polvo se depositaron sobre un portamuestras de aluminio, y se recubrieron con una capa fina de Au-Pd usando un equipo BIORAD modelo SC-500 Sputter Coater. Este recubrimiento se realiza para evitar que las muestras se carguen en exceso al ser irradiadas por el haz de electrones, y se consiga así una mejor observación de la muestra.

El microscopio electrónico de transmisión utilizado fue un JEOL JEM-1010 (100 KV) con cámara digital MegaView III y software de adquisición de imágenes "AnalySIS".

Las muestras se prepararon mediante dispersión durante varios minutos con un equipo de ultrasonidos (250/450 Digital Sonifier Branson) disueltas en su correspondiente alcohol. Posteriormente, cada muestra se depositó sobre una rejilla de cobre recubierta de una capa fina agujereada de carbono (SPI Lacey Carbon Film on Copper Grid), sobre la cual se realizó la observación.

## 4.3 Resultados y discusión

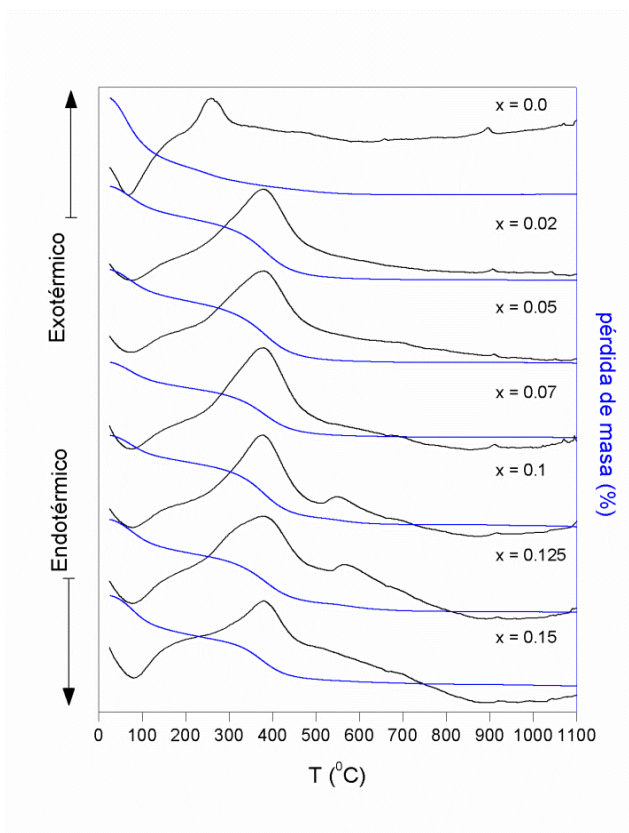
### 4.3.1 *Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG)*

El comportamiento térmico de los polvos precursores, obtenidos vía sol-gel con hidrólisis controlada, se estudió en atmósfera de aire desde 50 °C hasta 1300 °C y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min por análisis térmico diferencial y termogravimétrico.

Este tipo de análisis térmico fue realizado con el objetivo de estudiar los cambios físicos (endotérmicos o exotérmicos) en las muestras de interés observando las ganancias o pérdidas de masa, y a partir de los resultados del mismo establecer los tratamientos térmicos a utilizar.

Como se observa en la Figura 4.4, las curvas de ATD muestran un pico endotérmico por debajo de 100 °C que corresponde a la pérdida de masa (~10 %) en la curva de TG causada por desorción sucesiva de agua libre y adsorbida físicamente [7,15]. Seguidamente, aparecen dos picos exotérmicos intensos a 150 °C y 375 °C asociados a la pérdida del disolvente (propanol) y a la combustión de restos orgánicos tales como acetilacetonato, n-propóxido utilizado como precursor, grupo etoxi procedente del TEOS, etc. Por lo tanto, en este caso los resultados de la curva de TG muestran una pérdida de masa en total del 20 %.

En un intervalo de temperaturas entre 450-550 °C se produce en la circona un efecto exotérmico asociado a la formación de fase cristalina ZrO<sub>2</sub> tetragonal, sin pérdida de masa (por DRX se verifica este fenómeno de cristalización sometiendo las muestras a un calentamiento a la temperatura deseada en las mismas condiciones que las utilizadas en el experimento de ATD/TG, confirmando la presencia de una única fase cristalina bien definida).

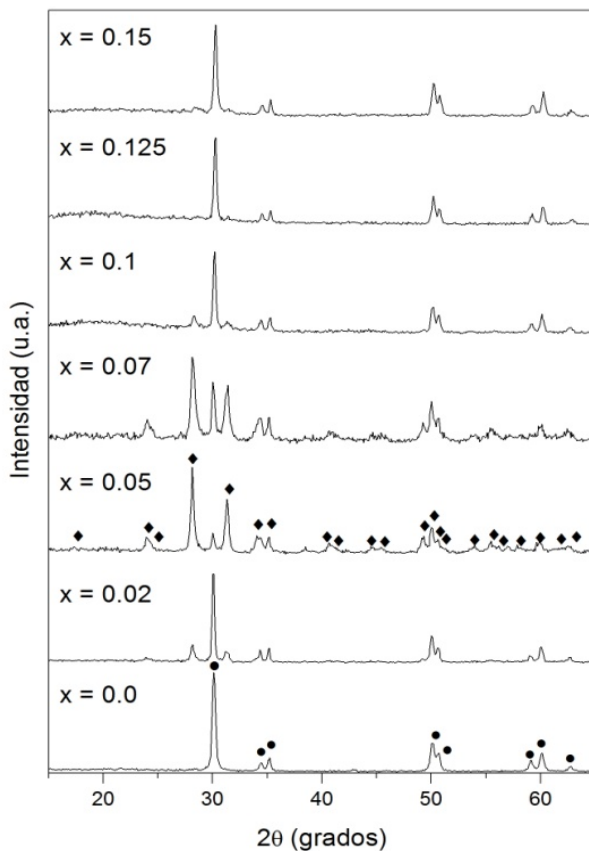


*Figura 4.4 Termogramas (ATD/TG) de los geles de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>.*

Los residuos finales obtenidos de las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con  $x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1, 0.125$  y  $0.15$  para ATD/TG después del tratamiento térmico utilizado se estudiaron mediante DRX.

En la Figura 4.5 se observa las diferentes estructuras cristalinas dependiendo de su composición nominal en praseodimio, lo cual aporta un mayor conocimiento a la hora de seleccionar las condiciones de formación de las distintas fases cristalinas *t*-ZrO<sub>2</sub>, *m*-ZrO<sub>2</sub> y ZrSiO<sub>4</sub>. También, orienta si existe relación entre la estructura cristalina en función del contenido de dopante.





*Figura 4.5 Patrones de difracción de los geles de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> calcinados de los residuos obtenidos mediante ATD/TG. (● circonia tetragonal y ◆ circonia monoclinica).*

Se observa como para bajos contenidos en dopante la fase más estable es la estructura ZrO<sub>2</sub> tetragonal, que reacciona dando lugar a la estructura ZrO<sub>2</sub> monoclinica para contenidos medios. A mayores cantidades de Pr se estabiliza la fase cristalina tetragonal.

Por lo tanto, y a la vista de los resultados obtenidos a partir de ATD/TG se llevaron a cabo los diferentes tratamientos térmicos (apartado 3.3, capítulo 3) para las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>. Así, a temperaturas alrededor de 400 °C se produce la eliminación de la materia orgánica procedente de la síntesis realizada (grupos acetilacetato, grupos etoxi, etc.), y entre 450-500 °C tiene lugar la cristalización de una única fase cristalina tetragonal, por tanto para estabilizar el producto cristalino circón como fase única en las muestras se debe aumentar el intervalo de temperatura y el tiempo de calcinación.

### 4.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

#### 4.3.2.1 Evolución estructural desde los geles no dopados ZrSiO<sub>4</sub> al producto monofásico circón

El propósito de esta sección es describir los cambios estructurales y la evolución en un intervalo de temperatura entre 400 y 1600 °C, desde los geles precursores hasta la fase cristalina circón como fase única. Estos resultados permitirán conocer el efecto que se produce al aumentar el contenido de dopante praseodimio en los geles precursores hasta alcanzar el producto final Pr-circón.

La evolución estructural de los geles sin dopar, ZrSiO<sub>4</sub>, es bastante similar a la publicada hace algún tiempo sobre la formación del circón, mediante el tratamiento de geles precursores preparados a partir de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> previamente sintetizada, y TEOS [13].

En la Figura 4.6 se observa como al tratar la muestra de ZrSiO<sub>4</sub> térmicamente a unos 800 °C aparece un conjunto de picos anchos y de poca intensidad indicando una baja cristalinidad, que se pueden asociar a una fase cristalina con estructura tetragonal de circona (JCPD-17-0923). A continuación,

cuando se incrementa la temperatura a 1200 °C durante un periodo de calcinación corto, la intensidad de los picos aumenta haciéndose más evidentes las reflexiones características de la estructura tetragonal con  $2\theta$  de 30.1°, 35.1°, 50.1° y 60°. El aumento de la temperatura en torno a 1300 °C durante 3 horas produce una transformación parcial de la fase cristalina circona tetragonal a la forma monoclinica (JCPD-36-0420), donde también se puede observar los picos principales a  $2\theta$  de 24°, 28.2°, 31.4°, 34.1° y 50.1°. Por último, el gel precursor sin dopar se trata a mayor temperatura durante un largo periodo de tiempo hasta alcanzar la fase cristalina circón (JCPD-06-0266) como fase única ( $2\theta = 20^\circ, 26.9^\circ, 43.7^\circ$  y  $53.4^\circ$ ). Estos resultados están de acuerdo con los trabajos publicados anteriormente en la formación del circón usando diferentes métodos sintéticos [13, 16, 17]. Sin embargo, hay que destacar que el gel precursor sin dopar en este trabajo se preparó por hidrólisis controlada y por condensación de mezclas ZNP y TEOS y que el gel seco de partida formado es un compuesto bifásico de sílice-circona inorgánica-inorgánica. La secuencia de reacción para la formación de circón puro, y especialmente para la transformación de fase de ZrO<sub>2</sub> tetragonal a monoclinica, como paso previo a la formación del circón se puede entender en estos geles precursores sin dopar si consideramos algunos hechos ya destacados en la literatura [18-20] donde relacionan la estabilización de la fase tetragonal a alta temperatura como una propiedad intrínseca de los polvos activos, concretamente por su tamaño medio de cristalito, su mayor superficie específica, lo cual confiere un exceso de energía. Por lo tanto, no hay diferencias significativas en todo el proceso de formación del circón desde los geles ya sea por un único paso como en este trabajo o en dos pasos como en el trabajo previo, en el cual los geles se obtuvieron gelificando una mezcla de partículas coloidales de ZrO<sub>2</sub> preparadas previamente y TEOS [13].

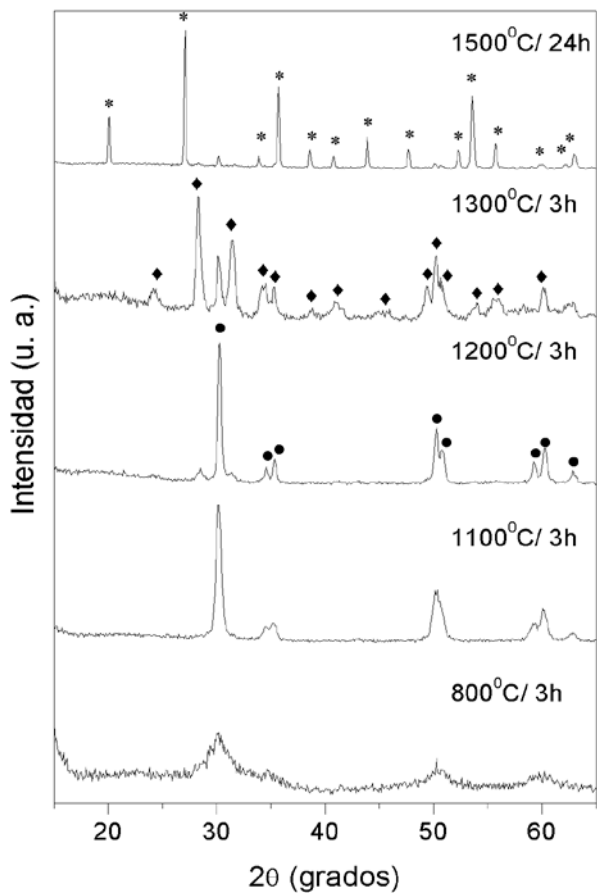


Figura 4.6 Evolución de la muestra ZrSiO<sub>4</sub> a diferentes tiempos y temperaturas de calcinación. (Picos de difracción característicos de la ● fase tetragonal, ♦ fase monoclinica y \* fase circón).

#### 4.3.2.2 Cambios estructurales desde los geles hasta la disolución sólida Pr-ZrO<sub>2</sub>

En la Tabla 4.2 se resume la evolución de las fases cristalinas del Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> en función de las diferentes temperaturas de calcinación de los geles secos con el aumento del contenido en praseodimio.

Como puede verse, existen tres fases cristalinas que pueden distinguirse en la evolución térmica de los geles: la primera es una fase con estructura ZrO<sub>2</sub> tetragonal, en la segunda etapa se produce la transformación de la forma cristalina tetragonal a la monocónica, y por último la formación del Pr-circón se produce por la reacción entre la ZrO<sub>2</sub> monocónica y la sílice amorfa. Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran la formación de fases cristalinas metaestables transitorias con estructura ZrO<sub>2</sub> tetragonal o monocónica, respectivamente, como predominantes. Como se observa las muestras basadas en estructura ZrO<sub>2</sub> tetragonal o monocónica conteniendo Pr en presencia de la red de sílice amorfa pueden ser preparadas cuasi-selectivamente mediante el sistema ternario Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

*Tabla 4.2 Evolución de las fases cristalinas en el sistema Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> a diferentes temperaturas.*

<i>x</i>	Temperatura/Tiempo de retención			
	1100 °C/3h	1200 °C/3h	1450°C/3h	1600°C/24h
0	t-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub> (md)	m-ZrO <sub>2</sub> (md) + t-ZrO <sub>2</sub> (d) + ZrSiO <sub>4</sub> (f)	ZrSiO <sub>4</sub> + t-ZrO <sub>2</sub> (md)
0.02	t-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub> (md)	m-ZrO <sub>2</sub> (md) + t-ZrO <sub>2</sub> (d) + ZrSiO <sub>4</sub> (f)	ZrSiO <sub>4</sub> + t-ZrO <sub>2</sub> (md)
0.05	t-ZrO <sub>2</sub>	m-ZrO <sub>2</sub> + t-ZrO <sub>2</sub> (f)	m-ZrO <sub>2</sub> (m) + t-ZrO <sub>2</sub> (m) + ZrSiO <sub>4</sub> (f)	ZrSiO <sub>4</sub> + t-ZrO <sub>2</sub> (md) + m-ZrO <sub>2</sub> (md)
0.07	t-ZrO <sub>2</sub>	m-ZrO <sub>2</sub> + t-ZrO <sub>2</sub> (f)	m-ZrO <sub>2</sub> (m) + t-ZrO <sub>2</sub> (m) + ZrSiO <sub>4</sub> (f)	ZrSiO <sub>4</sub> + t-ZrO <sub>2</sub> (md) + m-ZrO <sub>2</sub> (md)
0.1	t-ZrO <sub>2</sub>	m-ZrO <sub>2</sub> + t-ZrO <sub>2</sub> (f)	ZrSiO <sub>4</sub> (m) + t-ZrO <sub>2</sub> (d) + m-ZrO <sub>2</sub> (f)	ZrSiO <sub>4</sub> + Pr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (md) + t-ZrO <sub>2</sub> (md)

\*md, muy débil; d, débil; m, medio; f, fuerte

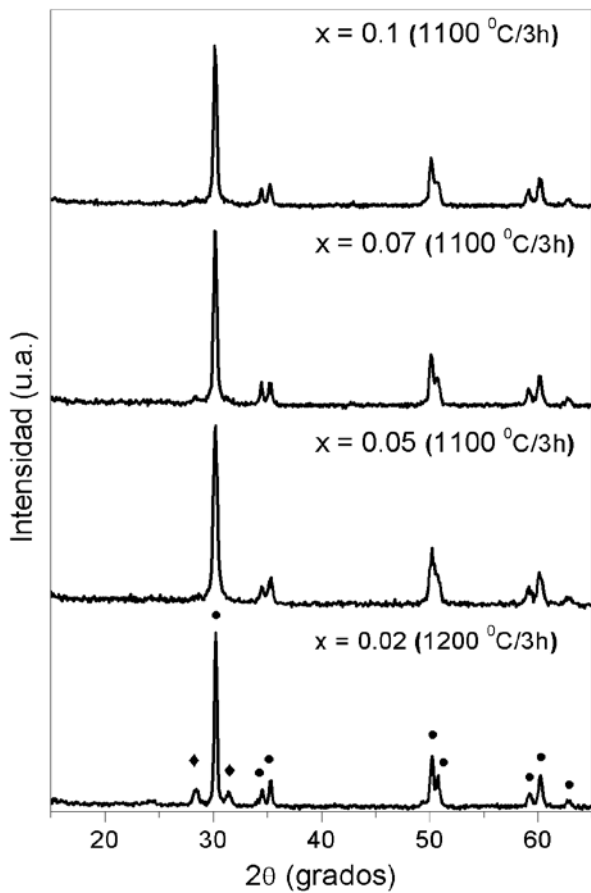


Figura 4.7 Patrones de difracción de los geles secos de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> calcinados a 1100 °C o 1200 °C (● circona tetragonal, ♦ circona monoclínica).

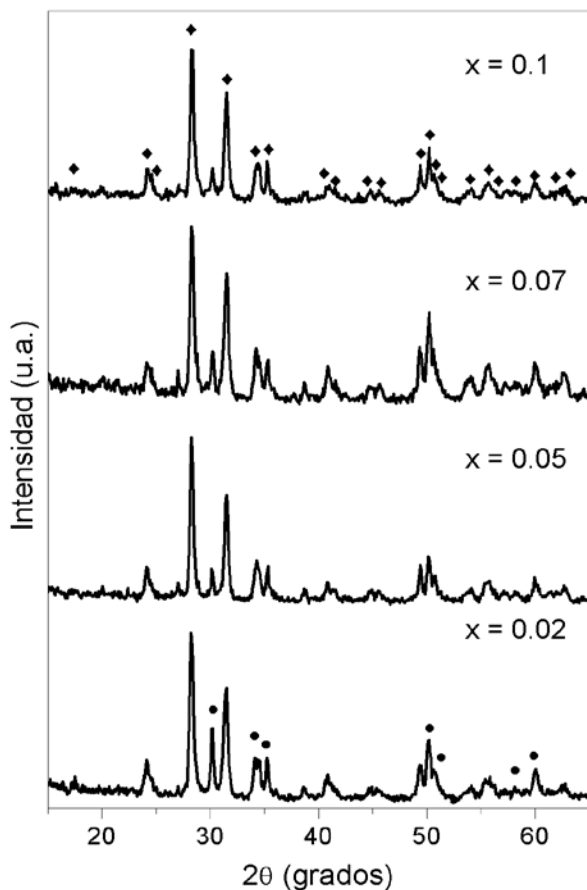


Figura 4.8 Patrones de difracción de los geles secos de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> calcinados a 1300 °C/3h. (● circonita tetragonal, ◆ circonita monoclínica).

Como puede deducirse de la Tabla 4.2 la temperatura de formación de la disolución sólida basada en circonita es débilmente dependiente de la cantidad nominal de praseodimio. Desde el gel sin dopar a muestras con cantidades de hasta  $x = 0.07$  la temperatura necesaria para el desarrollo completo de la solución sólida de circonita disminuye ligeramente. También cabe señalar que para



contenidos mayores de Pr de  $x = 0.07$ , se observa un aumento de la temperatura para la obtención de un producto monofásico de circón [12]. En general, para todos los geles con Pr, la formación de ZrO<sub>2</sub> tetragonal se lleva a cabo en torno a 1000 °C y la transformación a la forma monoclinica comienza alrededor de 1250 °C. Por el contrario la temperatura de reacción de la ZrO<sub>2</sub> monoclinica y la fase de sílice amorfa para dar lugar a la fase cristalina circón es mayor con el aumento de la cantidad nominal de Pr por encima de  $x = 0.07$  en los geles de partida. Así, mientras que para la muestra con  $x = 0.02$  la formación de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> está casi concluida a 1400 °C, para  $x = 0.1$  se requieren temperaturas superiores a 1500 °C.

En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los geles calcinados a 1450 °C durante 3 horas y 1600 °C durante 24 horas, respectivamente. Se puede ver que a temperaturas tan altas como 1450 °C, todavía permanecen para todas las composiciones pequeñas cantidades de Pr-ZrO<sub>2</sub> tetragonal y monoclinica sin reaccionar. Cuanto mayor sea el contenido nominal de Pr en las muestras mayor es también la cantidad de Pr-ZrO<sub>2</sub> sin reaccionar. Como se puede ver en la Figura 4.10 la formación del producto final de circón dopado con Pr está prácticamente completa a 1600 °C. Sin embargo, aún permanecen unos picos muy débiles que corresponden a las fases de Pr-ZrO<sub>2</sub> tetragonal y/o monoclinico en los difractogramas. También, en las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>, con  $x > 0.07$ , se puede detectar como fase secundaria Pr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> con estructura monoclinica. La intensidad de los picos ( $2\theta = 26.3^\circ$ ) del silicato de praseodimio (Pr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, JCPD-71-2075) se incrementa en los patrones de difracción de rayos X de las muestras a 1600 °C con el aumento de la carga nominal de praseodimio.

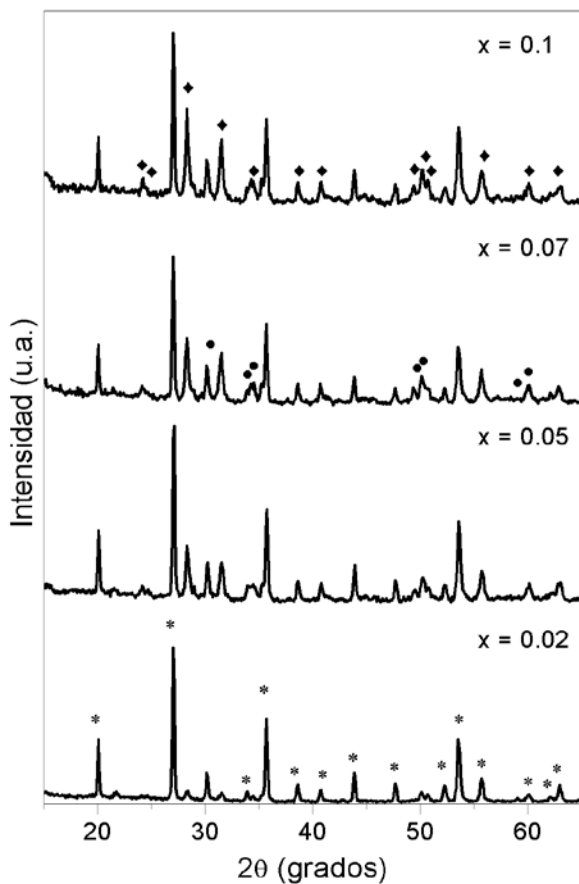


Figura 4.9 Patrones de difracción de los geles de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> calcinados a 1450 °C/3h. (● circona tetragonal, ◆ circona monoclinica y \* circón).

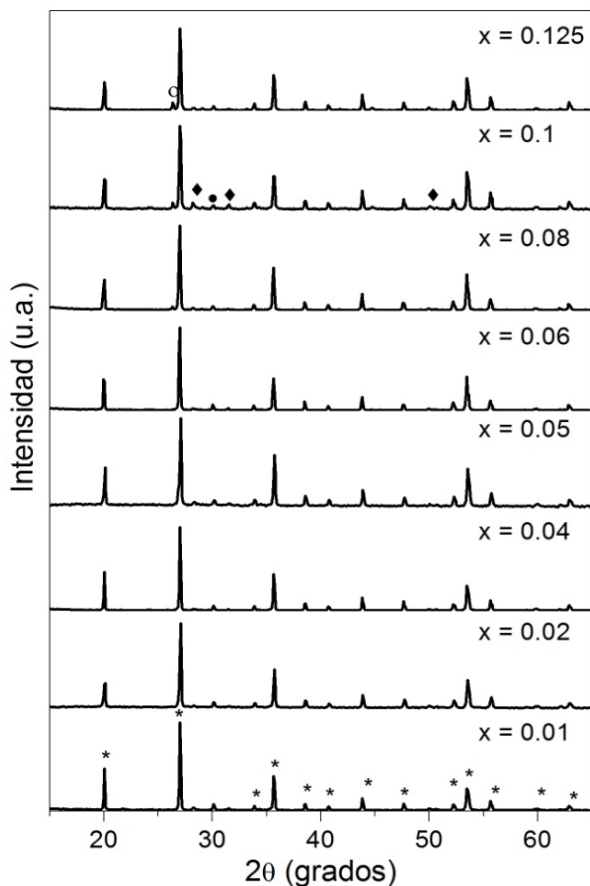


Figura 4.10 Patrones de difracción de los geles de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> calcinados a 1600 °C/24h. (● circonita tetragonal, ♦ circonita monoclínica, \* circonita y o Pr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

Resumiendo, las Figuras 4.11 a la 4.14 muestran la evolución térmica de los geles precursores Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>, con el aumento del contenido nominal en praseodimio, en las disoluciones sólidas Pr-circonita. Como puede verse, el patrón de difracción de rayos X de las muestras con contenidos nominales de

praseodimio hasta  $x = 0.07$  tratados a 1600 °C presenta picos asociados a la fase con estructura circón así como, unos picos muy débiles que se atribuyen a dos fases con estructuras de óxido de circonio tetragonal y monoclinica. La baja intensidad de los picos correspondientes a las fases secundarias permite considerarlas como impurezas. Un estudio previo de ambas fases de óxido de circonio revela que el Pr está contenido dentro de estas estructuras y por tanto, son disoluciones sólidas en ambas formas [6]. Para las muestras con mayor cantidad nominal de Pr, por ejemplo con  $x \geq 0.08$ , aparecen contenidos muy pequeños de silicato de praseodimio asociados a picos de baja intensidad. La Figura 4.11 muestra la formación de la fase Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> circón casi completa a 1400 °C para muestras con bajo contenido de dopante praseodimio. Cabe señalar que al aumentar el contenido nominal de Pr, la obtención de circón como casi una única fase se desplaza hacia temperaturas más altas. Por lo tanto, se requieren temperaturas de hasta 1500 °C para alcanzar la fase circón en la muestra con  $x = 0.125$ . En la Figura 4.14 puede verse que para la muestra con  $x = 0.1$  a 1400 °C, se detecta sólo una pequeña cantidad de fase circón, la fase con estructura ZrO<sub>2</sub> monoclinica está presente como la fase cristalina principal.

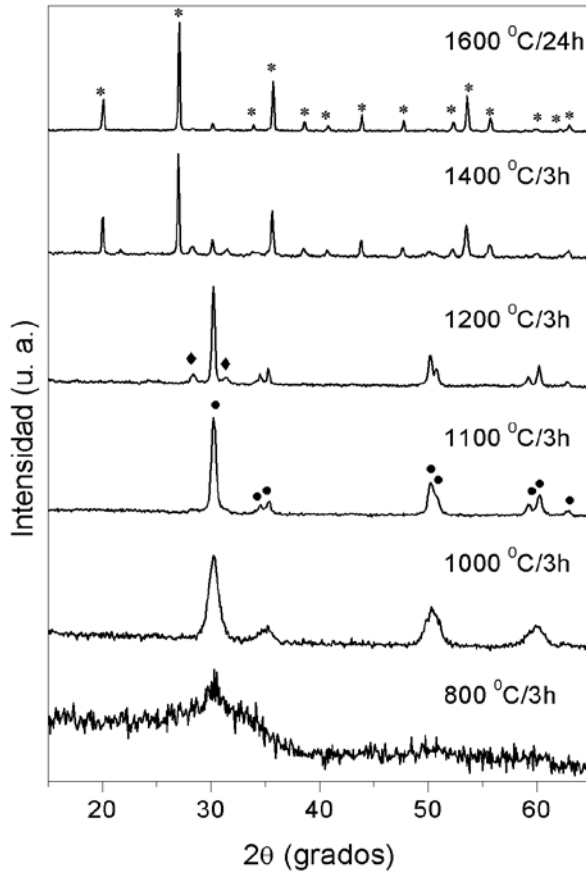


Figura 4.11 Patrones de difracción del gel Pr<sub>0.02</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratado a diferentes temperaturas y tiempos (● circonita tetragonal, ♦ circonita monoclínica, \* circon).

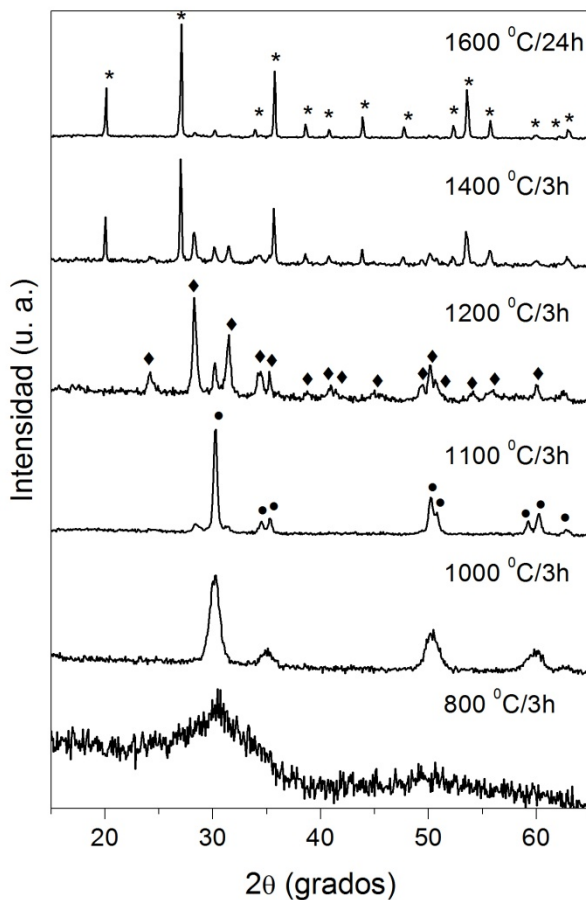


Figura 4.12 Patrones de difracción del gel Pr<sub>0.05</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratado a diferentes temperaturas y tiempos (● circona tetragonal, ♦ circona monoclinica, \* circón).

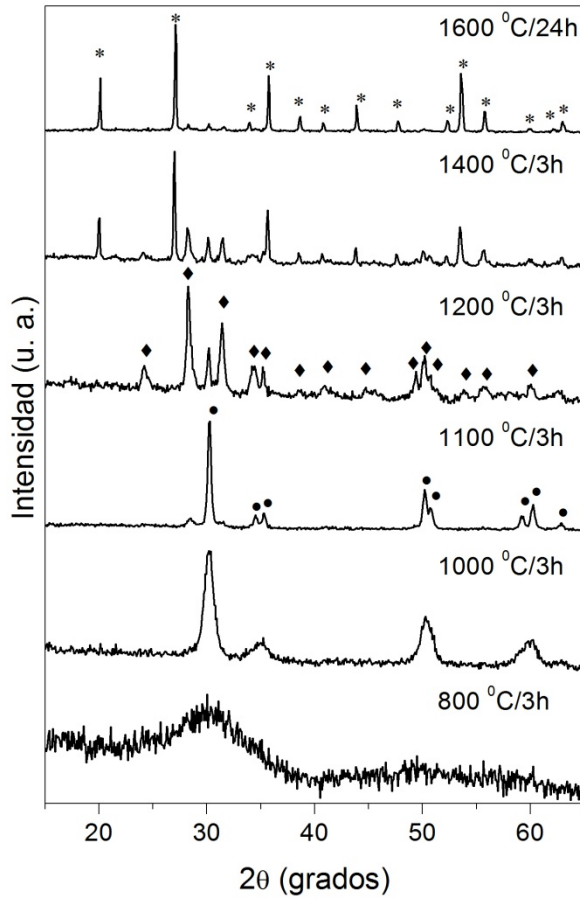


Figura 4.13 Patrones de difracción del gel Pr<sub>0.07</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratado a diferentes temperaturas y tiempos (● circonita tetragonal, ♦ circonita monoclinica, \* circón).

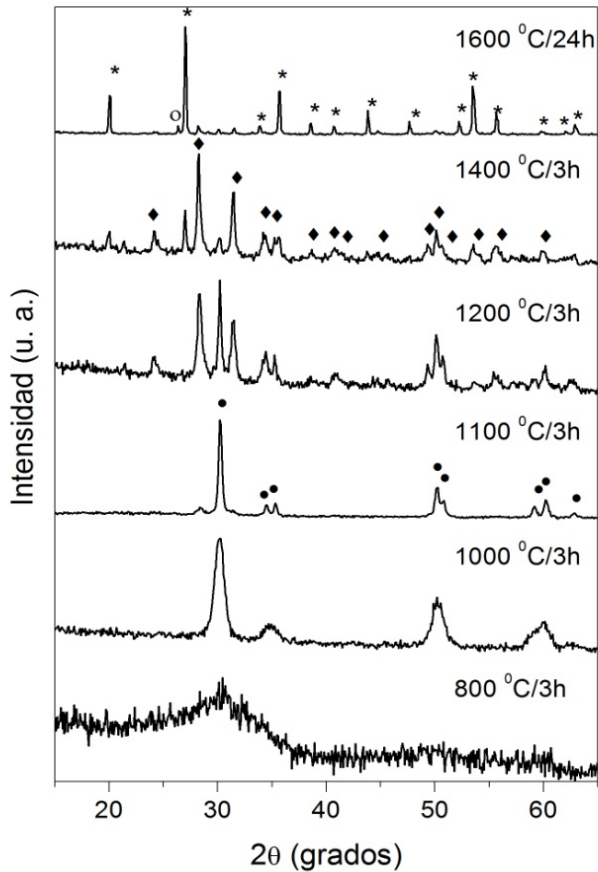


Figura 4.14 Patrones de difracción del gel Pr<sub>0.1</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratado a diferentes temperaturas y tiempos (● circona tetragonal, ◆ circona monoclinica, \* circon y o Pr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

Según resultados obtenidos en la serie de muestras que contienen praseodimio, la formación de la fase cristalina tetragonal ZrO<sub>2</sub> conteniendo praseodimio ocurre para todas las muestras a una temperatura parecida, y la temperatura de transformación a la forma monoclinica depende del contenido



nominal de praseodimio. Cuanto mayor sea el contenido nominal de praseodimio, mayor es la temperatura de transformación a la estructura monoclinica y mayor estabilidad posee la forma tetragonal. Sin embargo, la mayor diferencia en la evolución térmica de los geles de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con respecto a otros geles de circón dopados por ejemplo con vanadio [12,13], parece ser la baja reactividad del Pr-ZrO<sub>2</sub> monoclinico. Este hecho se observa claramente, por ejemplo, en la muestra con  $x = 0.1$ , en el cual la forma cristalina principal formada a 1400 °C es la fase Pr-ZrO<sub>2</sub> monoclinica (Figura 4.14). Por lo tanto, se planteó estudiar la preparación y la estabilidad de las disoluciones sólidas Pr-ZrO<sub>2</sub> tetragonal y monoclinica en el sistema binario PrO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> (capítulo 6). La estabilidad de estas disoluciones sólidas podría atribuirse principalmente a los tamaños iónicos parecidos de los cationes Pr<sup>4+</sup>, Pr<sup>3+</sup> y Zr<sup>4+</sup>. Por el contrario, la gran diferencia entre los tamaños iónicos de los cationes V<sup>4+</sup> y Zr<sup>4+</sup> da lugar a una menor estabilidad de las disoluciones sólidas V-ZrO<sub>2</sub> [21, 22].

#### *4.3.2.3 Evolución de parámetros estructurales en las disoluciones sólidas Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>*

Para entender los cambios producidos en la celda unidad de las muestras finales de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> en función del contenido de Pr dentro de la estructura circón, se determinan experimentalmente los parámetros de red mediante el programa Dicvol06 de todas las muestras calcinadas a 1600 °C durante 24 horas tal y como se muestran en la Tabla 4.3.

El límite de solubilidad se puede relacionar con la aparición de una fase secundaria. Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X mostraban la formación de una fase secundaria rica en Pr (Pr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), ya identificada

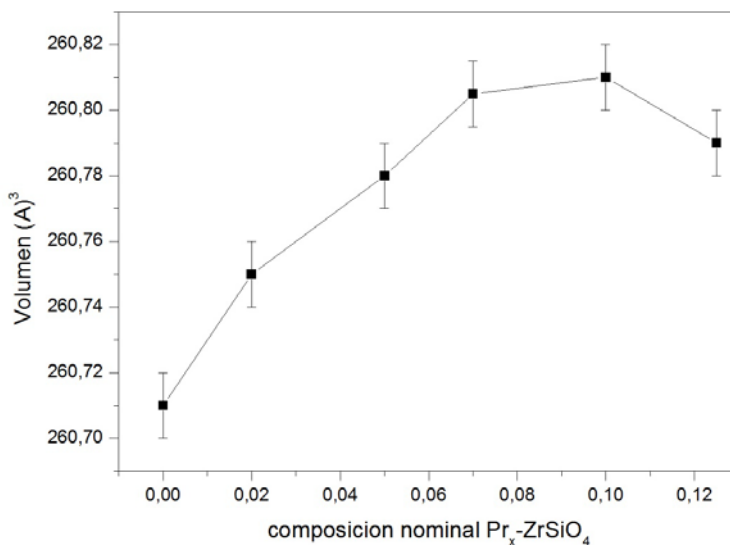
mediante su patrón de DRX. Por lo tanto, la aparición de esta fase secundaria Pr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> con estructura monoclinica indica que el límite de solubilidad del praseodimio en la fase circón se supera para las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con contenidos altos de praseodimio.

*Tabla 4.3 Parámetros de celda de las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratadas a 1600 °C/24h.*

<i>X</i>	<i>a = b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>ZrSiO<sub>4</sub></i>	6.6026(1)	5.9802(1)	260.71(1)
<i>Pr<sub>0.02</sub>-ZrSiO<sub>4</sub></i>	6.6036(1)	5.9794(1)	260.75(1)
<i>Pr<sub>0.05</sub>-ZrSiO<sub>4</sub></i>	6.6040(1)	5.9794(1)	260.78(1)
<i>Pr<sub>0.07</sub>-ZrSiO<sub>4</sub></i>	6.6041(1)	5.9797(1)	260.805(1)
<i>Pr<sub>0.1</sub>-ZrSiO<sub>4</sub></i>	6.6042(1)	5.9797(1)	260.81(1)
<i>Pr<sub>0.125</sub>-ZrSiO<sub>4</sub></i>	6.6042(1)	5.9793(1)	260.79(1)

En la Figura 4.15 se muestra la variación del volumen de celda unidad en función del contenido de praseodimio que entra en la red de circón para las muestras tratadas a 1600 °C durante 24 h. Se puede observar que con el aumento del contenido de Pr dentro de la fase con estructura circón, los parámetros *a* y *b* aumentan mientras el parámetro *c* permanece casi constante (Tabla 4.3). Los cambios producidos en el volumen de red permiten una expansión de la celda unidad. Este incremento del volumen de red a medida que aumenta el contenido de praseodimio se puede entender por la formación de la disolución sólida y es consistente con el mecanismo simple de formación, mediante el cual la expansión de la celda unidad se debe a la sustitución de un

ión estructural en la red por otro de mayor tamaño [23]. Cabe recordar que la estructura del circón se describe como cadenas de tetraedros SiO<sub>4</sub> compartiendo los vértices con dodecaedros triangulares ZrO<sub>8</sub> paralelos al eje *c* que se unen lateralmente por dodecaedros compartidos[24]. El aumento de los parámetros de red *a* y *b*, y también del volumen de red puede estar asociado a la sustitución de los cationes Zr ( $R_{Zr^{4+}} = 0.84$ ) por el Pr ( $R_{Pr^{4+}} = 0.96 \text{ \AA}$  o  $R_{Pr^{3+}} = 1.12 \text{ \AA}$ ) en las posiciones dodecaédricas de la estructura de circón.



*Figura 4.15 Volumen de red para las disoluciones sólidas de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> en función del contenido de praseodimio tratadas a 1600 °C/24h.*

Un mecanismo alternativo a la hora de que el Pr se reemplace es que lo haga en el sitio tetraédrico ocupado por Si<sup>4+</sup> también aumentaría el volumen de red, pero parece menos probable debido a las diferencias entre el tamaño de los cationes Pr arriba indicados y el Si<sup>4+</sup> ( $R_{Si^{4+}} = 0.4 \text{ \AA}$ ). El Pr es demasiado grande para la coordinación tetraédrica y la fase dopada tendría poca estabilidad [23].

Así, el aumento progresivo del volumen de red de la disolución sólida Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> a medida que aumenta la cantidad de Pr dentro de la estructura circón se puede asociar a la formación de las fases de disolución sólida con mayor contenido de Pr que sustituyen a los cationes de Zr<sup>4+</sup>. A partir de los cambios de volumen de red se puede establecer el límite de solubilidad debido al mayor aumento del contenido de Pr dentro de la estructura de circón. De los resultados en la Figura 4.15, se puede observar el aumento en el volumen de la red de circón dopado con Pr hasta  $x \geq 0.067$ , lo que significa que la solubilidad del Pr en la estructura de circón es de alrededor de 0.067 mol Pr por mol de circón.

Los valores de las figuras de mérito  $M(20)$  y  $F(20)$  procedentes del refinamiento mediante el programa Dicvol06 se muestran en la Tabla 4.4. En todos los casos las figuras de mérito están bastante por encima de 20, lo que significa que los refinamientos de las muestras que se han obtenido son muy aceptables.

*Tabla 4.4 Valores de los factores de mérito calculados de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> calcinadas a 1600 °C/24h.*

Muestra	$M(20)$	$F(20)$
ZrSiO <sub>4</sub>	80	49.9
Pr <sub>0.02</sub> -ZrSiO <sub>4</sub>	178.7	101.8
Pr <sub>0.05</sub> -ZrSiO <sub>4</sub>	375.4	188.1
Pr <sub>0.07</sub> -ZrSiO <sub>4</sub>	356.4	188.9
Pr <sub>0.08</sub> -ZrSiO <sub>4</sub>	313.6	172.6
Pr <sub>0.1</sub> -ZrSiO <sub>4</sub>	80	49.9

### 4.3.3 Espectroscopias Infrarroja (IR) y Raman

#### 4.3.3.1 Espectroscopia Infrarroja (IR)

Se obtuvieron los espectros de IR de las muestras tanto para geles secos como tratadas térmicamente a las temperaturas correspondientes para dar lugar a la fase cristalina deseada. Los espectros se recogieron en un intervalo entre 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Pero las diferencias fundamentales entre las distintas fases cristalinas se dan por debajo de 2000 cm<sup>-1</sup>. Por lo tanto, se recogió la información sobre los diferentes entornos para valores entre 400-1500 cm<sup>-1</sup> de las muestras más representativas.

Hay seis bandas vibracionales principales de interés en la región estudiada, las asignaciones de las cuales se detallan en la Tabla 4.5.

En las Figuras 4.16-4.18 se muestran los espectros de infrarrojo desde los geles secos de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> hasta las distintas fases cristalinas ZrO<sub>2</sub> tetragonal y monoclinica para algunas composiciones representativas. Las bandas en torno a 1150 y 1050 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a los modos longitudinales y transversales de la vibración antisimétrica de la tensión del enlace Si-O-Si, respectivamente [25-27]. La banda a 790 cm<sup>-1</sup> se asocia a una red de vibración simétrica de la tensión del enlace Si-O-Si. La banda a 460 cm<sup>-1</sup> también se asocia a la red del modo de flexión del enlace Si-O-Si [26,27]. El hecho de que estas bandas de absorción aparezcan en los geles tratados a bajas temperaturas confirma la formación de una estructura de red aniónica silicio-oxígeno en los geles. La absorción alrededor de 900 cm<sup>-1</sup> está asociada con la vibración de los enlaces Si-O<sup>-</sup>, la intensidad de esta banda a 900 cm<sup>-1</sup> decrece cuando se incrementa la temperatura, indicando que esta banda puede estar asociada con Si-O<sup>-</sup> unido a un protón, y no con Si-O<sup>-</sup> unido con los iones zirconio. Otras bandas a 1630, 1410 y 645 cm<sup>-1</sup> se asocian con grupos OH, enlaces C-H y enlaces Zr-O en el grupo ZrO<sub>8</sub>, respectivamente. También se observan en la serie de espectros de

los geles secos [28,29]. Según estos resultados, no hay todavía evidencia de la formación de la red tridimensional de Si-O-Zr en los geles precursores, por tanto ambos componentes sílice y circonita se encuentran formando dominios individuales en un sistema difásico. La banda principal de absorción que se asocia al modo de vibración del enlace Si-O-Zr se encuentra alrededor de 900 cm<sup>-1</sup> [33,34].

**Tabla 4.5** Asignación de las bandas de Infrarrojo para las muestras Sílice/Circona [29-33]. (*m*= monoclinico; *c*= cúbico; *t* = tetragonal).

Asignación	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Si-O-Si	1200-1250
Si-O-Si	1024-1100
SiOH, Si-O <sup>-</sup>	
ZrOH, Zr-O <sup>-</sup>	931-964
Si-O-Zr	
Si-O-Si	790-800
ZrO <sub>2</sub> (m)	740
ZrO <sub>2</sub> (t)	600
ZrO <sub>2</sub> (t)	485
Si-O-Si	
ZrO <sub>2</sub> (c)	451-468
ZrO <sub>2</sub> (m)	418

Al calentar los geles, la intensidad de la banda alrededor de 800 cm<sup>-1</sup> aumenta en lugar de disminuir como la banda a 900 cm<sup>-1</sup>, indicando la formación de un enlace Si-O-Si por la reacción de deshidratación-condensación [27]. El espectro de IR de la Figura 4.17 para las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con

diferentes contenidos de Pr calcinadas a 1100 °C o 1200 °C durante 3 horas, contienen una banda ancha con dos picos a 470 y 580 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal. De acuerdo con la bibliografía [32,33], estas bandas corresponden a la tensión entre el enlace Zr-O de la ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Para las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> calcinadas a 1300 °C durante 3 horas, la Figura 4.18 se centra en dos picos principales a 410, y 740 cm<sup>-1</sup>, los cuales se atribuyen a la fase monoclinica.

La banda a 1100 cm<sup>-1</sup> desplazándose a mayores números de onda a medida que se aumenta la temperatura lo cual sugiere que los enlaces Si-O se van reforzando a elevadas temperaturas.

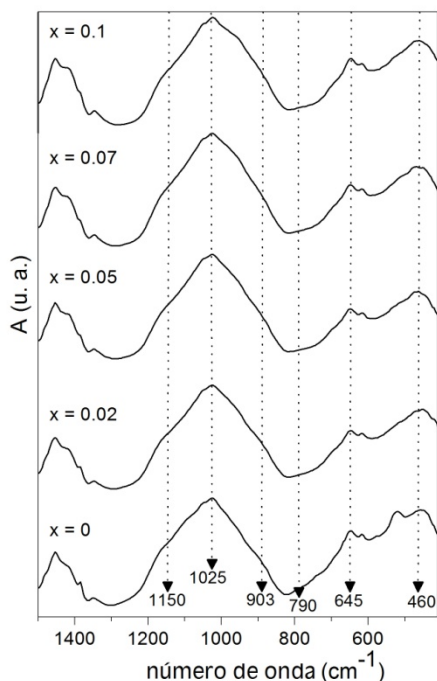
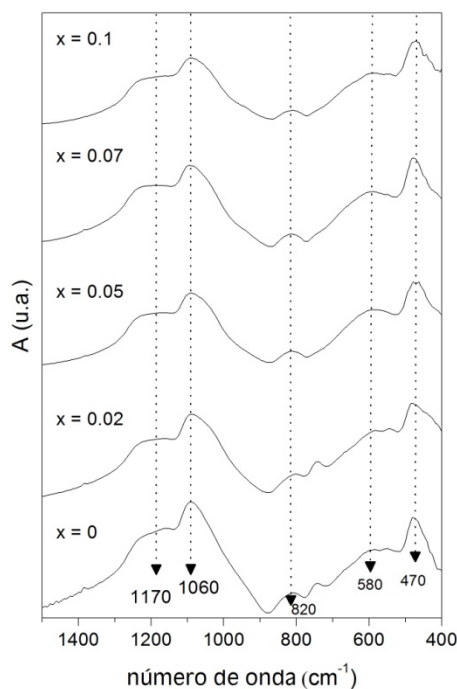


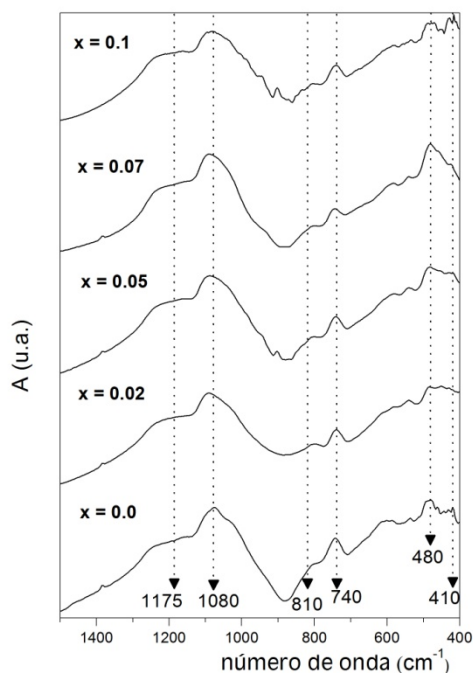
Figura 4.16 Infrarrojo de los geles secos de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>.



*Figura 4.17 Infrarrojo de las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con estructura ZrO<sub>2</sub> tetragonal calcinadas a 1100 °C y 1200 °C.*

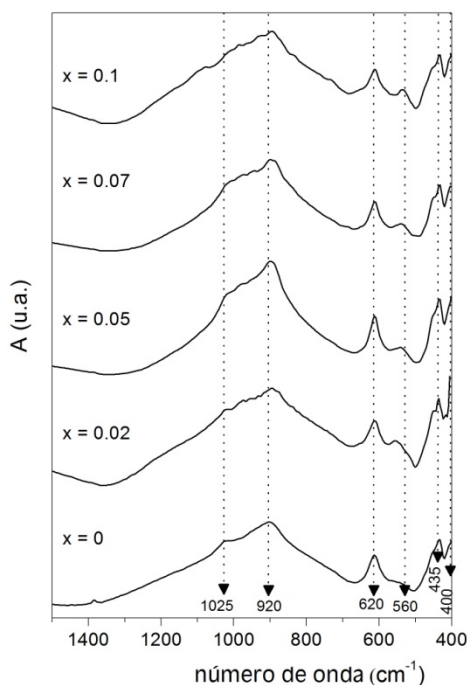
A raíz de estos resultados, se puede asumir que básicamente en los geles no existe formación de la red de Si-O-Zr y por tanto, se pueden considerar que están formados por partículas coloidales de circona inmersas en una matriz de sílice. La localización del dopante Pr en los geles es incierta, y no podemos obtener mayor información mediante espectroscopia IR. Aunque cabe la posibilidad que el praseodimio se encuentre más o menos distribuido homogéneamente en la red de ZrO<sub>2</sub>. Para poder confirmar este hecho es necesario un mayor estudio de los productos obtenidos.





*Figura 4.18 Infrarrojo de las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con estructura ZrO<sub>2</sub> monoclinica calcinadas a 1300 °C.*

Finalmente, en las muestras obtenidas mediante tratamiento térmico a 1600 °C/24 horas se detecta la banda principal alrededor de 900 cm<sup>-1</sup> asociada a la estructura circón debido al modo de vibración que conlleva el enlace Si-O-Zr [33,34]. Como se puede observar en los espectros de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> de la Figura 4.19, donde todas presentan estructura circón como fase principal. Es de mencionar que a partir de estos resultados, el entorno ZrO<sub>8</sub> aparece ya en las muestras de geles crudos. Dicho grupo atómico es semejante al entorno dodecaédrico del circón, lo cual favorecería la reactividad de los geles.



*Figura 4.19 Infrarrojo de las muestras de Pr<sub>x</sub>ZrSiO<sub>4</sub> calcinadas a 1600 °C durante 24 horas con estructura circón.*

#### 4.3.3.2 Espectroscopia Raman

Las espectroscopias Raman e infrarroja permiten identificar las diferentes fases cristalinas de la ZrO<sub>2</sub> estabilizadas parcialmente con dopantes y estudiar las transiciones de fase que se dan lugar [35]. Por lo tanto, el objetivo principal es identificar los polimorfos de la ZrO<sub>2</sub> hasta alcanzar la estructura cristalina de circón dopado con praseodimio.

La circona tiene tres polimorfos: monoclinico, tetragonal y cúbico. Los espectros de estas tres fases difieren bastante lo cual permite que baste con un análisis cualitativo para poder diferenciarlos. La Tabla 4.6 muestra las diferentes señales Raman para cada estructura cristalina. Para la ZrO<sub>2</sub> tetragonal con grupo espacial  $D_{4h}^{15}/P4_2/nmc$  ( $Z = 2$ ), las representaciones irreducibles predichas de los fonones ópticos (para el vector de onda cero) son  $A_{1g}(\text{R}) + 2B_{1g}(\text{R}) + 3E_g(\text{R}) + A_{2u}(\text{IR}) + 2E_u(\text{IR})$  y se esperan que sean activos en Raman seis modos mientras que 16 y 1 bandas de Raman son predichas para las formas monoclinica y cúbica ZrO<sub>2</sub>, respectivamente [36]. (No se han observado bandas características de la forma cúbica ZrO<sub>2</sub> en este trabajo).

Así pues, para la ZrO<sub>2</sub> tetragonal (Figura 4.20) obtenemos dos bandas a 608 y 270 cm<sup>-1</sup> que se asignan a los modos  $E_g$  doblemente degenerados por la simple razón que estos dos modos no implican el movimiento de los átomos de Zr. Los restantes tres modos, dos  $B_{1g}$  y otro  $E_g$  se asignan a las tres bandas que aparecen a 460, 320 y 146 cm<sup>-1</sup>. La banda a 648 cm<sup>-1</sup> se puede asignar al modo  $A_{1g}$  puesto que implica el movimiento de dos átomos de oxígeno y por tanto sólo se espera que aparezca a longitudes de onda grandes. Para la fase ZrO<sub>2</sub> monoclinica (Figura 4.21) como ya hemos dicho, posee 16 modos activos en Raman, de los cuales destacamos como principales 309, 335, 383, 473, 505 y 644 cm<sup>-1</sup>[29,36].

*Tabla 4.6 Señales Raman (cm<sup>-1</sup>) de los modos activos para las fases cristalinas tetragonal, cúbica, monoclínica y circón [35,36].*

<b>Señales Raman (cm<sup>-1</sup>)</b>			
<i>Tetragonal</i>	<i>Cúbica</i>	<i>Monoclínica</i>	<i>circón</i>
142 ( <i>E<sub>g</sub></i> )	616 ( <i>F<sub>2g</sub></i> )	103 ( <i>A<sub>g</sub></i> )	202 ( <i>E<sub>g</sub></i> )
270 ( <i>E<sub>g</sub></i> )		175 ( <i>B<sub>g</sub></i> )	214 ( <i>B<sub>1g</sub></i> )
320 ( <i>B<sub>1g</sub></i> )		178 ( <i>A<sub>g</sub></i> )	225 ( <i>E<sub>g</sub></i> )
460 ( <i>B<sub>1g</sub></i> )		190 ( <i>A<sub>g</sub></i> )	269 ( <i>B<sub>2g</sub></i> )
604 ( <i>E<sub>g</sub></i> )		219 ( <i>B<sub>g</sub></i> )	355 ( <i>E<sub>g</sub></i> )
648 ( <i>A<sub>1g</sub></i> )		309 ( <i>B<sub>g</sub></i> )	393 ( <i>B<sub>1g</sub></i> )
		317 ( <i>A<sub>g</sub></i> )	439 ( <i>A<sub>1g</sub></i> )
		335 ( <i>B<sub>g</sub></i> )	547 ( <i>E<sub>g</sub></i> )
		345 ( <i>A<sub>g</sub></i> )	642 ( <i>B<sub>1g</sub></i> )
		381 ( <i>A<sub>g</sub></i> )	927 ( <i>E<sub>g</sub></i> )
		383 ( <i>B<sub>g</sub></i> )	978 ( <i>A<sub>1g</sub></i> )
		473 ( <i>A<sub>g</sub></i> )	1012 ( <i>B<sub>1g</sub></i> )
		505 ( <i>B<sub>g</sub></i> )	
		534 ( <i>B<sub>g</sub></i> )	
		559 ( <i>A<sub>g</sub></i> )	
		615 ( <i>B<sub>g</sub></i> )	
		644 ( <i>A<sub>g</sub></i> )	
		748 ( <i>B<sub>g</sub></i> )	

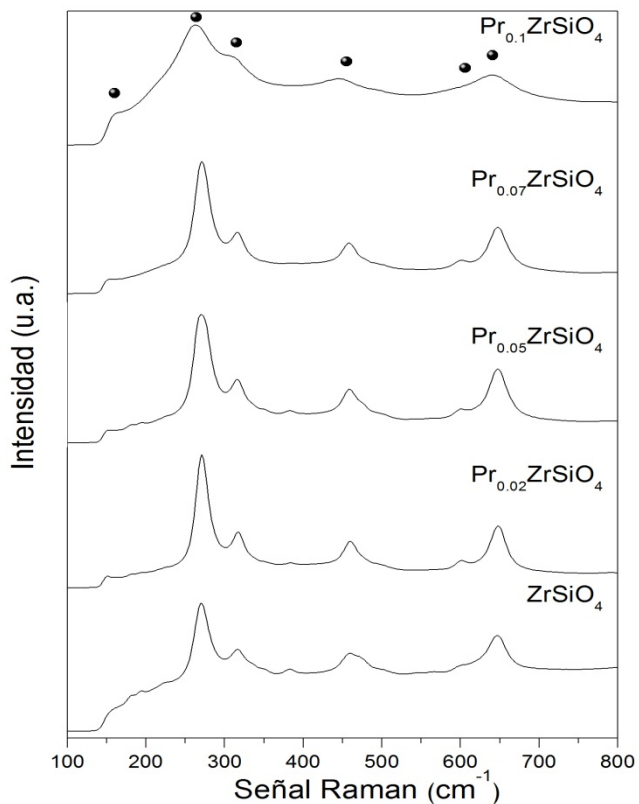
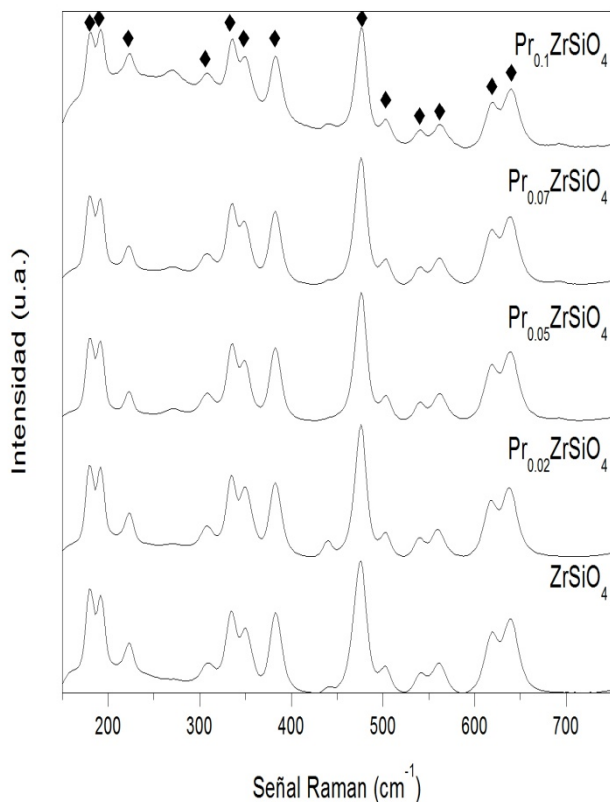


Figura 4.20 Espectros Raman de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.02, 0.05, 0.07$  y  $0.1$ ) con estructura tetragonal calcinadas entre 1100 °C y 1200 °C durante 3 horas (● circona tetragonal).



*Figura 4.21 Espectros Raman de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> (x = 0, 0.02, 0.05, 0.07 y 0.1) con estructura monoclinica calcinadas a 1300 °C durante 3 horas (♦ circona monoclinica).*

En la Figura 4.22 se muestra la evolución de las muestras a 1450 °C para obtener la estructura circón, la cual se completa a 1600 °C (Figura 4.23), se observa como para bajas composiciones en Pr la fase principal es la forma circón mientras para composiciones altas en dopante Pr todavía están presentes las fases tetragonal y monoclinica. El análisis teórico de la fase ZrSiO<sub>4</sub> circón

predice doce modos activos normales en Raman para vector de onda  $k = 0$ :  $2A_{1g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g$ . Los modos normales de la zona-centro del Raman se pueden describir también como modos internos y modos externos: modos internos =  $2A_{1g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g$  mientras los modos externos =  $2B_{1g}$  (traslación) +  $2E_g$  (traslación) +  $E_g$  (rotación) [15,33,36].

El espectro Raman del circón muestra variaciones según el contenido de Pr, ya que interfieren pequeñas composiciones de fases secundarias (tetragonal, monoclinica...) Observamos principalmente, cinco de las doce modos predichos en Raman para la estructura cristalina de circón. Los modos internos son:  $1006 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ , Si-O  $\nu_3$  elongación),  $975 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ , Si-O  $\nu_1$  elongación),  $439 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ , Si-O  $\nu_2$  flexión) y los modos externos:  $390$  y  $358$ ,  $225 \text{ cm}^{-1}$ . Las otras bandas predichas también se observan aunque con menor intensidad [36].

Entre todas las muestras estudiadas se puede encontrar tanto productos monofásicos como mezcla de fases donde se muestran bandas Raman del circón con otras líneas nítidas provenientes de las fases secundarias tetragonal y monoclinica, anteriormente estudiadas. La evolución en las Figuras 4.22 y 4.23 de la estructura circón es muy clara si comparamos las dos bandas más características a  $1006$  y  $972 \text{ cm}^{-1}$ , a medida que esta fase cristaliza estas dos bandas se hacen más intensas.

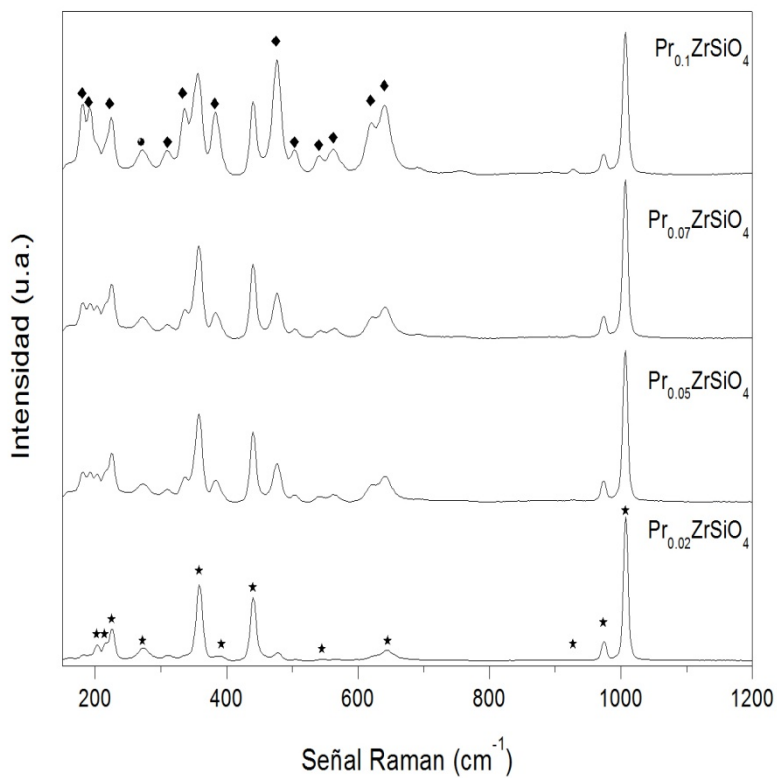


Figura 4.22 Espectros Raman de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> ( $x = 0.02, 0.05, 0.07$  y  $0.1$ ) calcinadas a 1450 °C durante 3 horas (● circona tetragonal, ◆ circona monoclínica y \* circón).



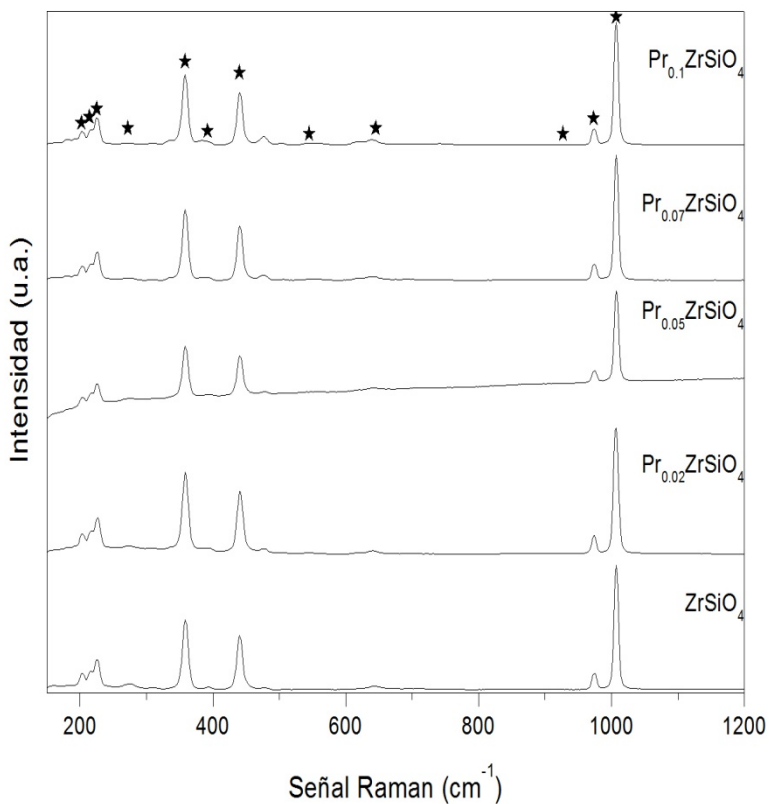
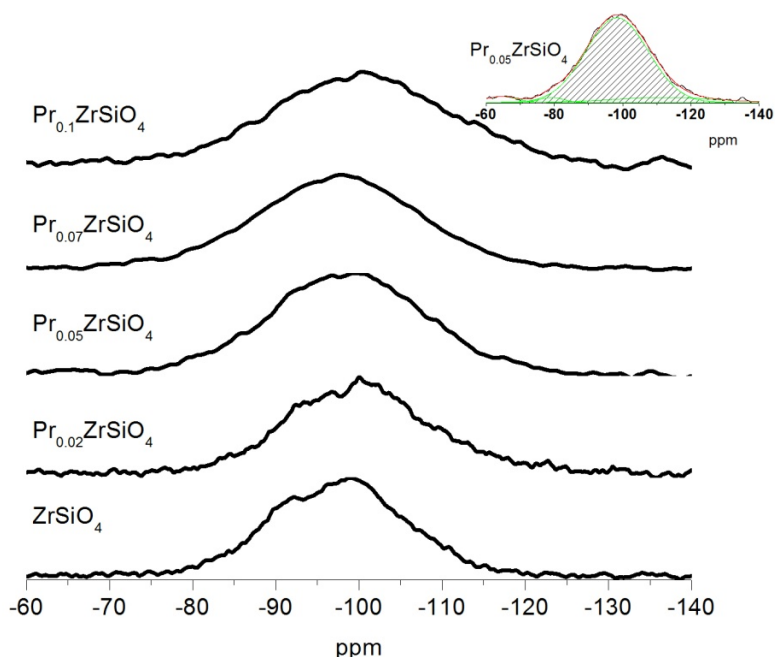


Figura 4.23 Espectros Raman de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.02, 0.05, 0.07$  y  $0.1$ ) calcinadas a  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas con estructura circón (\* circón).

#### 4.3.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

##### 4.3.4.1. Espectroscopia <sup>29</sup>Si RMN de las muestras Pr-ZrSiO<sub>4</sub>

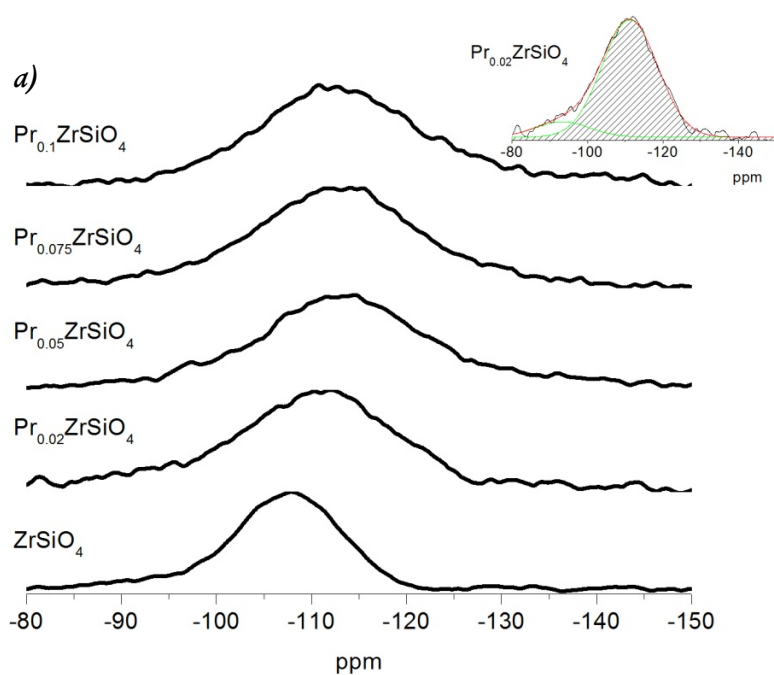
Para obtener información complementaria esencial de la evolución del entorno del Si en nuestras muestras con respecto a la forma cristalina desarrollada se realiza un estudio mediante <sup>29</sup>Si RMN. En la Figura 4.24 se representa el espectro de <sup>29</sup>Si RMN de los geles precursores, sin previo tratamiento térmico, donde se muestra una amplia banda que se extiende a campos altos. Esta banda es la señal de los átomos de Si para composiciones amorfas en las muestras. Este tipo de respuesta espectral en la región amorfa es similar a la observada para el <sup>29</sup>Si RMN de los geles de sílice. Mediante una deconvolución extraemos de la banda ancha cuatro centros de gravedad para todos los casos. Como ejemplo para la muestra representativa de Pr<sub>0.05</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>, ver figura 4.24, el centro de gravedad más intenso es el de -98.32 ppm que se asigna a la resonancia del Si en su diferente grado de polimerización con el oxígeno, el cual da lugar a un promedio Si-O de la forma Q<sup>3</sup>. Los otros dos centros en menor proporción corresponden a -112.3 y -79.1 ppm, donde el grado de polimerización corresponde a las formas Q<sup>4</sup> y Q<sup>1</sup>, respectivamente. También se detecta un centro muy débil a -89.47 ppm que corresponde al grado de polimerización de Q<sup>2</sup> [15,37-43]. Prácticamente, no se observan desplazamientos de las bandas para las distintas muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> sin tratamiento térmico.

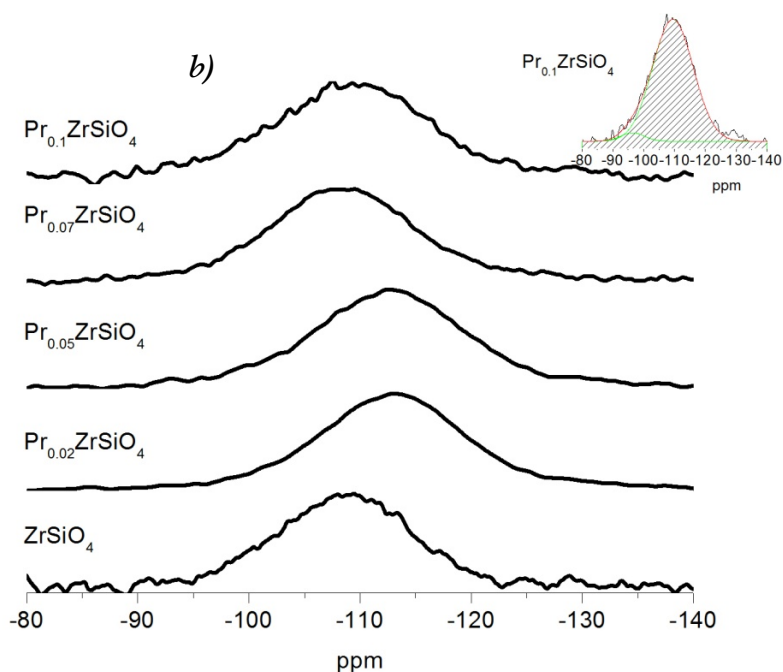


*Figura 4.24 Espectro de <sup>29</sup>Si RMN de los geles precursores de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> para x = 0, 0.02, 0.05, 0.07 y 0.1.*

En la figura 4.25 para las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratadas a: **a)** ~1100 °C durante 3 horas para obtener la estructura cristalina tetragonal y **b)** a 1300 °C durante 3 horas para la forma monocónica observamos como para altas temperaturas la forma amorfa del Si evoluciona a campos más negativos en todas ellas. El grado de polimerización con respecto al oxígeno Si-O corresponde a un Q<sup>4</sup> para todas ellas, tanto para las formas tetragonales como para las monocónicas. En la Figura 4.25 a) se observa el ajuste de la banda ancha para la muestra Pr<sub>0.02</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>, de manera representativa, donde se estudian dos centros, uno con mayor intensidad correspondiente a -111.19 ppm (grado de polimerización Q<sup>4</sup>) y otro más débil a -93.35 ppm, cuyo grado de polimerización corresponde a un Q<sup>3</sup>. Para la Figura 4.25 b) se observa la misma

tendencia como se muestra para la banda ancha de la muestra Pr<sub>0,1</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> donde se extraen dos centros uno intenso a -109.5 ppm y otro a -96.39 ppm, los cuales corresponden a un grado de polimerización de Q<sup>4</sup> y Q<sup>3</sup>, respectivamente. El desplazamiento que se produce desde las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> sin dopar con respecto a las muestras dopadas es normal en cuanto al dopante se refiere, ya que los átomos de Pr y en general los cationes de tierras raras producen pequeños desplazamientos [44].





*Figura 4.25 Espectro de <sup>29</sup>Si RMN de las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> para x = 0, 0.02, 0.05, 0.07 y 0.1 con a) estructura tetragonal calcinadas entre 1100 °C y 1200 °C y b) estructura monoclinica calcinas a 1300 °C.*

La Figura 4.26 recoge los espectros de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratadas a 1600 °C durante 24 horas con estructura circón, muestra para todos los espectros una banda intensa y fina a -81.4 ppm correspondiente a la fase cristalina ZrSiO<sub>4</sub>. Se observan bandas secundarias para las formas amorfas del Si en baja proporción [39]. No se observa ningún tipo de desplazamiento de las bandas entre las distintas muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con estructura circón.

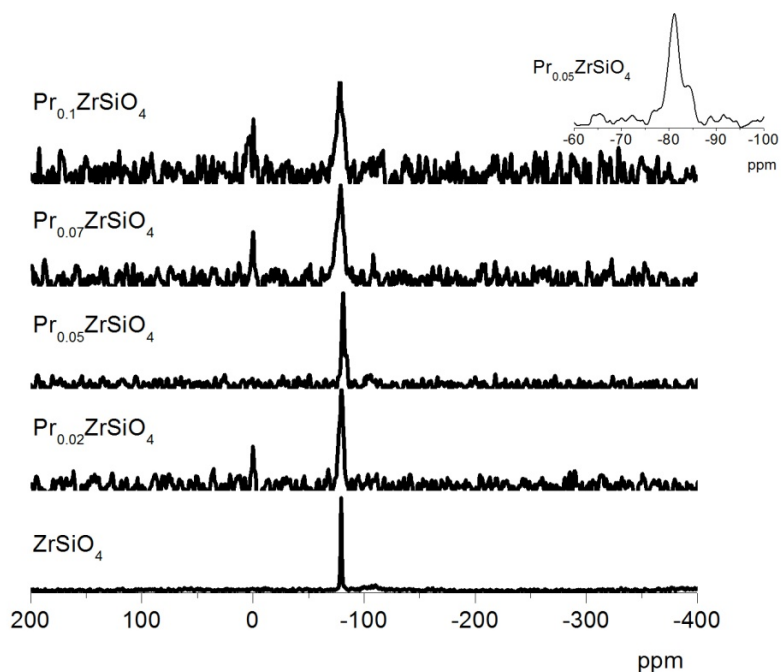


Figura 4.26 Espectro de <sup>29</sup>Si RMN de las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> para x = 0, 0.02, 0.05, 0.07 y 0.1 con estructura circón.

Concluyendo, podemos afirmar que:

Para los geles secos precursores el grado de polimerización mayoritario es el correspondiente a Q<sup>3</sup> con un grupo OH y a medida que la temperatura aumenta la banda se desplaza a campos más altos y el entorno amorfo del Si se transforma completamente en Si(OSi)<sub>4</sub> conocido como Q<sup>4</sup>.

Cuando alcanzamos temperaturas de 1600°C obtenemos un pico estrecho e intenso correspondiente a la estructura circón a -81.4 ppm. Se observan bandas muy débiles correspondientes a las formas amorfas del silicio.

#### 4.3.5 Espectroscopia Reflectancia Difusa (RD)

Se han caracterizado por reflectancia difusa (RD) los polvos calcinados a distintos tratamientos térmicos dependiendo de la fase cristalina requerida.

Un aspecto interesante a tener en cuenta antes de la formación de fase cristalina con estructura circón es evaluar tanto el estado químico como la ubicación estructural del silicio y el praseodimio en la primera etapa de reacción, es decir, en el tratamiento de los geles a bajas temperaturas. A temperaturas por debajo de la cristalización de la circona tetragonal no se detecta la formación de ninguna fase cristalina conteniendo sílice, se deduce que el componente de la sílice está presente en esta etapa como sílice amorfa, como se ha observado mediante RMN <sup>29</sup>Si. Con respecto a la ubicación del praseodimio y su estado químico a baja temperatura, es difícil determinarlo ya que está presente como componente minoritario. Sin embargo, es posible obtener información sobre estos temas por los resultados de DRX y RD. El primer cambio estructural significativo en el tratamiento de los geles es la cristalización de la fase con estructura de circona tetragonal. En esta etapa, parece obvio que los cationes praseodimio se deben asociar o a la fase cristalina de ZrO<sub>2</sub> tetragonal o a la sílice amorfa. Por lo tanto, para verificar la segunda opción donde los cationes de praseodimio se encontrarían sustituyendo a los átomos de silicio, se hidrolizó una mezcla de la composición 0.07 Pr(acac)<sub>3</sub>·TEOS y después del secado, se trató térmicamente a 1100 °C durante 3 horas. Como se puede observar en la Figura 4.27, los espectros de RD de las muestras Pr<sub>0.02</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>, Pr<sub>0.05</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>, Pr<sub>0.07</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>, Pr<sub>0.1</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> y Pr<sub>0.07</sub>-SiO<sub>2</sub> tratados a 1100°C/3h, que contienen circona tetragonal y sílice amorfa son muy diferentes a la correspondiente de Pr-sílice amorfa. Los espectros de RD de la forma cristalina tetragonal circona-sílice amorfa muestran una banda estrecha e intensa con un máximo alrededor de 330 nm, junto con una fuerte absorción en

el intervalo entre 350 y 590 nm y varias bandas débiles centradas en torno a 1500 y 1900 nm. Además, también se detectan tres hombros débiles con máximos de alrededor de 440, 470 y 485 nm y una banda pequeña entorno a 600 nm. Hay algunos trabajos recientes sobre los espectros de reflectancia de las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> preparadas por técnicas de cristalización de una disolución saturada seguida de un post tratamiento térmico a 950 °C, en los que estas bandas también se han detectado [45]. Por otro lado, el espectro de Pr conteniendo sílice es bastante diferente, apareciendo una banda intensa y ancha centrada alrededor de 380 nm y una serie de picos de absorción, siendo únicos o un conjunto, en las regiones de 440-510, 600, 1000, 1400-1500 y 1850-1950 nm, que se han atribuido a la presencia de los cationes Pr<sup>3+</sup> [46,47].

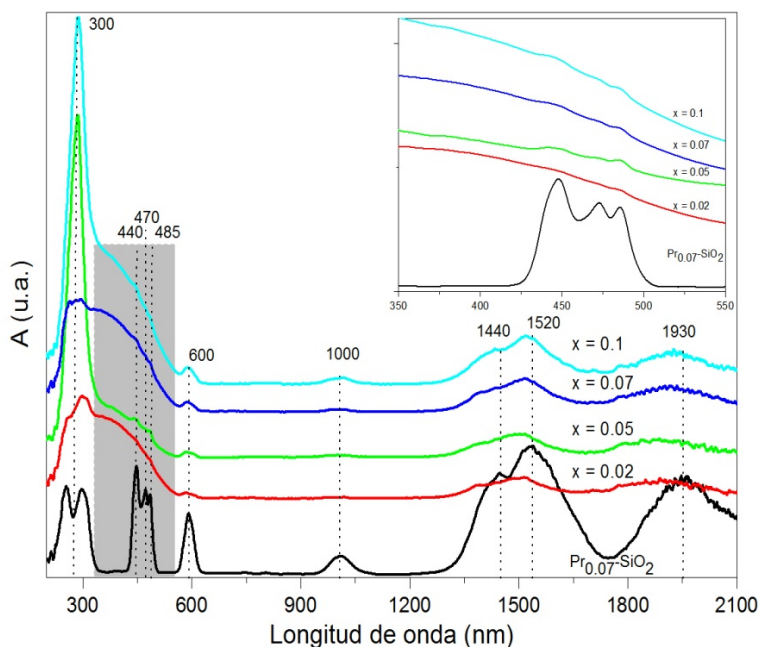
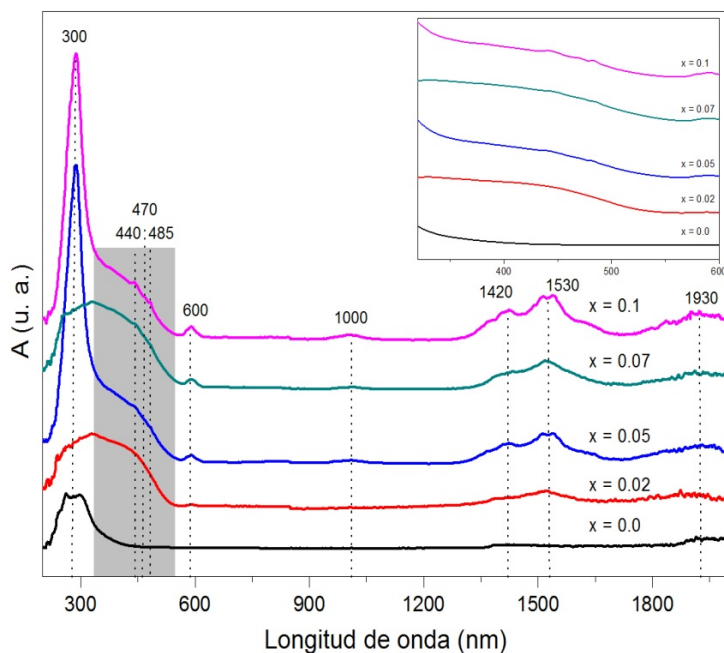


Figura 4.27 Espectro de Reflectancia Difusa de los geles Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> y Pr<sub>0.07</sub>-SiO<sub>2</sub> calcinados a ~1100 °C durante 3 horas.



De los resultados anteriores se puede suponer que la ubicación del catión Pr se asocia con la fase del óxido de circonio, e incluso se puede sugerir que esta incorporación de Pr ocurre al principio de la cristalización, por ejemplo, en la etapa en la que se produce la nucleación de la ZrO<sub>2</sub> tetragonal durante la formación del gel. En cuanto al estado de oxidación del Pr en la red huésped de circona se puede indicar que en los espectros de las muestras con mayor contenido de praseodimio se detectan bandas muy débiles asociadas a la presencia de Pr<sup>3+</sup> pero que tampoco se puede descartar la estabilización de Pr<sup>4+</sup> en la red huésped de circona probablemente relacionado con el intervalo amplio de absorción en el intervalo entre 350 y 590 nm, que se muestra sombreado en la Figura. 4.27.

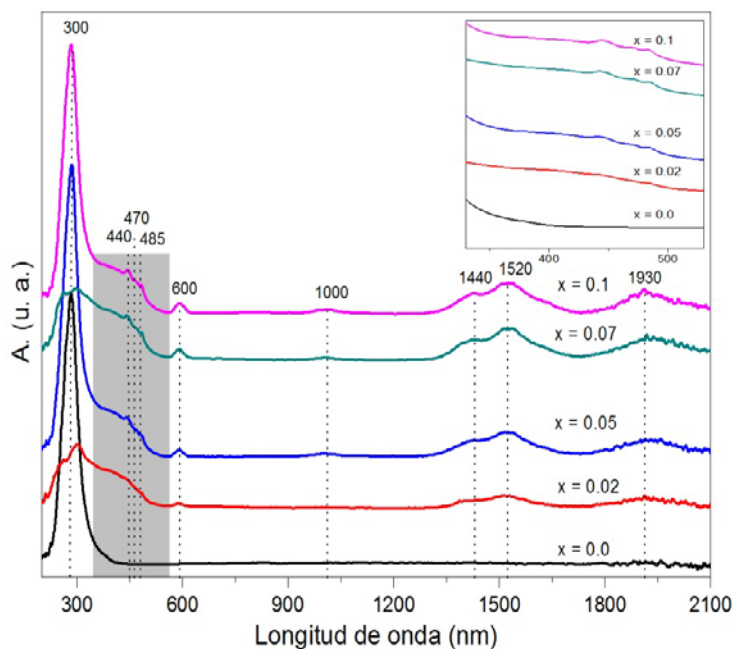
La transformación en este sistema de *t*-Pr-ZrO<sub>2</sub> → *m*-Pr-ZrO<sub>2</sub> se produce como paso previo a la formación de circón. El principio de la formación del circón se observa siempre cuando esta transformación es detectada por DRX. La ubicación del Pr en la fase cristalina con estructura ZrO<sub>2</sub> monoclinica debe ser similar a la de la estructura ZrO<sub>2</sub> tetragonal como lo demuestra los espectros RD de las muestras Pr<sub>0.02</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>, Pr<sub>0.05</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>, Pr<sub>0.07</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> y Pr<sub>0.1</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratadas a 1300 °C / 3 h, como se muestra en la Figura. 4.28. Ambas series de espectros de RD para las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> en las Figuras 4.27 y 4.28 son bastante similares. De los resultados podemos extraer que el compuesto Pr-ZrO<sub>2</sub> monoclinica-sílice amorfa se puede obtener de manera casi selectiva por tratamiento de los geles precursores Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> a la temperatura requerida.



*Figura 4.28 Espectro de Reflectancia Difusa de los geles Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> calcinados a 1300 °C durante 3 horas.*

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras de Pr-circón con contenidos cada vez mayores de Pr tratadas a 1600 °C durante 24 horas se muestran en la Figura 4.29. En general, todos los espectros de la serie de Pr conteniendo zircón son similares. Como se puede ver aparecen bandas únicas a 250, 440, 470, 485 y 600 nm, así como tres grupos de bandas débiles centradas en torno a 1000, 1500 y 1950 nm. Todas estas bandas están asociadas con la presencia de Pr<sup>3+</sup> en redes de óxidos [45]. La banda más intensa centrada en torno a 250 nm aparece para todas las muestras, incluyendo el circón dopado, y se puede atribuir a las transiciones de transferencia de carga de la red de circón.

Sin embargo, recientemente, Kempe y col. atribuyen esta banda a la transferencia de carga del Pr<sup>4+</sup>-O [48].



*Figura 4.29 Espectro de Reflectancia Difusa de los geles Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> calcinados a 1600 °C durante 24 horas.*

Curiosamente, se puede observar una absorción amplia adicional entre 330 y alrededor de 590 nm en todas las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>. Esta absorción se ha asociado con la presencia de Pr<sup>4+</sup> en granates de itrio-aluminio Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> codopados con Mg y Pr [49]. Hay que señalar en este punto la gran relación estructural que poseen las estructuras de granate y circón [24]. La disposición del poliedro tetraédrico y dodecaédrico es similar, siendo la principal diferencia entre ambas estructuras que las posiciones octaédricas en el circón están vacías.

Esta asignación también es apoyada por la similitud de los espectros de absorción de los compuestos de óxidos que contienen Ce<sup>3+</sup> o Pr<sup>4+</sup>, ya que ambos son cationes isoelectrónicos, con configuración electrónica  $f^1$ . Así, los resultados publicados por Hamilton y col. de los espectros de absorción de granate-itrio-aluminio dopado con Ce<sup>3+</sup> mostraron una serie de transiciones  $4f \rightarrow 5d$  en el intervalo 460-520 nm [50].

A partir de los espectros experimentales anteriores se puede suponer que a pesar de que la mayor parte de la cantidad nominal de Pr se encuentra en el estado de oxidación (IV), una cierta cantidad de Pr<sup>3+</sup> también está presente en la serie las disoluciones sólidas de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>. Aunque se han realizado los espectros de emisión de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con fase cristalina circón desgraciadamente dicha luminiscencia no se observa en ninguna de las muestras. Se detectan intensidades débiles para el Pr<sup>3+</sup> [51]. La falta de luminiscencia del Pr<sup>4+</sup> se podría explicar por la transferencia de energía que se produce desde el Pr<sup>4+</sup> al Pr<sup>3+</sup> [49].

#### 4.3.5.1 Coordenadas colorimétricas

La evolución con el contenido de praseodimio de los parámetros colorimétricos  $L^*a^*b^*$  de las muestras tratadas a 1600°C durante 24 h para evaluar el producto como pigmento cerámico se muestran en la Tabla 4.7. Además, para la comparación de los parámetros colorimétricos se incluyen dos muestras adicionales, un pigmento comercial praseodimio-circón y un circón dopado.

En todos los circones dopados con Pr, los parámetros corresponden a un color amarillo, cuya intensidad aumenta con el aumento del contenido de praseodimio hasta la muestra Pr<sub>0.06</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>. Para contenidos de praseodimio por encima de  $x = 0.06$ , el parámetro  $b^*$  disminuye. Una tendencia opuesta se

observa para el parámetro  $a^*$ , cuyo valor mínimo se obtiene para la muestra Pr<sub>0.06</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>.

Resumiendo, estos estudios han permitido abrir nuevas perspectivas para el desarrollo de sistemas pigmentantes cerámicos basados en circón más ecológicos sin necesidad de utilizar mineralizadores por técnicas sol-gel.

*Tabla 4.7 Parámetros L\* a\* b\* obtenidos para muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> calcinadas a 1600 °C durante 24 h.*

Muestras	L*	a*	b*
<i>Praseodimio Comercial-circón</i>	83.09	-0.14	51.75
ZrSiO <sub>4</sub>	86.87	-0.43	0.2
Pr <sub>0.02</sub> -ZrSiO <sub>4</sub>	89.14	-3.17	12.09
Pr <sub>0.04</sub> -ZrSiO <sub>4</sub>	83.91	-5.50	18.74
Pr <sub>0.05</sub> -ZrSiO <sub>4</sub>	87.82	-4.26	16.26
Pr <sub>0.06</sub> -ZrSiO <sub>4</sub>	84.90	-7.03	25.03
Pr <sub>0.07</sub> -ZrSiO <sub>4</sub>	85.94	-3.99	16.82
Pr <sub>0.08</sub> -ZrSiO <sub>4</sub>	88.40	-6.29	18.57
Pr <sub>0.1</sub> -ZrSiO <sub>4</sub>	81.42	-3.91	16.43

#### 4.3.6 Cambios microestructurales desde geles hasta las partículas Pr-ZrSiO<sub>4</sub>

Uno de los propósitos de este trabajo es seguir el comportamiento de cristalización y evolución microestructural durante el tratamiento de los geles Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> sin mineralizadores hasta obtener las disoluciones sólidas finales de circón conteniendo Pr. Se pretende establecer una relación entre las características estructurales y microestructurales en las diferentes fases cristalinas tetragonal y monoclinica en un intervalo de temperatura hasta la formación de la fase circón Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>. Además, se estudia la preparación de productos finales con distintas fases cristalinas: tetragonal, monoclinica y circón, que contengan partículas no agregadas en las disoluciones sólidas con tamaño controlado.

Se ha realizado una gran cantidad de trabajo durante la última década dedicado principalmente al control microestructural y nanoestructural de sólidos en polvo preparados por diferentes técnicas químicas [6,9,16,17]. Resultados recientes en la preparación y en la evolución microestructural de disoluciones sólidas de circón dopado con vanadio permitieron evaluar la posibilidad de controlar el tamaño y la forma de las partículas finales incluso a altas temperaturas [12]. Estos resultados ofrecieron la posibilidad de controlar estas características en disoluciones sólidas de pigmentos cerámicos nanoparticulados basados en circón. Recientemente, se ha publicado la evolución microestructural de los geles Fe<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratados térmicamente hasta la formación de la disolución sólida Fe-circón [52]. Los resultados obtenidos confirman la formación de partículas no agregadas de la disolución sólida circón dopado con Fe [12,52].

Como se ha evidenciado en las secciones anteriores de este capítulo el proceso que conduce a la formación de las disoluciones sólidas de Pr-circón a partir de los geles precursores tiene lugar a través de tres pasos, produciendo

distintos cambios estructurales en las muestras. En primer lugar, se forma una fase con estructura de circona tetragonal. En segundo lugar, la circona como fase tetragonal se transforma en la forma cristalina monoclinica. Finalmente, la reacción entre la circona monoclinica y la fase de sílice amorfa da lugar a la formación de la estructura circón. Estos cambios estructurales están estrechamente relacionados con las transformaciones microestructurales que se producen en las muestras, que abarcan no sólo la distribución y la cantidad de las diferentes fases presentes en las muestras calcinadas, sino también las características morfológicas de las fases cristalinas.

El primer cambio microestructural observado que experimentan los geles se produce durante el tratamiento a la temperatura a la cual comienza la cristalización, aproximadamente alrededor de 1100 °C, independientemente del contenido nominal de Pr. Como se ha dicho anteriormente, esta primera fase cristalina corresponde a la estructura de ZrO<sub>2</sub> tetragonal [53].

La Figura 4.30 muestra la microestructura de las muestras Pr<sub>0,02</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> y Pr<sub>0,1</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> calcinadas a 1100 °C durante 3 horas. En ambas micrografías tomadas como representativas, se pueden distinguir pequeñas partículas cuasi-esféricas con diámetros menores de 100 nm. Además, se puede observar un ligero aumento en el tamaño de las partículas relacionado con el aumento del contenido nominal de Pr. La estructura que presentan estas nanopartículas cristalinas de ZrO<sub>2</sub> conteniendo Pr se ha determinado previamente por difracción de rayos X y por técnicas espectroscópicas, correspondiendo a la fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Al aumentar la temperatura de calcinación los geles precursores dan lugar a la siguiente fase cristalina principal con estructura de circona monoclinica. Como se puede observar en la Figura 4.31 de las micrografías tomadas de las muestras representativas de Pr<sub>0,02</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> y Pr<sub>0,1</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratadas a 1300 °C durante 3 horas con estructura cristalina monoclinica. Aquí se muestran partículas con tamaños comprendidos en un

intervalo entre 200 y 400 nm. También se pone de manifiesto que cuanto mayor es el contenido nominal de Pr, mayor es el tamaño de las partículas.

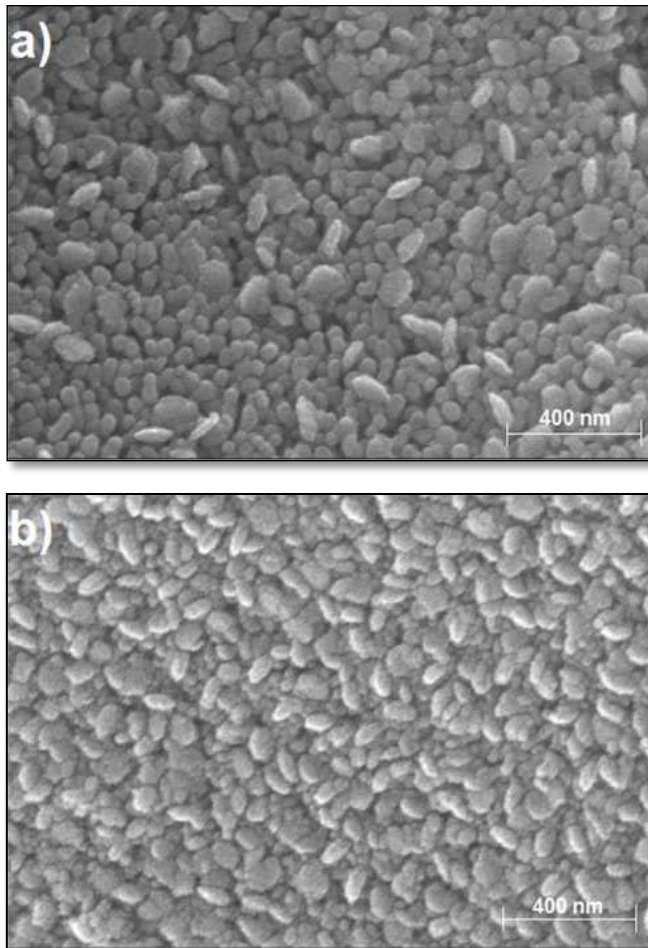
Finalmente, a temperaturas entre 1400 °C y 1500 °C se produce la reacción entre Pr-ZrO<sub>2</sub> monoclinica y fase de sílice amorfa obteniéndose así, la disolución sólida Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>. En todas las composiciones que como fase principal poseen la estructura circón también presentan fases secundarias en muy pequeñas cantidades.

En las Figuras 4.32 y 4.33 se muestran las características de las partículas para las muestras de Pr<sub>0,02</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> y Pr<sub>0,1</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratadas a 1450 °C y 1600 °C durante 3 horas y 24 horas, respectivamente.

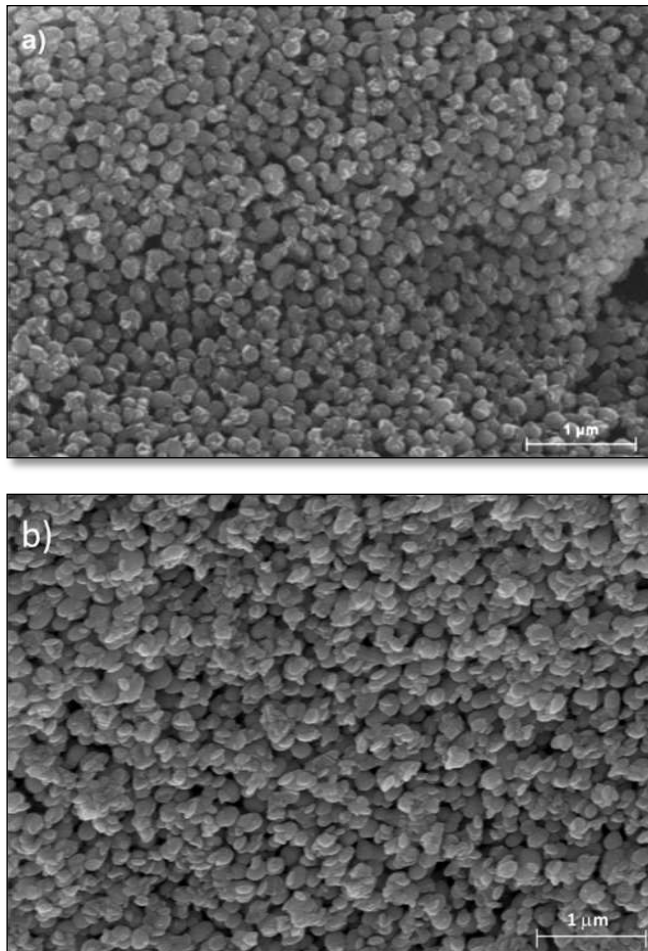
Como se puede observar la microestructura de estas disoluciones sólidas de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con estructura de circón se asemeja bastante a las desarrolladas previamente. De hecho, parece que estas partículas se formen por cambios químicos e incluso estructurales núcleo-capa de la estructura Pr-ZrO<sub>2</sub> monoclinica y sílice amorfa desarrollada en el paso previo.

La microestructura de las muestras tratadas a 1600 °C comprende un mayor intervalo de tamaños de partícula entre 300 nm y 1 μm, dependiendo de la cantidad de Pr. Sorprendentemente, las partículas más pequeñas son las que tienen mayor contenido en praseodimio. Además, como se puede ver en la Figura 4.33 las partículas de circón con menor contenido en Pr muestran un hábito cristalino mejor definido.

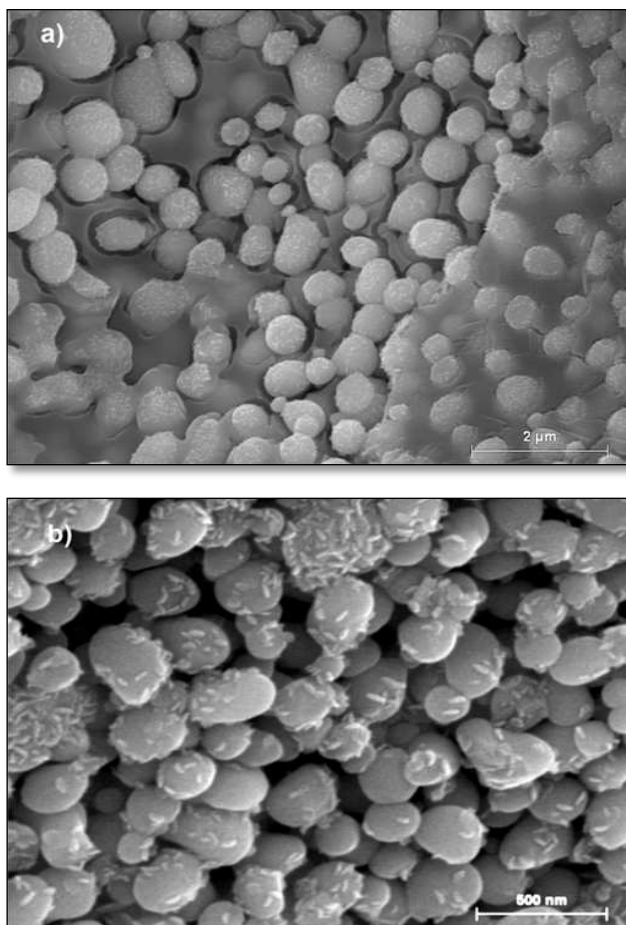




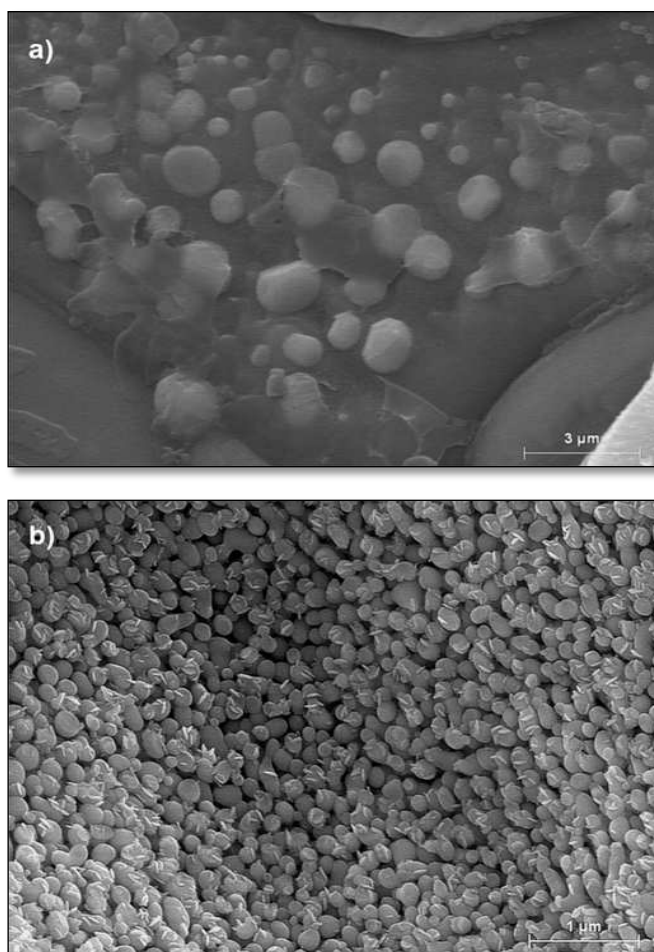
*Figura 4.30 Micrografías MEB de las nanopartículas Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tetragonal desde los geles Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratadas a ~ 1100 °C durante 3 horas a) x=0.02 y b) x=0.1.*



*Figura 4.31 Micrografías MEB de los geles Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratados a diferentes temperaturas para dar Pr-ZrO<sub>2</sub> monoclínica como prácticamente única fase tratadas a 1300 °C durante 3 horas a) x=0.02 y b) x=0.1.*



*Figura 4.32 Micrografías MEB de los geles Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> tratados a 1450 °C durante 3 horas a) x=0.02 y b) x=0.1.*



*Figura 4.33. Micrografías MEB de los geles  $\text{Pr}_x\text{-ZrSiO}_4$  tratados a 1600 °C durante 24 horas a)  $x=0.02$  y b)  $x=0.1$ .*

Mediante el microscopio electrónico de transmisión (MET) se han estudiado dos muestras representativas de toda la serie de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>, mostradas en la Figura 4.34 y en las que la única fase cristalina detectada es la estructura ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Se puede observar la presencia de partículas muy finas de forma esférica incluidas en una matriz de sílice amorfa. Como se puede ver el tamaño de las partículas están en el intervalo entre 20 y 30 nm [53].

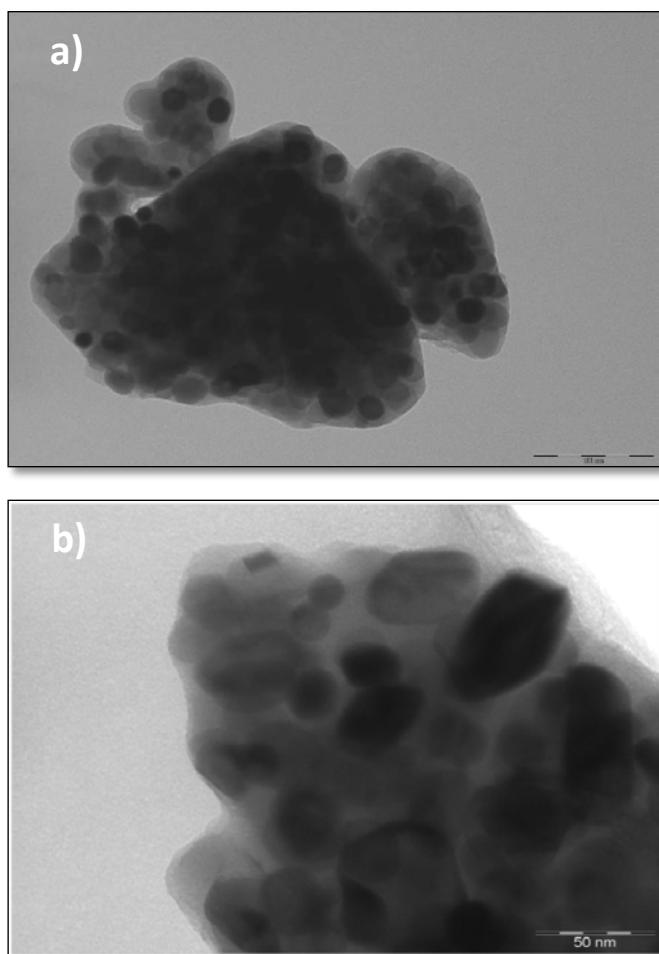
De la misma forma se estudian las muestras con estructura ZrO<sub>2</sub> monoclinica como fase principal, en la Figura 4.35 se muestran las imágenes de MET. Las partículas no se encuentran dispersas dentro de la fase amorfa del silicio. Destaca un tamaño medio de partícula homogéneo alrededor de 50 nm. Por lo tanto, podemos concluir diciendo:

La microestructura antes de la formación Pr-circón consistió en una disposición de partículas con estructura tetragonal o monoclinica Pr-ZrO<sub>2</sub> con tamaños inferiores a 100 nm y entre 200 y 400 nm, respectivamente, recubiertas por una capa de sílice amorfa. Los productos finales de las disoluciones sólidas de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> se obtuvieron en un intervalo de tamaños entre 300 nm y 1 μm.

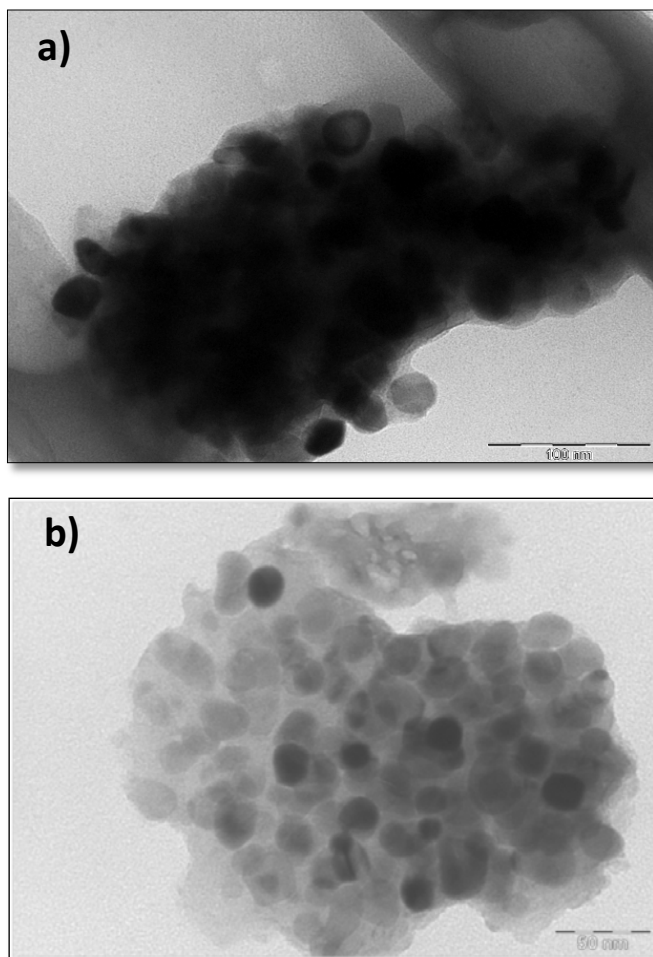
Se observó la evolución estructural de los geles secos hasta la estructura Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> circón pasando por las diferentes estructuras cristalinas tetragonal y monoclinica.

Mediante el procedimiento sintético se estudió la evolución microestructural desde los geles precursores de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> a las partículas Pr-circón.

Las figuras tomadas mediante MET de las formas ZrO<sub>2</sub> tetragonal y monoclinica confirmaron un intervalo de tamaño menor de 100 nm. Además, se observó una evolución del tamaño con la temperatura y una distribución homogénea de las partículas incluidas dentro de una capa de sílice amorfa.



*Figura 4.34 Micrografías MET de los geles a) Pr<sub>0.02</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> calcinados a 1100 °C durante 3 h (barra=100 nm) y b) Pr<sub>0.1</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> calcinados a 1200 °C durante 3 h (barra= 50 nm).*



*Figura 4.35 Micrografías MET de los geles tratados a 1300 °C durante 3 horas a) Pr<sub>0.02</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> (barra= 50 nm) y b) Pr<sub>0.1</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> (barra= 50 nm).*

## 4.4 Bibliografía

- [1] R.A. Eppler, *Zirconia-based colors for ceramic glazes*, Am. Ceram. Soc. Bull., **56**(2), (1977), 213–218.
- [2] C.A. Seabright, H.C. Draker, *Ceramic stains from zirconium and vanadium oxides*, Ceram. Bull., **40**, (1961), 1–4.
- [3] F.T. Booth, G.N. Peel, *The principles of glaze opacification with zirconium silicate*, Trans. Br. Ceram. Soc., **58**, (1959), 532–564.
- [4] M. Shoyama, H. Nasu, K. Kamiya, *Preparation of rare earth–zircon pigments by the sol–gel method*, J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed., **106**(3), (1998), 274–289.
- [5] M. Ocaña, A. Caballero, A.R. Gonzalez-Elipe, P. Tartaj, C.J. Serna, *Valence and localization of praseodymium in Pr-doped zircon*, J. Solid State Chem. **139**(2), (1998), 412–415.
- [6] M. Ocaña, A. Caballero, A.R. Gonzalez-Elipe, P. Tartaj, C.J. Serna, R.I. Merino, *The effects of the NaF Flux on the oxidation state and localization of Praseodymium in Pr-doped zircon pigments*, J. Eur. Ceram. Soc., **19**(5), (1999), 641–648.
- [7] J.A. Badenes, J.B. Vicent, M. Llusar, M.A. Tena, G. Monrós, *The nature of Pr–ZrSiO<sub>4</sub> yellow ceramic pigment*, J. Mater. Sci., **37**(7), (2002), 1413–1420.
- [8] G. Del Nero, G. Cappelletti, S. Ardizzone, P. Fermo, S. Gilardoni, *Yellow Pr–zircon pigments: the role of praseodymium and of the mineralizer*, J. Eur. Ceram. Soc., **24**(14), (2004), 3603–3611.
- [9] J.K. Kar, R. Stevens, C.R. Bowen, *Processing and characterisation of Pr–zircon pigment powder*, Adv. Appl. Ceram., **104**(5), (2005), 233–238.
- [10] A. Doménech, J. Alarcón, *Vanadium-doped zircon and zirconia materials prepared from gel precursors as site-selective electrochemical sensors*, Instrum. Sci. Technol., **31**(2), (2003), 121–140.



[11] A. Doménech, F.J. Torres, J. Alarcón, *Electrochemistry of vanadium doped ZrSiO<sub>4</sub>. Site-selective electrocatalytic effect on nitrite oxidation*, *Electrochim. Acta*, **49**(26), (2004), 4623–4632.

[12] C. Valentín, M.A.C. Muñoz, J. Alarcón, *Synthesis and characterization of vanadium-containing ZrSiO<sub>4</sub> solid solutions from gels*, *J. Sol–Gel Sci. Tech.*, **15**(3), (1999), 221–230.

[13] J. Alarcón, *Crystallization behaviour and microstructural development in ZrSiO<sub>4</sub> and V–ZrSiO<sub>4</sub> solid solutions from colloidal gels*, *J. Eur. Ceram.Soc.*, **20**(11), (2000), 1749–1758.

[14] N. Montoya, G. Herrera, J. Alarcón, *Synthesis and characterization of praseodymium-containing ZrSiO<sub>4</sub> solid solutions from gels*, **37**(8), (2011), 3609-3616.

[15] C. Veytizou, J.F. Quinson, A. Douy, *Sol-gel Synthesis via an aqueous semi-alkoxide route and characterization of zircon powders*, *J. Mater. Chem.*, **10**(2), (2000), 365-370.

[16] P. Tartaj, J. Sanz, C.J. Serna, M. Ocaña, *Zircon formation from amorphous spherical ZrSiO<sub>4</sub> particles obtained by hydrolysis of aerosols*, *J. Mater. Sci.*, **29**(24), (1994), 6533-6538.

[17] A. Mosset, P. Baules, P. Lecante, J.C. Trombe, H. Ahamdane, F. Bensamka, *A new solution route to silicates. Part 4.- submicronic zircon powders*, *J. Mater. Chem.*, **6**(9), (1996), 1527-3152.

[18] T. Ono, M. Kagawa, Y. Syono, *Ultrafine particles of the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system prepared by the spray-ICP technique*, *J. Mater. Sci.*, **20**(7), (1985), 2483-2487.

[19] Y. Kanno, T. Suzuki, *Effect of matrices on the phase transformation of ZrO<sub>2</sub> in the ZrO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> (MO<sub>x</sub> = SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) system*, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**(1), (1989), 41-43.

[20] R.C. Garvie, *The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect*, *J. Phys. Chem.*, **69**(4), (1965), 1238-1243.

- [21] J. Alarcón, *Synthesis and characterization of vanadium-containing ZrO<sub>2</sub> solid solutions pigmenting system from gels*, **36**(5), (2001), 1189-1195.
- [22] C. Valentin, J.V. Folgado, J. Alarcón, *Low-temperature metastabilization of tetragonal V<sup>4+</sup>-containing ZrO<sub>2</sub> solid solutions*, *Mater. Res. Bull.*, **36**(9), (2001), 1615-1627.
- [23] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Revised values of effective ionic radii*, *Acta Cryst.*, **B26**, (1970), 1046-1048.
- [24] K. Robinson, G.V. Gibbs, P.H. Ribbe, *The structure of zircon: A comparison with garnet*, *Amer. Miner.*, **56**(5-6), (1971), 782-790.
- [25] A.K. Varshneya, N. Suh, *Sol-gel-derived soda-lime-high-silica glass*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), (1987), C21-C22.
- [26] C.J. Brinker, D.M. Haaland, *Oxynitride glass-formation from gels*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(11), (1983), 758-765.
- [27] M. Nogami, *Glass preparation of the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system by the sol-gel process from metal alkoxides*, *J. Non-Cryst. Solids*, **69**(2-3), (1985), 415-423.
- [28] K. Ishida, K. Hirota, O. Yamaguchi, H. Kume, S. Inamura, H. Miyamoto, *Formation of zirconia solid-solutions containing alumina prepared by new preparation method*, *J. Am. Ceram.Soc.*, **77**(5), (1994), 1391-1395.
- [29] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M.A. Morelli, V. Gottardi, M. Guglielmi, *Raman and infrared-spectra on silica-gel evolving toward glass*, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**(1), (1982), 117-128.
- [30] A. Duran, C. Serna, V. Fornes, J.M. Fernández-Navarro, *Structural considerations about SiO<sub>2</sub> glasses prepared by sol-gel*, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**(1-3), (1986), 69-77.
- [31] M. Decottignies, J. Phalippou, J. Zarzycki, *Synthesis of glasses by hot-pressing of gels*, *J. Mat. Sci.*, **13**(12), (1978), 2605-2618.

[32] S.K. Saha, P. Pramanik, *Aqueous sol-gel synthesis of powders in the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system using zirconium formate and tetraethoxysilane*, J. Non-Cryst. Solids, **159**(1-2), (1993), 31-37.

[33] S.W. Lee, R.A. Condrate Sr, *The infrared and Raman spectra of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses prepared by a sol-gel process*, **23**(8), (1988), 2951-2959.

[34] G. Monrós, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, J. Alarcón, *Effects of ZrO<sub>2</sub> precursors on the synthesis of V-ZrSiO<sub>4</sub> solid solutions by the sol-gel method*, J. Mat. Sci., **27**(2), (1992), 351-357.

[35] R.W.G. Syme, D.J. Lockwood, H.J. Kerr, *Raman spectrum of synthetic zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) and thorite (ThSiO<sub>4</sub>)*, J. Phys. C: Solid State Phys., **10**(8), (1977), 1337-1348.

[36] M. Zhang, E.K. H. Salje, I. Farnan, A. Graeme-Barber, P. Daniel, R.C. Ewing, A.M. Clark, H. Leroux, *Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study*, J Phys.: Condens. Matter, **12**(8), (2000), 1915-1925.

[37] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samosan, G. Engelhardt, A-R. Grimmer, *Structural studies of silicates by solid-state high-resolution <sup>29</sup>Si NMR*, J. Am. Chem. Soc., **102**(15), (1980), 4889-4893.

[38] M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, A-R. Grimmer, *Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates*, J. Phys. Chem., **88**(8), (1984), 1518-1522.

[39] M. Andrianainarivelo, R. Corriu, D. Leclercq, P. Hubert Mutin, A. Vioux, *Mixed oxides SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> by a non-hydrolytic sol-gel route*, J. Mater. Chem., **6**(10), (1996), 1665-1671.

[40] H. Strunz, *Mineralogische Tabellen*, Geest and Portig K-G., Leipzig, (1970).

[41] F. Liebau in *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/3, Springer-Verlag, Berlin, (1972), capítulo 14-A.

[42] E. Brunner, C. Gröger, K. Lutz, P. Richthammer, K. Spinde, M. Sumper, *Analytical studies of silica biomineralization: towards an understanding of silica processing by diatoms*, Appl. Microbiol. Biotechnol., **84**, (2009), 607-616.

[43] I. Farnan, E.K.H. Salje, *The degree and nature of radiation damage in zircon observed by <sup>29</sup>Si nuclear magnetic resonance*, J. Applied Physics, **89**(4), (2000), 2084-2090.

[44] S.E. Ashbrook, I. Farnan, *Solid-state <sup>17</sup>O nuclear magnetic resonance spectroscopy without isotopic enrichment: direct detection of bridging oxygen in radiation damaged zircon*, Solid State Nucl. Magn. Reson., **26**, (2004), 105-112.

[45] F. Ramos-Brito, C. Alejo-Armenta, M. García-Hipólito, E. Camarillo, J.A. Hernandez, H.S. Murrieta, C. Falcony, *Photoluminescent emission of Pr<sup>3+</sup> ions in different zirconia crystalline forms*, Opt. Mater., **30**(12), (2008), 1840–1847.

[46] G. De, A. Licciulli, M. Nacucchi, *Uniformly dispersed Pr<sup>3+</sup> doped silica by the sol-gel process*, J. Non-Cryst. Solids, **201**, (1996), 153–158.

[47] A. Biswas, H.N. Acharya, *Pr<sup>3+</sup> activated silica phosphor glasses by sol-gel method*, Mater. Res. Bull., **32**(11), (1997), 1551–1557.

[48] U. Kempe, S.M. Thomas, G. Geipel, R. Thomas, M. Plötze, R. Böttcher, G. Grambole, J. Hoentsch, M. Trinkler, *Optical absorption, luminescence, and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy of crystalline to metamict zircon: evidence for formation of uranyl, manganese, and other optically active centers*, Am. Miner., **95**, (2010), 335–347.

[49] D. Pavlak, Z. Frukacz, Z. Mierczyk, A. Suchocki, J. Zachara, *Spectroscopic and crystallographic studies of YAG:Pr<sup>4+</sup> single crystals*, J. Alloys Compd., **275/277**, (1998), 361–364.

[50] D.S. Hamilton, S.K. Gayen, G.J. Pogatshnik, R.D. Ghen, W.J. Miniscalco, *Optical-absorption and photoionization measurements from the excited states of Ce<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>*, Phys. Rev. B, **39**(13), (1989) 8807–8815.

[51] J.D. Fidelus, S. Yatsunenko, M. Godlewski, W. Paszkowicz, E. Werner-Malento, W. Lojkowski, *Relation between structural properties of Pr<sup>3+</sup>-doped yttria-stabilized zirconia nanopowders and their luminescence efficiency*, Scripta Materialia, **61**, (2009), 415-418.

[52] G. Herrera, N. Montoya, J. Alarcón, *Microstructure of Fe-ZrSiO<sub>4</sub> solid solutions prepared from gels*, J. Eur. Ceram. Soc., **32**, (2012), 227-234.

[53] N. Montoya, J. Alarcón, *Microstructural evolution from praseodymium-containing zircon gels to Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> solid solutions*, J. Am. Ceram. Soc, **95**(4), (2012), 1255-1260.



# CAPÍTULO 5

## PROPIEDADES

### ELECTROQUÍMICAS DEL

### SISTEMA Pr-ZrSiO<sub>4</sub>

*En este capítulo se aplican las metodologías de la voltamperometría de micropartículas y el microscopio de barrido electroquímico para caracterizar los centros de praseodimio en el sistema praseodimio dopado con circon sintetizadas mediante la vía sol-gel.*





## 5. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DEL SISTEMA Pr-ZrSiO<sub>4</sub>

### 5.1 Introducción

Desde su descubrimiento en la década de los 50, los materiales de circón dopados con praseodimio Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> han atraído considerablemente la atención debido a sus aplicaciones en la industria cerámica como pigmento amarillo [1,2]. La unidad estructural principal del circón, como ya hemos comentado, consiste en cadenas de unidades SiO<sub>4</sub> tetraédricas y ZrO<sub>8</sub> dodecaédricas alternadas compartiendo aristas. Como consecuencia de esta disposición del poliedro, la estructura de circón se caracteriza por la presencia de huecos octaédricos [3-5]. Teóricamente, los iones dopantes pueden ser alojados en la red de circón en posiciones intersticiales, sustituyendo centros de Zr<sup>4+</sup> o Si<sup>4+</sup> en sus respectivas posiciones en la red, o formando una fase encapsulada, aunque en la literatura persiste la discusión sobre la posición actual de los iones dopantes y su estado de oxidación [6-9], tal y como se discutió en la introducción del capítulo 4.

En este capítulo se presenta un estudio sobre el estado de oxidación y la localización de los cationes de praseodimio en la matriz de circón de materiales Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> mediante técnicas electroquímicas de estado sólido. Este enfoque se basa en la voltametría de micropartículas (VMP) desarrollada por Scholz y col. [10-12] y se ha aplicado anteriormente para investigar el estado de oxidación de los iones dopantes en óxidos inorgánicos [13] y la distribución de las especies electroactivas encapsuladas dentro de soportes microporosos inorgánicos [14-16]. En este caso, la respuesta electroquímica directa de una

serie de muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> preparadas por el método sol-gel en contacto con electrolitos acuosos, se combina con un enfoque novedoso, basado en el estudio de los efectos electrocatalíticos sobre la reducción electroquímica de oxígeno observados en electrodos modificados con Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> en disoluciones de acetona, acetonitrilo (MeCN, CH<sub>3</sub>CN) y dimetilsulfóxido (DMSO, CH<sub>3</sub>SOCH<sub>3</sub>) saturadas de aire y en presencia de cantidades variables de agua. La reducción electroquímica del oxígeno molecular ha sido muy estudiada por su importancia en áreas como pilas de combustible y corrosión así como también por su relevancia en relación con procesos biológicos como la fotosíntesis [17]. La electroquímica del oxígeno cobra igualmente importancia debido a la participación de los radicales superoxo y especies peroxo intermedias en procesos de daño neuronal relacionados con la esclerosis amiotrófica lateral, y enfermedades de Parkinson y Alzheimer [18,19]. Por estas razones la electroquímica del oxígeno molecular en disolventes no acuosos ha sido estudiada ampliamente [20-25], incluyéndose entre los estudios más recientes los relativos a líquidos iónicos [26] y baterías recargables de litio-aire [27,28].

La participación catalítica de los iones Pr en las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> dentro de la electroquímica del O<sub>2</sub> se describe sobre la base de las ideas generales sobre la electrocatalisis por electrodos de tipo óxidos de metal [29], utilizando el modelo desarrollado por Lyon y col. [30,31], cuya aplicación en la voltamperometría de micropartículas se ha publicado recientemente [32,33]. Las técnicas voltamperométricas se han complementado con microscopía electroquímica de barrido (*scanning electrochemical microscopy*, SECM), una técnica desarrollada por Bard y col. [34], que proporciona información sobre la actividad electroquímica y la topografía de superficies a nivel nanoscópico [35].

## 5.2 Procedimiento experimental

### 5.2.1 Preparación de las muestras

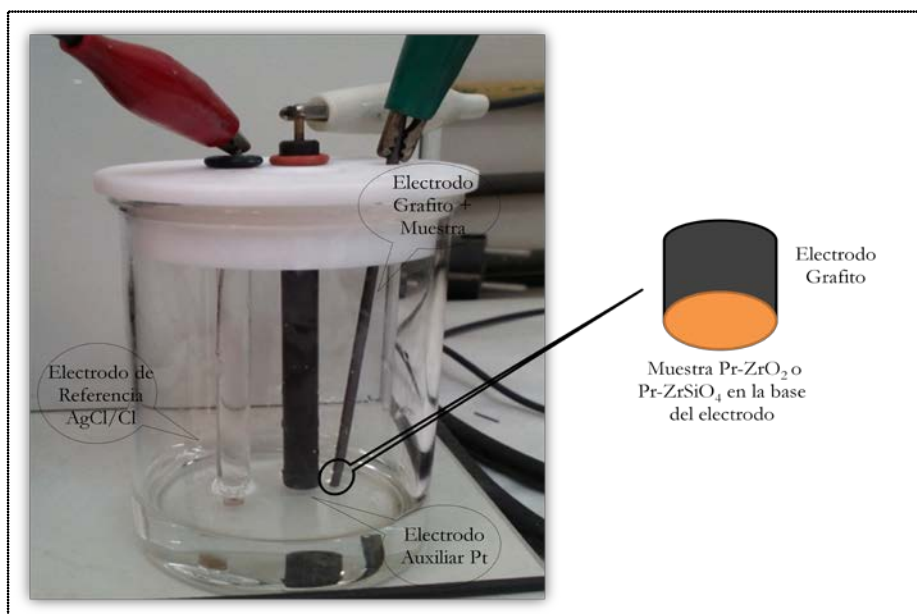
Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo sobre una serie de muestras con composición nominal Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>, entre  $0 \leq x \leq 0.125$  preparadas mediante técnica sol-gel. Los geles se sintetizaron a partir de n-propóxido de circonio (ZNP, Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>), acetilacetonato de praseodimio (Pr(acac)<sub>3</sub>, PrC<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>) y tetraetilortosilicato (TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>). El procedimiento sintético seguido se describe en la sección 4.2.1 Preparación de las muestras, capítulo 4.

### 5.2.2 Técnicas de caracterización

#### 5.2.2.1 Medidas voltamperométricas

La preparación de los electrodos modificados se ha llevado a cabo mediante los dos métodos descritos recientemente por Compton y col. [36]. En el primer procedimiento se molturaron alrededor de 0.5 mg de las muestras de circón en un mortero de ágata y el polvo obtenido se extendió formando una película fina sobre el mismo. Seguidamente, una fracción del mismo se transfirió por fricción a la superficie de un electrodo de grafito impregnado de parafina (*paraffin-impregnated graphite electrode*, PIGE) frotando el electrodo sobre la muestra, de forma que se deposita una capa fina de sólido sobre la base del electrodo como se representa esquemáticamente en la Figura 5.1. Estos electrodos consisten en unas barras cilíndricas de 5 mm de diámetro de grafito impregnado al vacío con parafina como se describe por Scholz y col. [12]. El segundo procedimiento se basa en la formación de una película fina de circón

en polvo en la superficie de un electrodo de carbón vítreo (*glassy carbon electrode*, GCE) (BAS MF 2012) pipeteando 10  $\mu\text{L}$  de la dispersión (de concentración 1 mg/mL), previamente ultrasonificada durante 5 min, del circón en etanol y dejando que el disolvente se evapore al aire. Como resultado, obtenemos una capa uniforme y fina del material sólido que se adhiere al electrodo basal. Las medidas de voltamperometría y cronoamperometría se realizan a  $298 \pm 1$  K en una celda convencional de tres electrodos en atmósfera de argón mediante un potencióstato CH I660 con electrodo auxiliar de Pt y electrodo de referencia AgCl (3 M NaCl)/Ag. La voltamperometría de electrodo rotatorio (*rotating disk voltammetry*, RDE) se lleva a cabo utilizando GCE sin modificar y modificado con circón utilizando un equipo BAS CV50 W más un módulo BAS RDE2 (electrodo rotatorio). Para conseguir una mejor fijación sobre el electrodo rotatorio, los recubrimientos de los materiales Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> se fijan con una capa adicional de un polímero acrílico poroso, Paraloid B72 (Rohm y Haas), de composición (70 %) etilmetacrilato (30 %) acrilato de metilo (P[EMA/MA]), por evaporación de una gota (50  $\mu\text{L}$ ) de una suspensión de 1 mg/1 mL de los circones en 0.5 % disolución de Paraloid B72 en acetona. Las velocidades de rotación empleadas están entre 200 rpm y 800 rpm. Se han utilizado tampones de 0.50 M de acetato sódico (HAc/NaAc) (pH 4.75) y 0.50 M fosfato potásico (pH 7.00) como electrolitos de soporte en disolución acuosa. Los experimentos con acetona, MeCN y DMSO saturados de aire se realizaron usando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) como electrolito de soporte con una concentración de 0.10 M. En estos experimentos, se utiliza un electrodo de carbón vítreo (GCE) para las medidas.



*Figura 5.1 Representación esquemática de una celda electroquímica donde se observa los electrodos de referencia AgCl/Ag, auxiliar de Pt y Grafito. Además, se representa la base del electrodo incorporando el depósito de sólido a analizar.*

### 5.2.2.2 Microscopía de Barrido Electroquímico (MBE)

Los experimentos de microscopía de barrido electroquímico (MBE) se realizan con un equipo CH 920c (Cambria Scientific, Reino Unido). El modo bipotenciostato se utiliza para aplicar diferentes potenciales tanto al electrodo de prueba (*tip*,  $E_T$ ) como al electrodo soporte ( $E_S$ ). El electrodo de prueba fue de tipo microdisco de platino (CH 49, diámetro 20  $\mu\text{m}$ ). Como electrodo soporte se utilizó un disco de platino (área geométrica de 0.018  $\text{cm}^2$ ) siendo el electrodo de referencia AgCl (3 M NaCl)/Ag. La distancia entre los electrodos de control y soporte ( $d$ ) se determinó a partir de las variaciones en la corriente a través del electrodo de prueba (*tip current*,  $i_T$ ) como se describe en la literatura

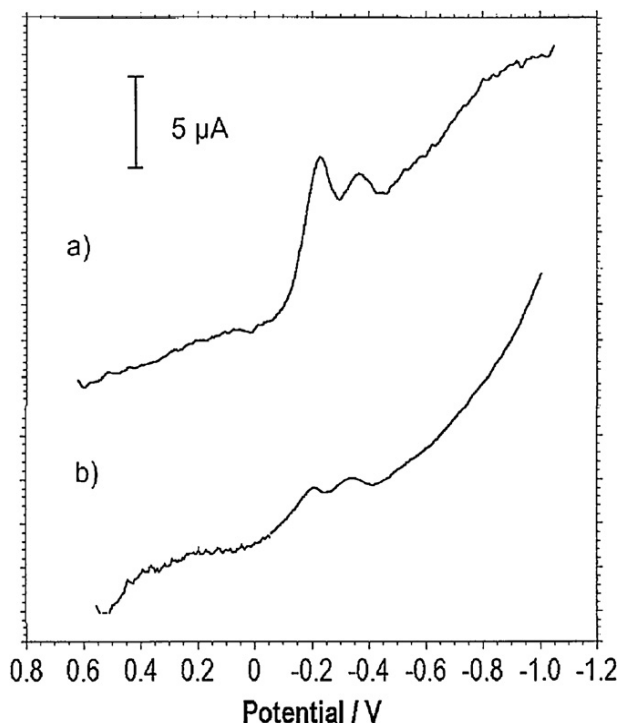
[34,35]. La velocidad de barrido del electrodo de prueba sobre el electrodo soporte fue de 20  $\mu\text{m/s}$  para todas las mediciones. Los depósitos de las micropartículas de los circones dopados y sin dopar sobre el electrodo soporte de Pt se obtuvieron por evaporación de las suspensiones (alrededor de 0.1 mg/mL) de las muestras correspondientes en etanol previamente ultrasonificadas durante 15 minutos.

## 5.3 Resultados y discusión

### 5.3.1 Electroquímica de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> en contacto con medios acuosos

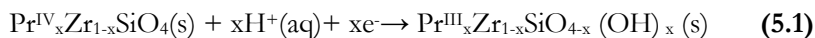
Las características generales de la respuesta voltamperométrica de circonas y circones han sido descritas previamente [37,38]. Con el fin de obtener una respuesta electroquímica específica asociada a los centros de Pr, se utiliza la voltamperometría cíclica sustractiva, restando a los registros voltamperométricos de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> los obtenidos para el material no dopado, ZrSiO<sub>4</sub>, en las mismas condiciones experimentales.

La Figura 5.2 compara los voltamperogramas de onda cuadrada para las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con a)  $x = 0.05$  y b)  $x = 0.07$  tratadas a 1600 °C/24 horas en contacto con el tampón fosfato acuoso tras el mencionado proceso de sustracción. Aparecen dos picos catódicos a -0.10 y -0.40 V vs AgCl/Ag, observándose que el primero aumenta a expensas del segundo a medida que aumenta el contenido de Pr de la muestra. Se obtiene una respuesta similar en contacto con el tampón acetato, si bien los potenciales de pico en este electrolito aparecen desplazados hacia valores más positivos, lo que sugiere una participación de etapas de protonación en el proceso electroquímico.



*Figura 5.2 Voltamperogramas de onda cuadrada para las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>: (a)  $x = 0.05$ , y (b)  $x = 0.07$  tratadas a 1600 °C/24 h, transferidas sobre electrodos de grafito impregnado de parafina (PIGEs) en contacto con tampón fosfato potásico 0.50 M después de restar las correspondientes voltamperogramas de ZrSiO<sub>4</sub> bajo las mismas condiciones. La altura del escalón de potencial es 4 mV; amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz. Electrodo de referencia: AgCl (3 M NaCl)/Ag.*

Suponiendo que el Pr (IV) está presente en las especies de partida de las muestras estudiadas y en base de anteriores resultados en la electroquímica de circonas y circones dopados con vanadio y cerio [37,38], los picos catódicos observados pueden atribuirse a la reducción de los centros de Pr en dos sitios diferentes en la red del circón a través de procesos de reducción asociados con protonación, lo cual se puede representar como:



Donde (s) representa las fases sólidas. Cabe señalar que los materiales estudiados se pueden considerar como materiales aislantes, cuya reactividad electroquímica se puede racionalizar a la luz de los modelos para la voltamperometría de micropartículas aplicada a sólidos con permeabilidad a los iones [10-12] y a la reducción/oxidación electroquímica de óxidos de metales de transición [30-32]. Combinando estos enfoques, puede suponerse que la reacción electroquímica se inicia en la región límite entre las tres fases involucradas: el electrodo basal, las partículas sólidas y el electrolito, propagándose a través de transferencia concertada de electrones y protones entre centros redox inmóviles en el material sólido. Este proceso concertado de transferencia de carga a través del sólido puede describirse en términos de difusión iónica y electrónica. El resultado es que, pese a tratarse de materiales aislantes, con alta resistividad en volumen, no se bloquea la reactividad electroquímica ni, en particular, la aparición de efectos electrocatalíticos. Incluso en aquellos casos en que la difusión de iones o electrones estuviera muy impedida en el seno del material sólido, podría existir reactividad redox mediante difusión en la superficie de las partículas sólidas.

Los valores de los potenciales de pico se pueden correlacionar con el diagrama de niveles de energía recientemente propuestos para el circón a partir de los cálculos de Pruneda y Artacho [39] y los niveles de energía para los iones Pr<sup>4+</sup> y Pr<sup>3+</sup> estimados en los estudios sobre la fotoquímica de películas delgadas de óxidos de praseodimio cristalinos (Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pr<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) sobre cristales orientados de silicio (Si (1 1 1)) recientemente publicado por Seifhart y col. [40]. La posición en la escala de potenciales de los procesos de reducción del Pr determinada en los experimentos de voltamperometría es similar (ver Figura



5.3) a la correspondiente a los niveles de los iones Pr<sup>4+</sup> y Pr<sup>3+</sup>, derivadas de las características espectrales [40-42], lo que estaría de acuerdo con la atribución de dichos procesos electroquímicos al par Pr (IV)/Pr (III).

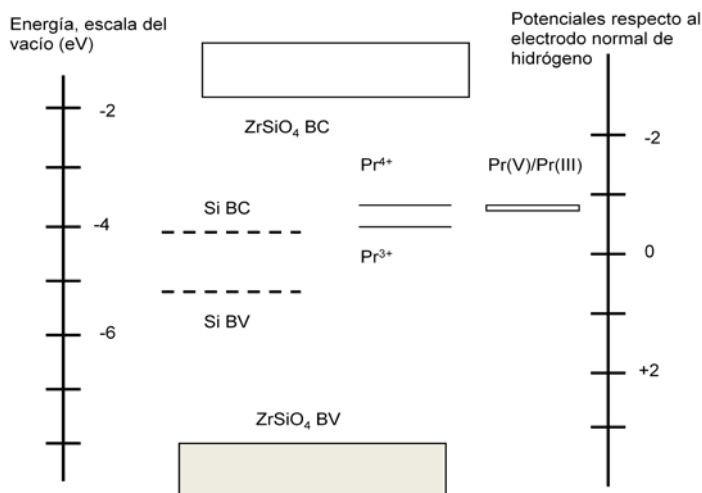


Figura 5.3 Diagrama de niveles de energía calculado para el ZrSiO<sub>4</sub> acompañado de la posición teórica de los niveles del par Pr (IV)/Pr (III). Valores de los niveles de energía adaptados de Pruneda y Artacho [39] y Seifbart y col. [40].

### 5.3.2 Electroquímica del oxígeno molecular en agua conteniendo disolventes orgánicos

El oxígeno molecular se reduce electroquímicamente de forma reversible en disolventes no acuosos. Se trata de un proceso electroquímico bien conocido que da lugar a iones superóxido, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, que resultan estables en la escala de tiempos característica de dichos experimentos [23-25].

En presencia de agua, la respuesta voltamperométrica es mucho más compleja, como puede verse en la Figura 5.4, donde se recogen los voltamperogramas cíclicos en una disolución 0.10 M de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/acetona saturada de aire conteniendo H<sub>2</sub>O en concentración 50 mM: (a) utilizando un GCE sin modificar, y GCEs modificados con (b) ZrSiO<sub>4</sub>, y (c) Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> ( $x = 0.05$ ) tratadas a 1600 °C/24 horas.

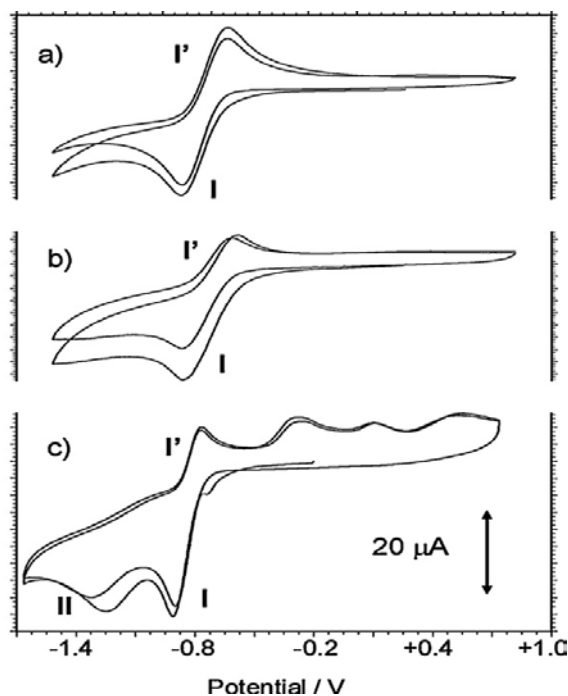


Figura 5.4 Voltamperogramas cíclicos para una disolución 5.0 mM de H<sub>2</sub>O en 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/acetona saturada de aire: a) GCE sin modificar y GCEs modificados con b) ZrSiO<sub>4</sub> y c) Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con  $x = 0.05$  tratadas a 1600 °C/24h. Velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s. Electrodo de referencia: AgCl (3 M NaCl)/Ag.

En esos voltamperogramas aparece un pico catódico principal a -1.0 V (I), seguido por un segundo pico catódico en torno a -1.3 V (II). En el barrido reverso no se registran picos anódicos acoplados (II') al pico II mientras que a -0.80 V se encuentra un pico anódico bien definido (I'), acoplado con el proceso de reducción I, acompañado de picos menores entre -0.4 y +0.5 V. Esencialmente se obtienen registros voltamperométricos idénticos en disoluciones de MeCN y DMSO saturadas de aire. Estas características se pueden entender, siguiendo a Singh y Evans [25], suponiendo que el par I/I' a -1.0/-0.80 V corresponde al proceso monoelectrónico reversible:



La señal catódica II que aparece a potenciales alrededor de -1.3 V se puede atribuir a un proceso de reducción que implica la transferencia concertada de protones y electrones sobre el ión radical superóxido y que puede representarse como:



Los picos anódicos secundarios a potenciales entre -0.4 y +0.5 V pueden asociarse a la oxidación de especies químicas oxigenadas generadas durante los pasos de reducción previos, y que permanecen adsorbidas en la superficie del electrodo, de manera que la posición y la forma de dichas señales es sensible a la concentración de agua y el tipo de superficie del electrodo [22-25]. El proceso de reducción II sería esencialmente irreversible [25], lo que explica la ausencia de la contraparte anódica II' de dicho proceso de reducción. De acuerdo con lo dicho anteriormente, la variación de la función corriente de pico (definida como el cociente intensidad de pico/(velocidad de barrido de

potencial)<sup>1/2</sup> ( $i_{pc}(I)/\nu^{1/2}$ ) respecto al logaritmo de la velocidad de barrido de potencial ( $\log \nu$ ), resulta consistente con un mecanismo electroquímico que se basa en dos procesos de reducción consecutivos que tienen una reacción química interpuesta entre ellos (mecanismo ECE (mecanismo secuenciado transferencia electrónica/reacción química/transferencia electrónica)), ver Figura 5.5 [43,44].

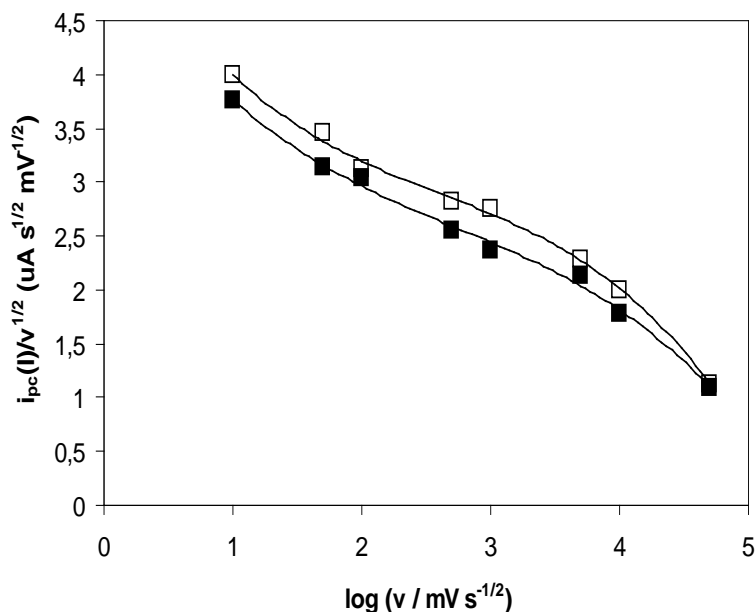


Figure 5.5 Variación de la función corriente  $i_{pc}(I)/\nu^{1/2}$  con  $\log \nu$  en los voltamperogramas cíclicos registrados en 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/acetona saturado de aire conteniendo H<sub>2</sub>O 500 mM, utilizando un GCE sin modificar (cuadrados negros) y modificado con una capa de Pr<sub>0.07</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> (cuadrados).

De forma consistente con el mencionado esquema de reacción, el pico de reducción a -1.33 V aumenta de intensidad y se desplaza hacia potenciales

más positivos con el aumento de la concentración de agua, mientras que el cociente  $i_{pc}(I)/v^{1/2}$  disminuye cuando aumenta  $\log v$ . También de acuerdo con el mencionado mecanismo ECE, la intensidad del pico II disminuye al aumentar la velocidad de barrido. A su vez, la relación  $i_{pa}(I)/i_{pc}(I)$  disminuye con el aumento de la velocidad de barrido de potencial (Figura 5.6), lo que se puede atribuir al efecto catalítico ejercido sobre la reducción del O<sub>2</sub> por las funcionalidades de tipo quinona que se generan en la superficie de los electrodos carbonosos en presencia de agua [51, 45-51].

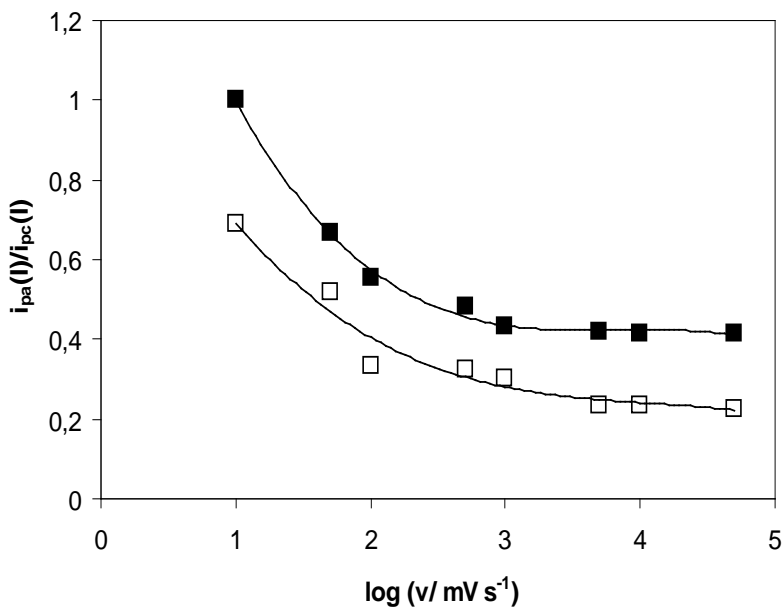


Figura 5.6 Variación del cociente  $i_{pa}(I)/i_{pc}(I)$  con  $\log v$  en los voltamperogramas cíclicos registrados en 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/acetona saturado de aire conteniendo H<sub>2</sub>O 500 mM, utilizando un GCE sin modificar (cuadrados negros) y modificado con una capa de Pr<sub>0.07</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> (cuadrados).

Como se puede observar en la Figura 5.4, la respuesta voltamperométrica de los electrodos modificados con ZrSiO<sub>4</sub> no dopado es esencialmente idéntica a la registrada en GCEs sin modificar, lo que sugiere que no hay un efecto electrocatalítico significativo en los anteriores procesos electroquímicos que se pudiera atribuir al ZrSiO<sub>4</sub> sin dopar. Sin embargo, en GCEs modificados con películas finas de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> (Fig. 5.4), el principal pico de reducción está ligeramente desplazado hacia potenciales menos negativos y está precedido por un hombro alrededor de -0.70 V, mientras que el pico a -1.3 V es considerablemente mayor que el obtenido en electrodos no modificados. A su vez, la intensidad del pico anódico a -0.80 V disminuye significativamente. El hombro catódico a -0.70 V también aumenta con la concentración de agua y se puede atribuir según lo descrito por Sawyer y col. [20,22], al proceso de reducción:



que genera radicales hidropéroxido. Estas características, casi inexistentes en los voltamperogramas de electrodos modificado-ZrSiO<sub>4</sub>, pueden atribuirse a los efectos catalíticos asociados a los centros de Pr.

Cabe señalar que los valores de la intensidad del pico I,  $i_{pc}$  (I), en los electrodos modificados con Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> es sólo ligeramente mayor con respecto al valor en los GCE sin modificar. Se obtiene un resultado parecido para la corriente de pico anódico  $i_{pa}$  (I'), cuando el barrido de potencial se inicia a un potencial de 100-200 mV después del pico I, lo que indicaría que las muestras con Pr ejercen un débil efecto catalizador en la reducción del O<sub>2</sub>. Por contra, el  $i_{pa}$  (I') llega a decrecer significativamente en los electrodos modificados con Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> cuando el barrido de potencial se inicia 100-200 mV más allá del pico II

mientras que este pico, como se señaló anteriormente, aumenta claramente con respecto al registrado en los voltamperogramas en GCEs sin modificar.

Estos resultados sugieren que los centros de Pr actúan catalíticamente en la reducción de los iones O<sub>2</sub><sup>•-</sup> electroquímicamente generados a partir de la reducción de O<sub>2</sub>. La coexistencia de diferentes procesos catalíticos presenta una complicación adicional en la interpretación de los datos experimentales para los electrodos modificados con Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> debido a que la cantidad de circón y la superficie del electrodo base expuestos a la disolución varían (aunque levemente) de un experimento a otro. Por esta razón, en lo que sigue, las corrientes de pico de los procesos I y II, que son bastante sensibles a los efectos catalíticos, se han normalizado utilizando los valores relativos a la corriente de pico del proceso catódico I.

### 5.3.3 Efectos electrocatalíticos

El efecto electrocatalítico asociado a las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con estructura circón tratadas a 1600 °C durante 24 horas en la reducción electroquímica de los iones superóxido se muestra en la Figura 5.7, en la que se representa el cociente entre las corrientes de pico para los procesos II y I,  $i_{pc}(II)/i_{pc}(I)$ , en función del logaritmo de la velocidad de barrido potencial utilizando los datos de la voltamperometría cíclica para disoluciones de DMSO saturadas de aire y conteniendo agua. Es interesante señalar que la diferencia entre la relación  $i_{pc}(II)/i_{pc}(I)$  medida para electrodos modificados con Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> y la determinada en electrodos sin modificar es significativamente dependiente de la velocidad de barrido, siendo dicha relación máxima para una velocidad de barrido de potencial de alrededor de 250 mV/s (ver Fig. 5.7). Se obtienen resultados parecidos en contacto con disoluciones de acetona y MeCN saturadas de aire.

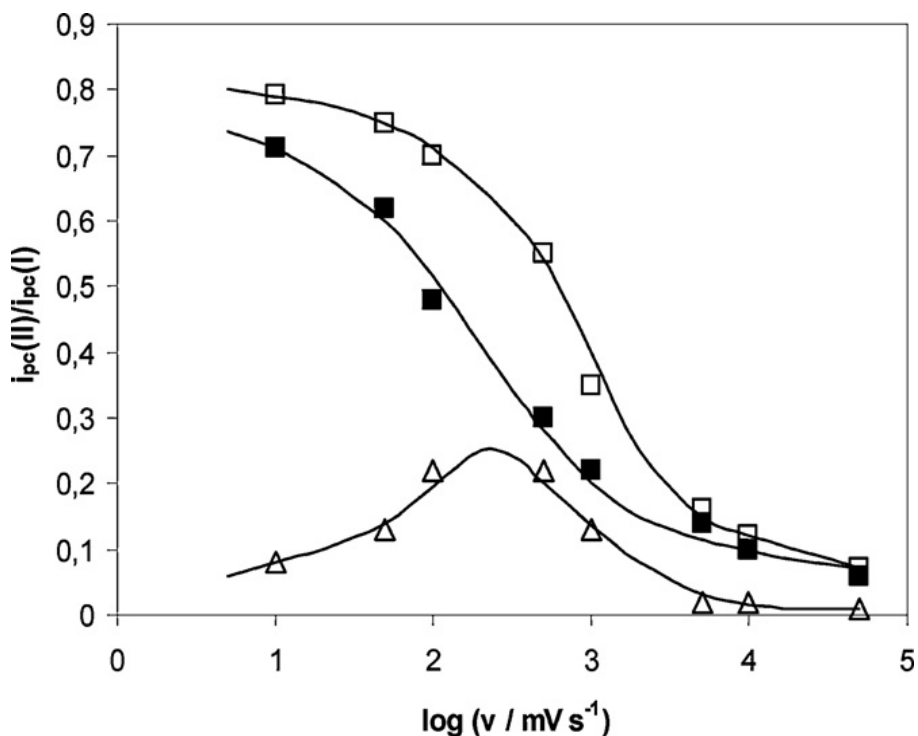


Figura 5.7 Variación de la relación entre  $i_{pc}(II)/i_{pc}(I)$  con  $\log v$  en los voltamperogramas cíclicos registrados en 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/DMSO saturados de aire conteniendo H<sub>2</sub>O 500 mM, utilizando un GCE sin modificar (cuadrados negros) y modificado con una capa de Pr<sub>0.07</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> (cuadrados) y la correspondiente curva diferencia entre las anteriores (triángulos) bajo condiciones de voltamperometría de disco rotatorio. Velocidad de rotación de 500 rpm.

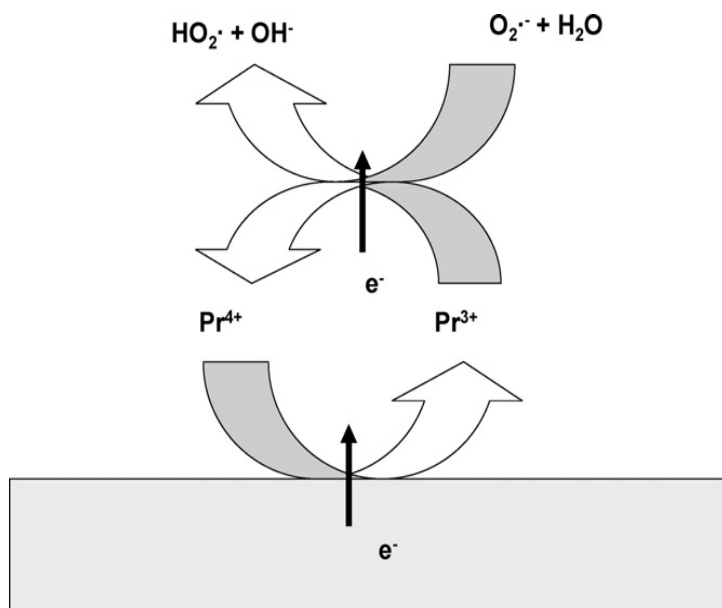
El efecto catalítico ejercido por los centros de Pr en la reducción electroquímica de los aniones radicales superóxido en presencia de agua se puede describir mediante un esquema similar al propuesto para la catálisis ejercida por funcionalidades de tipo quinona generadas en electrodos de carbón respecto a la reducción de O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en medio acuoso alcalino [45-52].



Siguiendo este esquema, en una primera etapa, los centros de Pr (IV) se reducen electroquímicamente a Pr (III) (ecuación (5.1)). El Pr (III) generado electroquímicamente reacciona con el oxígeno molecular en el paso determinante de la velocidad del proceso global para generar iones superóxido que son seguidamente reducidos siguiendo el proceso descrito en la ecuación (5.3). El proceso global se puede representar como:



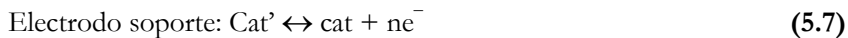
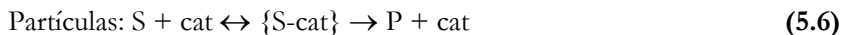
definiendo así un ciclo catalítico como se describe esquemáticamente en la Figura 5.8.



*Figura 5.8 Posible proceso catalítico ejercido por el par Pr (IV)/Pr (III) en la reducción electroquímica de los iones superóxido en disoluciones de acetona, MeCN o DMSO saturadas de aire y conteniendo agua.*

La participación de los centros de Pr en el ciclo catalítico requiere la disponibilidad del par Pr (IV)/Pr (III) para procesos de transferencia electrónica reversible en una región del potencial próxima a las correspondientes para la reducción electroquímica del oxígeno molecular y de los iones superóxido bajo nuestras condiciones experimentales. La reversibilidad electroquímica sería consistente con las observaciones de Pavlak y col. [53] que indican que el Pr<sup>4+</sup> se convierte de forma reversible en Pr<sup>3+</sup> al tratar los cristales de Pr dopado con Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (granate itrio-aluminio, YAG) en atmósferas oxidantes o reductoras. Para los propósitos de este trabajo, el aspecto relevante a destacar es que las propiedades electrocatalíticas ejercidas por los circones dopados con praseodimio sobre la reducción electroquímica del O<sub>2</sub> en medios no acuosos pueden ser explicadas suponiendo que los centros de Pr están inicialmente en el estado de oxidación + 4.

Las respuestas electrocatalíticas pueden en principio ser descritas usando los modelos disponibles desarrollados para electrodos modificados con óxidos metálicos [30-33]. En particular, Lyons y col. [30,31] propusieron un modelo teórico para describir la catálisis heterogénea ejercida por los mismos, formando parte de matrices poliméricas ancladas sobre electrodos metálicos, sobre la oxidación o reducción de un determinado sustrato en disolución suponiendo que las partículas de los óxidos metálicos están dispersas homogéneamente en la matriz del polímero. La idea básica es que la actividad catalítica se sustenta en la unión de los sustratos en disolución con los centros oxometálicos del catalizador sólido. En este modelo se supone que el sustrato impregna la película y reacciona con el catalizador inmovilizado siguiendo la cinética de Langmuir–Hinshelwood (equivalente a la de Michaelis-Menten para la catálisis enzimática) de acuerdo con el siguiente esquema (S = sustrato, P = producto; cat y cat': formas oxidada y reducida del catalizador):



{S-cat} es el complejo intermedio sustrato-catalizador,  $K_m$  es la constante de equilibrio para la formación de ese complejo y la  $k_{\text{cat}}$  es la constante de velocidad para el proceso de ruptura irreversible del complejo. La introducción de la constante de partición,  $K_p$ , en el modelo permite tener en cuenta varios casos límite en condiciones de régimen estacionario que permiten predecir diferentes dependencias de la velocidad de reacción con la concentración del sustrato en el seno de la disolución,  $c_s$ , y la concentración del catalizador,  $c_{\text{cat}}$ , partiendo de la suposición de que se distribuye de manera uniforme en toda la película que recubre el electrodo [30,31]. Este modelo permite predecir teóricamente dos respuestas extremas y que pueden ser contrastadas con los datos experimentales utilizando las corrientes límite determinadas en experimentos con electrodos rotatorios con el fin de provocar una respuesta estacionaria. En primer lugar, si la cinética de reacción es más rápida que el transporte por difusión del sustrato, la velocidad de reacción está controlada por la difusión de éste en la película de catalizador. En este caso, la intensidad límite bajo condiciones estacionarias debería verificar una relación del tipo [30]:

$$i_{\text{lim}} \propto nFAC_s K_p \left( D \frac{K_{\text{cat}} c_{\text{cat}}}{K_m} \right)^{1/2} \quad (5.8)$$

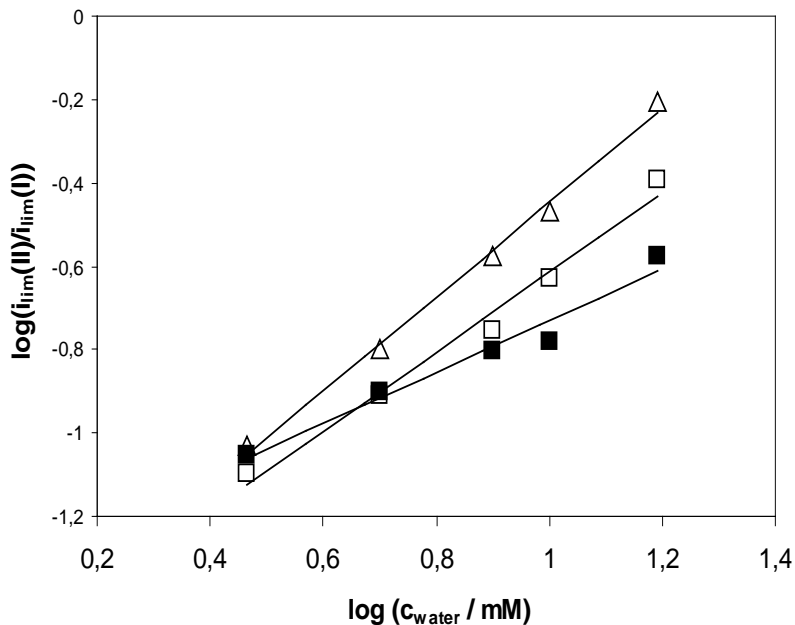
$D$  es el coeficiente de difusión del sustrato a través de la película,  $A$  es el área del electrodo y  $K_p$  el coeficiente de partición. En segundo lugar, en el caso donde la ruptura del complejo catalizador-sustrato actúe como el paso

determinante de la velocidad del proceso global, la corriente límite debe verificar:

$$i_{lim} \propto nFA(C_s C_{cat} K_{cat} K_p)^{1/2} \quad (5.9)$$

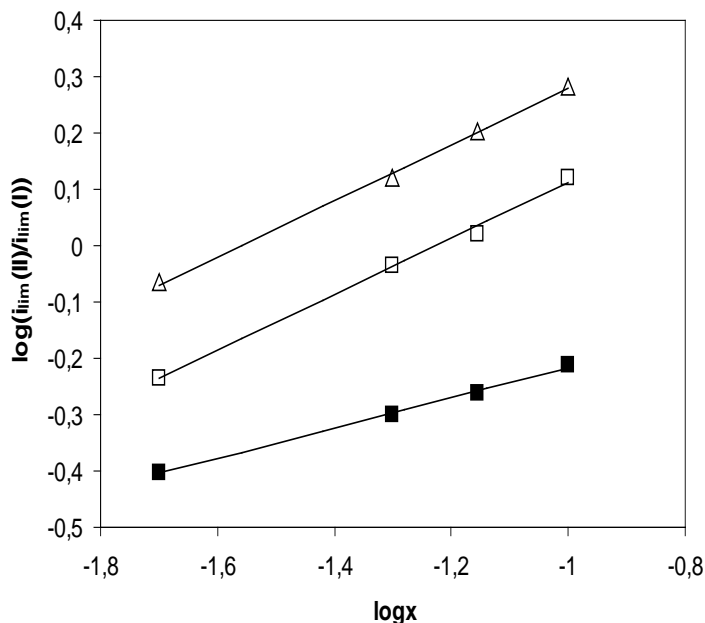
Para garantizar las condiciones de control difusivo se ha utilizado la voltamperometría con electrodo rotatorio utilizando GCEs modificados con Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>. Bajo nuestras condiciones experimentales se obtuvieron variaciones lineales de  $\log(\dot{i}_{lim}(\text{II})/\dot{i}_{lim}(\text{I}))$  con  $\log c_{\text{agua}}$  con pendientes de  $1.0 \pm 0.1$  a partir de los datos experimentales obtenidos con velocidades de barrido de potencial de hasta 250 mV/s utilizando GCEs modificados con Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> ( $x = 0.05$ ) en contacto con disoluciones de 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/DMSO saturadas de aire. A velocidades de barrido potencial por debajo de 50 mV/s, sin embargo, la pendiente de dichas representaciones disminuía hasta alcanzar un valor de  $0.5 \pm 0.1$  (ver Figura 5.9).

Los datos para las diferentes muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> en contacto con una disolución de 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/DMSO saturada de aire y con una concentración 500 mM de agua proporcionan una variación lineal del  $\log(\dot{i}_{lim}(\text{II})/\dot{i}_{lim}(\text{I}))$  con  $\log x$ . La pendiente de estas representaciones es de  $0.50 \pm 0.05$  a velocidades de barrido potencial más grandes que 250 mV/s, mientras que a velocidades de barrido más bajas se obtuvieron menores pendientes (ver Figura 5.10). En consecuencia, para unas velocidades de barrido potencial relativamente altas, los datos de voltamperométricos sugirieron que el comportamiento descrito por la ecuación (5.8), correspondiente a las cinéticas no saturadas, estaban operativas mientras que, a bajas velocidades de barrido de potencial, se produciría el comportamiento descrito por la ecuación (5.9), correspondiente a las cinéticas de saturación [30].



*Figura 5.9 Variación con la concentración de agua del cociente entre las intensidades límite de los procesos II y I registradas en experimentos de voltamperometría con electrodo rotatorio utilizando GCEs modificados con Pr<sub>0.05</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>. Electrolito 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/DMSO saturado de aire. Experimentos llevados a cabo con una velocidad de rotación de 500 rpm utilizando velocidades de barrido de 50 (cuadrados negros), 500 (cuadrados) y 5000 mV/s (triángulos).*

Los datos MBE están de acuerdo con la asignación del efecto electrocatalítico observado en la reducción del anión radical peróxido a los centros Pr. La Figura 5.11 compara la imagen MBE de un depósito microparticulado de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> ( $x = 0.07$ ) en contacto con 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/MeCN para dos combinaciones diferentes de los potenciales aplicados al electrodo soporte ( $E_s$ ) y al de prueba ( $E_T$ ).



*Figura 5.10 Variación con la proporción de Pr del cociente ( $i_{lim}(II)/i_{lim}(I)$ ) obtenida para GCEs modificados con diferentes muestras Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>. Electrolito 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/DMSO saturado de aire y 500 mM en H<sub>2</sub>O. Experimentos llevados a cabo con una velocidad de rotación de 500 rpm utilizando velocidades de barrido de 50 (cuadrados negros), 500 (cuadrados) y 5000 mV/s (triángulos).*

Cuando el potencial del electrodo soporte se mantiene a -1.15 V y se aplica un potencial menos negativo al electrodo de prueba, la reducción del O<sub>2</sub> en el soporte da lugar a iones superóxido que son posteriormente reoxidados de nuevo a O<sub>2</sub> en el electrodo de prueba. En cuanto no se observa un efecto catalizador importante en estos procesos, la ‘topografía electroquímica’ es esencialmente uniforme, como se puede ver en la Figura 5.11 a). Por el

contrario, cuando se aplican al sustrato potenciales suficientemente negativos para promover la reducción del  $O_2^-$  a  $HO_2^-$ , este proceso es catalizado por el Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> y se aprecian picos en la corriente del electrodo de prueba en áreas de aproximadamente 5  $\mu m$  distribuidos irregularmente en la superficie escaneada, como se muestra en la Figura 5.11 b). Estas diferencias pueden considerarse como una confirmación, en la escala nanoscópica, de la participación de los centros de Pr en el proceso catalítico descrito por la ecuación (5.5) y la Figura 5.8.

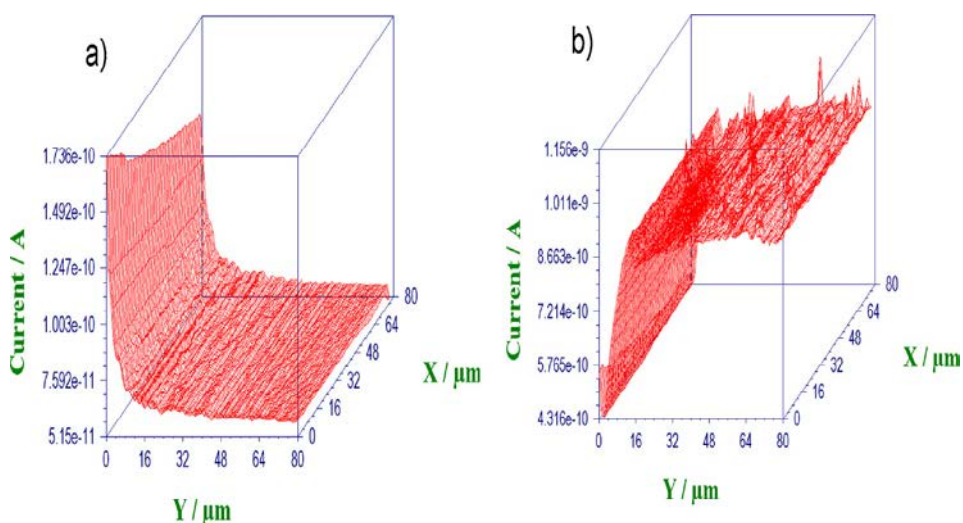


Figura 5.11 Imagen MBE de un depósito de micropartículas de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con  $x = 0.07$  tratada a 1600 °C/24 h sobre un electrodo soporte de Pt en contacto una disolución 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/MeCN saturada de aire. a)  $E_T = -1.05$  V y  $E_S = -1.15$  V y (b)  $E_T = -1.45$  V y  $E_S = -1.35$  V.

### 5.3.4 Distribución de los centros de Pr en las partículas de circón

Las significativas diferencias observadas en la respuesta electroquímica dependiendo de la velocidad de barrido en los experimentos voltamperométricos se pueden entender si consideramos que: (i) a tiempos de experimentación cortos, todo el proceso electroquímico se puede controlar ya sea por la velocidad de reacción descrita en la ecuación (5.6) o por la difusión de las especies sustrato en la disolución mientras que a tiempos de experimentación largos, la propagación de los procesos catalíticos a través de las partículas de circón podrían ser determinantes de la velocidad. (ii) La distribución de los centros electroactivos de Pr no es necesariamente uniforme dentro de las partículas de circón. Basado en el modelo desarrollado por Lovric, Oldham, Scholz y col. para la descripción de la electroquímica de los denominados sólidos de inserción iónica [54-58], los experimentos de voltamperometría del estado sólido bajo condiciones de control difusivo implican un avance de la capa de difusión a través de los cristales de tal manera que cabe esperar que, a tiempos relativamente cortos la respuesta voltamperométrica sea representativa de la composición del sólido en las capas más externas de los cristales, mientras que a tiempos más largos la respuesta electroquímica será también representativa de la composición de las regiones más profundas [14-16].

Utilizando este esquema, las variaciones de las corrientes límite con la velocidad de barrido potencial en los experimentos de voltamperometría con electrodos rotatorios se pueden explicar cualitativamente en el supuesto de que los centros de Pr se concentren en la parte externa de los granos de circón. A velocidades de barrido altas (tiempo de experimentación corto), sólo la región externa de los granos está involucrada en el proceso electrocatalítico. A velocidades de barrido menores (mayor tiempo de experimentación), puesto



que la concentración de Pr disminuye al adentrarse en las regiones internas, se producirá una disminución relativa de la eficiencia catalítica de estos centros. Esta variación es en principio consistente con la variación observada de la diferencia entre los cocientes  $i_{pc}(\text{II})/i_{pc}(\text{I})$  para electrodos no modificados y modificados con Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con respecto a la velocidad de barrido que se muestra en la Figura 5.7.

Con el fin de obtener información sobre la distribución de los centros de Pr en las partículas de circón, se realizan experimentos cronoamperométricos en disoluciones de DMSO saturadas de aire aplicando un potencial de -1.65 V, que es lo suficientemente negativo para asegurar las condiciones de control por difusión en los electrodos no modificados y modificados con circón. La Figura 5.12 muestra la variación de la corriente con el tiempo para electrodos modificados con muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con  $x = 0.07, 0.05$  y  $0.02$  tratadas a 1600 °C/24 horas, tras sustracción de la corriente registrada en un GCE modificado con ZrSiO<sub>4</sub>. Las curvas  $i = f(t)$  obtenidas experimentalmente divergen claramente de las esperadas para un proceso de estado sólido con una distribución uniforme de los centros electroactivos [58] y se puede correlacionar con las variaciones observadas en la actividad catalítica de los centros de Pr con la velocidad de barrido de potencial en los experimentos voltamperométricos. En condiciones de control difusivo, la profundidad aparente,  $\tilde{x}_{app}$ , a la que se encuentra un determinado centro catalítico, se podría estimar en términos del avance de la capa de difusión, supuesto conocido el coeficiente de difusión de las especies transportadoras de carga a través del grano, como  $\tilde{x}_{app} = (Dt)^{1/2}$  [14,15].

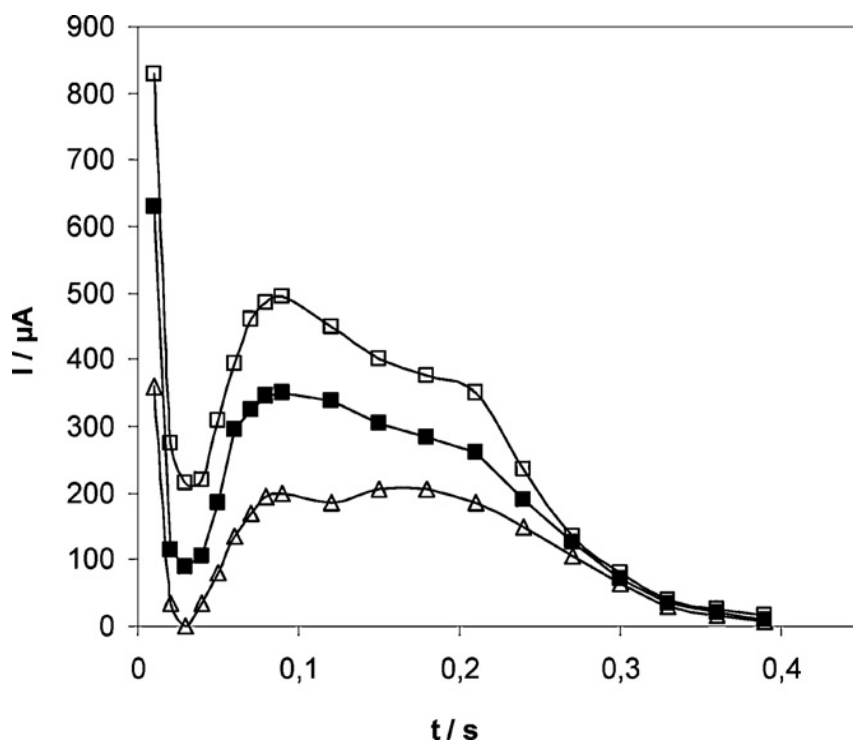


Figura 5.12 Variación de la corriente con el tiempo en los experimentos cronoamperométricos llevados a cabo en GCEs modificados con muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> con  $x = 0.07$  (cuadrados),  $x = 0.05$  (cuadrados rellenos), y  $x = 0.02$  (triángulos) tras sustracción de la corriente blanco registrada en un GCE modificado con ZrSiO<sub>4</sub>. Electrolito: 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/DMSO saturado de aire. Potencial aplicado: -1.65 V.

En este contexto se puede usar un método aproximado para estimar el valor de  $D$ , suponiendo que, a tiempos cortos: *i*) se obtiene una respuesta de tipo Cottrell-(caracterizada por que la intensidad resulta proporcional a  $t^{-1/2}$ ); *ii*) la velocidad de reacción en estas circunstancias se rige por la concentración del catalizador. Bajo estas suposiciones, el valor del producto  $i^{1/2}$  extrapolado a tiempo cero,  $(i^{1/2})_{t \rightarrow 0}$ , debe variar linealmente con la concentración del catalizador,  $c_{\text{cat}}$ . Los datos de la Figura 5.12 proporcionan una excelente

linealidad para la representación de  $(i^{A/2})_{t \rightarrow 0}$  ( $\mu\text{A s}^{1/2}$ ) vs.  $c_{\text{cat}}$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) ( $(i^{A/2})_{t \rightarrow 0} = 17.0 \pm 0.4 + (46.9 \pm 1.4) \times 10^3 c_{\text{cat}}$ ,  $r = 0.9995$ ), las concentraciones del catalizador se calculan a partir de las cargas nominales de Pr y la densidad de circón,  $4.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ . La pendiente a tiempo cero de la mencionada representación  $[(i^{A/2})_{t \rightarrow 0}]$  puede considerarse igual al producto  $nFAD^{1/2}$  de modo que, introduciendo el área geométrica del electrodo ( $0.071 \text{ cm}^2$ ), se obtiene  $D = 4.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Este puede considerarse un valor razonable, a juzgar por su similitud con los coeficientes de difusión calculados para diferentes sólidos de inserción iónica [16]. Con este valor se puede hacer una estimación de la variación de la concentración aparente de Pr a través de los granos de circón en términos del cociente entre la concentración de centros catalíticos a una determinada profundidad,  $c_{\text{cat}}$ , y la concentración de los mismos en la superficie del grano,  $c_{\text{cat}}^0$ , que puede ser calculada como la relación  $(i^{A/2})/(i^{A/2})_{t \rightarrow 0}$ . Nuestros cálculos indican que la concentración Pr decrece rápidamente a profundidades mayores de 25-30 nm, lo que sugiere que el Pr se distribuye en la mitad externa de los granos de circón. Cabe destacar que la variación es casi idéntica para las muestras con diferentes contenidos de Pr, como se puede deducir de las curvas cronoamperométricas en la Fig. 5.12, lo que sugiere que hay un mismo patrón de penetración [59].

## 5.4 Bibliografía

- [1] F.T. Booth, G.N. Peel, *Preparation and properties of some zircon stains*, Trans. Br. Ceram. Soc., **61**(7), (1962), 359–400.
- [2] R.A. Eppler, *Zirconia-based colors for ceramic glazes*, Am. Ceram. Soc. Bull., **56**(2), (1977), 213–218.
- [3] R. Oheim, H. Paulus, C. Rüssel, *Preparation of praseodymium-doped ZrSiO<sub>4</sub> by sol-gel route*, J. Mater. Sci. Lett., **10**(19), (1991), 1171–1172.
- [4] F. Bondioli, A.B. Corradi, A.M. Ferrari, T. Manfredini, *Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM). Investigation of the reaction mechanism in the praseodymium doped-zircon*, J. Am. Ceram. Soc., **83**(6), (2000), 1518–1520.
- [5] J.A. Badenes, J.B. Vicent, M. Llusar, M.A. Tena, G. Monrós, *The nature of Pr-ZrSiO<sub>4</sub> yellow ceramic pigment*, J. Mater. Sci., **37**(7), (2002), 1413–1420.
- [6] R.A. Eppler, *Kinetics of formation of an iron-zircon pink color*, J. Am. Ceram. Soc., **62**(1-2), (1979), 47-49.
- [7] F.J. Berry, D. Eadon, J. Holloway, L.E. Smart, *Iron-doped zircon: the mechanism of formation*, J. Mater. Sci., **34**(15), (1999), 3631–3638.
- [8] E. Carreto, C. Piña, H. Arriola, C. Barahona, N. Nava, V. Castaño, *Mossbauer study of the structure of Fe zircon system*, J. Radioanal. Nucl. Chem., **250**(3), (2001), 453-458.
- [9] M. Llusar, J.A. Badenes, J. Calbo, M. Tena, G. Monros, *Environmental and colour optimisation of mineraliser addition in synthesis of iron zircon ceramic pigment*, Br. Ceram. Trans., **99**(1), (2000), 14-22.
- [10] F. Scholz, B. Meyer, *Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces*, In: A.J. Bard, I. Rubinstein (Eds.) *Electroanalytical chemistry, A series of advances*, vol. **20**, Marcel Dekker, New York, (1998), p. 1-86.

[11] T. Grygar, F. Marken, U. Schröder, F. Scholz, *Electrochemical analysis of solids. A review*, Collect. Czech. Chem. Commun., **67**(2), (2002), 163-208.

[12] F. Scholz, U. Schröder, R. Gulaboski, *Electrochemistry of immobilized particles and droplets*, Springer, Berlin, (2005).

[13] A. Doménech, F.J. Torres, E. Ruiz de Sola, J. Alarcón, *Electrochemical detection of high oxidation states of chromium (IV and V) in chromium-doped cassiterite and tin-sphene ceramic pigments systems*, Eur. J. Inorg. Chem., **2006**(3), 638-648.

[14] A. Doménech, M.T. Doménech, M. Sánchez del Río, M.L. Vázquez, *Comparative study of different indigo-clay maya blue-like systems using the voltammetry of microparticles approach*, J. Solid State Electrochem., **13**(6), (2009), 869-878.

[15] A. Doménech, M.T. Doménech, M. Sánchez del Río, S. Goberna, E. Lima, *Evidence of topological indigo/dehydroindigo isomers in maya blue-like complexes prepared from palygorskite and sepiolite*, J. Phys. Chem., **113**(28), (2009), 12118-12131.

[16] A. Doménech, *Electrochemistry of porous materials*, Taylor and Francis, Boca Raton, (2011).

[17] A.A. Gewirth, M. S. Thorum, *Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: materials and challenges*, Inorg. Chem., **49**(8), (2010), 3557-3566.

[18] J.S. Valentine, P.J. Hart, *Misfolded CuZn SOD and amyotrophic lateral sclerosis*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **100**(7), (2003), 3617-3622.

[19] H. Fu, Y.-H. Zhou, W.-L. Chen, Z.-G. Deqing, M.-L. Tong, L.-N. Ji, Z.-W. Mao, *Complexation, structure and superoxide dismutase activity of the imidazolate-bridged dinuclear copper moiety with  $\beta$ -cyclodextrin and its guanidinium-containing derivative*, J. Am. Chem. Soc., **128**(15), (2006), 4924-4925.

[20] D.T. Sawyer, G. Chiericato, C.T. Angelis, E.J. Nanni, T. Tsuchiya, *Effects of media and electrode materials on the electrochemical reduction of dioxygen*, Anal. Chem., **54**(11), (1982), 1720-1724.

[21] T.A. Lorenzola, B.A. López, M.C. Giordano, *Molecular-Oxygen Electroreduction at Pt and Au electrodes in acetonitrile solutions*, J. Electrochem. Soc., **130**(6), (1983), 1359-1365.

[22] P. Cofré, D.T. Sawyer, *Electrochemical reduction of dioxygen to perhydroxyl (HO<sub>2</sub>) in aprotic-solvents that contain Bronsted acids*, Anal. Chem., **58**(6), (1986), 1057-1062.

[23] F. Matsumoto, S. Uesugi, M. Harada, N. Koura, T. Ohsaka, *Electrochemical reduction of molecular oxygen on Hg adatom-modified Au electrode in organic media containing a small amount of water*, Electrochemistry, **71**(11), (2003), 927-932.

[24] M.E. Ortiz, L.J. Núñez-Vergara, J.A. Squella, *Voltammetric determination of the heterogeneous charge transfer rate constant for superoxide formation at a glassy carbon electrode in aprotic medium*, J. Electroanal. Chem., **549**, (2003), 157-160.

[25] P.S. Singh, D.H. Evans, *Study of the electrochemical reduction of dioxygen in acetonitrile in the presence of weak acids*, J. Phys. Chem. B, **110**(1), (2006), 637-644.

[26] R.G. Evans, O.V. Klymenko, S.A. Saddoughi, C. Hardacre, R.G. Compton, *Electroreduction of oxygen in a series of room temperature ionic liquids composed of group 15-centered cations and anions*, J. Phys. Chem. B, **108**(23), (2004), 7878-7886.

[27] K.M. Abraham, Z. Jiang, *A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery*, J. Electrochem. Soc., **143**(1), (1996), 1-5.

[28] C.O. Laoire, S. Mukerjee, K.M. Abraham, E.J. Plichta, M.A. Hendrickson, *Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery*, J. Phys. Chem. C, **114**(19), (2010), 9178-9186.

[29] S. Trasatti, *Transition metal oxides: versatile materials for electrocatalysis*, in: J. Lipkowsky, P.N. Ross (Eds.), *The Electrochemistry of Novel Materials*, VCH, Nueva York, (1994), p. 207.

[30] M.E.G. Lyons, C.H. Lyons, A. Michas, P.N. Bartlett, *Amperometric chemical sensors using microheterogeneous systems*, *Analyst*, **117**(8), (1992), 1271-1280.

[31] M.E.G. Lyons, C.A. Fitzgerald, M.R. Smyth, *Glucose-oxidation at ruthenium dioxide-based electrodes*, *Analyst*, **119**(5), (1994), 855-861.

[32] V. Dharuman, K. Chandrasekara Pillai, *RuO<sub>2</sub> electrode surface effects in electrocatalytic oxidation of glucose*, *J. Solid State Electrochem.*, **10**(12), (2006), 967-979.

[33] A. Doménech, J. Alarcón, *Microheterogeneous electrocatalytic chiral recognition at monoclinic vanadium-doped zirconias: Enantioselective detection of glucose*, *Anal. Chem.*, **79**(17), (2007), 6742-6751.

[34] A.J. Bard, R.-F.F. Fan, J. Kwak, O. Lev, *Scanning electrochemical microscopy-introduction and principles*, *Anal. Chem.*, **61**(2), (1989), 132-138.

[35] A.J. Bard, M.V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, Taylor and Francis, Boca Raton, (2003).

[36] R.R. Moore, C.E. Banks, R.G. Compton, *Basal plane pyrolytic graphite modified electrodes: Comparison of carbon nanotubes and graphite powder as electrocatalysts*, *Anal. Chem.*, **76**(10), (2004), 2677-2682.

[37] A. Doménech, J. Alarcón, *Electrochemistry of vanadium-doped tetragonal and monoclinic ZrO<sub>2</sub> attached to graphite/polyester composite electrodes*, *J. Solid State Electrochem.*, **6**(7), (2002), 443-450.

[38] A. Doménech, R. Aucejo, J. Alarcón, P. Navarro, *Electrocatalysis of the oxidation methylenedioxymphetamines at electrodes modified with cerium-doped zirconias*, *Electrochem. Commun.*, **6**(7), (2004), 719-723.

[39] J.M. Pruneda, E. Artacho, *Energetics of intrinsic point defects in ZrSiO<sub>4</sub>*, *Phys. Rev. B*, **71**(9), (2005), 094113.

[40] O.F. Seifarth, J. Dabrowski, P. Zaumseil, S. Müller, D. Schmeisler, H.-J. Müssig, T. Schroeder, *On the band gaps and electronic structure of thin single crystalline praseodymium oxide layers on Si(111)*, J. Vac. Sci. Technol. B, **27**(1), (2009), 271-276.

[41] P. Dorenbos, *f → d Transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds*, J. Phys. Condens. Matter, **15**(3), (2003), 575-594.

[42] R. Kripal, I. Mishra, *EPR and optical absorption studies on Gd<sup>3+</sup> ions in ammonium hydrogen malonate single crystals*, Physica B, **405**(1), (2010), 425-429.

[43] R.S. Nicholson, I. Shain, *Theory of stationary electrode Polarography-Single Scan + Cyclic Methods Applied to Reversible Irreversible+ Kinetic Systems*, Anal. Chem., **36**(4), (1964), 706-&.

[44] R.S. Nicholson, I. Shain, *Theory of Stationary Electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled Between 2 Charge Transfers*, Anal. Chem., **37**(2), (1965), 178-&.

[45] K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin, *Surface redox catalysis for O<sub>2</sub> reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes*, J. Electroanal. Chem., **515**(1-2), (2001), 101-112.

[46] A. Sarapuu, K. Vaik, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, *Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone modified glassy carbon electrodes in alkaline solution*, J. Electroanal. Chem., 541, (2003), 23-29.

[47] K. Vaik, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, *Electrochemical reduction of oxygen on anodically pre-treated and chemically grafted glassy carbon electrodes in alkaline solutions*, Electrochem. Commun., **6**(1), (2004), 1-5.

[48] A. Salimi, C.E. Banks, R.G. Compton, *Ultrasonic effects on the electro-reduction of oxygen at a glassy carbon anthraquinone-modified electrode. The Koutecky-Levich equation applied to insonated electro-catalytic reactions*, Phys. Chem. Chem. Phys., **5**(18), (2003), 3988-3993.



[49] G. Maia, F.C. Maschion, S.T. Tanimoto, K. Vaik, U. Mäeorg, K. Tammeveski, *Attachment of anthraquinone derivatives to glassy carbon and the electrocatalytic behavior of the modified electrodes toward oxygen reduction*, J. Solid State Electrochem., **11**(10), (2007), 1411-1420.

[50] J.-M. Seinberg, M. Kullapere, U. Mäeorg, F.C. Maschion, G. Maia, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, *Spontaneous modification of glassy carbon surface with anthraquinone from the solutions of its diazonium derivative: An oxygen reduction study*, J. Electroanal. Chem., **624**(1-2), (2008), 151-160.

[51] M. Kullapere, J.M.- Seinberg, U. Mäeorg, G. Maia, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, *Electroreduction of oxygen on glassy carbon electrodes modified with in situ generated anthraquinone diazonium cations*, Electrochim. Acta, **54**(7), (2009), 1961-1969.

[52] I. Kruusenberg, J. Leis, M. Arulepp, K. Tammeveski, *Oxygen reduction on carbon nanomaterial-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution*, J. Solid State Electrochem., **14**(7), (2010), 1269-1277.

[53] D. Pavlak, Z. Frukacz, Z. Mierczyk, A. Suchocki, J. Zachara, *Spectro-scopie and crystallographic studies of YAG:Pr<sup>4+</sup> single crystals*, J. Alloys Compd., **275/277**, (1998), 361–364.

[54] M. Lovric, F. Scholz, *A model for the propagation of a redox reaction through microcrystals*, J. Solid State Electrochem., **1**(1), (1997), 108-113.

[55] K.B. Oldham, *Voltammetry at a three-phase junction*, J. Solid State Electrochem., **2**(6), (1998), 367-377.

[56] M. Lovric, M. Hermes, F. Scholz, *The effect of the electrolyte concentration in the solution on the voltammetric response of insertion electrodes*, J. Solid State Electrochem., **2**(6), (1998), 401-404.

[57] M. Lovric, F. Scholz, *A model for the coupled transport of ions and electrons in redox conductive microcrystals*, J. Solid State Electrochem., **3**(3), (1999), 172-175.

[58] U. Schröder, K.B. Oldham, J.C. Myland, P.J. Mahon, F. Scholz, *Modelling of solid state voltammetry of immobilized microcrystals assuming an initiation of the electrochemical reaction at a three-phase junction*, J. Solid State Electrochem., **4(6)**, (2000), 314-324.

[59] A. Doménech, N. Montoya, J. Alarcón, *Electrochemical characterization of praseodymia doped zircon. Catalytic effect on the electrochemical reduction of molecular oxygen in polar organic solvents*, Electrochimica Acta, **56(20)**, (2011), 7104-7111.

# CAPÍTULO 6

## SISTEMA Pr-ZrO<sub>2</sub>

*En el estudio de la formación de las disoluciones sólidas se incluyó el sistema binario de circonita dopada con praseodimio mediante la ruta sol-gel, así como su posterior estudio estructural y microestructural de las muestras con diferente contenido en dopante.*



## 6. SISTEMA Pr-ZrO<sub>2</sub>

### 6.1 Introducción

A lo largo de los años, la cerámica basada en ZrO<sub>2</sub> ha sido ampliamente utilizada debido a sus propiedades físicas y químicas por su excelente resistencia química, propiedades refractarias, y conductividad iónica. Sin embargo, el uso de la circona pura causa problemas tecnológicos considerables. Como se ha comentado con anterioridad a presión atmosférica, la circona pura presenta tres polimorfos con diferentes simetrías: monoclinica (20- 1170 °C, grupo espacial  $P2_1/c$ ), tetragonal (1170- 2370 °C, grupo espacial  $P4_2/nmc$ ) y cúbica (2370- 2680 °C, grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ) [1-3]. Las características de la transformación monoclinica- tetragonal poseen importantes implicaciones con respecto al uso industrial de la circona. La variación de volumen que se produce durante la transformación da lugar a una microfisuración grave de la circona pura. La transformación ocurre mediante un proceso de cizalladura adifusional. Es una transformación martensítica y es reversible, en la cual se experimenta un cambio abrupto de los parámetros reticulares que hace que el material sufra un aumento del 4 % del volumen al enfriarse (desde la fase tetragonal a la monoclinica). Esto se soluciona mediante la formación de disoluciones sólidas [4], incorporando diferentes cationes, tales como: tierras raras Y<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup> [5,6], alcalinotérreos divalentes Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> [7,8]. Todos ellos estabilizan la estructura tetragonal o cúbica en un intervalo amplio de temperaturas. Esta estabilización también es posible con cationes del grupo del vanadio V<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup> [9,10]. Recientemente se publicaron resultados sobre la formación de disoluciones sólidas de V<sup>4+</sup> en circona tetragonal y monoclinica [11]. Los estudios sobre

nuevos agentes dopantes para producir polvos con propiedades químicas y físicas mejoradas sigue despertando un gran interés. El dopaje con óxidos aliovalentes conduce a un aumento de la concentración de vacantes de oxígeno y una mejora de la conductividad de los iones oxígeno que permite el uso de esta circona estabilizada como un electrolito en las pilas de combustible. Además, el óxido de circonio es interesante por su capacidad de almacenar oxígeno debido a que permite el intercambio de este gas a menor temperatura que el óxido de cerio [12] sin que esta capacidad se vea disminuida por altas temperaturas de sinterización [13].

El objetivo de esta tesis es en primer lugar profundizar en el sistema binario ZrO<sub>2</sub> dopado con praseodimio en cuanto a la solubilidad del praseodimio dentro de la red de circona y la influencia de éste en la estabilidad de fases. En segundo lugar, con el estudio del sistema binario ZrO<sub>2</sub> se intentará elucidar alguno de los aspectos más fundamentales y aportar mayor conocimiento a la naturaleza del sistema Pr-ZrSiO<sub>4</sub>. Los tratamientos de los geles precursores sin contenidos de mineralizadores, con composiciones nominales Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0.15$ ), en el intervalo de temperatura hasta la formación de la disolución sólida basada en circona, permitirá controlar la reactividad del sistema y clarificar los cambios químicos y estructurales a través del proceso que conduce a los materiales Pr-ZrO<sub>2</sub>. Además, se investigará la distribución y el estado químico del catión praseodimio en sus diferentes etapas.

## 6.2 Procedimiento experimental

### 6.2.1 Preparación de las muestras

La hidrólisis y la condensación de los precursores moleculares se llevan a cabo mediante la modificación química de alcóxidos metálicos por especies

hidroxiladas tales como ácido acético o acetilacetona [14,15]. Estos ligandos complejantes no se hidrolizan fácilmente, y disminuyen la velocidad de condensación, evitando así la precipitación. Se ha comentado (capítulo 1, sección 1.5 Método Sol-Gel) que las partículas nanométricas no agregadas pueden obtenerse a través de la hidrólisis y la condensación de alcóxidos de circonio modificados químicamente [16,17]. El control químico de la condensación depende principalmente de dos parámetros: la cantidad de agua, y del agente complejante. Para obtener un producto homogéneo de precursor praseodimio-circona sería conveniente utilizar acetilacetato de praseodimio como fuente de praseodimio, porque se puede esperar que después de la hidrólisis haya una buena dispersión de las especies de praseodimio.

El procedimiento para la preparación de los geles de Pr<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> con  $x = 0, 0.005, 0.001, 0.0015, 0.02, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$  y  $0.15$  se esquematiza en el diagrama de la Figura 6.1 [11]. El primer paso consiste en la adición de acetilacetona (acac, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) sobre 1-propanol (*n*-PrOH) bajo atmósfera de Ar. Luego, se añade una disolución de circonio *n*-propóxido (ZNP, Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>) y seguidamente se disuelve en la disolución anterior el acetilacetato de praseodimio (Pr(acac)<sub>3</sub>, PrC<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>) manteniéndose en agitación constante, en la cantidad necesaria para obtener la proporción deseada Pr : Zr en la muestra final. Las relaciones molares *n*-PrOH/ZNP y acacH/ZNP que se utilizaron fueron de 8.1 y 2.1, respectivamente. Fuera de la atmósfera controlada se realizó la hidrólisis con una relación molar H<sub>2</sub>O/ZNP de 10.1 (Tabla 6.1). La disolución resultante obtenida se colocó en un recipiente de polietileno y se dejó en la estufa a 60 °C durante 24 horas. Para completar el secado de los geles se mantuvieron a 110 °C durante 24 horas. Los precursores se molieron en polvo con un mortero de ágata. Cada precursor fue tratado térmicamente desde temperatura ambiente hasta 1300 °C con una velocidad de calentamiento de 10

°C/min. Después de cada tratamiento la muestra se dejó enfriar en aire dentro del horno.

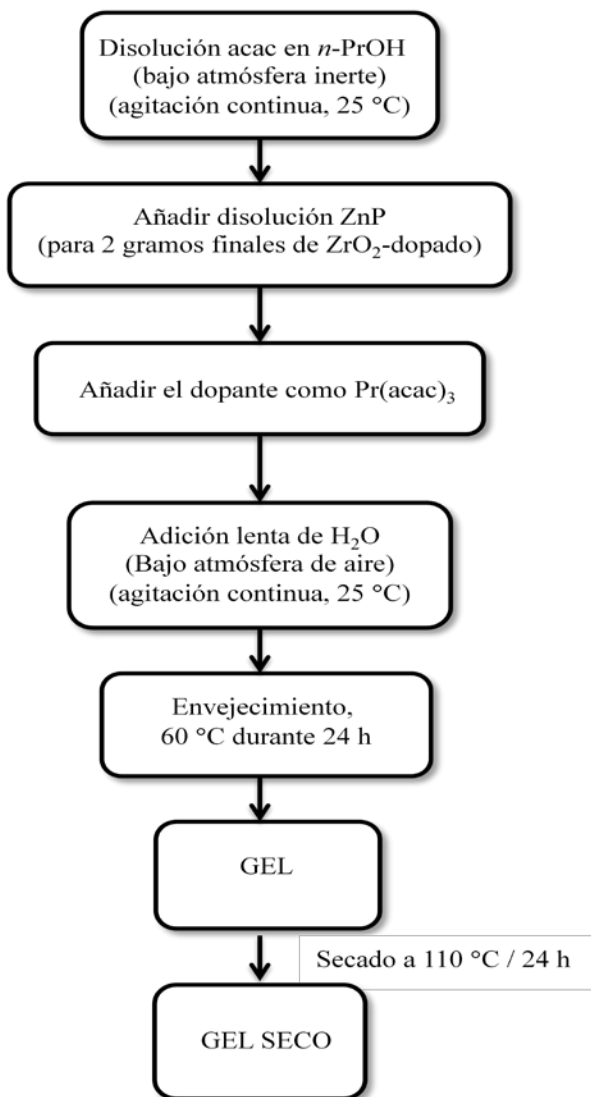
*Tabla 6.1 Relaciones molares entre las diferentes especies.*

ZNP: <i>n</i> -PrOH	1:8
ZNP:acac	1:2
ZNP:H <sub>2</sub> O	1:10

### *6.2.2 Técnicas de caracterización*

Las técnicas de caracterización utilizadas en este capítulo han sido descritas detalladamente en el capítulo 4 Sistema Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>, apartado 4.2.2.





*Figura 6.1 Diagrama de flujo del método de preparación sol-gel para las muestras Pr-ZrO<sub>2</sub>.*

## 6.3 Resultados y discusión

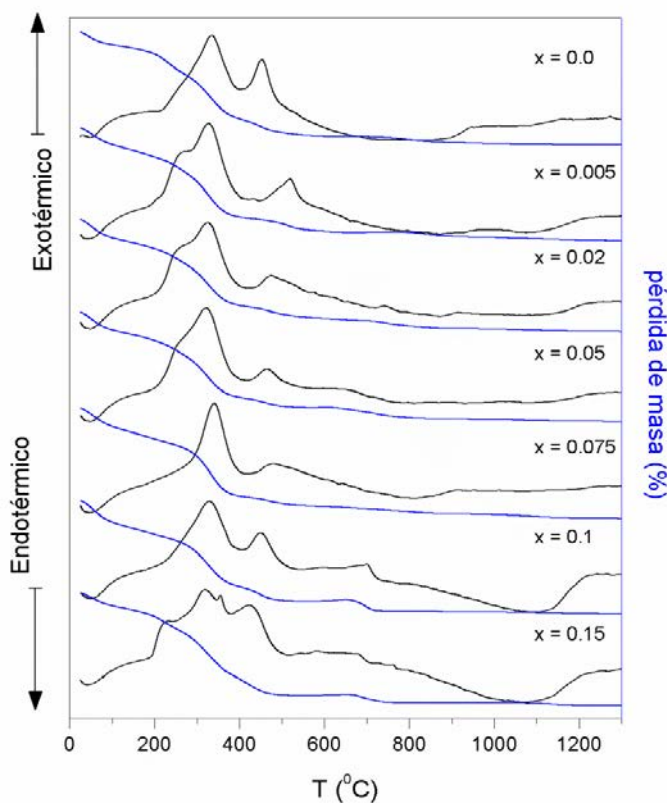
### 6.3.1 *Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG)*

Con el fin de conocer en mayor profundidad el intervalo de temperaturas y la estabilidad de las fases ZrO<sub>2</sub> tetragonal y monoclinica en el sistema binario se realiza este tipo de análisis térmico. Y así, a partir de estos resultados poder establecer y concretar el tratamiento térmico a seguir en las muestras.

Se realizaron los análisis mediante análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) de las muestras de geles secos de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.005, 0.02, 0.05, 0.075, 0.1$  y  $0.15$ ) en atmósfera de aire. Los resultados se muestran en la Figura 6.2, con una velocidad de barrido de 10 °C/min y hasta 1300 °C.

En las curvas de ATD se observa en primer lugar un pico endotérmico alrededor de 150 °C asociada a una pérdida de masa (TG). Este efecto es atribuido al proceso de deshidratación de los geles.

Seguidamente, observamos una mayor pérdida de masa del 20 % relacionada con un pico exotérmico (~ 330 °C) debido a la combustión de los productos orgánicos utilizados en la síntesis tal como, propanol, acetilacetato, n-propóxido etc.

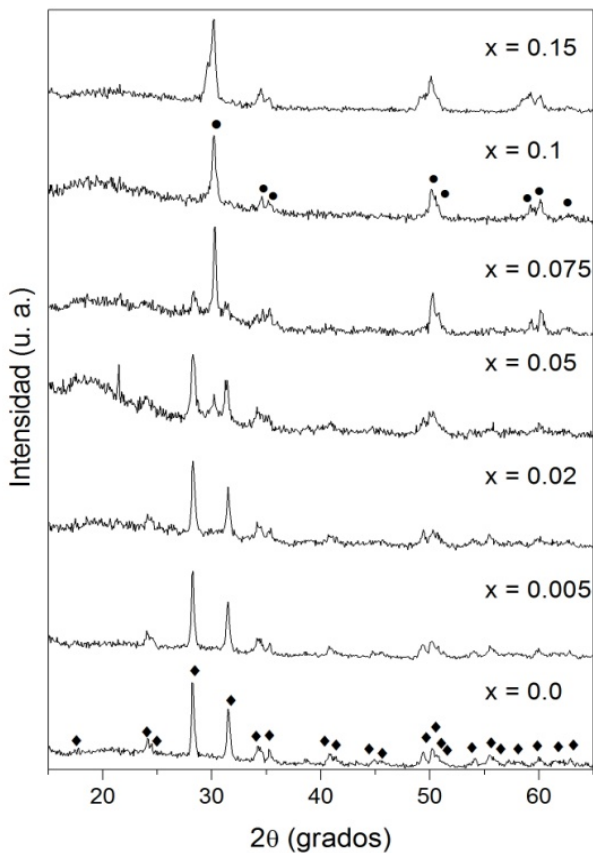


*Figura 6.2 Termogramas de los geles secos de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>.*

Un segundo pico exotérmico alrededor de 450-500 °C sin pérdida de masa se atribuye a la cristalización de la fase tetragonal pura para las muestras de ZrO<sub>2</sub> sin dopar y Pr-dopado con ZrO<sub>2</sub> [4], de acuerdo con lo observado mediante DRX. (La asignación del pico exotérmico a un proceso de cristalización se ha realizado mediante un experimento adicional, consistente en someter la muestra a calentamiento hasta alcanzar la temperatura deseada, en este caso en el intervalo de 400-550 °C, a la misma velocidad que la utilizada en

el proceso experimental del análisis térmico y enfriarla rápidamente. El posterior análisis mediante difracción de polvo de rayos X, confirma la presencia de una única fase cristalina tetragonal bien definida).

Los residuos obtenidos al final del tratamiento térmico también se estudian mediante DRX como se muestra en la Figura 6.3 observando la evolución de las muestras a 1300°C/ 1 min., lo cual nos aporta un mayor conocimiento a la hora de buscar la formación de las distintas fases cristalinas *t*-ZrO<sub>2</sub> y *m*-ZrO<sub>2</sub>. En las muestras estudiadas por DRX el residuo final de circonita presenta una fase ZrO<sub>2</sub> monoclinica única para contenidos bajos en praseodimio y una estructura ZrO<sub>2</sub> tetragonal para contenidos superiores a  $x = 0.07$ . Por lo tanto, a mayores contenidos de dopante praseodimio se estabiliza la estructura cristalina ZrO<sub>2</sub> tetragonal.



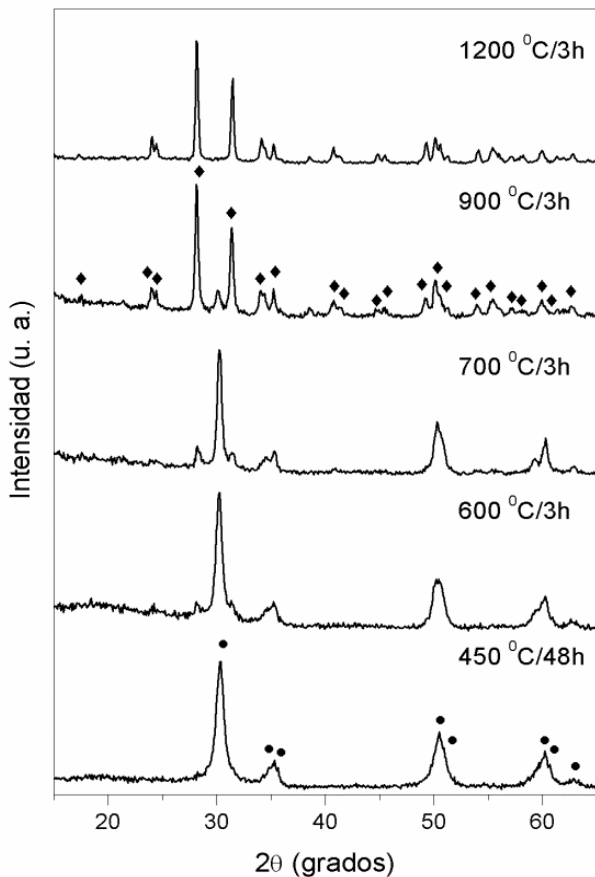
*Figura 6.3 Patrones de difracción de los geles de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> calcinados de los residuos obtenidos mediante ATD/TG. (● circona tetragonal y ◆ circona monoclinica).*

### 6.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

#### 6.3.2.1 Evolución de fases cristalinas con la temperatura

Después de estudiar la evolución de los geles precursores con la temperatura mediante ATD/TG, se inicia el tratamiento térmico adecuado para obtener las fases cristalinas únicas deseadas para su posterior estudio mediante difracción de rayos X.

En la Tabla 6.2 se presentan los resultados de la evolución de las fases cristalinas obtenidas para los distintos tratamientos térmicos de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con  $x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$  y  $0.125$  como representativas de toda la serie. Para el estudio de la ZrO<sub>2</sub> pura se trata a las temperaturas más adecuadas observadas por ATD a diferentes tiempos de calcinación tal y como se muestra en la Figura 6.4. Se obtiene la fase cristalina tetragonal (JCPD-17-0923) a 450 °C durante 48 horas siendo los picos característicos de esta estructura  $2\theta = 30.1^\circ, 35.1^\circ, 50.1^\circ$  y  $60^\circ$  y permanece estable hasta 900 °C durante 3 horas donde se produce la transformación parcial a la estructura cristalina monoclinica (JCPD-36-0420). A 1200 °C aparece la fase monoclinica como fase única donde se observan los picos principales a  $2\theta = 24^\circ, 28.2^\circ, 31.4^\circ, 34.1^\circ$  y  $50.1^\circ$  [4].



*Figura 6.4 Difractograma de la muestra ZrO<sub>2</sub> pura a diferentes tiempos y temperaturas de calcinación. (Picos de difracción característicos de la ● fase tetragonal y ◆ fase monoclinica).*

*Tabla 6.2 Evolución de las fases cristalinas en el sistema Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.*

<i>x</i>	Temperatura/Tiempo de retención					
	450 °C/48h	700 °C/3h	1000°C/3h	1100°C/3h	1200°C/3h	1300°C/3h
0	t-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub> (md)	m-ZrO <sub>2</sub> + t-ZrO <sub>2</sub> (d)	m-ZrO <sub>2</sub>	m-ZrO <sub>2</sub>	m-ZrO <sub>2</sub>
0.02	t-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub> + m-ZrO <sub>2</sub> (d)	m-ZrO <sub>2</sub> + t-ZrO <sub>2</sub> (d)	m-ZrO <sub>2</sub>	m-ZrO <sub>2</sub>	m-ZrO <sub>2</sub>
0.05	t-ZrO <sub>2</sub> (m)	t-ZrO <sub>2</sub> (f)	m-ZrO <sub>2</sub> + t-ZrO <sub>2</sub> (f)	m-ZrO <sub>2</sub> + t-ZrO <sub>2</sub> (m)	m-ZrO <sub>2</sub> + Pr <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (md)	m-ZrO <sub>2</sub> + Pr <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (d)
0.1	t-ZrO <sub>2</sub> (m)	t-ZrO <sub>2</sub> (f)	t-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub> + Pr <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (md) + m-ZrO <sub>2</sub> (md)	m-ZrO <sub>2</sub> + Pr <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (m)	m-ZrO <sub>2</sub> + Pr <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (m)
0.125	t-ZrO <sub>2</sub> (m)	t-ZrO <sub>2</sub> (m)	t-ZrO <sub>2</sub> (f)	t-ZrO <sub>2</sub> + Pr <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (md) + m-ZrO <sub>2</sub> (md)	m-ZrO <sub>2</sub> + Pr <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (m)	m-ZrO <sub>2</sub> + Pr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (m)

*\*md, muy débil; d, débil; m, medio; f, fuerte*



La Figura 6.5 muestra la estabilización de la fase cristalina ZrO<sub>2</sub> tetragonal a 450 °C durante 48 horas para las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con diferentes contenidos de dopante [10]. Se puede observar que para el intervalo de composiciones nominales de praseodimio entre  $0.02 \leq x \leq 0.125$  sólo están presentes los picos asociados a la estructura ZrO<sub>2</sub> tetragonal.

Cuando tratamos a mayor temperatura las disoluciones sólidas Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> dan lugar a la forma monoclinica [18]. La temperatura de transformación incrementa con el contenido nominal de Pr pero alrededor de unos 1100 °C todas las muestras presentan la estructura ZrO<sub>2</sub> monoclinica. En la Figura 6.6 se muestran los patrones de difracción de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> entre  $0.02 \leq x \leq 0.125$  tratadas a 1200 °C durante 3 horas. Las muestras con bajas cantidades de praseodimio poseen una única fase, mientras que las muestras con mayor contenido de dopante presentan una fase secundaria minoritaria, Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, con estructura pirocloro (JCPD-20-1362) con picos característicos a  $2\theta = 28.9^\circ$ ,  $33.6^\circ$  y  $48.2^\circ$ .

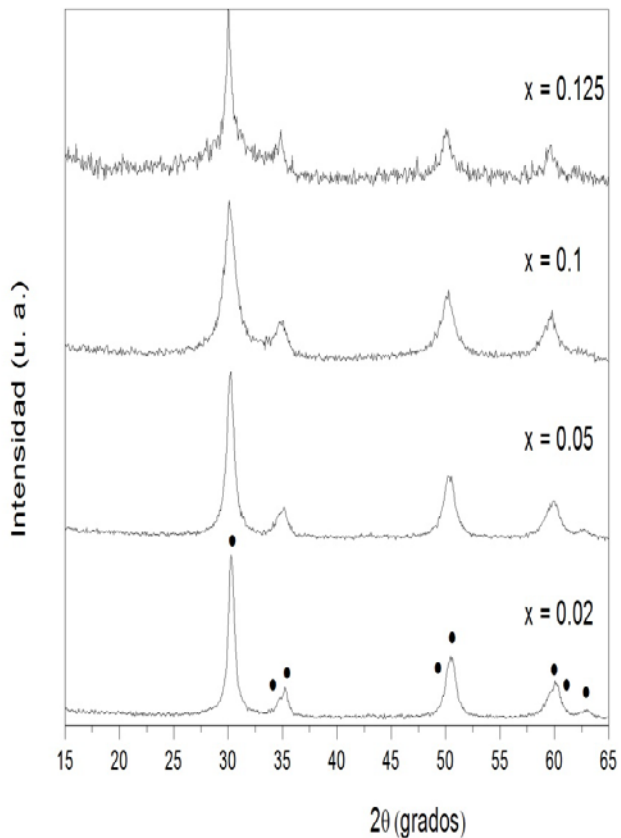
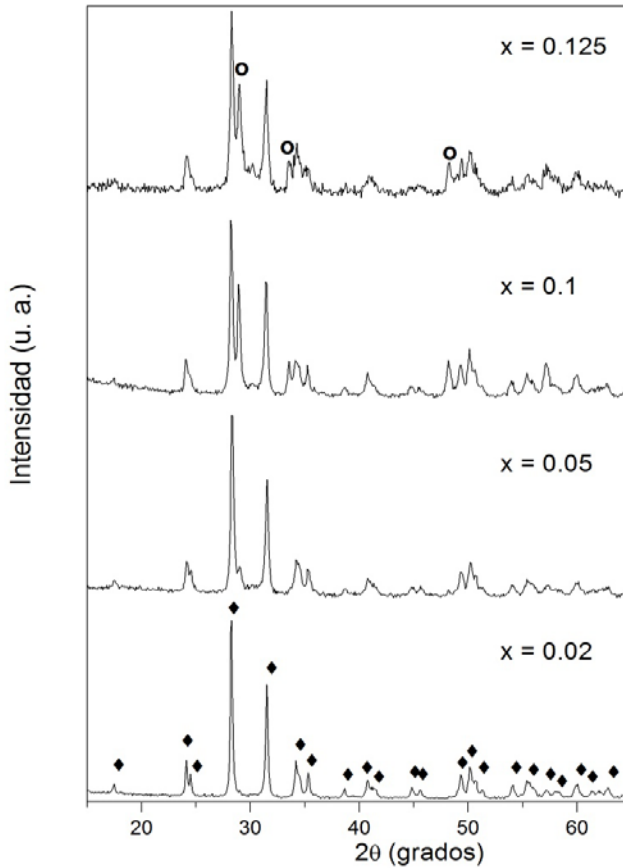
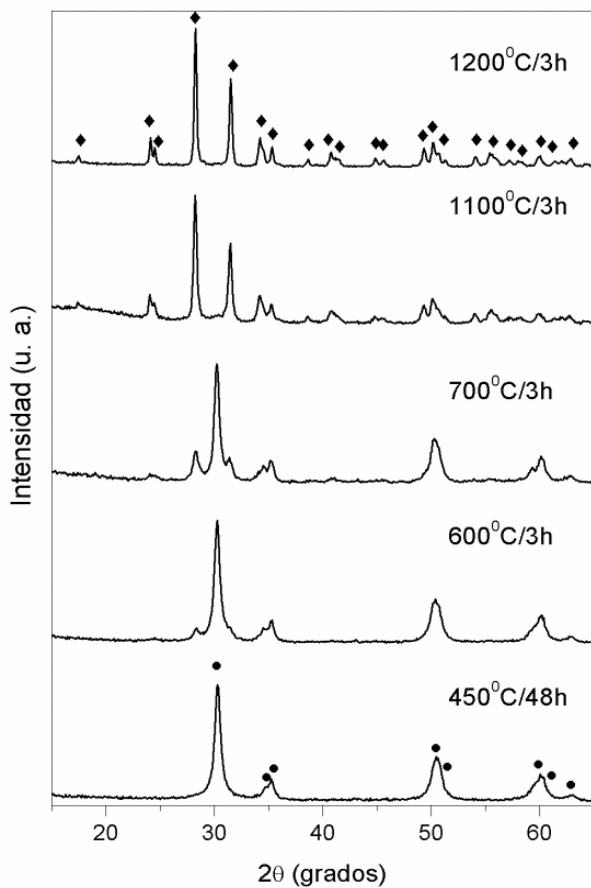


Figura 6.5 Patrones de difracción de los geles secos de Pr<sub>x</sub>ZrO<sub>2</sub> calcinados a 450°C durante 48 horas con estructura tetragonal (● circona tetragonal).



*Figura 6.6 Patrones de difracción de los geles secos de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> calcinados a 1200 °C durante 3 horas con estructura monoclinica (◆ circona monoclinica y o Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).*

La evolución de las muestras con contenidos diferentes de Pr a distintas temperaturas y tiempos de calcinación se presenta desde la Figura 6.7 a la 6.10. Se observa como al aumentar el contenido nominal de praseodimio se estabiliza la estructura tetragonal a altas temperaturas [4,11,19].



*Figura 6.7 Patrones de difracción del gel Pr<sub>0.02</sub>-ZrO<sub>2</sub> tratado a diferentes temperaturas y tiempos (● circona tetragonal y ◆ circona monoclinica).*

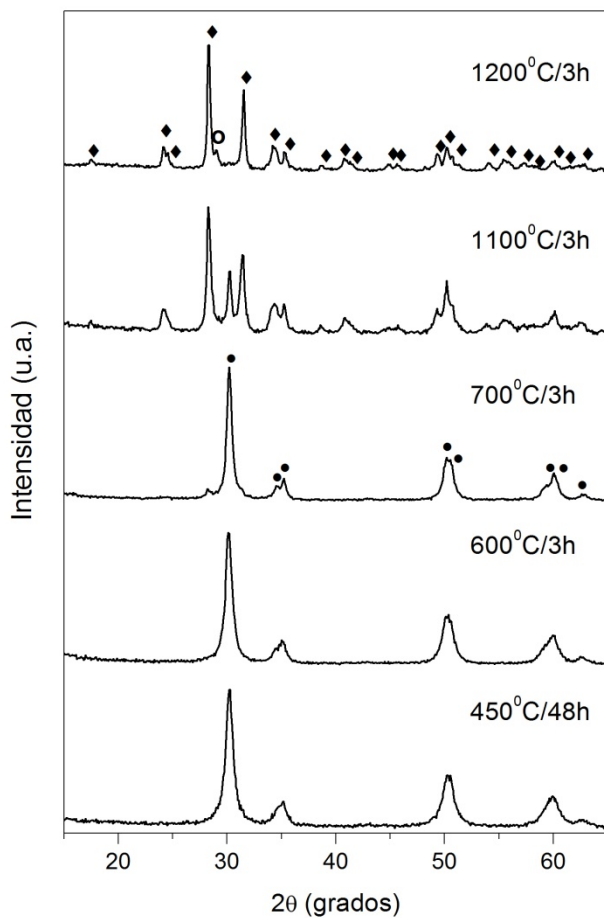


Figura 6.8 Patrones de difracción del gel Pr<sub>0.05</sub>-ZrO<sub>2</sub> tratado a diferentes temperaturas y tiempos (● circonita tetragonal, ◆ circonita monoclinica y ○ Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

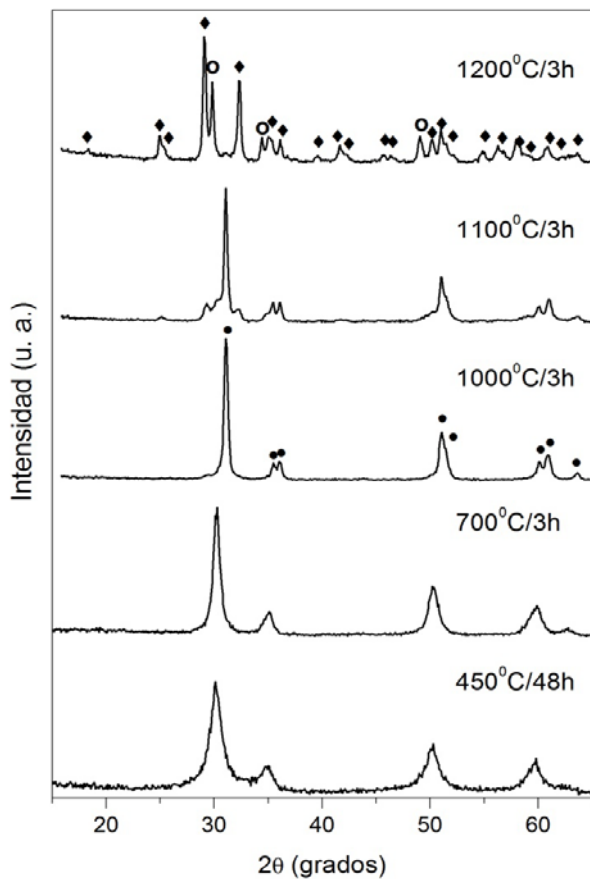


Figura 6.9 Patrones de difracción del gel Pr<sub>0.1</sub>-ZrO<sub>2</sub> tratado a diferentes temperaturas y tiempos (● circonia tetragonal, ◆ circonia monoclinica y ○ Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

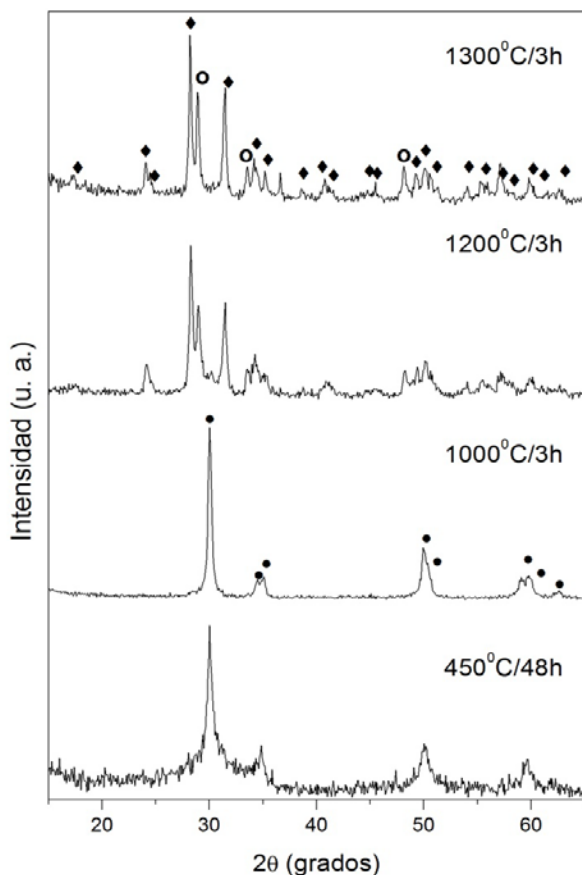


Figura 6.10 Patrones de difracción del gel Pr<sub>0.125</sub>ZrO<sub>2</sub> tratado a diferentes temperaturas y tiempos (● circonia tetragonal, ◆ circonia monoclinica y o Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

La estructura tetragonal a 450 °C para contenidos  $x \geq 0.07$  se obtiene con picos débiles y anchos, lo cual indica que el sistema está todavía evolucionando y es necesario un aumento de la temperatura, alcanzando a

1000 °C la forma tetragonal con picos bien definidos e intensos. La estructura tetragonal transforma a la forma monoclinica a unos 1200°C. Pero a partir de composiciones con  $x \geq 0.04$  aparece junto a la fase monoclinica una fase secundaria cristalina de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> con estructura pirocloro indicando que se ha alcanzado el límite de solubilidad del Pr dentro de la red de ZrO<sub>2</sub>.

Resumiendo, el efecto de estabilización del ion praseodimio en la fase tetragonal, para formar la disolución sólida de (Zr, Pr)O<sub>2</sub> se estudia mediante difracción de rayos X. La estabilidad de la fase tetragonal depende del efecto del dopante Pr. Donde el intervalo de temperaturas en que la fase tetragonal permanece estable aumenta con el contenido de catión Pr.

La estabilización de la fase monoclinica para las muestras dopadas con Pr no varía con los diferentes contenidos de Pr, aunque sí con respecto a la ZrO<sub>2</sub> pura monoclinica ya que ésta se obtiene a temperaturas más bajas.

Cabe destacar la formación de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> con estructura pirocloro a partir de  $x = 0.04$ , lo cual indica el límite de solubilidad para esta fase. Dicho límite será estudiado con mayor profundidad mediante el modelo de Rietveld con el programa Fullprof.

### *6.3.2.2 Medidas de parámetros reticulares mediante método Rietveld*

Se estudian los cambios producidos en la celda unidad de las muestras finales de Pr-circona en función del contenido de Pr dentro de las dos estructuras cristalinas ZrO<sub>2</sub> tetragonal y monoclinica, se determina experimentalmente los parámetros de red de ambas fases por el método de Rietveld utilizando el programa fullprof.



6.3.2.2.1 Variación de los parámetros de red de la fase Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con estructura circonita tetragonal

El refinamiento Rietveld para las disoluciones sólidas de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> se realizó para muestras conteniendo como fase casi única la ZrO<sub>2</sub> tetragonal (P4<sub>2</sub>/nmc) [20] con un porcentaje > 80 % en peso y con distinta composición nominal de Pr.

En las Tablas 6.3 y 6.4 se muestran los parámetros de celda y los residuales calculados respectivamente, obtenidos mediante el refinamiento estructural de todas las reflexiones observadas, los parámetros estructurales, y el contenido de las circonas tetragonales dopadas con diferentes contenidos en Pr.

Las gráficas finales del refinamiento mediante el método de Rietveld para las disoluciones sólidas de Pr<sub>0,075</sub>Zr<sub>0,925</sub>O<sub>2</sub> y Pr<sub>0,125</sub>Zr<sub>0,875</sub>O<sub>2</sub> tratadas a 1000 °C durante 3 horas, se muestran como representación en la Figura 6.11. En esta figura se compara el patrón calculado y el observado para el intervalo entre 20° y 120° (2θ) esta diferencia es bastante aceptable.

Tabla 6.3 Parámetros de celda calculados de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> tratadas a 1000 °C/3 h con estructura tetragonal.

Muestra	a	c	V	Fase	Fase
				Tetragonal (%)	Monoclínica (%)
ZrO <sub>2</sub>	3.59548(1)	5.16693(1)	66.795(1)	100	0.0
Pr <sub>0,005</sub> Zr <sub>0,995</sub> O <sub>2</sub>	3.59655(1)	5.16864(1)	66.857(1)	90.18	9.82
Pr <sub>0,03</sub> Zr <sub>0,97</sub> O <sub>2</sub>	3.59976(1)	5.18751(1)	67.221(1)	95.74	4.26
Pr <sub>0,075</sub> Zr <sub>0,925</sub> O <sub>2</sub>	3.60549(1)	5.19186(1)	67.492(1)	81.94	18.06
Pr <sub>0,125</sub> Zr <sub>0,875</sub> O <sub>2</sub>	3.61117(1)	5.19113(1)	67.695(1)	100	0.0

Los resultados de los residuales  $R_p$  y  $R_{wp}$  procedentes del refinamiento Rietveld (ver Tabla 6.4) convergen a valores menores de 10 para todas las disoluciones sólidas Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>, lo cual es un indicio de un buen refinamiento. Además, la bondad de ajuste  $\chi^2$  es bastante próxima a la unidad. Se calcula el contenido en fase secundaria, si existe, de la forma monoclinica en las disoluciones solidas formadas, se muestra en la Tabla 6.3, vemos que para la mayoría de muestras coexiste como fase secundaria en baja proporción.

*Tabla 6.4 Valores de los Residuales calculados de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> tratadas a 1000 °C/3 h con estructura tetragonal.*

<b>Muestra</b>	<b><math>R_p</math></b>	<b><math>R_{wp}</math></b>	<b><math>R_{exp}</math></b>	<b><math>\chi^2</math></b>
<i>ZrO<sub>2</sub></i>	7.13	9.34	6.32	2.18
<i>Pr<sub>0.005</sub>Zr<sub>0.995</sub>O<sub>2</sub></i>	5.14	7.04	6.50	1.18
<i>Pr<sub>0.03</sub>Zr<sub>0.97</sub>O<sub>2</sub></i>	5.05	7.02	6.75	1.08
<i>Pr<sub>0.075</sub>Zr<sub>0.925</sub>O<sub>2</sub></i>	5.92	7.95	7.04	1.28
<i>Pr<sub>0.125</sub>Zr<sub>0.875</sub>O<sub>2</sub></i>	6.43	8.7	7.19	1.47

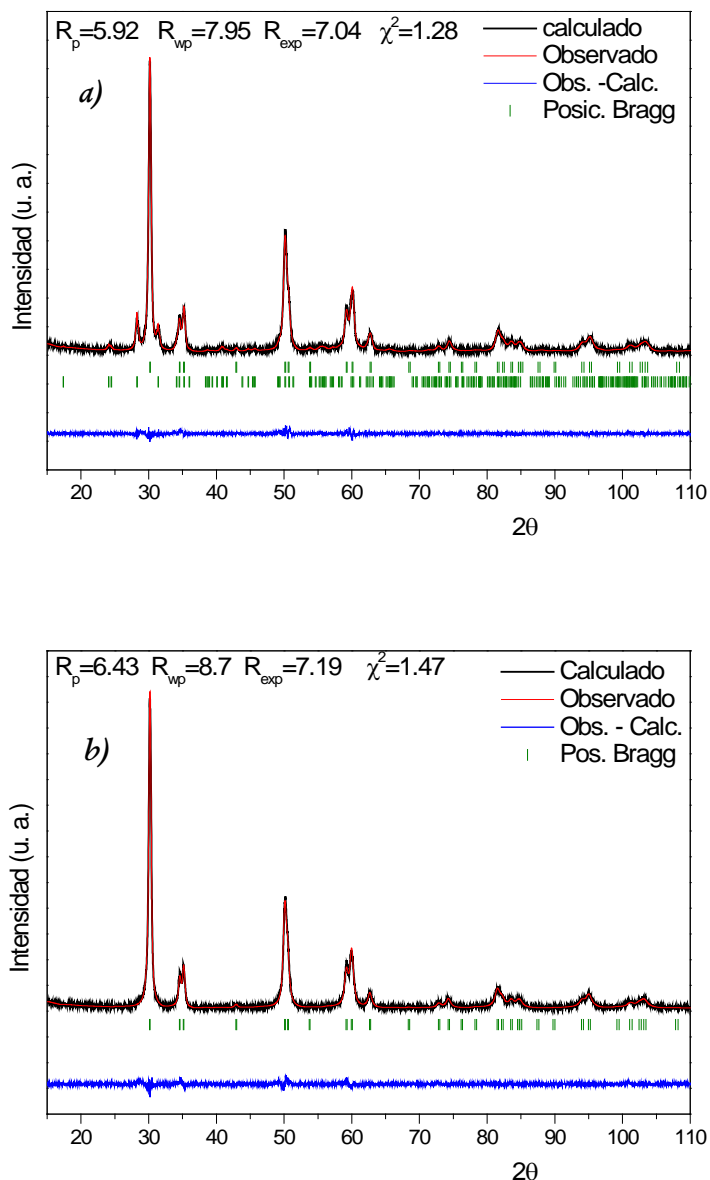
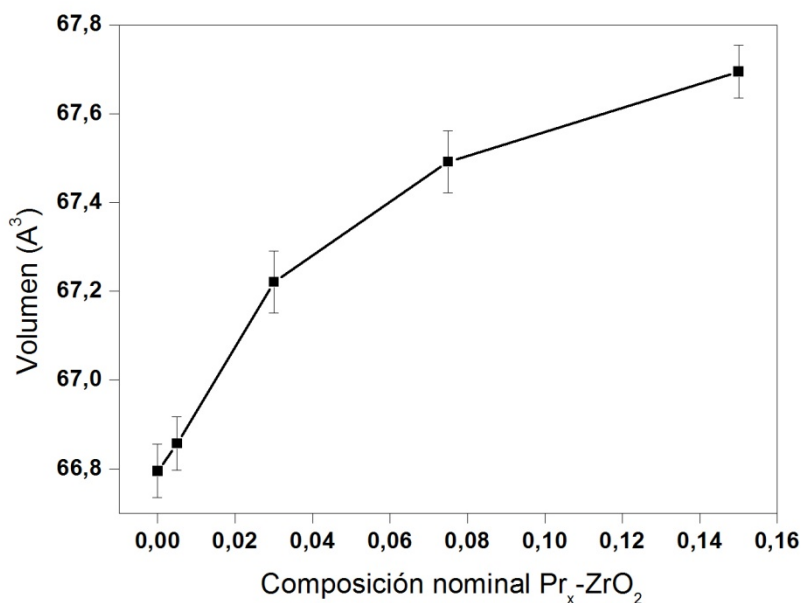


Figura 6.11 Difractograma experimental y calculado tras el afinamiento mediante el método Rietveld de la muestra: a)  $\text{Pr}_{0.075}\text{Zr}_{0.925}\text{O}_2$  y b)  $\text{Pr}_{0.125}\text{Zr}_{0.875}\text{O}_2$ . Ambas tratadas a  $1000^\circ\text{C}/3\text{ h}$  con estructura tetragonal.

Por lo tanto, el presente análisis mediante Rietveld confirma que los resultados obtenidos para las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con estructura tetragonal obtenidas por diferentes tratamientos térmicos de los geles precursores son disoluciones sólidas, ya que los parámetros reticulares indican una variación significativa respecto a la circona tetragonal sin dopar, estos parámetros aumentan a medida que introducimos contenidos mayores de Pr [21-24].

Lo anterior es consistente con el posible mecanismo de sustitución para la formación de las disoluciones sólidas, donde se produciría la sustitución del Zr<sup>4+</sup> ( $R_{Zr^{4+}} = 0.84 \text{ \AA}$ ) por el Pr<sup>3+/4+</sup> ( $R_{Pr^{3+}} = 1.12 \text{ \AA}$  y  $R_{Pr^{4+}} = 0.96 \text{ \AA}$ ) y la posible generación de vacantes de oxígeno [25]. Ambos cationes de Pr son mayores que el Zr<sup>4+</sup>, por lo que su entrada en la red debería producir un aumento de los parámetros reticulares, como así sucede. En la Figura 6.12 se muestra el aumento en la variación del volumen de celda unidad con el contenido nominal de Pr.

Los parámetros estructurales de las disoluciones sólidas Pr<sup>3+/4+</sup>-ZrO<sub>2</sub> de la fase tetragonal metaestable, como por ejemplo las posiciones atómicas finales del O o el conjunto de los parámetros térmicos, se muestran en la Tabla 6.5.



*Figura 6.12 Volumen de red para las disoluciones sólidas de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> en función del contenido de praseodimio tratadas a 1000 °C/3h con estructura tetragonal.*

Howard y col. [26] publicaron que la relación aproximada entre el desplazamiento de los oxígenos desde la posición que habría en la estructura fluorita ideal y la tetragonalidad ( $c/a$ ) obtenida mediante el método de Rietveld se basaba en la idea que, en la estructura tetragonal, la igualdad de las dos distancias de contacto oxígeno-oxígeno debería ser, con una aproximación razonable, conservada. Esta relación proporciona un medio para estimar la posición del oxígeno con un considerable grado de confianza. La relación entre el parámetro del desplazamiento del oxígeno  $\delta$  y la tetragonalidad ( $c/a$ ) viene dado por  $\delta=0.24 [1-(a^2/c^2)]^{1/2}$ . La estimación del promedio de las posiciones del oxígeno en el cristal para las muestras refinadas mediante el método de

Rietveld Pr<sub>0.005</sub>Zr<sub>0.995</sub>O<sub>2</sub>, Pr<sub>0.03</sub>Zr<sub>0.97</sub>O<sub>2</sub>, Pr<sub>0.075</sub>Zr<sub>0.925</sub>O<sub>2</sub> y Pr<sub>0.125</sub>Zr<sub>0.875</sub>O<sub>2</sub> son  $\delta = 0.1723, 0.1728, 0.1725$  y  $0.1723$ , respectivamente. Así, los resultados obtenidos muestran una buena estimación entre la posición de los oxígenos y las longitudes de enlace en las circonas tetragonales de los parámetros de red obtenidos por rayos X.

*Tabla 6.5 Coordenadas atómicas del O (sitio 4d), ocupación, y parámetros estructurales isotrópicos de las disoluciones sólidas Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> de la fase tetragonal metaestable mediante el refinamiento Rietveld tratadas a 1000 °C/3h.*

	Z (O)	Ocupación		
		Pr	Zr	B (Å <sup>2</sup> )
ZrO <sub>2</sub>	0.042 (1)	0	1.0	0.1 (fijo)
Pr <sub>0.005</sub> Zr <sub>0.995</sub> O <sub>2</sub>	0.051 (1)	0.008	0.99	0.1 (fijo)
Pr <sub>0.03</sub> Zr <sub>0.97</sub> O <sub>2</sub>	0.046 (2)	0.03	0.96	0.46 (1)
Pr <sub>0.075</sub> Zr <sub>0.925</sub> O <sub>2</sub>	0.043 (2)	0.072	0.93	0.78 (2)
Pr <sub>0.125</sub> Zr <sub>0.875</sub> O <sub>2</sub>	0.044 (1)	0.13	0.87	0.1 (fijo)

*6.3.2.2.2 Variación de los parámetros de red de las disoluciones Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con estructura monoclinica*

Se realizó el refinamiento Rietveld para las disoluciones sólidas de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> conteniendo como fase única la ZrO<sub>2</sub> monoclinica (P2<sub>1</sub>/c) [18] y con distinta composición nominal de Pr.

El tratamiento de los geles precursores da en primer lugar, tal y como se comentó, la fase cristalina ZrO<sub>2</sub> tetragonal única a partir de 400 °C. Es

necesario aumentar la temperatura para dar lugar a la transformación de fase de la tetragonal a la monoclinica. El intervalo de temperaturas para dar lugar a la transformación de la fase es débilmente dependiente del contenido nominal de praseodimio. Así, como se ha mostrado previamente, en la muestra de ZrO<sub>2</sub> monoclinica se detectó en primer lugar en el tratamiento a 900 °C durante 3 horas. Sin embargo, para las muestras dopadas con praseodimio esta transformación se da de modo general, a 1200 °C durante 3 horas.

El refinamiento Rietveld de las disoluciones sólidas Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> se realizó para una única fase monoclinica a 1200 °C durante 3 horas, exceptuando para las composiciones  $x = 0.03$  y  $0.075$  que experimentan la aparición de una segunda fase cristalina de un óxido mixto de circonio y praseodimio en muy baja proporción. Lo que indica que se alcanza el límite de solubilidad, donde el praseodimio ya no entra en la red de ZrO<sub>2</sub> monoclinica sino que da lugar a una segunda fase Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> con estructura pirocloro.

Las Tablas 6.6 y 6.7 muestran los parámetros de celda unidad obtenidos del refinamiento usando todas las reflexiones observadas y los parámetros estructurales refinados, respectivamente. Cabe señalar, como se muestra en la Tabla 6.6, que los ejes  $a$ ,  $b$  y  $c$  tienen un comportamiento bastante similar. En general, la expansión es mayor a medida que la concentración de Pr aumenta para la serie de disoluciones sólidas tomadas como representativas. Lo mismo ocurre para el volumen de red, el cual aumenta con el contenido de Pr, indicando que obtenemos disoluciones sólidas ya que el Pr está entrando en la red monoclinica mediante un mecanismo de sustitución donde el Zr<sup>4+</sup> se reemplaza por el Pr<sup>3+/4+</sup> en los sitios de coordinación siete de la estructura circona monoclinica. Para contenidos  $x \geq 0.03$  el volumen de red empieza a disminuir y aparece una fase secundaria de Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> con estructura pirocloro, lo cual indica que se alcanza el límite de solubilidad para contenidos de  $x = 0.03$  (ver Figura 6.13). Todo lo contrario ocurría para las muestras con estructura

ZrO<sub>2</sub> tetragonal que allí incluso para contenidos mayores de  $x = 0.15$  no se había alcanzado todavía el límite de solubilidad.

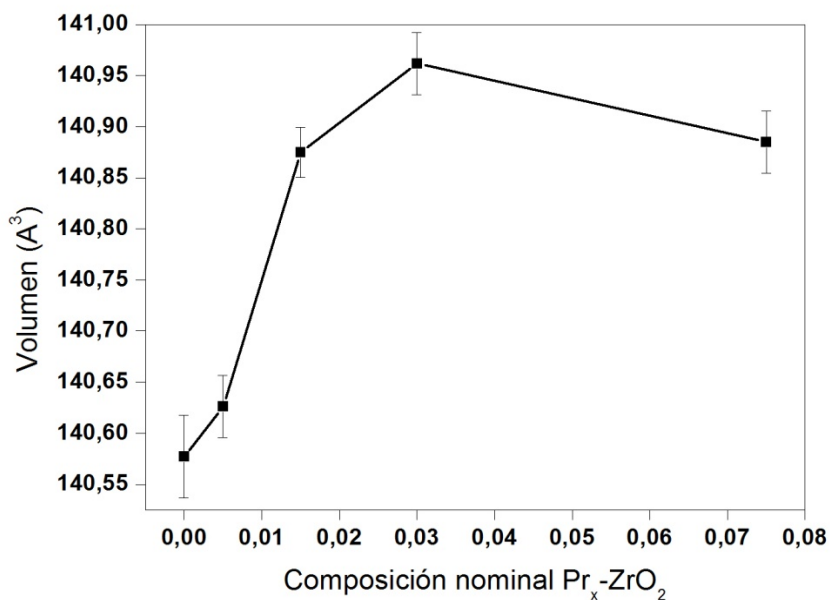
*Tabla 6.6 Parámetros de celda de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> circona monoclinica calculados tratadas a 1200 °C/3h.*

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	<i>V</i>
ZrO <sub>2</sub>	5.15078(1)	5.20155(1)	5.31525(1)	99.19406(1)	140.577(1)
Pr <sub>0.005</sub> Zr <sub>0.995</sub> O <sub>2</sub>	5.15073(1)	5.2055(1)	5.31514(1)	99.18091(1)	140.684(1)
Pr <sub>0.015</sub> Zr <sub>0.985</sub> O <sub>2</sub>	5.15345(1)	5.2068(1)	5.31702(1)	99.15002(1)	140.857(1)
Pr <sub>0.03</sub> Zr <sub>0.97</sub> O <sub>2</sub>	5.15557(1)	5.20632(1)	5.31871(1)	99.10886(1)	140.96(1)
Pr <sub>0.075</sub> Zr <sub>0.925</sub> O <sub>2</sub>	5.15417(1)	5.20606(1)	5.31747(1)	99.10853(1)	140.885(1)

*Tabla 6.7 Valores de los Residuales calculados de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con estructura monoclinica tratadas a 1200 °C/3h.*

	<i>R<sub>p</sub></i>	<i>R<sub>wp</sub></i>	<i>R<sub>exp</sub></i>	$\chi^2$
ZrO <sub>2</sub>	6.22	8.24	6.39	1.66
Pr <sub>0.005</sub> Zr <sub>0.995</sub> O <sub>2</sub>	5.08	6.61	4.37	1.8
Pr <sub>0.015</sub> Zr <sub>0.985</sub> O <sub>2</sub>	5.28	6.82	4.38	1.9
Pr <sub>0.03</sub> Zr <sub>0.97</sub> O <sub>2</sub>	6.52	9.00	4.47	2.35
Pr <sub>0.075</sub> Zr <sub>0.925</sub> O <sub>2</sub>	7.18	9.63	4.72	2.51





*Figura 6.13 Volumen de red para las disoluciones sólidas de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> en función del contenido de praseodimio tratadas a 1200 °C/3h.*

Se representan las gráficas de Rietveld en la Figura 6.14 para las disoluciones sólidas de a) Pr<sub>0,015</sub>Zr<sub>0,985</sub>O<sub>2</sub> y b) Pr<sub>0,075</sub>Zr<sub>0,925</sub>O<sub>2</sub> calcinadas a 1200 °C durante 3 horas, ilustrativas de toda la serie. La comparación entre los patrones observados y calculados para las muestras estudiadas indica una buena concordancia en el intervalo de los ángulos difractados entre 15° y 110° (2θ).

Los parámetros estructurales de la disolución sólida de Pr<sup>3+/4+</sup>-ZrO<sub>2</sub> de la fase monoclinica estable, por ejemplo las posiciones atómicas finales de Zr(V), O (1) y O (2), y la ocupación se presentan en la Tabla 6.9.

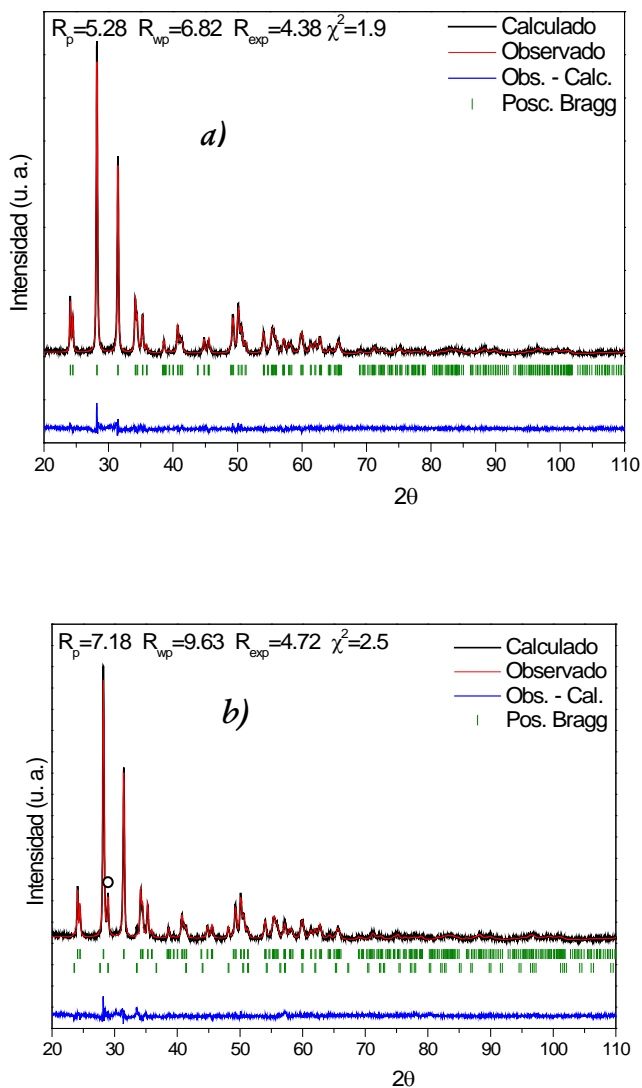


Figura 6.14 Difractograma experimental y calculado tras el afinamiento mediante el método Rietveld de la muestra: a)  $Pr_{0.015}Zr_{0.985}O_2$  y b)  $Pr_{0.075}Zr_{0.925}O_2$ . Ambas tratadas a 1200 °C/3h con estructura monoclinica. (o indica el pico de la forma  $Pr_2Zr_2O_7$  con estructura pirocloro).

*Tabla 6.9 Coordenadas atómicas del O (sitio 4d), ocupación y parámetros estructurales isotrópicos de las disoluciones sólidas Pr<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> tratadas a 1200 °C/3h con estructura monoclinica estable obtenidos mediante el refinamiento Rietveld.*

		ZrO <sub>2</sub>	Pr <sub>0.005</sub> Zr <sub>0.995</sub> O <sub>2</sub>	Pr <sub>0.015</sub> Zr <sub>0.985</sub> O <sub>2</sub>	Pr <sub>0.03</sub> Zr <sub>0.97</sub> O <sub>2</sub>	Pr <sub>0.075</sub> Zr <sub>0.925</sub> O <sub>2</sub>
Zr (IV)	x	0.27449 (2)	0.27449 (2)	0.2741 (2)	0.27324 (1)	0.27181 (2)
	y	0.03896 (1)	0.03896 (1)	0.0388 (1)	0.03805 (1)	0.03735 (2)
	z	0.20853 (1)	0.20853 (1)	0.20841 (1)	0.20864 (2)	0.20845 (2)
Pr (III)	x	0.27449 (2)	0.27449 (2)	0.2741 (2)	0.27324 (2)	0.27181 (2)
	y	0.03896 (1)	0.03896 (1)	0.0385 (1)	0.03805 (1)	0.03735 (2)
	z	0.20853 (1)	0.20853 (1)	0.20841 (1)	0.20864 (1)	0.20845 (2)
O (1)	x	0.06556 (1)	0.06556 (1)	0.06573 (1)	0.06664 (1)	0.06818 (1)
	y	0.33037 (1)	0.33037 (2)	0.32592 (1)	0.32857 (1)	0.33126 (1)
	z	0.34668 (1)	0.34668 (2)	0.34552 (2)	0.34352 (1)	0.34548 (1)
O (2)	x	0.45758 (1)	0.45758 (1)	0.44874 (1)	0.45591 (1)	0.46278 (1)
	y	0.75653 (2)	0.75653 (2)	0.75697 (2)	0.75539 (2)	0.75409 (1)
	z	0.47374 (1)	0.47374 (1)	0.47823 (1)	0.47179 (1)	0.46584 (2)
Bov (Å <sup>2</sup> )		0.83 (1)	0.838 (3)	0.88 (3)	0.515 (5)	0.601 (4)
Ocupación	Pr	0.005(1)	0.005(1)	0.015(1)	0.03(1)	0.075(1)
	Zr	0.995(1)	0.995(1)	0.985(1)	0.97(1)	0.925(1)

### 6.3.3 Espectroscopias Infrarroja (IR) y Raman

#### 6.3.3.1 Espectroscopia Infrarroja (IR)

Se obtuvieron los espectros de IR de todas las muestras crudas y calcinadas a las temperaturas correspondientes para dar lugar a la fase cristalina deseada. Los espectros se recogieron en un intervalo entre 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Pero las diferencias fundamentales entre las distintas fases cristalinas se dan por debajo de 2000 cm<sup>-1</sup>. Por lo tanto, se recogió la información sobre los diferentes entornos para valores entre 400-1500 cm<sup>-1</sup> de las muestras más representativas.

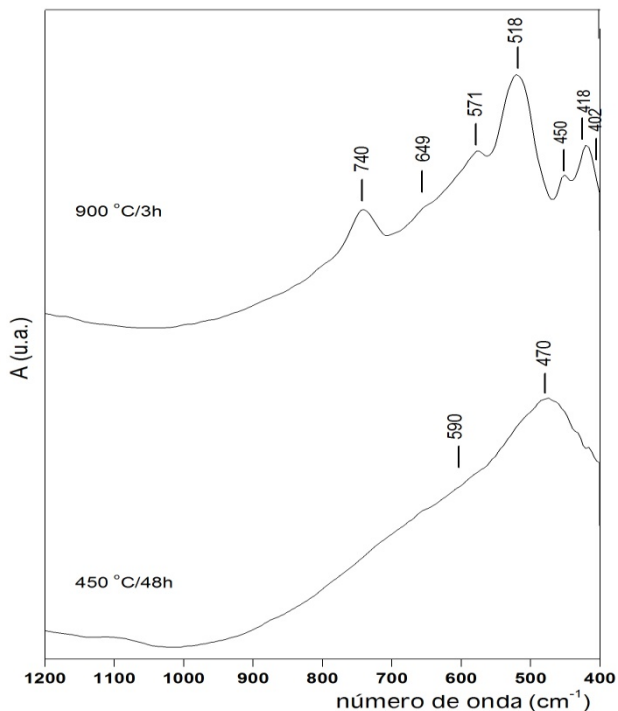
El espectro de IR de la Figura 6.15 muestra la evolución de la ZrO<sub>2</sub> sin dopar a diferentes temperaturas. Durante el tratamiento a 450 °C durante 48 horas obtenemos la forma cristalina ZrO<sub>2</sub> tetragonal, tal y como se observa en el patrón de difracción. Este espectro es bastante simple, ya que se observan tan solo dos bandas anchas a 470 y 590 cm<sup>-1</sup>. De acuerdo con lo publicado, la banda a 590 cm<sup>-1</sup> se atribuye al alargamiento del enlace Zr-O (E<sub>u</sub>) en la fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal [28,29] mientras que la banda a 470 cm<sup>-1</sup> es debida a la vibración simétrica de la tensión del enlace Zr-O-Zr (A<sub>2u</sub>+ E<sub>u</sub>) [31].

A 900 °C durante 3 horas obtenemos la fase monoclinica totalmente desarrollada, este espectro de IR posee cuatro picos intensos centrados a 418, 518, 571 y 740 cm<sup>-1</sup>, los cuales son característicos de la fase monoclinica adscrita a los modos activos 8A<sub>u</sub> y 7B<sub>u</sub>, tal y como observamos en la Tabla 6.10 [27-33,35].

*Tabla 6.10 Asignación de las bandas de IR para las fases de ZrO<sub>2</sub> [30,31].*

	<i>Señales IR (cm<sup>-1</sup>)</i>		
	<i>Tetragonal</i>	<i>Cúbica</i>	<i>Monoclínica</i>
160 (E <sub>g</sub> )	258 (F <sub>1g</sub> )	181 (B <sub>u</sub> ) <sup>d</sup>	
400-500 (A <sub>2u</sub> + E <sub>g</sub> )		224 (A <sub>u</sub> )	
600-650 (E <sub>g</sub> )		242 (A <sub>u</sub> )	
		253 (B <sub>u</sub> )	
		305 (A <sub>u</sub> )	
		319 (B <sub>u</sub> )	
		347 (A <sub>u</sub> )	
		355 (B <sub>u</sub> )	
		401 (A <sub>u</sub> )	
		414 (B <sub>u</sub> )	
		478 (A <sub>u</sub> )	
		483 (B <sub>u</sub> )	
		571 (A <sub>u</sub> )	
		634 (A <sub>u</sub> ) <sup>d</sup>	
		711 (B <sub>u</sub> )	

\* d = débil



*Figura 6.15 Espectro de infrarrojos de la evolución de la ZrO<sub>2</sub> a 450 °C/48 h con estructura tetragonal y 900 °C/3 h con forma monoclinica.*

Los espectros IR de los geles de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> praseodimio-óxido de circonio, con  $x = 0.02, 0.05$  y  $0.1$ , tratados a  $1000\text{ °C}$  durante 3 horas con estructura cristalina de ZrO<sub>2</sub> tetragonal y  $1200\text{ °C}$  durante 3 horas con estructura cristalina de ZrO<sub>2</sub> monoclinica se muestran en la Figura 6.16. En las muestras con estructura tetragonal, las bandas con máximos en  $460$  y  $570\text{ cm}^{-1}$  se pueden atribuir a los modos de alargamiento de los enlaces Zr-O (Figura 6.16 a)). Para las muestras tratadas a  $1200\text{ °C}$  (Figura 6.16 b)), cuyos patrones de difracción confirman la formación de la estructura monoclinica [34], se observa como en el espectro de IR aparecen bandas alrededor de  $744, 637, 580, 510, 485, 450, 420$  y  $405\text{ cm}^{-1}$  las cuales son atribuidas a los enlaces Zr-O.

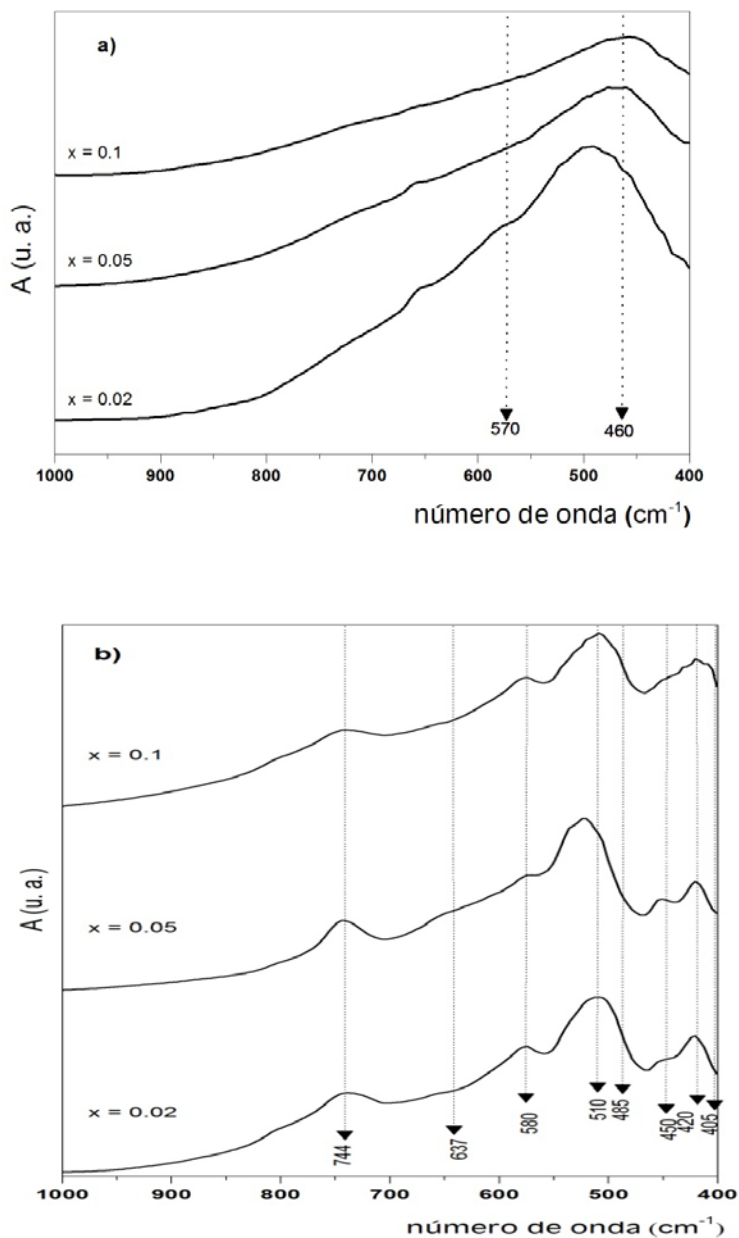


Figura 6.16 Espectros de IR de las muestras Pr-xZrO<sub>2</sub> a) tetragonal a 1000 °C/3 h y b) monoclinica a 1200 °C/3h, con x = 0.02, 0.05 y 0.10.

### 6.3.3.2 Espectroscopia Raman

Se obtuvieron los espectros Raman para las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación. La espectroscopia Raman es una técnica muy sensible y puede complementar los resultados obtenidos por difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja.

En las Figuras 6.17 y 6.18 muestran los espectros Raman de la ZrO<sub>2</sub> pura y dopada con praseodimio con diferentes estructuras cristalinas ZrO<sub>2</sub> tetragonal y monocónica, respectivamente. En la Tabla 6.11 se dan las señales Raman tabuladas de los modos activos asociados a cada estructura cristalina de ZrO<sub>2</sub> tetragonal, ZrO<sub>2</sub> cúbica y ZrO<sub>2</sub> monocónica [36-38].

En la Figura 6.17 se estudian las muestras de circonita dopadas con praseodimio Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con  $x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$  y  $0.125$  con estructura tetragonal tratadas térmicamente. En la Figura 6.17 a) aparecen los seis modos Raman predecibles para la estructura ZrO<sub>2</sub> tetragonal [28,41-44]. Así, siguiendo este comportamiento general se diferencia claramente los dos polimorfos en las muestras corroborando las asignaciones tabuladas.

No se han observado las bandas referentes a la ZrO<sub>2</sub> cúbica con estructura fluorita para ninguna de las muestras durante el tratamiento al cual han sido expuestas.

Se observan diecisiete de los dieciocho modos activos en Raman para la estructura cristalina ZrO<sub>2</sub> monocónica en la Figura 6.18 a) para la ZrO<sub>2</sub> pura tratada a 900 °C durante 3 horas y para las muestras dopadas con praseodimio Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con  $x = 0.02, 0.05, 0.10$  y  $0.125$  tratadas a 1200 °C durante 3 horas. Las bandas observadas coinciden plenamente con lo publicado anteriormente, tal y como se muestra en la Tabla 6.11 para la ZrO<sub>2</sub> monocónica [36,39-42]. En la Figura 6.18 c) podemos estudiar la evolución de las bandas de 307 y 312 cm<sup>-1</sup>, debido a su interacción con la banda más intensa a 300 cm<sup>-1</sup> activa en modo



Raman de la vibración del enlace Zr-O6 de la estructura pirocloro Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> que se forma cuando se alcanza el límite de solubilidad para las muestras con contenidos de dopante  $x \geq 0.03$  [45].

Por último, destacar en las Figuras 6.17 b) y 6.18 b) las bandas características para las estructuras ZrO<sub>2</sub> tetragonal y monoclinica, respectivamente.

Para la estructura tetragonal (Fig.6.17 b)) destacamos la banda más intensa a 265 cm<sup>-1</sup> y que se correlaciona con el modo de vibración del enlace Zr-O (las bandas a 601 y 631 cm<sup>-1</sup> son también características de la estructura tetragonal y están asociadas también a la vibración del enlace Zr-O). Estas frecuencias son sensibles a cambios en el tamaño iónico, la masa y contenidos de dopante [36,37,44,46].

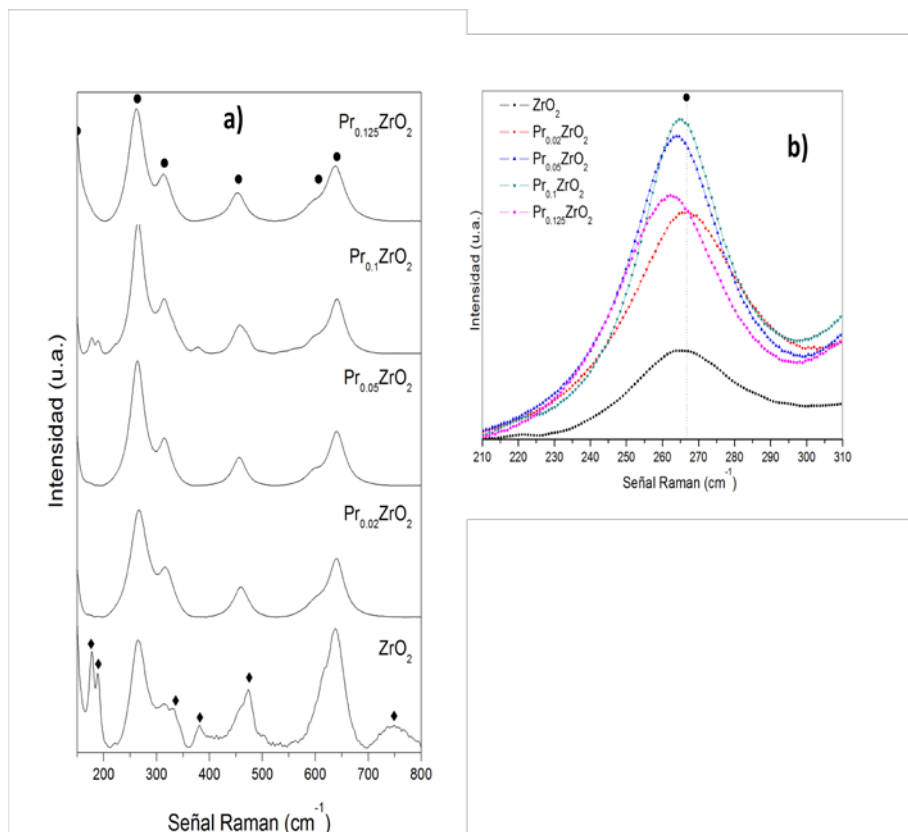
De forma general, vemos el desplazamiento de la banda a 265 cm<sup>-1</sup> hacia valores de número de onda más bajos, eso implica que el promedio de las distancias de los enlaces catión-oxígeno se alarguen cuando el contenido de dopante Pr aumenta, ya que éste posee mayor radio iónico ( $R_{Pr^{4+}} = 0.99 \text{ \AA}$ ,  $R_{Pr^{3+}} = 1.14 \text{ \AA}$  y  $R_{Zr^{4+}} = 0.84 \text{ \AA}$ ). [36,44,46].

La misma relación podemos intuir para la estructura monoclinica, Figura 6.18 b), la banda característica activa en Raman para esta fase es la de 477 cm<sup>-1</sup> (las bandas a 170-190 cm<sup>-1</sup> también son características de la fase monoclinica) [39-42]. De igual manera podemos relacionar la evolución de esta banda con lo predicho para la banda característica de la estructura tetragonal. Así observamos como la banda evoluciona hacia valores de número de onda más pequeños cuando aumentamos el dopante debido a su mayor tamaño. Por lo tanto, las distancias promedio del enlace catión-oxígeno se alargan. La anchura de las bandas aumenta a medida que introducimos dopante indicando una mayor distorsión de red. Esto último, se puede confirmar por el aumento en la asimetría de la banda cuando introducimos dopante, lo que se ha

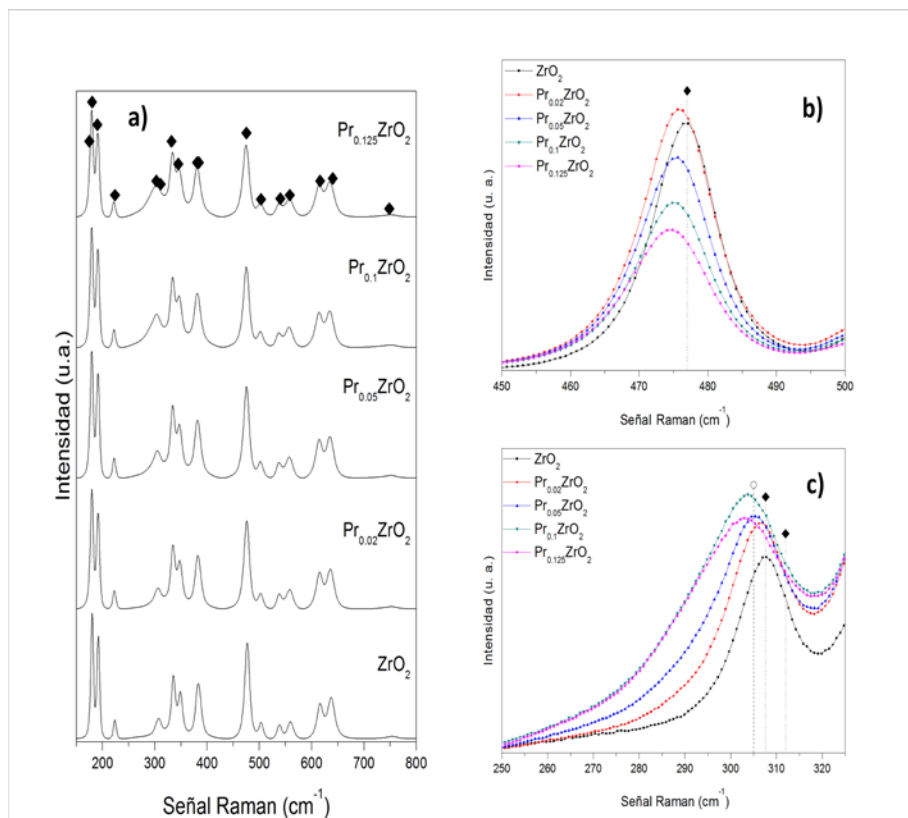
relacionado directamente en la literatura con el aumento de las vacantes de oxígeno [30,31,37,44].

*Tabla 6.11 Señales Raman (cm<sup>-1</sup>) de los modos activos para las fases cristalinas de ZrO<sub>2</sub> tetragonal, cúbica y monocónica [30,31,37].*

<b>Señales Raman (cm<sup>-1</sup>)</b>			
<i>Tetragonal</i>	<i>Cúbica</i>	<i>Monocónica</i>	<i>Pirocloro</i>
145( <i>E<sub>g</sub></i> )	616( <i>F<sub>2g</sub></i> )	103( <i>A<sub>g</sub></i> )	305( <i>F<sub>2g</sub></i> )
264( <i>E<sub>g</sub></i> )		175( <i>B<sub>g</sub></i> )	399( <i>E<sub>g</sub></i> )
320( <i>B<sub>1g</sub></i> )		180( <i>A<sub>g</sub></i> )	506( <i>A<sub>1g</sub></i> )
460( <i>B<sub>1g</sub></i> )		190( <i>A<sub>g</sub></i> )	523( <i>F<sub>2g</sub></i> )
606( <i>E<sub>g</sub></i> )		224( <i>B<sub>g</sub></i> )	594( <i>F<sub>2g</sub></i> )
641( <i>A<sub>1g</sub></i> )		313( <i>B<sub>g</sub></i> )	
		317( <i>A<sub>g</sub></i> )	
		330( <i>B<sub>g</sub></i> )	
		345( <i>A<sub>g</sub></i> )	
		381( <i>A<sub>g</sub></i> )	
		382( <i>B<sub>g</sub></i> )	
		466( <i>A<sub>g</sub></i> )	
		489( <i>B<sub>g</sub></i> )	
		533( <i>B<sub>g</sub></i> )	
		548( <i>A<sub>g</sub></i> )	
		601( <i>B<sub>g</sub></i> )	
		631( <i>A<sub>g</sub></i> )	
		748( <i>B<sub>g</sub></i> )	



*Figura 6.17 Espectros Raman de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con x = 0.02, 0.05, 0.1 y 0.125 con: a) estructura cristalina tetragonal tratadas térmicamente alrededor de 1000 °C durante 3 horas y b) Señal a 265 cm<sup>-1</sup> del modo Raman (● estructura ZrO<sub>2</sub> tetragonal y ◆ estructura ZrO<sub>2</sub> monoclinica).*



**Figura 6.18** Espectros Raman de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con  $x = 0.02, 0.05, 0.1$  y  $0.125$  con: a) estructura cristalina monoclinica tratadas térmicamente a 1200 °C durante 3 horas, b) Ampliación de la señal a 477 cm<sup>-1</sup> del modo Raman y c) Banda a 300 cm<sup>-1</sup> de la estructura pirocloro Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (♦ estructura ZrO<sub>2</sub> monoclinica y ○ estructura pirocloro Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

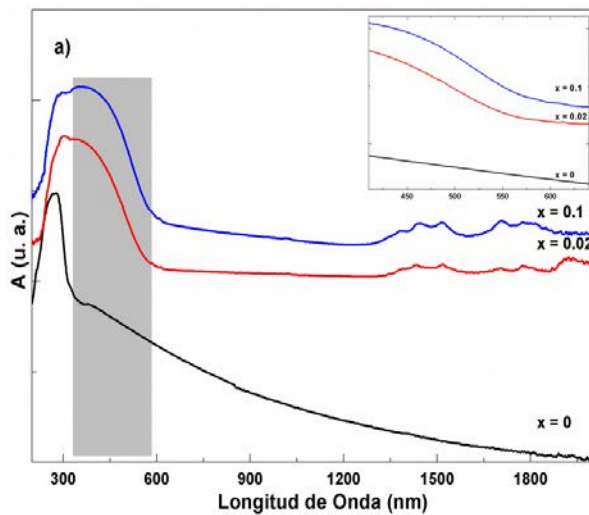
### 6.3.4 Espectroscopia Reflectancia Difusa (RD)

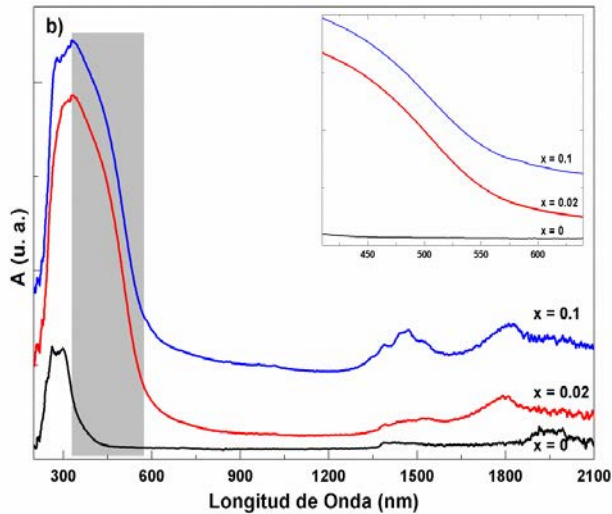
Los espectros de reflectancia difusa de circona sin dopar y dopada con composiciones de Pr de  $x = 0, 0.02$  y  $0.10$ , tratadas a diferentes temperaturas según la forma cristalina deseada se muestran en la Figura 6.19. En ambas

disoluciones sólidas, las formas cristalinas tetragonal y monoclinica aparecen como una banda estrecha e intensa en torno a 270 nm y además, una banda ancha y de intensidad alta que alcanza un máximo alrededor de 330 nm, la cual disminuye en intensidad de forma monótona hasta 600 nm. Además, el espectro de absorción de las muestras dopadas Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> muestran dos conjuntos de bandas estrechas, y débiles en los intervalos de 1350-1550 y 1700-1900 nm, respectivamente [47]. Sin embargo, las bandas en la región de 440-610 nm que se asocian con las transiciones electrónicas inter-nivel 4*f* del ion Pr<sup>3+</sup> no aparecen durante el seguimiento de los espectros de las muestras preparadas [34,48]. Con el fin de asignar las bandas observadas a las transiciones electrónicas producidas por el catión Pr en los sitios estructurales disponibles en la red de circonia, vale la pena que se comente algún resultado obtenido previamente por diferentes autores. Así, Ramos-Brito y col. [34,48] publicaron los espectros de reflectancia difusa de las muestras dopadas con praseodimio-circona en función del contenido relativo de praseodimio con respecto al circonio en los precursores de partida. Los espectros de reflectancia difusa de estas disoluciones sólidas Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>, obtenidos por tratamiento térmico de los precursores, indicaban que las muestras con baja concentración de praseodimio daban una banda de absorción ancha, centrada a 380 nm de intensidad constante. Para mayores contenidos de dopante la intensidad de esta banda comenzaba a disminuir y aparecía una nueva banda alrededor de 295 nm. La primera banda ancha a 380 nm se atribuía a los niveles de energía más profundos en el gap de energía de la circonia causada por la creación de defectos cristalinos por la incorporación de Pr<sup>3+</sup>, mientras que la segunda banda alrededor de 295 nm se asociaba con la absorción 4*f* → 5*d* del Pr<sup>3+</sup>. Las bandas adicionales en la región de 440-610 nm se asociaban con las transiciones electrónicas dentro de la capa 4*f* de los iones Pr<sup>3+</sup>. Todos estos resultados de los espectros de absorción de estas muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> obtenidas por co-

precipitación indicaban que el praseodimio en la red huésped de ZrO<sub>2</sub> se encontraba en el estado químico +3.

En el mismo sentido, Suchroski y col. [49] se basaban en un estudio de XPS, concluyendo que la Zr<sup>4+</sup> y el Pr<sup>3+</sup> son los principales estados de oxidación para nanopolvos de óxido de circonio dopado con Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, estudios previos han sugerido la posibilidad de estabilizar Pr<sup>4+</sup> en distintas redes huésped. De hecho, como se ha comentado en el capítulo anterior el sistema Pr<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Si<sub>1-z</sub>O<sub>4</sub> ( $y + z = x$ ) es prácticamente una disolución sólida de Pr<sup>4+</sup> en la red huésped de circonio, como hemos observado y como se ha demostrado por diferentes autores [50].





*Figura 6.19 Espectros de reflectancia difusa del Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>, con x = 0, 0.02 y 0.10: a) estructura cristalina ZrO<sub>2</sub> tetragonal tratadas térmicamente alrededor de 1000 °C durante 3 horas y b) estructura cristalina ZrO<sub>2</sub> monoclinica tratadas térmicamente a 1200 °C durante 3 horas.*

Recientemente, Pawlak y col. [51] publicaron un artículo sobre las bandas de absorción en las regiones de 430-500, 570-620 y 960-1040 nm para los materiales (Y<sub>1-x-y</sub>Pr<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (x = 0.012, y = 5 x 10<sup>-6</sup>) tratados en atmósferas tanto oxidantes (aire) como reductoras (Hidrógeno/nitrógeno). Los espectros de ambas muestras presentaban las líneas de absorción características del Pr<sup>3+</sup>. Sin embargo, el espectro de absorción de las muestras tratadas en atmósfera oxidantes contenían características generales adicionales en la región de 300-570 nm. Esta absorción se asoció con las transiciones 4f → 5d del Pr<sup>4+</sup> [52,53]. Aunque, se hicieron los experimentos para detectar la luminiscencia del Pr<sup>4+</sup> en las muestras estudiadas en este trabajo, sólo se detectó una emisión

débil del catión Pr<sup>3+</sup>. La falta de luminiscencia del Pr<sup>4+</sup> puede ser explicada por la transferencia de energía desde el Pr<sup>4+</sup> al Pr<sup>3+</sup> [51].

Los espectros de absorción de las muestras preparadas de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>,  $0 \leq x \leq 0.15$ , en los cuales hay una absorción amplia e intensa en el intervalo de 370-600 nm evidencian la presencia de Pr<sup>4+</sup>, incluso para las muestras con mayor contenido nominal de Pr, en el cual el exceso de Pr está presente como catión estructural en la fase cristalina pirocloro, Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Se puede suponer, por tanto, la viabilidad de la estabilización del estado químico +4 del Pr, así como la presencia de una pequeña cantidad de Pr<sup>3+</sup> en la red huésped ZrO<sub>2</sub>.

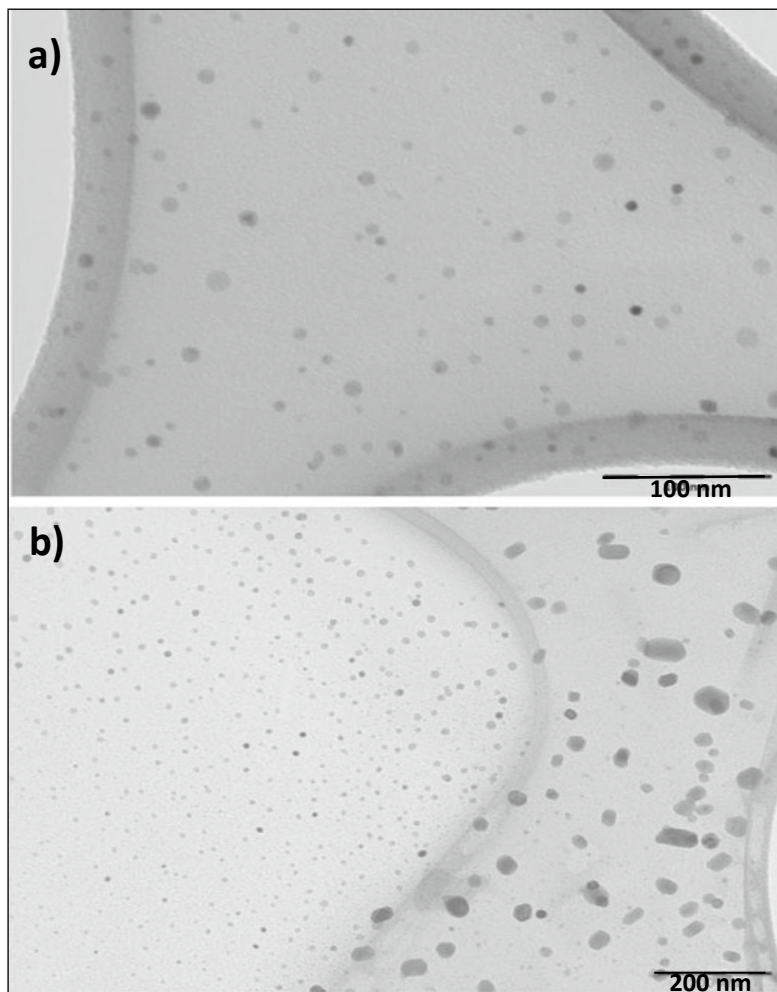
### *6.3.5 Cambios microestructurales desde geles hasta las partículas Pr-ZrO<sub>2</sub>*

#### *6.3.5.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)*

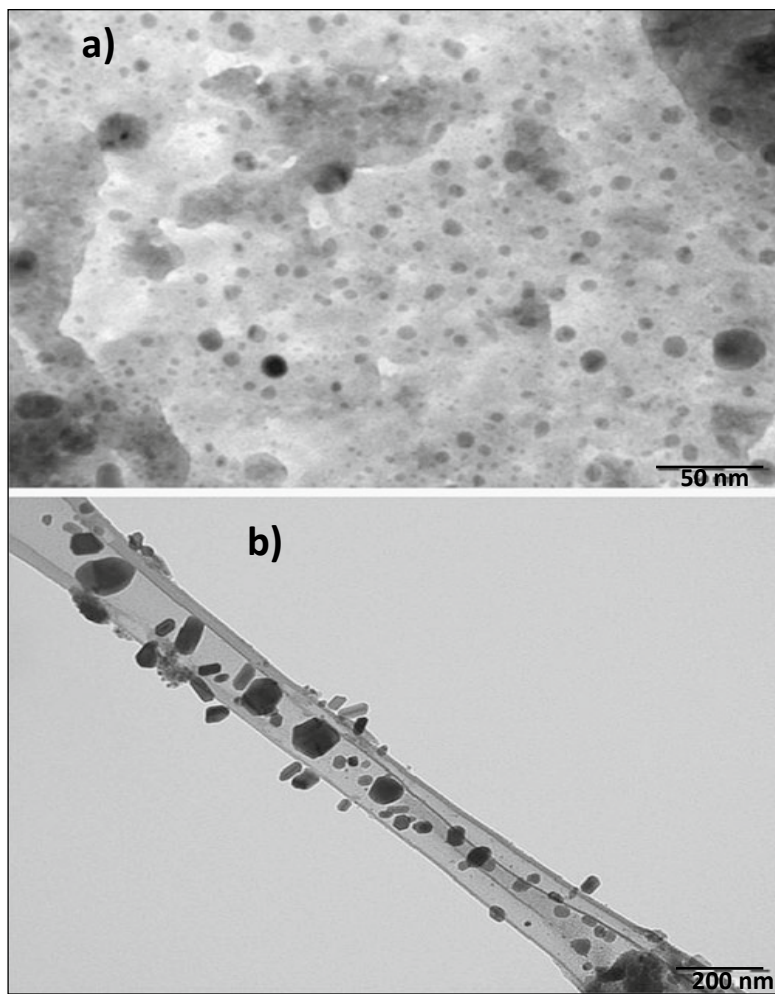
Las micrografías MET de las muestras preparadas de Pr<sub>0.02</sub>-ZrO<sub>2</sub> y Pr<sub>0.10</sub>-ZrO<sub>2</sub> calcinadas ambas a 450 °C durante 48 horas y 1200 °C durante 3 horas se observan en las Figuras. 6.20 y 6.21, respectivamente. Como puede verse en el histograma de la Figura 6.22, las nanopartículas de ambas composiciones  $x = 0.02$  y  $0.1$  con estructura cristalina tetragonal presentan tamaños menores de 20 nm. Se observa distinta distribución de tamaños debido al contenido de dopante para una misma fase cristalina tetragonal. Las composiciones con contenidos mayores de dopante praseodimio favorecen el crecimiento de las partículas. Para la forma monoclinica con diferente composición  $x = 0.02$  y  $0.1$  las partículas aumentan de tamaño pero siguen siendo menores de 100 nm. La diferencia de tamaños puede deberse por las altas temperaturas durante el tratamiento térmico que es necesario para estabilizar las nanopartículas en la forma monoclinica, favoreciendo así el



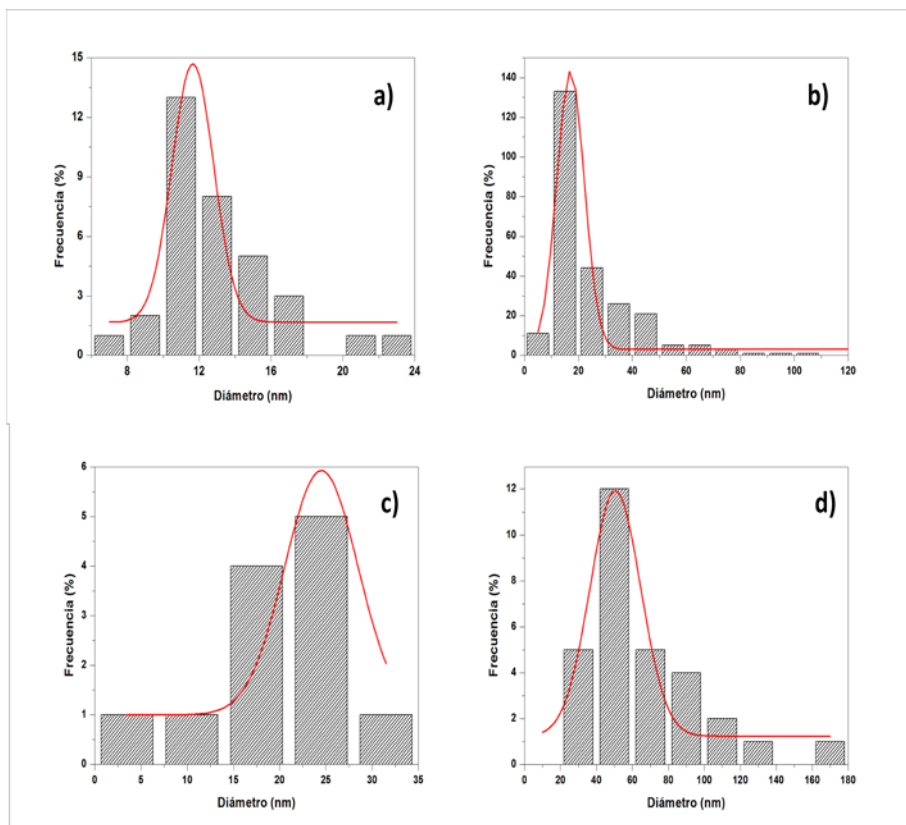
crecimiento del grano. También se observa diferente distribución de tamaño dependiendo del contenido de Pr entre ambas muestras [47,54,55].



*Figura 6.20 Micrografías TEM de las nanopartículas de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con  $x = 0.02$  calcinada a: a) 450 °C (forma tetragonal) y b) 1200 °C (forma monoclinica).*



*Figura 6.21 Micrografías TEM de las nanopartículas de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con  $x = 0.1$  calcinada a: a) 450 °C (forma tetragonal) y b) 1200 °C (forma monoclinica).*



*Figura 6.22 Histogramas correspondientes al tamaño de distribución de las nanopartículas Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> calcinadas a: a, b) 450 °C (tetragonal) y c, d) 1200 °C (monoclínica); x = 0.02 para a, c y x = 0.1 para b, d.*

## 6.4 Bibliografía

- [1] G. Fisher, *Zirconia: Ceramic engineering's toughness challenge*, Am. Ceram. Soc. Bull., **65**(10), (1986), 1355-1360.
- [2] C.J. Howard, R.J. Hill, B.E. Reichert, *Structures of the ZrO<sub>2</sub> polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction*, Acta Crystallogr., **B-44**, (1988), 116-120.
- [3] D.K. Smith, C.F. Cline, *Verification of existence of cubic zirconia at high temperature*, J. Am. Ceram. Soc., **45**(5), (1962), 249-250.
- [4] A.B. Corradi, F. Bondioli, A.M. Ferrari, *Role of praseodymium on zircon phases stabilization*, Chem. Mater., **13**(12), (2001), 4550-4554.
- [5] H.G. Scott, *Phase relationships in the zirconia-yttria system*, J. Mat. Sci., **10**(9), (1975), 1527-1535.
- [6] P. Duwez, F. Odell, *Phase relationships in the system zirconia-ceria*, J. Am. Ceram. Soc., **33**(9), (1950), 274-283.
- [7] V.S. Stubican, S.P. Ray, *Phase equilibria and ordering in system ZrO<sub>2</sub>-CaO*, J. Am. Ceram. Soc., **60**(11-1), (1977), 534-537.
- [8] C.F. Grain, *Phase relations in ZrO<sub>2</sub>-MgO system*, J. Am. Ceram. Soc., **50**(6), (1967), 288-&.
- [9] G. Gritzner, C. Puchner, *V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped zirconia ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc., **13**(5), (1994), 387-394.
- [10] C. Valentin, J.V. Folgado, J. Alarcón, *Low-temperature metastabilization of tetragonal V<sup>4+</sup>-containing ZrO<sub>2</sub> solid solutions*, Mater. Res. Bull., **36**(9), (2001), 1615-1627.
- [11] J. Alarcón, *Synthesis and characterization of vanadium-containing ZrO<sub>2</sub> solid solutions pigments system from gels*, J. Mater. Sci., **36**(5), (2001), 1189-1195.

[12] A.D. Logan, M. Shelef, *Oxygen availability in mixed cerium/praseodymium oxides and the effect of noble metals*, J. Mater. Res., **9**(2), (1994), 468-475.

[13] C.K. Narula, J.E. Allison, D.R. Bauer, H.S. Gandhi, *Materials chemistry issues related to advanced materials applications in the automotive industry*, Chem. Mater., **8**(5), (1996), 984-1003.

[14] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *Chemical modification of alkoxide precursors*, J. Non-Cryst. Solids, **100**(1-3), (1988), 65-76.

[15] M. Chatry, M. Henry, J. Livage, *Synthesis of non-aggregated nanometric crystalline zirconia particles*, Mater. Res. Bull., **29**(5), (1994), 517-522.

[16] J.C. Debsikdar, *Transparent zirconia gel-monolith from zirconium alkoxide*, J. Non-Cryst. Solids, **86**(1-2), (1986), 231-240.

[17] R. Guinebrière, A. Dager, A. Lecomte, H. Vesteghem, *Tetragonal zirconia powders from the zirconium n-propoxide acetylacetonate water isopropanol system*, J. Non-Cryst. Solids, **147**, (1992), 542-547.

[18] F.J. Torres, J.M. Amigó, J. Alarcón, *X-ray powder diffraction study of monoclinic V<sup>4+</sup>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions obtained from gels*, J. Sol. State Chem., **173**(1), (2003), 40-44.

[19] G. Monrós, J. Carda, M.A. Tena, P. Escribano, J. Alarcón, *Synthesis of ZrO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pigments by sol-gel methods*, Br. Ceram. Trans. J., **90**(5), (1991), 157-160.

[20] J. Málek, L. Benes, T. Mitsuhashi, *Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable t-ZrO<sub>2</sub> at low temperature*, Powder Diffraction, **12**(2), (1997), 96-98.

[21] F.J. Torres, J.M. Amigó, J. Alarcón, *Rietveld refinement of tetragonal V<sup>4+</sup>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions obtained from gels by X-ray powder diffraction*, J. Solid State Chem., **163**(1), (2002), 33-36.

[22] D.G. Lamas, N.E. Walsöe de Reca, *Oxygen ion displacement in compositionally homogeneous, nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-12 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders*, Materials Letters, **41**(4), (1999), 204-208.

[23] M. Bhagwat, A.V. Ramaswamy, A.K. Tyagi, V. Ramaswamy, *Rietveld refinement study of nanocrystalline copper doped zirconia*, Mat. Res. Bull., **38**(13), (2003), 1713-1724.

[24] D.G. Lamas, N.E. Walsöe de Reca, *X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders*, J. Mat. Sci., **35**(22), (2000), 5563-5567.

[25] R.D. Shanon, C.T. Prewitt, *Revised values of effective ionic radii*, Acta Cryst., **B 26**, (1970), 1046-1048.

[26] C.J. Howard, B.A. Hunter, *Oxygen position and bond lengths from lattice parameters in tetragonal zirconias*, J. Am. Ceram. Soc., **81**(1), (1998), 241-243.

[27] S.F. Wang, F. Gu, M.K. Lü, Z.S. Yang, G.J. Zhou, H.P. Zhang, Y.Y. Zhou, S.M. Wang, *Structure evolution and photoluminescence properties of ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals*, Optical Mat., **28**(10), (2006), 1222-1226.

[28] T. Hirata, E. Asari, M. Kitajima, *Infrared and Raman spectroscopic studies of ZrO<sub>2</sub> polymorphs doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CeO<sub>2</sub>*, J. Sol. Sta. Chem., **110**(2), (1994), 201-207.

[29] C. Pecharromás, M. Ocaña, C.J. Serna, *Optical constants of tetragonal and cubic zirconias in the infrared*, J. Appl. Phys., **80**(6), (1996), 3479-3483.

[30] X. Zhao, D. Vanderbilt, *Phonons and lattice dielectric properties of zirconia*, Phys. Rev. B, **65**(7), (2002), 1-10.

[31] E. Fernández, V. Sánchez, M. Panizza, M.M. Carnasciali, G. Busca, *Vibrational and electronic spectroscopic properties of zirconia powders*, **11**, (2001), 1891-1897.

[32] N.T. McDevitt, W.L. Baun, *Infrared absorption spectroscopy in zirconia research*, J. Am. Ceram. Soc., **47**(12), (1964), 622-624.

[33] A. Keshavaraja, A.V. Ramaswamy, *Low temperature stabilization of zirconia by Mn through Co-precipitated hydroxide gel route*, J. Mater. Res., **9**(4), (1994), 837-840.

[34] F. Ramos-Brito, H. Murrieta, J. Hernández, E. Camarillo, M. García-Hipólito, R. Martínez-Martínez, O. Álvarez-Fragoso, C. Falcony, *Photoluminescent spectroscopy measurements in nanocrystalline praseodymium doped zirconia powders*, J. Phys. D: Appl. Phys., **39**, (2006), 2079-2083.

[35] K. Ishida, K. Hirota, O. Yamaguchi, *Formation of zirconia solid solutions containing alumina prepared by new preparation method*, J. Am. Ceram. Soc., **77**(5), (1994), 1391-1395.

[36] M. Zhang, E.K.H. Salje, G.C. Capitani, H. Leroux, A.M. Clark, J. Schlüter, R.C. Ewing, *Annealing of  $\alpha$ -decay damage in zircon: a Raman spectroscopic study*, J. Phys.: Condens. Matter, **12**(13), (2000), 3131-3148.

[37] A.P. Naumenko, N.I. Berezovska, M.M. Biliy, O.V. Schevchenko, *Vibrational analysis and Raman spectra of tetragonal zirconia*, Phys. Chem. Solid State, **9**(1), (2008), 121-125.

[38] C. Wulfman, M Sadoun, M. Lamy de la Chapelle, *Interest of Raman spectroscopy for the study of dental material: The zirconia material example*, IRBM, **31**(5-6), (2010), 257-262.

[39] C.H. Perry, D.-W. Liu, R.P. Ingel, *Phase characterization of partially stabilized zirconia by Raman spectroscopy*, J. Am. Ceram. Soc., **68**(8), (1985), C184-C187.

[40] D.A. McKeown, I.S. Muller, A.C. Buechele, I.L. Pegg, C.A. Kendziora, *Structural characterization of high-zirconia borosilicate glasses using Raman spectroscopy*, J. Non-Cryst. Sol., **262**(1-3), (2000), 126-134.

[41] B.K. Kim, J.W. Hahn, K.R. Han, *Quantitative phase analysis in tetragonal-rich tetragonal/monoclinic two phase zirconia by Raman spectroscopy*, J. Mat. Sci. Lett., **16**(8), (1997), 669-671.

[42] C.A. Leach, *A Raman microprobe study of a magnesia partially stabilized zirconia fracture surface*, J. Mat. Sci., **24**(4), (1989), 1380-1382.

[43] R. Dwivedi, A. Maurya, A. Verma, R. Prasad, K.S. Bartwal, *Microwave assisted sol-gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles*, J. Alloys Compd., **509**(24), (2011), 6848-6851.

[44] D.J. Kim, J.W. Jang, H.L. Lee, *Effect of tetravalent dopants on Raman spectra of tetragonal zirconia*, J. Am. Ceram. Soc., **80**(6), (1997), 1453-1461.

[45] B.P. Mandal, A. Banerjib, V. Sathec, S.K. Debb, A.K. Tyagi, *Order-disorder transition in Nd<sub>2-y</sub>Gd<sub>y</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore solid solution: An X-ray diffraction and Raman spectroscopic study*, J. Solid State Chem., **180**, (2007), 2643-2648.

[46] S. Maensiri, C. Masingboon, P. Laokul, W. Jareonboon, V. Promarak, P.L. Anderson, S. Seraphin, *Egg white synthesis and photoluminescence of platelike clusters of CeO<sub>2</sub> nanoparticles*, **7**(5), (2007), 950-955.

[47] A. Doménech, N. Montoya, J. Alarcón, *Electrochemical characterization of praseodymium centers in Pr<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> zirconias using electrocatalysis and photoelectrocatalysis*, J. Solid State Electrochem., **16**(3), (2012), 963-975.

[48] F. Ramos-Brito, C. Alejo-Armenta, M. García-Hipólito, E. Camarillo, J. Hernández, A.H. Murrieta, C. Falcony, *Photoluminescent emission of Pr<sup>3+</sup> ions in different zirconia crystalline forms*, Optical Mater., **30**(12), (2008), 1840–1847.

[49] Y. Suchorski, R. Wrobel, S. Becker, A. Opalińska, U. Narkiewicz, M. Podsiadly, A. Weiss, *Surface chemistry of zirconia nanopowders doped with Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an XPS study*, Acta Phys. Polonica A, **114**, (2008), S125–S134.

[50] R. Olazcuaga, G. Le Polles, E. Kira, G. Le Flem, P. Maestro, *Optical properties of Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> powders and their applications to the coloring of ceramics*, J. Solid State Chem., **71**(2), (1987), 570–573.



[51] D. Pawlak, Z. Frukacz, Z. Mierczyk, A. Suchocki, J. Zachara, *Spectroscopic and crystallographic studies of YAG: Pr<sup>4+</sup> single crystals*, J. Alloys Comp., **275**, (1998), 361–364.

[52] M. Ocaña, A. Caballero, A.R. Gonzalez-Elipe, P. Tartaj, C.J. Serna, *Valence and localization of praseodymium in Pr-doped zircon*, J. Solid State Chem., **139**(2), (1998), 412–415.

[53] M. Ocaña, A. Caballero, A.R. Gonzalez-Elipe, P. Tartaj, C.J. Serna, R.I. Merino, *The effects of the NaF flux on the oxidation state and localization of praseodymium in Pr-doped zircon pigments*, J. Eur. Ceram. Soc., **19**(5), (1999), 641–648.

[54] A. Doménech, N. Montoya, J. Alarcón, *Study of solid state kinetics using voltammetry of immobilized particles. Application to tetragonal to monoclinic transition in nanoparticulate zirconia and praseodymia-doped zirconia*, Electrochem. Acta, **67**, (2012), 24-32.

[55] G. Herrera, N. Montoya, J. Alarcón, *Microstructure of Fe-ZrSiO<sub>4</sub> solid solutions prepared from gels*, J. Eur. Ceram. Soc., **32**(1), (2012), 227-234.

# CAPÍTULO 7

## PROPIEDADES

### ELECTROQUÍMICAS DEL

### SISTEMA Pr-ZrO<sub>2</sub>

*Los estudios mediante voltamperometría de nanopartículas y microscopía electroquímica de barrido, descrito en el presente capítulo, permiten obtener información adicional sobre el entorno de coordinación y estado de oxidación del catión praseodimio en la red de circona y evidenciar las propiedades electrocatalíticas de estas disoluciones sólidas que pueden dar lugar a potenciales aplicaciones.*



## 7. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DEL SISTEMA Pr-ZrO<sub>2</sub>

### 7.1 Introducción

A lo largo de las últimas décadas, la preparación de materiales a base de óxidos de metales de transición dopados con tierras raras ha recibido considerable atención. Los materiales de ZrO<sub>2</sub> dopados con iones praseodimio (Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>) han sido ampliamente investigados como consecuencia de su aplicación para el almacenamiento de oxígeno [1], sensores [2-4], transporte de señales [5], catálisis [6], y recubrimientos en barreras térmicas [7]. Estos materiales han sido también probados para aplicaciones biomédicas [8] y como cátodos de baja temperatura en células de combustible de óxido sólido [9].

Recientemente, algunas publicaciones en materiales de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> tratan sobre la síntesis y caracterización por difracción de rayos X en polvo de las formas cristalinas de la circona dopada [10] y las características espectrales del Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> monoclinica y tetragonal [11-14]. Aunque el praseodimio se presenta de forma predominante en su estado de oxidación +3, es posible esperar que este elemento pueda presentar también un estado de oxidación +4, cuando se estabiliza en la red de circona. De hecho, se ha señalado que, a bajas temperaturas, el praseodimio puede formar una amplia gama de fases intermedias ordenadas entre PrO<sub>2</sub> y Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15], con una estructura parecida a la de los óxidos de cerio [16]. En esta línea de pensamiento, Pawlak y col. [14] han señalado que el ión Pr<sup>4+</sup> se puede estabilizar en el granate de itrio-aluminio codopado con Mg y Pr, un material ampliamente utilizado para láseres de estado sólido, después del tratamiento del material en una atmósfera

relativamente oxidante (aire) sobre la base de las características espectrales de los materiales (Y<sub>1-x-y</sub>Pr<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ( $x = 0.012, y = 5 \times 10^{-6}$ ).

A la vista de estos antecedentes, parece posible que en ambas circonas, monoclinica y tetragonal, el praseodimio pueda estar presente en varios estados de oxidación. Resulta evidente, sin embargo, que es muy difícil establecer de forma inequívoca la presencia de estos distintos estados de oxidación de las especies dopantes y discernir posibles diferentes entornos de coordinación mediante el uso de las actuales técnicas espectroscópicas y magnéticas. Habida cuenta del interés que posee dilucidar las características de las especies dopantes por su marcada influencia en las propiedades de los materiales resultantes, parece interesante utilizar nuevas técnicas experimentales que sean capaces de aportar información complementaria sobre estas cuestiones.

Para acceder a dicha información se ha utilizado la voltamperometría de micropartículas (VMP), ya mencionada en sección 5.1 y desarrollada por Scholz y col. [17-19]. Esta técnica ha sido utilizada previamente para la obtención de información química y estructural [20,21] y aplicaciones analíticas [22,23] en circonas dopadas con iones de vanadio y cerio y minerales de circonio [24]. Aquí, presentamos un estudio de VMP dedicado a la caracterización del estado de oxidación y el entorno estructural de los centros de praseodimio en nanopartículas de circona monoclinica y tetragonal dopada con Pr [25]. De los resultados obtenidos en el estudio electroquímico de materiales Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>, parece interesante comprobar sus posibilidades como electrocatalizador respecto a determinados sustratos en disolución. En este caso, se han estudiado dos procesos electroquímicos: la generación electroquímica de oxígeno (*oxygen evolution reaction* OER) y la reducción de nitritos en medio acuoso con el fin de observar las posibles diferencias entre los centros dopantes, ampliando así un análisis previo de materiales cerámicos de casiterita dopada con cromo y estaño-esfena [26].

La reducción electrocatalítica del ión nitrito es un problema de especial interés desde el punto de vista bioquímico y medioambiental [27]. Por otra parte, las técnicas electroanalíticas permiten afrontar la necesidad de disponer de métodos sensibles y selectivos para la determinación de ión nitrito, de forma que el empleo de estos métodos electroanalíticos ha recibido un creciente interés [28,29]. Entre otros, se han estudiado el efecto catalizador de óxidos de metales de transición [30], complejos metálicos [31], películas redox-activas [32], y polioxometalatos de tipo Keggin y Dawson [33-35] y compuestos modelo del nitrito reductasa inmovilizados dentro de películas de polímeros [36] sobre la reducción/oxidación electroquímica del ión nitrito en medios acuosos. En este contexto, los estudios fotoelectroquímicos son de particular interés al permitir correlacionar el comportamiento electroquímico con las características espectrales y, en último término, con los estados energéticos de las especies involucradas. Así, se ha estudiado también la reducción fotoelectroquímica del nitrito utilizando electrodos de plata y CdS [37,38]. La oxidación fotoelectroquímica de los nitritos se ha estudiado en materiales de TiO<sub>2</sub>/Ti [39,40].

## 7.2 Procedimiento experimental

Los experimentos electrocatalíticos se llevaron a cabo mediante transferencia por fricción de las muestras sólidas sobre electrodos de grafito impregnado con parafina en contacto con disoluciones de tampones fosfato y acetato, empleando los materiales y técnicas descritas en la sección 5.2, capítulo 5.

### 7.2.1 Preparación de las muestras

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo mediante una serie de muestras con composición nominal Pr<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, entre  $0 \leq x \leq 0.15$  preparadas mediante técnica sol-gel. La preparación de las muestras estudiadas se ha descrito con detalle en el capítulo anterior, sección 6.2 Preparación de las muestras, del capítulo 6. Resumiendo, los geles se prepararon a partir de n-propóxido de circonio (ZNP, Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>) y acetilacetato de praseodimio (Pr(acac)<sub>3</sub>, PrC<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>). Los geles secos se trataron térmicamente en un intervalo de temperaturas entre 400 °C y 1300 °C para diferentes tiempos.

### 7.2.2 Técnicas de caracterización

#### 7.2.2.1 Medidas voltamperométricas

La preparación de los electrodos modificados se ha llevado a cabo de igual manera que la descrita para las muestras de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> en el apartado 5.2.2.1 Medidas voltamperométricas del capítulo 5

Los voltamperogramas cíclicos y de onda cuadrada (VC y VOC, respectivamente) se obtuvieron con un potenciostato CH I420. Para incrementar la resolución del pico se utilizará el tratamiento de datos mediante deconvolución. Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en una disolución 0.5-5 mM de NaNO<sub>2</sub> en tampón acetato. Los experimentos fotoelectroquímicos se realizan alternando entre condiciones de oscuridad, obtenidas por confinamiento de la celda electroquímica dentro de una caja BAS CE-2, y condiciones de iluminación, obtenidas por exposición de la celda a iluminación directa de una lámpara convencional 60 W alineada perpendicularmente con respecto a la superficie del electrodo de trabajo. Como

el efecto de la luz puede causar algún calentamiento en el sustrato del grafito seguido por efectos térmicos (convección, aumento de la difusión), la lámpara se aleja 1 m de la celda electroquímica.

#### *7.2.2.2 Microscopía de Barrido Electroquímico (MBE)*

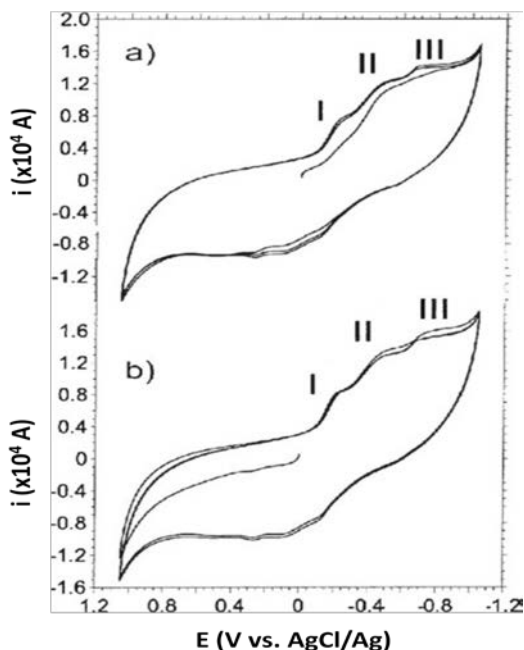
Los experimentos de microscopía de barrido electroquímico (MBE) se realizaron tal y como viene descrito en el apartado 5.2.2.2 Microscopía de barrido electroquímico (MBE) del capítulo 5 para las muestras de circonón dopadas con Pr.

### **7.3 Resultados y discusión**

#### *7.3.1 Electroquímica de las circonas sin dopar*

La Figura 7.1 compara los voltamperogramas cíclicos para electrodos de grafito modificados con ZrO<sub>2</sub> monoclinica (*m*-ZrO<sub>2</sub>) tratada a 900 °C durante 3 horas en contacto con tampón fosfato 0.50 M a un pH de 7.0. El barrido de potenciales se efectúa a partir del potencial de circuito abierto (open circuit potencial, OCP), previamente determinado, en las direcciones (a) negativa y (b) positiva. En el primer caso, se obtienen tres señales catódicas superpuestas con potenciales de -0.20 (I), -0.46 (II), y -0.70 V (III) respecto a AgCl/Ag seguidas, en el barrido anódico, por señales anódicas solapadas a -0.20 (III'), 0.10 (II') y 0.25 (I') V. En los voltamperogramas de barrido anódico inicial no se registran picos de oxidación durante el primer ciclo mientras que la respuesta voltamperométrica del barrido catódico posterior es idéntica a la registrada para los voltamperogramas de barrido catódico inicial.

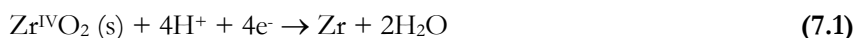




*Figura 7.1 Voltamperogramas cíclicos de PIGEs modificados con  $m$ -ZrO<sub>2</sub> tratada a 900 °C/3h en contacto con tampón fosfato potásico 0.50 M a pH 7.0. Velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s. Barrido de potencial iniciado en las direcciones (a) negativa y (b) positiva.*

Esta respuesta electroquímica sugiere claramente que el circonio se encuentra inicialmente en el estado de oxidación +4, al igual que en la ZrO<sub>2</sub> tetragonal ( $t$ -ZrO<sub>2</sub>) cuyos registros voltamperométricos son esencialmente idénticos a los descritos anteriormente. Los potenciales de pico ( $E_p$ ) se desplazan negativamente con el aumento del pH y de manera positiva con el aumento de la velocidad de barrido. Los experimentos realizados con tampones acetato y fosfato a valores de pH entre 4.0 y 8.0 proporcionaron variaciones lineales del potencial de pico con el pH. La pendiente de dichas representaciones de todos los picos fue de  $55 \pm 10$  mV/(unidad logarítmica), lo que sugiere, de acuerdo con la literatura sobre la electroquímica de óxidos de

metales de transición [41-43], que se trata de procesos electroquímicos con un grado elevado de reversibilidad y que en los mismos están involucrados el mismo número de protones y electrones. Cabe señalar que, aunque el potencial normal de electrodo para el proceso:



Es de -1.45 V respecto al electrodo normal de hidrógeno (SHE; [44]), parece razonable suponer que, en nuestro caso, no se produce una reducción completa del Zr (IV) a Zr metálico, sino una reducción gradual de la circona involucrando distintos estados de oxidación intermedios, de forma similar a la descrita para el óxido de Ru [44]. La elevada reversibilidad del comportamiento electroquímico observado indica que la estructura del óxido de partida no se ve seriamente afectada durante los ciclos voltamperométricos, por lo que la reducción de las circonas se puede describir bien como una reducción gradual del ZrO<sub>2</sub> a diferentes subóxidos, bien como reducción a un único subóxido pero dando lugar a partículas con una amplia distribución de tamaños. La aparición de distintas señales, sin embargo, también podría deberse a la presencia de nanopartículas de diferentes tamaños y agregados de las mismas [45] o, en último término, a la relativamente elevada heterogeneidad en la distribución de forma y tamaño de los granos de circona. Este último es un efecto frecuente en la voltamperometría de micropartículas, tal y como se ha descrito para la reducción de óxidos de hierro y materiales relacionados por Grygar [46,47]. Por otra parte, es posible que el proceso de reducción ocurra sólo en la confluencia trifásica de grafito-circona-disolución y no avance significativamente dentro de las partículas de óxido de circonio. Esta situación sería similar a la descrita por Falgairrette y col. [48] para la reducción de óxido de circonio en las interfaces de Pt/óxido de circonio estabilizado con itrio. La

reducción parcial del óxido de circonio también es compatible con la observación de que es imposible la formación de Zr metálico, incluso cuando se aplican potenciales muy negativos. De hecho, hay serias dificultades para reducir ZrO<sub>2</sub> incluso en sales fundidas a altas temperaturas [49].

### 7.3.2 Electroquímica de los materiales Pr-ZrO<sub>2</sub>

La respuesta voltamperométrica de las muestras Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> tetragonales (*t*-Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>) tratadas a 1000 °C durante 3 horas y monoclinicas (*m*-Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>) tratadas 1200 °C durante 3 horas fue en principio similar a la obtenida para *t*-ZrO<sub>2</sub> y *m*-ZrO<sub>2</sub>, respectivamente, pero aparecen señales adicionales que pueden ser asociadas a los centros de Pr. Esto puede observarse comparando los voltamperogramas de onda cuadrada de la Figura 7.2 para la *m*-ZrO<sub>2</sub> tratada a 900 °C/3 horas y *t*-ZrO<sub>2</sub> tratada a 450 °C/48 horas con los de la Figura 7.3 para *m*-Pr<sub>0.03</sub>-ZrO<sub>2</sub> y *m*-Pr<sub>0.10</sub>-ZrO<sub>2</sub> tratadas a 1200 °C/3 horas transferidas sobre PIGEs en contacto con tampón fosfato. Las circonas dopadas muestran picos en -0.10 (I), -0.48 (II) y -0.67 V (III), de acuerdo con los voltamperogramas cíclicos registrados en la Figura 7.1. Para las muestras conteniendo Pr, se obtienen picos adicionales en 0.21 (IV) y -0.58 V (V). Los picos IV y V son independientes de la frecuencia en el intervalo de frecuencias de 2-500 Hz, lo que sugiere un comportamiento esencialmente reversible. Para las correspondientes muestras tetragonales se obtienen resultados parecidos. La altura de los picos IV y V aumenta significativamente con el incremento del contenido de Pr y se puede atribuir, respectivamente, a los pares redox Pr (IV)/Pr (III) y Pr (III)/Pr (II), aunque los potenciales registrados para dichas señales están alejados de los calculados para los pares Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> (3.2 V vs. SHE) y Pr<sup>3+</sup>/Pr<sup>2+</sup> (-2.35 V vs SHE) en disolución acuosa [44,50].

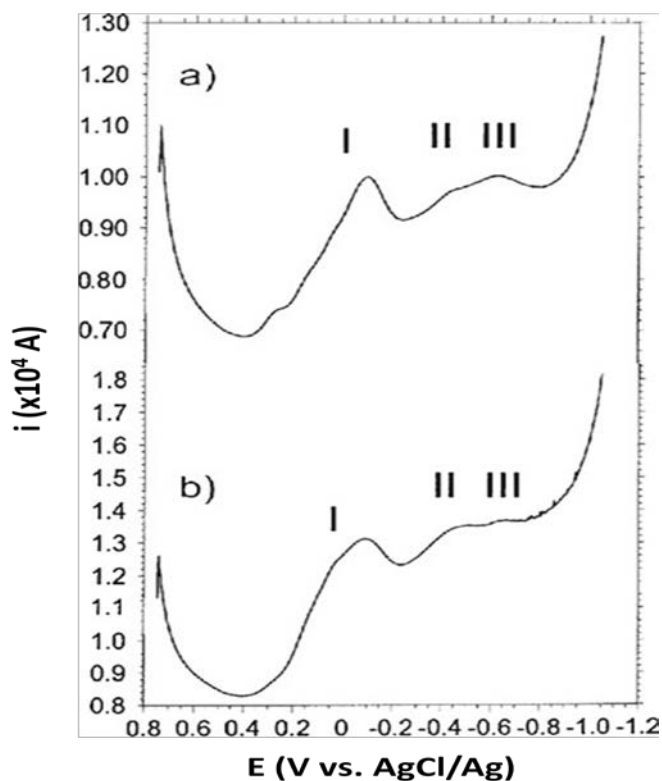


Figura 7.2 Voltamperogramas de onda cuadrada de PIGEs modificado con a) *m*-ZrO<sub>2</sub> 900 °C/3 h, b) *t*-ZrO<sub>2</sub> 450 °C/48 h, en contacto con tampón fosfato potásico 0.50 M (pH 7.0). El barrido de potencial se inicia a +0.75 V en la dirección negativa. Altura del escalón de potencial 4 mV; amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

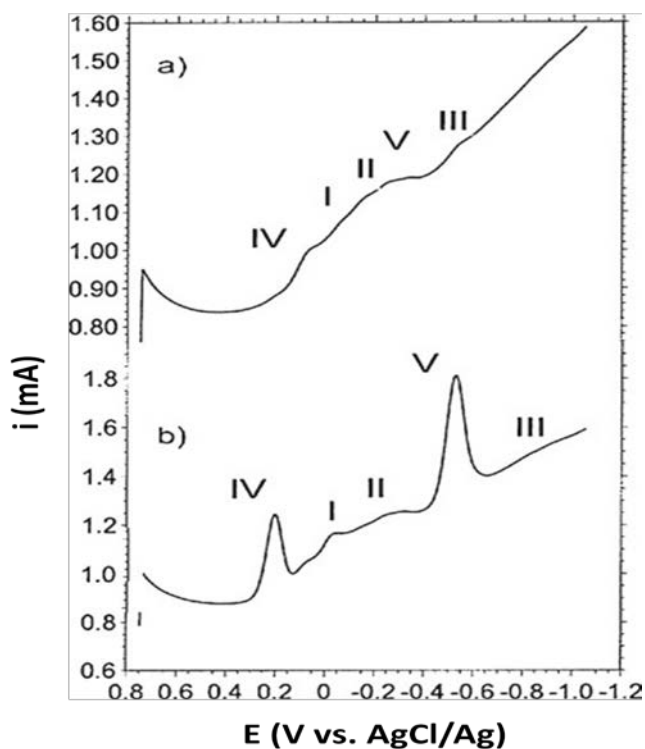


Figura 7.3 Voltamperogramas de onda cuadrada para a)  $m\text{-Pr}_{0.03}\text{-ZrO}_2$  y b)  $m\text{-Pr}_{0.10}\text{-ZrO}_2$  tratadas a  $1200\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$ , transferidas sobre PIGEs en contacto con tampón fosfato potásico  $0.50\text{ M}$  ( $\text{pH } 7.0$ ). Barrido de potencial iniciado en  $0.75\text{ V}$  en la dirección negativa. Altura del escalón de potencial  $4\text{ mV}$ , amplitud de la onda cuadrada  $25\text{ mV}$ , frecuencia  $50\text{ Hz}$ .

Los métodos voltamperométricos pueden utilizarse para discriminar el estado de oxidación de un sistema que contiene especies electroactivas en dos estados de oxidación que son reversiblemente reducibles/oxidables en disolución bajo condiciones de control por difusión [51-53]. La aplicación de métodos parecidos para materiales sólidos es, en principio, posible gracias a la gran similitud entre las respuestas mediante voltamperometría cíclica para las especies en disolución y en sólidos de inserción iónica cuando hay reversibilidad

[54]. La aplicación del método de corriente máxima [52,53] a los procesos de IV y V se ilustra en la Figura 7.4. La simulación de voltamperogramas cíclicos para especies en disolución indica que, cuando el barrido de potenciales se inicia al potencial central del par reversible involucrado ( $E_{mp} = (E_{pc} + E_{pa})/2$ ), el cociente entre las intensidades de pico anódico en el primero ( $i_{pa}(I)$ ) y el segundo ( $i_{pa}(II)$ ) barrido resulta proporcional a la fracción molar de la especie oxidada (o reducida)  $a_{ox}$ :

$$i_{pa}(I)/i_{pa}(II) = X a_{ox} + Y \quad (7.2)$$

En la ecuación (7.2),  $X$  e  $Y$  representan dos coeficientes numéricos que dependerían de la velocidad de barrido de potencial y de la separación entre los potenciales extremos en el barrido. En la práctica, sin embargo, los voltamperogramas cíclicos de los depósitos microparticulados de materiales sólidos poseen una elevada resistencia óhmica e importantes efectos capacitivos que distorsionan los voltamperogramas. El comportamiento reversible de los pares IV/IV' y V/V' puede apreciarse en la Figura 7.4 (recuadro) para el  $m\text{-Pr}_{0.10}\text{Zr}_{0.90}\text{O}_2$  en contacto con tampón fosfato. En los casos estudiados es posible realizar una corrección de los mencionados efectos resistivos y capacitivos simplemente restando el voltamperograma registrado para los materiales no dopados ( $m\text{-}$  o  $t\text{-ZrO}_2$ ) del correspondiente a los materiales dopados. Utilizando las intensidades de pico corregidas, el cociente  $i_{pa}(I)/i_{pa}(II)$  proporciona valores de  $a_{ox} = 0.09 \pm 0.04$  para el  $m\text{-Pr}_{0.03}\text{-ZrO}_2$  y  $a_{ox} = 0.12 \pm 0.04$  para  $m\text{-Pr}_{0.10}\text{-ZrO}_2$  para el proceso IV (ver Fig. 7.4). De forma consistente se obtienen valores similares de  $a_{ox}$  para cada material usando velocidades de barrido potencial de 100, 200, 500 y 1.000 mV/s. Para el proceso V, ambos materiales  $m\text{-Pr}_{0.03}\text{-ZrO}_2$  y  $m\text{-Pr}_{0.10}\text{-ZrO}_2$  tienen una respuesta prácticamente

idéntica en todas las velocidades de barrido, que corresponden a  $\alpha_{\text{ox}} = 1.00 \pm 0.04$ , es decir, no hay Pr en el estado de oxidación +2 en las muestras originales.

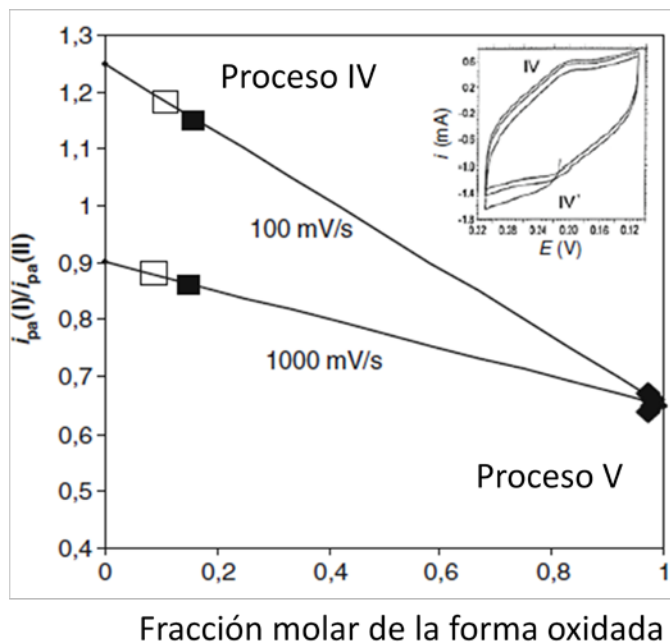
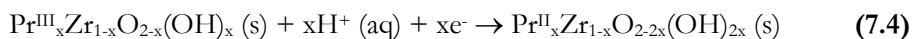
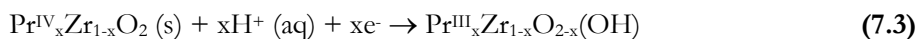


Figura 7.4 Valores del cociente  $i_{pa}(I)/i_{pa}(II)$  para los procesos IV (cuadrados) y V (rombos) para las muestras de  $m\text{-Pr}_{0.03}\text{-ZrO}_2$  (cuadrados) y  $m\text{-Pr}_{0.10}\text{-ZrO}_2$  (cuadrados negros) y posición teórica en el diagrama  $i_{pa}(I)/i_{pa}(II)$  vs.  $\alpha_{\text{ox}}$  obtenido para voltamperogramas cíclicos iniciados al potencial central para un par monoeléctrico reversible a velocidades de barrido potencial de 100 y 1000 mV/s. En el recuadro, voltamperograma cíclico (varios barridos sucesivos) para un PIGE modificado con  $m\text{-Pr}_{0.10}\text{-ZrO}_2$  inmerso en tampón fosfato potásico 0.50 M. Los voltamperogramas se iniciaron en el potencial central del par IV/IV' en el sentido positivo. Velocidad de barrido potencial de 100 mV/s.

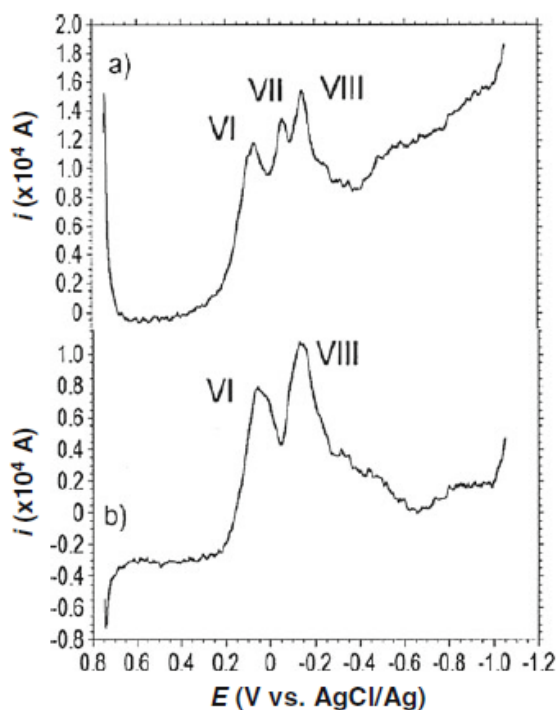
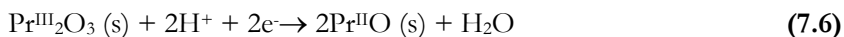
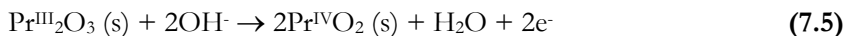
Los resultados obtenidos para las señales electroquímicas IV y V indican que la especie de praseodimio que es responsable de tales procesos y se encuentra en el estado de oxidación +3 en los materiales estudiados y podría estar asociada a la fase cristalina pirocloro, Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, cuya proporción en las muestras aumenta a medida que aumentamos el contenido nominal de Pr. La voltamperometría sustractiva, sin embargo, ofrece un patrón de respuesta más complicado. Como se muestra en la Figura 7.5, en la que se recogen las curvas resultantes de la sustracción de los voltamperogramas para las muestras *m*- y *t*-Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> con bajos contenidos en praseodimio y los registrados para los materiales de *m*- y *t*-ZrO<sub>2</sub>, respectivamente, aparecen picos voltamperométricos adicionales a +0.09 (VI), -0.06 (VII), y -0.15 V (VIII) para las muestras de *m*-Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> tratadas a 1200 °C/3 horas mientras que en especímenes de *t*-Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> tratadas a 1000 °C/3 horas solo se registran los picos a +0.07 (VI) y -0.14 V (VIII). Todas estas características pueden ser racionalizadas en el supuesto de que, a bajos contenidos de praseodimio, los centros de Pr<sup>4+</sup> están incorporados a la matriz de circonas, produciéndose de este modo los procesos electroquímicos VI-VIII con diferencias entre los materiales con estructuras cristalinas monoclinica y tetragonal. La reducción por etapas de tales centros de Pr (IV) pueden representarse de forma hipotética como:



Cuando aumentamos el contenido nominal de praseodimio, la respuesta voltamperométrica está dominada por los picos IV y V atribuibles a la fase Pr (III)-pirocloro que actúa como fase secundaria acompañando a las circonas. El Pr (III) original sería oxidado a Pr (IV) a través del proceso IV'



(nótese que en los voltamperogramas de onda cuadrada están presentes de igual forma en los picos de oxidación y reducción) y sería reducido a través del proceso V. Estos procesos pueden ser representados como:

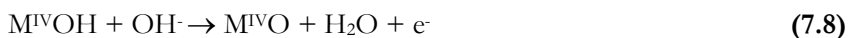


*Figura 7.5 Deconvolución de los voltamperogramas resultantes de restar: a)  $m\text{-Pr}_{0.03}\text{-ZrO}_2$  menos  $m\text{-ZrO}_2$  y b)  $t\text{-Pr}_{0.03}\text{-ZrO}_2$  menos  $t\text{-ZrO}_2$ . Electrolito: tampón acetato sódico 0.50 M (pH 4.75). Barrido de potencial iniciado a 0.75 V en la dirección negativa. Altura del escalón de potencial 4 mV; amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.*

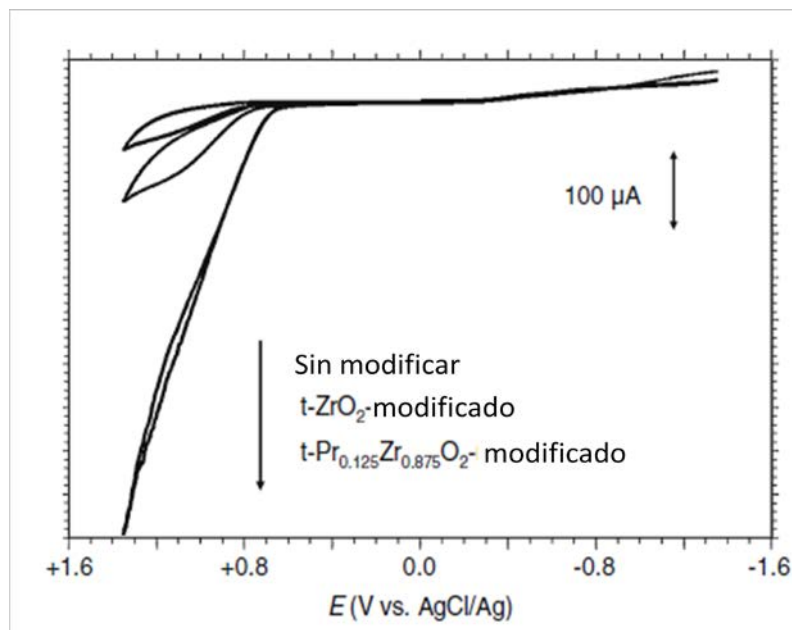
### 7.3.3 Efectos electrocatalíticos

Con el fin de obtener mayor información sobre el papel que juegan los centros de praseodimio en la electroquímica de los materiales *t*- y *m*-Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>, se llevaron a cabo diferentes series de experimentos para observar los posibles efectos catalíticos ejercidos por dichas especies sobre la generación electroquímica de oxígeno (*oxygen evolution reaction* OER) y la reducción del nitrito.

Como se puede observar en la Figura 7.6, la formación de oxígeno por oxidación electroquímica de agua e iones hidróxido en medio alcalino se produce a potenciales por encima de +1.0 V. Las corrientes registradas en los electrodos modificados con ZrO<sub>2</sub> son superiores a las medidas en electrodos sin modificar, lo que indica la existencia de un efecto catalítico moderado debido a la circonia. Este efecto es considerablemente más grande en materiales de *t*- y *m*-Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> en relación con las correspondientes circonas sin dopar y puede ser descrito, en principio, y de acuerdo con la literatura sobre electrocatalisis por óxidos de metales de transición [55-57], en términos de la asociación entre el sustrato y el catalizador en su estado de oxidación más elevado (por lo general, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>):



Por tanto, la aparición de grandes efectos catalíticos para los materiales de *t*-y *m*-Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> apoya la idea de que los centros de Pr se encuentran principalmente en el estado de oxidación +4.



*Figura 7.6 Voltamperogramas cíclicos registrados para electrodos de grafito sin modificar y modificados con t-ZrO<sub>2</sub> y t-Pr<sub>0.125</sub>-ZrO<sub>2</sub> inmersos en una disolución 1.0 M de NaOH. Velocidad de barrido potencial de 20 mV/s.*

La Figura 7.7 compara los voltamperogramas de onda cuadrada registrados en una disolución 2.0 mM de NaNO<sub>2</sub> en tampón acetato acuoso 0.50 M utilizando electrodos PIGE sin modificar *a)* y PIGEs modificados con *b)* m-ZrO<sub>2</sub>, *c)* m-Pr<sub>0.03</sub>-ZrO<sub>2</sub> y *d)* m-Pr<sub>0.05</sub>-ZrO<sub>2</sub>. En el electrodo no modificado aparecen dos picos de reducción superpuestos a -0.68 (IX) y -0.80 V (X). En los electrodos modificados con m-ZrO<sub>2</sub>, el perfil es similar pero la altura relativa de estos picos varía, mientras que la corriente de fondo que aparece a potenciales más negativos que -1.0 V se incrementa significativamente. En los electrodos modificados con m-Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> no se aprecian cambios significativos en la respuesta voltamperométrica, excepto por la aparición de un pico adicional a -

0.10 V. El potencial de este pico es similar al pico VIII registrado en los voltamperogramas de de Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>, observándose un aumento de la corriente de pico a medida que aumentamos el contenido en Pr, así como también con la concentración de nitritos. El incremento en la intensidad de pico de esta señal puede ser interpretado en términos de efectos catalíticos ejercidos por los centros de praseodimio en la reducción de nitritos, proporcionando una respuesta electroquímica similar a la observada en la reducción de iones nitrito catalizados por sistemas polioxometalatos [57]. La intensidad de estos picos permanece prácticamente sin cambios para contenidos mayores de praseodimio de  $x = 0.05$ , lo que sugiere que el efecto catalítico está exclusivamente (o, al menos, principalmente) asociado a los centros de praseodimio en las fases de óxido de circonio y no (o con una contribución poco significativa) en el praseodimio que forma la fase pirocloro. Consistentemente, la intensidad de los picos IV y V, asociados a la fase pirocloro, permanece independiente de la concentración de nitritos.

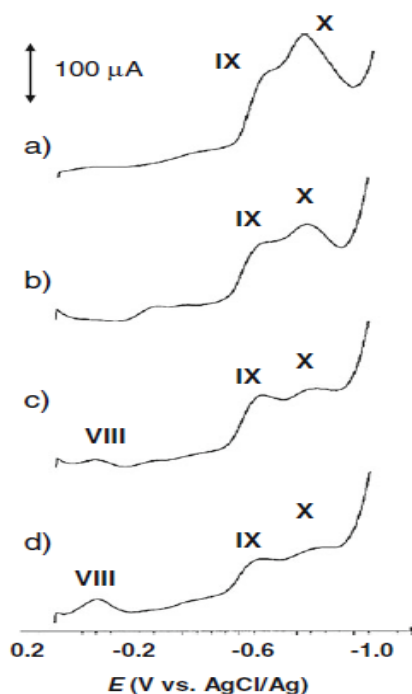
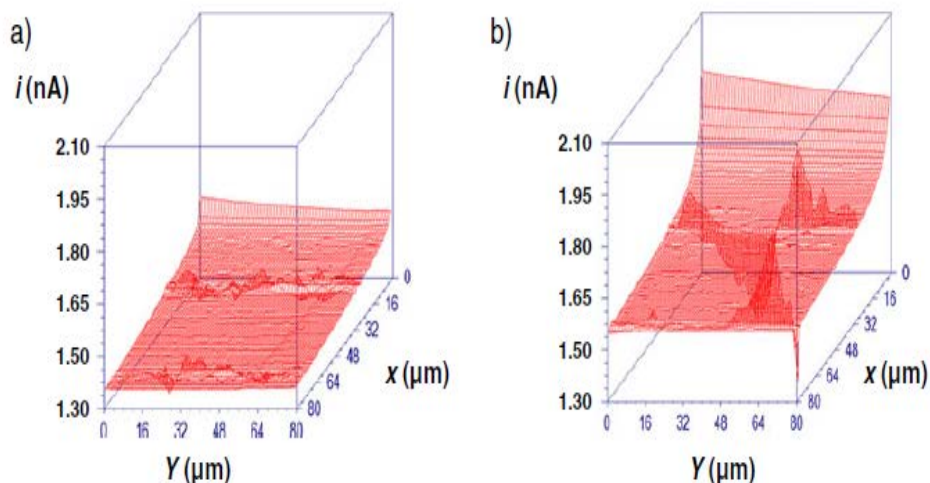


Figura 7.7 Voltamperogramas de onda cuadrada para una disolución 2.0 mM NaNO<sub>2</sub> en 0.50 M tampón acetato sódico acuoso (pH 4.75) obtenidos sobre: a) PIGE sin modificar y PIGEs modificados con b) *m*-ZrO<sub>2</sub>, c) *m*-Pr<sub>0.03</sub>-ZrO<sub>2</sub> y d) *m*-Pr<sub>0.05</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Barrido de potencial iniciado a 0.05 V en la dirección negativa. Altura del escalón de potencial 4 mV; amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia de 5 Hz.

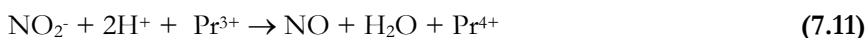
Los datos de microscopía electroquímica de barrido (MBE) muestran igualmente cambios significativos en los efectos electrocatalíticos asociados a los centros Pr, como se muestra en la Figura 7.8 para los depósitos de *m*-ZrO<sub>2</sub> y *m*-Pr<sub>0.05</sub>-ZrO<sub>2</sub> en contacto con una disolución NaNO<sub>2</sub> en tampón fosfato.



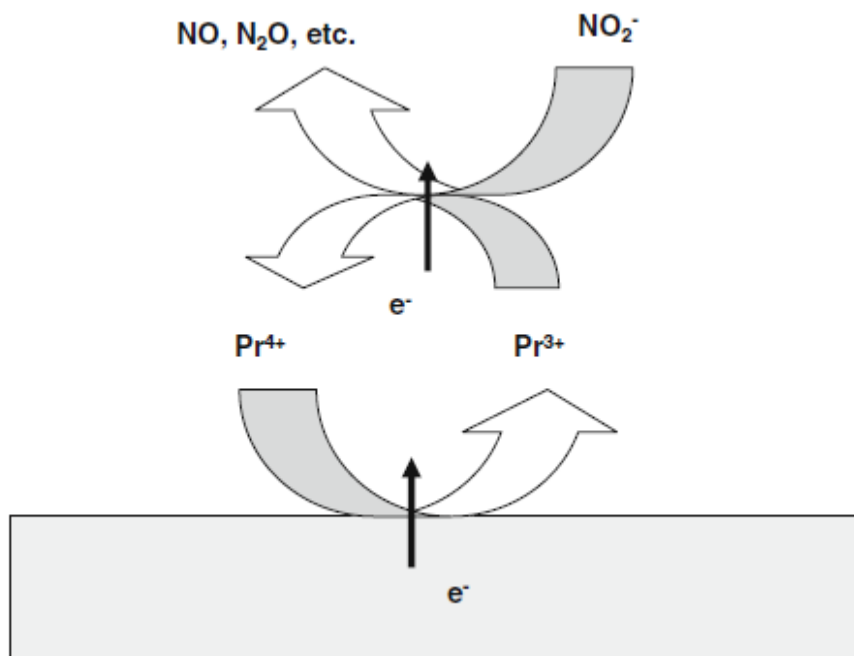
*Figura 7.8 Imágenes topográficas MBE recogidas para un depósito de micropartículas de a)  $m\text{-ZrO}_2$  y b)  $m\text{-Pr}_{0.05}\text{-ZrO}_2$  en contacto con una disolución de  $\text{NaNO}_2$  2.0 mM en tampón fosfato potásico 0.25 M (pH 7.0).  $E_T = -0.65$  V;  $E_s = -0.65$  V.*

Para poner de manifiesto más claramente las diferencias entre las muestras de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Pr}_x\text{-ZrO}_2$ , se utilizaron estrategias competitivas aplicando diferentes parejas de potenciales a los electrodos soporte y de prueba, una metodología empleada recientemente por varios autores [58,59]. En las condiciones de la Figura 7.8, la corriente del electrodo de prueba para las muestras dopadas con Pr presenta picos considerablemente mayores que los obtenidos para las circonas sin dopar, de acuerdo con la ya mencionada catálisis asociada a los centros de Pr. En este caso se aplica al electrodo sustrato un potencial suficientemente negativo (-0.65 V) para promover la reducción de nitritos en el mismo, observándose la aparición de picos en la corriente que recorre el electrodo de prueba cuando éste se mantiene a un potencial similar al del sustrato (-0.65 V). Esto se puede interpretar suponiendo que la

electrocatalisis implica como primer paso la reducción electroquímica de los centros de Pr (IV) y su regeneración por reacción con nitritos de manera similar a, por ejemplo, la evolución de la reacción de hidrógeno catalizada por materiales híbridos de heteropolianiones/nanotubos de carbono [60]. La secuencia de procesos involucrados se puede representar como:

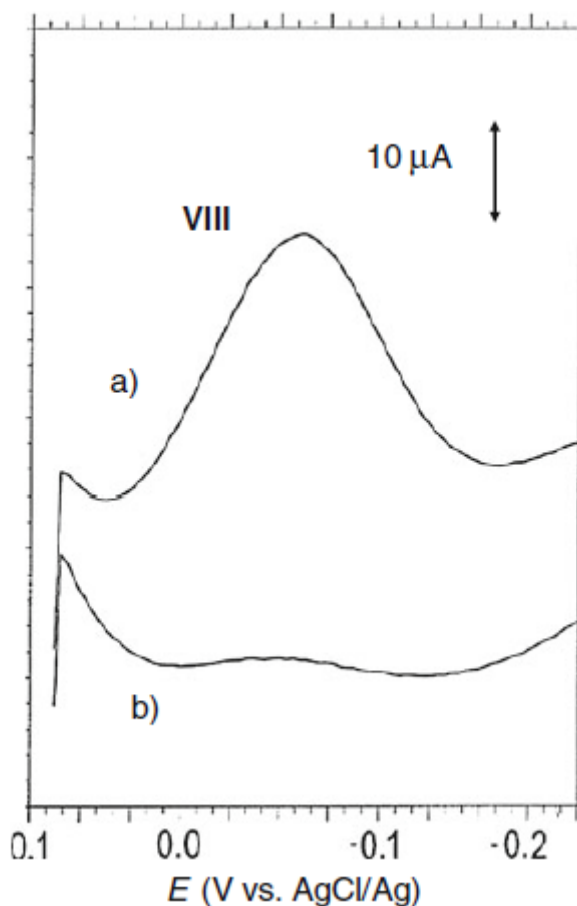


La Figura 7.9 muestra esquemáticamente el posible ciclo electrocatalítico, que requiere la reversibilidad del par Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup>. Es interesante señalar que el patrón electrocatalítico de los materiales *m*-P<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> cambia con la iluminación. Como se puede ver en la Figura 7.10, el pico VIII desaparece cuando el electrodo modificado con estos materiales se somete a iluminación con luz visible. La desaparición de este pico se correlaciona con la pérdida de actividad catalítica como se evidencia en los experimentos por MBE en los que se interrumpe la iluminación de forma secuencial.



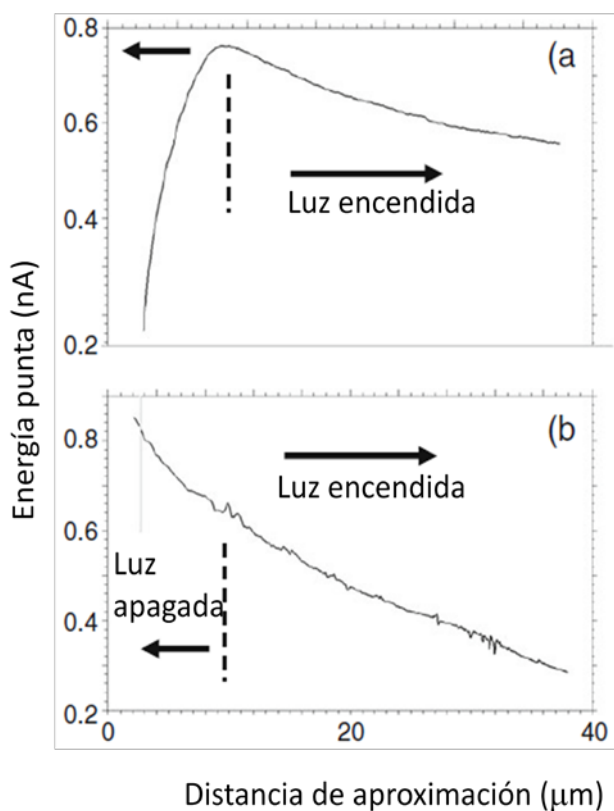
*Figura 7.9 Posible esquema representativo del efecto electrocatalítico ejercido por materiales  $m$ - y  $t$ -Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> en la reducción de nitritos en medio acuoso.*





*Figura 7.10 Voltamperogramas de onda cuadrada para una disolución 2.0 mM de  $\text{NaNO}_2$  en tampón acetato sódico 0.50 M (pH 4.75) utilizando un PIGE modificado con  $m\text{-Pr}_{0.10}\text{-ZrO}_2$  (a) bajo condiciones de oscuridad y (b) bajo condiciones de iluminación. El barrido potencial se inicia en 0.05 V en la dirección negativa. Altura del escalón de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia de 5 Hz.*

Esto se observa en la Figura 7.11 donde se muestran las denominadas curvas de aproximación del electrodo de prueba MBE obtenidas para depósitos de  $m\text{-ZrO}_2$  y  $m\text{-Pr}_{0.10}\text{-ZrO}_2$  en contacto con una disolución 2.0 mM de NaNO<sub>2</sub> en tampón fosfato potásico 0.25 M (pH 7.0). Estas curvas recogen la variación de intensidad en el electrodo de prueba al variar la distancia entre éste y el electrodo soporte. La alternancia de etapas de iluminación/oscuridad del electrodo soporte durante el registro de dichas curvas en los experimentos de MBE determina diferencias drásticas entre los materiales sin dopar y dopados con Pr, como se puede ver en la Figura 7.11. Mientras que para los materiales no dopados no hay una aparente influencia de la iluminación y la corriente que pasa a través del electrodo de prueba disminuye de forma monótona cuando disminuye la distancia con el electrodo soporte, como se espera cuando éste se recubre de un sustrato no conductor, los materiales dopados muestran el efecto contrario bajo condiciones de oscuridad, mientras que bajo iluminación se restaura el comportamiento no conductor típico. Al parecer, la iluminación produce un efecto electrocatalítico negativo que puede estar asociado a la transferencia de energía del Pr<sup>4+</sup> al Pr<sup>3+</sup> siguiendo la absorción de radiación por los iones Pr<sup>4+</sup> [14]. Como resultado, la reversibilidad en la regeneración electroquímica del Pr<sup>4+</sup> sería menor y se bloquearía el ciclo catalítico representado en la Figura 7.9 [61].



*Figura 7.11 Curvas de aproximación del electrodo de prueba registradas para depósitos microparticulados de (a)  $m\text{-Pr}_{0.10}\text{-ZrO}_2$  y (b)  $m\text{-ZrO}_2$  sobre PIGEs en contacto con una disolución 2.0 mM de  $\text{NaNO}_2$  en tampón fosfato potásico 0.25 M (pH 7.0).  $E_T = -0.65$  V;  $E_s = -0.65$  V alternando pasos oscuridad/iluminación.*

## 7.4 Bibliografía

- [1] C.K. Narula, J.E. Allison, D.R. Bauer, H.S. Gandhi, *Materials chemistry issues related to advanced materials applications in the automotive industry*, Chem. Mater., **8**(5), (1996), 984-1003.
- [2] J.A. Badenes, M. Llusar, J. Calbo, M.A. Tena, G. Monrós, *Influence of synthesis method and praseodymium doping on properties of yttrium stabilized zirconia*, British Ceram. Trans., **100**(6), (2001), 251-255.
- [3] S. Zhuykov, *Electrochemistry of zirconia gas sensors*, CRC, Boca Raton, (2007).
- [4] J. D. Fidelus, W. Lojkowski, D. Millers, L. Grigorjeva, K. Smits, R.R. Piticescu, *Zirconia based nanomaterials for oxygen sensors-Generation, characterization and optical properties*, Solid State Phenom, **128**, (2007), 141-150.
- [5] M.K. Naskar, D. Ganguli, *Rare-earth doped zirconia fibres by sol-gel processing*, J. Mater. Sci., **31**(23), (1996), 6263-6267.
- [6] J.J. Zhu, J.G. van Ommen, H.J. M. Bouwmeester, J. Lefferts, *Activation of O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on yttrium-stabilized zirconia for the partial oxidation of methane to synthesis gas*, J. Catal., **233**(2), (2005), 434-441.
- [7] J. Moon, H. Choi, H. Kim, C. Lee, *The effects of heat treatment on the phase transformation behavior of plasma sprayed stabilized ZrO<sub>2</sub> coatings*, Surf. Coat. Tech., **155**(1), (2002), 1-10.
- [8] J. Chevalier, *What future for zirconia as a biomaterial?*, Biomaterials, **27**(4), (2006), 535-543.
- [9] C. Brahim, A. Ringuede, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinisto, *Electrical properties of thin yttria-stabilized zirconia overlayers produced by atomic layer deposition for solid oxide fuel cell applications*, Appl. Surf. Sci., **253**(8), (2007), 3962-3968.

[10] Y. Suchorski, R. Wrobel, S. Becker, A. Opalínska, U. Narkiewicz, M. Podsiadly, A. Weiss, *Surface chemistry of zirconia nanopowders doped with Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an XPS study*, Acta Phys. Polonica A, **114**, (2008), S125–S134.

[11] A.B. Corradi, F. Bondioli, A.M. Ferrari, *Role of praseodymium on zircon phases stabilization*, Chem. Mater., **13**(12), (2001), 4550–4554.

[12] F. Ramos-Brito, H. Murrieta, J. Hernández, E. Camarillo, M. García-Hipólito, R. Martínez-Martínez, O. Álvarez-Fragoso, C. Falcony, *Photoluminescent spectroscopy measurements in nanocrystalline praseodymium doped zirconia powders*, J. Phys. D: Appl. Phys., **39**, (2006), 2079–2083.

[13] F. Ramos-Brito, C. Alejo-Armenta, M. García-Hipólito, E. Camarillo, J. Hernández, A.H. Murrieta, C. Falcony, *Photoluminescent emission of Pr<sup>3+</sup> ions in different zirconia crystalline forms*, Optical Mater., **30**(12), (2008), 1840–1847.

[14] D. Pawlak, Z. Frukacz, Z. Mierczyk, A. Suchocki, J. Zachara, *Spectroscopic and crystallographic studies of YAG: Pr<sup>4+</sup> single crystals*, J. Alloys Comp., **275**, (1998), 361–364.

[15] A.D. Logan, M. Shelef, *Oxygen availability in mixed cerium/praseodymium oxides and the effect of noble metals*, J. Mater. Res., **9**(2), (1994), 468–475.

[16] M. O'Connell, M.A. Morris, *New ceria-based catalysts for pollution abatement*, Catal. Today, **59**(3-4), (2000), 387–393.

[17] F. Scholz, B. Meyer, *Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces*, In: A.J. Bard, I. Rubinstein (eds) *Electroanalytical chemistry, a series of advances*, vol **20**, Marcel Dekker, New York, (1998), pp 1–86.

[18] T. Grygar, F. Marken, U. Schröder, F. Scholz, *Electrochemical analysis of solids. A review*, Collect. Czech. Chem. Commun., **67**(2), (2002), 163–208.

[19] F. Scholz, U. Schröder, R. Gulaboski, *Electrochemistry of immobilized particles and droplets*, Springer, Berlin, (2005).

[20] A. Doménech, J. Alarcón, *Electrochemistry of vanadium-doped tetragonal and monoclinic ZrO<sub>2</sub> attached to graphite/polyester composite electrodes*, J. Solid State Electrochem., **6**(7), (2002), 443-450.

[21] A. Doménech, R. Aucejo, J. Alarcón, P. Navarro, *Electrocatalysis of the oxidation of methylenedioxyamphetamines at electrodes modified with cerium-doped zirconias*, Electrochem. Commun., **6**(7), (2004), 719-723.

[22] A. Doménech, J. Alarcón, *Determination of hydrogen peroxide using glassy carbon and graphite/polyester composite electrodes modified by vanadium-doped zirconias*, Anal. Chim. Acta, **452**(1), (2002), 11-22.

[23] A. Doménech, J. Alarcón, *Microheterogeneous electrocatalytic chiral recognition at monoclinic vanadium-doped zirconias: Enantioselective detection of glucose*, Anal. Chem., **79**(17), (2007), 6742-6751.

[24] A. Doménech, M. Moyá, M.T. Doménech, *Standard addition method applied to solid-state stripping voltammetry: determination of zirconium in minerals and ceramic materials*, Anal. Bioanal. Chem., **380**(1), (2004), 146-156.

[25] A. Doménech, N. Montoya, J. Alarcón, *Electrochemical characterization of praseodymium centers in Pr<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> zirconias using electrocatalysis and photoelectrocatalysis*, J. Solid State Electrochem., **16**, (2012), 963-975.

[26] A. Doménech, F.J. Torres, E. Ruiz de Sola, J. Alarcón, *Electrochemical detection of high oxidation states of chromium (IV and V) in chromium-doped cassiterite and tin sphene ceramic pigments systems*, Eur. J. Inorg. Chem., **2006**(5), (2005), 638-648.

[27] J. Zhang, A.B.P. Lever, W.J. Pietro, *Electrochemical reduction of nitrite and nitric-oxide catalyzed by an iron-alizarin complexone adsorbed on a graphite electrode*, Inorg. Chem., **33**(7), (1994), 1392-1398.

[28] B. Keita, A. Belhouari, L. Nadjo, R. Contant, *Electrocatalysis by polyoxometalate polymer systems-reduction of nitrite and nitric-oxide*, J. Electroanal. Chem. **381**(1-2), (1995), 243-250.

[29] A.P. Doherty, M.A. Stanley, D. Leech, J.G. Vos, *Oxidative detection of nitrite at an electrocatalytic [Ru(bipy)(2)poly-(4-vinylpyridine)(10)Cl]Cl electrochemical sensor applied for the flow injection determination of nitrate using a Cu/Cd redactor column*, Anal. Chim. Acta, **319**(1-2), (1996), 111-120.

[30] S. Sunohara, K. Nishimura, K. Yahikozawa, M. Ueno, M. Enyo, Y. Takasu, *Electrocatalysis of transition-metal oxides for reduction and oxidation of nitrite ions*, J. Electroanal. Chem., **354**(1-2), (1993), 161-171.

[31] S-M. Chen, *Bicatalyst electrocatalytic reduction and oxidation of nitrite by Fe (II) and Cu (II) complexes in the same solution*, J. Electroanal. Chem., **457**(1-2), (1998), 23-30.

[32] Z.Q. Gao, Y.M. Zhang, G.Q. Wang, *Electrochemistry of a thin cobalt (II)-heptacyanonitrosylferrate film modified glassy carbon electrode*, Anal. Sci., **14**(6), (1998), 1053-1058.

[33] T. McCormac, B. Fabré, G. Bidan, *Part II. Role of pH and the transition metal for the electrocatalytic reduction of nitrite with transition metal substituted Dawson type heteropolyanions*, J. Electroanal. Chem., **427**(1-2), (1997), 155-159.

[34] S.Q. Liu, Z. Shi, S.J. Dong, *Preparation of a composite film electrode containing 12-tungstosilicic acid and its electrocatalytic reduction for nitrite*, Electroanalysis, **10**(13), (1998), 891-896.

[35] R. Ojani, M-S. Rahmanifar, P. Naderi, *Electrocatalytic reduction of nitrite by phosphotungstic heteropolyanion. Application for its simple and selective determination*, Electroanalysis, **20**(10), (2008), 1092-1098.

[36] Y. Migita, H. Yokohama, A. Minami, T. Mori, M. Nojiri, S. Suzuki, K. Yamaguchi, *Electrocatalytic Nitrite Reduction to Nitrogen Oxide by a*

*synthetic analogue of the active site of Cu-containing nitrite reductase incorporated in nafion film*, *Electroanalysis*, **21**(22), (2009), 2441-2446.

[37] J. Zheng, T. Lu, T.M. Cotton, G. Chumanov, *Photoinduced electrochemical reduction of nitrite at an electrochemically roughened silver surface*, *J. Phys. Chem. B*, **103**(31), (1999), 6567-6572.

[38] K.T. Ranjit, B. Viswanathan, *Photoelectrochemical reduction of nitrite ions to ammonia on CdS photocatalysts*, *J. Photochem. Photobiol A Chem.*, **154**(2-3), (2003), 299-302.

[39] C-C. Sun, T-C. Chou, *Kinetics and mechanism of photoelectrochemical oxidation of nitrite ion by using the rutile form of a TiO<sub>2</sub>/Ti photoelectrode with high electric field enhancement*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(11), (1998), 4207-4214.

[40] C-C. Sun, T-C. Chou, *Electrochemically promoted photocatalytic oxidation of nitrite ion by using rutile form of TiO<sub>2</sub>/Ti electrode*, *J. Molec. Catal. A Chem.*, **151**(1-2), (2000), 133-145.

[41] M.E.G. Lyons, C.H. Lyons, A. Michas, P.N. Bartlett, *Amperometric chemical sensors using microheterogeneous systems*, *Analyst*, **117**(8), (1992), 1271-1280.

[42] S. Trasatti, *Transition metal oxides: versatile materials for electrocatalysis*, In: Lipkowski J, Ross PN (eds) *The electrochemistry of novel materials*, VCH, New York, (1994), pp 207-295.

[43] V. Dharuman, K. Chandrasekara Pillai, *RuO<sub>2</sub> electrode surface effects in electrocatalytic oxidation of glucose*, *J. Solid State Electrochem.*, **10**(12), (2006), 967-979.

[44] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard potentials in aqueous solutions*, IUPAC-Marcel Dekker, New York, (1985).

[45] KhZ. Brainina, L.G. Galperin, A.L. Galperin, *Mathematical modeling and numerical simulation of metal nanoparticles electrooxidation*, *J. Solid State Electrochem.*, **14**(6), (2010), 981-988.



[46] T. Grygar, *Dissolution of pure and substituted goethites controlled by the surface reaction under conditions of abrasive stripping voltammetry*, J. Solid State Electrochem., **1**(1), (1997), 77-82.

[47] T. Grygar, *Phenomenological kinetics of irreversible electrochemical dissolution of metal-oxide microparticles*, J. Solid State Electrochem., **2**(3), (1998), 127-136.

[48] C. Falgairrette, C. Xia, Y.D. Li, W. Harbich, G. Foti, C. Comninellis, *Investigation of the Pt/YSZ interface at low oxygen partial pressure by solid electrochemical mass spectroscopy under high vacuum conditions*, J. Appl. Electrochem., **40**(10), (2010), 1901-1907.

[49] J. Peng, Y. Zhu, D. Wang, X. Jin, G.Z. Chen, *Direct and low energy electrolytic co-reduction of mixed oxides to zirconium-based multi-phase hydrogen storage alloys in molten salts*, J. Mater. Chem., **19**(18), (2009), 2803-2809.

[50] L.R. Morss, *Thermochemical properties of yttrium, lanthanum and lanthanide elements and ions*, Chem. Rev., **76**(6), (1976), 827-841.

[51] F. Scholz, M. Hermes, *The determination of the redox state of a dissolved depolarizer by cyclic voltammetry in the case of electrochemically reversible systems*, Electrochem. Commun., **1**(8), (1999), 345-348.

[52] A. Doménech, P. Formentín, H. García, M.J. Sabater, *Combined electrochemical and EPR studies of manganese Schiff base complexes encapsulated within the cavities of zeolite Y*, Eur. J. Inorg. Chem., **2000**(6), (2000), 1339-1344.

[53] A. Doménech, S. Sánchez, M.T. Doménech, J.V. Gimeno, F. Bosch, D.J. Yusá, M.C. Saurí, *Electrochemical determination of the Fe (III)/Fe (II) ratio in archaeological ceramic materials using carbon paste and composite electrodes*, Electroanalysis, **14**(10), (2002), 685-696.

[54] M. Lovric, M. Hermes, F. Scholz, *The effect of the electrolyte concentration in the solution on the voltammetric response of insertion electrodes*, J. Solid State Electrochem., **2**(6), (1998), 401-404.

[55] S. Trasatti, *Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine*, Electrochim. Acta, **29**(11), (1984), 1503-1512.

[56] R.N. Singh, M. Madani, J-F. Koenig, G. Poillerat, J.L. Gautier, P. Chartier, *Thin films of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained by the method of chemical spray pyrolysis for electrocatalysis III. The electrocatalysis of oxygen evolution*, J. Appl. Electrochem., **20**(3), (1990), 442-446.

[57] A. Balamurugan, S-M Chen, *Silicomolybdate doped polypyrrole film modified glassy carbon electrode for electrocatalytic reduction of Cr(VI)*, J. Solid State Electrochem., **11**(12), (2007), 1679-1687.

[58] K. Karnicka, K. Ekhard, D.A. Guschin, L. Stoica, P.J. Kulesza, W. Schuhmann, *Visualisation of the local bio-electrocatalytic activity in biofuel cell cathodes by means of redox competition scanning electrochemical microscopy (RC-SECM)*, Electrochem. Commun., **9**(8), (2007), 1998-2002.

[59] L. Guadagnini, A. Maljusch, X. Chen, S. Neugebauer, D. Tonelli, W. Schuhmann, *Visualization of electrocatalytic activity of microstructured metal hexacyanoferrates by means of redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM)*, Electrochim. Acta, **54**(14), (2009), 3753-3758.

[60] W. Xu, Ch. Liu, W. Xing, T. Lu, *A novel hybrid based on carbon nanotubes and heteropolyanions as effective catalyst for hydrogen evolution*, Electrochem. Commun. **9**(1), (2007), 180-184.

[61] A. Doménech, N. Montoya, J. Alarcón, *Study of solid state kinetics using voltammetry of immobilized particles. Application to tetragonal to monoclinic transition in nanoparticulate zirconia and praseodymia-doped zirconia*, Electrochim. Acta, **67**(15), (2012), 24-32.



CAPÍTULO 8  
CONCLUSIONES



## 8. CONCLUSIONES

A partir de la discusión realizada en los capítulos de la parte experimental de esta memoria, pueden extraerse las siguientes consideraciones en modo de conclusiones:

1. Las disoluciones sólidas de  $\text{Pr}_x\text{-ZrO}_2$  y  $\text{Pr}_x\text{-ZrSiO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) se prepararon con éxito mediante técnica sol-gel, por hidrólisis controlada del alcóxido de circonio, acetilacetonato de praseodimio y TEOS (en el caso necesario).

2. Los geles secos obtenidos se trataron en un intervalo de temperaturas alrededor de 400 °C a 1600 °C, variando los tiempos de calcinación para obtener los productos monofásicos deseados. Así, los resultados obtenidos a partir de las distintas técnicas experimentales utilizadas permitieron llevar a cabo la secuencia de reacciones que conducen a las disoluciones sólidas y determinar las principales características estructurales, espectroscópicas y electroquímicas de las soluciones sólidas de  $\text{Pr}_x\text{-ZrO}_2$  y  $\text{Pr}_x\text{-ZrSiO}_4$ .

### 8.1 Sistema $\text{Pr-ZrSiO}_4$

**8.1.1** Mediante ATD/TG se observó en primer lugar una pérdida de masa causada por desorción sucesiva de agua libre y adsorbida y posteriormente, la combustión de los compuestos orgánicos sobre 350 °C. La presencia de un pico exotérmico a unos 900 °C no asociado a la pérdida de

masa se asignó a la formación de la fase cristalina circona tetragonal como fase única.

**8.1.2** Por DRX se observó la formación de una primera fase cristalina con estructura tetragonal y, posteriormente, una segunda fase monoclinica, ambas conteniendo una cierta cantidad de Pr. La temperatura de formación de las soluciones sólidas Pr-ZrO<sub>2</sub> con estructura tetragonal es independiente del contenido de praseodimio en la composición de partida. A medida que la cantidad de óxido de praseodimio aumentó, las fases Pr-ZrO<sub>2</sub> se transformaron y/o reaccionaron a temperaturas más altas hasta alcanzar la fase cristalina monoclinica y posteriormente, la forma cristalina circón.

**8.1.3** La formación de la disolución sólida de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> ocurrió por la reacción entre la forma monoclinica de la disolución sólida Pr<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> y la fase amorfa de sílice.

**8.1.4** La variación de los parámetros de celda en función del contenido de Pr disuelto en ZrSiO<sub>4</sub> determinada mediante el programa Dicvol06 resultó compatible con la sustitución de los iones Zr por Pr en la estructura circón. La solubilidad del Pr dentro de la red del circón fue aproximadamente del 0.07 mol de Pr por mol de circón.

**8.1.5** Las espectroscopias IR y Raman demostraron que ni en los geles precursores ni en las formas cristalinas tetragonal y monoclinica se formó una red tridimensional de Si-O-Zr, por lo que los componentes de sílice y óxido de circonio se encontraban separados formando dominios individuales en un sistema bifásico.

**8.1.6** La espectroscopia de RMN <sup>29</sup>Si mostró que en los geles precursores el Si se encontraba mayoritariamente en un estado Q<sup>3</sup>, unido a un grupo OH. A medida que se aumentaba la temperatura, tanto para la fase ZrO<sub>2</sub> tetragonal como para la monoclinica, el grado de condensación correspondía en su totalidad a Q<sup>4</sup>, donde el Si se encuentra enlazado con grupos O-Si.

Para las muestras con estructura cristalina circón se identificó el pico característico a -81.4 ppm.

**8.1.7** Se observó por espectroscopia de RD la presencia de Pr en estado de oxidación (IV), detectándose una pequeña contribución de Pr<sup>3+</sup>.

**8.1.8** Los resultados obtenidos por la voltamperometría en contacto con tampones de fosfato y acetato, permitieron obtener una respuesta voltamétrica de los centros de Pr en las muestras de circón dopadas con Pr. El solapamiento de dos procesos catódicos de los centros de Pr se atribuyó a la reducción de Pr (IV) a Pr (III) en la matriz de circón.

**8.1.9** Las composiciones de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub> en contacto con disoluciones en aire saturado de DMSO conteniendo pequeñas concentraciones de agua aportaron un importante efecto catalítico en la reducción electroquímica del anión radical peróxido, donde el ciclo catalítico se inicia por la reducción electrocatalítica del Pr (IV) a Pr (III). Estas características electroquímicas pueden interpretarse suponiendo que la mayoría de los centros de Pr tienen un estado de oxidación inicialmente de +4 para los materiales preparados de Pr<sub>x</sub>-ZrSiO<sub>4</sub>. La variación del comportamiento catalítico de tales muestras con la variación de la velocidad de barrido potencial y la concentración del agua dependiendo de la cantidad de Pr sugiere que el dopante no está uniformemente distribuido dentro de los granos de circón, sino que hay un mayor contenido de Pr en las capas más externas de las partículas de circón.

## **8.2 Sistema Pr-ZrO<sub>2</sub>**

**8.2.1** Mediante ATD/TG se observó en primer lugar un pico endotérmico alrededor de 150 °C asociada a una pérdida de masa debido al proceso de deshidratación de los geles y un pico exotérmico sobre 300 °C



indicando una pérdida de disolvente y posterior, combustión de los compuestos orgánicos. En el intervalo de temperaturas entre 450-500 °C se produce un pico exotérmico no asociado a la pérdida de masa, el cual se asigna a la formación de la circona tetragonal como fase única.

**8.2.2** Por DRX se obtuvieron resultados que indicaban la formación de productos monofásicos con las diferentes modificaciones cristalinas de la  $ZrO_2$ , tetragonal y monoclinica. La estabilización de cada una de las formas cristalinas fue dependiente tanto de la temperatura como del contenido de dopante Pr. Así, mientras para bajos contenidos era posible estabilizar las formas tetragonal y monoclinica a bajas temperaturas, para mayores contenidos aumentó el intervalo de temperaturas de estabilización de la forma tetragonal.

**8.2.3** El refinamiento de los patrones de DRX a través del método de Rietveld indicó que la solubilidad de Pr en la forma cristalina monoclinica de la  $Pr_x-ZrO_2$  ( $x = 0.03$ ) es bastante pequeña. Mientras la forma tetragonal es capaz de introducir a la red grandes contenidos de dopante.

**8.2.5** Mediante IR y Raman se obtuvieron las bandas características para las formas cristalinas tetragonal y monoclinica. Además, mediante Raman se relacionó el desplazamiento de las bandas más características para ambas fases con cambios en el tamaño iónico, la masa y contenidos de dopante. También es posible por Raman diferenciar la banda característica a  $300\text{ cm}^{-1}$  para la estructura pirocloro  $Pr_2Zr_2O_7$ .

**8.2.6** Los espectros de espectroscopia de RD presentaron en general una absorción amplia e intensa en el intervalo entre 370-600 nm, lo que está de acuerdo con la posibilidad de que el estado de oxidación del catión Pr sea (IV). Sin embargo también está presente una pequeña cantidad de  $Pr^{3+}$  en la red huésped de  $ZrO_2$ .

**8.2.7** El estudio mediante MET confirmó la naturaleza nanométrica de los cristales oxídicos con distinto contenido en Pr, presentando partículas con

morfologías bien definidas y distribución homogénea. Las nanopartículas con forma cristalina tetragonal presentaron tamaños menores de 15 nm, mientras que para la forma cristalina monoclinica el tamaño aumentó a unos 60 nm. La diferencia entre los tamaños se debe al aumento de la temperatura de calcinación para poder estabilizar la forma monoclinica, favoreciendo así el aumento de grano.

**8.2.8** Los estudios electroquímicos confirmaron que un alto contenido del catión praseodimio se encontraba en estado de oxidación (IV) para ambas fases cristalinas, tetragonal y monoclinica. A medida que se incrementaba el contenido de Pr ( $x = 0.08$ ) en las muestras  $\text{Pr}_x\text{-ZrO}_2$  la respuesta voltamétrica variaba debido a la aparición de la fase Pr (III)-pirocloro.

**8.2.9** El efecto electrocatalítico que se produce en la reducción de los nitritos se atribuyó a los centros de Pr (IV), debido a que la intensidad de los picos relacionados con el contenido de Pr en la disolución sólida  $\text{Pr}_x\text{-ZrO}_2$  aumentó mientras que los picos pertenecientes a la estructura pirocloro permanecieron independientes a la concentración de praseodimio. Este hecho sugirió que los centros de Pr (IV) eran los responsables de los presentes efectos catalíticos. Lo que quedó confirmado mediante los resultados por microscopía electrocatalítica de barrido.

Resumiendo, se han obtenido geles de circón y circonita dopados con praseodimio mediante transformación química de la mezcla de alcóxido de circonio, acetilacetonato de praseodimio y tetraetilortosilicato (en el caso necesario), se trataron a diferentes temperaturas hasta la formación de la estructura cristalina deseada.

El estudio realizado para el sistema  $\text{Pr}_x\text{-ZrSiO}_4$  permitió estudiar por diferentes técnicas experimentales la secuencia de reacción que conducían hasta

las disoluciones sólidas de Pr-circón y algunas características estructurales, espectroscópicas y electroquímicas de los productos de reacción.

Este estudio abre nuevas perspectivas al desarrollo de sistemas de pigmentación más ecológicos basados en sistemas pigmentantes cerámicos de circón mediante el uso de técnicas sol-gel libres de mineralizadores.

El estudio por diferentes técnicas para los materiales de  $ZrO_2$  conteniendo Pr con estructura tetragonal y monoclinica complementó el estudio realizado para el sistema ternario. Los resultados obtenidos por diferentes métodos espectroscópicos evidenciaron una proporción significativa de cationes Pr que se encontraban en estado de oxidación IV. Las micrografías de MET demostraron que se obtuvieron disoluciones sólidas nanoparticuladas de tamaños en torno a 15 y 60 nm para la circona tetragonal y monoclinica, respectivamente.