

Caracterización de CaZrO_3 sintetizado vía sol-gel

Lenia Lucía Cardona Hernández
Facultad de Ciencias Químicas, UANL
lenialucia@gmail.com

Juan Antonio Aguilar Garib
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL
jaguilar@gama.fime.uanl.mx

RESUMEN

En este artículo se presenta el análisis de un método para obtener una perovskita (CaZrO_3) mediante Sol-Gel, considerando variables de acidez de la solución en la preparación de precursores, una rutina de secado y un tratamiento térmico a los geles obtenidos. Se encuentra que el uso de Ácido etilendiaminatetra acético (EDTA) es importante para la producción de zirconato de calcio (CaZrO_3) sobre otros compuestos de los mismos elementos. Se concluyó que este método permite la síntesis de CaZrO_3 , bajo ciertas condiciones, aun sin tratamiento térmico.

PALABRAS CLAVE

Perovskita, CaZrO_3 , EDTA, Sol-Gel.

ABSTRACT

An analysis of a method for obtaining a perovskite (CaZrO_3), taking into account variables such as acidity of the solution for producing the precursors, a drying routine and a thermal treatment once that the gels were obtained, is presented in this paper. It was found that Ethylendiaminetetraacetic acid (EDTA) is important for production of calcium zirconate over other compounds made with the same elements. It was concluded that this method of synthesis was successful to obtain CaZrO_3 under certain given conditions, even without thermal treatment.

KEYWORDS

Perovskite, CaZrO_3 , EDTA, Sol-Gel.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo tecnológico de la humanidad ha hecho que haya cada vez más exigencias para los materiales, y por lo tanto el modo en que se encuentran en la naturaleza ya no satisface los requerimientos actuales. Cada vez es menos frecuente el esquema en el que se relacionan las aplicaciones con los materiales, sin tener gran control sobre las propiedades de éstos. Hoy en día se especifican las características del material y en muchos casos éste debe ser creado junto con su ingeniería de proceso.

Entre los materiales que tienen gran demanda en la actualidad se encuentran los cerámicos, que por simple convención más que por algún criterio riguroso han sido clasificados en muchos casos en dos grupos: materiales cerámicos tradicionales y materiales cerámicos avanzados, de uso específico en ingeniería. Normalmente los materiales cerámicos tradicionales están constituidos por tres componentes minerales básicos: arcilla, sílice y feldespato. Los cerámicos avanzados por el contrario, están constituidos, típicamente, por compuestos puros o casi puros tales como carburo de silicio (SiC) y nitruro de silicio (Si₃N₄), entre otros.¹

En el campo de la ingeniería eléctrica moderna se encuentran los cerámicos dieléctricos que se utilizan en los componentes electrónicos, tales como inductores, circuladores coaxiales y condensadores debido a su capacidad de almacenar, filtrar, y/o transferir energía electromagnética con pérdida mínima. La miniaturización que no se ha detenido desde los inicios de la era espacial fuerza a la fabricación de dispositivos más pequeños y eficientes, lo que a su vez genera gran interés en desarrollar materiales con una combinación de alta constante dieléctrica y de baja pérdida dieléctrica, además de alta estabilidad térmica. El comportamiento de estos materiales ha estado bajo constante estudio.²

Entre los candidatos se encuentran las perovskitas por sus propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas, de superconducción y magnetoresistividad. También son útiles como conductores protónicos en estado sólido, por citar un ejemplo, además de una gama de usos electroquímicos prometedores, y para la fabricación de elementos sensores que operen a temperaturas elevadas.³ Otros usos están relacionados con requisitos ambientales, cada vez más rigurosos, que están forzando al desarrollo de celdas de combustible que utilizan hidrógeno para producir energía. Estas celdas utilizan cerámicos conductores de protones como electrolito.

En este trabajo se sintetiza en particular la perovskita CaZrO₃ siguiendo el método Sol-Gel.

LAS PEROVSKITAS

El término “perovskita”, en honor al mineralogista ruso L. A. Perovski, se le dio originalmente al CaTiO₃, pero se ha hecho extensivo a otros materiales que exhiben esa misma estructura. Algunos de los cerámicos conductores de protones más comúnmente utilizados son óxidos metálicos mezclados con compuestos de estructura perovskita ABO₃, tal como el CaZrO₃.⁴

Los compuestos más importantes que se forman con estos elementos y que se reportan en la base ICSD⁵ se muestran en la tabla I.

Tabla I. Compuestos Ca-Zr-O.

| Clasificación ICSD | Compuesto |
|--------------------|--|
| 60604 | Ca _{0.134} Zr _{0.866} O _{1.7} |
| 60609 | Ca _{0.134} Zr _{0.866} O _{1.866} |
| 202847 | Ca _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.85} |
| 60210 | Ca _{0.27} Zr _{0.73} O _{1.73} |
| 29004 | Ca _{0.2} Zr _{0.8} O _{1.8} |
| 69118 | CaZr ₄ O ₉ |
| 29003 / 37264 | CaZrO ₃ |

El CaZrO₃ se presenta con esta estequiometría en estructura ortorrómbica (a=5.591 Å, b=8.017, c=5.762Å) y la cúbica, que es el objeto de este trabajo (a=4.020Å), por esa razón se reporta aquí con dos clasificaciones ICSD.⁵

La figura 1 muestra la red de esta perovskita con los átomos ubicados según la tabla II.

Desde que el CaZrO₃ fue sintetizado por primera vez en 1896, a partir de la fusión de sales de Zr por Venable y Clakke,⁶ ha habido épocas en que este tipo de materiales se han vuelto más atractivos,

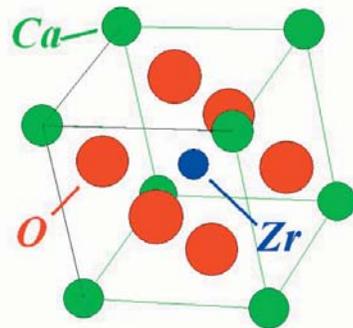


Fig. 1. Estructura del zirconato de calcio.

Tabla II. Coordenadas reducidas de los átomos del CaZrO₃.

| Elemento | Coordenadas reducidas | | |
|----------|-----------------------|---|---|
| | l | j | k |
| Ca | 0 | 0 | 0 |
| Zr | ½ | ½ | ½ |
| O | 0 | ½ | ½ |
| | ½ | 0 | ½ |
| | ½ | ½ | 0 |

como cuando Tanaka⁷ demostró que el SrCeO₃ y otras perovskitas presentaban conductividad protónica en atmósferas húmedas y temperaturas superiores a 800°C. Las aplicaciones más recientes van hacia los conductores de protones en el estado sólido y su uso en celdas de combustible.⁸

EXPERIMENTACIÓN

En este trabajo se busca obtener CaZrO₃ mediante Sol-Gel. Este método ya ha sido reportado por Gonenli I. E.⁹ Para este fin se utilizó un alcóxido de zirconio, carbonato de calcio, EDTA (Ácido etilendiaminatetra acético) como agente complejante, y HNO₃ para la hidrólisis del alcóxido.

En la figura 2 se muestra el procedimiento que se siguió en este trabajo. La solución se prepara con EDTA en hidróxido de amonio y butóxido de zirconio. El CaCO₃ (Carbonato de calcio) fue incorporado a esta solución, pero se requirió la caracterización del producto para saber que ocurre

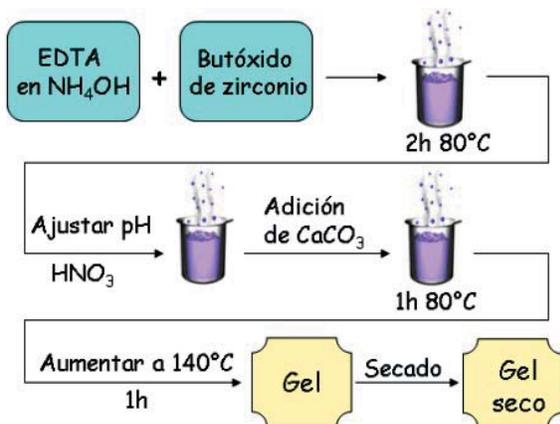


Fig. 2. Ruta de obtención del gel seco.

Tabla III. Condiciones de las pruebas.

| Clave | pH | EDTA |
|-------|----|------|
| CAZ1 | 1 | A |
| CAZ2 | 1 | B |
| CAZ3 | 1 | C |
| CAZ4 | 10 | A |
| CAZ5 | 10 | B |
| CAZ6 | 10 | C |

A.- Sin EDTA
 B.- EDTA en cantidad estequiométrica
 C.- EDTA en exceso (50%)

con el calcio, ya que la capacidad del EDTA para retenerlo depende también del pH y es por eso que también se considera esta variable. La tabla III muestra las condiciones de acidez y concentración de EDTA utilizados.

Después de evaporar la máxima cantidad de disolvente, el gel fue secado y tratado térmicamente a diferentes temperaturas. Posteriormente las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X de polvos.

Tabla IV. Descripción de los geles obtenidos a diferentes condiciones.

| Clave | Observaciones |
|----------------------|--|
| CAZ1 | Gel espeso y translúcido |
| CAZ2 | Gel de color amarillo claro |
| CAZ3 | Gel de color amarillo intenso |
| CAZ4 CAZ5 CAZ6 | Gel de baja viscosidad y de color blanco. Nota: Los geles 4, 5 y 6 eran muy similares en aspecto. |

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis

Las reacciones por el método sol-gel produjeron geles de distinta consistencia y color, los resultados de cada condición se describen en la tabla IV.

Como ejemplo del aspecto que muestran los geles se presentan las figuras 3 y 4. La primera corresponde al gel CAZ1, el cual muestra cierta viscosidad y es translúcido. La segunda corresponde al gel CAZ2 de color amarillo claro.



Fig. 3. Aspecto translúcido del gel CAZ1.



Fig. 4. Aspecto del gel CAZ2 (generalmente es amarillo).

Por otro lado el gel CAZ3 es similar pero de amarillo más intenso, mientras que los geles CAZ4, 5 y 6 eran blancos, de baja viscosidad y prácticamente indistinguibles entre ellos.

Secado

Se probaron diferentes rutinas de secado en una estufa eléctrica. Inicialmente se sometió a los geles obtenidos a un calentamiento gradual desde temperatura ambiente hasta 200°C, a una rapidez de 100°C/hora. Un ejemplo del aspecto que muestran los geles durante este proceso se muestra en las figuras 5 a 8 para el caso CAZ3. En esta secuencia se observa el oscurecimiento durante el secado y la apariencia final cuando en algunos casos al pasar de los 180°C se presenta llama debido a la



Fig. 5. Gel CAZ3 secado a 50°C

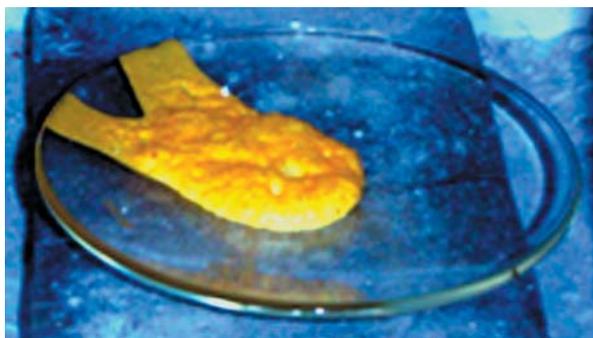


Fig. 6. Gel CAZ3 secado a 100°C



Fig. 7. Gel CAZ3 secado a 150°C



Fig. 8. Gel CAZ3 secado a 200°C

descomposición del EDTA presente (Figura 8). La observación de las muestras tiene el propósito de definir una ruta de secado.

Con base a esta observación se decidió que la rutina de secado de los geles obtenidos consistiera en calentarlos 2 horas a 100°C y luego a 200°C durante 4 h. Durante el calentamiento se observaron

Tabla V. Descripción de los geles secos.

| Clave | Observaciones |
|-------|---|
| CAZ1 | Se obtiene polvo blanco |
| CAZ2 | Cuando la temperatura de calentamiento excedió los 180°C se presentó llama debido a la descomposición del EDTA, después del tiempo de secado se obtuvo polvo muy fino color blanco. |
| CAZ3 | Después del tratamiento se obtuvo un polvo color naranja oscuro que presentó comportamiento higroscópico. |
| CAZ4 | Se obtuvo un polvo blanco después del calentamiento. |
| CAZ5 | Se obtuvieron polvos finos color blanco. |
| CAZ6 | Se obtuvieron polvos finos color blanco. |

distintos comportamientos. En la tabla V se describen los geles secos que se obtuvieron después del secado siguiendo esta rutina.

El aspecto del gel seco sin quemado por EDTA es como el de la figura 9, el cual corresponde a la muestra CAZ4.

Difracción de rayos X

Los geles secos, conocidos como geles frescos porque no han sido tratados térmicamente,



Fig. 9. Gel CAZ4 totalmente seco.

mostraron estructuras amorfas, excepto la muestra CAZ2 en la que se observa la formación de CaZrO_3 con ZrO_2 . Esto indica que existen condiciones en las que es posible producir un precursor que ya es en sí zirconato de calcio como muestra la figura 10.

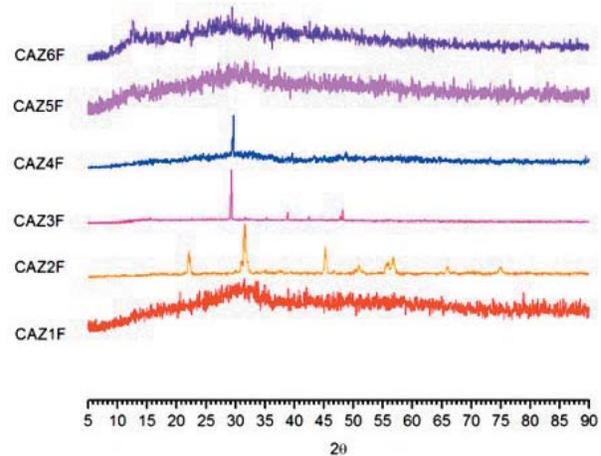


Fig. 10. Difractograma de los geles frescos. La señal del portamuestras fue descartada.

Los geles también fueron sometidos a un tratamiento térmico de 6 horas a 200°C , 400°C , 600°C y 800°C . El material presentó estructura amorfa hasta los 400°C ; y a partir de 600°C mostró cristalinidad con una mezcla de fases de CaZrO_3 y ZrO_2 , éste último fue disminuyendo conforme aumentaba la temperatura (figura 11).

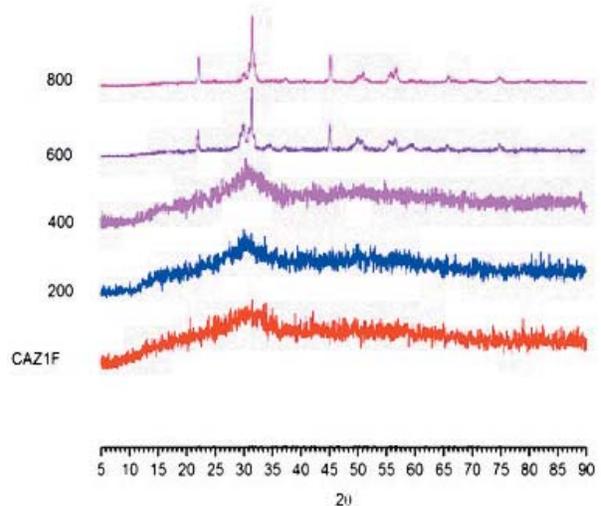


Fig. 11. Difractograma del gel CAZ1 tratado a diferentes temperaturas.

Como ya se había mencionado, el gel CAZ2 había presentado la estructura del CaZrO₃ desde el fresco, y se confirmó que ésta no cambió durante los tratamientos térmicos (figura 12).

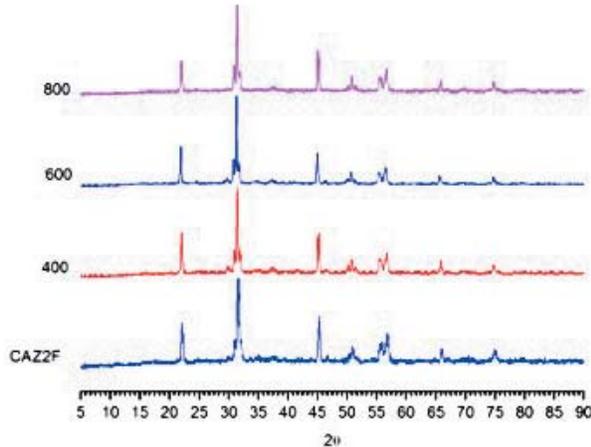


Fig. 12. Difractograma del gel CAZ2 tratado a diferentes temperaturas.

Por último se muestra el difractograma del gel CAZ3 (figura 13) que después del tratamiento térmico también presentó la formación de CaZrO₃, que se confirmó, como se demuestra posteriormente, que se trataba de la perovskita buscada.

El resto de los geles muestran un comportamiento similar después del tratamiento térmico, especialmente arriba de los 600°C.

En la tabla VI se señalan las fases encontradas mediante difracción de rayos X en cada uno de los geles. Se encuentra que prácticamente en todos los

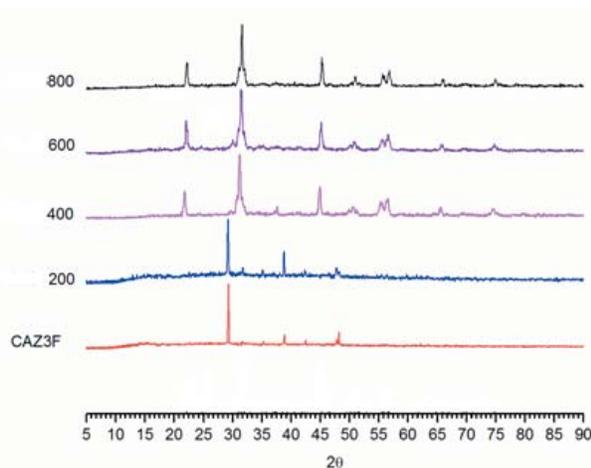


Fig. 13. Difractograma del gel CAZ3 tratado a diferentes temperaturas.

Tabla VI. Resumen de las fases presentes en los geles tratados.

| Clave | Temp. (°C) | CaCO ₃ | CaZr ₄ O ₉ | ZrO ₂ | CaZrO ₃ |
|-------|------------|-------------------|----------------------------------|------------------|--------------------|
| CAZ1 | 600 | | | X | X |
| CAZ1 | 800 | | X | | X |
| CAZ2 | 600 | | | X | X |
| CAZ2 | 800 | | | | X |
| CAZ3 | 600 | | | X | X |
| CAZ3 | 800 | | | | X |
| CAZ4 | 600 | X | X | X | |
| CAZ4 | 800 | | X | X | X |
| CAZ5 | 800 | | | X | X |
| CAZ6 | 600 | | | X | X |
| CAZ6 | 800 | | | X | X |

casos se ha formado el zirconato de calcio (CaZrO₃) pero solamente para las muestras identificadas como CAZ2 y CAZ3, tratadas a 800°C se presenta la fase pura, dentro de la resolución del difractómetro de rayos X, que suele detectar concentraciones mayores del 5% en peso.

El compuesto de interés es el CaZrO₃ cuyos picos principales calculados según los datos del ICSD, utilizando el programa CaRIne Crystallography¹⁰ se muestran en la tabla VII.

Ya que el CaZrO₃ podría presentarse cúbico (ICSD 29003) u ortorrómbico (ICSD 37264), se

Tabla VII. Parámetro de red e intensidades relativas de los picos de difracción de rayos X calculados con λ=1.5406Å del CaZrO₃

| ICSD | Parámetro de red (Å) | 2θ | I% | h k l |
|-------|----------------------------------|-------|-----|-------|
| 29003 | 4.02 | 22.09 | 38 | 100 |
| | | 31.45 | 100 | 110 |
| | | 45.07 | 40 | 200 |
| | | 50.74 | 15 | 210 |
| | | 55.98 | 34 | 211 |
| 37264 | a=5.591Å b=8.017Å c=5.762Å | 22.14 | 32 | 101 |
| | | 22.16 | 15 | 020 |
| | | 31.02 | 25 | 002 |
| | | 31.52 | 100 | 121 |
| | | 45.16 | 28 | 202 |
| | | 45.20 | 15 | 040 |

construyen los difractogramas simulados de estas estructuras con los datos del ICSD⁵ y el CaRIne.¹⁰ Luego se comparan con los difractogramas obtenidos de las muestras, en este caso se hace la comparación con CAZ3, que es la que muestra esta fase prácticamente pura (figura 14).

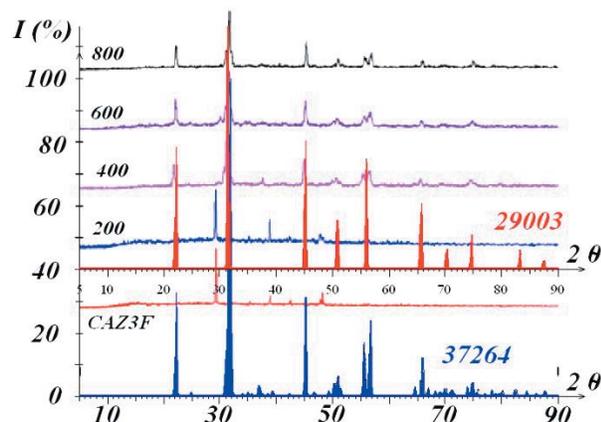


Fig. 14. Comparación de los difractogramas de la muestra CAZ3 tratada y los simulados.

La perovskita tiene un difractograma en que los picos están más definidos por ser cúbica. Observando los picos de 45° , 50° , 56° y 66° se aprecia la formación de la estructura cúbica, especialmente porque para la ortorrómbica esas mismas señales serían muy débiles. El mismo argumento se siguió para la muestra CAZ2, por lo que se puede afirmar que se produjo la perovskita al menos en esas dos muestras.

El pH juega un papel muy importante en las características de los geles formados, ya que en un medio básico la policondensación tiene lugar más rápidamente que la hidrólisis, por lo que se tienen geles con tamaño de partícula menor, pero con la presencia de residuos orgánicos en la muestra por la hidrólisis incompleta, se tiene además presencia de carbonatos en el medio, que al final constituyen impurezas en el gel.

Como en todos los casos se forma el CaZrO_3 se podría cuestionar su papel, pero éste queda claro cuando se observa que se forma CaZr_4O_9 cuando no se tiene exceso de EDTA, y a pH de 10 además los precursores no reaccionan completamente. El EDTA es un complejante del calcio, aunque es débil y éste se puede liberar y por eso se forma el zirconato.

CONCLUSIONES

Se ha obtenido CaZrO_3 en todas las muestras tratadas a temperaturas de 600°C o mayores, lo cual demuestra una ventaja de utilizar EDTA en el método sol-gel, ya que la temperatura reportada para esta reacción en estado sólido es superior a 1250°C debido, principalmente, al carácter refractario del ZrO_2 .

En las muestras CAZ2 a 800°C y CAZ3 tratadas a 800°C se ha obtenido CaZrO_3 con buena pureza, a diferencia de las muestras que se prepararon a la misma temperatura con pH 10.

La influencia del EDTA se ve reflejada principalmente en las muestras a pH básico, ya que en su ausencia se ve favorecida la formación de zirconatos de calcio con otra estequiometría.

Solamente en los casos con EDTA alto se obtuvo zirconato puro.

REFERENCIAS

1. Aguilar G., "El hombre y los materiales", Colección: La ciencia para todos, 2ª edición, Ed. Fondo de cultura económica, México (1997).
2. Workshop on Materials and Measurements for Wireless Communications, J. Res. HIST Vol. 101(6), 797-802 (1996).
3. Islam M.S., Davis R.A. & Gale J.D., "Proton Migration and Defect interactions in the CaZrO_3 Orthorhombic Perovskite: A Quantum Mechanical Study", Chem. Mater., 13, 2049-2055 (2001).
4. Islam M.S. "How to make an efficient proton conductor". Synchrotron Radiation Department CLRC Daresbury Laboratory Annual Report 2000-2001 pp. 16-17 (2002)
5. Karlsruhe F.-Inorganic Structure Crystal Database, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum (1995)
6. Venable F.P., Clakke P., "A study of the zirconates" Contributions to the chemistry of zirconium. No.5. 3, 433-444 (1896).
7. Tanaka M., Katahira K., Asakura, Y., Uda T., Iwahara H. y Yamamoto I. "Hydrogen Extraction Using One-end Closed Tube Made of CaZrO_3 -

- based Proton-conducting Ceramic for Tritium Recovery System” Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 41, No. 1, 61–67 (2004).
8. Norby T. “The promise of protonics” Nature, Vol. 101, 877-888 (2001).
 9. Gonenli I. E., Cüneyt T.A. “Chemical Synthesis of Pure and Gd-doped CaZrO₃ powders” Journal of The European Ceramic Society, Vol. 19 (13-14), 2563-2567 (1999).
 10. Boudias C., Manceau D. CaRIne Crystallography 3.1 (1998)

AGRADECIMIENTOS

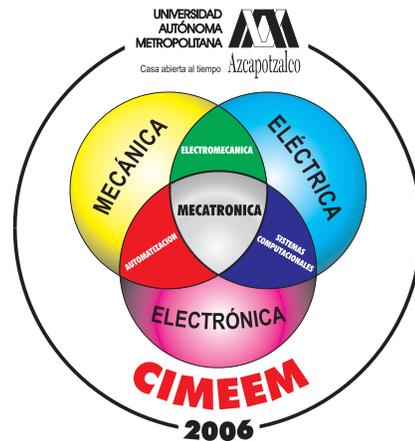
Se agradece el apoyo otorgado por la UANL a través del PAICYT 769-02, y por el CONACYT a través del Proyecto 38672.

Se reconoce también el apoyo de Zarel Valdez Nava y Luis Urueta Hernández.

1er CONGRESO DE INGENIERÍAS MECÁNICA, ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y MECATRÓNICA

26 - 28 de abril del 2006.

Dirigido a empresarios, profesionistas, académicos y estudiantes. El objetivo es difundir avances y resultados de desarrollo tecnológico, de investigación básica o aplicada en el campo de las ingenierías: **Mecánica, Eléctrica, Electrónica y Mecatrónica.**



Conferencias magistrales, ponencias, exposición de carteles, productos y servicios.

Temas a desarrollar:

- Automatización
 - Bioelectrónica
 - Biomecánica
 - Comunicaciones
 - Control
 - Diseño
 - Docencia
 - Hidráulica
 - Instrumentación y metrología
- Manufactura
 - Neumática
 - Optoelectrónica
 - Propiedades mecánicas
 - Procesamiento digital de imágenes
 - Redes
 - Robótica
 - Sistemas eléctricos
 - Térmica

Cuota de recuperación:

Asistentes: \$ 100.00
Ponentes: \$ 400.00

Informes e Inscripciones:

Depto. De Energía tel: 53189047 ext 101
ó en internet.

fenix.uam.mx/cimem2006
www.azc.uam.mx



MECÁNICA



ELÉCTRICA



ELECTRÓNICA



MECATRÓNICA