

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Doctor en Química

En el campo de: Materiales

Título de la Tesis:

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS DE Zr, V Y Ti"**

Área de Química, Departamento de Fisicoquímica
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE)

Por

Lic. Nadia Soledad Gamba

Dra. Beatriz T. Pierini
Directora

Dra. Maria Alicia Ulla
Co-Directora

Miembros Titulares del Jurado:

Dr. Diego G. Lamas (Facultad de Ingeniería-UNCOMA)

Dra. Gabriela A. Leyva (Escuela de Ciencia y Tecnología-UNSAM)

Dr. Raúl Urteaga (IFIS-CONICET-UNL)

Miembros Alternos del Jurado:

Dr. José L. Fernández (PRELINE-UNL)

Dr. Ignacio Rintoul (INTEC-CONICET-UNL)

Año de presentación 2014

A la memoria de Mili

Lloraron tus trenzas, de rubios cabellos,

tus ojos tan bellos quedaron sin luz.

Tu libro ha quedado, jazmín de las horas,

cuan notas sonoras, soñando en Jesús.

Oh Mili... temblando se duerme una rosa,

que suave y hermosa, mi niña de amor.

Que triste destino, adiós mi pequeña,

tu boca risueña, se viste de sol.

Pulseras y anillos, tus trenzas y un canto,

tu sueño tan blanco, de un puerto al llegar.

Que triste las flores, las aves callaron,

del alma lloraron, la luz del altar.

Silencio en tus padres, besaron tus alas,

las flores sus galas, que inmenso dolor.

Que Dios te bendiga, por siempre en la calma,

mi ángel del alma, por siempre... mi AMOR

Oscar A. Ballesteros

Dedicatorias

A toda mi familia y muy especialmente...

A mis padres Gladys y Ramón, por su apoyo y su lucha incansable a lo largo de mi vida, gracias por sus esfuerzos, por haberme formado y educado, con valores y principios basados en una vida sencilla, llena de sacrificios pero de mucho amor y respeto, por haberme enseñado a encarar las adversidades sin perder la dignidad ni nunca bajar los brazos, a ellos les debo mi empeño, mi perseverancia, con su ejemplo de trabajo, me enseñaron que es la única herramienta que contamos para hacer frente a la vida y alcanzar nuestras metas. A ustedes que les debo la vida, simplemente gracias por tanto amor.

A mis hermanos Liliana, Estela, Fabiana y Ramón, que siempre me alentaron para que pueda lograrlo, su apoyo y cariño incondicional supieron guiar mis pasos, son la motivación de mi vida, han sido y serán siempre un ejemplo a seguir. Hoy este trabajo, esta meta alcanzada, lo comparto con ustedes. A mi cuñada Mariela y mis cuñados Roberto por estar presentes siempre y en todo momento.

A mis sobrinos, en especial a Mili, mi ángel de la guarda que me guía e ilumina desde el cielo, que me acompaña en todo momento, mi niña, mi ángel, mi amor, mi todo...la tía siempre te recuerda.

A mis sobrinos que tengo la dicha de poder compartir sus vidas y verlos crecer día a día, Guille, Romi, Chochi, Nahuel, Santiago, Leila y Vicky, lo único que quisiera es decirles, que nunca bajen los brazos, que nada los detenga, que nadie les diga que no pueden, que no existen barreras para lograr alcanzar sus metas y cumplir sus sueños, solo es cuestión de desearlo con todo su corazón, nunca teman ni siquiera imaginárselo, sepan que vale la pena el esfuerzo. Simplemente...estoy muy orgullosa de ustedes y los amo!

A Mauricio, el amor de mi vida. Este camino lo emprendimos juntos desde el principio, desde que nuestra vidas se cruzaron decidimos caminarlo y descubrirlo, no sé si fue casual, cartas echadas o si fue el destino, solo sé que en mis sueños te buscaba y por suerte te encontré, que nos enamoramos y desde entonces nos acompañamos siempre. Esto no hubiera sido posible sin tu apoyo, sin tu aliento y sin tu amor, gracias por ser el motor de mis días, de mi lucha incansable, de mis risas diarias, no importa el motivo ni la razón, solo el simple hecho de tenerte a mi lado y despertar cada día. Hoy la vida nos presenta un nuevo desafío, no importa lo que nos depare, dejaremos que nos regale, nos gobierne y nos sorprenda, porque solo el hecho de estar juntos nos importa, nos anima y nos motiva a seguir luchando y a seguir soñando... una vez más, un sueño juntos!..Te Amo

A Dios, por las oportunidades de la vida, de poder enfrentar las tristezas y el dolor pero así también las alegrías y los triunfos, por todo lo que tengo y lo que no.

Y a todos los que confiaron en mí, de alguna manera su confianza me ha alentado y me ha enseñado que nada es imposible.

Agradecimientos

Toda mi gratitud a todos los que han hecho posible la realización del presente trabajo, por haberme brindado su tiempo, sus conocimientos, sus esfuerzos y por acompañarme durante este largo camino.

A mis directoras

Por tal motivo, agradezco principalmente a mi directora la Dra. Beatriz Pierini, por su dedicación y apoyo incondicional, por haberme alentado cada día, brindándome su confianza y enseñándome a enfrentar la vida con actitud positiva, con espíritu dinámico y crítico, por el tiempo y el esfuerzo brindado, por compartir su conocimiento, por acompañarme en el camino y hacer frente juntas a los problemas que se fueron presentaron, haciéndonos crecer en lo profesional como en lo humano.

A mi co-directora, la Dra. María Alicia Ulla, por su tiempo dedicado, sus palabras de aliento, por inculcarme el trabajo en grupo y en forma ordenada, por los conocimientos transmitidos, por atender mis necesidades y acudiendo a ellas de manera muy amable brindándome su tiempo, su apoyo y su cariño.

El hecho de haber trabajado en esto y con ustedes me ha hecho crecer, Gracias!

A mis amigos

A mis amigas licenciadas, las hermanas que la vida me regaló, Maia, Belén, Lore y Gise, por su cariño y apoyo incondicional de años, a mis amigas y ex-compañeras de casa Andre, Mariana y Yani por su apoyo y tantos momentos compartidos, a mis compañeros de estudio, de laboratorio y amigos con los que he compartido tanta cosas maravillosas, Juan, Nico V., Nico P., Ale N., Laura, Leti, Caro, Betina, Sole, Ale D., Fernanda, Lea, Leo, Juampi, Ramiro, Nando, Juan Manuel, Eze, Ana, John, Hernán, Juampi C., Gise, Magda y a Laura quien confió en mí para ser su guía. Todos y cada uno de ellos me ayudaron a transitar este camino, que no fue fácil pero gracias a su apoyo y compañía he superado los obstáculos y he aprendido a valor muchas cosas tanto en lo profesional como en lo personal. Gracias por brindarme un ámbito de trabajo con amor y respeto.

Al resto de los investigadores del grupo de Físicoquímica que me acompañaron en mis primeros pasos por la investigación, a Vivi por todo su apoyo, a Alicia, Inés, Albana, Laura, Elsa, Laury, a Lombardo, Cabe y Claudio. Además, quiero agradecer a otros investigadores que no integran el grupo, a Carlos y José por sus enseñanzas desinteresadas y especialmente a Silvia por ser mi primer guía y enseñarme a trabajar con criterios y en forma ordenada.

A todas las personas que me brindaron su ayuda profesional y que con su colaboración hicieron posible este trabajo. A mi amigo y colega Adrián, por las medidas de difracción de rayos X pero sobre todo por su constante cariño y apoyo y a mi amiga Vicky por las medidas de TEM, ambos son grandes amigos que la ciencia me regaló. A Nico por las experiencias EPR. A Diego, un gran profesional pero sobre todo una gran persona y amigo, gracias por guiarme, ayudarme y por estar

siempre que lo necesité. A Susana, por los refinamientos de estructuras, gracias por su colaboración y excelente predisposición, a Nora por las medidas de microscopio y a Roberto por su colaboración con las medidas de UV.

A las personas del centro atómico Bariloche que sin conocerme me abrieron las puertas de su lugar de trabajo, sus laboratorios y su corazón, haciéndome sentir muy cómoda y contenta de haber realizado esa experiencia. Quiero agradecer especialmente a la Dra. Fabiana Gennari, una gran profesional y persona, quien me acompañó, guió y brindó su conocimiento y sus herramientas de trabajo de manera muy amable y desinteresada, a los chicos del laboratorio Ale, Luisa, Julián, Fede y Facundo, por su amabilidad y compañía durante toda mi estadía. A la gente del SEM, Cacho, Paula y Carolina, por su colaboración y trabajo, a la gente del taller mecánico por sus mates diarios y buena onda y en especial a Silvia y Raúl por su trabajo y buena predisposición.

Gracias a las instituciones, Facultad de Ingeniería Química e INCAPE por brindarme el lugar de trabajo, a las chicas de posgrado, Adriana y Diana., la profesora Marta Bergallo, al profesor Mancini, a la gente del taller mecánico y especialmente a los del taller de vidrio, a los electricistas, al personal de mantenimiento y bedelía, a todos gracias por su colaboración y buena predisposición.

A los profesores de los cursos de posgrados por su desempeño y enseñanza y en particular a los profesores de la escuela Solgel que marcaron mis primeros pasos.

A mi segunda familia, mi familia política, que tanto apoyo me ha dado todo este tiempo, siempre acompañándome incondicionalmente y brindándome todo su cariño, haciéndome sentir muy querida y parte de su familia, mis suegros Claudia y Roberto, mis cuñados Agu y Sofi, mis concuñados Paula y Ale y a los abuelos Nelida, Delio y Adela y a los Tíos y primos.

Cada uno de los aquí nombrados han aportado su granito de arena, cada detalle, cada gento, fue muy importante en mi y marco su huella en este camino que hoy llega a su fin, pero para dar paso a otros nuevos desafíos.

A la financiación

A CONICET por sus becas de doctorado que hicieron posible la realización de esta formación en tiempo y forma. A la Universidad Nacional del Litoral por la financiación de este trabajo. Al programa Inter-U, UNL-UNCuyo, por la estadía en el CAB-CNEA.

A los jurados de tesis

A la Dra. Gabriela y los Dres. Diego y Raúl por aceptar este compromiso que les demanda tiempo y esfuerzo, por su dedicación y contribuciones que puedan hacer al enriquecimiento de este trabajo, con sus correcciones, sugerencias, opiniones y consejos.

Gracias a todos por ayudarme a lograrlo!!!

Resumen



Resumen

Los materiales con base circonio, tanto oxídicos como metálicos, han sido estudiados como materiales avanzados con importantes aplicaciones tecnológicas. En particular, los materiales cerámicos de ZrO_2 por su elevada estabilidad, biocompatibilidad y resistencia a la corrosión. El dióxido de circonio presenta tres fases cristalinas características, monoclinica, tetragonal y cúbica, siendo la primera la fase estable a bajas temperaturas. La estabilización de la fase tetragonal y cúbica ($t-ZrO_2$ y $c-ZrO_2$) a temperaturas bajas, puede lograrse por diferentes vías, por vacancias de oxígeno al doparse el óxido con metales de menor estado de oxidación que el Zr^{4+} , por disminución del tamaño de cristalita (<30 nm) a través de un método de síntesis como es el método Sol gel o por tensiones y defectos que podría sufrir la estructura.

En este trabajo, se estudió la síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados oxídicos, de los sistemas Zr-V y Zr-Ti y metálicos del sistema Zr-Ti. La síntesis de los óxidos, individuales y mixtos, se llevó a cabo por el método Solgel, método que comprende tres etapas características, la formación de una solución estable y homogénea, su posterior gelificación, y la obtención de un xerogel o precursor oxídico, que luego es tratado térmicamente para obtener el o los óxidos correspondientes. Los reactivos utilizados para el estudio de los sistemas oxídicos, fueron el acetilacetato de vanadilo (sintetizado in situ), el propóxido de circonio y el isopropóxido de titanio. En el caso del sistema metálico Zr-Ti, se estudió la formación de hidruros y aleaciones metálicas, obtenidas a través del método de aleación mecánica reactiva (AMR) en hidrógeno, para el cual se utilizaron virutas de zircaloy (Zry) y titanio metálico.

Los materiales obtenidos en los sistemas oxídicos Zr-V y Zr-Ti fueron reproducibles, de composición homogénea y de naturaleza nanoestructurada. Se logró estabilizar la fase tetragonal del óxido de circonio ($t-ZrO_2$) puro hasta los 600 °C y dopado hasta 800 °C debido a la incorporación en su estructura, por un lado de átomos de Ti^{4+} para las muestras con relaciones molares Zr:Ti=4:1 y 2:1 y por otro lado de átomos de V^{4+} para las muestras con relaciones molares Zr:V=2:1 y 10:1. La fase anatasa de TiO_2 , de enorme interés en actividades fotocatalítica, fue obtenida a partir de los 400 °C y estable hasta los 800 °C tanto para el material sin dopado con $P < 0,18$, siendo P la relación molar HNO_3/Ti utilizada en la síntesis, como para la

muestra dopada con átomos de Zr^{4+} , con relaciones molares $Zr:Ti=1:4$. En el caso particular del sistema oxídico Zr-Ti, se logró sintetizar a baja temperatura (~ 600 °C) el titanato de circonio ($ZrTiO_4$) para composiciones de $Zr:Ti=1:1$ y $Zr:Ti=1:3$. Mientras que para el sistema oxídico Zr-V se obtuvo el pirovanadato de circonio (ZrV_2O_7) para la composiciones ricas en vanadio ($Zr:V=1:1$ y $Zr:V=1:2$). Las composiciones estudiadas del sistema oxídico Zr-V conducirían a la formación de una solución sólida de $m-ZrO_2$ y vanadio, al ser calcinadas a 800 °C.

Se lograron sintetizar aleaciones Zr-Ti con estructura cúbica para dos composiciones diferentes, $Zr:Ti=1:1$ y $1:2$, en un proceso constituido por dos etapas: la primera consistió en la AMR de virutas de Zr y Ti metálico a temperatura ambiente y sin uso de agente de control, donde luego de 1 h se observó la formación de ZrH_2 y $TiH_{1.97}$ y a 30 h una solución sólida $(Zr, Ti)H_2$ nanocristalina. Y en la segunda etapa, las fases hidruadas se descompusieron por tratamiento térmico en argón hasta 900 °C. Las temperaturas utilizadas para la obtención de estas aleaciones Zr-Ti, son más bajas que las requeridas para la fusión de los metales y al utilizarse virutas de Zircaloy como materia prima, se lo puede considerar un método de reciclado.

Índice



Capítulo 1: Introducción y Objetivos	1
1 Introducción	1
1.1 Sistemas óxicos y metálico basados en Zr	1
1.1.1 Sistema óxico Zr-V	5
1.1.2 Sistema óxico Zr-Ti	10
1.1.3 Sistema metálico Zr-Ti	17
1.2 Almacenamiento de H ₂	23
1.2.1 Combustibles convencionales y el H ₂ como vector energético	23
1.2.2 Métodos de almacenamiento de H ₂	26
1.3 El método de síntesis Sol-gel	32
1.3.1 Ventajas y desventajas	32
1.3.2 Etapas de la Síntesis	34
1.4 El método de síntesis por molienda	36
1.4.1 Objetivos y equipos de molienda	36
1.4.2 Molienda en un molino de bolas	37
1.5 Hipótesis de trabajo	40
1.6 Objetivos	41
1.6.1 Generales	41
1.6.2 Objetivos Particulares	42
1.7 Referencias	42
Capítulo 2: Metodología Experimental	59
2.1 Síntesis de los Materiales	59
2.1.1 Reactivos utilizados en las síntesis de los sistemas	60
2.2. Síntesis del Sistema Oxídico Zr-V	61
2.2.1. Reducción de V ₂ O ₅ a V ₂ O ₄	61
2.2.1.1 Reducción con mezcla de alcoholes	64
2.2.1.2 Reducción con acetilacetona	65
2.2.1.3 Reducción con ácido acético	67
2.2.2 Síntesis de los precursores de óxidos mixtos Zr-V	67
2.3 Síntesis del Sistema Oxídico Zr-Ti	71
2.3.1 Síntesis de los precursores de los óxidos individuales	71
2.3.1.1 Síntesis de los precursores de ZrO ₂	72
2.3.1.2 Síntesis de los precursores de TiO ₂	75
2.3.2 Síntesis de los precursores de óxidos mixtos Zr-Ti	78

2.4 Síntesis del Sistema Metálico Zr-Ti	81
2.4.1 Síntesis de los hidruros y aleaciones Zr-Ti.....	82
2.4.1.1 Hidruración de los materiales de partida (Zry y Ti)	82
2.4.1.2 Molienda mecánica reactiva (MMR) en atmósfera de hidrógeno	83
2.4.1.3 Molienda mecánica en atmósfera de argón (MM).....	84
2.4.1.4 Aleación mecánica reactiva (AMR) seguida de un proceso de desorción de hidrógeno	86
2.4.1.5 Molienda mecánica reactiva (MMR) seguida de un proceso térmico....	86
2.4.2 Tipos de molinos y cámaras de molienda utilizados	87
2.4.2.1 Molino magnético Uni – Ball – Mill II	87
2.4.2.2 Molino Planetario Fritsch Pulverisette P6.....	88
2.4.3 Cajas de guantes con atmósferas controladas	90
2.4.4 Línea de carga/descarga de gases	90
2.4.5 Equipo volumétrico tipo Sieverts modificado.....	91
2.5 Referencias	92
Capítulo 3: Técnicas de Caracterización	97
3 Caracterización.....	97
3.1 Caracterización Estructura y Microestructural	98
3.1.1 Difracción de rayos X en polvos (XRD).....	98
3.1.2 Espectroscopía Láser Raman (LRS).....	105
3.1.3 Espectroscopía Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	108
3.1.4 Espectroscopía UV-Vis	111
3.2 Caracterización Morfológica y Química	113
3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	113
3.2.2 Espectroscopía dispersiva en energía de rayos X (EDS).....	117
3.3 Caracterización Térmica.....	119
3.3.1 Análisis termogravimétrico y diferencial (TGA/DTA)	119
3.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	121
3.3.3 Reducción y desorción a temperatura programada (TPR/TPD).....	122
3.4 Caracterización superficial.....	123
3.4.1 Determinación de superficie específica y distribución de poros	123
3.5 Evaluación de la capacidad de Absorción/Desorción de los Materiales	126
3.5.1 Equipo tipo volumétrico para absorción-desorción de H ₂	126
3.6 Referencias	129

Capítulo 4: Resultados del Sistema Oxídico Zr-V	135
4. Introducción	135
4.1 Resultados y Discusión	137
4.1.1 Reducción de V_2O_5	137
4.1.1.1 Reducción con mezcla de alcoholes.....	137
4.1.1.2 Reducción con acetilacetona	151
4.1.1.3 Reducción con ácido oxálico.....	162
4.1.2 Síntesis de los óxidos mixtos de Zr-V	172
4.2 Conclusiones	191
4.3 Referencias	191
Capítulo 5: Resultados del Sistema Oxídico Zr-Ti	199
5. Introducción	199
5.1 Formación y características de los precursores oxídicos	201
5.2 Resultados y Discusión	204
5.2.1 Síntesis de ZrO_2	204
5.2.2 Síntesis de TiO_2	213
5.2.3 Síntesis de los óxidos mixtos de Zr-Ti.....	225
5.3 Estudio de la reducción del sistema ZrO_2 - TiO_2	238
5.4 Obtención del gap de energía de sistema ZrO_2 - TiO_2	242
5.5 Conclusiones	247
5.6 Referencias	248
Capítulo 6: Resultados Sistema Metálico Zr-Ti	255
6 Introducción	255
6.1 Resultados y Discusión	258
6.1.1 Hidruración de virutas de Zircaloy y polvo de Titanio metálico.....	258
6.1.2 Molienda Mecánica Reactiva (MMR)	261
6.1.3 Formación de Aleaciones Zr-Ti	265
6.1.3.1 Molienda mecánica (MM) en atmósfera de Ar	266
6.1.3.2 Descomposición por tratamiento térmico de desorción (TPD).....	269
6.2 Conclusiones	279
6.3 Referencias	280
Capítulo 7: Conclusiones y Proyecciones Futuras	285
7.1 Conclusiones	285
7.2 Futuras líneas de investigaciones	287

Capítulo 1



Introducción y Objetivos

En este capítulo se hace un análisis de los antecedentes bibliográficos, para dar un marco al trabajo de investigación llevado a cabo, donde se mencionan las principales características y aplicaciones de los sistemas estudiados tanto oxídicos como metálicos de Zr-V y Zr-Ti.

Además, se discuten las hipótesis que se realizaron y los objetivos que se plantearon para llevar a cabo el presente trabajo de tesis.

1. Introducción

1.1 Sistemas oxídico y metálico basados en Zr

El ZrO_2 es un material cerámico muy utilizado por sus excelentes propiedades refractarias debido a su alto punto de fusión de 2715 °C. Es un buen aislante eléctrico y presenta elevada dureza, resistencia mecánica, resistencia al desgaste y a la corrosión, además presenta una gran estabilidad térmica y química dependiendo del polimorfo en el que se encuentre. La baja conductividad térmica y el bajo coeficiente de expansión térmico hacen que sea muy utilizado como revestimiento en barreras térmicas.

Este tipo de material presentan una amplia gama de aplicaciones que van desde la catálisis, la metalurgia hasta la biomedicina. Es un compuesto que se utiliza como sensor de gases, por ejemplo como detector de oxígeno, además de electrolito sólido en celdas de combustibles debido a su elevada conductividad, como catalizadores y soportes catalíticos [Lee W.E., 1994; Espitia-Cabrera L., 2005] y también es activo para la fotocatalisis en la degradación de varios tipo de colorantes aniónicos [Polisetti S., 2011]. Otra de sus destacadas aplicaciones es como cerámico en dispositivos médico, en coronas dentales y dentaduras [Manicone P.F., 2007; Denry I., 2008; Kelly J. R., 2008; Zhang Y., 2012].

Las cerámicas de circonia son buenos biomateriales, presentan varias ventajas sobre otros materiales cerámicos debido a los mecanismos de endurecimiento, que operan en su microestructura y que pueden dar propiedades mecánicas muy interesantes [Piconi C., 1999]. Son materiales que tienen alta biocompatibilidad y resistencia a la corrosión, es por ello que son ampliamente utilizadas en la actualidad como material para prótesis e implantes, en reemplazo total de cadera, para válvulas del corazón, implantes dentales y restauraciones, rellenos óseos y en la ingeniería de tejidos. El riesgo de infección es muy reducido debido a la inercia química del óxido de circonio en un medio ambiente fisiológico, no presenta reacciones adversas la inserción de ZrO_2 en muestras de huesos o músculos,

y además tiene buenas propiedades mecánicas y químicas. Además, el óxido de circonio como recubrimiento para implantes puede tener potenciales efectos biológicos, como mejorar la osteointegración de un implante. Los análisis histológicos demuestran que el crecimiento óseo es más evidente alrededor de los accesorios con el recubrimiento de ZrO_2 [Sollazzo V., 2008]. Un excelente acabado de la superficie de óxido de circonio, conduce a una baja fricción para la articulación y esto se debe a que la superficie del óxido se puede pulir fácilmente, dejando un nivel muy bajo de rugosidad residual.

Otras alternativas interesantes del uso del ZrO_2 es la fabricación de cerámica de colores, como es el caso de cerámica de color azul formada por $ZrO_2-CoAl_2O_4$ [Wang W., 2009], y también la deposición de finas capas de óxido sobre la superficie metálica para mejorar la resistencia a la corrosión. Estudios preliminares realizados por Guzonas y colaboradores, donde han depositado una película de óxido de circonio formada por partículas de 100 nm de diámetro sobre una superficie de acero al carbono y acero inoxidable, indican que estas películas de circonia mejoran la resistencia a la corrosión del acero al carbono en una duración de 200-300 h de pruebas y además muestran una reducción en la velocidad de corrosión en un factor de 2, [Guzonas D.A., 2005].

Por otro lado este óxido es muy utilizado como catalizador y soporte catalítico en diferentes reacciones. Por ejemplo el óxido de circonio y de titanio sulfatados son soportes convencionales muy utilizados en reacciones de reducción de NO_x con NH_3 , en particular los soportado con vanadia [Kustov A.L., 2005] o el CuO_x sobre ZrO_2 y sobre circonia sulfatada es utilizado en la reducción de NO_x con NH_3 en presencia de O_2 donde los iones Cu y sulfatos tienen un papel importante en la actividad y selectividad de esta reacción [Pietrogiacomini D., 2005]. Otro catalizador superácido, utilizado para esta misma reacción, es el de ceria sobre circonia sulfatada de fase tetragonal, donde los cationes Ce^{3+} de la superficie son la causa del excelente rendimiento [Gao S., 2013].

Otro ejemplo del uso del ZrO_2 como catalizador es la síntesis del ácido acetil salicílico (aspirina), que se ha sintetizado por una ruta ecológica utilizando catalizadores ácidos, como por ejemplo circonia sulfatada nanocristalina y así también con titania sulfatada y diferentes zeolitas. Entre todos estos catalizadores sólidos estudiados, el óxido de circonio sulfatado nanocristalino mostró la mayor actividad catalítica y fue más eficaz (con el menor contenido de catalizador) para obtener un excelente rendimiento (95% en peso) de cristales de ácido acetil salicílico y se encontró que el catalizador regenerado térmicamente, mostró un rendimiento similar al obtenido con el catalizador fresco [Tyagi B., 2010].

Autores Mexicanos sintetizaron óxidos de circonio (ZrO_2) por el método sol-gel con estructura monoclinica y estudiaron como afecta la temperatura de calcinación (100-800°C) sobre las propiedades texturales, estructurales y ácidas del ZrO_2 en la deshidratación de 2 propanol. Aunque se considera a la fase tetragonal del óxido de circonio como sinónimo de

actividad catalítica, mostraron a un óxido de circonio monoclinico con un potencial como catalizador sólido activo en la deshidratación de alcoholes y en la isomerización selectiva de n-hexano [Hernández Enríquez J. M., 2009].

El ZrO_2 presenta tres fases cristalinas, la fase monoclinica, la tetragonal y la cúbica dependiendo de la temperatura. La fase monoclinica, pertenece al grupo espacial $P2_1/C$ [McCullough J. D., 1959; Smith D. K., 1965] y es estable a temperatura ambiente, por debajo de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que por encima de $1170\text{ }^\circ\text{C}$, existe la fase tetragonal perteneciente al grupo espacial $P4_2/C$ [Teufer G., 1962], que luego se transforma en la fase cúbica a partir de $2370\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 1.1) [Aldebert P., 1985; Howard C. J., 1988;]. Las fases cúbica y tetragonal cristalizan con una estructura, ligeramente distorsionada de la fluorita (CaF_2), con coordinación de ocho átomos de circonio y en la estructura monoclinica, la coordinación es de 7 (Figura 1.1).

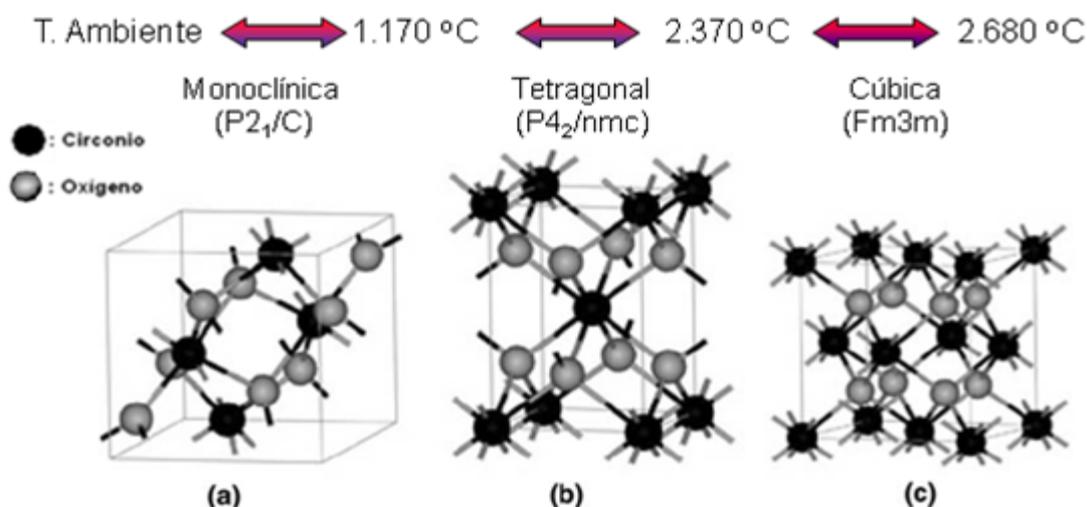


Figura 1.1. Estructuras cristalinas de ZrO_2 . a) Monoclinica, b) Tetragonal y c) Cúbica

Tanto la fase tetragonal como la cúbica pueden ser estabilizadas a bajas temperaturas por diferentes métodos y esto es necesario en muchos casos para las diferentes aplicaciones de este cerámico que están muy relacionadas con la fase cristalina en la que se encuentra y si es un óxido puro o bien si está dopado. Por ejemplo, en aplicaciones que requieren altas temperaturas su uso resulta limitado, debido al cambio de volumen (contracción de 3-5 %) que el óxido experimenta durante el enfriamiento asociado a la transformación tetragonal-monoclinica provocando así la falla del material, lo que limita sus aplicaciones [Kroschwitz J.I., 1998]. En cambio, la circonia dopada presenta una

mejora considerable en sus propiedades mecánicas y de conductividad, lo cual permite que dicha fase sea utilizada en un gran número de aplicaciones de alta temperatura.

Por otro lado, los fracasos observados clínicamente en los sistemas de coronas dentales compuestas por una capa de porcelana y otra de circonia, van acompañados de una transformación de fase en la capa de óxido de circonio, desde la fase tetragonal a la monoclinica. Dicha transformación de fases fue detectada por difracción de rayos X. Otro ejemplo de la importancia de la circonia estabilizada es para la fabricación de dispositivos médicos, muy utilizados en ortopedia y odontología, donde un óxido de circonio estabilizado con Y_2O_3 presenta mejores propiedades para este tipo de aplicaciones [Manicone P.F., 2007]. Una modificación cristalina se opone a la propagación de grietas cuando se produce un estrés en una superficie de ZrO_2 . De igual manera, la estabilización de una estructura definida del óxido de circonio es de gran interés para sus aplicaciones en procesos catalíticos, fotocatalíticos y electroquímicos.

Es por ello que surge la necesidad de estudiar las transformaciones y estabilizaciones de las fases del ZrO_2 . La velocidad a la que se produce la transformación de fases, es decir la cinética, se rige por diversos factores dependiendo del mecanismo de transición de fase. Mediante la adición de ciertos óxidos metálicos como dopantes, es posible estabilizar las formas metaestables tetragonal y cúbica del óxido a temperatura ambiente o menores temperaturas que las que predice la termodinámica para la fase pura. Como por ejemplo, el agregado de metales de menor estado de oxidación conducen a vacantes aniónicas en la red, donde uno de los cationes más comúnmente utilizado es el itrio (Y^{3+}), en las denominadas YSZ (yttria-stabilized zirconia) [Jagadish C. Ray, 2000; Aruna S.T., 2011]. Se ha estabilizado una solución sólida de ZrO_2 con estructura cúbica cuando se incorpora Y^{3+} con Al^{+3} [Fukuya M., 1994]. Pero además se conocen otros cationes como gadolinio (Ga^{3+}), cerio Ce^{3+} [Pandey A. K., 2011], hierro (Fe^{3+}) [Gamba, N., 2007], Sc^{3+} [Angeles-Rosas M., 2010], manganeso Mg^{2+} y calcio Ca^{2+} [Lamas D.G., 1998; Yen-Lin Huang, 2013] entre otros, que también resultan una de las forma de estabilizar dichas fases, generándose vacancias de oxígeno en la matriz de ZrO_2 [Yashima M., 2006; Mahmood Q., 2013]. Por lo que se sabe, hay poca información sobre la incorporación de cationes del grupo del vanadio en el óxido de circonio, es decir, V, Nb y Ta. Algunos trabajos indican las posibilidades de Nb^{+5} y Ta^{+5} como dopantes de circonia [Yamana T., 2013; Raghavan S., 2001; Ray J. C, 2002] e informes con respecto al vanadio, evidencian la formación de soluciones sólidas de circonia tetragonal y monoclinica con cationes de V^{+4} [Torres F. J., 2002 y 2003; Doménech A., 2002]. Estos resultados han ayudado a aclarar algo más la química del sistema de pigmentación de óxido de circonio-vanadio, que se utiliza ampliamente en la industria de la cerámica.

También se ha logrado estabilizar circonia sin dopado mediante el uso de métodos de síntesis que producen pequeños tamaños de partículas [Wang J.A., 2001, Mahmood Q., 2013]. Ronald Garvie ha demostrado la existencia de un tamaño de partícula crítico a partir del cual por debajo se favorece la formación del polimorfo tetragonal y por encima de ese tamaño está favorecido el polimorfo monoclinico [Garvie R., 1965]. A pesar de que la fase monoclinica es el polimorfo estable del óxido de Zr puro a temperatura ambiente, se ha demostrado que en nanopolvos con tamaños de cristalito promedio en el rango de 5-16 nm, la fase tetragonal se conserva a temperatura ambiente y en algunos casos puede estar presente sólo trazas de la fase monoclinica, además existen resultados que sugieren la existencia de una transición de fase de tetragonal a cúbica con un tamaño de cristalita crítico muy pequeño (< 10 nm) [Lamas D.G., 2006].

Los materiales cerámicos han ganado un enorme interés en las últimas décadas debido a sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, lo que hace que puedan utilizarse en diversas aplicaciones. Dentro de estos nuevos materiales cerámicos, se encuentran los óxidos metálicos y en particular los óxidos de los metales de transición, como por ejemplo los óxidos de circonio (ZrO_2), titanio (TiO_2) y de vanadio (VO_2 y V_2O_5), como así también los óxidos mixtos constituidos por la combinación entre ellos. En particular se estudiará en este trabajo los sistemas de óxidos mixtos circonio-vanadio y circonio-titanio.

Es por ello la importancia de continuar con el estudio y conocimiento de este tipo de óxido cerámico (circonia). Este material, con grandes aplicaciones, puede combinarse además con otros metales y constituir diferentes e interesantes sistemas oxidicos.

1.1.1 Sistema oxidico Zr-V

El sistema oxidico Zr-V resulta de gran interés, ya que se pueden obtener diferentes materiales con variadas aplicaciones como, cerámicos con propiedades mecánicas mejoradas, y en los campos de catálisis y optoelectrónica, entre otros. Dentro de las aplicaciones más frecuentes de este sistema oxidico, se pueden citar aquellas vinculadas con la deposición de óxido de vanadio sobre circonia y circonia sulfatada para ser utilizados como catalizador de elevada superficie en oxidación parcial de hidrocarburos [Enache D., 2004], amoxidación de aromáticos y en la reducción selectiva de NO_x mediante NH_3 en los gases de combustión que contienen materiales alcalinos [Kustov A.L., 2005]. Las especies dispersadas de óxido de vanadio en circonia tetragonal, t- ZrO_2 inhiben el sinterizado del óxido de circonio y su conversión de fase de tetragonal a monoclinica debido a la fuerte interacción del óxido con el soporte. Los resultados indican que la dispersión de óxido de vanadio, posiblemente, procede de la incorporación de iones de V^{5+} en los sitios vacantes de la superficie del soporte. Cuando la carga de V_2O_5 es menor a su capacidad de

dispersión ($0,42 \text{ mmol V}_2\text{O}_5/100 \text{ m}^2 \text{ t -ZrO}_2$), la temperatura de cristalización y el área superficial de la muestra dependen de la carga o contenido de vanadio, en cambio cuando la carga es mayor a la capacidad de dispersión aparece V_2O_5 cristalino pero esto tiene poca influencia en las propiedades físicas de las muestras [Liu Z., 1998]. Los estudios sobre la preparación y las propiedades de vanadia sobre circonia para aplicaciones catalíticas han llamado mucho la atención, como así también el óxido de vanadio disperso sobre sílice, titania y alúmina [Weckhuysen B. M., 2003], entre otros.

Por otro lado los óxidos de vanadio y sus compuestos derivados presenta un especial interes debido fundamentalmente a sus propiedades físicas y químicas y por sus potenciales aplicaciones, como sensores, electrodos y en catálisis [Wu X, 2005; Sun D., 2004]. Hace varios años se descubrió el VO_2 como el material termocrómico más prometedor, sin embargo, los materiales relacionados no se han comercializado debido a problemas relacionados con la preparación rentable, la estabilidad y el rendimiento. Hasta la fecha, los métodos de deposición en fase gaseosa, tales como pulverización catódica y la deposición química de vapor son los más comunes para la fabricación de películas de VO_2 , pero estos métodos son todavía dependientes de tecnologías innovadoras para satisfacer los requisitos de las aplicaciones prácticas. Se ha reportado que las películas delgadas de dióxido de vanadio depositadas por diversas técnicas, incluyendo sputtering, sobre substratos monocristalinos, exhiben excelentes características tales como grandes cambios en la resistividad eléctrica (de varios órdenes de magnitud), reducción en la temperatura de transición y un menor ancho de histéresis, a diferencia de las películas depositadas sobre vidrio que no exhiben estas características durante la transición.

El óxido de vanadio presenta una gran variedad de estados de oxidación por lo que resultan bastante estudiados, y ampliamente utilizados como cátodo en dispositivos electroquímicos [Tsang C., 1997; Subba Reddy Ch. V., 2009]. El diagrama de fases experiemntal para el sistema VO_x con $1 < x < 2.5$ fue publicado por Katzke en 2003 [Katzke H., 2003]. El óxido de mayor estado de oxidación es el V_2O_5 de estructura ortorrómbica y pertenece al grupo espacial Pmmn [Bachmann H. G., 1961]. También se encuentran una serie de subóxidos con estado de oxidación intermedios como las fases de Wadsley ($\text{V}_{2n}\text{O}_{5n-2}$) y las fases de Magneli ($\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ $n=3-8$) y las fases del tipo $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ con valencia entre V^{4+} y V^{5+} como la fase V_3O_7 [Tudo J., 1965; Toda T., 1966] con estructura monoclinica que pertenece al grupo espacial C2/c (Nº 15) [Waltersson K., 1974] y la fase V_4O_9 , quienes Wilhelmi y Waltersson [Wilhelmi K.A., 1970] reportaron los datos de su estructura cristalina ortorrómbica (grupo espacial Pnma). Sin embargo Theobald y colaboradores, también han reportado la misma composición con estructura tetragonal [Theobald F., 1969]. Por otro lado el caso particular de la fase V_6O_{13} presenta cuatro

posibles estructuras cristalinas [Aebi, F., 1948; Sata T., 1968; Théobald, F., 1968; Wilhelmi, K.-A., 1971).

Otro polimorfo de dióxido de vanadio conocido es el VO₂ (M), con estructura monoclinica distorsionada; VO₂ (R) con la estructura de rutilo y VO₂ (A) con una estructura tetragonal. El dióxido de vanadio exhibe una transición de fase semi-conductor-metal a una temperatura crítica T_c = 340 K, por encima de la cual el VO₂ tiene una estructura tetragonal tipo Rutilio (VO₂(R)), mientras que por debajo de esta temperatura crítica, es un semiconductor con red cristalina monoclinica (VO₂(M)). Esta transición de fase de primer orden se encuentra acompañada por un cambio en su resistividad eléctrica y transmitancia óptica de varios órdenes de magnitud. Esto hace que el VO₂ sea un material con potenciales aplicaciones en dispositivos eléctricos y ópticos [Hubert J., 1993; Tazawa M., 1996; Kim Sunhoe, 2013].

En particular, el sistema oxídico vanadio-circonio es comúnmente utilizado como catalizador, pero además puede actuar como pigmento cerámico. Principalmente aquellos con ZrO₂ de estructura monoclinica y con SnO₂ de estructura tipo rutilo, que son pigmentos de color amarillo. Ambos proporcionan un sistema de pigmentación ampliamente utilizado debido a la intensidad de color, estabilidad química y térmica cuando son dispersados en esmaltes.

El titanato-estañato de circonio dopado con V y co-dopado con Al, In ó Y se sintetizaron por reacción en estado sólido y se determinaron su estructura y propiedades tecnológicas para evaluar su potencial uso como pigmento cerámico [Dondi M., 2007]. Estos compuestos tienen una estructura ortorrómbica desordenada, lo que implica una distribución aleatoria de Zr, Ti, Sn y los átomos dopantes en un solo sitio octaédrico, fuertemente distorsionado. El dopaje provoca un aumento de las dimensiones de la celda unidad, de la distancia metal-oxígeno y la distorsión de los octaedros. Los espectros ópticos mostraron transiciones electrónicas de V⁴⁺, así como bandas intensas en el rango del UV-azul debido a transferencia de carga entre V⁴⁺-V⁵⁺ y/o de V-O. La formación de vacancias de oxígeno surge para compensar la aparición de V⁴⁺ y garantizar la neutralidad de cargas. Estos óxidos desarrollan un tono de color amarillo oscuro y brillante con parámetros colorimétricos cercanos a los de pigmentos cerámicos industriales, mostrando un excelente desempeño en el rango de 1200 a 1250 °C.

En la literatura existen muchos informes técnicos sobre características y aspectos generales de pigmentos con base Circonia que contienen vanadio, pero existen algunos puntos particulares, químicos y estructurales, que no son completamente conocidos ó que se desconocen. Por ejemplo, el mecanismo de formación y lo relacionado con el punto de vista estructural.

Aunque ha sido comprobada la incorporación de V^{4+} en la matriz de circonia monoclinica por las técnicas de espectroscopía UV-Vis [Ren F., 1993] y de resonancia de spin electrónico (EPR) [Ren F., 1993, Tartaj P., 1998], sólo pocas indican la cantidad máxima de vanadio que puede entrar en la matriz de badeleyita (mineral de ZrO_2) y el papel que juegan algunos factores, tales como cargas y temperatura. Sin embargo se han informado datos relacionados a la variación de los parámetros de la celda en función del contenido de vanadio en la solución. Por lo tanto, no es posible elaborar un cuadro completo del sistema de pigmentación formado por circonio-vanadio sobre la base de los datos disponibles en cuanto a la distribución y química de los estados de vanadio.

Algunos de los interrogantes planteados por Javier Alarcón y otros autores, que no habían sido dilucidados hasta el momento, fueron si el pigmento era una solución sólida, era un pigmento encapsulado, es decir un compuesto en el que una segunda fase (el cromóforo) está protegido por el más abundante o incluso si era un pigmento de una capa monomolecular que rodea a un sustrato cristalino [Alarcón J., 2001]. Por ejemplo, Booth y Pelar consideraban que el color amarillo se debe a una fina película monomolecular de V_2O_5 en un sustrato de ZrO_2 [Booth F. T., 1962]. Previamente, otros autores reportaron resultados donde dan evidencias de la encapsulación de V_2O_5 en ZrO_2 , cuando las muestras se prepararon a partir de geles coloidales y poliméricos [Monros G., 1991] y posteriormente encontraron que esta cerámica, como un sistema de pigmentación, era una solución sólida de V^{4+} en ZrO_2 [Ren F., 1993]. Por otro lado, investigaciones realizadas por Tartaj y otros autores indicaron que el origen del color en los pigmentos se atribuye principalmente a la presencia de V_2O_5 en las capas externas de los granos de óxido de circonio y que además hay una pequeña fracción (~15 %) de vanadio presente como V^{5+} sustituyendo al Zr^{4+} en la red de circonia monoclinica [Tartaj P., 1998].

Alarcón y sus colaboradores, publicaron dos trabajos en 2001 donde fueron preparadas soluciones sólidas de óxido de vanadio en circonia ($V-ZrO_2$) con diferentes contenidos de vanadio (con estructura tetragonal y monoclinica) a partir de n-propóxido de circonio y acetilacetonato de vanadio. Se realizó un estudio térmico hasta 1300 °C y se caracterizaron principalmente por difracción de rayos X de polvos (XRD), con espectroscopía ultravioleta (UV-Vis) con reflectancia difusa y la resonancia paramagnética electrónica (EPR) [Alarcón J., 2001; Valentín C., 2001]. Algunos de los resultados arribados por estos autores fueron: a) La formación de una primera fase cristalina, el ZrO_2 con estructura tetragonal, después de un tratamiento alrededor de 450 °C del gel precursor amorfo, no fue dependiente de la cantidad de vanadio en la composición inicial de los sólidos Zr-V, con diferentes porcentajes de vanadio. b) La segunda fase obtenida fue producto de una transformación de fases del óxido de circonio inicial con estructura tetragonal, hacia una solución solida de estructura monoclinica de ZrO_2-V , donde en este

caso la temperatura para la transformación fue dependiente del contenido nominal de vanadio c) Los cambios de parámetros de red como una función del contenido nominal de vanadio reveló que se disuelven iones de vanadio y que reemplazan Zr^{+4} en la estructura de circonia monoclinica. d) La variación de los parámetros de red y el microanálisis por rayos X con dispersión de energía, indicó que la máxima cantidad de vanadio en el ZrO_2 monoclinico era alrededor de 5 % en moles de vanadio y equivalentes a 3,7 % en peso de V_2O_5 . e) Los resultados de reflectancia difusa revelaron que era V^{+4} que estaba dopando la ZrO_2 monoclinica. Se encontró una cierta cantidad de la fase monoclinica, que está presente como una impureza en la fase tetragonal principal. f) Resultados de las técnicas EPR y reflectancia difusa dieron evidencia de la presencia de V^{+4} en la fase tetragonal de circona, que confirmó los resultados publicados para el sistema ternario $V_2O_5-ZrO_2-SiO_2$.

Como se vio anteriormente tanto el óxido de circonio tetragonal como el cúbico puro pueden ser obtenidos y estabilizados por diversas técnicas de síntesis. También se vio que la formación de la fase tetragonal a baja temperatura y su posterior transformación a monoclinica ocurre a temperatura relativamente baja, sería favorecida por la incorporación del óxido vanadio a temperaturas muy bajas, pero hay que tener muy en cuenta el rol que cumple ó como afecta la transformación de fase del ZrO_2 y qué modificaciones sufre el sistema de pigmentación amarillo oxidico circonio-vanadio.

Se ha informado sobre la capacidad electrocatalítica de la circonia monoclinica dopada con vanadio, desde 0,5 a 15 % en moles, la cual promueve una disminución en la reducción del potencial de oxígeno y peróxido de hidrógeno disuelto en agua y un aumento significativo en las corrientes con respecto a electrodos de carbono no modificados [Doménech A., 2002 -A]. Esta actividad catalítica podría estar asociada con los centros de vanadio sustituyendo al Zr en la celda de ZrO_2 y no con el óxido disperso. La habilidad para incorporar V^{5+} y V^{4+} en la estructura del ZrO_2 , tetragonal y monoclinica, aparece como un posible pre-requisito para producir actividad catalítica [Doménech A., 2002 -B]. Sin embargo, el confinamiento de la actividad electrocatalítica a la solución sólida monoclinica, denota la existencia de limitaciones estructurales. Es de señalar que las soluciones sólidas de estructura tetragonal, de circonia dopada con V, no presentaron esta actividad catalítica, donde la actividad catalítica sería selectiva a la V^{4+} - ZrO_2 monoclinica. Por lo que puede considerarse una herramienta interesante para el diseño de sensores selectivos y/ó sistemas electrocatalíticamente selectivos [Doménech A., 2002 -A y -B]

Sobre la base de los resultados anteriores, uno de los objetivos planteados es examinar las posibilidades de formación de solución sólida del óxido de circonio con cationes de V^{+4} (V^{+4} - ZrO_2). Por lo que resulta interesante el estudio de la síntesis de precursores y de la formación de óxidos mixtos del sistema $ZrO_2-V_2O_{4+x}$ con x entre 0 y 1, como así también su posterior caracterización y la evaluación de algunos aspectos

químicos y estructurales de este sistema. Es conveniente el desarrollo de un nuevo método de síntesis para este tipo de materiales, utilizando una técnica de síntesis suave y teniendo cuidado en la homogeneidad alcanzada en el precursor. Esto resultaría muy importante para favorecer la formación de una solución sólida de ZrO_2 que contiene vanadio, luego de un adecuado tratamiento térmico. Este requerimiento se puede lograr a través de la preparación de precursores con mayor reactividad a baja temperatura, como por ejemplo los reactivos alcóxidos, donde la alta reactividad de este tipo de precursores pueden moderar el proceso térmico, favoreciendo una reducción de la temperatura de formación para la obtención y estabilización de una solución sólida de este sistema.

En base a esto, en este trabajo se pretende preparar distintas composiciones metálicas correspondiente al sistema mixto de óxido de circonio-óxido de vanadio y estudiar la posible formación de una solución sólida. Esto será a partir de precursores como el n-propóxido de circonio como fuente de Zr^{4+} y el acetilacetonato de vanadilo como fuente de vanadio (4+), vía la formación de un gel estable y homogéneo, que luego será el precursor de los óxidos mixtos, una vez calcinado.

Además, el interés está en poder usar los óxidos mixtos de Zr y V para desarrollar fases reducidas que tengan la capacidad de absorber y desorber H_2 para poderlo almacenar y transportar en forma segura. Estas etapas son críticas para el uso de H_2 como fuente alternativa de combustible. Cabe señalar que también los hidruros de los metales individuales y/o los hidruros del sistema mixto Zr-V son de interés para llevar a cabo el mismo fin, de ahí que también se estudiaron las posibles vías de síntesis del conjunto de estos materiales individuales y del sistema mixto Zr-V.

1.1.2 Sistema oxídico Zr-Ti

Dentro de estos nuevos materiales cerámicos, se encuentran los óxidos de circonio (ZrO_2) y titanio (TiO_2), como así también los óxidos mixtos constituidos por la combinación de ambos óxidos (ZrO_2-TiO_2).

El TiO_2 en particular, es uno de los materiales más populares en aplicación fotocatalítica debido a su fuerte poder oxidante, alta fotoestabilidad y su capacidad redox. Su popularidad se debe fundamentalmente a su aplicación en catálisis heterogénea, fotocatalisis y en electrocatálisis como electrodo. Pero además es utilizado también en la electrónica, como sensor de gas, en celdas solares y como pigmento cerámico por ejemplo en pinturas y productos cosméticos, debido a sus propiedades ópticas. Actualmente, se ha convertido en un importante material para aplicaciones en procesos tales como la purificación del agua y en el control de la pureza del aire (gases contaminantes) [Fujishima A., 1999; Zhao J., 2003; Hashimoto K., 2005]. El TiO_2 se encuentra disponible

comercialmente, pero existen muchos grupos de investigación en la búsqueda constante de diferentes métodos de síntesis, de la modificación de propiedades conocidas y del desarrollo de nuevas propiedades, dependiendo de la aplicación para la cual se lo requiere. Por ejemplo, un requisito importante para la mejora de la actividad catalítica del TiO_2 es aumentar su área específica, lo que depende del tamaño de partícula, de cristalita y sobre todo del método de síntesis utilizado.

El TiO_2 se puede encontrar en tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. La fase rutilo es la fase estable termodinámicamente en condiciones ambiente, mientras que la anatasa y brookita son metaestables. Las fases anatasa y rutilo son las fases más utilizadas en aplicaciones fotocatalíticas, pero se ha encontrado que la fase anatasa es la que resulta más eficiente [Scaflani, L., 1990; Jang H. D., 2001], debido a sus especiales características físicas y químicas, sin embargo, ambas características dependen de los métodos de preparación [Carrera R., 2008; Su C., 2004].

Otro grupo de estos cerámicos funcionales lo constituyen los óxidos mixtos de titanio y circonio ($\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$). Varios autores han estudiado el sistema oxídico $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ y se han publicado diferentes diagramas de fases, haciendo hincapié en determinado rango de temperatura y composiciones estudiadas. López-López E. y otros autores realizaron un análisis bibliográfico de los diagramas de fases del sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [López-López E., 2011]. Los primeros estudios del sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ fueron realizados por Sowman y Andrews en 1951 [Sowman H. G., 1951], aunque estos autores no detectaron el compuesto titanato de circonio (ZrTiO_4) y establecieron que a $T \sim 1600^\circ\text{C}$ el límite de solubilidad en estado sólido de ZrO_2 en TiO_2 era $\sim 21\%$ peso ($\sim 14.7\%$ mol), y el de TiO_2 en ZrO_2 de $\sim 37\%$ peso ($\sim 47.4\%$ mol), concluyendo que el sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ estaba formado por soluciones sólidas parciales sin compuestos intermedios. En 1954, de manera independiente Brown y Duwez [Brown F. H., 1954] y Coughanour junto a otros autores [Coughanour L. W., 1954], publicaron por primera vez la existencia de un nuevo compuesto de fórmula ZrTiO_4 . Además, Coughanour y colaboradores establecieron que este compuesto cristalizaba en el sistema ortorrómbico y fueron los primeros en proponer la existencia de dos polimorfos de este compuesto con una temperatura de transición comprendida entre $\sim 800\text{-}1200^\circ\text{C}$ para explicar las diferencias existentes en la longitud del eje cristalográfico b (eje c según la convención usada) en función de la velocidad de enfriamiento. Brown y Duwez realizaron mezclas binarias de TiO_2 y ZrO_2 tratadas a distintas temperaturas y propusieron un diagrama de equilibrio de fases (Fig. 1.2), en el cual la máxima solubilidad de ZrO_2 en TiO_2 a $T \sim 1760^\circ\text{C}$ era aproximadamente 18% mol de ZrO_2 y decrecía hasta aproximadamente 6% mol a $T \sim 980^\circ\text{C}$. Además, a medida que se aumenta la cantidad de TiO_2 en solución sólida de ZrO_2 , la temperatura de transformación de la fase tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) a la monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) se reducía considerablemente

hasta llegar a una temperatura de $\sim 340^\circ\text{C}$ para un máximo de solubilidad de aproximadamente 40% mol de TiO_2 en t-ZrO_2 .

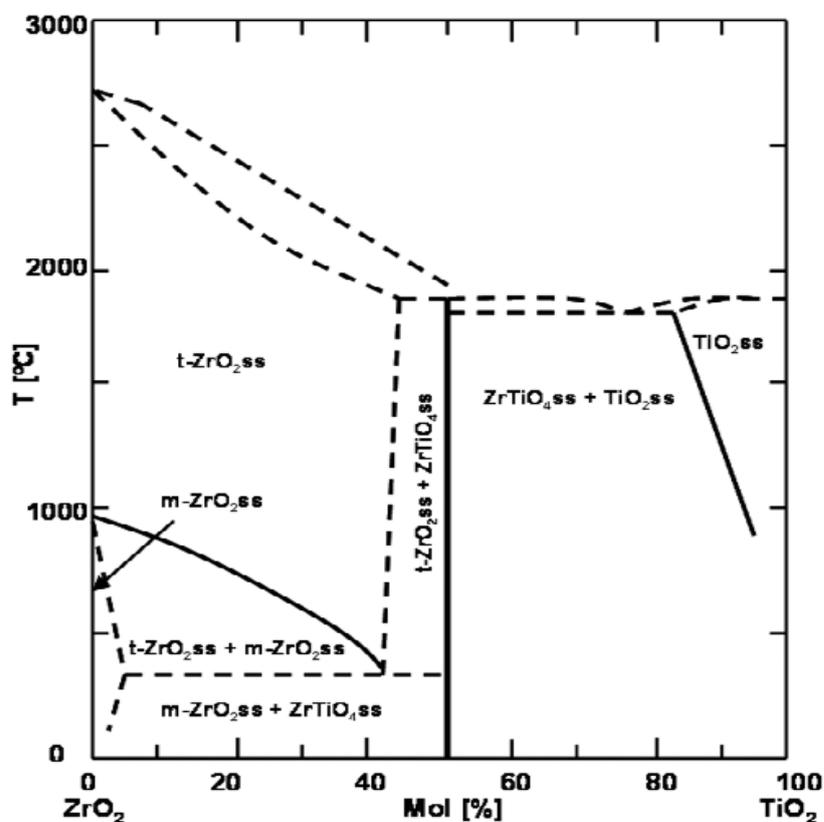


Figura 1.2. Diagrama de equilibrio de fases del sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [Brown F. H., 1954].

En 1986, Bannister y Barnes [Bannister M. J., 1986] estudiaron la zona rica en ZrO_2 (hasta 30% mol de TiO_2), y, al igual que Brown y Duwez, mostraron que la solución sólida de TiO_2 en ZrO_2 disminuye la temperatura de transformación de fase de t-ZrO_2 a m-ZrO_2 . En particular, determinaron la temperatura de transformación de t-ZrO_2 a m-ZrO_2 , ~ 775 y $\sim 675^\circ\text{C}$, para composiciones de una solución sólida (ss) de ZrO_2 (ZrO_2ss) con 13.8 y 16.1% mol de TiO_2 , respectivamente.

Entre 1983 y 1986, McHale y Roth estudiaron composiciones binarias de ZrO_2 y TiO_2 con proporciones de ZrO_2 entre 40 y 60 % mol tratadas a 1500°C . Estos autores observaron una nueva fase presente a temperatura ambiente donde la relación molar Zr/Ti era 1/2, siendo su fórmula ZrTi_2O_6 y de estructura cristalina ortorrómbica, al igual que la de ZrTiO_4 [McHale A. E., 1986.] y coincidiendo con estos estudios se descubrió un nuevo mineral denominado srilankita con la misma composición (ZrTi_2O_6) [Willgallis A.-a, 1983; Willgallis A.-b, 1983]. De acuerdo con el diagrama de fases propuesto por McHale y Roth a

~1100 °C hay un punto eutectoide que indica la descomposición de $ZrTiO_4$ ss en t- ZrO_2 ss y $ZrTi_2O_6$ y la presencia de la superestructura en $ZrTi_2O_6$ indica que es un compuesto ordenado, por lo que la transición de la estructura ordenada ($ZrTi_2O_6$) a la desordenada ($ZrTiO_4$) es de tipo orden-desorden. Para estudiar en detalle esta transformación, McHale y Roth prepararon muestras con composiciones binarias ZrO_2 - TiO_2 con una pequeña adición de Y_2O_3 (0.5% mol), compuesto que acelera la cinética de transformación. Sin embargo, las fases presentes a temperatura ambiente en estas muestras fueron $Zr_5Ti_7O_{24}$, c- ZrO_2 y el compuesto con estructura pirocloro $Y_2Ti_2O_7$.

Por otro lado, de acuerdo con el diagrama propuesto por McHale y Roth entre 1100 y 1200 °C habría una región de coexistencia de las fases $ZrTiO_4$ ss y $ZrTi_2O_6$ ss para composiciones ~50-66% mol TiO_2 . Sin embargo, los resultados de Troitzsch y Ellis [Troitzsch U.-a, 2005.], difieren de los trabajos publicados anteriormente en que la composición de la fase ordenada $(Zr,Ti)_2O_4$ depende de la temperatura [Sham E., 1998; A McHale A. E., 1986.] , y además no mostraron evidencias de la existencia de esta región de fase ordenada y desordenada, por lo que propusieron una modificación del diagrama entre 1000 y 1200 °C con la presencia de dos fases ordenadas con diferentes composiciones. En este diagrama, la fase $ZrTiO_4$ ss (una de las fases $(Zr,Ti)_2O_4$ con $X_{Ti} = 0,495$ ordenada de acuerdo con la nomenclatura de los autores) tendría un margen de composición muy estrecho y sería la fase estable entre 1130 °C y 1080 °C y por debajo de 1060 °C la fase estable sería $ZrTi_2O_6$ ss ($(Zr,Ti)_2O_4$ fase más rica en Ti que va desde $X_{Ti} = 0.576$ en 1.060 °C a 0.658 en 800 °C y ordenada de acuerdo con la nomenclatura de los autores Troitzsch y Ellis). Esta variabilidad en la composición de la fase ordenada contrasta con estudios previos que sugerían que la composición era constante, ya sea $X_{Ti} = 0.667$ [$ZrTi_2O_6$] ó 0.583 [$Zr_5Ti_7O_{24}$]. La transición entre $ZrTiO_4$ ss desordenado y ordenado viene acompañada por una reducción significativa de la longitud del eje b.

Estos óxidos mixtos (ZrO_2 - TiO_2) son muy utilizados como catalizadores y soportes de catalizadores para una amplia variedad de reacciones [Reddy B. M., 2005; Morales W. G., 2012], pero además se utilizan como sensores de gas y de humedad [Jain M. K., 1990, Yang S.-L, 1991; Oliveira R.M., 2006], capacitores, refractarios, pigmentos, fotocatalizadores, en celdas de combustible, en aplicaciones dieléctricas ó transductores en componentes electrónicos. El compuesto titanato de circonio ($ZrTiO_4$), perteneciente a una dada composición del diagrama de fases del sistema ZrO_2 - TiO_2 , ha sido reportado como material utilizado en aparatos eléctricos y dispositivos ópticos tales como condensadores, sensores piezoeléctricos [Wang C.L., 1997; Yamaguchi S., 1994] y como resonadores dieléctricos en las telecomunicaciones donde el rendimiento de los dispositivos depende de las características microestructurales y de la composición [Dondi M., 2006; Bianco A.,

1999], como pigmentos, sensores de humedad y un buen material catalítico y electrolítico [Hund, F., 1985; Cosentino I. C., 2003].

Más recientemente, surge el uso de estos óxidos mixtos en aplicaciones biomédicas, en particular el $ZrTiO_4$. Bavya Devi y colaboradores, utilizando el método sol-gel, estudiaron la síntesis de un titanato de zirconio nanoporoso como recubrimiento de un acero inoxidable para aplicaciones biomédicas, en el cual encontraron una excelente adhesión del revestimiento al sustrato con un ángulo de contacto de 12° . El recubrimiento actúa como una capa de barrera a los implantes metálicos e induce la formación de la capa de hidroxiapatita en las superficies metálicas. Estos resultados revelaron que el nano-titanato de circonio sobre un acero inoxidable 316L exhibe mayor bioactividad comparada con la del acero sin revestir [Bavya Devi K, 2011].

Los revestimientos de óxidos metálicos son un medio eficiente para minimizar o eliminar los problemas de la corrosión que presentan algunos materiales, como por ejemplo superficies metálicas, y surgen como sustitutos de los métodos de pretratamiento con cromatos, muy perjudiciales para el medioambiente. Se ha encontrado en los últimos años que una manera más eficaz de maximizar la protección que brindarían estos revestimientos de óxido, es la incorporación de un componente orgánico a la red inorgánica, no sólo aumenta la adhesión mediante la formación de enlaces químicos entre los metales y los recubrimientos híbridos sino que también conduce a la formación de películas más gruesas, flexibles y densas para reducir la porosidad del recubrimiento y con mejorada compatibilidad en diferentes superficies.

En particular, las películas de $ZrTiO_4$ obtenidas por método Solgel pueden considerarse una mejora en la biocompatibilidad de implantes metálicos. Salahinejad et al. [Salahinejad E., 2013-a] encontró mediante la exploración de diversos revestimientos, un nuevo tipo de película delgada de doble capa, compuesta por titanato de circonio ($ZrTiO_4$) en la capa inferior y $ZrTiO_4$ -PMMA, siendo PMMA un polimetilmetacrilato, en la capa superior, que fue depositada en un sustrato de acero de calidad médica a través de un método de recubrimiento de rotación utilizando el método de síntesis sol-gel. Para analizar cómo afecta este nuevo recubrimiento a la corrosión del material, se realizó un estudio electroquímico sobre los diferentes materiales estudiados con experimentos de polarización potenciodinámica en un fluido corporal simulado. El sustrato revestido con esta doble película exhibe una resistencia a la corrosión superior, en comparación con el mismo acero recubierto con una película de $ZrTiO_4$ puramente inorgánica y un acero con una sola película de $ZrTiO_4$ -PMMA híbrido. Se encontró que la muestra revestida con una película delgada de $ZrTiO_4$ nanoestructurado y una película híbrida de $ZrTiO_4$ -PMMA exhibe una mejor respuesta de las células y además este tipo de recubrimientos mejorará la hidrofilia, la resistencia a la corrosión y por lo tanto la citocompatibilidad del sustrato [Salahinejad, E.,

2013-b]. Se encontró que la resistencia a la corrosión del nuevo revestimiento es debido a la buena adhesión de la película inferior, la película inorgánica y a la baja densidad de defectos que presenta la película híbrida superior.

Entre los diversos métodos para revestimientos, el proceso de deposición utilizando sol-gel resulta uno de los más indicados ya que presenta varias ventajas [Wang D., 2009], han demostrado una excelente estabilidad química, control de la oxidación [Guglielmi M., 1997] y una mayor resistencia a la corrosión para sustratos metálicos, como así también una elevada homogeneidad y simplicidad para revestimiento de materiales con formas complejas [Zheludkevich M. L., 2005]. En general, los revestimientos derivados de sol-gel se clasifican en dos categorías: revestimientos de óxido inorgánico [Taylor S.R., 2001] y recubrimientos híbridos orgánicos-inorgánicos [Chou T.P., 2001; Zheng S., 2010]. Este último ha sido desarrollado para mejorar la resistencia a la corrosión más efectivamente de lo que lo hacen los revestimientos inorgánicos y minimizar los problemas de fragilización y las temperaturas necesarias para la sinterización después de la deposición [Wang D., 2009]. Sin embargo, la adhesión de los revestimientos inorgánicos a los sustratos metálicos sería mejor que la de los recubrimientos orgánicos-inorgánicos.

Los sistemas de óxidos son susceptibles para formar nuevos compuestos estables, en este caso el sistema mixto ZrO_2 - TiO_2 tiene la particularidad de formar el compuesto titanato de zirconio ($ZrTiO_4$), que puede presentar diferentes propiedades físicoquímicas y comportamiento catalítico, de hecho exhibe excelentes propiedades catalíticas para diversas reacciones con respecto a la mezcla de óxidos mixtos [Reddy B. M., 2005].

El titanato de circonio ($ZrTiO_4$) es una solución sólida del sistema mixto $Zr_xTi_{1-x}O_2$, que presenta estructura ortorrómbica tipo α - PbO_2 con los cationes Zr^{4+} y Ti^{4+} ocupando sitios octaédricos. El $ZrTiO_4$ abarca composiciones de Ti (1-x) con x variando entre 0.58 hasta 0,33, dependiendo de las condiciones de síntesis [Troitzsch U.-b, 2005]. En la síntesis clásica, con mezclas binarias de los óxidos individuales, se requieren elevadas temperaturas (1400-1700°C) para la obtención del $ZrTiO_4$ [Wolfram G., 1981]. La reacción en estado sólido a elevadas temperaturas lleva a la obtención de polvos de baja área específica, porosidad y homogeneidad, por lo que resulta de sumo interés reducir la temperatura de síntesis de estos materiales y mejorar sus propiedades. Existen varios trabajos reportados con diferentes temperaturas de cristalización del titanato de circonio obtenido por métodos de síntesis en solución, estas temperaturas se encuentran entre 400 y 900 °C, con diferentes tamaños de partículas y características superficiales [Zou H., 2004; Cosentino I. C., 2003; Manriquez M., 2008, Feth M.P., 2002].

En general, para la obtención de este tipo de materiales de óxidos mixtos de Zr-Ti, en la literatura se han utilizado diferentes métodos de síntesis, como co-precipitación, sol-gel,

sol-gel/impregnación, hidro y solvotermal, combustión, entre otros [Afanasiev P., 2008; Macana, 2009; George A., 2012, Kubo K., 2008].

El calentamiento de una mezcla de los óxidos puros o carbonatos a altas temperaturas, es el proceso de fabricación tradicional de cerámica tipo óxido. Este proceso tiene tres desventajas principales: la primera, la temperatura de calcinación de 1100°C es alta; la segunda la composición no es fácil de manejar y por último, la homogeneidad del producto es pobre. El método de síntesis sol-gel sería el más indicado para resolver estos problemas y es uno de los más utilizados en la literatura para la síntesis de óxidos mixtos de Zr y Ti que presentan gran área específica, elevada estabilidad térmica y mecánica. Es un hecho establecido, que los componentes activos dispersados en un soporte formado por óxidos metálicos mixtos a menudo producen catalizadores superiores a uno soportado sobre óxidos simples para una serie de reacciones [Das D., 2002; Kambur A., 2012]. También se han probado, catalizadores de óxidos mixtos de Zr y Ti para la reacción de transesterificación de aceite de semilla de algodón, para la producción de biodiesel [Morales W. G., 2012]. Resulta muy prometedor para la producción de biodiesel, el catalizador de zirconia sulfatada, obteniéndose una conversión de 98% a 200 °C por 2 h de reacción. Le siguen en importancia los catalizadores de óxido mixto de zirconia-titanio sulfatado que presentaron una menor conversión pero con la posibilidad de ser utilizados en al menos tres reciclados consecutivos. Queda claro que los mismos pueden utilizarse de manera muy prometedora en la elaboración de biodiesel a partir de aceite mínimamente tratado obtenido por prensada de semillas de algodón.

Los óxidos de ZrO_2 - TiO_2 nanocristalinos, preparados por solgel con diferente porcentaje en peso, presentaron una actividad fotocatalítica más alta que la de los óxidos individuales, para la degradación de 4-clorofenol, compuesto tóxico encontrado comúnmente en aguas residuales de industrias del papel, productos farmacéuticos y colorantes [Neppolian B., 2007]. Se encontró que los óxidos mixtos presentaron mayor área específica que la de los catalizadores puros de TiO_2 o ZrO_2 . El añadir ZrO_2 juega un papel importante, controla la formación de nanopartículas, estabiliza térmicamente la fase anatasa, eleva el área superficial y la acidez, con formación de grupos OH superficiales. La actividad fotocatalítica mejora gradualmente con un aumento de ZrO_2 alcanzando un óptimo para un 12 % en peso de ZrO_2 y para una carga de ZrO_2 mayor, hasta 50 % en peso, mantienen el mismo porcentaje de degradación. Esta elevada reactividad se debe a la fácil transferencia de electrones de los estados de la banda de conducción de ZrO_2 a la banda de conducción del TiO_2 , que se encuentra 1,3 eV menor a la de ZrO_2 . Esta posibilidad se da a través de fuertes interacciones químicas de Zr-O-Ti en el óxido binario y con ello se previene la recombinación del par de electrón-hueco, a pesar de lo que se esperaría debido al elevado gap de energía del ZrO_2 de 4,6 eV. Los catalizadores de ZrO_2 -

TiO₂ resultan ser muy activos a la degradación de 4-clorofenol y de hecho, exhibieron una actividad eficiente como los catalizadores de TiO₂ comercial, Degussa P-25. Mayores investigaciones sobre los mecanismos de reacción, serán útiles para comprender el proceso de transferencia de electrones. Otros autores, habiendo establecido que el ZrO₂ era fotocatalíticamente activo para la degradación de *Alizarin Cyanine Green* (ACG), ensayaron también catalizadores de óxidos mixtos de TiO₂-ZrO₂ y la composición de 50 % en peso mostró una actividad comparable a la del TiO₂ [Polisetti S., 2011].

1.1.3 Sistema metálico Zr-Ti

Así como los óxidos individuales y mixtos de los metales de transición Zr y Ti presentan interesantes aplicaciones, también las aleaciones metálicas son de sumo interés como materiales de gran valor tecnológico.

Por ejemplo, existen numerosos biomateriales utilizados actualmente en implantes dentales restaurativos. Debido al significativo aumento en la colocación de implantes dentales en las últimas dos décadas, ha habido una mayor demanda y por consiguiente mayores investigaciones de materiales que sean adecuados para un injerto óseo. El titanio es elegido como un excelente material para implantes, principalmente por su comportamiento como inerte frente a tejidos duros y por presentar la particularidad de su osteointegración [Adell R., 1981; Ericsson I., 1986, Narushima T., 2005; Niinomi M., 2007]. Hoy en día, el titanio y sus aleaciones, debido a su combinación única de propiedades químicas, físicas y biológicas, se utilizan mucho para alambres de ortodoncia, implantes dentales y en aplicaciones de restauraciones odontológicas en general. Su popularidad se debe principalmente a sus buenas propiedades mecánicas, resulta relativamente fácil darle forma y acabado, buena soldabilidad, alta resistencia a la corrosión y una excelente biocompatibilidad [Tschernitschek H., 2005].

Los pasos iniciales en la aplicación de titanio y sus aleaciones como material dental se realizaron hace más de 30 años [Parr G. R., 1985]. De acuerdo con el Consejo de Asuntos Científicos de la ADA [ADA 2003], el titanio y sus aleaciones son especialmente adecuados para implantes dentales y prótesis. Hoy en día resultan una opción más viable que las tradicionales aleaciones de metales nobles para prótesis de coronas y puentes. El titanio y sus aleaciones alfa-beta poseen propiedades mecánicas que los hacen materiales ideales para implante, se oxidan fácilmente en el aire y este óxido superficial es extremadamente estable en el ambiente fisiológico del cuerpo y por su estabilidad y por ser inerte químicamente, actúa para proteger al titanio de la corrosión cuando se usa en el cuerpo. Debido al ligero peso, bajo módulo de elasticidad y excelente resistencia a la corrosión, el titanio y algunas de sus aleaciones han sido un importante material para varias industrias [Lautenschlager E. P., 1993].

Existen evidencias científicas de la creciente aplicación de titanio y de sus aleaciones, para la preparación de los implantes en cirugía dental. Un grupo de investigación de la Facultad de Medicina Dental de la Universidad de Varna en Bélgica [Dikova Ts., 2012] realizó una búsqueda retrospectiva, donde se compara desde los problemas surgidos en Web of Science de Thomson Reuters (Filadelfia, EE.UU.) en el año 1985, hasta mayo de 2012. De esta comparación surge un crecimiento espectacular en la cantidad de publicaciones mundiales en el campo tan estrecho de "Implantes dentales de titanio". En 1985-1990 sólo había 14 artículos, mientras que en 2004-2009 ascienden a 1.564. La revista "Clinical Oral Implants Research" lleva la punta con 408 artículos (14,48 % del total de los artículos), le sigue la "International Journal of Oral & Maxillofacial Implants" con 371 artículos (13,17 %). De una búsqueda bibliográfica electrónica en MEDLINE, de estudios de formación de biofilms sobre implantes dentales publicados entre 1966 y junio de 2007, surge que se presta más atención a las características superficiales de biomateriales para implantes, especialmente en el caso de titanio, y a las características de diseño del implante y a la formación en sí de biopelículas [Subramani K., 2009].

Los procesos de corrosión en aleaciones dentales pueden traer problemas como efectos biológicos, funcionales y estéticos, lo que puede influir en el pronóstico de los implantes dentales y la elección de materiales utilizados es crucial, hay que tener en cuenta por un lado la resistencia a la corrosión, por otro lado la biocompatibilidad, como así también los estudios clínicos de la relación entre el metal y los tejidos o huesos [Reclaru L., 1994]. Chaturvedi [Chaturvedi T. P., 2009] realizó una revisión de los diversos aspectos referidos a la corrosión y la biocompatibilidad de los implantes dentales de titanio, pero el campo de la corrosión de los sistemas biológicos, es joven y por lo tanto la misión para el hombre, continuará.

En el área de la ciencia de los materiales, los biomateriales son muy necesarios para la vida de los seres humanos, por ejemplo para solucionar problemas de enfermedades cardiovasculares, dentales, ortopédicas como artritis, osteoporosis y otros conjuntos de complicaciones que se puede sufrir. Para estos tipos de materiales metálicos, tales como acero inoxidable, cobalto, cromo, titanio y sus aleaciones, materiales biocerámicos, materiales compuestos y polímeros están en constante contacto agresivo con el fluido corporal, el fenómeno de corrosión biológica es de suma importancia, a menudo se fracturan debido a la corrosión, llevando al fracaso del implante. Una de las soluciones es la modificación de la superficie de los implantes, que se considera ser la mejor solución para el combate de la corrosión, para mejorar la vida útil de los implantes y la longevidad de los seres humanos.

Así también, las aleaciones con base circonio son muy utilizadas en diferentes aplicaciones, principalmente en la industria, como por ejemplo en la industria de aviación,

espacial, química y nuclear, entre otras. Las aleaciones de circonio presentan una alta resistencia mecánica, alta resistencia a la fractura y buena resistencia a la corrosión [Lustman B., 1995]. En los últimos años, las aleaciones Zr-Ti han mostrado poseer propiedades mecánicas superiores que el Ti puro, excelentes resistencia a los fluidos biológicos y buena biocompatibilidad [Grandin H. M., 2012; Stojilovic N., 2005]. Por lo tanto, las aleaciones Zr-Ti también presentan un alto interés en biomedicina debido a la combinación adecuada de sus propiedades. Por ejemplo, Wen et. all [Wen C.E., 2007] desarrollaron un recubrimiento de óxido de titanio e hidroxiapatita (TiO_2/HA), a través de un proceso solgel, sobre una aleación de titanio-zirconio (TiZr) para aplicaciones biomédicas. Tanto la aleación TiZr como el recubrimiento de TiO_2/HA mostraron excelente bioactividad cuando fueron sumergidos durante un período, en un fluido corporal simulado. Se utilizaron diferentes técnicas para caracterizar la superficie, las transformaciones de fases y para evaluar los ensayos in vitro. La capa de TiO_2 exhibió una superficie agrietada y una estructura de anatasa y la capa de HA muestra una estructura densa uniforme. La aleación TiZr después de ser recubierta con un revestimientos de TiO_2/HA , muestra una excelente capacidad de formación de símil hueso de apatita cuando es sumergido en fluido corporal simulado, por lo que resulta un material de implante muy prometedor.

Se conoce que Zr y Ti tienen propiedades químicas y estructuras similares. En condiciones ambiente tanto Zr como Ti cristalizan en una estructura hexagonal compacta hcp (fase α) como puede verse en el diagrama de la Figura 1.3. A elevadas temperaturas, 863 y 882 °C, ambos metales sufren una transición de fase a una estructura cúbica centrada en el cuerpo, bcc (fase β). Los puntos de fusión de Zr y Ti bcc son 1852 °C y 1670 °C, respectivamente. Debido a sus similitudes, los metales Zr y Ti forman una serie continua de soluciones sólidas entre la fase α de baja temperatura (hcp) y la fase β de alta temperatura (bcc), para un amplio rango de composiciones de la aleación Zr-Ti. Para la composición equimolar, la temperatura de transición de fases entre α y β tiene un mínimo en aproximadamente 605 °C [Murray J. L., 1987].

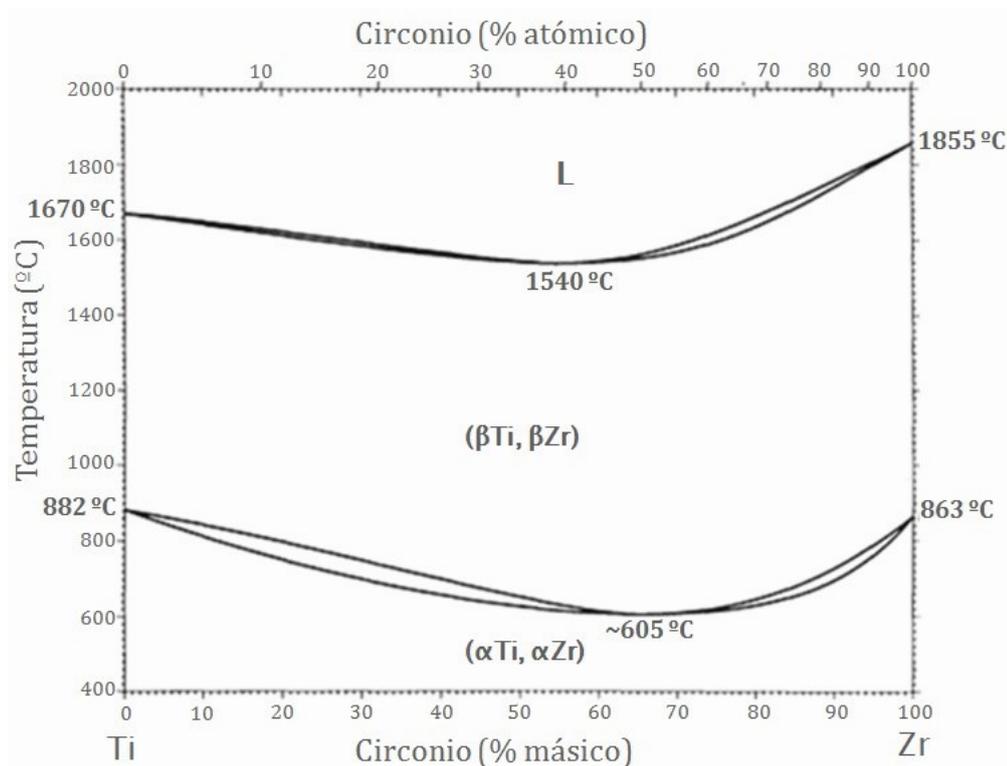


Figura 1.3. Diagrama de equilibrio de fases del sistema Zr-Ti [Murray J. L., 1987].

En un trabajo reciente, Ho et al. [Ho W.F., 2008] estudiaron las propiedades mecánicas de una serie de aleaciones binarias Zr-Ti, con contenidos de hasta 40% en peso de Zr. Los resultados mostraron que cuando la concentración de Zr en las aleaciones aumenta, la fuerza, los ángulos de recuperación elástica y la dureza también se incrementan. Otros trabajos realizaron diferentes contribuciones en donde se evaluaron las propiedades mecánicas y la molturabilidad de Ti mediante la aleación con Zr (10-50 % en peso) [Takahashi M., 2009; Ho W. F., 2009]. Las fases de aleación Ti- Zr varían de acuerdo con la composición y condiciones de enfriamiento, con una mejor molturabilidad para 40 % en peso de Zr [Ho W. F., 2009; Hsu H. C., 2011]. Por otra parte, se investigó la estructura y las propiedades mecánicas de Zr puro y una serie de aleaciones binarias Zr-Ti (10-40 % en peso) como posibles materiales para implantes dentales. Aleaciones Zr-Ti exhibieron bajo módulo, ductilidad, excelente capacidad de recuperación elástica y elevada resistencia [Hsu H. C., 2009].

En todos estos estudios, las aleaciones Zr-Ti fueron producidas por la fusión conjunta de los metales Zr y Ti, seguida de fusiones sucesivas antes de la colada, con el fin de mejorar la homogeneidad química de la aleación [Ho W.-F., 2008 y 2009; Takahashi M., 2009; Hsu H. C., 2009 y 2011]. Sin embargo, las altas temperaturas de fusión tanto del Zr como del Ti y la elevada reactividad con el oxígeno e impurezas de ambos metales a

elevadas temperaturas, hace difícil fundirlos [Okuno O., 1985]. Además, el empleo de altas temperaturas condiciona la microestructura del material resultante y por ende sus propiedades. Es por esto que el aleado mecánico (AM) emerge como uno de los métodos más adecuados para sintetizar partículas refinadas o nano aleaciones, con composición controlada y con reducida reactividad con el oxígeno a temperatura ambiente [Suryanarayana C., 2004]. En particular, el aleado mecánico reactivo (AMR) es un método atractivo porque reduce el tamaño de partículas o aglomerados, lo cual favorece la aleación con otros componentes y al mismo tiempo induce el desarrollo de fases amorfas. El primer intento para preparar materiales nano-cristalinos de Zr-Ti fue hecho por Aoki et al. [Aoki K., 1992], donde se llevó a cabo AMR en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente para producir polvos de fcc-ZrTiN_{0.9} o α -ZrTiN_{0.3}, dependiendo de la presión de nitrógeno. En un trabajo posterior, los autores utilizaron diferentes atmósferas (N₂, O₂ y H₂) para la molienda y demostraron que la amorfización de metales puros, que exhiben solubilidad sólida completa tales como Zr y Ti, es difícil o prácticamente imposible, y el producto amorfo final contiene los componentes de la atmósfera [Aoki K., 1994]. En un trabajo posterior, se sintetizaron nano-compuestos denominados Ti₅₀Zr₅₀ a temperatura ambiente por molienda con rodillos vibrantes y utilizando ácido esteárico como agente de control. Sin embargo en el trabajo de Wang [Wang S., 2007], parte de los reactivos metálicos Zr y Ti, permanecen sin reaccionar y el material compuesto sigue siendo el compuesto Ti₅₀Zr₅₀ hexagonal, pero la relación axial es menor que la de la estructura hcp correspondiente. Buscando una aleación Zr-Ti con alta porosidad y gran superficie para aplicaciones biomédicas, Wen et al. [Wen C.E., 2006] sintetizaron espumas de aleación TiZr por una combinación de AM usando ácido esteárico y un proceso metalúrgico de polvos (mezclado con partículas formadoras de poros, compactación y tratamiento térmico hasta 1200 °C). Las espumas de TiZr obtenidas tienen una estructura porosa bimodal, con macroporos entre 200-500 micrones y microporos de varios micrones. En estos estudios previos, los materiales de partida eran esponjas o polvos puros de Zr y Ti.

Se debe aclarar que el uso de un agente de control favorece la formación y estabilidad de aleaciones metálicas, sobre todo se los utiliza para evitar la soldadura en frío e inhibir la aglomeración de los materiales dúctiles debido a la deformación plástica que experimentan durante la molienda, logrando un equilibrio entre soldadura en frío y fractura de las partículas. Además el uso de un agente de control, junto a otros parámetros como la relación de masa material/bola, el diámetro de las bolas, etc parecen jugar un papel importante en la naturaleza y cinética del producto obtenido, pero que puede presentar algunas desventajas como por ejemplo, debido a que la mayoría de los agentes de control utilizados son compuestos orgánicos, que tienen bajos puntos de fusión y de ebullición, que se descomponen durante la molienda debido al calor. Además puede adicionar

contaminación al material obtenido y actuar como impurezas sustitucional, para lo cual hay que tener en cuenta la solubilidad del mismo en el material ya que puede causar modificaciones en los parámetros de la red, inconveniente que aumenta con el tiempo de molienda [Suryanarayana C., 2004].

Actualmente, el uso de los materiales en la medicina es expansivo, con un amplio uso de ciertos materiales establecidos de uso clínico como metales, aleaciones metálicas, cerámicos, y materiales poliméricos, útiles para diferentes aplicaciones desde implantes dentales, de extremidades, prótesis oculares, hasta dispositivos de ingeniería muy complejos.

El campo de los biomateriales se encuentra en constante evolución, se ha producido un cambio hacia el desarrollo de materiales funcionales mediante el diseño de respuesta celular y mecánica deseada constituye un área multidisciplinar, emocionante, y en constante evolución. Durante miles de años se ha venido utilizando a la ciencia de los materiales para ayudar a reparar el cuerpo humano de lesiones y enfermedades.

De esto surge la necesidad de la realización de trabajos interdisciplinarios entre diferentes áreas del conocimiento, los cuales incluyan y combinen las investigaciones químicas del material, el conocimiento más profundo de sus propiedades, con investigaciones biológicas y las medicinales [Schwartz Z., 2011]. Podría complementarse la síntesis y caracterización de diferentes tipo aleaciones, con estrategias de investigación para indagar las propiedades biológicas de los materiales y con los estudios experimentales en seres vivos, pruebas médicas necesarias para garantizar la salud, el confort y la satisfacción de los pacientes que necesiten del implante. La caracterización fisicoquímica del material debería incluir un estudio del comportamiento del material frente a la corrosión, incluyendo los efectos de composición química en su comportamiento y esto se debería hacer analizando electroquímicamente el comportamiento de la aleación frente a una solución de saliva de características similares a la de los fluidos biológicos, temperatura, pH, composición, etc.

"Hay que reconocer todo lo logrado hasta el momento para aliviar los sufrimientos y aumentar la longevidad del ser humano, debido al incansable trabajo y a los éxitos ya alcanzados por muchos investigadores. Sin embargo, la misión del hombre para conquistar lo inconquistable continuará, a pesar del hecho conocido de que es imposible que estos reemplazos, puedan algún día lograr lo que hace la naturaleza por sí misma".

1.2 Almacenamiento de H₂

Anteriormente se comentaron las potenciales aplicaciones de los sistemas oxídico Zr-V y oxídico y metálico Zr-Ti, como materiales tecnológicamente avanzados. En esta sección daremos otra posible alternativa al uso de estos sistemas mixtos Zr-V y Zr-Ti: el almacenamiento de H₂.

En la última década, ha surgido la búsqueda de nuevos materiales con tamaños nanométricos como una estrategia para influir en las características y/o propiedades de los mismos. Esto resulta en nuevas propiedades y en la ampliación del rango de aplicación, entre lo que se encontraría el almacenamiento de hidrógeno. Ya que se conoce que las temperaturas de liberación de hidrógeno se reducen sustancialmente en materiales con tamaño nanométricos, y las condiciones de reversibilidad, en los ciclos de absorción-desorción, son más suaves.

Está claro que el tamaño de partícula es una herramienta importante para cambiar las características funcionales de diferentes materiales. En la actualidad, nos enfrentamos a retos cada vez mayores en el desarrollo de sistemas energéticos sostenibles y más respetuosos con el medio ambiente y es allí donde surge la "química verde" como una posible solución.

1.2.1 Combustibles convencionales y el H₂ como vector energético.

La progresiva demanda energética mundial y el uso principalmente de fuentes de energía no renovables como los combustibles fósiles, lleva a una creciente preocupación a nivel económico como así también sobre el impacto en el medio ambiente. Más del 80% de la energía consumida a nivel mundial, según la agencia internacional de la Energía (AIE), procede de los combustibles fósiles tales como gas natural, naftas, gas-oil y coque, derivados de fuentes de energía primarias como el petróleo y el carbón.

Desde el punto de vista económico, hay que señalar la constante y creciente suba en el precio del barril de petróleo y que su explotación se centralizaba en determinadas zonas del mundo y está gobernada por factores políticos y económicos, lo que trae aparejado conflictos bélicos, comenzando con la segunda guerra mundial hasta los más recientes en Irak. Además, otra causa de la suba progresiva en el precio, afectando al desarrollo económico global, es la demanda a largo plazo, debido al agotamiento de las reservas de petróleo y a la ausencia de otras alternativas viables urgentes. Un gran desafío para la humanidad, es el desarrollo de nuevas tecnologías para la optimización, producción y distribución de nuevas formas alternativas de energías

Por lo tanto, en este marco es que nos interesa la **economía del hidrógeno** como alternativa a explorar. El hidrógeno es una sustancia que almacena energía, es un medio de transporte o almacenamiento de energía que luego podrá ser utilizable en diversas aplicaciones, pero no es una fuente primaria de la misma, ya que hay que producirlo, no es un recurso natural y de allí que se habla del hidrógeno como **vector energético**. A su vez, el hecho de poder obtenerlo de fuentes de energía primarias hace que pueda ser designado como una fuente de energía secundaria.

Este vector está constituido básicamente por tres ejes principales: la producción del H_2 , su almacenamiento y transporte y su uso tanto en fuentes fijas como móviles.

➤ Para la producción de H_2 , existen recursos y tecnologías, entre los que se encuentra el reformado seco de hidrocarburos, el tratamiento de metano con vapor de agua, gasificación del carbón o fuel-oil con oxígeno, combustibles no convencionales como lo son el biogás, gasificación de biomasa con aire, como así también a partir de la electrólisis del agua [Martins M.E., 2008]. Es importante decir que una economía sustentable basada en la utilización masiva de hidrógeno no puede depender de la disponibilidad de combustibles fósiles para su producción, debe estar basada en recursos y tecnologías limpias y ecológicamente compatibles. De esta manera, esta primera parte estaría más desarrollada para que el H_2 pueda ser utilizado por medio de celdas de combustible pero hay que tener presente que llevará tiempo para que las nuevas tecnologías consuman menos energía de la que producen y además hay que tener en cuenta la cantidad de tecnología intermedia que introducir, cuánto tiempo y a qué precio con el fin de hacer que la recuperación de energía sea positiva.

➤ La etapa de almacenamiento y transporte se encuentra más en proceso de estudios y ajustes para obtener condiciones seguras, compactas y económicas, debido a que el H_2 tanto en fase gas como en fase líquida por las condiciones que se requieren, no resultaría económicamente viable. Por lo que aquí surgen otras alternativas, dentro de las cuales se encuentran los hidruros metálicos.

Por el momento, el transporte del hidrógeno es sumamente costoso, debido a la infraestructura necesaria, la cual es mucho más costosa que para el gas natural ya que el hidrógeno, debido a sus características, difunde fácilmente a través de los conductos, y es por eso que es muy importante el material a utilizar para su transporte. Además tiene una densidad de energía mucho menor que el gas natural, lo que hace que para transportar la misma energía se requiera transportar mucho más hidrógeno que gas natural.

➤ El uso final del hidrogeno tanto en fuentes móviles como fijas, se encuentra más desarrollado. Por un lado, ya existen prototipos de vehículos propulsados con H_2 con una autonomía de aproximadamente 500 km y por otro lado, se disponen de las tecnologías necesarias, por ejemplo para hacer funcionar autos en base a hidrógeno. Ya se

conocen y se vienen estudiando hace tiempo las celdas de combustibles que convierten energía química en energía mecánica y generan la electricidad necesaria con la que se mueve un motor eléctrico. Estas poseen una eficiencia 2,5 veces mayor que si se quema hidrógeno como combustible, debido a su escaso valor de densidad de energía. Para hacer funcionar las celdas que ocupan al hidrógeno como combustible y al oxígeno como oxidante. Por ello podemos hablar que la electricidad y el hidrógeno como recursos renovables e inter-convertibles. [Winter, C. J., 2009].

En los próximos párrafos, se discutirán algunos aspectos importantes vinculados con la problemática del almacenamiento de hidrógeno, a los fines de dar el marco de referencia apropiado.

Tal como sucede con otras formas de obtener energía, la utilización de H₂ presenta algunas ventajas y desventajas. Entre sus ventajas se encuentra que es un tipo de energía limpia, sin emisiones que aporten al efecto invernadero, es un combustible transportable y con reservas prácticamente ilimitadas, de gran densidad energética y alta eficiencia en su uso en celdas de combustible [DOE]. Entre sus desventajas está el hecho que al no ser una fuente de energía primaria, la obtención de H₂ requiere un gasto energético, que deberá ser menor a la energía que puede extraérsele posteriormente y además, su almacenamiento, distribución y suministro presenta todavía elevados costos. Se sugiere que no hay actualmente a bordo de vehículos, hidruros metálicos recargables que satisfagan los objetivos del Departamento de Energía (DOE) de Estados Unidos que propusieron para el año 2017, al menos para esta aplicación específica [Pasini, J.M., 2013]. El hidrógeno es considerado como el candidato ideal como portador de energía para aplicaciones móviles y estacionarias. Sin embargo, la falta de tecnología de almacenamiento eficiente y seguro de hidrógeno a bordo se está convirtiendo en uno de los grandes obstáculos que impiden a sus aplicaciones industriales y es aquí donde se deberá dedicar mayor esfuerzo.

Se están realizando grandes logros a nivel tecnológico y en investigación y desarrollo (I+D) para solucionar estos y otros aspectos. Esto haría viable el uso del hidrógeno como un vector de energía y que sea una alternativa ecológicamente viable frente a su posible desventaja económica.

Las investigaciones actuales sobre sistemas de almacenamiento se centra principalmente en dos clases de materiales: hidruros complejos que contienen elementos ligeros tales como el boro, nitrógeno o aluminio (borohidruros, amidas, alanatos), y materiales metal-orgánicos estructurados y porosos denominados "MOF" (Metal Organic Frameworks) [Reardon, H., 2012].

Desafortunadamente, mientras que los hidruros almacenan grandes cantidades de hidrógeno, este se libera sólo a temperaturas relativamente altas. Por otro lado, los MOF

almacenan y liberan hidrógeno molecular fácilmente, pero sólo a temperaturas criogénicas [Murray L.J., 2009; Suh, M.P., 2012]. Los dos grupos de materiales representan dos diversos campos de la química por seguir desarrollando.

1.2.1 Métodos de almacenamientos de H₂

A continuación se describen seis diferentes métodos de almacenamiento de hidrógeno: hidrógeno gaseoso en cilindros de alta presión, hidrógeno líquido en tanques criogénicos, hidrógeno adsorbido, hidrógeno absorbido en sitios intersticiales en un metal y como hidruros metálicos y complejos [Zhou Li., 2005]. Estos últimos son los que ofrecen una manera más segura y eficiente para almacenar hidrógeno [Zuttel, 2003].

1) Almacenamiento por compresión en fase gas: La densidad volumétrica (ρ_V) es de 0.1 Kg/m³ y para incrementar la densidad volumétrica es necesario suministrar grandes compresiones lo que introduce elevados costos y materiales especiales de gran espesor para construir los cilindros. Por lo tanto, el aumento en la densidad volumétrica, para el almacenamiento en sistemas de gas a presión, es una situación de compromiso con la reducción de la densidad gravimétrica. La mayoría de los cilindros de presión que se han utilizado son de acero inoxidable, Cu o aleaciones de Al, que son en gran medida inmune a los efectos de hidrógeno a temperatura ambiente. La densidad de hidrógeno relativamente baja, junto con las altas presiones de gas en el sistema son inconvenientes importantes.

2) Almacenamiento como líquido en tanques criogénicos: El hidrógeno líquido necesita ser almacenado en tanques refrigerados a 21,2 K y a presión ambiente, usando un pre-enfriamiento con nitrógeno líquido (78 K). Para llevarse a cabo necesita de ciclos de licuación (Joule-Thomson) donde el gas se comprime primero, luego se enfría en un intercambiador de calor antes de someterse a una expansión isoentálpica, produciendo un poco de líquido. Este proceso resulta altamente costoso y factible únicamente en estado estacionario y con muy baja capacidad.

3) Por fisisorción de hidrógeno: El H₂ es fisisorbido o adsorbido físicamente sobre un absorbente de gran superficie específica. El proceso de absorción de hidrógeno es reversible y la cantidad de hidrógeno adsorbido es proporcional al área de la superficie del absorbente, que pueden ser carbón activado, carbón nano-estructurado, bajo la forma de nanotubos (NTC) y también otro tipo de configuraciones de carbono que presenta muy buenas perspectivas para almacenar H₂ son los fullerenos [Loutfy R., 2001]. Además de carbono nanoestructurados, se han investigado otros materiales nanoporosos para la absorción de hidrógeno como las zeolitas, [Broom D. P., 2013]. La cantidad de hidrógeno absorbido aumenta con la temperatura y la presión de absorción, sin embargo, es muy

poca la cantidad de hidrógeno desorbido y este comportamiento indica que la absorción es causada por una reacción química en lugar de fisisorción.

Las grandes ventajas del proceso de fisisorción para el almacenamiento de hidrógeno son la baja presión de funcionamiento, el bajo costo de los materiales y el simple diseño del sistema de almacenamiento. Los inconvenientes importantes son la baja densidad gravimétrica y volumétrica de hidrógeno, se requiere altas presiones y bajas temperaturas para su utilización.

4) Hidruros metálicos: Cuando la electronegatividad del elemento es mayor o igual a 2 se tienen los hidruros covalentes; si está comprendida entre 1 y 2 se tienen los mal llamados hidruros metálicos o intersticiales (mantienen la estructura y característica del metal, tal es así que son buenos conductores de la electricidad). y si la electronegatividad es inferior a la unidad se forman hidruros iónicos. Para que se forme el hidruro la electronegatividad del metal debe estar comprendida entre 1,22 y 1,35. Con esta condición formarían hidruros: Ti, Zr, Hf, Nb Ta, Pd; este es el único del grupo del Pt que forma hidruro. Sin embargo, el Mo de electronegatividad 1,3, no forma hidruro y sí lo forma el V, a pesar de poseer una electronegatividad de 1,45.

El hidrógeno reacciona con muchos metales (de transición y tierras raras) y sus aleaciones para formar hidruros. Principalmente se obtienen por síntesis directa a diversas presiones de hidrógeno y temperaturas comprendidas entre los 200-500 °C. Los hidruros intersticiales constituyen una de las vías propuestas para el almacenamiento de hidrógeno, ya que en algunos hidruros, la densidad volumétrica de hidrógeno es mayor que en el hidrógeno líquido, y las condiciones de seguridad de almacenamiento son satisfactorias.

Los hidruros intersticiales son compuestos no estequiométricos, su composición depende de la presión de hidrógeno sobre la muestra, y de la temperatura. La estructura cristalina de los hidruros metálicos es la típica de un metal con átomos de hidrógeno unidos químicamente al metal y que se encuentran en sitios intersticiales octaédricos o tetraédricos de la red del mismo, por la posibilidad del átomo de hidrógeno de ocupar sitios intersticiales en redes metálicas, debido a su pequeño tamaño y dada la ubicación del hidrógeno en dichos sitios, estos hidruros se llaman hidruros intersticiales. Este tipo de estructura se limita a la composiciones MH, MH₂, y MH₃, y pueden existir como sistemas multifases, es decir hidruros de distintas proporciones estequiométricas con los átomos de hidrógeno en huecos octaédricos o tetraédricos de la red metálica, dando hidruros binarios, o una combinación de los dos. Son ejemplo de éstos: VH₂, VH, ZrH₂, TiH₂, ScH₂, TaH, GdH₂ y el CeH₃.

También es posible formar hidruros de compuestos intermetálicos del tipo AB_xH_n (hidruros ternarios) donde A es un metal de transición o una tierra rara y tiende a formar hidruros metálicos estables y B, a menudo en menor concentración, es un metal de

transición con una baja afinidad por el H, que no forma hidruros o forma hidruros inestables. Son ejemplos de éstos: LaNi_5H_6 y el TiFeH_2 . Otros como el Ni, Pd, Pt ó Ru, aunque solo el Pd forma hidruros, son capaces de adsorber considerables cantidades de hidrógeno y son excelentes catalizadores para la disociación de hidrógeno para mejorar los procesos de hidrogenación. Son conocidas algunas relaciones de B:A (0.5,1,2,5) y se ha encontrado que forman hidruros con una relación de H/M (M=metal) de hasta dos. Han sido encontrado mayores proporciones H/M de hasta 4,5, por ejemplo para BaReH_9 [Markopoulos G., 2010]. Sin embargo, todos los hidruros con relación hidrógeno a metal de más de dos son compuestos iónicos o covalentes y pertenecen al grupo de hidruros complejos.

Los hidruros metálicos, debido a la transición de fase, pueden absorber grandes cantidades de hidrógeno a una presión constante, es decir, la presión no aumenta con la cantidad de hidrógeno absorbida. Las características de absorción de hidrógeno y desorción puede ser adaptado por sustitución parcial de los elementos constituyentes en la red huésped. Existen varias familias de compuestos intermetálicos interesantes para el almacenamiento de hidrógeno, las más conocidas son las AB_5 y AB_2 . Una de las características más destacada de los hidruros metálicos es la extremadamente alta densidad volumétrica de átomos de hidrógeno que presenta en la red huésped. Los hidruros metálicos pueden llegar a una densidad de hidrógeno de 115 kg/m^3 , por ejemplo, en el LaNi_5 . Los primeros hidruros conocidos fueron SmCo_5 , LaCo_5 y LaNi_5 estas fases son conocidas genéricamente como AB_5 y son las que utilizan las baterías comerciales actualmente [Okada M., 2002]. También se han reportado hidruros de muchos otros intermetálicos y aleaciones, principalmente Mg_2Ni y en fases de Laves del tipo AB_2 , ZrCr_2 , ZrV_2 , ZrTi_2 , ZrFe_2 [Westlake D., 1983; Huot J., 1995, Stein F., 2004].

Para la formación de hidruros intersticiales, una de las fases reportadas como captadoras de H_2 y capaces de almacenarlo en forma estable, son las denominadas fases de Nowotny del tipo η -fases, como por ejemplo fases del tipo $[\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x]_4\text{Ni}_2\text{O}_{0.3}$ y $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$ [Zabaliy I., 2001; Rotella F., 1983] entre otras. Sin embargo bajo condiciones similares de preparación pueden aparecer otras fases de estas aleaciones que también muestran buenas propiedades en la capacidad de absorber H_2 tales como las fases de Laves [Shaltiel, D., 1980; Stein F., 2005], aleaciones del tipo AB_2 que por esta razón son muy estudiadas como es el caso de ZrV_2 y las aleaciones donde se sustituyen en parte algunos de los metales, siendo algunas de ellas $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{V}_y)_2$, $\text{ZrV}_{1.5-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{1.5}$ y $\text{Zr}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ [Du, Y.L., 2001; Lupu, D., 1999; Zhang, T.B., 2012; Huot J., 1995]. Estudios de absorción de hidrógeno en η -fases del tipo Ti_2Ni revelaron que aleaciones que contenían circonio (Zr ($\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x$) $_4\text{Ni}_2\text{O}_{0.3}$ con $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$) presentaron una mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno (H/M~1.25) en comparación con $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_{0.3}$ (H/M=0.9),

además de que la estabilidad de los hidruros aumenta con el contenido de Zr. Por otro lado se encontró una dependencia sustancial de la capacidad y los ciclos de vida con la relación Ti/Zr, el contenido de oxígeno y la preparación de los electrodos [Zavaliy I., 2001]. Tanto las η - fases con o sin oxígeno presentan esta habilidad de captar el H_2 pero es conveniente agregar oxígeno para lograr estabilizar las mismas [Zavaliy I.Yu., 1995 y 1999, Zhou, X.-S., 2003 y 2005].

Los hidruros de metales son muy eficaces en el almacenamiento de grandes cantidades de hidrógeno de una manera segura y compacta, aunque siguen siendo un desafío para explorar.

5) Hidruros metálicos complejos: Metales de los grupos 1A, 2A y 3B como Li, Mg, B y Al dan una gran variedad de hidruros metálicos complejos, tales como alanos, amidas y los borohidruros ($[AlH_4]^-$, $[NH_2]^-$, $[BH_4]^-$) metálico, donde el hidrógeno se encuentra enlazado covalentemente al átomo central de los aniones “complejos”, en contraste con lo que ocurre en los hidruros intersticiales. La principal diferencia entre los hidruros metálicos [punto 4)] y los hidruros complejos radica en la posición del H en estos últimos. El hidrógeno ocupa los vértices de un tetraedro con elementos como B ó Al en el centro, la carga negativa del anión $[BH_4]^-$ ó $[AlH_4]^-$ se compensan con cationes como Li^+ ó Na^+ . Los Borohidruros metálico, $M(BH_4)_n$ (n es la valencia del metal M), se considera como uno de los material con un gran potencial para almacenamiento de hidrógeno, en particular el borohidruro de litio ($LiBH_4$) es considerado un material con alta densidad gravimétrica de hidrógeno [Züttel, A., 2003] y también debido a su alta conductividad eléctrica tiene importancia en aplicaciones de baterías de ión litio. Sin embargo, por las elevadas temperaturas de reacción y su lenta cinética se disminuye el potencial para aplicaciones prácticas de los borohidruros metálicos en general.

El objetivo de los sistemas de almacenamiento a bordo para vehículos, es lograr que sea seguro, reversible y que operen a una presión y temperatura moderada. Todos estos sistemas están limitados por enormes barreras cinéticas para la deshidrogenación y/o rehidrogenación en estado sólido, lo que constituyen importantes limitaciones aún para su aplicación práctica. Ninguno de los materiales actuales puede cumplir los requisitos de almacenamiento de hidrógeno a bordo de vehículos.

Existen aún muchos desafíos abiertos en este campo, como la reducción del tamaño del grano, el desarrollo de la nuevos sistemas, dopantes y catalizadores adecuados, buscar nanoporos favorables, estudiar más sobre la estructura y mecanismo de cristalización involucrados en el almacenamiento y la liberación de hidrógeno, que pueden contribuir a la aplicación práctica de $LiBH_4$ y otros hidruros complejos.

Científicos lograron por primera vez en 2011, cristalizar un tipo de hidruro, el borohidruro de magnesio (γ -Mg $(BH_4)_2$), que presenta la particularidad de combinar dos

propiedades, es altamente poroso como un MOF pero formado por un hidruro [Filinchuk Y. 2011]. Este nuevo compuesto puede almacenar, un 15 % en peso de hidrógeno, lo que representa una densidad de energía equivalente a 50 % de la del combustible diesel. Los científicos descubrieron que aproximadamente un tercio del nuevo material está vacío y este espacio puede almacenar diversas moléculas huésped, incluido el hidrógeno, nitrógeno y moléculas orgánicas pequeñas [Makal, T. A., 2012; He, Y., 2012]. Esta investigación abre un nuevo campo de materiales híbridos por la fusión de los compuestos MOF e hidruros. Estos tipos de materiales presentaron mejores propiedades de almacenamiento de gas y con estabilidad controlada que podrían ser sistemas de separación de almacenamiento de gas altamente selectiva.

Los compuestos metal-orgánico (MOF), son una nueva clase de materiales cristalinos porosos que actúan como un excelente candidato para el almacenamiento de hidrogeno en función de su áreas específica, estructuras controlables y excelentes propiedades electroquímicas. Algunos avances recientes y significativos en el desarrollo de MOF para aplicaciones de energía limpia, se revisan y se muestran como plataformas para la producción y almacenamiento de hidrógeno en pilas de combustible, baterías recargables de ion-litio, supercondensadores y células solares [Shun-Li, L., 2013; Xiang Z., 2013].

6) Reacciones químicas como vía de almacenamiento: El hidrógeno puede generarse por reacción del agua con metales u otros compuestos químicos.

El mayor desafío de este método de almacenamiento es la reversibilidad y el control del proceso de reducción térmica con el fin de producir el metal en un horno solar. El proceso ha sido exitosamente demostrado con Zn [Steinfeld, A., 2002, Melchior T., 2009].

Del análisis de las seis alternativas, surge el estudio de los hidruros metálicos y complejos, ítems 4) y 5), como los más indicados ya que presentan la ventaja que pueden operar a temperaturas y presiones moderadas y son también ventajosos desde el punto de vista económico porque usan metales de transición y no metales nobles como el Pt. Además, es posible intentar aumentar la densidad gravimétrica, desarrollando nuevos materiales. Es por ello que surge la necesidad de realizar investigación en química básica teniendo como objetivo el desarrollo de estas fases de elevada densidad gravimétrica y materiales relativamente más baratos.

Más recientemente han surgido otras fases para almacenar H₂, a través de nanomateriales y nanoconfinamiento. En la última década, han surgido los hidruros metálicos confinados dentro de nanoporos como una estrategia para influir en las características del material que son esenciales para el almacenamiento de hidrógeno reversible. Las temperaturas de liberación de hidrógeno se reducen sustancialmente en materiales con tamaño nanométricos, y las condiciones de reversibilidad son más suaves.

La estrategia, tiene también asociadas desventajas, inferior capacidades gravimétricas de hidrógeno y una mayor sensibilidad por la pasivación por oxidación [De Jongh, P.E., 2013]

Está claro que el tamaño de partícula e interfaces son herramientas importantes para cambiar las características funcionales de hidruros metálicos. Se acaba de empezar a explorar el impacto de nanoconfinamiento fundamentalmente en las propiedades físicoquímicas, ya que puede conducir a mejoras en la cinética de desorción de hidrógeno, mayor grado de estabilidad y/o las propiedades termodinámicas pueden ser mejoradas y adaptadas por la variación de los parámetros de textura nanoporosa, el nanoconfinamiento de hidruros metálicos tiene un gran potencial para el almacenamiento de energía.

El mundo en el siglo 21 se enfrenta a retos cada vez mayores en el desarrollo de sistemas energéticos más respetuosos del medio ambiente y sostenible, una posible solución es la 'química verde'. Se espera de la ciencia de los Nanomateriales para contribuir fuertemente en el desarrollo de nuevas nanoherramientas. Reacciones químicas de nanoconfinamiento pueden tener una amplia gama de aplicaciones importantes en el futuro próximo, por ejemplo, dentro del área de almacenamiento de productos químicos en energía renovable. Existen varios ejemplos para el almacenamiento de hidrógeno dentro de nanoconfinamiento, nanoporos y los nanomateriales, que pueden servir de inspiración para otros campos de investigación [Nielsen, 2011]. Una desventaja del esquema de nanoconfinamiento es, sin embargo, que el peso proporcionado por el material disminuye el contenido de hidrógeno gravimétrico. Por otro lado, el contenido de hidrógeno gravimétrico se puede aumentar mediante el uso de varios ciclos de adsorción de hidrogeno. El material de soporte nanoporoso puede mejorar significativamente las propiedades mecánicas (macro-escala), contribuir a la mayor estabilidad y para el rendimiento del material de almacenamiento de hidrógeno, que puede compensar la pérdida de capacidad gravimétrica.

Se puede anticipar que combinaciones de lo mencionado anteriormente tienen el potencial de ampliar aún más la variedad de materiales compuestos que se consideran en la actualidad para el almacenamiento de hidrógeno. Una combinación de los diferentes enfoques puede proporcionar una nueva ruta a una amplia gama de interesantes materiales de almacenamiento de energía en el futuro. Esto puede proporcionar una nueva inspiración para el posible descubrimiento de nuevos medios de almacenamiento de hidrógeno en estado sólido.

Una de las motivaciones del presente estudio es utilizar alternativas de vía química para obtener fases precursoras de aleaciones de Zr_xV_y y Zr_xTi_y que en general se preparan por métodos físicos. La hipótesis de trabajo propuesta es que es posible generar opciones de síntesis "suave" desde la química para producir aleaciones intermetálicas que mediante

tratamientos de reducción adecuados generan aleaciones metálicas, que sean capaces de absorber y almacenar hidrógeno.

El diseño de nanomateriales representa un enfoque emergente para desafiar las limitaciones del "clásico" almacenamiento de hidrógeno en sólidos. Propiedades físicas y químicas de almacenamiento pueden mejorarse y además puede tener resultados de mejoras significativos a partir de una nano-modificación. Algunos de los ejemplos son: los beneficios o mejoras en materiales por la adición, sustitución o dopaje con nanopartículas (para generar centros catalíticos para el spillover del hidrógeno por ejemplo). Por otro lado, la nanoestructuración del material huésped en sí mismo puede tener efectos profundos, por ejemplo nanofibras poliméricas y nanomateriales de hidruro pueden mostrar mejoras en el rendimiento en el almacenamiento de hidrógeno [Reardon, H., 2012]. En esto se encuentra el territorio relativamente inexplorado de los nanomateriales inorgánicos, compuestos que muestran normalmente ninguna absorción apreciable de hidrógeno en sus formas a granel.

Para lograr satisfacer estas condiciones, surge el método Sol-gel como un método de síntesis adecuado para obtener nanopartículas con elevada área específica. El método Sol-gel constituye una posibilidad para el logro eficiente de los compuestos nanoparticulados, [Livage J., 1989, Alarcón J., 2001]. Además, este método ofrece ventajas únicas para la fabricación de diferentes tipo de materiales, como polvos monodispersos, cerámicos multicomponentes, recubrimientos, fibras, materiales híbrido (orgánicos-inorgánicos), entre otros.

1.3 El método de síntesis Solgel

En la actualidad, resulta de gran interés la obtención de nuevos materiales constituidos por partículas de tamaños nanométricos. Las propiedades de estos materiales son modificadas y en la mayoría de los casos mejoradas cuando se sintetizan materiales de la escala del nanómetro en comparación de los mismos materiales obtenidos con tamaños de partícula mayores. Por ejemplo, la estructura electrónica, conductividad, reactividad, temperatura de fusión y cristalización, propiedades mecánicas y otras propiedades, varían cuando el tamaño de las partículas alcanza valores menores a un valor crítico (del orden de los nanómetros).

Dependiendo del método de síntesis utilizado, es posible modificar características y propiedades de los materiales para sus posibles aplicaciones tecnológicas y uno de los métodos nuevos más promisorios es el método Sol-gel.

1.3.1 Ventajas y desventajas

El proceso de sol-gel ofrece nuevos enfoques para la síntesis de óxido inorgánicos a

través de métodos químicos vía húmeda, donde a partir de precursores moleculares se dará lugar a una red de óxido inorgánico a través de reacciones de polimerización. Estas reacciones ocurren sobre todo en solución, que ofrece las ventajas propias de un proceso más suave que los métodos convencionales usados en la síntesis de aleaciones, donde se puede controlar las propiedades finales del producto deseado, ajustar la composición, modificar la estructura y morfología, antes de pasar finalmente a la formación de un gel. Este método ofrece muchas ventajas para la síntesis de sistemas oxídicos y solución sólida, con una variación de la estequiometría y una distribución homogénea de todos los componentes a nivel molecular, en comparación con métodos convencionales de reacción en estado sólido, que dada su baja reactividad, se requieren elevadas temperaturas, operando con escaso control sobre las propiedades finales, la temperatura a la que se obtienen los materiales y lo que tendrá influencia en la microestructura del material y sus propiedades.

Resumiendo, algunas de las motivaciones para la utilización de este método son:

- Elevada homogeneidad y pureza.
- Control del tamaño de las partículas, obtención de partículas nanométricas.
- Control de la morfología y superficies de los materiales.
- Obtención de materiales a bajas temperaturas.
- Fases uniformes y homogéneas en sistemas de multicomponentes.
- Propiedades térmicas y texturales importantes.

Sin embargo, este método de síntesis presenta muchos parámetros a tener en cuenta que están involucrados a lo largo del proceso Solgel, la química durante la hidrólisis y condensación (olación, oxolación) de los precursores, fisicoquímica de la agregación (etapa que condiciona la estructura del óxido) tales como interacciones partícula-partícula o partícula-solvente, finalmente la etapa de gelificación ya sea obteniéndose geles coloidales o poliméricos, que de acuerdo con la literatura geles poliméricos se hacen casi exclusivamente a partir de alcóxidos metálicos mientras que geles coloidales se forman típicamente a partir de soluciones acuosas de sales metálicas y finalmente el secado del gel. Las condiciones de síntesis y las etapas involucradas en general, resultan muy determinantes para obtener buenos resultados, por lo que cada paso tiene que ser optimizado en función de las propiedades del material y aplicación requerida que se está buscando. La química es uno de los principales puntos para el desarrollo de los procesos que están implicados

1.3.2 Etapas de la Síntesis Sol-Gel

Este método de síntesis consiste básicamente en dos tipos de reacciones químicas pero que conllevan una gran complejidad, una primera etapa es la hidrólisis del precursor inicial, para formar el hidróxido metálico y en una segunda etapa están las reacciones de condensación para obtener enlaces del tipo Metal-Oxígeno-Metal [Brinker C.J., 1990].

Reacciones:



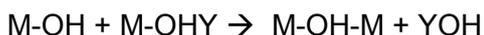
En donde M: átomo metálico

OR: radical alcóxido

Tan pronto como aparecen los grupos metal-hidroxilo se inicia el proceso de policondensación. Dependiendo de las condiciones experimentales de síntesis la policondensación puede efectuarse de 2 maneras diferentes, vía olación y vía oxolación.

Condensación:

a) Olación (formación de puentes hidroxilo a través de la eliminación de moléculas de agua ó disolvente).



En donde Y: átomo de hidrógeno o grupo alquilo

b) Oxolación (formación de puentes de oxígeno por medio de la eliminación de agua o disolvente):



Todas las reacciones mencionadas pueden ser descritas mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica SN2.

La estructura y morfología de la red polimérica será resultado de la contribución relativa de las reacciones de hidrólisis y condensación.

En forma de resumen podemos mencionar las diferentes etapas involucradas en una síntesis Sol-gel. En general, las etapas comprendidas durante la síntesis involucra primero la formación de un sol, el cual se forma luego de la mezcla homogénea de los precursores y posteriormente continúa la etapa de formación del gel, luego sigue su maduración o añejamiento y el secado del mismo. Además, dependiendo de la aplicación del material se continúa con un proceso de deshidratación o estabilización química (calcínación) y la densificación del mismo (importante sobre todo para aplicaciones cerámicas). Existe una gran variedad de fenómenos fisicoquímicos que se manifiestan en cada uno de estos procesos.

Mezclado de los Precursores: Esta etapa comprende desde la disolución de los alcóxidos en el disolvente elegido hasta la obtención de un sol compuesto de partículas

coloidales submicrónicas. El tamaño de éstas y su entrecruzamiento depende básicamente del pH de operación y de la relación de hidrólisis.

Formación del Gel: Con el transcurso del tiempo las partículas coloidales presentes en el sol se unen hasta conformar una estructura tridimensional. En el momento de la gelación, la viscosidad se incrementa repentinamente debido al crecimiento de las partículas. El sol se transforma en un gel.

Maduración: Esta etapa involucra el mantener al gel completamente inmerso en el disolvente inmediatamente después de su formación. Este periodo puede prolongarse por horas ó días. Durante la maduración, las reacciones de policondensación continúan, además de los fenómenos de solubilización y re-precipitación. Estos fenómenos llevan a una disminución en la porosidad de la estructura, con la consecuente disminución en el área específica del gel.

Secado del Gel: Esta etapa se caracteriza por la remoción del disolvente ocluido dentro del gel. En este proceso existen tensiones que pueden destruir la estructura del gel a menos que el proceso de secado se controle, por ejemplo a través del uso de surfactantes o por evaporación supercrítica, entre otros. En este último tipo de secado, la estructura del gel permanece intacta y el material obtenido se denomina "aerogel". En cambio, cuando el disolvente es evaporado por calentamiento a presión atmosférica se colapsa la estructura del gel y el material obtenido se denomina "xerogel".

Estabilización del Gel: Un gel seco contiene aún alta concentración de grupos hidróxilos superficiales quimosorbidos. El tratamiento a altas temperaturas provoca la deserción de tales especies y disminuye la sensibilidad del gel a la rehidratación produciéndose entonces un "gel estabilizado". Asimismo, este proceso térmico involucra fenómenos de pérdida de área superficial (sinterizado del material).

Densificación del Gel: Se conoce como una densificación del gel a muy altas temperaturas de hasta 1350-1500 °C para un proceso de densificación completa. Debido a un proceso de sinterizado, la densidad de las estructuras aumenta y los espacios vacíos disminuyen drásticamente como así también su área específica. El gel poroso original es entonces transformado a un vidrio denso.

Se busca ajustar los parámetros que inciden en el proceso solgel, que se llevará a cabo para obtener las fases metálicas precursoras, como por ejemplo: concentración y dispersión de la fuente metálica en la solución que generará el Sol de los precursores individuales y mixtos, el pH para evitar los procesos de precipitación, favorecer la hidrólisis y condensación que forman parte del mecanismo de formación del gel. Analizar cuál es la mejor combinación temperatura-tiempo en la obtención de un gel homogéneo, que repercutirá en la homogeneidad y calidad del material final obtenido. Se definirán condiciones standard a los efectos de comparar las distintas preparaciones. Los estudios

propuestos tendientes a conocer las interrelaciones entre las variables del proceso, conducirán a la mejor comprensión de estos sistemas y como consecuencia a un perfeccionamiento en su diseño.

Por otro lado es necesario que los metales que se estudiaran en esta tesis cumplan condiciones de similaridad para que puedan substituirse mutuamente, a los fines de formar intermetálicos en un amplio rango de composiciones [Sandrock, 1999]. Para que se produzca la solubilidad total tienen que darse cuatro condiciones, que se conocen como la Regla de Hume-Rothery:

1) **Factor de Tamaño:** diferencia de radios iónicos de A y B grandes supone una limitación en la solubilidad, el porcentaje de la diferencia relativa de radios iónicos debe ser pequeño ya que elementos de tamaño similar son más solubles.

2) **Factor de Estructura Cristalina:** si A y B poseen el mismo tipo de estructura cristalina se facilita la solubilidad entre ellos. El número de coordinación de los metales debe ser el mismo para que la solubilidad sea grande.

3) **Factor de Electronegatividad:** cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades de A y B, menor es la solubilidad.

4) **Factor de Valencia:** Cuanto más distintas sean las valencias de A y B menor es la solubilidad.

Es por ello que se seleccionaron los sistemas Zr-V y Zr-Ti, los cuales tendrán el mismo estado de oxidación (+4) para no distorsionar la red metálica, en este caso del ZrO_2 .

1.4 Método de síntesis por molienda

La molienda es el método primario para reducir el tamaño de partículas grandes y de partículas aglomeradas. En la industria es un método muy utilizado para la obtención de nanopartículas y polvos ultrafinos de cerámicos tales como carburos, una gran ventaja es la alta producción, aunque una de sus desventajas es su alta contaminación de Fe.

1.4.1 Objetivos y equipos de molienda

Algunos de los objetivos que se persiguen en un proceso de molienda son:

- Reducción de tamaños de partícula.
- Cambio de forma (en el caso de materiales dúctiles).
- Aglomeración.
- Formación de aleación al estado de sólido (aleación mecánica).
- Mezcla en estado sólido (aleación incompleta).
- Modificación, cambio o alteración de las propiedades del metal (densidad, fluidez y endurecimiento en el caso de aleación mecánica).

- Obtención de fases metaestables (fuera de equilibrio) tal como aleaciones amorfas, soluciones sólidas sobresaturadas y estructuras nanocristalinas.
- Obtención de los materiales para almacenar hidrógeno:

En particular, la preparación de materiales para almacenamiento de H₂ se basan fundamentalmente en el empleo de procedimientos de molienda mecánica. La molienda mecánica (MM) es el proceso por el cual se puede lograr la reducción de tamaño de un sólido mediante la aplicación de esfuerzos de corte y/o compresión. Durante el proceso de molienda se introducen además defectos, se acumulan tensiones, etc. [Suryanarayana, C. 2001]. Además de la reducción de tamaño, la molienda mecánica en atmósfera de hidrógeno (MMR–molienda mecánica reactiva) permite obtener fase(s) hidruro(s). La simpleza de los procedimientos de molienda permitió su empleo en distintas condiciones para: poder reducir el tamaño de las partículas y así aumentar la superficie específica para la reacción con hidrógeno, lograr un mayor grado de mezclado entre los componentes de los materiales.

Existen diferentes tipos de molinos para llevar a cabo una molienda como:

- Molino Vibratorio SPEX
- Molino planetario
- Molino atricionador
- Molino horizontal rotatorio Simoloyer
- Molino Horizontal de bolas

Uno de los más utilizados e importantes es el molino horizontal de bolas, considerado como uno de los más efectivos en la reducción de tamaño de partícula de polvos y alta producción. El molino horizontal de bolas es un dispositivo de molienda característico. Durante la molienda, las fuerzas actúan en las partículas para modificar su forma y tamaño (Ver figura 1.3). El impacto, el desgaste, el esfuerzo de corte, y la compresión afectan al tamaño y forma de la partícula [Suryanarayana, C. 2001].

1.4.2 Molienda en un molino de bolas

La operación del molino es la siguiente: las bolas y el polvo llevan una rotación alrededor del molino y cuando las bolas caen en el molino, golpean al polvo atrapado contra otras bolas, como se puede ver en la Figura 1.3.

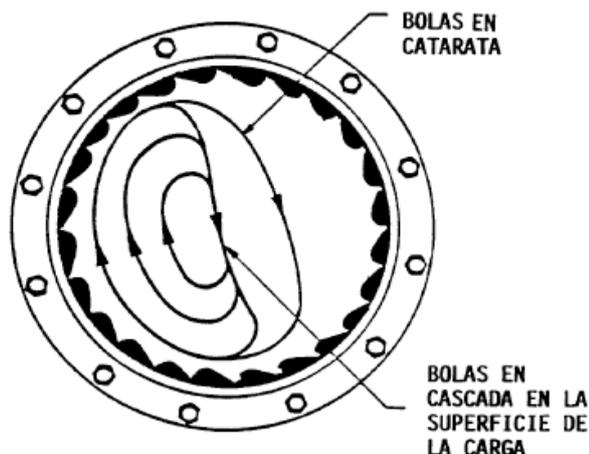


Figura 1.4: Ilustración del movimiento en un molino rotatorio de bolas a una velocidad normal de operación.

En primer lugar, el impacto masivo produce fragmentación o desintegración completa de algunas partículas (fractura) debido a la violencia con la cual las partículas son arrojadas. En segundo lugar, un golpe de refilón puede astillar una esquina (astillamiento); este mecanismo redondea rocas irregulares a piedras esféricas. En tercer lugar, la fricción produce desgaste de las superficies (abrasión). El astillamiento y la abrasión conducirán a la producción de material fino.

En cualquier molino rotatorio de bolas, bajo condiciones normales, estarán operando todos estos mecanismos de reducción de tamaño. Los valores de la velocidad específica de ruptura es el efecto de la suma de estos mecanismos. Debido a la extensa variedad de tipos de impacto presentes en este tipo de molino, cargado con pesadas bolas de acero, es aún posible que los mecanismos se traslapen formando una acción continua de ruptura. A una velocidad de rotación baja, las bolas presentan una acción de volteo.

La serie de colisiones con otras bolas, mientras una bola da tumbos, es el método principal de transferir esfuerzos a las partículas. La fracción de velocidad crítica a la cual estos procesos ocurren depende de las condiciones de llenado, entre otras.

Para el caso de ruptura de partículas de tamaño normal, al no ser demasiado grandes son completamente fracturadas, parece que el número mayor de impactos de bola-polvo-bola causados por el rodar en cascada es lo óptimo para la ruptura.

Los molinos pueden ser clasificados en función de la energía que éstos pueden entregar al material. Este criterio se basa en trabajos donde se estableció que el grado de refinamiento microestructural del material que se puede lograr depende principalmente de la energía por golpe (injected shock power): $P [W] = F [Hz] \times EK [J]$ donde EK es la energía cinética del medio de molienda (bola individual). La energía por golpe puede ser también expresada por unidad de masa del medio de molienda. Ésta depende principalmente de las características del molino, como así también de los parámetros de molienda como por

ejemplo tamaño del medio de molienda, velocidad, etc. Sin embargo, los parámetros de molienda sólo influyen en el valor de la energía por golpe dentro de cierto rango dado por las características del molino. Por lo anteriormente expuesto, los molinos se pueden clasificar en:

1. Molinos de baja energía (energía por golpe por unidad de masa $< 0,002$ W/g, frecuencia: 0,16 – 2,7 Hz) [Coutsiers, J.P., 2002].
2. Molinos de energía intermedia ($0,001$ W/g $<$ energía por golpe por unidad de masa $< 0,22$ W/g, frecuencia: 4,7 – 30,0 Hz) [Puszkiet, J.A, 2010].
3. Molinos de alta energía ($0,20$ W/g $<$ energía por golpe por unidad de masa $< 0,24$ W/g, frecuencia: 200 Hz) [Suryanarayana, C. 2001; Schwarz, R.B., 1986].

Los parámetros de la molienda en un molino de bolas son los tipos de medios de molienda (material de bolas), la velocidad del molino, la superficie de las bolas, la distribución de tamaños de bolas y su densidad.

La velocidad del molino es una variable importante, ya que permite que actúen las fuerzas de colisión y que se transmita la energía cinética entre dos o más elementos de molienda. El movimiento de las bolas varía mucho, actuando también las fuerzas de fricción entre los elementos de molienda, debido al movimiento rotacional y el contacto de las paredes con las bolas.

La superficie áspera o dura de las bolas es un factor importante en la molienda, ya que la superficie muy áspera y una gran energía de fricción, incrementan la acción abrasiva. Las fuerzas de fricción ejercen una acción de desgaste entre las partículas ó en la superficie de las bolas, y las fuerzas de impacto reducen los tamaños de partículas en la molienda y dependen directamente de la masa y la velocidad de los medios de molienda. Las fuerzas de colisión varían mucho, debido al movimiento complejo de los medios de molienda y la variación de velocidad, así como a la longitud de la trayectoria de las partículas. La viscosidad del fluido en la molienda también afecta el ritmo de colisión.

Cuando las fuerzas son muy enérgicas, la soldadura puede ocurrir entre las partículas de polvo y las bolas ó entre las partículas de polvo y las paredes del molino.

Cuando la soldadura en frío que ocurre entre partículas es el proceso dominante, se forman agregados que pueden alcanzar tamaños del orden de milímetros. Cuando la etapa dominante es la fragmentación, se alcanzan tamaños de partícula del orden de nanopolvos.

Es importante mencionar que la formación por soldadura en frío de agregados es un proceso no adecuado para la obtención de los nanopolvos. El predominio de cada una de las etapas depende de la naturaleza misma del material a refinar en tamaño de partícula, pero también de otras variables de proceso importantes, tales como, los aditivos o agentes de control, la cantidad de polvo a moler y la cantidad de fluido a emplear como agente de control

1. 5 Hipótesis de trabajo

El desarrollo y estudio de nuevos materiales, constituidos por partículas de tamaños nanométricos, resulta muy interesante debido a las nuevas características que ellos pueden presentar, en general se descubren propiedades nuevas y/o mejoradas cuando se sintetizan materiales de la escala del nanómetro en comparación de los mismos materiales obtenidos con tamaños de partícula mayores.

Para formar los hidruros intermetálicos, previamente se debe lograr el aleado de los metales y en este trabajo se pretendió encontrar métodos de síntesis más suaves para la preparación de compuestos binarios Zr-V y Zr-Ti a los efectos de obtener fases tipo AB, AB₂ o A_xB_y que serían las fases precursoras de los hidruros intersticiales. Tales materiales deberán tener elevada superficie para favorecer la etapa de absorción disociativa, limitante en la formación de hidruros y previa a la difusión del gas hacia un hueco intersticial en la matriz de los metales A y B. De modo que se requieren métodos de síntesis que conduzcan a la generación de nanopartículas (ya que en éstas se maximiza la relación área/volumen) y por ello el uso del método Solgel, que conlleve a la formación de materiales nanoestructurados

En general, dichas aleaciones se preparan a partir del aleado mecánico de los metales, partiendo en todos los casos de los metales puros (con elevada pureza) que constituyen condiciones altamente costosas y difíciles de llevar a la práctica para la producción industrial. Los métodos comúnmente utilizados para la obtención de estas fases son métodos físicos como ablación láser, plasma, fusión por arco o molienda de alta energía entre otras técnicas que resultan muy costosas y además es difícil garantizar una composición homogénea de dichas aleaciones.

Este trabajo se centra principalmente en el estudio de la síntesis, a través de métodos en solución (Sol-gel) a escala laboratorio y la caracterización de las fases precursoras nanoestructuradas de los sistemas oxidicos Zr-V y Zr-Ti. Por otro lado, se estudia la posible formación de fases reducidas para la formación de aleaciones e hidruros intermetálicos nanoestructurados de los sistemas Zr-V y Zr-Ti, obtenidas mediante tratamientos térmicos en atmósferas reductoras.

Dichos tratamientos consisten en la reducción de los óxidos mediante reducción en atmósfera de H₂ (TPR) y a través de molienda mecánica reactiva en atmósfera de hidrógeno. La disminución en el tamaño de los óxidos conlleva a disminuir la temperatura de reducción de los mismos [Cangiano M., 2008], además de las enormes mejoras en sus propiedades.

Por otro lado, como se mencionó párrafos más arriba la incorporación de oxígeno en pequeñas proporciones, a través de la incorporación de óxido, tiende a estabilizar las fases

que presentan la posibilidad de almacenar H₂ y en este caso se plantea poder satisfacer este requisito al partir ya de precursores oxídicos.

Se realiza un estudio de estos sistemas a través de una caracterización completa y exhaustiva, debido a que no se dispone de información suficiente en la literatura acerca del estudio de la reducción de estas fases oxídicas.

Todos los procesos se llevaron a cabo en micro-escala y en cuanto a la caracterización de las fases y al análisis de los resultados, se obtuvieron muestras representativas en cada etapa, lo que permitirá un seguimiento estrecho de las transformaciones de estos materiales.

Para la etapa de incorporación de H₂ se utiliza un equipo volumétrico que trabaja con presión de H₂ y en un rango de temperaturas para la medición de los ciclos de Absorción/Desorción, estabilidad de las fases, vida útil, etc., que caracterizarán a los materiales sintetizados (ciclos de hidruración y deshidruración). De esta manera, se estudiarán materiales con una potencial aplicación en almacenamiento de H₂, con lo que se pretende contribuir a la implementación de la economía del Hidrógeno.

1.6 Objetivos

En el caso de este trabajo en particular, se hará hincapié en la síntesis y caracterización fisicoquímica de materiales nanoestructurados del sistema Zr-V y del sistema Zr-Ti, abordándose la síntesis y caracterización de fases precursoras oxídicas, en particular los óxidos mixtos del sistema Zr-V y Zr-Ti, como así también de las fases formadoras de aleaciones e hidruros binarios nanoestructurados, incluyendo además el estudio de los hidruros metálicos individuales.

Para obtener condiciones de síntesis reproducibles a escala del laboratorio, poder caracterizar los sistemas propuestos, y debido a que no se disponía de mucha información acerca del estudio de la reducción de estas fases oxídicas, es que se plantearon los siguientes objetivos:

1.6.1 Generales

A. Seleccionar las vías de preparación de fases precursoras en solución más convenientes para la obtención de los óxidos individuales y mixtos de los sistemas Zr- V y Zr-Ti.

B. Estudiar el método Sol-gel para sintetizar los sistemas oxídicos Zr-V y Zr-Ti, desarrollando un método confiable y reproducible para formar soluciones sólidas de composiciones variables.

C. Intentar la obtención de aleaciones e hidruros nanoestructurados de los sistemas Zr-Ti y Zr-V.

D. Caracterizar fisicoquímica, estructural y térmicamente los sólidos obtenidos, mediante distintas técnicas.

E. Evaluar otras posibles aplicaciones para los materiales obtenidos.

1.6.2 Particulares

1) Analizar distintas opciones para desarrollar los polimorfos de ZrO_2 parcial o totalmente estabilizados (tetragonal y/o cúbica), que son atractivos desde el punto de las potenciales aplicaciones.

2) Estudiar diferentes alternativas para obtener la reducción del V^{5+} a los fines de alcanzar un producto homogéneo, reproducible y estable.

3) Estudiar el efecto de los parámetros de la síntesis Solgel en la obtención de los precursores oxídicos y explorar distintas relaciones atómicas Zr:V y Zr:Ti

4) Evaluar y comparar los procesos de reducción de los materiales oxídicos para la obtención de aleaciones e hidruros.

5) Estudiar las propiedades microestructurales y termodinámicas del sistema metálico Zr-Ti.

1.7 Referencias

ADA Council on Scientific Affairs. "Titanium applications in dentistry", J. Am. Dent. Assoc. 134, 347-349, **2003**.

Adell R.; U. Lekholm; U. Rocker; P. Brånemark, "A 15 year study of osseointegrated implants in the treatment of the treatment of the edentulous jaw," Int. J. Oral Surg. 6, 387, **1981**.

Aebi, F., "Phasenuntersuchungen im System Vanadin.Sauerstoff und die Kristallstruktur von $V_{12}O_{26}$ ", Helv. Chim. Acta, 31, 8-21, **1948**.

Afanasiev P., "Mixed TiO_2 - ZrO_2 support for hydrotreating, obtained by co-precipitation from Zr basic carbonate and Ti oxosulfate", Catalysis Communications 9, 734-739, **2008**.

Alarcón J., "Synthesis and characterization of vanadium-containing ZrO_2 solid solutions pigmenting system from gels", Journal of Materials Science 36, 1189-1195, **2001**.

Aldebert P., Traverse J. P., "Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature", J. Am. Ceram. Soc. 68, 34-40, **1985**.

Angeles-Rosas M., Camacho-López M. A., Ruiz-Trejo E., "Structure, conductivity and luminescence of 8 mol% scandia-doped zirconia prepared by sol-gel" Solid State Ionics 181, 1349-1354, **2010**.

Aoki K., A. Memezawa, T. Masumoto, "Amorphization of Ti-Zr powders by mechanical alloying in H₂, N₂ and O₂ atmospheres", *Materials Science and Engineering: A* 181, 1263-1267, **1994**.

Aoki K., A. Memezawa, T. Masumoto, "Nitrogen-induced amorphization of Ti-Zr powders during mechanical alloying", *Applied Physics Letters* 61, 1037-1039, **1992**.

Aruna S.T., Balaji N., Rajam K.S., "Phase transformation and wear studies of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings containing various mol% of yttria" *Materials Characterization* 62, 697–705, **2011**.

Bachmann H. G., Anuro, F. R. & BenNns, W, H., "The crystal structure of vanadium pentoxide", *Z. Krist, Lli*, 110-131, **1961**.

Bannister M. J. and Barnes J. M., "Solubility of TiO₂ in ZrO₂" *J. Am. Ceram. Soc.* 69, C269-C271, **1986**.

Bavya Devi K., Singh K, Rajendran N., "Sol-gel synthesis and characterisation of nanoporous zirconium titanate coated on 316L SS for biomedical applications" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 59 pp. 513–520, **2011**.

Bianco A., G. Gusmano, R. Freer, P. Smith, "Zirconium titanate microwave dielectrics prepared via polymeric precursor route" *Journal of the European Ceramic Society* 19, 959–963, **1999**.

Booth F. T. and Peel G. N., "Preparation and Properties of Some Zirconium Stains" *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 61, 359, **1962**.

Brinker C.J. & G.W. Scherer, "Sol-gel Science". Academic Press, San Diego, **1990**

Broom D. P., Thomas K. M., Gas adsorption by nanoporous materials: Future applications and experimental challenges, *Materials Research Society Bulletin*, 38, Issue 5, 412-421, **2013**.

Brown F. H. and Duwez P., "The zirconia-titania system," *J. Am. Ceram. Soc.* 37, 129-132, **1954**.

Cangiano M. de los A., Carreras A.C., Ojeda M.W., Ruiz M. del C., A new chemical route to synthesize Cu–Ni alloy nanostructured particles, *Journal of Alloys and Compounds* 458, p. 405–409, **2008**.

Carrera R., Castillo N., Arce E., Vázquez A. L., Moran-Pineda M., Montoya J. A., Del Ángel P., and Castillo S. "Analysis of Polymorphic Nanocrystals of TiO₂ by X-Ray Rietveld Refinement and High-Resolution Transmission Electron Microscopy: Acetaldehyde Decomposition" *Research Letters in Nanotechnology*, Vol. 2008, 1-5, **2008**.

Chaturvedi T. P., An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys). *Indian Journal Dental Research* 20, 91-8, **2009**.

Chou T.P., Chandrasekaran C., Limmer S.J., Seraji S., Wu Y., Forbess M.J., Nguyen C., Cao G.Z., Organic–inorganic hybrid coatings for corrosion protection, *Journal of Non-Crystalline Solids* 290, 153-162, **2001**.

Cosentino I. C., E.N.S. Muccillo, R. Muccillo "Development of zirconia-titania porous ceramics for humidity sensors", *Sensors and Actuators B* 96, 677–683, **2003**.

Coughanour L. W., Roth R. S., and DeProsse V. A., "Phase equilibrium relations in the systems lime-titania and zirconia-titania," *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 52, 37-42, **1954**.

Coutsiers, J.P., "Efecto de los distintos parámetros de molienda en un molino a bolas rotatorio". Reporte: Beca de verano. Instituto Balseiro (UNCuyo–CNEA), Centro Atómico Bariloche, **2002**.

Das D., Mishra H.K., Parida K.M., Dalai A.K., "Preparation, physico-chemical characterization and catalytic activity of sulphated ZrO_2 – TiO_2 mixed oxides", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 189, 271-282, **2002**

De Jongh, P.E., Allendorf, M., Vajo, J.J., Zlotea, C., Nanoconfined light metal hydrides for reversible hydrogen storage, *Materials Research Society Bulletin* 38, Issue 6, 488-494, **2013**.

Denry I., Kelly R. J., "State of the art of zirconia for dental applications", *Dental Materials* 24, 3, 299-307, **2008**.

Dikova Ts., Milkov M., "Application of Ti and Ti alloys in dental implantology", *Machines, Technologies, Materials (MTM virtual journal)*, Issue 3, 48-50, **2012**.

DOE: U.S. Department of Energy, Fuel Cell Technologies Office, <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp>

Doménech A., Alarcón J., **-A:** "Determination of hydrogen peroxide using glassy carbon and graphite/polyester composite electrodes modified by vanadium-doped zirconias", *Analytica Chimica Acta* 452, 11–22, **2002**.

Doménech A., Alarcón J., **-B:** "Electrochemistry of vanadium-doped tetragonal and monoclinic ZrO_2 attached to graphite/polyester composite electrodes", *J Solid State Electrochem* 6, 443-450, **2002**.

Dondi M., Matteucci F., Zama I., Cruciani G., High- performance yellow ceramic pigments $Zr(Ti_{1-x-y}Sn_{x-y}V_yM_y)O_4$ (M = Al, In, Y): crystal structure, colouring mechanism and technological properties. *Mater. Res. Bull.* 42, 64-79, **2007**.

Dondi M., Matteucci F., Cruciani G., "Zirconium titanate ceramic pigments: Crystal structure, optical spectroscopy and technological properties" *Journal of Solid State Chemistry* 179, 233-246, **2006**.

Du, Y.L., Yang, X.G., Zhang, Q.A., Lei, Y.Q., Zhang, M.S, Phase structures and electrochemical properties of the Laves phase hydrogen storage alloys $Zr_{1-x}Ti_x(Ni_{0.6}Mn_{0.3}V_{0.1}Cr_{0.05})_2$, *International Journal of Hydrogen Energy* 26, p. 333-337, **2001**

Enache D. I., Bordes E., Ensuque A., Bozon-Verduraz F., "Vanadium oxide catalysts supported on titania and zirconia II. Selective oxidation of ethane to acetic acid and ethylene, *Applied Catalysis A: General* 278 103-110, **2004**.

Ericsson I, U., Lekholm, P. Branemark, J. Lindhe, P. O. Glantz and S. Nyman, "A clinical evaluation of fixed bridge restorations supported by the combination of teeth and osseointegrated titanium implants," *J. Clin. Periodontol* 13, 307, **1986**.

Espitia-Cabrera L., M.E. Contreras García, P. Bartolo-Pérez, J.L. Peña J. Reyes Gasga, L. Martínez., "Recubrimientos de circonia depositados por electroforesis sobre acero 316L". *Revista Mexicana de Física* 51, 311-315, **2005**.

Feth M.P., A. Weber, R. Merkle, U. Reinöhl, H. Bertagnolli, "EXAFS and X-ray diffraction studies on sol-gel prepared zirconium titanium oxides" *Journal of Non-Crystalline Solids* 298, 43-52, **2002**.

Filinchuk Y., Bo R., Torben R. J., Dmitriev V., Chernyshov D., and Hagemann H.; "Porous and Dense Magnesium Borohydride Frameworks: Synthesis, Stability, and Reversible Absorption of Guest Species". *Angewandte Chemie International Edition* 50, 11162 –11166, **2011**.

Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and applications*. Tokyo (Japón): BKC, **1999**.

Fukuya M., Hirota K., Yamaguchi O., "Sintering and characterization of yttria-stabilized cubic zirconia with alumina derived from solid solution", *Materials Research Bulletin* 29, 619-628, **1994**.

Gamba, N. "Efecto del carbono sobre el comportamiento térmico de precursores de ZrO₂-Fe₂O₃". *Revista Asociación Argentina de Materiales (SAM)* 4, 8, **2007**.

Gao S., Chen X., Wang H., Mob J., Wu Z., Liu Y., Weng X., "Ceria supported on sulfated zirconia as a superacid catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃" *Journal of Colloid and Interface Science* 394, 515–521, **2013**.

Garvie R. C., "Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as Crystallite Size Effect", *The Journal of Physical chemistry* 69, Number 4, 1238-1243, **1965**

George A, Solomon Sam, Thomas J.K., John A., "Characterizations and electrical properties of ZrTiO₄ ceramic", *Materials Research Bulletin* 47, 3141-3147, **2012**.

Grandin H. M., S. Berner, M. Dard, "A Review of Titanium Zirconium (TiZr) Alloys for Use in Endosseous Dental Implants", *Materials* 5, 1348-1360, **2012**.

Guglielmi M., "Sol-gel coatings on metals", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 443-449, **1997**.

Guzonas D.A., J.S. Wills, G.A. McRae, S. Sullivan, K. Chu, K. Heaslip, M. Stone, "Corrosion-Resistant coatings for use in a supercritical water CANDU[®] reactor", 12th

International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System, **2005**.

Hashimoto K., Irie H., Fujishima A., "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects" Japanese Journal of Applied Physics 44,12, 8269–8285, **2005**.

He, Y., Zhou, W.; Krishna, R., Chen, B., Microporous metal-organic frameworks for storage, and separation of small hydrocarbons, Chemical Communications 48, 11813-11831, **2012**.

Hernández Enríquez J. M., García Serrano L. A., García Alamilla R., Cortez Lajas L. A., Cueto Hernández A., "Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO₂ con fase monoclinica", Superficies y Vacío 22, 1-9, **2009**.

Ho W. F., C. H. Cheng, C. H. Pan, S. C. Wu, H. C. Hsu, "Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti–10Zr–X alloys", Materials Science and Engineering: C 29, 36-43, **2009**.

Ho W.-F., W. K. Chen, S.-C. Wu, H. C. Hsu, "Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti–Zr alloys", Journal of Materials Science: Materials in Medicine 19, 3179-3186, **2008**.

Howard C. J., Hill R. J. and Reichert B. E., "Structures of ZrO₂ polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction", Acta Cryst. B 44, 116, **1988**.

Hsu H. C., S. C. Wu, Y. C Sung, W. F. Ho, "The structure and mechanical properties of as-cast Zr–Ti alloys", Journal of Alloys and Compounds 488, 279-283, **2009**.

Hsu H. C., S. C. Wu, S. K. Hsu, Y. C. Sung, W. F. Ho, "Effects of heat treatments on the structure and mechanical properties of Zr–30Ti alloys", Materials Characterization 62, 157-163, **2011**.

Hubert J., Denis V., Francis P., "Vanadium oxide films for optical switching and detection", Opt. Eng. 32 (9), 2092-2099, **1993**.

Hund, F., "ZrTiO₄-mixed phase pigments". Z. Anorg. Allg. Chem. 525, 221-229, **1985**.

Huot J., Akiba E., Ishido Y., Crystal structure of multiphase alloys (Zr,Ti)(Mn,V)₂, Journal of Alloys and Compounds 231, 85-89, **1995**.

Huot J., Akiba E. Iba H., "Crystal structure and phase composition of alloys Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{1-y}V_y)₂", J. Alloy Comp. 228, 181, **1995**.

Jagadish C. Ray, Ranjan K. Pati, P. Pramanik, "Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ)", Journal of European Ceramic Society 20 1289, **2000**.

Jain M.K., Bhatnagar M.C, Sharma G.L, "Effect of Li⁺ doping on ZrO₂–TiO₂ humidity sensor", Sensors and Actuators B: Chemical 55, 180-185, **1999**.

Jang H. D., Kim SK, Kim SJ. "Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties" J. Nanopart. Res. 3: 141-147, **2001**.

Kambur A., Pozan G. S., Boz I., "Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-ZrO₂ binary oxide nanoparticles" *Applied Catalysis B: Environmental* 115–116, 149-158, **2012**.

Kelly J. R., I. Denry, " Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview", *Dental Materials* 24, 3, 289-398, **2008**.

Kim S., Chung K.-Y., "Neo Energy Storage Technology: REDOX Flow Battery", *IT Convergence and Security 2012, Lecture Notes in Electrical Engineering* 215, 1231-1236, **2013**.

Kroschwitz J. I., Howe-Grant M Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, Vol. 25, 4th edn. Wiley, USA, 853, **1998**.

Kubo K., Hosokawa S., Furukawa S., Iwamoto S., Inoue M., "Synthesis of ZrO₂-TiO₂ solid solutions by various synthetic methods in the region of high zirconium contents", *J Mater Sci* 43, 2198-2205, **2008**.

Kustov A.L., Kustova M.Yu, Fehrmanna R., Simonsen P., "Vanadia on sulphated-ZrO₂, a promising catalyst for NO abatement with ammonia in alkali containing flue gases", *Applied Catalysis B: Environmental* 58, 97–104, **2005**.

Lamas D.G., Juárez R.E., A. Caneiro, N.E.Walsøe de Reca, "Preparation of novel calcia-stabilized TZP ceramics" *Nanostructured Materials* 10, 7, 1199-1207, **1998**.

Lamas D.G., Rosso A.M., Suarez Anzorena M., Fernández A., Bellino M.G., Cabezas M.D., Walsøe de Reca N.E. y Craievich A.F., "Crystal structure of pure ZrO₂ nanopowders" *Scripta Materialia* 55, 553-556, **2006**.

Lautenschlager E. P., and P. Monaghan. "Titanium and titanium alloys as dental materials" *Int. Dent. J.* 43, 245-253, **1993**.

Lee W.E., Rainforth W.M., "Ceramic microstructures: property control by processing", Chapman & Hall, London, **1994**.

Liu Z., Ji Weijie, Dong Lin, Chen Yi, "The incorporated dispersion of vanadium oxide and its influence on the textural properties of tetragonal ZrO₂" *Materials Chemistry and Physics* 56, 134-139, **1998**.

Livage J., Sanchez C., Henry M., Doeuff S., *The Chemistry of the Sol-Gel Process*, *Solid State Ionics* 32/33, 633-638, **1989**.

López-López E., Moreno R., Baudín C., "Titanato de circonio: estabilidad termodinámica y expansión térmica", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 50, 4, 169-178, **2011**.

Loutfy R., Wexler E., Feasibility of fullerene hydride as a high capacity hydrogen storage material, *DOE Hydrogen Program Review, Proceedings of the* **2001**.

Lupu, D., Biriş, A.R., Indrea, E., Biriş, A.S., Bele, G., Schlapbach, L., Züttel, A., Hydrogen absorption and hydride electrode behaviour of the Laves phase ZrV_{1.5-x}Cr_xNi_{1.5}, *Journal of Alloys and Compounds* 291, 289-294, **1999**.

Lustman B., F. Kerze, "The metallurgy of Zirconium", McGraw-Hill, New Cork, 19, **1995**.

Macana J., Gajovic A., Ivankovic H., "Porous zirconium titanate ceramics synthesized by sol-gel process", Journal of the European Ceramic Society 29, 691-696, **2009**.

Mahmood Q., A. Afzal, H. M. Siddiqi, A. Habib, "Sol-gel synthesis of tetragonal ZrO₂ nanoparticles stabilized by crystallite size and oxygen vacancies", Journal of Sol-Gel Science and Technology 67, 3, 670-674, **2013**.

Makal, T. A., Li, J. R., Lu, W., Zhou, H. C., Methane storage in advanced porous materials, Chemical Society Reviews, 41, Issue 23, 7761-7779, **2012**.

Manicone P.F., Rossi Iommetti P., Raffaelli L., "An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications", Journal of Dentistry 35, 11, 819-826, **2007**.

Manriquez M., M. Picquart, X. Bokhimi, T. López, P. Quintana, and J. M. Coronado, "X-Ray Diffraction, and Raman Scattering Study of Nanostructured ZrO₂-TiO₂ Oxides Prepared by Sol-Gel", J. of Nanoscience and nanotechnology, 6, 6629, **2008**.

Markopoulos G., Kroll P., Hoffmann R., Compressing the Most Hydrogen-Rich Inorganic Ion, Journal. of the American Chemical Society 132, 748-755, **2010**.

Martins M.E., H.A. Peretti, E. Spinadel, C.F. Zinola y A. Visintin, Conversión y almacenamiento de energía basados en hidrógeno. Estado del arte y propuesta de estrategias en el Mercosur, Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. 31, Nº 2, 99-114, **2008**.

McCullough J. D., Trueblood K. N., "The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂)" Acta Cryst. 12, 507-511, **1959**.

McHale A. E. and Roth R. S., "Low-temperature phase relationships in the system ZrO₂-TiO₂" J. Am. Ceram. Soc. 69, 827-832, **1986**.

Melchior T., Piatkowski N., Steinfeld A., H₂ production by steam-quenching of Zn vapor in a hot-wall aerosol flow reactor, Chemical Engineering Science 64, 1095, **2009**.

Monros G., Carda J., Tena M. A., Escribano P. and Alarcón J., "Synthesis of ZrO₂-V₂O₅ pigments by sol-gel methods" Trans. Brit. Ceram. Soc. 90, 157, **1991**.

Morales W. G., A. Sequeira, E. Chamorro, M. Braga, A. Sobral, H. De Sousa, E. R. Herrero, "Catálisis heterogénea en la obtención de biodiesel", Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente 16, 9.15-9.22, **2012**.

Murray J. L., "Binary alloy phase diagrams", in: H. Baker (Ed.), Alloys phase diagrams, ASM International, Materials Park, OH, 340, **1987**.

Murray, L. J., Dinc, M., Long, J.R, Hydrogen storage in metal-organic frameworks, Chemical Society Reviews, 38, Issue 5, 1294-1314, **2009**.

Narushima T., "Titanium, titanium alloy", Biomaterials 23, 86-95, **2005**.

Neppolian B., Q. Wang, H. Yamashita, H. Choi, "Synthesis and characterization of ZrO₂-TiO₂ binary oxide semiconductor nanoparticles: Application and interparticle electron transfer process", *Applied Catalysis A: General* 333, 264–271, **2007**.

Nielsen T. K., Besenbacher F., Jensen T. R., "Nanoconfined hydrides for energy storage", *Nanoscale* 3, 2086, **2011**.

Niinomi M., Akahori T, Nakai M, Hattori Y, Kasuga T. Multifunctional titanium alloys with low elastic modulus for biomedical applications. *Kinzoku: Materials science & technology* 77, 128-134, **2007**.

Okada M., Kuriwa T., Kamegawa A., Takamura H., Role of intermetallics in hydrogen storage materials, *Materials Science and Engineering A* 329–331, 305–312, **2002**.

Okuno O., A. Shimizu, I. Miura, "Fundamental study on titanium alloys for dental casting", *J. Jpn. Soc. Dent. Mat. Dev.* 4, 708-715, **1985**.

Oliveira R.M.; Nono M.C.A.; Kuranaga C. and Wada M., "Development of ZrO₂-TiO₂ porous ceramic as soil humidity sensor for application in environmental monitoring", *Materials Science Forum* 530-531, 414-419, **2006**.

Pandey A. K., Biswas K., "Influence of sintering parameters on tribological properties of ceria stabilized zirconia bio-ceramics", *Ceramics International* 37, 257–264, **2011**.

Parr G. R., L. K. Gardner and R. W. Toth. Titanium: The mystery metal of implant dentistry. *Dental material aspects. J. Prosthet Dent.* 54, 410-414, **1985**.

Pasini, J.M., Corngale, C., Van Hassel, B.A., Motyka, T., Kumar, S., Simmons, K.L., Metal hydride material requirements for automotive hydrogen storage systems, *International Journal of Hydrogen Energy* 38, Issue 23, 9755, **2013**.

Piconi C., Maccauro G., "Zirconia as a ceramic biomaterial", *Biomaterials* 20, 1-25, **1999**.

Pietrogiacomini D., Magliano A., Sannino D., Campa M. C., Ciambelli P., Indovina V., "In situ sulphated CuO_x/ZrO₂ and CuO_x/sulphated-ZrO₂ as catalysts for the reduction of NO_x with NH₃ in the presence of excess O₂", *Applied Catalysis B: Environmental* 60, 83–92, **2005**.

Puszkiel, J., Gennari, F., Arneodo Larochette, P. "Synthesis of Mg₁₅Fe materials for hydrogen storage applying ball milling procederes". *J. Alloys Compd.* 495, 655, **2010**.

Raghavan S., Wang H., Porter W.D., Dinwiddie R.B., Mayo M.J., "Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides", *Acta Materialia* 49, 169–179, **2001**.

Ray J. C., Panda A. B, Pramanik P., "Chemical synthesis of nanocrystals of tantalum ion-doped tetragonal zirconia", *Materials Letters* 53, 145–150, **2002**.

Reardon, H., Hanlon, J.M., Hughes, R.W., Godula-Jopek, A., Mandal, T.K., Gregory, D.H., Emerging concepts in solid-state hydrogen storage: The role of nanomaterials design (Review), Energy and Environmental Science, 5, Issue 3, 5951-5979, **2012**.

Reclaru L. and Meyer J. M., "Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys" J. Dent. 22, 159, **1994**.

Reddy B. M., Khan A., "Recent Advances on TiO₂-ZrO₂ Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports", Catalysis Reviews 47, 257–296, **2005**.

Ren F., Ishidas S. and Takeuchi N., "Color and Vanadium Valency in V-Doped ZrO₂", J. Amer. Ceram. Soc. 76, 1825, **1993**.

Rotella F., Flotow H., Gruñe D. And Jorgensen J., "Deuterium site occupation in the oxygen-stabilized η-carbides Zr₃V₃OD_x. I. Preparation and neutron powder diffraction", Journal of Chemical Physics 79, 4522, **1983**.

Salahinejad E.,-a: Hadianfard M.J., Macdonald D.D., Mozafari M., Vashae D., Tayebi L., "A new double-layer sol–gel coating to improve the corrosion resistance of a medical-grade stainless steel in a simulated body fluid" Materials Letters 97, Pages 162–165, **2013**.

Salahinejad E.,-b: Hadianfard, M. J., Macdonald, D. D., Sharifi(Asl), S., Mozafari, M., Walker, K. J., Rad, A. T., Madihally, S. V., Vashae, D., Tayebi, L. "Surface Modification of Stainless Steel Orthopedic Implants by Sol–Gel ZrTiO₄ and ZrTiO₄–PMMA Coatings", Journal of Biomedical Nanotechnology 9, 1327-1335, **2013**.

Sandrock Gary, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, Journal of Alloys and Compounds 293–295, p. 877, **1999**.

Sata T., Ito Y., "Phase relation in the system V₂O₅-V₂O₃ below 500 °C. Kogyo Kagaku Zasshi 71, 647-651, **1968**.

Scaflani, L. Palmisano, M. Schiavello, "Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion", J. Phys. Chem. 94, 829, **1990**.

Schwartz Z., Raines A.L., Boyan B.D., "The Effect of Substrate Microtopography on Osseointegration of Titanium Implants", Comprehensive Biomaterials 6, Biomaterials and Clinical Use, 343–352, **2011**.

Schwarz, R.B., Koch, C.C. "Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics". Appl. Phys. Lett. 49, 146–148, **1986**.

Shaltiel, D., "Hydride Properties of AB₂ Laves-Phase Compounds", Journal of the less-common metals 73, p. 329-338, **1980**.

Sham E., M. Aranda, E. Farfan-Torres, J. Gottifredi, M. Martínez-Lara and S. Bruque, "Zirconium Titanate from Sol–Gel Synthesis: Thermal Decomposition and Quantitative Phase Analysis" *Journal of Solid State Chemistry*. **139**, 225, **1998**.

Shun-Li Li and Qiang Xu, "Metal–organic frameworks as platforms for clean energy", *Energy & Environmental Science*, Article Online **2013**.

Sollazzo V., F. Pezzetti, A. Scarano, A. Piattelli, C. A. Bignozzi, L. Massari, G. Brunelli, F. Carinci, " Zirconium oxide coating improves implant osseointegration in vivo", *Dental Materials* 24, 3, 357–36, **2008**.

Sowman H. G. and Andrews A. I., "A study of the phase relations of ZrO_2 - TiO_2 and ZrO_2 - TiO_2 - SiO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.* 34, 298-301, **1951**.

Stein F., Palm M., Sauthoff G., "Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability", *Intermetallics* 12, 713–720, **2004**.

Stein F., Palm M., Sauthoff G., "Structure and stability of Laves phases part II— structure type variations in binary and ternary systems", *Intermetallics* 13, p. 1056–1074, **2005**.

Steinfeld, A., "Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions", *International Journal of Hydrogen Energy* 27, 611, **2002**.

Stojilovic N., E. T. Bender, R. D. Ramsier, "Surface chemistry of zirconium", *Progress in Surface Science* 78, 101-84, **2005**.

Su C., Hong B.-Y., Tseng C.-M. "Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide Institute of Organic and Polymeric Materials", National Taipei University of Technology, Taipei 106, Taiwan, *Catalysis Today* 96, 119–126, **2004**.

Subba Reddy Ch. V., Mho S.-I, Kalluru R. R., Williams Q. L., "Hydrothermal synthesis of hydrated vanadium oxide nanobelts using poly (ethylene oxide) as a template", *J. Power Sources* 179, 854, **2008**.

Subba Reddy Ch. V., Walker E. H., Wicker S.A, Q.L. Williams, Kalluru R.R., "Synthesis of VO_2 (B) nanorods for Li battery application", *Current. App. Phys* 9, 1195, **2009**.

Subramani K., R. E Jung, A. Molenberg and C. H. Hammerle. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants* 24, 616-626, **2009**.

Suh, M.P., Park, H.J., Prasad, T.K., Lim, D.-W, Hydrogen storage in metal-organic frameworks (Review), *Chemical Reviews*, 112, Issue 2, 782-835, **2012**.

Sun D., C.W. Kwon, G. Baure, E. Richman, J. Maclean, B. Dunn, S.H. Tolbert, "The Relationship Between Nanoscale Structure and Electrochemical Properties of Vanadium Oxide Nanorolls" *Adv. Funct. Mater.* 14, 1197, **2004**.

Suryanarayana, C. "Mechanical alloying and milling". Progress in Materials Science, **46**, 1–184, **2001**.

Suryanarayana C., "Mechanical Alloying and Milling", Marcel Dekker, New York, 183, **2004**.

Takahashi M., M. Kikuchi, O. Okino, "Grindability of dental cast Ti-Zr alloys", Materials Transactions 50, N° 4, 859-863, **2009**.

Tartaj P., Serna C. J., Soria J. and Ocaña M., "Origin of color in aerosol-derived vanadium-doped zirconia pigments" J. Mater. Res. 13, 413, **1998**.

Taylor S.R., "Coatings for Corrosion Protection: Inorganic", Encyclopedia of Materials: Science and Technology 1263-1269, **2001**.

Tazawa M., Jin P., Tanemura S., "Thin film used to obtain a constant temperature lower than the ambient", Thin Solid Films, 281-2 232, **1996**.

Teufer G., "The crystal structure of tetragonal ZrO_2 ", Acta Cryst. 15, 1187. **1962**.

Théobald, F., Cabala R., Bernard, J. "Sur la préparation et les propriétés de phases nouvelles du système vanadium-oxygène de composition voisine de $V_{12}O_{26}$ ". C.R. Acad. Sci. Paris 266 (C), 1534-1537, **1968**.

Theobald F., Cabala R., Bernard J. "Action menagee de certains reducteurs V_2O_5 : mise en evidence de l'oxide V_4O_9 ". C.r .Acad. sci., Paris 269, 1209-1212, **1969**.

Toda T., Kosuge K., Kachi S., Nippon Kagaku Zasshi 87 1311–1314, **1966**.

Torres F. J., Amigó J. M., Alarcón J., "Rietveld Refinement of Tetragonal V^{4+} - ZrO_2 Solid Solutions Obtained from Gels by X-ray Powder Diffraction", Journal of Solid State Chemistry 163, 33-36, **2002**.

Torres F. J., Amigó J. M., Alarcón J., "X-ray powder diffraction study of monoclinic V^{4+} - ZrO_2 solid solutions obtained from gels", Journal of Solid State Chemistry 173, 40–44, **2003**.

Troitzsch U.,-b: Christy A. G. and. Ellis D. J, "The crystal structure of disordered (Zr,Ti) O_2 solid solution including srilankite: evolution towards tetragonal ZrO_2 with increasing Zr" Phys. Chem. Minerals 32, p. 504–514, **2005**.

Troitzsch U.-a: and Ellis D. J., "The ZrO_2 - TiO_2 phase diagram" J. Mater. Sci. 40, 4571-4577, **2005**.

Tsang C., Manthiram A., "Synthesis of Nanocrystalline VO_2 and Its Electrochemical Behavior in Lithium Batteries" J. Electrochem.Soc. 144, 520, **1997**.

Tschernitschek H., L. Borchers and W. Geurtsen. "Nonalloyed titanium as a bioinert metal—a review", Quintessence Int. 36, 523-530, **2005**.

Tudo J., Tridot G., C. R. "On the System Vanadium-Oxygen: Existence of a New Phase with the Composition $VO_{2.33}$," Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) 261, 2911, **1965**.

Tyagi Beena, Manish Kumar Mishra, Raksh Vir Jasra, "Solvent free synthesis of acetyl salicylic acid over nano-crystalline sulfated zirconia solid acid catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 317, 241-45, **2010**.

Valentín Carla, Folgado Jose Vicente, Alarcón Javier. "Low-temperature metastabilization of tetragonal V⁺⁴-containing ZrO₂ solid solutions", *Materials Research Bulletin* 36 1615-1627, **2001**.

Waltersson K., Forslund B., Wilhelmi K.-A., Andersson S., Galy J., The Crystal Structure of V₃O₇, *Acta Cryst. B*30, 2644, **1974**.

Wang C.L., Lee H.Y, Azough F., Freer R., "The microstructure and microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics in the solid solution system ZrTiO₄-Zr₅Ti₇O₂₄", *J. Mater. Sci.* 32, 1693-1701, **1997**.

Wang D., Bierwagen P. G., "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection", *Progress in Organic Coatings* 64, 327-338, **2009**.

Wang J.A., Valenzuela M.A., Salmones J., Vázquez A., Garcia-Ruiz A. "Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods" *Catalysis Today* 68, 21-30. **2001**.

Wang S., S. Li, B. Xu, F. Cai, L. Li, J. Lei, "Synthesis of binary nano-composite of Ti₅₀Zr₅₀ and its characterization" *Journal of Alloys and Compounds* 429, 227-232, **2007**.

Wang Wei, Zhipeng Xie, Guanwei Liu, and Weiyu Yang, "Fabrication of Blue-Colored Zirconia Ceramics via Heterogeneous Nucleation Method", *Cryst. Growth Des.* 9, 4373-4377, **2009**.

Weckhuysen B. M., Keller D. E., "Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis", *Catalysis Today* 78 25-46, **2003**.

Wen C.E., Xu W., Hu W.Y., Hodgson P.D., "Hydroxyapatite/titania sol-gel coatings on titanium-zirconium alloy for biomedical applications", *Acta Biomaterialia* 3, 403-410, **2007**.

Wen C.E., Y. Yamada, P.D. Hodgson, "Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications", *Materials Science and Engineering: C* 26, 1439-1444, **2006**.

Westlake, D.G., Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: geometric considerations, *Journal of the Less-Common Metals* 90, p. 251-273, **1983**.

Wilhelmi, K.-A., Waltersson, K.; Kihlberg L., "A Refinement of the Crystal Structure of V₆O₁₃", *Acta Chem. Scand.* 25, 2675-2687, **1971**.

Wilhelmi K.A., Waltersson K., "On the Crystal Structure of a New Vanadium Oxide, V₄O₉", *Acta Chem. Scand.* 24, 3409-3411, **1970**.

Willgallis A.-a: and H. Hartl, "(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O₂ - A natural zirconium-titanium oxide with an alpha-PbO₂ structure," *Z. Kristallogr.* 164, 59-66, **1983**.

Willgallis A.-b: E. Seigmann, and T. Hettiarachi, "Srilankite, a new Zr-Ti oxide mineral," *N. Jb. Miner. Mh.*, 4, 151-157, **1983**.

Winter, C.-J., Hydrogen energy d Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change, *Internacional journal of hydrogen energy* 34 S1–S52, **2009**.

Wolfram G., Göbel H.E., *Mater. Res. Bull.* 16, 1455-1463, **1981**.

Wu X, Tao Y., Dong L., Wang Z., Hu Z., "Preparation of VO₂ nanowires and their electric characterization", *Mater. Res. Bull.* 40, 315, **2005**.

Xiang Z. and Cao D., "Porous covalent–organic materials: synthesis, clean energy application and design", *Journal of Materials Chemistry A, J. Mater. Chem. A*, 1, 2691, **2013**.

Yamaguchi S., Kobayashi K., Iguchi Y., Yamada N., Kato T., "Electronic transport-properties of ZrTiO₄ at high-temperature", *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 5471-5476, **1994**.

Yamana T., Arima T., Yoshihara T., Inagaki Y., Idemitsu K., "Oxygen diffusion in niobia-doped zirconia as surrogate for oxide film on Zr–Nb alloy: AC impedance analysis" *Journal of Nuclear Materials* 443, 608–613, **2013**.

Yang S.-L., Wu J.-M., ZrO₂-TiO₂ ceramic humidity sensors, *Journal of Materials Science* 26, 631-636, **1991**.

Yashima M., Tsunekawa S., "Structures and the oxygen deficiency of tetragonal and monoclinic zirconium oxide nanoparticles", *Acta Crystallographica B.* 62, 161-164, **2006**.

Yen-Lin Huang, Ying-Chieh Lee, Du-Cheng Tsai, Rong-Hsin Huang, Fuh-Sheng Shieu, "Phase stability and microstructure of manganese-doped calcia-stabilized zirconia heat treated in a reducing atmosphere" *Ceramics International* 40, 2373–2379, **2014**.

Zavaliy I., Wojcik G., Mlynarek G., Saldan I., Yartys V., Kopczyk M., Phase-structural characteristics of (Ti_{1-x}Zr_x)₄Ni₂O_{0.3} alloys and their hydrogen gas and electrochemical absorption–desorption properties, *J. Alloy and Comp.*, 314, p. 124, **2001**.

Zavaliy I. Yu., Effect of oxygen content on hydrogen storage capacity of Zr-based η-phases, *Journal of Alloys and Compounds* 291, 102-109, **1999**.

Zavaliy I. Yu., Riabov A.B., Yartys V.A., Hydrogen absorption and phase structural characteristics of oxygen-containing Zr-V alloys substituted by Hf, Ti, Nb, Fe, *Journal of Alloys and Compounds* 219, 34-37. **1995**.

Zhang Y, Allahkarami M, Hanan JC., "Measuring residual stress in ceramic zirconia–porcelain dental crowns by nanoindentation". *J Mech. Behav. Biomed. Mater.* 6, 120-127, **2012**.

Zhang, T.B., Wang, X.F., Hu, R., Li, J.S., Yang, X.W., Xue, X.Y., Fu, H.Z, Hydrogen absorption properties of Zr(V_{1-x}Fe_x)₂ intermetallic compounds, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, p. 2328-2335, **2012**.

Zhao J., Yang X.D., "Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review", *Building and Environ.* 38, 645, **2003**.

Zheludkevich M. L., Miranda Salvado I. and Ferreira M. G. S., "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals", *Journal of Materials Chemistry* **15**, 5099-5111, **2005**.

Zheng S., Li J., "Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals" *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 54,174-187, **2010**.

Zhou Li, "Progress and problems in hydrogen storage methods" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9, 395-408, **2005**.

Zhou, X.-S., Peng, S.-M., Hao, W.-L., Long, X.-G., Li, H.-F., Luo, S.-Z, Preparation and phase structural characteristics of oxygen-stabilized η -phase Zr_3V_3O , *Atomic Energy Science and Technology* 37, p. 489-493, **2003**.

Zhou, X.-S., Peng, S.-M., Hao, W.-L., Long, X.-G., Li, H.-F., Luo, S.-Z., Hydrogen storage capacity of oxygen-stabilized η -phase Zr_3V_3O , *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials* 36, p. 539-542, **2005**.

Zou H. and Y.S. Lin, "Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO_2-ZrO_2 oxides", *Appl. Catal. A: Gen.* 265, 35-40, **2004**.

Züttel A., "Materials for hydrogen storage". *Materials Today*, Sep., 24, **2003**.

Züttel, A., Wenger, P., Rentsch, S., et al., $LiBH_4$ a new hydrogen storage material. *Journal of Power Sources*, 118, 1-7, **2003**.

Capítulo 2



Capítulo 2

Metodología Experimental

En este capítulo se describen los reactivos, materiales y equipos utilizados, las condiciones, secuencias y detalles experimentales adoptados para llevar a cabo la preparación de los precursores y la síntesis de los sistemas oxídicos Zr-V (Sección 2.3) y Zr-Ti (Sección 2.4) y del sistema metálico Zr-Ti (Sección 2.5). Además, se describen los detalles para la manipulación de los materiales metálicos e hidruros que pueden sufrir hidrólisis u oxidación.

Es importante aclarar que en el contexto del presente trabajo de tesis, el término "solución precursora" se entiende por aquella solución que contiene los metales que luego por método Solgel darán lugar a la formación de un sólido "precursor" el cual finalmente por un tratamiento térmico adecuado se obtendrá(n) la(s) fase(s) de el(los) óxido(s) e hidruro(s) finales.

El sólido precursor es aquel que básicamente contiene todos los componentes metálicos que estarán luego presentes en el sólido final mediante una reacción de deshidratación, descomposición y/o cambio de fase.

2.1 Síntesis de los Materiales

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis de los materiales de los sistemas estudiados en el presente trabajo, fueron de elevada pureza y se siguieron las normas de higiene y seguridad necesarias para la manipulación correcta según sus fichas de seguridad (MSDS). Se trabajó en todos los casos con los materiales adecuados para la seguridad en el laboratorio, tales como guardapolvo, gafas, guantes, campana extractora, entre otros elementos de seguridad.

2.1.1 Reactivos utilizados para las síntesis de los sistemas oxídicos Zr-V y Zr-Ti y el sistema metálico Zr-Ti.

Tabla 2.1. Reactivos comerciales utilizados

Nombre	Fórmula	Masa molar (g/mol)	densidad (g/ml)	Pureza (%)	Proveedor
n-propóxido de circonio en propanol	$Zr(nOC_3H_7)_4$	327,22	1,058	70	Sigma-Aldrich
Pentóxido de Vanadio	V_2O_5	181,88	3,36	99.6	Aldrich
Isopropóxido de Titanio	$Ti(iOC_3H_7)_4$	284,22	0,96	97	Sigma-Aldrich
Zircaloy-4	Zr	91,22	-	98	-
Ti metálico	Ti	47,88	-	99.9	Sigma-Aldrich
Ácido Acético glacial	CH_3COOH	60,05	1,05	99.9	Anedra
Ácido Nítrico	HNO_3	63,01	1,39	70	Anedra
Acetilacetona	$C_5O_2H_8$	100,12	0,97	99.6	Anedra
Ácido oxálico	$C_2O_4H_2 \cdot H_2O$	126,07	1,9	99	Anedra
Alcohol Isopropílico	C_3H_7OH	60,1	0,78	99	Cicarelli
Alcohol Isobutílico	C_4H_9OH	74,12	0,8	99	Cicarelli
Alcohol Bencílico	$C_6H_5CH_2OH$	108,06	1,04	99.1	Cicarelli

2.2 Síntesis del Sistema Oxídico Zr-V

Los óxidos individuales de Zr y V son de gran interés tecnológico debido a sus propiedades como cerámicos y aislantes. Siendo ampliamente utilizados en diversas aplicaciones además de las tradicionales, otras no convencionales derivadas del desarrollo de nuevas tecnologías como en recubrimientos de materiales (tipo Films) ó para ser usados como sensores de gases, materiales magnetoresistentes o como optomateriales.

En el caso particular del óxido de circonio, el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis para estabilizar las fases tetragonal y cúbica, de alta temperatura, muy atractivas por su dureza, resistencia mecánica y a la corrosión, lo convierte en objeto de estudios por parte de un gran número de investigaciones.

Mientras que en el caso del vanadio, sus óxidos son usados en catálisis tal es el caso de V_2O_5 para reacciones de oxidación total (producción de ac. H_2SO_4), ó en el caso de VO_2 para reacciones de dehidrogenación oxidativa (DHO).

Debido a su gran variedad de estados de oxidación, el vanadio forma diferentes óxidos principales como VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 . El diagrama de fase de vanadio-oxígeno, también incluye óxidos del tipo V_nO_{2n-1} ($n=3-9$), denominadas Fases Magneli ó los de valencia mixtas como por ejemplo el V_6O_{13} que contiene V^{+5} y V^{+4} y una serie de óxidos entre V^{+4} y V^{+3} , tales como V_8O_{15} , V_7O_{13} , V_6O_{11} , VO_2 y V_2O_3 . Estos óxidos de valencia mixta, se forman por defectos del tipo vacancias de oxígenos en los respectivos óxidos superiores. Esta gran posibilidad de estados de oxidación explica el comportamiento semiconductor de los óxidos a base de vanadatos.

2.2.1. Reducción de V_2O_5 a V_2O_4

Se estudió la reducción del estado de oxidación de vanadio (V^{5+}), partiendo de pentóxido de Vanadio (V_2O_5), para obtener subóxidos estables de vanadio con estado de oxidación 4+ y así aumentar la solubilidad del Vanadio en la matriz de ZrO_2 .

Para llevar a cabo este estudio se utilizaron tres tipos de reductores como se resume en la figura 2.1. Por un lado se utilizó como reductor una mezcla de alcoholes (isobutanol+bencílico), debido a la experiencia que se tenía en el grupo de la utilización de este método [Katsumoto K., 1979] para la síntesis de los catalizadores de VPO [Pierini B. T., 2005], por otro lado se utilizó acetilacetona según lo reportado por Ryant Burl [Burl E. Ryant, 1957] y por último se probó con ácido oxálico como reductor por su fácil disponibilidad, costo y baja toxicidad, el ácido oxálico es un reductor muy utilizado en síntesis hidrotérmica de VO_2 [Zhang Y., 2013].

Además de los diferentes reductores utilizados, se estudió el efecto de dos tipos de equipos diferentes para realizar la reducción del estado de oxidación del V_2O_5 , que se muestran a modo de resumen en la Figura 2.2

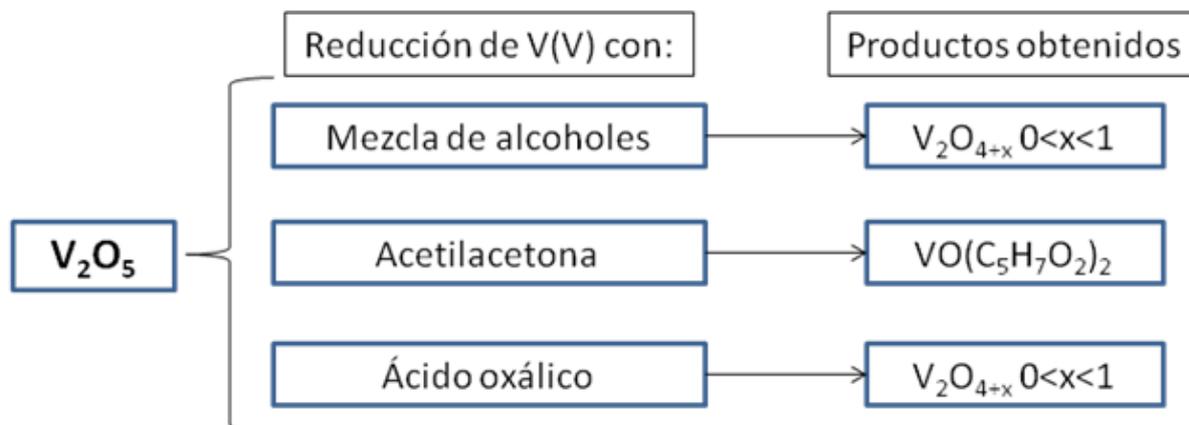


Figura 2.1: Esquema de los tres métodos utilizados para la reducción del estado de oxidación del V_2O_5 .

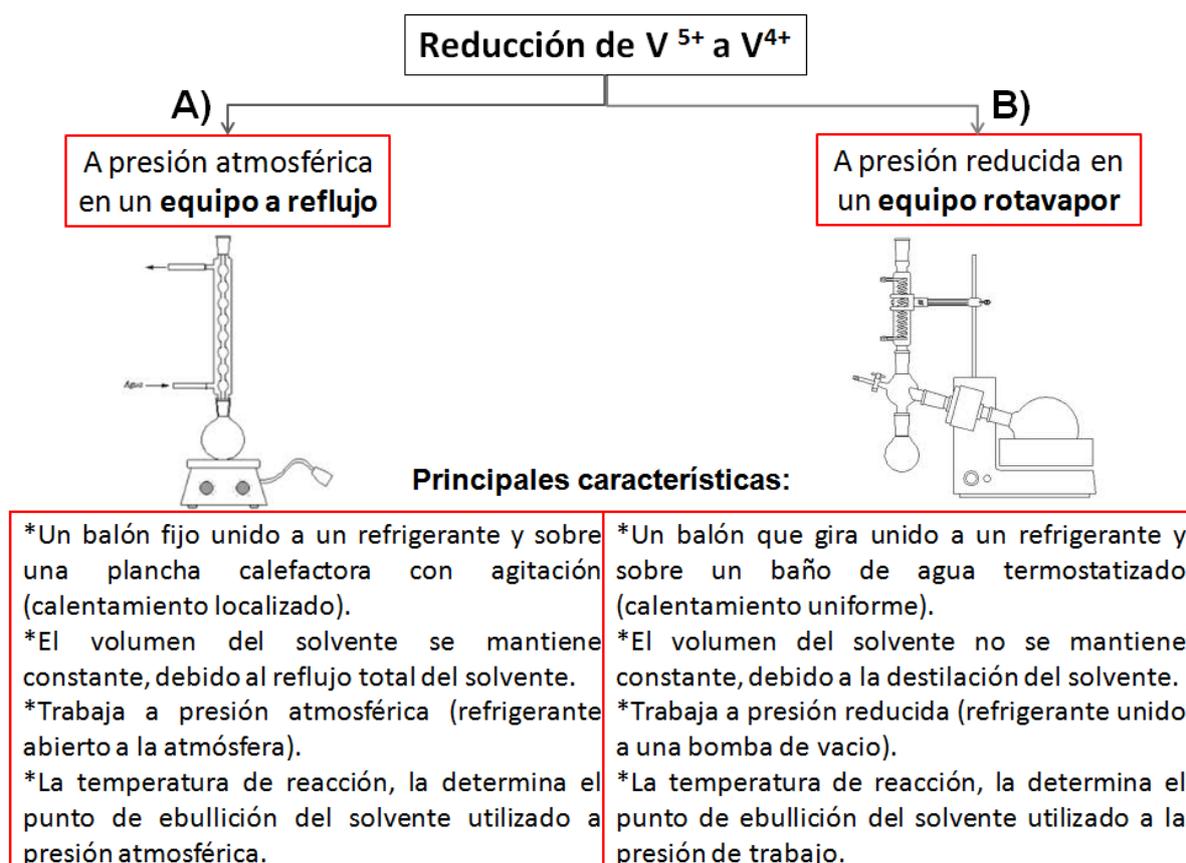


Figura 2.2: Esquema y principales características de los equipos utilizados para la reducción del estado de oxidación de V_2O_5 . **A)** Equipo de reflujo a presión atmosférica y **B)** Equipo rotavapor a presión reducida.

El **reflujo** es una técnica experimental de laboratorio para el calentamiento de reacciones que transcurren a temperatura superior a la ambiente o para favorecer reacciones termodinámicamente. La mayor parte de las reacciones que requieren calentamiento se llevan a cabo bajo reflujo, es decir, a la temperatura de ebullición normal del disolvente (aunque la temperatura de una mezcla a reflujo es ligeramente superior al punto de ebullición del disolvente). Estrictamente, el proceso continuo que se lleva a cabo en este tipo de dispositivo experimental de evaporación y condensación de disolvente, es el reflujo y es la forma de evitar la pérdida de disolvente por evaporación.

En el caso de las experiencias que se llevaron a cabo se acopló a la boca del balón un refrigerante a bolas, donde el balón contenía la reacción de reducción, el V_2O_5 con el solvente reductor para cada caso estudiado, y se lo colocó sobre una plancha calefactora con agitación magnética. El procedimiento principal es el siguiente: a medida que se procede con el calentamiento del balón, la temperatura aumenta evaporando parte del disolvente, los vapores del mismo ascienden por el cuello del balón hasta el refrigerante, donde se condensa (por acción del agua fría que circula constantemente por la camisa exterior de abajo hacia arriba) y luego vuelve nuevamente al balón. Esto establece un reflujo continuo de disolvente que mantiene el volumen de la reacción constante.

Un **rotavapor** o evaporador rotatorio, es un dispositivo que se utiliza en laboratorios de química generalmente para la eliminación de disolventes, sirve para quitar el solvente de una mezcla o de un compuesto. Están diseñados para evaporar solventes orgánicos o acuosos, y así su principal uso es la purificación de sustancias a través de la evaporación a presión reducida. Los rotavapores también se utilizan para la preparación de destilados y extractos y para el secado de sustancias peligrosas.

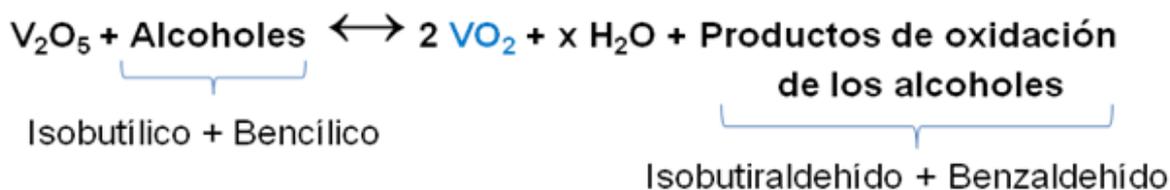
En este caso, se utilizó este equipo que trabaja a presión reducida y con rotación permanente de la muestra en un baño termostatzado, como método de síntesis (reducción del estado de oxidación del Vanadio) y su comparación con el de equipo de reflujo que opera a presión atmosférica y con agitación magnética. Lo que se buscó principalmente es el efecto de trabajar con mayor homogeneidad, para el caso del rotavapor ya que la solución de interés se encuentra en constante movimiento al girar el balón y totalmente sumergida en un baño, mientras que la principal desventaja es que el disolvente se evapora, esto conduce a que el proceso de síntesis se deba llevar a cabo en un tiempo mayor ó que se requiera mayor cantidad de solvente en comparación con el método de reflujo para la misma reacción, a los efectos de llegar a resultados equivalentes.

Básicamente consta de un motor eléctrico que produce el giro de un tubo al que se acopla un balón de fondo redondo que contiene la muestra de interés, que en este caso fue la reacción de reducción de V_2O_5 con diferentes disolventes, el balón en constante giro se sumerge parcialmente en un baño de agua termostatzado para mantener la muestra a una

temperatura controlada. Acoplado al sistema, se encuentra un refrigerante por el que circula agua, que produce la condensación del disolvente que se va evaporando del balón que contiene a los reactivos y que se recoge en un colector situado en la parte inferior del condensador, es por ello que el volumen del disolvente no permanece constante a medida que avanza la experiencia ya que no vuelve al balón del que partió. El conjunto constituye un sistema cerrado conectado a una bomba de vacío para reducir sustancialmente la presión en el evaporador. Como es de esperar, el punto de ebullición de la mezcla disminuye mucho.

A continuación se describen con detalles cada uno de los métodos utilizados y el equipo empleado en cada caso particular.

2.2.1.1 Reducción con mezcla de alcoholes



A- Reducción a presión atmosférica (bajo Reflujo):

Para la reducción del vanadio (V^{5+}), se pesaron ~4 g de pentóxido de vanadio (V), V_2O_5 , y se colocaron en contacto con una mezcla reductora de alcoholes, constituida por 30 ml de alcohol isobutilico y 20 ml de alcohol bencilico [Katsumoto K., 1979]. Dicha mezcla se colocó dentro de un balón de vidrio conectado a un refrigerante y se la sometió a condiciones de reflujo controlado a 120 °C por unas 6 h.

La solución mezcla alcanzó muy rápidamente las condiciones de reflujo y atravesó por algunos cambios de colores desde un color naranja inicial, propio del V_2O_5 , pasando por un verde oscuro y finalmente se oscureció hasta terminar en una solución de color negro. Se dejó enfriar el precipitado en el sobrenadante y luego se lo dividió en tres partes homogéneas, a los efectos de analizar la influencia del agregado o no de solventes en exceso, sobre el precipitado:

I- Agregado de alcohol butílico.

II- Agregado de agua.

En ambos casos se dejó el precipitado en dichas soluciones por 24 h, luego se extrajo su sobrenadante y se procedió al secado del mismo en estufa a 100 °C

III- Precipitado sin agregado de solvente, secado directamente en estufa a 100 °C.

En todos los casos se dejaron enfriar los sólidos en desecador y se molieron en mortero y pilón de ágata, obteniéndose sólidos de fácil molienda y de color negro un poco brillante. Para los tres casos se analizaron las muestras obtenidas a los efectos de la identificación de las fases presentes con una serie de técnicas de caracterización, descritas en el Capítulo 3 (Técnicas de caracterización).

B- Reducción a presión reducida (en rotavapor):

De la misma manera que en el caso anterior, se colocó el pentóxido de vanadio con la mezcla de alcoholes en el balón rotatorio, la mezcla de alcoholes es el solvente y el agente reductor. Se trabajó a presión reducida (cerrado a la atmósfera) en un equipo rotavapor, el cual no trabaja con volumen constante de solvente, debido a la evaporación del mismo. En este caso, tanto la agitación como el calentamiento son más homogéneos que en el caso anterior, equipo de reflujo, ya que opera con agitación a través de la rotación del balón y con calentamiento uniforme a través de un baño de agua termostatzado como se puede observar en la Figura 2.2 B).

El color de la solución inicial es naranja del pentóxido de vanadio sin reducir, que luego de un tiempo de comenzada la experiencia (aproximadamente 2 h) se observó que el mismo no cambiaba por lo que se agregó 50 ml más de la mezcla reductora de alcoholes (30 ml de alcohol isobutílico+20 ml de alcohol bencílico). Además, se tuvo que aumentar continuamente la temperatura para llegar a la temperatura de ebullición de la mezcla. Se continuó la experiencia hasta completar unas 6 h en total aproximadamente, pero no se observó finalmente el mismo color de la solución que en el caso anterior a presión atmosférica, sino que era un sólido color verde oscuro con un sobrenadante de color verde. Se secó el sólido en estufa a 100 °C, el cual llevó mucho tiempo para su completo secado.

Finalmente, se lo dejó enfriar en desecador y se lo molió con mortero y pilón de ágata, se obtuvo un sólido muy fino de fácil molienda y de color negro opaco. Las muestras obtenidas fueron analizadas a los efectos de la identificación de las fases presentes con varias de las técnicas descritas en el Capítulo 3 (Técnicas de caracterización).

2.2.1.2 Reducción con acetilacetona



A- Reducción a presión atmosférica (bajo Reflujo):

Para la reducción del vanadio (V), se pesaron ~2,5 g de pentóxido de vanadio (V), V_2O_5 y se lo colocaron en contacto con 100 ml de acetilacetona [Burl E. Ryant, 1957]. Dicha mezcla fue colocada en condiciones de reflujo controlado, por lo que el volumen se

mantiene constante, a presión atmosférica y se colocó a ~ 140 °C por 6 h, con agitación constante con un agitador magnético que contaba con un controlador de temperatura según se mostró en la Figura 2.2 A). La solución mezcla alcanza muy rápidamente las condiciones de reflujo y atraviesa por algunos cambios de colores desde el color naranja inicial, propio del V_2O_5 , pasando por un verde y finalmente se va oscureciendo hasta terminar en una solución de color verde azulado, a medida que dicha solución se va enfriando hasta temperatura ambiente se va cristalizando y precipitando un sólido. Luego de dejar varias horas madurar dicho sólido, se procede a su separación del sobrenadante y posteriormente es secado en estufa a 100 °C, sin recrystalizar. Finalmente, se lo dejó enfriar en desecador y se lo molió en mortero y pilón de ágata, se obtuvo un sólido fino de fácil molienda y de color verde azulado brillante.

B- Reducción a presión reducida (en rotavapor):

De la misma manera que en el caso anterior, se colocó el pentóxido de vanadio (V) con acetilacetona en el balón, pero en este caso se requirió más cantidad de solvente, ya que al evaporarse el mismo por tratarse de un rotavapor, se debió agregar mayor volumen total, se comenzó con un volumen inicial y se colocó la mezcla en régimen moderado pero ahora a presión reducida (ver equipo en la figura 2.2 B) y luego se fue agregando el resto del solvente en forma fraccionada.

En este caso de la reducción de V_2O_5 en rotavapor a presión reducida, como ya se mencionó en la reducción con mezcla de alcoholes item B, tanto la agitación como el calentamiento son más homogéneos que en el caso anterior bajo reflujo, sin embargo tiene la desventaja es la necesidad de utilizar un volumen del solvente mayor para obtener resultados equivalentes a los obtenidos con la reducción en un equipo de reflujo total a presión atmosférica. Esto se debe a que durante la experiencia se va evaporando y condensando en un balón distinto al que contiene la muestra a reducir.

El color de la solución inicial es un naranja del pentóxido de vanadio, luego de un tiempo (~ 4 h) se observó que el color de dicha solución cambió parcialmente, parte del sólido es de color verde pero aún persiste el color de V_2O_5 , por lo que se continuó con el agregado del resto del solvente-reductor (40 ml) más de acetilacetona, y se observó que la solución va tomando cada vez más el color verde. La experiencia se cortó a las 5 hs de comenzada la misma y luego, se secó el sólido en estufa a 100 °C.

Finalmente, se lo dejó enfriar en desecador y se lo molió en mortero y pilón de ágata, se obtuvo un sólido fino de fácil molienda y del mismo color (verde azulado brillante) que el obtenido bajo reflujo.

En ambos casos, las muestras obtenidas se analizaron a los efectos de la identificación de las fases presentes, con varias de las técnicas de caracterización descriptas en el próximo capítulo.

2.2.1.3 Reducción con ácido oxálico



Reducción a presión atmosférica (bajo Reflujo):

Para la reducción del estado de oxidación del vanadio (V^{5+}), se colocó ~2,5 g de pentóxido de vanadio (V_2O_5), en contacto con 70 ml de ácido oxálico 0,2 M (*), trabajando con una relación de moles uno a uno con el pentóxido. Dicha mezcla se colocó en condiciones de reflujo controlado, a presión atmosférica, por lo que el volumen se mantiene constante. Luego que la solución alcanzó las condiciones de reflujo, se la dejó por un tiempo máximo de 6 h y 12 h aproximadamente, en agitación constante con un agitador magnético con controlador de temperatura.

La solución mezcla atravesó por algunos cambios de colores desde el color naranja inicial, propio del V_2O_5 , pasando por un color verde con algo de precipitado naranja y finalmente se oscureció hasta terminar en una solución de color azulina. Se deja enfriar la solución hasta temperatura ambiente y luego se filtra con embudo Büchner, papel de filtro y haciendo vacío. Finalmente se secó el sólido obtenido, de color azul oscuro, en estufa a 80 °C.

(*) Solución de ácido oxálico de concentración aproximada 0,2 M (0,2 L). Se pesó ~3,15 g de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), se adicionó agua desmineralizada, se agitó y se llevó a volumen final en matraz aforado.

2.2.2 Síntesis de los precursores de óxidos mixtos Zr-V

El interés está en poder sintetizar y caracterizar fases oxídicas con composición homogénea en Zr y V, que presentan diferentes aplicaciones como pigmentos, catalizadores y soporte de catalizadores, entre otras. Como así también fases que tengan la capacidad de absorber H_2 para poderlo almacenar y transportar en forma segura. Cabe señalar que también los hidruros de los metales individuales y/o los hidruros mixtos Zr-V son materiales de gran interés.

Es por ello, que en el presente trabajo se estudiaron algunas posibles vías de síntesis de óxidos mixtos del sistema Zr-V, para lo cual, en primera medida fue necesario el estudio de distintas alternativas que permitan obtener la reducción del V^{5+} alcanzando un producto homogéneo, reproducible y estable, como ya fue descrito anteriormente. Es posible especular que si previamente se reduce el vanadio V^{5+} a V^{4+} , se puede aumentar el porcentaje de solubilidad del mismo en el ZrO_2 y estudiar la evolución de las fases

incorporando una mayor concentración de vanadio que la que algunos autores proponen [Valentín C., 1999; Alarcón J., 2000; Torres F. J., 2002 y 2003].

Como una experiencia a modo de prueba, se realizó la síntesis de óxidos mixto Zr-V utilizando el Vanadio reducido con la mezcla de alcoholes descrito en la sección anterior (sección 2.4.1.1 A). Para lo cual se utilizó propóxido de circonio, Zr^{4+} disuelto en n-propanol y Vanadio como V^{4+} , sintetizado con la mezcla reductora de alcoholes, con la relación molar Zr:V=1:2. Primero se procedió a la reducción del V_2O_5 con alcohol isobutílico y bencílico, en un equipo a reflujo como ya fue descrito anteriormente, luego fue agregado propóxido de circonio y se continuó con el reflujo por 6 h. Luego de haberse obtenido un sólido final de color verde oscuro, este fue secado a 100 °C, muestra que se denominó Zr:V=1:2.OH. Esta síntesis de óxidos mixtos Zr-V con V^{4+} reducido con alcoholes no se continuó debido a que se observaron ciertos problemas experimentales, a pesar que los aumentos de temperatura para alcanzar el reflujo del sistema se llevó a cabo de manera paulatina, se observó que la mezcla no entraba en régimen de reflujo y si se aumentaba la temperatura del baño, esto ocasionaba una perturbación violenta en el sistema. Esto podría deberse a la diferencia en los puntos de ebullición, entre la mezcla de alcoholes utilizado para la reducción del V_2O_5 y el propanol, solvente en el que se diluye al alcóxido de Zr, lo cual condujo a pensar que podía tratarse de una síntesis no reproducible y es por ello que se optó seguir, para el estudio de todo el sistema oxidico Zr-V, con el vanadio reducido con acetilacetona como solvente y agente reductor.

Para llevar a cabo la síntesis de óxidos nanocristalino Zr-V, se buscó en bibliografías las posibles condiciones de síntesis de los precursores mixtos y además se analizaron los resultados obtenidos de los tres métodos de reducción del V_2O_5 . Como resultado de todo el análisis, se seleccionaron las mejores combinaciones para la obtención de los precursores de óxidos mixtos: se utilizó el método de reducción en reflujo del V_2O_5 con acetilacetona, con el agregado de propóxido de circonio como fuente metálica de Zr. Se realizó la síntesis del sistema oxidico Zr-V, basada principalmente en el trabajo de Alarcón [Alarcón, J. 2001] con algunas modificaciones, tales como llevarse a cabo bajo reflujo, aprovechándose el exceso de acetilacetona utilizada como reductor del V_2O_5 y dentro del mismo fue agregada la solución del alcóxido de Zr en alcohol (n-propanol), continuando la solución resultante bajo reflujo.

Para sintetizar los óxidos nanocristalinos del sistema Zr-V, se realizaron los cálculos correspondientes para obtener las diferentes composiciones Zr:V y se prepararon las soluciones precursoras que contenían los metales en solución, seguido de un proceso sol-gel homogéneo. El material obtenido, luego de un proceso de secado se denominó sólido precursor, este fue luego sometido a posteriores tratamientos térmicos para lograr los

óxidos mixtos finales. Las condiciones adoptadas y secuencias experimentales llevadas a cabo para estas síntesis, se resumen en forma de esquema en la Figura 2.3 A) y B).

Se utilizó propóxido de Zr (IV) (en n-propanol) y acetilacetonato de vanadilo V(IV), obtenido de la reducción de V_2O_5 con acetilacetona descrito anteriormente (sección 2.4.1.2 A). La experiencia se llevó bajo reflujo a presión atmosférica durante 6 h, las distintas composiciones realizadas se denominan: Zr:V=2:1, Zr:V=1:1, Zr:V=1:2 y Zr:V=10:1. La composición Zr:V=2:1 en particular, fue preparada de 2 maneras diferentes, sin agregado de agua y con agregado de agua al final. Luego de terminada la síntesis bajo reflujo, se dividió el sólido en dos y a uno se le agregó gota a gota el agua como reactivo hidrolizante con una relación molar $H_2O/Zr=11$.

En todos los casos se obtuvieron soluciones viscosas que fueron dejadas en reposo por varios días hasta alcanzada su gelificación (dependiente de la cantidad de V), resultando geles autosorportados a excepción de la composición Zr:V=1:2, que permaneció líquida y a medida que se fue secando se transformó en un sólido pegajoso de aspecto tipo brea. Todos los sólidos fueron secados en estufa a 100 °C

Luego se realizaron tratamientos térmicos en distintas atmósferas a los efectos de analizar la estabilidad de dichas fases y además tratar de obtener sus correspondientes óxidos, por tratamientos térmicos en atmósfera oxidante (Aire). Por otro lado para estudiar la reducción de los sólidos precursores y además obtener sus correspondientes hidruros se realizaron tratamientos térmicos en atmósfera de H_2 (H_2/N_2 15% v/v) haciendo uso de un reactor con controlador de temperatura. Esta técnica fue empleada como medio de síntesis a escala de laboratorio, trabajando aproximadamente entre 500 mg a 1g de muestra. Además se hizo uso de la técnica TPR (H_2/N_2 15/85 % v/v) con una mezcla de menor concentración de H_2 . Este tipo de tratamiento se realizó a los precursores mixtos hasta temperaturas de 600 y 950 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

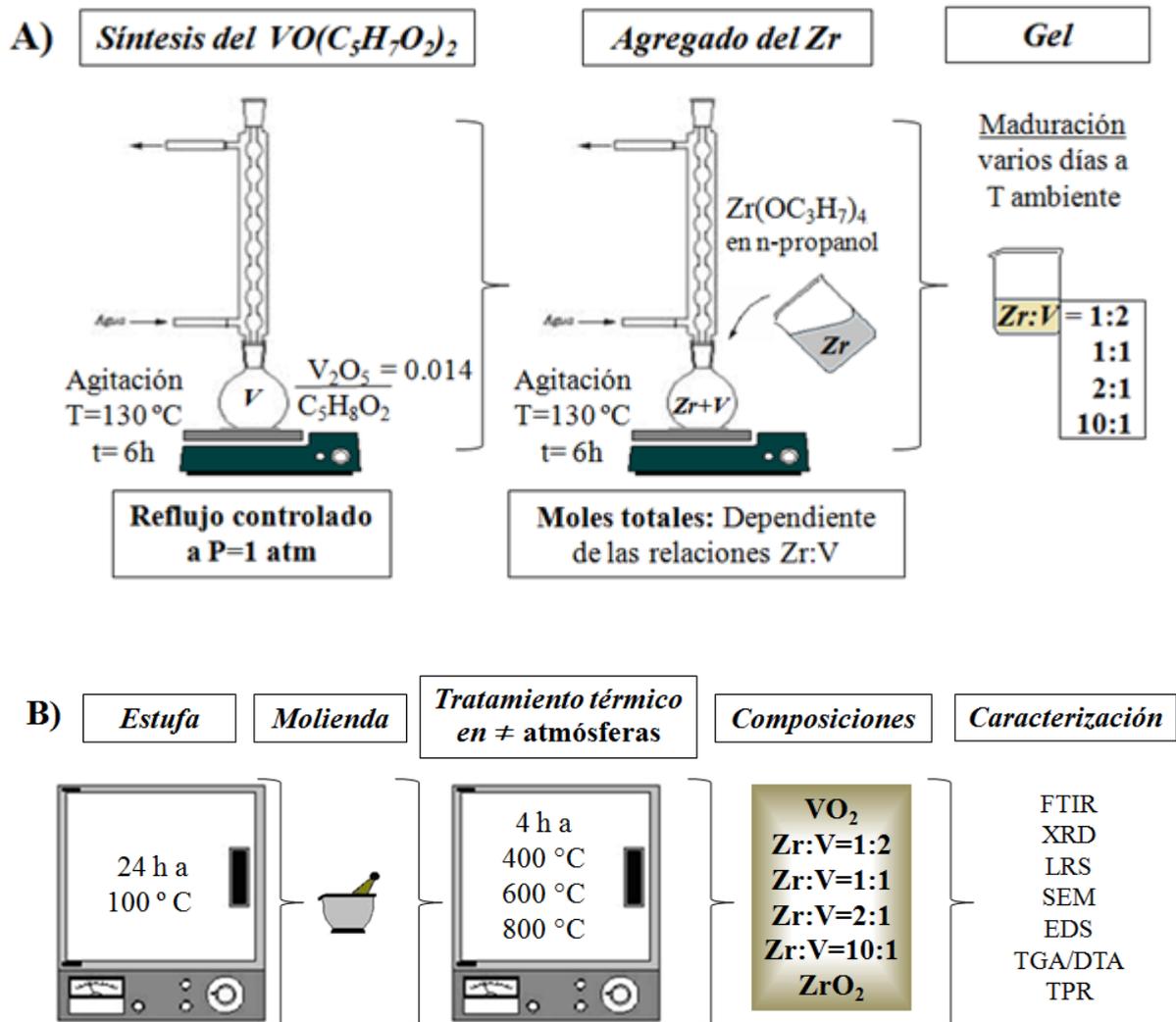


Figura 2.3. Esquema de síntesis de los óxidos mixtos: **A)** Secuencia para la obtención de un gel mixto homogéneo y **B)** Secado del gel, obtención de polvos de precursores de los óxidos mixtos Zr:V y su caracterización

Finalmente, todos los sólidos se molieron en mortero con pilón de ágata, y se obtuvo diferentes colores para cada caso. Todas las características de las soluciones, geles y polvos obtenidos serán descritas en la parte de resultados, capítulo 4.

Las muestras obtenidas, se analizaron, a los efectos de la identificación de las fases presentes, con técnicas de caracterización descritas en el próximo capítulo.

2.3 Síntesis del Sistema Oxídico Zr-Ti

En esta sección se darán los detalles experimentales en general que se utilizaron para la síntesis de los óxidos individuales y mixtos del sistema Zr-Ti llevados a cabo a través del método Solgel [Brinker C.J., 1990]. Se describen las condiciones adoptadas y secuencias experimentales, las cuales se resumen en el esquema de la Figura 2.4.

2.3.1 Síntesis de los precursores de los óxidos individuales

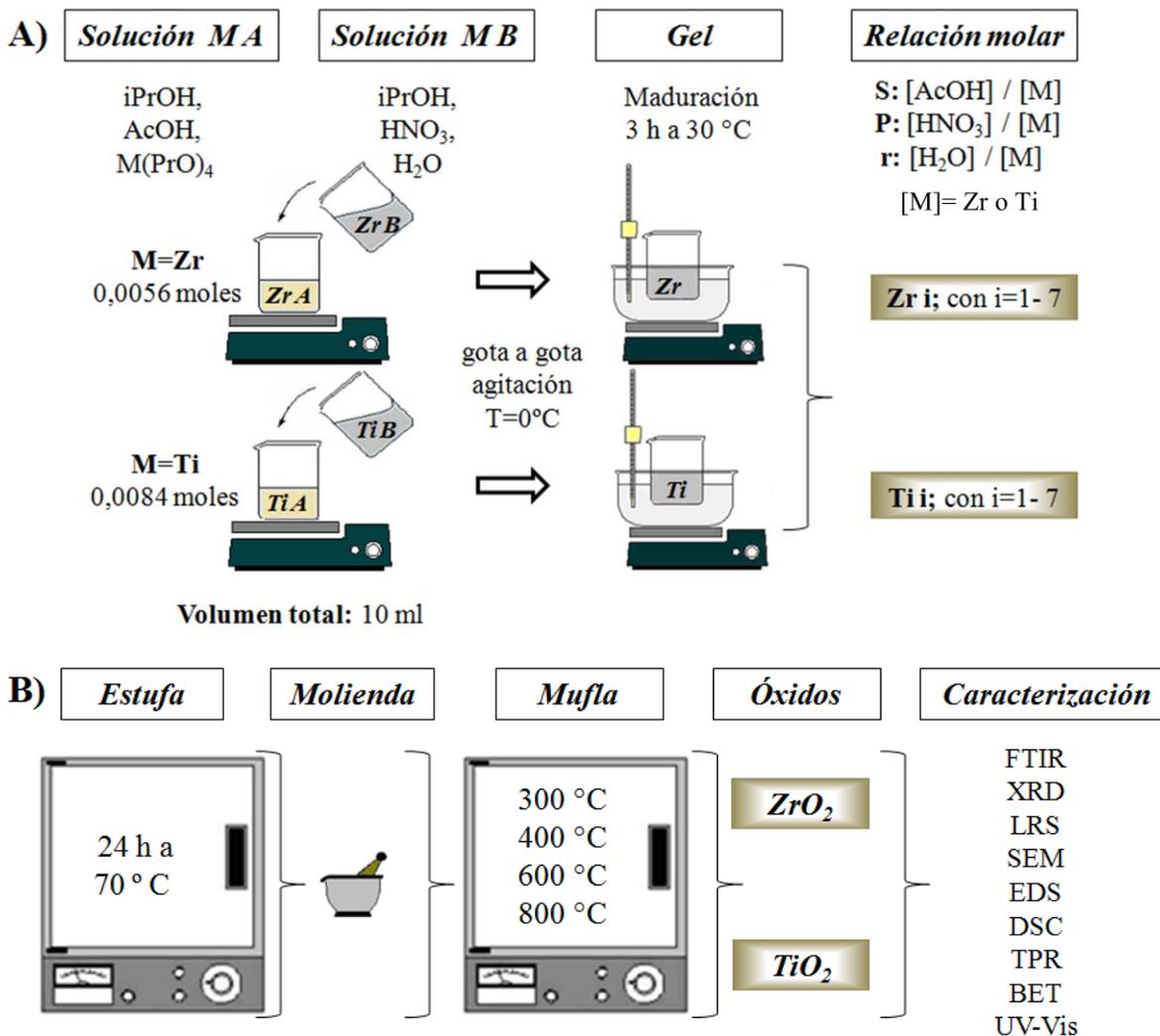


Figura 2.4. Esquema de síntesis de los óxidos individuales: **A)** Secuencia para la obtención de un Sol y un Gel homogéneo y **B)** Secado del gel, obtención de xerogeles precursores de TiO₂ y ZrO₂ y su caracterización.

2.3.1.1 Síntesis de los precursores de ZrO_2

Como se muestra en el esquema de la Figura 2.4, se realizaron diferentes muestras precursoras para el ZrO_2 (Zr 1-Zr 7). En todos los casos se mantuvo constante la cantidad de moles del propóxido de circonio y se procedió a variar la cantidad de ácido acético, agua y ácido nítrico, parámetros que se denominaron S, r y P respectivamente [Rudé E., 1996], como se muestran en el esquema de la Figura 2.4 A).

Las soluciones se prepararon en un ambiente con humedad controlada en un rango entre 60-70% de humedad relativa. Todas las soluciones precursoras de los óxidos individuales se prepararon en tubos de ensayo cónicos de polietileno. Los reactivos fueron medidos por pesadas a excepción del ácido nítrico, para el cual se utilizó una micropipeta. Se prepararon dos tipos de soluciones homogéneas, denominadas "Zr A y Zr B".

La preparación de la solución "Zr A" consistió de los siguientes pasos: primero se agregó alcohol isopropílico como solvente y luego el ácido acético, como complejante para evitar una hidrólisis y precipitación brusca del alcóxido metálico que se agregó por último a esta solución. El agregado del propóxido de circonio se lo realizó luego de haber dejado reposar por 1 hora el alcohol y el ácido acético. El agregado se lo hizo gota a gota, bajo agitación constante para asegurarse un sol homogéneo y que no haya formación de precipitado de acetato de circonio.

Por otro lado se preparó una solución "Zr B" conteniendo los siguientes reactivos en el siguiente orden: alcohol isopropílico como solvente, ácido nítrico como catalizador ácido y agua como el reactivo hidrolizante.

Finalmente, ambas soluciones se las dejaron reposar en un baño de hielo a 0 °C por 1 h, para que alcancen una temperatura homogénea y que tengan la misma temperatura a la hora de producirse el mezclado de ambas. La temperatura elegida fue 0 °C para controlar las reacciones que en ellas se producen.

Ambas soluciones individuales, se agitaron en un agitador tipo vortex para lograr una homogenización completa antes de realizarse la mezcla entre ambas. Luego de alcanzada la temperatura deseada, se procedió a la mezcla entre las soluciones "Zr A" y "Zr B". El mezclado se realizó gota a gota y con constante agitación. Luego de lograrse una solución final homogénea "Zr A+B", se la dejó en un baño de temperatura a 30 °C, dentro del cual se llevó a cabo el proceso de gelificación del precursor, proceso que llevó diferentes tiempos según las relaciones utilizadas entre los reactivos. Luego del gelificado, siguió un proceso de maduración del gel obtenido, el cual se lo dejó por 3 horas en el baño a 30 °C. Finalizado ese tiempo, se procedió al secado del gel en estufa a 70 °C por aproximadamente 24 horas. Luego del secado se obtuvieron diferentes xerogeles, que se molieron y que finalmente fueron calcinados en mufla a 300, 400, 600 y 800 °C por 4 h y a

una velocidad de 5 °C/min para obtenerse así el óxido de circonio correspondiente a cada variable estudiada y que luego fueron caracterizados por diferentes técnicas.

Todas las cantidades de los reactivos utilizados en estas preparaciones (Tabla 2.1), fueron calculadas cumpliendo con las relaciones molares elegidas para realizar el estudio de la influencia de las variables S, r y P en la cristalinidad y tamaño de las cristalitas del óxido obtenido.

La nomenclatura utilizada en este caso es la siguiente:

	S=[AcOH]/[Ti]	r= [H₂O]/[Ti]	P=[HNO₃]/[Ti]
Zr 1	2	3	0,1
Zr 2	4	3	0,1
Zr 3	2	4	0,1
Zr 4	2	3	0,05
Zr 5	3	3	0,1
Zr 6	2	2	0,1
Zr 7	2	3	0,2

Tabla 2.1: Cantidades de los reactivos utilizados en las síntesis de los precursores de ZrO₂. Las moles totales empleadas en cada caso fue 5.65x10⁻³ moles de Zr y el volumen total aproximado de 10ml.

Zr 1 (S=2; r=3; P=0,1)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Zr A1		2.645g; 2.5ml	0.678g; 0.646ml			2.73g; 3.5ml
	Zr B1			40	0.30	2.34g; 3ml
Zr 2 (S=4; r=3; P=0,1)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Zr A2		2.645g; 2.5ml	1.357g; 1.292ml			2.73g; 3.5ml
	Zr B2			40	0.30	1.85g; 2.37ml
Zr 3 (S=2; r=4; P=0,1)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Zr A3		2.645g; 2.5ml	0.678g; 0.646ml			2.73g; 3.5ml
	Zr B3			40	0.40	2.3g; 2.95ml
Zr 4 (S=2; r=3; P=0,05)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Zr A4		2.645g; 2.5ml	0.678g; 0.646ml			2.73g; 3.5ml
	Zr B4			19	0.30	2.4g;3.08ml
Zr 5 (S=3; r=3; P=0,1)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Zr A5		2.645g; 2.5ml	1.018g; 0.969ml			2.73g; 3.5ml
	Zr B5			40	0.30	2.1g; 2.7ml
Zr 6 (S=2; r=2; P=0,1)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Zr A6		2.645g; 2.5ml	0.678g; 0.646ml			2.73g; 3.5ml
	Zr B6			40	0.20	2.43g;3.11ml
Zr 7 (S=2; r=3; P=0,2)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Zr A7		2.645g; 2.5ml	0.678g; 0.646ml			2.73g; 3.5ml
	Zr B7			79	0.30	2.3g; 2.95ml

Todas las características de los soles, geles y polvos obtenidos serán descritas en la parte de resultados, capítulo 5.

2.3.1.2 Síntesis de los precursores de TiO₂

Como se muestra en el esquema de la Figura 2.4, se realizaron también diferentes muestras precursoras para el TiO₂ (Ti 1-Ti 7) variándose en cada caso las relaciones molares S, r y P, correspondiente a la cantidad de ácido acético, ácido nítrico y agua, respectivamente. En todos los casos se mantuvo constante la cantidad de moles del isopropóxido de titanio.

De la misma manera en que se prepararon las diferentes soluciones precursoras del ZrO₂, en esta experiencia se prepararon las soluciones precursoras del TiO₂ denominadas "Ti A", "Ti B" y "Ti A+B". Se tomaron los mismos criterios, se utilizaron los mismos equipos y procedimientos experimentales que para la síntesis de los precursores del óxido de circonio, descrito anteriormente con todos los detalles necesarios. A igual que en las síntesis de los precursores de ZrO₂, los agregados se realizaron gota a gota y con agitación constante, obteniéndose así en todos los casos soles y geles homogéneos.

Luego del secado de los geles se obtuvieron diferentes xerogeles, que se molieron y que finalmente fueron calcinados en mufla a 300, 400, 600 y 800 °C por 4 h y a una velocidad de 5°/min para obtenerse así el óxido de titanio correspondiente a cada variable estudiada y que luego es caracterizado por diferentes técnicas.

Todas las cantidades de los reactivos utilizados en estas preparaciones, fueron calculadas cumpliendo con las relaciones molares elegidas S, r y P (Tabla 2.2) para realizar el estudio de la influencia de las variables S, r y P en la cristalinidad y tamaño de cristalitas del óxido obtenido. Todas las características de los soles, geles y polvos obtenidos serán descritas en el capítulo 5 de resultados.

La nomenclatura utilizada en este caso es la siguiente:

	S=[AcOH]/[Ti]	r= [H₂O]/[Ti]	P=[HNO₃]/[Ti]
Ti 1	2,1	3,1	0,11
Ti 2	2	3,1	0,11
Ti 3	2,1	2,7	0,11
Ti 4	2,1	3,1	0,06
Ti 5	3	3,1	0,11
Ti 6	2,1	2	0,11
Ti 7	2,1	3,1	0,2

Tabla 2.2: Cantidades de los reactivos utilizados en las síntesis de los precursores de TiO₂. Las moles totales empleadas en cada caso fue 8.4x10⁻³ moles de Ti y el volumen total aproximado de 10ml.

Ti 1 (S=2,1; r=3,1; P=0,11)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Ti A1		2.38g; 2.48ml	1.02g; 0.97ml			2.34g; 3ml
	Ti B1			62	0.45	2.34g; 3ml
Ti 2 (S=1,4; r=3,1; P=0,11)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Ti A2		2.38g; 2.48ml	0.68g; 0.65ml			2.34g; 3ml
	Ti B2			62	0.45	2.6g; 3.3ml
Ti 3 (S=2,1; r=2,7; P=0,11)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Ti A3		2.38g; 2.48ml	1.02g; 0.97ml			2.34g; 3ml
	Ti B3			62	0.40	2.34g; 3ml
Ti 4 (S=2,1; r=3,1; P=0,06)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Ti A4		2.38g; 2.48ml	1.02g; 0.97ml			2.34g; 3ml
	Ti B4			34	0.45	2.34g; 3ml
Ti 5 (S=3; r=3,1; P=0,11)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Ti A5		2.38g; 2.48ml	1.46g; 1.39ml			2.34g; 3ml
	Ti B5			62	0.45	2.03g; 2.6ml
Ti 6 (S=2,1; r=2; P=0,11)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Ti A6		2.38g; 2.48ml	1.02g; 0.97ml			2.34g; 3ml
	Ti B6			62	0.30	2.5g; 3.2ml
Ti 7 (S=2,1; r=3,1; P=0,2)						
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Ti A7		2.38g; 2.48ml	1.02g; 0.97ml			2.34g; 3ml
	Ti B7			110	0.45	2.34g; 3ml

Además, de estas experiencias descritas anteriormente (Ti 1-Ti 7) para los precursores de TiO₂, se realizaron otras, pero solo para el Titanio, donde se estudió el efecto de la cantidad de HNO₃ en la estructura cristalina del óxido de titanio y sus transiciones de fases.

Para llevarse a cabo este estudio, se realizaron algunas experiencias extras (Ti-I hasta Ti-XIV) donde sólo se fue variando la relación molar P, dejando constante S y r, siendo: P=[HNO₃]/[Ti], S=[AcOH]/[Ti] y r= [H₂O]/[Ti] respectivamente.

La nueva nomenclatura utilizada en este caso fue la siguiente:

	$S=[\text{AcOH}]/[\text{Ti}]$	$r= [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}]$	$P=[\text{HNO}_3]/[\text{Ti}]$
Ti-I	2	3	0,05
Ti-II	2	3	0,1
Ti-III	2	3	0,15
Ti-IV	2	3	0,18
Ti-V	2	3	0,2
Ti-VI	2	3	0,23
Ti-VII	2	3	0,25
Ti-VIII	2	3	0,28
Ti-IX	2	3	0,3
Ti-X	2	3	0,33
Ti-XI	2	3	0,35
Ti-XII	2	3	0,4
Ti-XIII	2	3	0,45
Ti-XIV	2	3	0,5

De la misma manera que fue descrito el procedimiento experimental para los casos anteriores, es que se procedió para el estudio del efecto del ácido nítrico.

Luego del secado de los geles (xerogeles), se molieron y finalmente se calcinaron en mufla a 300, 400, 600 y 800 °C por 4 h y a una velocidad de 5 °C/min para obtenerse así el óxido de titanio correspondiente a cada valor de la variable estudiada (P) y que luego será caracterizado.

Todas las cantidades de los reactivos utilizados en estas preparaciones, fueron calculadas cumpliendo con las relaciones molares elegidas S (S=2), r (r=3) y P (variable) para realizar el estudio de la influencia de la variable cantidad de ácido nítrico en la cristalinidad y el tamaño de cristalitas del óxido obtenido.

2.3.2 Síntesis de los precursores de óxidos mixtos Zr-Ti

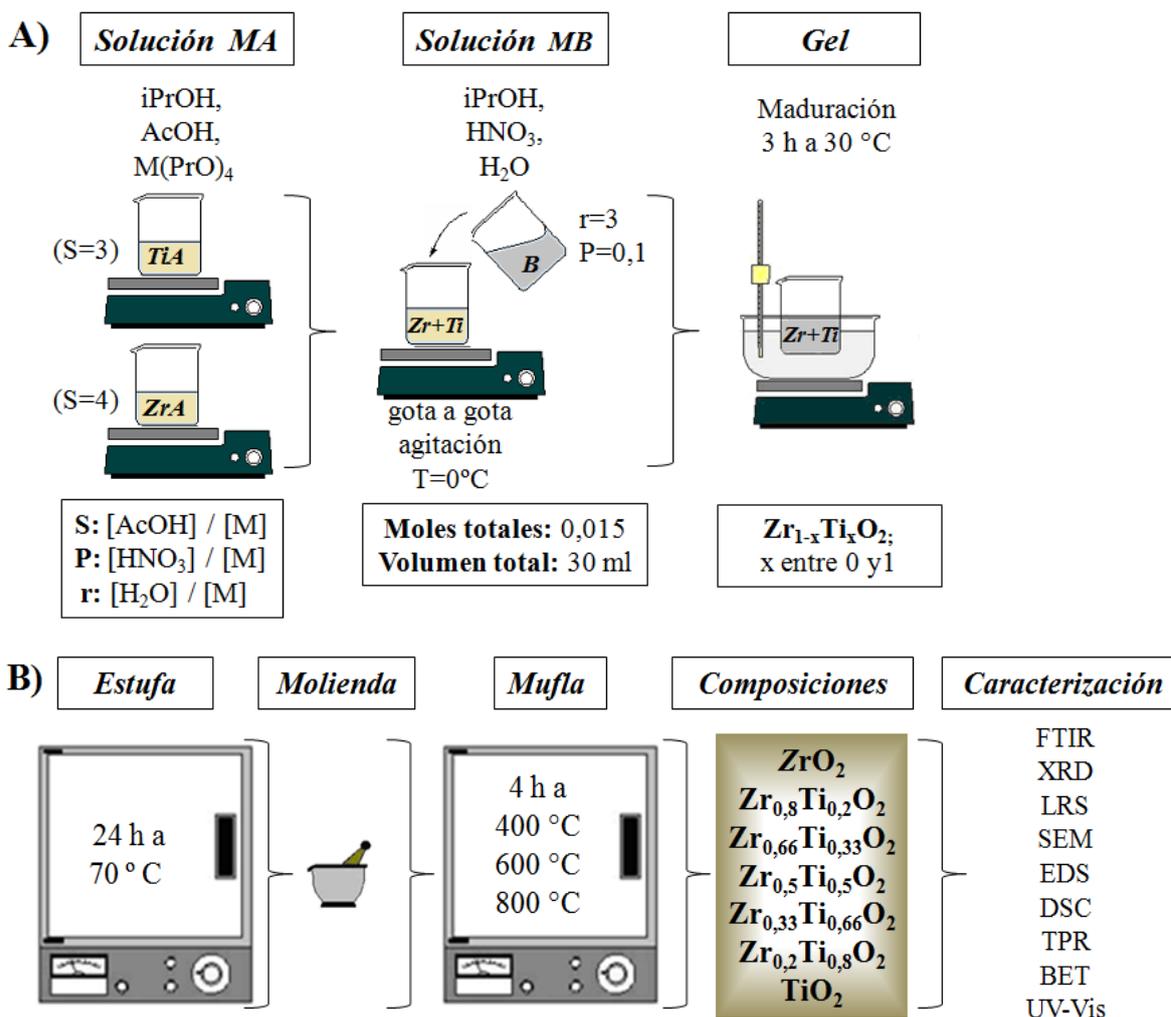


Figura 2.5. Esquema de síntesis de los óxidos mixtos: **A)** Secuencia para la obtención de un Sol y un Gel homogéneo y **B)** Secado del gel, obtención de xerogeles precursores de Zr_{1-x}Ti_xO₂ y su caracterización

Detalles experimentales:

La mayoría de los detalles experimentales de las experiencias están dados a modo de resumen en el esquema de la Figura 2.5.

Cabe destacar que la reactividad de los alcóxidos con el agua es muy elevada y es por ello que es muy importante que la síntesis se realice en un ambiente de humedad contralada. En este caso, todas las experiencias se realizaron con una humedad relativa entre 60-70 %.

Se tuvieron en cuenta las experiencias realizadas para la obtención de las soluciones precursoras de los óxidos individuales ZrO₂ y TiO₂ (descriptas en la sección anterior) y de allí se seleccionaron algunas de las relaciones molares más convenientes para sintetizar

los óxidos mixtos $Zr_{1-x}Ti_xO_2$. Los detalles que se tuvieron principalmente en cuenta en cada caso fueron el tiempo de gelación y la homogeneidad del sol y del gel final. Para la síntesis de óxidos mixtos Zr-Ti lo más importante es obtener homogeneidad en el sol y tiempos de reacción similares ya que ambos alcóxidos presentan diferente reactividad química. Es por ello que se realizaron algunas algunas combinaciones entre cada una de las experiencias individuales (Zr i y Ti i). Teniendo en cuenta la homogeneidad obtenida para el sol y el gel, además de un tiempo de gelificación adecuado, se consideró que la más apropiada, y la que se seleccionó para la formación del sol mixto fue:

Solución Zr A: (S=4)

Solución Ti A: (S=3)

Solución B: r=3 y P=0,1

Equivalentes a Zr 2 (S=4) y Ti 5 (S=3) de las experiencia de los óxidos individuales. Además, para ambos caso las relaciones molares de la cantidad de agua y ác. nítrico fueron las mismas: r=3 y P=0,1.

Se realizaron varias experiencias para estudiar la preparación de las soluciones A y el orden del agregado de los diferentes reactivos. La mejor manera fue la siguiente, realizada en tres pasos:

1) Preparación de las soluciones A de cada metal (solución A Zr o Ti) y en el siguiente orden: solvente alcohol isopropílico (iPrOH) + reactivo acomplejante (AcOH) dejando que la reacción avance por 1h + el alcóxido metálico ($M(OC_3H_7)_4$) agregado gota a gota. Las soluciones A fueron dejadas a 0 °C por 1 h.

2) Preparación de la solución B y en el siguiente orden: solvente alcohol isopropílico (iPrOH)+ catalizador ácido (HNO_3) + el reactivo hidrolizante (H_2O) con una conductividad de 0,03 $\mu s/cm$ agregado gota a gota. Las soluciones B fueron dejadas a 0 °C por 1 h.

3) Finalmente se realiza la mezcla de todas las soluciones a 0 °C de la siguiente manera: Se realiza el agregado de las solución Zr A y solución Ti A simultáneamente, gota a gota y en constante agitación. Luego se agrega la solución B a la solución mixta anterior, gota a gota mientras se mantiene la agitación constante de todo el sol.

Todas las cantidades de los reactivos utilizados fueron calculadas según la composición de cada óxido mixto deseado (Tabla 2.3) y cumpliendo con las relaciones molares S, r y P elegidas de acuerdo con las pruebas realizadas anteriormente.

Tabla 2.3: Cantidades de los reactivos en las síntesis de los óxidos mixtos y los óxidos individuales de Zr y Ti. En cada caso las moles totales empleadas fueron 0.015 moles y el volumen total de 30 ml.

ZrO ₂ (*)							
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Zr A		7.019g; 6.634ml		3.603g; 3.432ml			10g; 12.82ml
	B				104.600	0.810	4.835g; 6.19ml
Zr _{0,8} Ti _{0,2} O ₂							
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Ti A1			0.879g; 0.92ml	0.54g; 0.515ml			1.95g; 2.5ml
Zr A2		5.616g; 5.31ml		2.88g; 2.74ml			7.8g; 10ml
	B				104.600	0.810	5.54g; 7.1ml
Zr _{0,66} Ti _{0,33} O ₂							
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Ti A1			1.465g; 1.52ml	0.9g; 0.857ml			2.4g; 3.08ml
Zr A2		4.679g; 4.423ml		2.402g; 2.28ml			7.81g; 10ml
	B				104.600	0.810	5.39g; 6.92ml
Zr _{0,5} Ti _{0,5} O ₂							
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Ti A1			2.198g; 2.29ml	1.351g; 1.287ml			3.9g; 5ml
Zr A2		3.509g; 3.317ml		1.802g; 1.716ml			6.24g; 8ml
	B				104.600	0.810	5.856g; 7.47ml
Zr _{0,33} Ti _{0,66} O ₂							
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Ti A1			2.93g; 3.05ml	1.802g; 1.716ml			5g; 6.41ml
Zr A2		2.339g; 2.211ml		1.201g; 1.14ml			4g; 5.13ml
	B				104.600	0.810	7.35g; 9.42ml
Zr _{0,2} Ti _{0,8} O ₂							
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Ti A1			3.516g; 3.66ml	2.162g; 2.058ml			3.9g; 5ml
Zr A2		1.404g; 1.327ml		0.72g; 0.686ml			6.24g; 8ml
	B				104.600	0.810	6.517g; 8.35ml
TiO ₂ (*)							
<i>solucion A</i>	<i>solucion B</i>	Zr(nOC ₃ H ₇) ₄	Ti(iOC ₃ H ₇) ₄	AcOH [g;ml]	HNO ₃ [μl]	H ₂ O [g]	iPrOH
Ti A			4.395g; 4.58ml	2.702g; 2.573ml			9g; 11.54ml
	B				104.600	0.810	8.1g; 10.39ml

(*) ZrO₂ equivalen a la muestra Zr2 y TiO₂ equivalen a la muestra Ti5

Esta combinación de agregados y cantidades elegidas, garantizan un sol homogéneo y estable. Luego dicha solución precursora dará lugar a la formación del gel. El cual se obtuvo en un tiempo intermedio, no demasiado rápido para que fuera posible agregar las soluciones o soles individuales gota a gota y no tan lento para que demore varios días obtener el gel. Varios son los factores que se ven involucrados en este último aspecto.

Todas las características de los soles, geles y polvos obtenidos serán descriptas en los capítulos de resultados correspondientes a cada sistema en estudio.

2.4 Síntesis del Sistema Metálico Zr-Ti

En esta sección se describirán las distintas condiciones experimentales utilizadas en las síntesis del sistema metálico Zr-Ti, hidruros y aleaciones Zr-Ti. En la Figura 2.6, se muestra un esquema a modo de resumen, donde se detallan los procedimientos, los parámetros específicos y las condiciones generales seguidas para la preparación de cada material, como composición, tiempo de molienda, gas utilizado, etc.

También se describen los dos tipos de molinos y cámaras de moliendas (sección 2.6.2), las cajas de guantes con atmósfera controlada (sección 2.6.3) y la línea de carga/descarga de gases (sección 2.6.4) que se utilizaron para realizar todas las preparaciones de los materiales del sistema Zr-Ti-H₂.

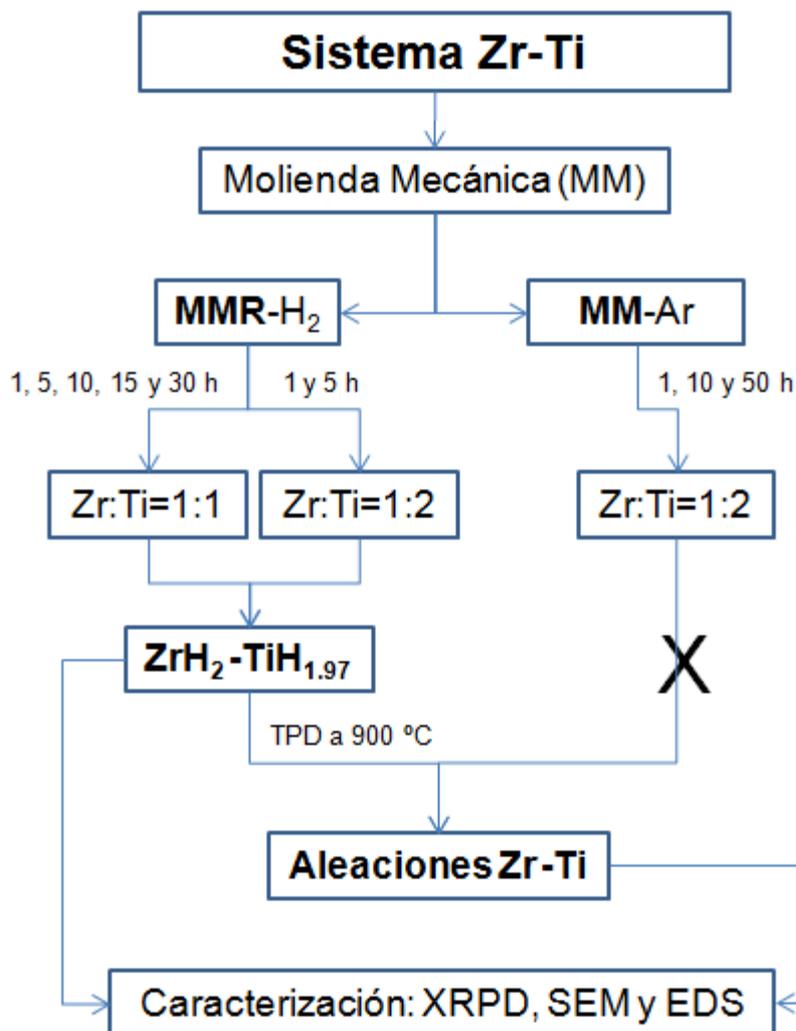


Figura 2.6. Esquema de síntesis y caracterización de hidruros y aleaciones del sistema metálico Zr-Ti.

2.4.1 Síntesis de los hidruros y aleaciones Zr-Ti

Los métodos de preparación utilizados para la obtención de los materiales del sistema Zr-Ti-H₂, estudiado para almacenamiento de hidrógeno, se basan fundamentalmente en el empleo de procedimientos de molienda mecánica. La molienda mecánica (MM) es el proceso por el cual se puede lograr la reducción del tamaño de un sólido mediante la aplicación de esfuerzos de corte y/o compresión. Durante el proceso de molienda se introducen además defectos, se acumulan tensiones, etc. [Suryanarayana C., 2001]. Además de la reducción de tamaño, la molienda mecánica en atmósfera de hidrógeno permite obtener fase(s) hidruro(s). Se emplearon los procedimientos de molienda en distintas condiciones para:

- poder reducir el tamaño de las partículas y así aumentar la superficie específica para la reacción con hidrógeno.

- lograr una mejor mezcla entre los componentes de los materiales y con eso una mayor homogeneidad en la composición, tanto para las reacciones de hidruración durante MMR (molienda mecánica reactiva) como para la formación de posibles aleaciones Zr-Ti por MM (molienda mecánica) en Ar.

En algunos casos, luego de las moliendas se llevó a cabo un proceso térmico, en ciertas condiciones de presión y temperatura, proceso que se denomina sinterizado. En esta tesis, el término sinterizado hace referencia a un tratamiento térmico bajo condiciones de alta temperatura y presión, ya sea en flujo de argón o hidrógeno, con el propósito de cristalizar fases, ya que por MM es común la obtención de materiales amorfos, debido a la disminución del tamaño de cristalita.

2.4.1.1 Hidruración de los materiales de partida (Zry y Ti)

Como materiales de partida se utilizaron polvos de titanio metálico (Sigma-Aldrich, 99,9%) y virutas de Zircaloy-4 (Zry) de composición Zr = 98,4- 97,8 % en peso; Sn = 1,2- 1,7 % en peso; Cr = 0,07- 0,13 % en peso y Fe = 0,18- 0,24 % en peso. Las virutas de Zry se limpiaron primero con detergente, luego se lavaron con acetona para eliminar los residuos de petróleo y finalmente se secaron en estufa. Las dimensiones de las virutas de Zry fueron muy variables, con anchos que fueron de 0,1 a 0,3 cm y longitudes de 1 a 5 cm, Figura 2.7. En la Figura 2.8 se muestran partículas esféricas, entre 25 y 150 micrones, de Ti metálico que se utilizó como reactivo.



Figura 2.7. Imágenes de microscopía óptica de virutas de Zircaloy-4 (menor división = 1 mm).

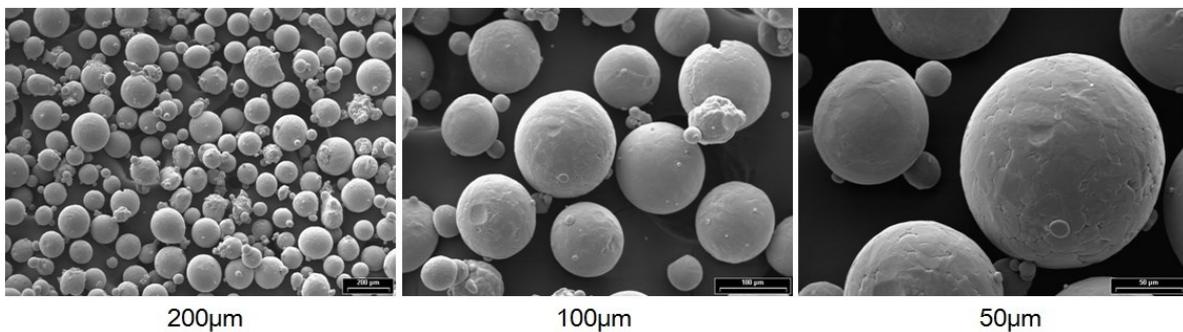


Figura 2.8. Imágenes de microscopía electrónica (SEM) de Ti metálico (Sigma-Aldrich).

Se llevaron a cabo experiencias de hidruración tanto de las virutas de Zry como de los polvos de Ti metálico en condiciones no isotérmicas partiendo de 20 °C y alcanzando 400 °C, en un equipo tipo Sievert modificado. La presión de hidrógeno utilizada para la hidruración fue de 0,5 MPa con una velocidad de calentamiento constante de 5 °C. min⁻¹. Estos experimentos se realizaron para determinar la temperatura de inicio de hidruración en cada material de partida, a través de una gráfica de H₂ absorbido (% p/p) en función de la temperatura (°C).

2.4.1.2 Molienda mecánica reactiva (MMR) en atmósfera de hidrógeno

Por medio de este método, MMR, se prepararon los materiales del sistema Zr-Ti-H₂, tanto los hidruros de Zr y Ti como también las alecciones Zr-Ti, obtenidas luego del trabamiento térmico de los hidruros en atmósfera de argón. La MMR, se llevó a cabo en el

molino de baja energía Uni-Ball-Mill II, utilizando una cámara de molienda de 830 cm³, ambos mostrados y descritos más adelante, Fig. 2.7 A) y B) en la sección 2.6.2.

Se realizaron mezclas metálicas para dos composiciones diferentes, relaciones molares Zr:Ti = 1:1 y 1:2, denominadas Zr-Ti y Zr-2Ti respectivamente. La mezcla de los metales Zr (componente principal de Zry, 98% de Zr) y Ti, junto con las bolas de acero, se colocaron en la cámara de molienda, se trabajó dentro de una caja de guantes con atmósfera de argón (Sección 2.6.3). Se utilizaron bolas de acero ferromagnéticas de ~ 25 mm de diámetro y ~ 66 g, cada una. La relación masa de bolas a masa de polvo fue de 53:1. Las muestras se molieron en un rango de tiempo, que fue desde 1 h hasta un tiempo máximo de 30 h y transcurridos los mismos se tomaron pequeñas cantidades de polvo para su análisis. Los tiempos de molienda fueron 1, 5, 10, 15 y 30 horas. La molienda se llevó a cabo en atmósfera de 0,5 MPa de hidrógeno y a temperatura ambiente (temperatura externa de la cámara de molienda). Previo a la carga con hidrógeno de alta pureza (0,5 MPa), se realizó vacío en la cámara de molienda y esta operación se repitió varias veces para evitar la contaminación con oxígeno. A medida que avanzó el tiempo de molienda, el recipiente se volvió a llenar sistemáticamente con hidrógeno con el fin de mantener constante la presión de 0,5 MPa.

2.4.1.3 Molienda mecánica en atmósfera de argón (MM)

Con el uso de este método (MM), se realizó otra experiencia para la obtención aleaciones Zr-Ti. El procedimiento de preparación consistió en el empleo de la MM en atmósfera inerte, Ar. Se utilizaron dos modelos de molinos: el molino de baja energía Uni-Ball-Mill II y el molino de energía intermedia Fritsch Pulverisette P6, descritos en las siguientes secciones 2.6.2.1 y 2.6.2.2, respectivamente.

Se utilizó un molino a bolas Uni-Ball-Mill II y una cámara de molienda de 830 cm³, de igual manera que en MMR para la formación de hidruros de Zr y Ti pero en este caso fue una molienda mecánica (MM) en atmósfera de argón. Se llevó a cabo la molienda mecánica en Ar (0,5 MPa) de los metales Zr (a partir de virutas de Zircaloy) y titanio metálico (Sigma-Aldrich) con una relación atómica Zr:Ti=1:2 y se utilizó una relación masa de bolas/masa de polvos=63/1. Se seleccionó directamente un tiempo inicial de molienda de 50 h, de manera que se pueda garantizar un tiempo suficiente para la obtención de una aleación Zr-Ti homogénea.

Luego de realizada esta experiencia se vio que había quedando pegado todo el material dentro de la cámara de molienda y alrededor de las bolas, fue prácticamente imposible recuperar los polvos finales. Esto se debe a la naturaleza dúctil de este tipo de materiales metálicos, sumado al tiempo utilizado en la molienda. Para evitar este

comportamiento, existen diferentes alternativas, por un lado cambiar la naturaleza de los materiales de dúctil a frágil como se comprobó en el caso de MMR, en la sección anterior, mientras que otra posibilidad sería cambiar parámetros de la molienda, por ejemplo la relación masa de bolas/masa de polvo, la velocidad de la molienda ó el tipo de molino, aunque muchas veces esto no es suficiente.

Es por ello que se realizó una experiencia en condiciones menos energéticas, cambiando el tipo de molino. Se utilizó un molino de energía intermedia, Fritsch Pulverisette P6, pero a pesar de ser un equipo de mayor energía que el utilizado anteriormente, el tipo de molienda es diferente. Se sabe, por experiencias previas del grupo de trabajo donde se realizaron las experiencias, que para este tipo de materiales dúctiles, los movimientos combinados (Figura 2.8 C) del equipo Uni-Ball-Mill II son condiciones más energéticas que las del molino P6. Además el equipo P6 presenta la posibilidad de trabajar con interrupción en la molienda (tiempo de descanso), lo cual se consideró oportuno para poder trabajar con este tipo de materiales dúctiles y así poder obtener aleaciones Zr-Ti. Otra manera podría haber sido disminuir la relación masa de bolas/masa de muestra sin cambiar el molino, sin embargo presenta la desventaja de utilizarse más reactivos de partida.

El proceso de molienda se realizó empleando cámaras de molienda herméticas, Fig. 2.9 A) y B), sección 2.6.2.2, las que se manipularon dentro de caja de guantes en atmósfera controlada. Las experiencias de MM se llevaron a cabo en un equipo Fritsch Pulverisette P6, en atmósfera de Ar (0,5 MPa), a temperatura ambiente y como medio de molienda se utilizaron bolas de acero inoxidable de 16 mm de diámetro y ~16 g cada una. Las experiencias se realizaron a una velocidad de 200 rpm y con una secuencia de ciclos de moliendas de 15 minutos con 10 minutos de descanso, garantizando un tiempo total de molienda de 1h. Luego de ese tiempo se observó que el período usado no fue suficiente para formar la aleación porque se observaron los reactivos sin reaccionar. Por lo que se decidió proseguir con la misma secuencia de ciclos de molienda por 9 horas más, haciéndose un tiempo total de 10 h de molienda.

Debido a la naturaleza dúctil de estos materiales con los que se trabajó, se volvió a pegar todo el material en la cámara de molienda y en las bolas de acero, sin poder sacar nada de material para poder verificar si se forma la aleación deseada. Por lo que se puede decir que, al menos en las condiciones que se trabajó, no se pudo lograr la aleación Zr-Ti.

Luego se buscó de separar todo el material adherido y es por ello que se decidió cargar la cámara de molienda con H₂ gaseoso (0,3 MPa) y continuar con la molienda a 200 rpm por 5 h, para fragilizar el material.

2.4.1.4 Aleación mecánica reactiva (AMM) seguido de un proceso de desorción de hidrógeno

Las muestras de los hidruros de circonio y titanio, que fueron obtenidas luego del aleado mecánico reactivo de Zircaloy (Zr 98% en peso) y titanio metálico, se descompusieron térmicamente calentando hasta 900 °C en un equipo TPD, en flujo constante de Ar y utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹. Esta temperatura fue seleccionada para asegurar la liberación completa de hidrógeno, según las temperaturas de descomposición reportadas para cada hidruro [Blackburn J. L., 2008; Fernández J. F., 2000; Morosova S., 2011; Von Zeppelin F., 2003; Chen W., 2009].

EL estudio de descomposición térmica de las muestras hidruradas se realizaron para ambas composiciones (Zr-Ti y Zr-2Ti) y para los diferentes tiempos de moliendas estudiados.

2.4.1.5 Molienda mecánica reactiva (MMR) seguida de un proceso térmico

Luego de la molienda, algunos materiales fueron sometidos a un proceso térmico de sinterizado. En este caso el proceso se realizó en una atmósfera de hidrógeno (2,5 MPa) y a 450 °C durante ~15 horas. Para ello se utilizó un reactor hermético provisto de una válvula para poder conectarlo a la línea de cargar/descargar gases. El principal objetivo del proceso de sinterizado fue cristalizar o aumentar la cristalinidad de las fases obtenidas por MMR, para así poder definir mejor los picos de los patrones de difracción de rayos X e identificarse las fases obtenidas por MMR. Una de las muestras que se le realizó el proceso de sinterizado fue a los hidruros individuales de Zr y Ti, de composición Zr:Ti=1:1, obtenidos por MMR en 30 h de molienda. Esto fue necesario debido a que por MM se reduce el tamaño de cristalita, lo que conlleva a la amorfización del material obtenido volviéndose más difícil la identificación de las fases presentes por obtenerse patrones de difracción de rayos X con picos más anchos, como se muestra en la Figura 6.5 del capítulo 6 correspondiente a los resultados de este sistema.

Para todos los casos, los cambios estructurales y microestructurales fueron estudiados por difracción de rayos X en polvo, los análisis morfológicos y químicos de las muestras se realizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) con EDS y los perfiles TPD fueron obtenidos por calentamiento de la muestra, de temperatura ambiente hasta 900 °C en Ar, con una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹ y un caudal de 40 cm³ min⁻¹.

2.4.2 Tipos de molinos y cámaras de molienda utilizados

En esta sección, se hará una descripción de los distintos tipos de molinos empleados y las cámaras de molienda utilizadas. Los molinos pueden ser clasificados en función de la energía que éstos pueden entregar al material [Chen, Y., 1992; Abdellaoui, M., 1994; Schwarz, R.B., 1986; Puszkiel, J.A., 2010]. Este criterio se basa en trabajos previos, donde se estableció que el grado de refinamiento microestructural del material que se puede lograr, depende principalmente de la energía por golpe (injected shock power): $P [W] = F [Hz] \times E_k [J]$ donde P es la energía por golpe del medio de molienda (también expresada por unidad de masa del medio de molienda), F la frecuencia por golpe del medio de molienda y E_k la energía cinética del medio de molienda (bola individual). La energía por golpe depende principalmente de las características del molino, como así también de los parámetros de molienda. Los molinos utilizados en esta tesis, se clasifican en:

- Molinos de baja energía (energía por golpe por unidad de masa < 0,002 W/g, frecuencia: 0,16 – 2,7 Hz).
- Molinos de energía intermedia (0,001 W/g < energía por golpe por unidad de masa < 0,22 W/g, frecuencia: 4,7 – 30,0 Hz).

2.4.2.1 Molino magnético Uni-Ball-Mill II

Es un molino magnético de baja energía, de eje horizontal que se utiliza para la preparación de materiales en una cantidad de ~ 500 g. La baja energía de este molino viene dada por su reducida frecuencia. En la Fig. 2.9 A) se muestra el molino magnético y en Figura 2.9 B) la cámara de molienda y las bolas, de ~66 g cada una. La cámara de molienda es de acero inoxidable, posee un volumen de 830 cm³ y se encuentra provista de una válvula que permite conectarla a una línea de carga/descarga de gases, para poder operar con el gas de síntesis de los hidruros (H₂), como así también para hacer las purgas necesarias (Ar).

En la Figura. 2.9 C) se muestra un esquema que indica que mediante la regulación de los imanes ubicados en la cercanía de la cámara de molienda es posible controlar el mecanismo de molienda (modo fricción o modo impacto) y la magnitud del impacto del medio de molienda (bolas de acero inoxidable) [Calka, A., 1991].

Este molino se utilizó para la mayoría de las muestras sintetizadas del sistema metálico Zr-Ti y para el estudio de reducción del sistema oxidico Zr-Ti. El equipo se encuentra en el Departamento Físicoquímica de Materiales, Centro Atómico Bariloche-CNEA.

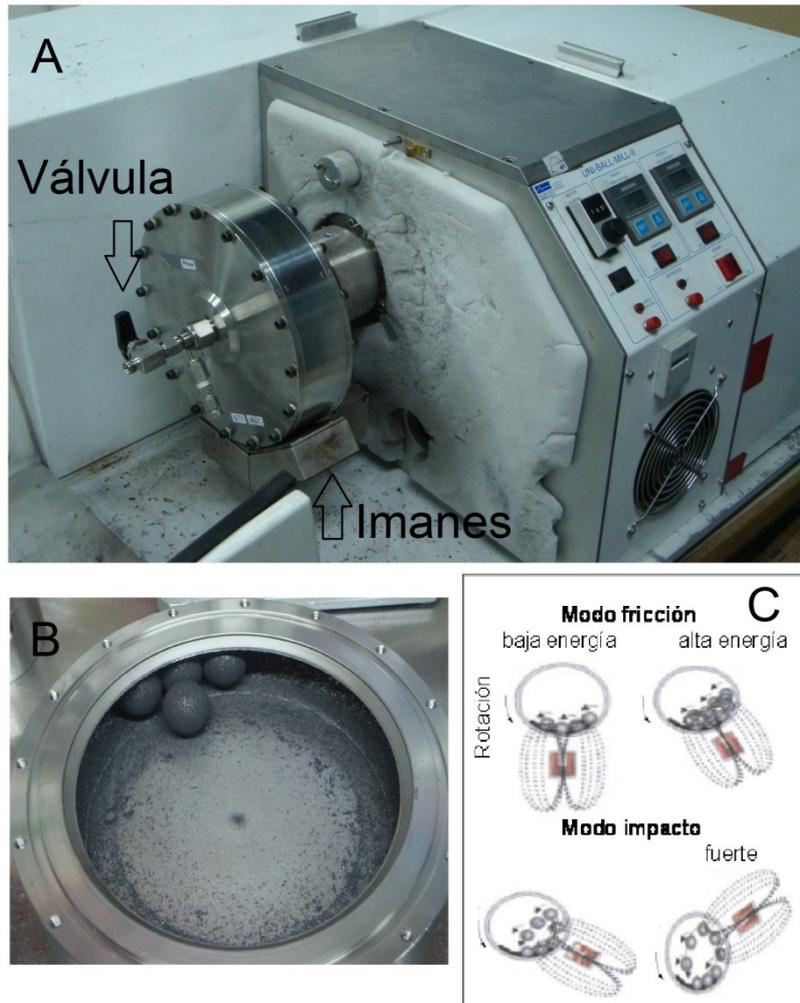


Figura 2.9. A) Molino magnético de baja energía Uni-Ball-Mill II, B) Interior de la cámara de molienda (830 cm³) con 4 bolas y el material obtenido luego de una molienda y C) Esquemas de los diferentes modos de la molienda, según la posición de los imanes.

2.4.2.2 Molino Planetario Fritsch Pulverisette P6

El molino planetario vertical de energía intermedia se utiliza para la preparación de materiales en una cantidad menor a los 100 g por lote. En este caso la frecuencia es más elevada que en el molino magnético [Puszkiel, J., 2010]. En la Figura 2.9 A) y B) se muestran imágenes del molino, del interior de la cámara de molienda de 80 cm³ de capacidad y de las bolas de ~16 g cada una. Tanto la cámara y las bolas son de acero inoxidable, se utilizó una cámara de molienda hermética provista de una válvula que permite conectarla a una línea de carga/descarga de gases. Esta válvula, no apreciada en la Fig. 2.9 B), es necesaria dado el carácter reactivo de los materiales con los cuales se trabajó y para poder ingresar un gas inerte como Ar o uno reactivo como H₂ dependiendo de la experiencia realizada.

Se denomina molino planetario porque la cámara de molienda efectúa un movimiento similar al de los planetas. En la Figura 2.9 C) se muestra el mecanismo de molienda, la cámara de molienda rota sobre su propio eje y a su vez se traslada de modo circular sobre un disco que la soporta, la cámara y el disco rotan en direcciones opuestas y por lo tanto las fuerzas centrífugas que se generan actúan de modo alterno. Esto resulta un mecanismo mixto: el mecanismo de fricción originado por el medio de molienda que se mueve pegado a la pared interna de la cámara y el mecanismo de impacto causado por el movimiento del medio de molienda de un lado al otro de la cámara, Fig. 2.9 C.

Este molino se utilizó para la preparación de algunos de los materiales, como las aleaciones del sistema metálico Zr-Ti y para ver el efecto de la molienda en el tamaño de partícula y cristalita del material oxidico Zr-Ti. Se encuentra en el Departamento Físicoquímica de Materiales, Centro Atómico Bariloche-CNEA.

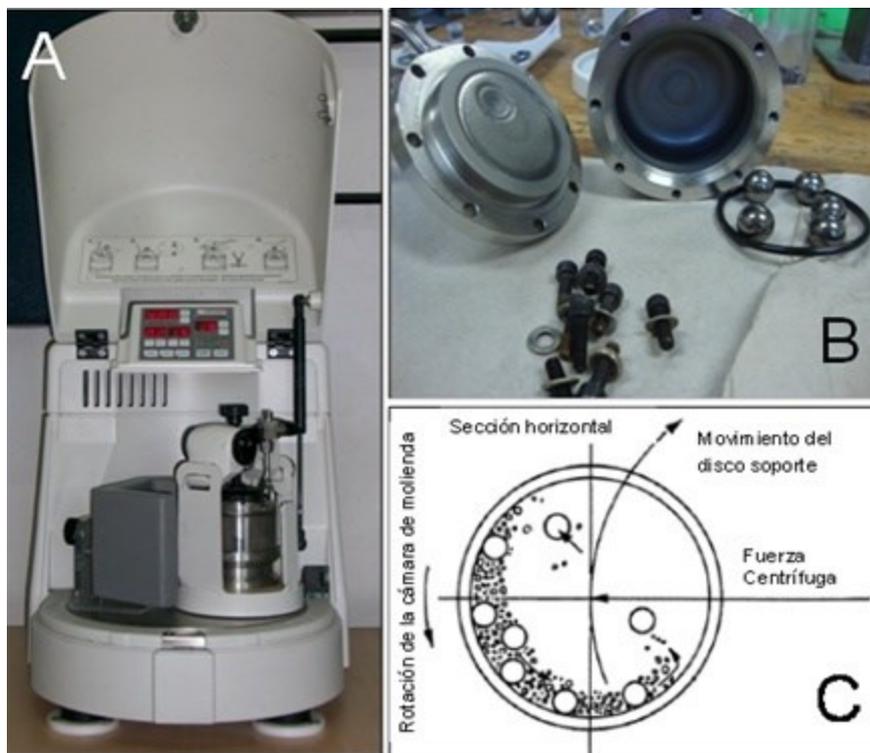


Figura 2.9: A) Molino Planetario Fritsch Pulverisette P6 de energía intermedia, B) Interior de cámara de molienda hermética (80 cm^3) y bolas, de acero inoxidable y C) Esquema del movimiento de la cámara de molienda, de las bolas y el polvo [Fritsch, 2005].

2.4.3 Cajas de guantes con atmósferas controladas

Para la síntesis de los materiales, hidruros y aleaciones Zr-Ti, y para manipularse en general todas las muestras del sistema Zr-Ti-H₂ se utilizaron dos cajas de guantes con atmósfera de oxígeno y humedad controlada, Marca MBraun Unilab perteneciente al Departamento Fisicoquímica de Materiales, Centro Atómico Bariloche-CNEA. Una de ellas se utilizó principalmente para preparar las muestras a las cuales se les realizó la caracterización por difracción de rayos X y la otra caja de guante básicamente para manipular las cámaras de molienda donde se efectuaron las síntesis.

Dichas cajas estaban equipadas con sensores de oxígeno y sensores de humedad (hidrómetro), Figura 2.10. La concentración de oxígeno y la humedad promedios fueron menores a ~5 ppm y ~100 ppm, respectivamente.



Figura 2.10: Caja de guantes MBraun Unilab con atmósfera de Ar

2.4.4 Línea de carga/descarga de gases

Se utilizó una línea como la mostrada en la Figura. 2.11 para cargas y descargas de los gases utilizados (Ar y H₂) en las cámaras durante los procesos de molienda para la preparación de los diferentes materiales del sistema Zr-Ti-H₂ (sección 2.6). Mediante la línea de carga/descarga se realizan las purgas y las cargas en argón y las cargas y recargas con hidrógeno, en ambas cámaras de molienda utilizadas. Este sistema se conecta a tres tubos de gases (Ar, Aire y H₂) y por medio de las llaves indicadas, se puede

seleccionar el gas a utilizar en un amplio rango de presiones, controladas con un conductímetro calibrado. Además se encuentra conectado a una bomba mecánica, con exahución al exterior, para poder realizar las descargas, vacío ó evacuaciones de gases. Este sistema pertenece al Departamento Fisicoquímica de Materiales, Centro Atómico Bariloche-CNEA.



Figura 2.11: A) Línea de carga/descarga de gases de las cámaras de moliendas y **B)** Dispositivo utilizado para la detección de posibles fugas de gases combustibles (H_2).

2.4.5 Equipo volumétrico tipo Sieverts modificado

El conocimiento de la interacción de un material con hidrógeno tiene gran importancia a la hora de evaluar materiales y en particular en materiales formadores de hidruro para posibles aplicaciones como almacenadores de hidrógeno. Las propiedades termodinámicas se relacionan con las condiciones de temperatura y presión donde se produce la reacción de absorción/desorción de H_2 , la máxima capacidad reversible alcanzada y los calores de reacción.

En este caso particular, se empleó esta técnica volumétrica como un método de síntesis, para el estudio de la reducción del sistema oxídico Zr-Ti con H_2 y trabajando con presión mayor a la atmosférica. Esta técnica se basa en la medición de los cambios de presión en un recipiente de volumen conocido donde se produce la absorción de hidrógeno en el material (lo deseado en este caso) o la desorción de hidrógeno desde la fase hidruro [Varin, R., 2009; Walker, G., 2008]. El equipo volumétrico utilizado en este caso será mostrado y descrito con mayores detalles en el Capítulo 3: Técnicas de Caracterización (sección 3.5.1) donde se describe como el equipo responsable de la evaluación de hidruración/deshidruración de los materiales del sistema metálico Zr-Ti.

Los rangos de temperaturas y presiones a los cuales trabaja el equipo son de 25 a 450 °C y de 0,1 a 7,0 MPa, respectivamente. Para las mediciones se utilizó hidrógeno de alta pureza (99,999 %). Las muestras luego de ser tratadas fueron colocadas en el reactor dentro de caja de guantes con atmósfera controlada de oxígeno y humedad (Sección 2.4.3).

2.5 Referencias

Abdellaoui, M., Gaffet, E., Mechanical alloying in a planetary ball mill: kinematic description. *Journal de Physique IV*, 4, 291–296, **1994**.

Alarcón J., "Crystallization behaviour and microstructural development in ZrSiO₄ and V-ZrSiO₄ solid solutions from colloidal gels", *Journal of the European Ceramic Society* 20, 1749-1758, **2000**.

Alarcón J., "Synthesis and characterization of vanadium-containing ZrO₂ solid solutions pigmenting system from gels", *Journal of Materials Science* 36, 1189-1195, **2001**.

Blackburn J. L., P. A. Parilla, T. Gennett, K. E. Hurst, A.C. Dillon, Michael J. Heben, "Measurement of the reversible hydrogen storage capacity of milligram Ti–6Al–4V alloy samples with temperature programmed desorption and volumetric techniques", *Journal of Alloys and Compounds* 454, 483–490, **2008**.

Brinker C.J. & G.W. Scherer, "Sol–gel Science". Academic Press, San Diego, **1990**

Burl E. Ryant and Fernelius W. Conard, "Vanadium(IV) Oxy(acetylacetonate)", *Inorganic Syntheses* 5, 115–116, **1957**.

Calka, A. Radlinski, A.P. Universal high performance ball-milling device and its application for mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng. A*, 134, 1350–1353, **1991**.

Chen W., L. Wang, S. Lu, "Influence of oxide layer on hydrogen desorption from zirconium hydride", *Journal of Alloys and Compounds* 469, 142-145, **2009**.

Chen, Y., Le Hazif, R., Martin, G. Influence of milling conditions on the formation of metastable phases: the crystal to amorphous transition. *Solid State Phenomena*, 23 – 24, 271–284, **1992**.

Fernández J. F., F. Cuevas, C. Sanchez, "Simultaneous differential calorimetry and thermal desorption spectroscopy measurements for the study of the decomposition of metal hydrides", *Journal of Alloys and Compounds* 298, 244–253, **2000**.

Fritsch GmbH Manufacturers of Laboratory Instruments. Operating Instructions Planetary Mono Mill. 3^{ra} ed. Alemania, **2005**.

Katsumoto K. and Marquis D.M., US Patent 4 132 670, **1979**.

Morosova S., T. I. Khomenko, Ch. Porchers, A. V. Leonov, "Effect of mechanically induced modification on TiH₂ thermal stability", *Journal of Alloys and Compounds* 509, S754-S758, **2011**.

Puszkiewic, J.A., Gennari, F.C., Arneodo Larochette, P. Synthesis of Mg₁₅Fe materials for hydrogen storage applying ball milling procederes. *J. Alloys Compd.*495, 655–658, **2010**.

Rudé Elisabet, Llorens J., Mans C., Viscoelastic properties in the course of hydrolysis and condensation reactions of modified titanium alkoxides leading to gelation *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 119, 57-65, **1996**.

Schwarz, R.B. Koch, C.C. Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. *Appl. Phys. Lett.* 49, 146–148, **1986**.

Suryanarayana C., Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science* 46, 1-184, **2001**.

Pierini, Beatriz T.; Lombardo, Eduardo A., "Structure and properties of Cr promoted VPO catalysts", *Materials Chemistry and Physics* 92, 197–204, **2005**.

Torres F. J., Amigo J. M., Alarcón J. Rietveld Refinement of Tetragonal V₄₁+ZrO₂ Solid Solutions Obtained from Gels by X-ray Powder Diffraction", *Journal of Solid State Chemistry* 163, 33-36, **2002**.

Torres F. J., Amigo J.M. and Alarcón J., "X-ray powder diffraction study of monoclinic V⁴⁺-ZrO₂ solid solutions obtained from gels", *Journal of Solid State Chemistry* 173 40–44, **2003**.

Valentín C., Muñoz M. C., Alarcón J., Synthesis and Characterization of Vanadium-Containing ZrSiO₄ Solid Solutions from Gels, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 15, 221–230, **1999**.

Varin, R. A. Czujko, T. Wronski, Z. S. *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. 1^o ed. Canada: Springer, **2009**.

Von Zeppelin F., M. Hirscher, H. Stanzick, J. Banhart, "Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals" *Composites Science and Technology* 63, 2293-2300, **2003**.

Walker, G. *Multicomponent Hydrogen Storage Systems*. En: Walker G. (ed.) *Solid – state hydrogen storage – Materials and Chemistry*. Primera edición. Inglaterra: Woodhead Publishing Limited, 480–482, **2008**.

Zhang Y., Zhang J., Zhang X., Deng Y., Zhong Y., Huang C., Liu X., Mo S., "Influence of different additives on the synthesis of VO₂ polymorphs" *Ceramics International* 39, 8363–8376, **2013**.

Capítulo 3



Técnicas de Caracterización

En el presente capítulo se mencionan los principios básicos de las técnicas que fueron utilizadas para la caracterización fisicoquímica y estructural de todos los materiales obtenidos y en estudio. Se utilizaron diferentes técnicas para la caracterización: microestructural, estructural (detección de fases), morfológica, química, superficial y térmica, tanto de los materiales de partida (precursores), los materiales obtenidos en el proceso de síntesis (óxidos individuales, óxidos mixtos, hidruros y aleaciones) y de los materiales obtenidos luego de haber sido sometidos a procesos térmicos en diferentes atmosferas y condiciones de presión y temperatura.

Se describen las herramientas y métodos necesarios utilizados para la interpretación de los resultados obtenidos, como así también las condiciones experimentales adoptas para llevar a cabo la caracterización de los diferentes materiales sintetizados. Además, las técnicas específicas relacionadas con la interacción de los materiales con hidrógeno, como así también el comportamiento termodinámico y cinético de los materiales formadores de hidruro.

3. Caracterización

Las técnicas utilizadas en esta tesis se clasificaran en:

- **Caracterización Estructura y Microestructural:** Difracción de Rayos X en polvos (XRD) y Espectroscopias Laser Raman (LRS), Infra rojo con transformada de Fourier (FTIR) y de luz UV-visibles (UV-Vis).
- **Caracterización Morfológica y Química:** Microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) y Análisis químico por espectroscopia por energía dispersada (EDS).
- **Caracterización Térmica:** Mediciones no isotérmicas de las siguientes técnicas: calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA) y termo diferencial (DTA), reducción y desorción a temperatura programada (TPR y TPD, respectivamente).
- **Caracterización superficial:** Área específica mediante isothermas de absorción de de N₂ (Método BET) y distribución de poros.

- **Evaluación de capacidad de absorción/desorción de los Materiales:** Equipo volumétrico tipo Sieverts modificado.

Se detallan las características instrumentales y los procedimientos experimentales vinculados a las técnicas de caracterización, que resulten relevantes para la comprensión del trabajo realizado. Además, se realiza una breve explicación del uso y alcance de las técnicas utilizadas como así también de sus fundamentos.

Se detallarán también los programas (software) utilizados para la evaluación de los resultados del análisis por difracción de rayos X.

3.1 Caracterización Estructura y Microestructural

3.1.1 Difracción de rayos X en polvos (XRD)

La interacción de los rayos X con la materia (difracción y absorción) proporciona información de suma importancia para el estudio de materiales policristalinos, como los evaluados en esta tesis. A través de dicha interacción es posible obtener, por ejemplo, información cualitativa y cuantitativa de las fases presentes en el material, estructuras cristalinas, microestructuras y estados de oxidación [Alexander, L., 1950; Lamas, Diego, 2009; Rodríguez-Carvajal, J., 2011].

En esta tesis se utilizó la técnica de difracción de rayos X principalmente para la identificación de las fases presentes de los materiales obtenidos luego de las síntesis y de los diferentes tratamientos térmicos. Por otro lado también se utilizaron los difractogramas, expresados como intensidad (unidades arbitrarias) en función de 2θ (grados), para la obtención de los tamaños de cristalita de los diferentes materiales. El tamaño de cristalita se determinó a través del método de Scherrer (descrito más adelante), por medio del cual se consideró que el ensanchamiento del pico a media altura (FWHM) sólo se debe al tamaño de grano o cristalita. El FWHM se calculó mediante el ajuste con una función Gaussiana, de los picos principales de las fases presentes. Se utilizó un patrón de silicio para restar el ancho instrumental y así solo tener la contribución por tamaño debido a la muestra.

Los difractogramas fueron adquiridos a temperatura ambiente mediante la utilización de equipos de rayos X de laboratorio. En todos los casos, las muestras se utilizaron en forma de polvo, previamente molidas con mortero y pilón de ágata (Figura 3.1-C) siendo luego prensadas sobre el portamuestras en forma manual (Figura 3.1-D).

Se utilizaron tres equipos diferentes que se describen a continuación, como así también los detalles de las mediciones, manipulación de las muestras, herramientas y métodos utilizados:

1) Para la identificación de fases de manera rutinaria, se utilizó un difractómetro Shimadzu XD-D1 (Figura 3.1-A), equipado con un monocromador de grafito, que emplea radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) y en las siguientes condiciones: 40 mA y 30 kV. Los barridos se efectuaron en el rango angular de $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$, con una velocidad de 1 y 2 $^\circ/\text{min}$ y un tiempo de colección de 1 s. El tratamiento de los datos digitalizados en formato ASCCI fue realizado con los programas ConvX, DRXWin y CreaFit. Para la identificación de las distintas fases presentes se emplearon base de datos disponibles PDF (Powder Data File) y el programa Findit (no libre). El equipo pertenece al CENACA-Facultad de Ingeniería Química-UNL-Santa Fe.

2) Para un análisis cuantitativo y para realizar refinamiento de estructuras se utilizó un difractómetro PANalytical X'Pert PRO, equipado con monocromador de grafito y empleando ánodo de Cu $K\alpha$ a 40 kV y 40 mA y los barridos se realizaron en el rango $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$, con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo entre pasos de 10 segundos. El equipo utilizado pertenece al Laboratorio de Cerámicos-INTEMA-Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata (no mostrado).

El refinamiento de estructuras se realizó a través del método de Rietveld (descrito más adelante) para las muestras oxídicas Zr-Ti, utilizándose Silicio (Si) como patrón interno. Los difractogramas se analizaron con el programa FullProf 2k (Version 5.30-Mar2012-ILL JRC) [Rodríguez-Caravajal J., 1990], que es un programa de ajuste de perfil de usos múltiples, incluyendo el refinamiento de estructura a través del método de Rietveld [Rodríguez-Carvajal J., 2011; Casagrande S. P., 2004]. Los datos cristalográficos de inicio para cada fase se extrajeron de literatura para cada caso analizado [Troitzsch U., 2005].

La secuencia de refinamiento se comenzó con el ajuste del corrimiento en 2θ por desplazamiento vertical de la muestra y el fondo. Para esto, se utilizó Si metálico agregado a las muestras como patrón interno, previo a las medidas de difracción de rayos X. Posteriormente se refinaron secuencialmente para cada fase: los factores de escala, las constantes de celda, los parámetros para el cálculo del ancho de altura mitad (FWHM), coeficientes de la función de pico (pseudoVoight), la orientación preferencial, con la función de March.

En el caso de la fase de anatasa del TiO_2 dopada por Zr, las posiciones atómicas no han sido definidas con exactitud, por lo tanto no pueden calcularse los factores de estructuras de las líneas de difracción. Para estos casos, el programa Fullprof, utiliza el grupo espacial y las constantes de celda para generar todas las líneas de difracción permitidas del grupo espacial, ajustando sus intensidades según las intensidades observadas de las líneas realmente presentes. Este modo de ajuste de las intensidades calculadas se denomina ProfileMatching y permite refinar con exactitud las constantes de celda a partir de las posiciones de los picos observados de la fase.

De esta manera se refinaron, los parámetros de red de todas las composiciones estudiadas y los factores de ocupación para toda la serie de muestras calcinadas a 800 °C pertenecientes al sistema oxídico Zr-Ti.

3) Para analizar los cambios estructurales y microestructurales de los materiales hidruros y aleaciones Zr-Ti, obtenidos por MMR y AMR, se utilizó un equipo Philips PW 1710/01 Instruments con radiación $K\alpha$ de Cu (Figura 3.1-B), monocromador de grafito y utilizando las siguientes condiciones 30 mA y 40 kV perteneciente al Departamento Caracterización de Materiales–Centro Atómico Bariloche (CAB-CNEA). Los difractogramas de rayos X fueron adquiridos usando un de paso de 0,02 y un tiempo entre pasos de 1,4 segundos. En todas estas medidas las muestras se mantuvieron en atmósfera de Ar, se utilizó un portamuestra cerrado herméticamente (Figura 3.1-E) para evitar el contacto con el aire y así evitar la oxidación y/o hidrólisis de las muestras durante la medición y la preparación de la muestra se realizó dentro de caja de guantes con atmósfera controlada de oxígeno y humedad. Para la identificación de fases se utilizó la base de datos del JCPDS [JCPDS, 2002].

Los tamaños de cristalita de los polvos molidos y luego tratados térmicamente, se estimaron a partir del pico de difracción más intenso de cada fase mediante la ecuación de Scherrer. Para cada cálculo se utilizó el ancho a media altura y para la corrección del ancho instrumental se utilizó un patrón de silicio (Si) en polvo.



Figura 3.1. Difractómetros: **A)** Equipo Shimadzu XD-D1, **B)** Equipo Philips PW 1710/01 Instruments, **C)** Mortero y pistón para la molienda de los polvos, **D)** Portamuestras del equipo Shimadzu y **E)** Cámara y portamuestras del equipo Philips para llevar a cabo el análisis en atmósfera controlada.

Fundamentos de la técnica:

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa, da lugar a una dispersión. El físico inglés Bragg [Bragg, 1969] dio una explicación al fenómeno de la difracción de rayos X por un sólido cristalino que proporciona una visión muy simple e intuitiva. Para estudiar la estructura cristalina por técnicas de difracción es necesario utilizar una longitud de onda comparable con el espaciado interatómico en los cristales ($\sim 1\text{\AA}$), es por eso que se emplean rayos X, neutrones y electrones. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, dado que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

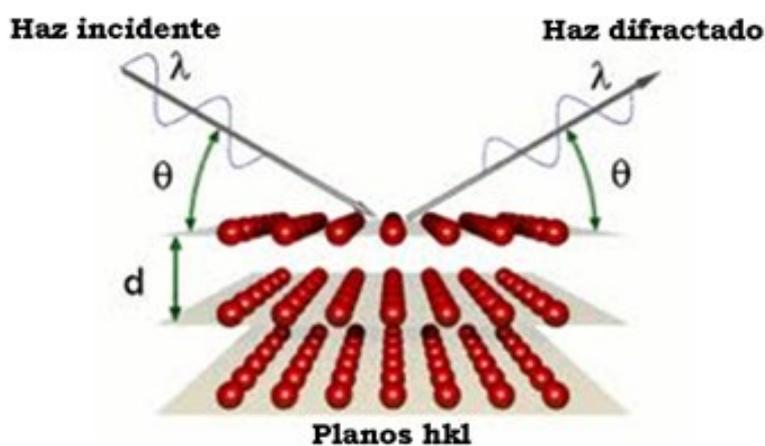


Figura 3.2. Representación esquemática de la Ley de Bragg de difracción de rayos X por un cristal

El haz incidente y el difractado forman el mismo ángulo θ con la superficie plana de la muestra y son coplanares con la normal a la misma, por lo que los difractómetros trabajan por reflexión (Geometría de Bragg- Brentano).

Los requisitos para la difracción de rayos X (Ley de Bragg), son: (1) que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera

muy regular. Para que los rayos interfieran constructivamente, la diferencia de camino debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ). La diferencia de camino entre dos de esos rayos es $2d \sin\theta$, donde θ es el ángulo de incidencia (Figura 3.2), por analogía con la reflexión se dedujo que la interferencia constructiva se producirá cuando:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Esta ecuación conocida como ley de Bragg relaciona el espacio interplanar en un cristal “ d ” y la longitud de onda “ λ ” de los rayos X incidentes, “ n ” es el orden de la reflexión. La relación anterior indica que la medición de la intensidad del haz difractado en función del ángulo incidente conducirá a un patrón de difracción que es característico de la estructura cristalina de la muestra irradiada.

En las muestras policristalinas (polvo), debido a que los ejes cristalinos de los cristales individuales están orientados al azar, el diagrama de difracción producido por un polvo es el mismo que el que se produciría por combinación de diagramas de difracción para todas las orientaciones posibles de un cristal único. En la práctica, para que esto último sea válido el tamaño de las partículas debe ser lo suficientemente pequeño en comparación al volumen irradiado, de modo que todas las familias de planos ($h k l$) estén en condiciones de difractar.

Se llama diagrama de difracción de polvos (XRD), a la representación gráfica de la intensidad en función del ángulo de barrido 2θ . Se puede encontrar un ajuste exacto entre la figura de una muestra desconocida y una muestra de identidad conocida y se puede asumir la identidad química de la primera. La identificación de especies a partir de su figura de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de las líneas (en término de θ o 2θ) y de sus intensidades relativas. La intensidad de los picos está determinada por el arreglo de átomos dentro de la celda y por factores instrumentales. El ancho de los picos depende tanto de la muestra como del instrumental. Las posiciones de los picos, en un diagrama de difracción, están determinadas por la simetría y las dimensiones de la celda. El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos; con la ayuda de la ecuación de Bragg, esta distancia d se calcula fácilmente para una longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medio. Las intensidades de líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos. La identificación de cristales es empírica. Normalmente, tres o cuatro espaciados sirven para identificar el compuesto con seguridad. Si la muestra contiene dos o más compuestos cristalinos, la identificación es más compleja y se utilizan varias combinaciones de las líneas más intensas.

El difractómetro es un instrumento formado por un generador de rayos X, un goniómetro, un mecanismo de detección y una computadora con el software necesario para el control del goniómetro, de los detectores y para procesar los datos obtenidos.

Método de Scherrer

Este método presenta algunas limitaciones debido a algunas suposiciones y ajustes que se hacen para la aplicación del método [Bermúdez Polonio J., 1981]:

- Se supone que las partículas poseen una geometría esférica ($K = 0,9$).
- El ancho de un pico en el difractograma sólo se debe a reducción de tamaño (no hay tensiones).
- Se hace un ajuste del pico suponiendo forma Gaussiana para el cálculo del ancho del pico a media altura.

$$(1) \quad d_{hkl} = \frac{57,3 \times K \times \lambda}{B_{hkl-puro} \times \cos \theta}$$

d_{hkl} = Tamaño de cristalita (grano) [nm] o [Å].

57,3 = Factor para el pasaje de radianes a grados.

K = Factor de forma

$B_{hkl-puro}$ = Ancho del pico a media altura.

$$(2) \quad B_{hkl-puro} = \sqrt{B_{observado}^2 - B_{instrumental}^2}$$

$B_{observado}$ = Ancho del pico a media altura calculado (ajuste por Gauss).

$B_{instrumental}$ = Ancho del pico del elemento de referencia (Silicio en este caso).

$$(3) \quad B_{instrumental}^2 = 0.12 - 7.4 \times 10^{-4} (2\theta) + 9.9 \times 10^{-6} (2\theta)^2$$

La expresión (1) es la ecuación de Scherrer que se utilizó para el cálculo del tamaño de cristalita. Este método basado en el ensanchamiento del pico obtenido por difracción de los rayos X presenta la limitación de sólo ser apropiado para tamaños de partículas del orden de 10-100 nm. La expresión (3) se utiliza para el cálculo del ancho instrumental y fue determinada experimentalmente mediante la utilización de un patrón de silicio para los tres equipos utilizados.

Es importante aclarar que en el caso de materiales molidos como algunos de los que se estudian en esta tesis, generalmente los anchos de los picos de difracción de rayos X provenientes del material son muy superiores que los instrumentales. Si bien el ancho

instrumental puede ser despreciado, en esta tesis se lo tuvo en cuenta a la hora de calcular el tamaño de grano.

Método de Rietveld

Este método fue desarrollado por Hugo Rietveld en 1969 [Rietveld, H. M., 1969; Young R. A., 1995], con el fin de refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones. Actualmente se ha extendido su uso para realizar análisis de estructura y defectos cristalinos, medición de parámetros reticulares y análisis cuantitativo en difracción de polvos por rayos X.

El método consiste en ajustar, punto a punto, las intensidades experimentales (y_i^{obs}) correspondientes a todo el espectro, con las calculadas (y_i^{cal}) en base a un determinado modelo de estructura cristalina, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra. Los parámetros incluidos en el modelo utilizado son refinados hasta obtener el mejor ajuste de cuadrados mínimos de los miles de y_i pertenecientes al difractograma. La cantidad minimizada es el residual R_y :

$$R_y = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2$$

con el peso estadístico $w_i = 1/y_i^{obs}$

La sumatoria es sobre todos los puntos del diagrama de rayos X, con las intensidades calculadas según:

$$y_i^{cal} = \sum_p S_p \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}$$

Donde S_p es el factor de escala de la fase p , K representa los índices de Miller (hkl) para una reflexión de Bragg, L_K contiene los factores de Lorentz, Polarización y multiplicidad, ϕ es la función del perfil de la reflexión, P_K es la función de orientación preferencial, A es un factor de absorción, F_K es el factor de estructura de la K -ésima reflexión de Bragg e y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i .

El factor de estructura se calcula en base al grupo espacial y las posiciones atómicas.

Las posiciones de los picos ($2\theta_K$) dependen de las constantes de celda de la fase analizada.

Permite realizar el refinamiento de la estructura cristalina, si la misma es conocida o se asume verdadera una estructura de prueba, utilizando la información contenida en todo el difractograma y minimizando la diferencia entre el difractograma medido experimentalmente y el calculado teniendo en cuenta la teoría de difracción de rayos X.

Usos generales del Método del Rietveld:

- En casos de polimorfismo: Identificación y determinación de los porcentajes de las fases.

- Transiciones de fase in-situ.
- Tamaño de cristalita y microdeformaciones
- Scattering anómalo. Hay cambios importantes del factor de forma cerca del borde de absorción del elemento. Se puede usar para inducir diferencias importantes entre átomos similares.

Algunas ventajas del Método del Rietveld:

- Se emplean cálculos relativamente sencillos.
- Se utilizan todos los picos de cada fase y se puede modelar los efectos que pueden perturbar el análisis, como la orientación preferencial.
- Se mide un único difractograma (el de la mezcla).
- No se necesita disponer de las fases puras.

3.1.2 Espectroscopía Láser Raman (LRS)

La espectroscopía Raman, llamada así a partir de 1928 en honor a su descubridor [Raman C. V., 1928], es una herramienta importante para dilucidar estructura molecular, al localizar diferentes grupos funcionales o enlaces químicos en las moléculas. La técnica de espectroscopía Láser Raman (LRS) se utilizó como herramienta complementaria a la difracción de rayos X (XRD) en la identificación de las fases presente de alguna de las muestras ya que es muy sensible a la formación de pequeños dominios de fases minoritarias de óxidos y puede ser de gran utilidad a la hora de distinguir los distintos estados de oxidación del Vanadio particularmente. Por otro lado, la información suministrada por la técnica Raman también resulta complementaria de la información que se puede obtener por la técnica de Infrarrojo (IR), descrita más adelante.

Los espectros se adquirieron a temperatura ambiente y en distintos rangos de frecuencia mediante la utilización de dos equipos Raman de laboratorio. En ambos equipos se utilizaron muestras en forma de polvo, previamente molidas con mortero y pilón de ágata, y fueron prensadas con una presión de 3 TN/cm² formando pastillas de 3 mm de diámetro y con un espesor de ~1 mm, colocadas luego sobre porta-objetos de vidrio. En todos los casos se adquirieron los espectros de distintas zonas de la pastilla para asegurar una información representativa de la muestra, evitando así que se perdiera información de las zonas heterogéneas.

Se utilizaron dos equipos diferentes que se describen a continuación, como así también los detalles de las mediciones, manipulación de las muestras, herramientas y métodos utilizados:

1) Espectrómetro marca Jasco modelo TRS-600SZ-P equipado con un detector de acoplamiento de cargas (CCD) y refrigerado mediante N₂ líquido. Se utilizó una longitud de

onda de radiación 514,5 nm proveniente de un láser de Ar⁺, con una potencia de 80 mW, un tiempo de colección de datos entre 60 a 180 s. La resolución espectral fue de 4 cm⁻¹.

2) Espectrómetro LabRam (Horiba-Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus con un lente objetivo 100x para iluminación y obtención de datos en simultáneo, equipado con un detector CCD enfriado a 200 K utilizando el efecto Peltier. La fuente de excitación fue de 532 nm (SpectraPhysics). La potencia de láser se fijó en 30 mW. Este equipo es más moderno y presenta un filtro de fluorescencia que lo hace más útil para las muestras que contienen Zr.

De los espectros obtenidos se pueden identificar las especies presentes en el sólido analizado, empleando una base de datos y/o información bibliográfica específica.

Fundamentos de la técnica:

Cuando una estructura poliatómica se ilumina con radiación láser (radiación monocromática del espectro visible), se da lugar a varios fenómenos: reflexión de luz, absorción, transmisión y dispersión de fotones. La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica usada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, y otros, y se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática. La luz láser interactúa con la muestra generando excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimente un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo. El desplazamiento en energía da información sobre los modos fonónicos del sistema. Cuando la molécula se relaja puede hacerlo de dos maneras, volviendo al estado energético en el que se encontraba donde los fotones esparcidos tienen la misma energía que los fotones incidentes, denominada dispersión elástica de fotones (dispersión Rayleigh); o que no regrese al estado inicial, donde la energía liberada será distinta a la absorbida, denominado dispersión inelástica (Raman), Figura 3.3.

El efecto de Raman se produce cuando un fotón incide e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de una molécula. El fotón incidente excita la molécula a un estado virtual. En el efecto Raman espontáneo, la molécula es excitada desde el estado fundamental a un estado de energía virtual y se relaja desde el estado vibracional excitado, lo que genera la llamada dispersión Raman Stokes. Si la molécula ya estaba en un estado vibracional excitado, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman anti-Stokes.

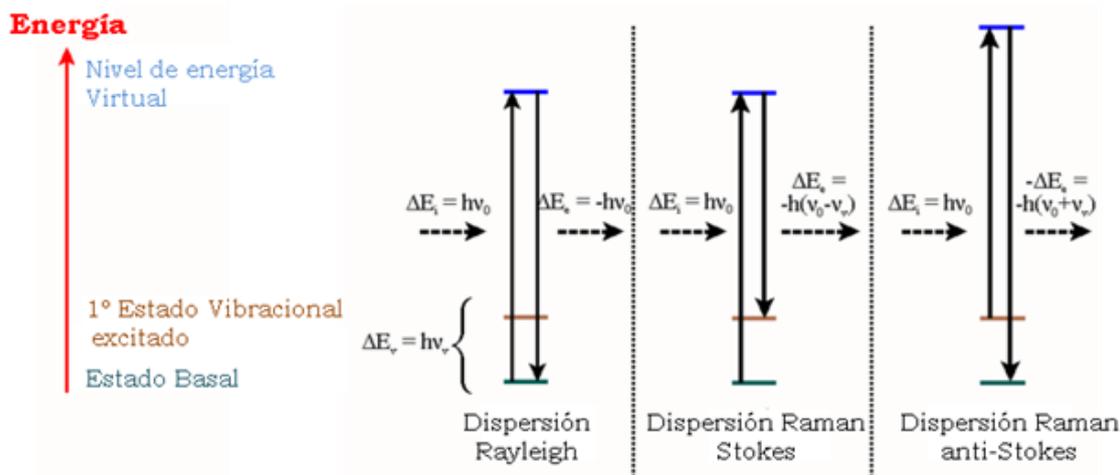


Figura 3.3. Diagrama de los estados de energía implicados en el efecto Raman.

Para exhibir el efecto Raman, las moléculas requieren un cambio en el potencial molecular de polarización o cantidad de deformación de la nube electrónica como resultado de sus movimientos vibracionales. En vista de que el desplazamiento Raman es igual al nivel vibratorio que está implicado, la cantidad del cambio de polarizabilidad determinará la intensidad de dispersión Raman. Por lo que el patrón de frecuencias de desplazamiento es determinado por estados vibracionales y rotacionales típicos de la muestra bajo estudio.

La dispersión Raman espontánea es típicamente muy débil, y como resultado la principal dificultad de la espectroscopia Raman está en separar la débil luz dispersada inelásticamente, de la intensa luz láser dispersada de Rayleigh. La dispersión elástica es el proceso dominante, mientras que la dispersión Raman afecta solo 10^{-3} de todos los fotones esparcidos. La diferencia de energía entre los fotones incidentes y los esparcidos es una característica especial para cualquier material, tanto cristalino como amorfo. En la espectroscopía Raman esta diferencia se presenta habitualmente en la escala de número de onda, en cm^{-1} ($\Delta\nu$, respecto al número de onda de radiación inicial)

Resumiendo, cuando una muestra se irradia con luz monocromática, generalmente en la región espectral del visible o infrarrojo, se puede identificar materiales mediante:

- Las vibraciones características de las moléculas o de los grupos de átomos.
- Las oscilaciones características o fonones en el estado sólido.

3.1.3 Espectroscopía Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

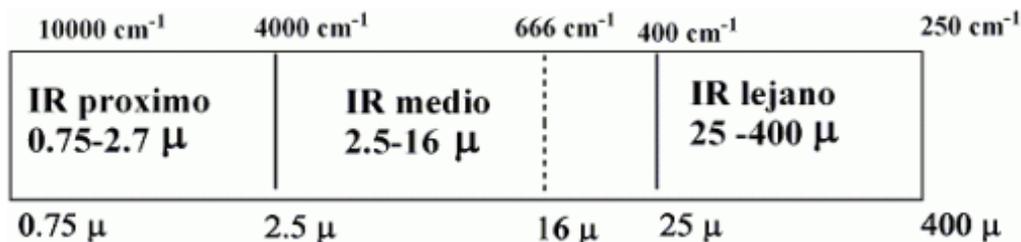
Esta técnica fue utilizada como herramienta en la identificación de los grupos orgánicos mediante bandas características presentes en las muestras obtenidas en las distintas etapas de la síntesis, fundamentalmente para detectar especies amorfas que son transparentes a los rayos X. La preparación consistió en mezclar la muestra con KBr (Sigma Aldrich, calidad espectroscópica) en un mortero de ágata para lograr una muestra homogénea (5%) y luego se prepararon pastillas auto-soportadas al introducir la mezcla en una prensa en donde se aplicó una compresión de 3 TN/cm² de fuerza durante unos minutos para lograr pastillas con un espesor delgado casi transparente. El equipo utilizado es marca Shimadzu modelo IRPrestige-21 con transformada de Fourier. Los espectros de absorción en la zona del infrarrojo, se obtienen registrando la absorbancia o transmitancia de las señales en función de la distintas frecuencias, número de onda o longitud de onda, en el rango desde 400 a 4000 cm⁻¹ [Skoog, A. D., 1995].

Fundamentos de la técnica:

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier es una técnica que provee información acerca del enlace químico y la estructura molecular de los materiales. Esta técnica se basa en el hecho de que al exponer una molécula a la radiación infrarroja ésta absorbe energía a frecuencias características que son propias de esta molécula donde los enlaces entre átomos o grupos de enlaces que la constituyen vibran a frecuencias características.

La radiación infrarroja utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda (λ) está comprendida entre los 800 y los 400000 nm (0.8 y 400 μ 1 $\mu = 10^{-4}$ cm). Al igual que toda la radiación electromagnética, presenta un movimiento ondulatorio formado por campos eléctricos y magnéticos oscilantes de la misma frecuencia y perpendiculares entre sí; estando caracterizadas por dicha frecuencia de oscilación (ν), en seg⁻¹, o por la longitud de onda (λ), en μ . Ambas están relacionadas por la siguiente ecuación: $\nu = c / \lambda$, siendo c la constante de la luz ($c=3 \times 10^{10}$ cm/seg); pero en vez de frecuencia normalmente se utiliza el número de onda (ν), en cm⁻¹ donde: $\nu = 1 / \lambda$. Siendo esta, proporcional a la energía absorbida.

La región del infrarrojo se subdivide en tres zonas:



Siendo el IR medio o normal comprendido entre 4000 y 625 cm⁻¹, el utilizado experimentalmente para los trabajos de identificación de estructuras, ya que en ellas se presentan las bandas de absorción ocasionadas por las vibraciones fundamentales de la molécula. Cada absorción observable en el espectro corresponde a una vibración determinada de la molécula. Se puede dividir el espectro infrarrojo en tres áreas fundamentales; de 4000 a 1300 cm⁻¹ (2,5 a 7,7 μ), denominada región de los grupos funcionales; de 1300 a 910 cm⁻¹ (7,7 a 11 μ) llamada huella dactilar y por ultimo de 910 a 650 cm⁻¹ (11 a 15,4 μ) la región aromática.

La región de mayor frecuencia, denominada de los grupos funcionales, es donde se producen los “estiramientos” característicos de estos enlaces, la ausencia de señales en la región característica, de un grupo funcional dado, sirve también para confirmar la ausencia de dicho grupo en la molécula. También en esta región se observa la presencia de pequeñas bandas de sobretonos, combinación y de resonancia de Fermi.

La huella dactilar del espectro infrarrojo es una región que contiene un número importante de señales, causadas principalmente por vibraciones de deformación y de estiramiento de los enlaces C-C, C-O y C-N. El mayor número de bandas de absorción es originado en vibraciones de deformación de enlaces y esqueleto moleculares, tornando a esta región muy compleja para un análisis espectral; sin embargo suele ser muy útil, para diferenciar los espectros de moléculas similares.

Fuertes bandas de absorción en la región 910-650 cm⁻¹ indican la presencia de compuestos aromáticos, debido a las deformaciones C-H fuera del plano y del anillo aromático, y de heteroaromáticos donde la posición que presentan estas bandas, están correlacionadas con el tipo de sustitución que se presente.

A la hora de identificar los grupos funcionales con la espectroscopia IR se considerará el espectro de IR dividido en varias zonas tal y como se muestra en los siguientes datos:

De 4000 a 2900 cm⁻¹: Tensión de C-H, O-H y N-H.

De 2500 a 2000 cm⁻¹: Tensión de triples enlaces y dobles enlaces acumulados.

De 2000 a 1500 cm⁻¹: Tensión de C=O, C=N y C=C.

De 1500 a 600 cm⁻¹: Zona de la huella dactilar (Flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.)

De acuerdo con dicha división se podrán identificar diversos grupos funcionales. La mayor parte de los grupos funcionales más frecuentes en Química Orgánica presentan una absorción característica en el espectro IR.

Modos de vibraciones de los enlaces:

Hay diferentes modos normales de vibración en las moléculas que llevan asociado un movimiento característico de los átomos. Hay dos formas vibracionales fundamentales en la molécula: estiramientos (stretching), en el que se observa una continua variación de la distancia entre dos átomos, pero en movimientos lineal a lo largo del eje del enlace; y deformación (bending), a la variación de la posición de los átomos, con respecto al eje del enlace origina.

Estiramiento (ν)

Deformación (δ)

Cada uno de estos tipos de vibración tiene asociada una frecuencia característica, que puede ser calculada mediante la ecuación de Hooke (modelo del oscilador armónico) para el movimiento vibratorio:

$$\nu = (1/2\pi) \cdot \sqrt{(k/u)}; \quad \nu = (1/2c\pi) \cdot \sqrt{(k/u)}$$

Donde **k** es la constante de fuerza del enlace, tomando valores de 5×10^5 dynas/cm para enlaces simples, $10-15 \times 10^5$ dynas/cm para dobles y triples enlaces respectivamente y **u** es la masa reducida del sistema en g.m. Se obtiene además, la siguiente relación, que liga el estado energético de la molécula con los estados vibracionales que esta puede presentar:

$$E_{\text{vib}} = (h/2\pi) \cdot \sqrt{(k/u)} (n+1/2); \quad n=0,1,2,3,\dots$$

$$E_{\text{vib}} = \nu h (n+1/2)$$

Donde **h** es la constante de Planck y **n** el número cuántico vibracional.

En una molécula con **n** átomos deben aparecer $3n-6$ grados de libertad para movimientos de vibración de los átomos de la molécula, sería $3n-6$ bandas de tensión y flexión ($3n-5$ cuando la molécula es lineal); de todas ellas solo darán una banda observable en el IR aquellas vibraciones que produzcan un cambio en el momento dipolar (las vibraciones simétricas no aparecen en el IR, pero se podrían observar en la espectroscopia Raman).

La absorción de la radiación electromagnética se produce solamente en aquellos casos que presenta un cambio del momento dipolar durante la vibración molecular y varíe su número cuántico vibracional. La intensidad que se obtiene es proporcional a la variación o cambio del momento dipolar que presenta dicha transición al cuadrado. Por lo tanto en la química cualitativa, generalmente se expresa la intensidad de una banda de absorción como: muy fuerte (v.s.), fuerte (s), medio (m), bajo (w) y muy bajo (v.w.).

3.1.4 Espectroscopía UV-Vis

Esta técnica se utilizó para obtener los espectros UV visible de los materiales oxidicos nanoestructurados y para poder obtener los valores del gap de energía de óxidos semiconductores, que se sintetizaron por el método Solgel. Se utilizó un equipo Shimadzu UV-VIS-NIR Spectrophotometer UV-3600. Se hicieron pastillas autosorportadas prensadas, de ~1 cm de diámetro, se colocaron en el equipo y se tomaron las medidas en el modo de reflectancia difusa. Como referencia se usó una pastilla (color blanca) de BaSO₄ comercial. Se obtuvieron todos los espectros en Absorbancia vs. longitud de onda.

Fundamentos de la técnica:

Cuando una gran cantidad de átomos se unen, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales de valencia (los niveles de energía más altos) es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos tan pequeña que se puede considerar como si los niveles de energía conjunta formaran bandas continuas más que niveles de energía, como ocurre en los átomos aislados. De esta teoría surge la denominada banda de valencia (BV), ocupada por los electrones de valencia de los átomos que forman los enlaces, pero no intervienen en la conducción eléctrica y la banda de conducción (BC), ocupada por los electrones libres que pueden moverse fácilmente, que son los responsables de conducir la corriente eléctrica. Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales, se crean ciertas brechas energéticas entre las diferentes bandas, por que resultan separadas unas de otras por una zona denominada bandas prohibidas o gap de energía (E_g), en la cual no pueden encontrarse los electrones.

De esto, se desprende la clasificación de sólidos en conductores, aislantes y semiconductores

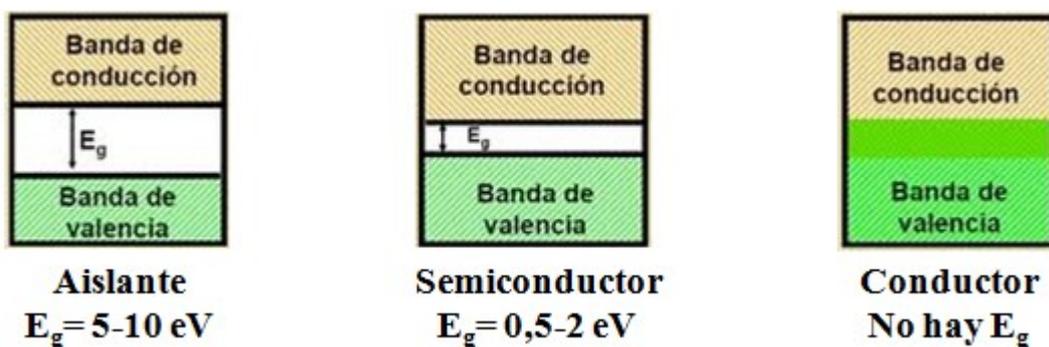


Figura 3.4. Representación esquemática de los niveles de energía de un sólido.

Los materiales **conductores** se caracterizan porque su banda ocupada de mayor energía se encuentra parcialmente llena. Al aplicar un campo eléctrico, los electrones son capaces de moverse, pues dentro de la banda existen niveles de energía libres

susceptibles de ser ocupados. Para que un material sea buen conductor de corriente eléctrica debe tener poca o ninguna separación entre la BC y la BV de manera que los electrones puedan saltar entre las bandas. Cuando la separación entre bandas sea muy grande, el material se comportará como un **aislante**, pero cuando la separación entre bandas no es tan amplia y permite el salto entre las mismas de algunos electrones, estos materiales reciben el nombre de **semiconductores**.

En el caso de sólidos semiconductores, para que el salto de electrones entre bandas se produzca deben darse alguna o varias de las siguientes situaciones: que el material se encuentre a altas presiones, a una temperatura elevada o se le añadan impurezas (que aportan más electrones). En estos casos, los electrones de la banda de valencia adquieren suficiente energía para saltar la banda prohibida y pasar a la banda de conducción. Los electrones en la banda de conducción encuentran entonces niveles libres que ocupar y son capaces de conducir la corriente.

Para este tipo de materiales, el gap de energía (E_g) o banda prohibida es una característica de gran importancia, de la cual se puede determinar sus aplicaciones, entre ellas una de las más conocidas es la optoelectrónica [Özgür Ü., 2005; Wang Z. M., 2010].

La espectroscopía de absorción UV-Vis es una técnica frecuentemente utilizada para caracterizar películas delgadas de semiconductores [Pal U., 1993; Pawar R. R., 2012.] debido a la facilidad con la que se pueden obtener los valores de E_g a partir de los espectros de absorción conociendo su espesor. Pero también se pueden conocer las propiedades ópticas de materiales nanoestructurados en forma de polvo o no soportados, dispersando el material en un medio líquido como agua, etanol o metanol y efectuando espectroscopia de absorción UV-Vis. Si bien, la posición de la banda de absorción para estos semiconductores nanoestructurados puede estar bien definida, la determinación precisa del valor de la energía de la banda prohibida (E_g) es difícil. Si el tamaño de partícula de la muestra no es lo suficientemente pequeño, se precipita y el espectro de absorción es aún más difícil de interpretar. Con el fin de evitar estas complicaciones, es deseable utilizar espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) en este tipo de muestras donde es posible conocer E_g sin ambigüedad [Barton D.G., 1999].

La teoría que hace posible utilizar espectros de reflectancia difusa fue propuesta por Kubelka y Munk [Kubelka P., 1931.]. Originalmente se propone un modelo para describir el comportamiento de la luz que viaja en el interior de un cuerpo de dispersión de luz, que se basa en las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned} -di &= -(S + K)idx + Sjdx \\ dj &= -(S + K)jdx + Sidx \end{aligned} \quad (1)$$

Donde i y j son las intensidades de la luz que viaja en el interior de la muestra hacia sus superficies no iluminadas e iluminadas, respectivamente; dx es el segmento diferencial a lo largo del camino de la luz, S y K son llamados coeficientes de dispersión y absorción de KM , respectivamente. Este modelo es válido cuando el tamaño de partícula es comparable o menor que la longitud de onda de la luz incidente, y la reflexión difusa no siempre permite separar las contribuciones de la reflexión, refracción, y difracción (es decir, se produce la dispersión).

En el caso límite de una muestra infinitamente gruesa, donde el espesor y el soporte de la muestra no tiene ninguna influencia sobre el valor de la reflectancia (R), la ecuación de Kubelka-Munk en cualquier longitud de onda se convierte en:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}); \quad (2)$$

Siendo (R_{∞}) la llamada función Kubelka-Munk, donde $R_{\infty} = R_{\text{muestra}} = R_{\text{Standard}}$ [Torrent J., 2002.]. La banda prohibida E_g , y el coeficiente de absorción α de un semiconductor de banda prohibida están directamente relacionados a través de la conocida ecuación [Smith R.A., 1978; Tauc J., 1966]:

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_g)^{1/2}; \quad (3)$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal del material, $h\nu$ es la energía del fotón y C_1 es una constante de proporcionalidad. Cuando el material se dispersa en forma perfectamente difusa (o cuando se ilumina con un ángulo de incidencia de 60°), el coeficiente K se hace igual a 2α ($K = 2\alpha$). En este caso, teniendo en cuenta el coeficiente de dispersión S como constante con respecto a la longitud de onda, y de la función la ecuación (3) se obtiene la expresión:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^2 = C_2 (h\nu - E_g); \quad (4)$$

Por lo tanto, obteniendo $F(R_{\infty})$ de la ecuación (2) y graficando $[F(R_{\infty})h\nu]^2$ en función de $h\nu$, se puede extraer fácilmente la banda prohibida (E_g) de una muestra en polvo.

3.2 Caracterización Morfológica y Química

3.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Este instrumento es de suma utilidad para el estudio microestructural de las muestras, permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y

orgánicos, entregando información morfológica y topográfica. Se pueden obtener imágenes de alta resolución donde características espacialmente cercanas de la muestra pueden ser examinadas con una alta magnificación y además estos microscopios tienen una gran profundidad de campo lo que permite que se enfoque una gran parte de la muestra a la vez. La versatilidad del microscopio de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interactúa con la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. El Microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen por lo que sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro.

La preparación de las muestras es relativamente fácil, solo se requieren que las muestras sean conductoras o en su defecto como fue el caso de la mayoría de las muestras en esta tesis, las muestras son generalmente recubiertas, haciéndose un sputtering de una capa de carbono o una capa micrométrica de un baño de oro para darle propiedades conductoras. La mayoría de los óxidos en estudio requirieron unos 200 segundos de recubrimiento con oro.

La caracterización por microscopía SEM se realizó a determinadas muestras, precursores, óxidos e hidruros, obtenidas luego de la síntesis y de los tratamientos térmicos de los materiales. Para las medidas se utilizaron dos equipos diferentes:

SEM con sistema de digitalización de imágenes marca JEOL, modelo JSM-35C con sistema de detección de electrones secundarios, retrodifundidos (backscattering) y corriente absorbida. La adquisición de las imágenes fue realizada en forma digital empleando el sistema SemAfore. La observación se realizó bajo el modo de imágenes de electrones secundarios utilizando una tensión de aceleración de 20 kV. Además este equipo contiene una microsonda de rayos X (SEM-EPMA) acoplado al microscopio que le proporciona capacidad analítica. Este equipo perteneciente al SECEGRIN-UAT-CCT-Santa Fe fue utilizado para las muestras oxídicas del sistema mixto Zr-V.

SEM 515, Philips Electronic Instruments. Con este equipo pudieron ser obtenidas las imágenes a mayores aumentos y las que necesitaban un cuidado especial para verlas por poder sufrir posibles oxidaciones o hidratación al estar en contacto con el aire. Este equipo perteneciente al Departamento Caracterización de Materiales- CAB fue utilizado para las muestras oxídicas e hidruros del sistema mixto Zr-Ti.

Fundamentos de la técnica:

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se basa en los distintos tipos de interacciones que ocurren entre un haz de electrones y un material determinado. En un microscopio electrónico los electrones son generados en un filamento caliente, luego son acelerados por un campo eléctrico a través del cañón del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 5 a 50 kV. Los electrones acelerados por un

voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles sin preparación adicional o muestras muy aislantes y los voltajes elevados se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Luego que los electrones son acelerados, salen del cañón y son colimados en un haz mediante lentes electromagnéticas de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible y así tener una mejor resolución.

Un detector, finalmente mide la cantidad de las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con los átomos de la muestra (electrones secundarios y retrodifundidos, rayos X característicos, fotones de distintas energías, etc.) que son convertidas en señales electrónicas y amplificadas convenientemente para dar información de la zona que se está observando y proporcionando más características de la muestra.

Entre los productos de la interacción del haz de electrones con el material se obtienen **electrones secundarios** y **electrones retrodispersados**. Cuando el haz incide sobre la muestra, puede haber, por ejemplo electrones que reboten, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos, **electrones secundarios** que provienen de zonas superficiales (primeros nanómetros de la superficie). Estos son de baja energía (< 50 eV), tienen una resolución de 100 \AA y permiten obtener imágenes tridimensionales de alta resolución SEI (Secondary Electron Imagen) cuyo contraste, variación de intensidad sobre la pantalla, depende de la topografía de la superficie del material analizado. En cambio, algunos electrones primarios son reflejados o **retrodispersados** tras interactuar con los átomos de la muestra, estos son más energéticos (del orden de los keV), provienen de zonas más profundas y permiten generar imágenes cuyo contraste depende del número atómico (Z), así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados permitiendo la obtención de imágenes planas de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Imagen). Su resolución promedio es de 1000 \AA .

El más común de éstos es el detector de electrones secundarios, y es con él que se hace la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

De la interacción de haz de electrones con la materia, se puede dar un proceso de **absorción de electrones**, donde la muestra absorbe electrones en función del espesor y la composición y esto produce la diferencia de contraste en la imagen. También se pueden producir emisión **de rayos X**, cuando se desprenden electrones de niveles internos de la muestra por interacción de electrones primarios que sirven para hacer un análisis químico de la composición elemental de la muestra mediante espectroscopia por energía dispersada y de longitud de onda (EDS y WDS). Por otro lado también se encuentra la

emisión de **electrones Auger** que son utilizados para obtener información sobre composiciones muy pequeñas pero de la superficie de la muestra.

Por lo tanto, mediante esta técnica es posible observar regiones del material que no se podrían ver con la microscopía óptica [Goldstein, J. I., 2003.], la gran profundidad de campo y alta resolución permite obtener información sobre tamaño de partículas, poros, etc. El rango de aumentos de equipos convencionales puede llegar hasta 50000x y la resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. En la Fig. 3.5 A se puede ver una fotografías del microscopio Philips SEM 515 empleado en Bariloche, y en la Fig 3.5 B se muestra un esquema con la partes principales de un equipo SEM.

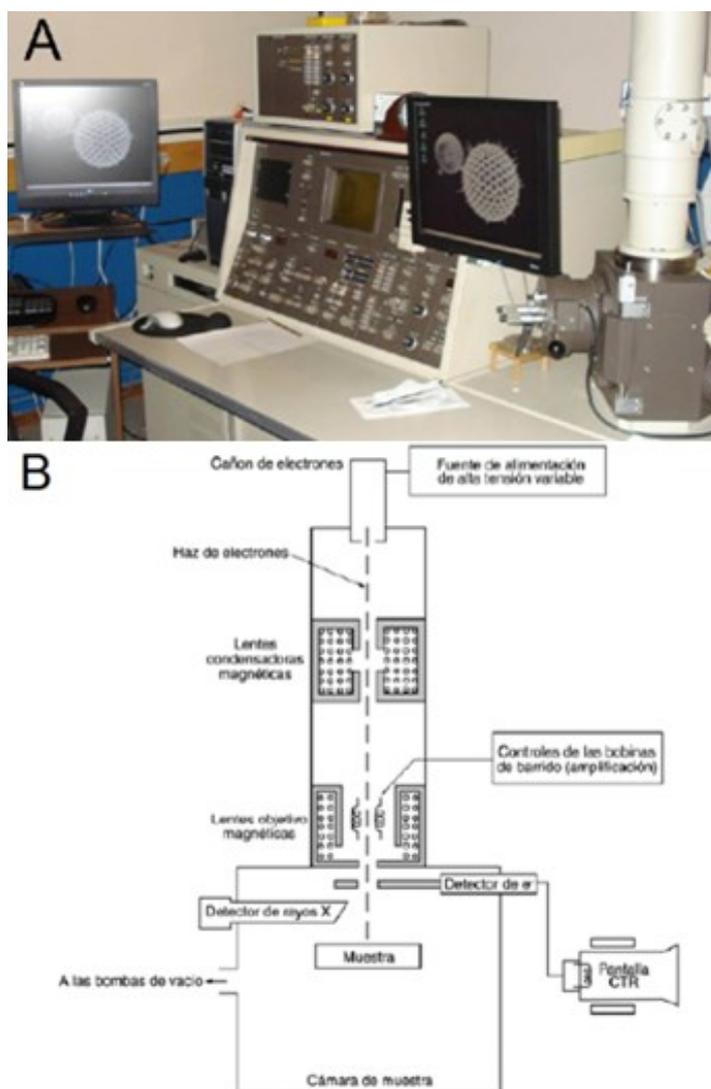


Figura 3.5 A- SEM 515, Philips Electronic Instruments- Dpto. Caracterización de Materiales – CAB-CNEA. **B-** Esquema de las partes principales de un equipo SEM.

3.2.2 Espectroscopía dispersiva en energía de rayos X (EDS)

Mediante esta técnica se determinaron los porcentajes atómicos y en peso de los elementos Zr, Ti y V presentes en los diferentes materiales sintetizados. Se utilizaron dos equipos pertenecientes a diferentes lugares:

Análisis químico elemental de los elementos zirconio (Zr) y vanadio (V) en los diferentes materiales oxídicos del sistema Zr-V se realizó con un Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL, JSM-35C, equipado con un sistema dispersivo en energía, EDAX, que permite realizar análisis químico elemental por rayos X. Este equipo pertenece a SECEGRIN-UAT-CCT-Santa Fe.

Esta técnica, conocida como Microanálisis de Rayos X por Sonda de Electrones (EPMA) permite detectar sólo aquellos elementos cuyo número atómico esté comprendido entre 11 (sodio) y 92 (uranio) inclusive. Todos los espectros de rayos X se adquirieron en las mismas condiciones operativas, utilizando tiempos de adquisición de 200 segundos y a una magnificación de 100x. Las muestras se dispersaron en forma de polvos en cinta doble faz conductora de grafito y portamuestra metálico, luego los preparados se recubrieron con carbono empleando un Sistema de Deposición Combinado metal/carbono, SPI SUPPLIES, 12157-AX, operado en atmósfera de Argón. Se efectuaron mediciones en distintas regiones de las muestras medidas y se realizó un promedio de las mismas. El análisis químico elemental cualitativo se llevó a cabo tratando los espectros de rayos X con el software del sistema EDAX y los resultados semicuantitativos (porcentaje en peso, p/p %) se obtuvieron usando el método cuantitativo teórico, comúnmente denominado SEMIQ, que no requiere del empleo de estándares. Los espectros de rayos X se adquirieron con una tensión de aceleración de 20 kV. La metodología analítica empleada considera como el cien por cien al total de elementos presentes detectados y la distribución porcentual se expresa sobre la base de esta consideración.

Análisis químico elemental de los elementos Zirconio (Zr), Titanio (Ti) y Vanadio (V) en los diferentes materiales oxídico de los sistemas Zr-Ti y Zr-V de los hidruros mixtos del sistema Zr-Ti-H. Este análisis se realizó con SEM 515, Philips Electronic Instruments equipado con espectrómetros EDAX 9900 para el análisis por EDS perteneciente al Grupo de Caracterización de Materiales – Centro Atómico Bariloche – Argentina.

Las muestras se prepararon de la siguiente manera: para el caso de los óxidos se realizaron pastillas prensadas, para garantizar una superficie plana y así obtener mejor información de la distribución y porcentajes metálica, que fueron depositadas en cinta de carbón conductora. En cambio, para las muestras reducidas e hidruros se dispersaron los polvos en cinta de carbón conductora y se prepararon las muestras dentro de caja de guantes. Se efectuaron varias mediciones en distintas regiones de las muestras medidas

(entre 3 – 7 medidas), las cuales luego se promediaron. La energía utilizada para los análisis fue de 20 kV y un detector de tipo SUTW-SAPHIRE.

Fundamentos de la técnica:

Cuando el haz de electrones primarios, provenientes de un equipo microscopio electrónico de barrido (SEM), colisiona con los electrones de los niveles más internos de los átomos de una muestra, estos son expulsados de su sitio creando una vacancia que será ocupada por un electrón de las capas más externas con **emisión de rayos X**. Esta energía está relacionada con la composición elemental de una muestra, ya que cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado, por lo que se la utiliza para obtener información química del área que deseamos y se la conoce como técnica microanalítica.

Se necesita de un detector o analizador de rayos X de dispersión en energías (EDS), este identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono al uranio en superficies planas o secciones finas de las muestras en todo tipo de material hasta biológico e inerte [Víctor Poblete, 2001].

Se recoge un único espectro químico emitido por todos los elementos de la muestra a la vez; se genera un impulso eléctrico para cada fotón de rayos X incidente cuya altura representa la energía de cada fotón. Cada impulso eléctrico generado es separado y almacenado de acuerdo a su valor, mediante un analizador multicanal de alturas de impulsos. Además de la obtención de un espectro, existen dos formas gráficas de obtener información de la señal de rayos X: a) los perfiles de línea que permiten identificar gráficamente la variación de la concentración de uno o varios elementos entre dos puntos, los ejes de las X son unidades de energía (kV) y el eje de las Y es la intensidad (número de cuentas); y b) los mapas de RX que sirven para ver gráficamente la distribución de los elementos en la zona seleccionada, asignando un color diferente a cada uno. Los mapas de RX también ofrecen imágenes semicuantitativas de la concentración de los elementos mediante la densidad de puntos de un determinado color en la zona. (Oxford Instrument microanalysis group 1997).

Una vez obtenido el espectro, se identifican los elementos en los picos de un histograma espectral de un punto elegido de la muestra. Cada elemento presenta una distribución definida en la que se determina la composición de la superficie o sección de interés de las muestras. No obstante, en muestras pulidas es posible hacer análisis cuantitativos, comparando la intensidad de los rayos X obtenida con la intensidad producida por una muestra patrón de composición conocida. Los análisis cuantitativos tienen una precisión de $\pm 2\%$, con un límite de detección de 100 ppm aproximadamente en análisis rutinarios.

Resumen de algunos de los alcances de esta técnica:

- Análisis cualitativo (determina los constituyentes químicos de la muestra)
- Análisis cuantitativo (determina las cantidades y proporciones de los constituyentes químicos de la muestra)
 - Adquisición de imagen
 - Barrido en línea
 - Mapeo de Rayos X por elementos (una imagen de puntos representa la distribución elemental individual de un área seleccionada de la muestra)
 - Comparación de espectros
 - Auto identificación de picos.

3.3 Caracterización Térmica

3.3.1 Análisis termogravimétrico y diferencial (TGA/DTA)

Este procedimiento se empleó como medio de síntesis en microescala y como herramienta de caracterización del comportamiento térmico de los diferentes precursores en diferentes atmósferas (aire y N₂) para estudiar la estabilidad de los óxidos individuales y mixtos. Cantidades de muestra de 10-20 mg se colocaron en crisoles de alúmina sinterizada (ALSINT 99,7 %, volumen = 50 µL) y se calentaron desde 25 hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min (la elección de la temperatura final se debe a la posible sublimación de V). Seguidamente, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente en la atmósfera seleccionada. En todos los casos el caudal del gas reactivo fue de 30 cm³/min.

Para ambas técnicas (TGA/DTA) se utilizó una termobalanza Mettler Toledo TGA/SDTA851e integrada al Software STARe. En este equipo el sistema STARe ofrece la evaluación SDTA (simultaneous diferencial termal analysis) en simultáneo con la medida TGA, utilizando la temperatura de la muestra medida y una temperatura de referencia calculada con un modelo matemático. La ecuación para el SDTA es: SDTA = Ts (medida) – Tr (calculada).

Fundamentos de la técnica

El análisis termogravimétrico consiste en el estudio de la variación de masa con la temperatura durante un programa de temperatura controlada (isotérmico o con rampa de calentamiento) y en una atmósfera de gas definida. La curva resultante de cambio de masa vs la temperatura o el tiempo, brinda información acerca de la estabilidad térmica y composición de materiales de partida, productos intermedios y residuos. Mediante este estudio se puede caracterizar los precursores y encontrar las temperaturas necesarias para la obtención de los productos deseados.

Al comparar las pérdidas de masa debidas a la descomposición térmica de los reactivos obtenidas experimentalmente con los valores calculados que surgen de la estequiometría de la reacción de descomposición se puede calificar el producto.

El equipo consiste en una microbalanza inserta en un horno, controlado por un microprocesador (PC), que se programa con la rampa de calentamiento adecuada hasta la temperatura final del análisis, generalmente se usa 10 °C/min. La muestra se coloca sobre un platillo dentro del crisol de alúmina, se registra esta masa como la inicial y se procede a comenzar el calentamiento. A medida que aumenta la temperatura ocurrirán distintos procesos sobre la muestra si no es estable térmicamente. La primera etapa de descomposición es la desolvatación, pérdida de aguas de hidratación, a continuación proceden los pasos de descomposición térmica que dependen de la sustancia en estudio. A medida que procede el análisis se registra el cambio de masa mediante la PC que comanda al equipo, sobre el registro gráfico se analiza la pérdida de masa y se calcula la variación porcentual de la misma, que se compara con los cálculos estequiométricos propuestos para esa reacción. El producto final se puede inferir en función de los valores de pérdida de masa experimentales y generalmente se corrobora haciendo un estudio cristalográfico del mismo.

En el análisis térmico diferencial (DTA) se miden los cambios de temperatura de una sustancia o muestra con respecto a una temperatura de referencia, también durante un programa de temperatura controlada y en una atmósfera de gas definida. Esta información es registrada simultáneamente a la de variación de masa en función de la temperatura, y permite identificar la diferencia de entalpía asociada a los procesos de descomposición térmica, tales como transiciones o reacciones con cambios de entalpía endotérmicos o exotérmicos causadas por transiciones de fase, modificaciones en la estructura cristalina, procesos de deshidratación, formación de compuestos, descomposición, oxidación, y reducción, liberación de hidrógeno entre otros.

Generalmente, las transiciones de fase, deshidratación, reducción y algunas reacciones de descomposición producen efectos endotérmicos, mientras que la cristalización, oxidación y otras reacciones de descomposición producen efectos exotérmicos.

Si el equipo se encuentra en excelente estado de operación, se puede medir la temperatura de inicio de cada etapa del proceso, e integrando el área bajo la señal se puede cuantificar la entalpía y también conocer su signo (proceso endotérmico o exotérmico). Se requiere una calibración con patrones calificados para determinar correctamente la temperatura y las variaciones de masa, donde la pérdida de masa se calibra midiendo la descomposición térmica de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pero en este trabajo no se realizó una calibración.

3.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la técnica de DSC (Differential scanning calorimetry) se mide la diferencia de los flujos de calor entre una muestra y una referencia cuando éstas son calentadas o enfriadas a una velocidad constante. Esta diferencia de flujo de calor da como resultado un pico que corresponde a un evento térmico, como por ejemplo una transformación de fase, liberación de hidrógeno, etc., que sufre el material [Höne, G., 1996.]. En la Fig. 3.6 se muestra un ejemplo de medición de DSC en una muestra de MgH₂ comercial (Sigma-Aldrich) correspondiente al proceso de liberación de hidrógeno (endotérmico).

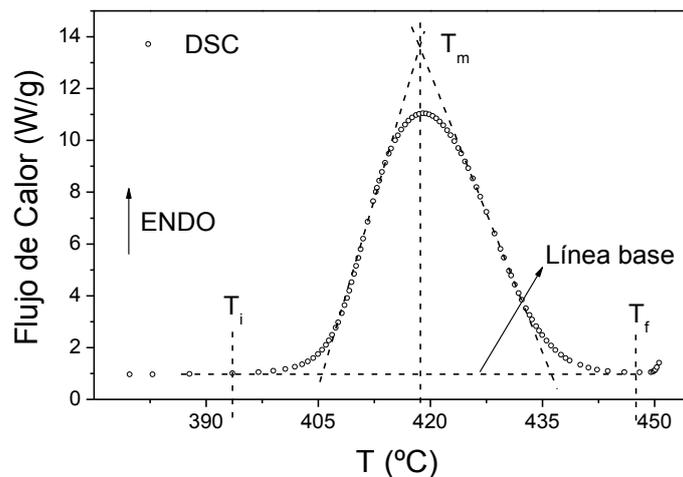


Figura 3.6. DSC de una muestra de MgH₂ comercial. Rampa de temperatura de 5 °C/min y flujo de Ar de 122 cm³/min, TA Instruments 2910 Calorimeter.

La medición por DSC da como resultado una curva del flujo de calor por unidad de masa en función de la temperatura (también puede ser expresado en función del tiempo). Las temperaturas que caracterizan al evento térmico son la de comienzo (T_i), la máxima (T_m) y la de finalización (T_f). El calor total involucrado en el proceso está asociado al área bajo la curva (área entre la curva DSC y la línea base). Ésta es proporcional al cambio de entalpía asociado:

$$(2.2) \quad Q = \int \theta . dt \approx \text{Área}$$

$$(2.3) \quad \text{Área} = K . \Delta H . m$$

Q = Calor (J)

t = tiempo (min.)

K = constante de calibración del equipo

ΔH = variación de entalpía (J/Mol)

m = masa (g)

Mediante la técnica de DSC es posible estudiar aspectos de la liberación de hidrógeno en condiciones cinéticas (temperatura de inicio de la desorción y cálculo de energías de activación). También es posible cuantificar la cantidad de hidrógeno liberado y consecuentemente la cantidad de fase(s) hidruro(s) presentes en el material. Presenta el inconveniente de que si no se combina con otras técnicas (TG, espectrómetro de masas, XRD) no es posible diferenciar eventos térmicos que involucran liberación de hidrógeno de otros asociados a transiciones de fase o liberación de otros compuestos a la fase gaseosa. Adicionalmente, dado que generalmente las celdas de los equipos de DSC convencionales no son herméticas, solo es posible trabajar en atmósfera de aire.

Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones en general. Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una transición dada. Así, la entalpía de la transición puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\Delta H = K A$$

Donde ΔH es la entalpía de la transición, K es la constante calorimétrica y A es el área bajo la curva. La constante calorimétrica variará de instrumento a instrumento, y puede ser determinada analizando una muestra bien caracterizada con entalpías de transición conocidas.

Por medio de esta técnica se analizaron los materiales oxídicos de partida, los obtenidos de la síntesis de los precursores del sistema oxídico Zr-Ti. Se utilizó el equipo TA Instruments 2910 Calorimeter con cabezal para los análisis por DSC perteneciente al Departamento Caracterización de Materiales – Centro Atómico Bariloche – Argentina. Las masas de material medido fueron de entre 1 y 15 mg. Se utilizaron como referencia y como porta muestras crisoles de aluminio de 7 mm de diámetro, las cuales se cerraron manualmente para que las muestras estén en contacto con el aire. La rampa de temperatura fue de 5 °C/min desde 25 a 500 °C. Luego las muestras fueron enfriadas en un flujo de aire. En este trabajo no se pudo obtener la constante de calibración para sacar los valores de los ΔH , involucrados en los procesos que le ocurren a las muestras al ser calentadas en aire desde temperatura ambiente hasta 550 °C.

3.3.3 Reducción y desorción a temperatura programada (TPR/TPD)

Estas técnicas fueron utilizadas con propósitos diferentes y dependiendo del tipo de caracterización deseada, fue el equipo utilizado:

- 1) Un analizador térmico Ohkura TP2002S, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), para estudiar la reducción de los diferentes precursores de

Vanadio y del sistema oxidico Zr-V en H₂/Ar (4/96 % v/v). Las cantidades de muestra utilizada fue de ~100 mg que se colocaron en un reactor recto de cuarzo transparente (diámetro externo = 8 mm, espesor 1 mm) soportadas en un lecho de lana de cuarzo. Previamente a la determinación, se purgaron con el gas reactivo (Pureza 99,995%) a temperatura ambiente durante un período mínimo de 30 min. El caudal del mismo fue de 50 cm³/min. El calentamiento se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 900 °C con una velocidad de 5 °C/min. Seguidamente, las muestras se enfriaron en la atmósfera seleccionada, retirando el reactor del horno a una temperatura inferior a los 100 °C.

2) Un sistema de flujo equipado con un detector de conductividad térmica (Analizador de quimisorción, Autochem II-Micromeritics) para registrar por un lado, los perfiles de desorción a temperatura programada (TPD) de los hidruros, del sistema metálico Zr-Ti, obtenidos por AMR y por otro lado, los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) para los óxidos mixtos del sistema oxidico Zr-Ti. Estos perfiles fueron obtenidos por calentamiento de la muestra a velocidad de 5 °C/min, desde temperatura ambiente (30 min) hasta 900 °C en Ar para el caso de los TPD y hasta 1000 °C (30 min) en H₂ (5%) para el caso de los TPR, con un caudal de 40 cm³.min⁻¹. Normalmente se emplearon entre ~ 0,15 y 0,2 g de muestra colocada en un reactor de cuarzo en forma de "U", soportada sobre lana de cuarzo y luego se añadió en la parte superior una capa adicional de lana de cuarzo para asegurar la homogeneidad térmica del gas que pasa a través de la muestra. Terminada la adquisición de los perfiles TPR-TPD, las muestras se enfriaron en flujo de Ar hasta temperatura ambiente y luego fueron transportadas en el reactor en forma de U cerrado, en atmósfera de argón, dentro de la caja de guantes.

Fundamentos de la técnica

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica rápida y eficiente para la determinación del contenido de oxígeno y el grado de reducción de óxidos metálicos, proceso termodinámicamente factible. Presenta la ventaja de no requerir de ninguna experiencia adicional por la posible desorción de H₂O, CO₂ u otras impurezas, dado que el consumo de hidrógeno proporciona una medida directa del oxígeno reaccionado. Además permite conocer el proceso de reducción en función de la temperatura y el estudio del efecto de tratamientos en atmósfera inerte o reactiva.

3.4 Caracterización superficial

3.4.1 Determinación de superficie específica y distribución de poros (Método BET).

Esta técnica de caracterización se utilizó para ver cómo afecta el método de preparación las propiedades texturales de los materiales sintetizados. Antes de realizar las

medidas las muestras son mantenidas a un tratamiento de desgasado y limpieza de la superficie, a 350 °C bajo un vacío de 10^{-3} Torr durante 240 min. Para la determinación de la superficie específica de los sólidos el equipo usado fue ASAP 2020 (Accelerated Surface Area and Porosimetry) de Micromeritics.

Las isotermas de fisisorción de nitrógeno fueron obtenidas cargando en el reactor una cantidad entre 0,15-0,2 g de muestra a 77 K, temperatura del N₂ líquido (-196°C). Para ello se introducen cantidades sucesivas de N₂ a presiones crecientes en el reactor, el rango de presiones utilizado 0,0001 y 0,99 de presión relativa. En cada condición se deja transcurrir un cierto tiempo a fin que se establezca el equilibrio y poder medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión de dicho gas en el sistema. De esta forma se obtuvieron valores de P y V que permitieron construir la isoterma de adsorción característica de cada muestra.

A partir de estos datos se obtuvieron medidas de superficie específica, por el método BET, volumen total de microporos y mesoporos, los microporos por los métodos t-plot, α -plot, el diámetro de poro promedio y la distribución de tamaño de poros fueron calculados aplicando DFT (Teoría de la Funcional Densidad) [Sing, K. S. W., IUPAC 1985; Rouquerol J., IUPAC 1994].

Fundamentos del método BET

La determinación de la superficie específica de los óxidos se realizó por medio de la absorción de N₂. El método BET (Brunauer, Emmett y Teller) [Brunauer S., 1938 y 1940] es el método más empleado para determinar superficie específica (Sg) a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte, usualmente N₂, sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (-196°C en el caso del N₂).

El cálculo de Sg se basa en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Se emplea la representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada cuya expresión matemática adopta la forma presentada a continuación:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right] \cdot \frac{P}{P_0}$$

Donde:

V es el volumen de gas adsorbido a una presión parcial P del adsorbato expresado en condición estándar de temperatura y presión (0°C y 101,2 kPa) (mL NTP);

V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre el sólido expresado en condiciones estándar de temperatura y presión (mL NTP);

P₀ es la presión de saturación del adsorbato (N₂) a -196°C (kPa);

P/P_0 es la presión relativa del adsorbato;

C es una constante relacionada con la energía de adsorción neta.

Aplicando la ecuación de BET en su forma linealizada, Ecuación III.1, se determinó la superficie específica de los diferentes sólidos.

Para determinar el volumen de gas correspondiente a la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato comprendido entre 0,05 – 0,3. Por lo tanto, graficando $\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$, teniendo en cuenta la Ecuación III.1 se obtiene una línea recta cuya pendiente se representa por a y la ordenada al origen por b , siendo:

$$a = \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \quad ; \quad b = \frac{1}{V_m \cdot C}$$

A partir de estos dos valores es posible determinar directamente el valor de V_m de acuerdo a la siguiente ecuación (Ec. III.3)

$$V_m = \frac{1}{a + b}$$

Una vez calculado V_m se puede calcular el valor de C y más importante aún, es el valor que define la superficie específica del sólido. La relación es sencilla y se presenta en la Ecuación III.4:

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_o \cdot \sigma}{v_m \cdot W_c}$$

donde:

S_g es la superficie específica del sólido (m^2/g)

V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre el sólido expresado en condiciones normales de temperatura y presión (mL NTP).

v_m es el volumen normal del gas ideal (mL/mol)

N_o es el número de Avogadro (moléculas/mol)

W_c es la masa del sólido (g)

σ es la sección transversal ocupada por una molécula de N_2 adsorbida = $1,62 \cdot 10^{-19}$ (m^2).

3.5 Evaluación de la capacidad de Absorción/Desorción de los Materiales

3.5.1 Equipo volumétrico para absorción-desorción de H₂

El conocimiento de la interacción de un material con hidrógeno tiene gran importancia a la hora de evaluar materiales formadores de hidruro para posibles aplicaciones como almacenadores de hidrógeno. Estas características hacen referencia a las propiedades termodinámicas y cinéticas de dicha interacción. Las propiedades termodinámicas se relacionan con las condiciones de temperatura y presión donde se produce la reacción de hidruración/deshidruración en el equilibrio, la capacidad máxima reversible alcanzada y los calores de reacción. Por otro lado, las propiedades cinéticas se corresponden con las condiciones dinámicas de temperatura y presión a las cuales el material absorbe/desorbe hidrógeno, las velocidades de hidruración/deshidruración y las capacidades de almacenamiento alcanzadas en dichas condiciones.

Esta técnica volumétrica se emplea para poder estudiar las propiedades termodinámicas y cinéticas de la interacción de un material con el hidrógeno. Se basa en la medición de los cambios de presión en un recipiente de volumen conocido donde se produce la absorción de hidrógeno en el material o la desorción de hidrógeno desde la fase hidruro [Varin, R., 2009; Walker, G., 2008]. Los dispositivos experimentales para la aplicación de esta técnica se denominan “equipos volumétricos”. El método que comúnmente se utiliza para realizar las mediciones se denomina “método Sieverts” [Blach, T., 2007], y a los equipos volumétricos usualmente se los denomina “equipos Sieverts”. A los equipos volumétricos con controladores de flujo se los denomina “equipos tipo Sieverts modificados”.

A continuación, se describen los componentes y características de un equipo volumétrico tipo Sieverts modificado, perteneciente al departamento Fisicoquímica del Centro Atómico Bariloche (CAB-CNEA). En la Figura 3.7 se pueden apreciar fotografías del equipo y sus principales partes que lo componen.

El equipo posee dos controladores de flujo, uno para la absorción y otro para la desorción, a través de los cuales es posible regular la cantidad de hidrógeno ingresado al reactor o liberado del mismo. El equipo dispone de dos manómetros de presión, un manómetro de alta (Rango de operación de 100–7000 kPa) y un manómetro de baja (Rango de operación: 0–345 kPa). El reactor (Figura 3.7 B) se encuentra dentro de un horno eléctrico (H1, Figura 3.7 C). La temperatura en el reactor es medida mediante una termocupla tipo K adosada a la parte externa del mismo, como también se puede ver en la Fig. 3.7 B). Además cuenta con un Serpentin de refrigeración por donde circula agua para proteger, de la temperatura a la que se lleva el horno, el o-ring que sella el reactor. Para la

medición y control se utiliza un software programado y la cantidad de hidrógeno absorbido/desorbido por el material es calculada mediante la expresión de los gases ideales teniendo en cuenta la corrección por el factor de compresibilidad Z . Los rangos de temperaturas y presiones a los cuales trabaja el equipo son de 25 a 450 °C y de 0,1 a 7,0 MPa, respectivamente. Para las mediciones se utilizó hidrógeno de alta pureza (99,999 %). Las muestras fueron colocadas en el reactor dentro de caja de guantes con atmósfera controlada de oxígeno y humedad (Sección 2.6.3).

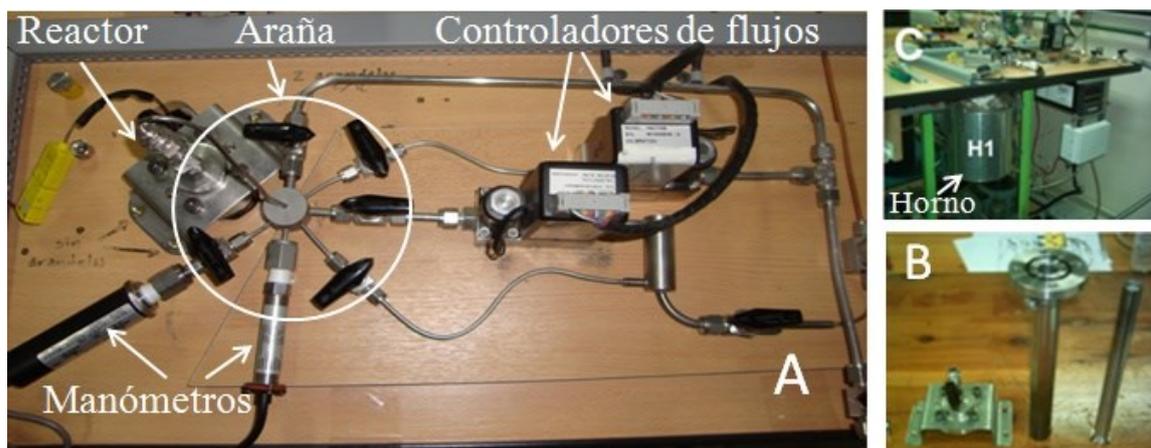


Figura 3.7. Equipo volumétrico tipo Sieverts modificado. **A)** Vista superior del equipo con sus principales partes; **B)** Reactor de acero inoxidable donde se introduce la muestra y **C)** Vista lateral del equipo, con horno y encendido/apagado.

Antes de comenzar con las medidas involucradas en el equipo tipo Sieverts modificado, es necesario conocer algunos volúmenes del sistema como el volumen total del reactor, volumen muerto del reactor, volumen del recipiente o cápsula donde se introduce la muestra que luego se carga en el reactor y el volumen de la araña. Por lo que se realizaron algunas calibraciones.

Fundamento de la técnica:

A continuación se explica cómo se determinan los valores de las presiones de equilibrio de las isothermas de presión-composición (PCI) y cómo se calculan los parámetros termodinámicos (variación de entalpía ΔH y entropía ΔS).

Para la determinación de las presiones de equilibrio a partir de las mediciones de las isothermas de presión – composición (PCI), se adoptan dos criterios:

1 – La determinación del comienzo y fin del plateau considerando los puntos de intersección entre una recta con la pendiente de la medición antes de la región del plateau (región de solución sólida) y el correspondiente plateau. Como se muestra en la Figura 3.8

una curva PCI a 350 °C correspondiente al material 15Mg–Fe a modo de ejemplo de la aplicación del criterio.

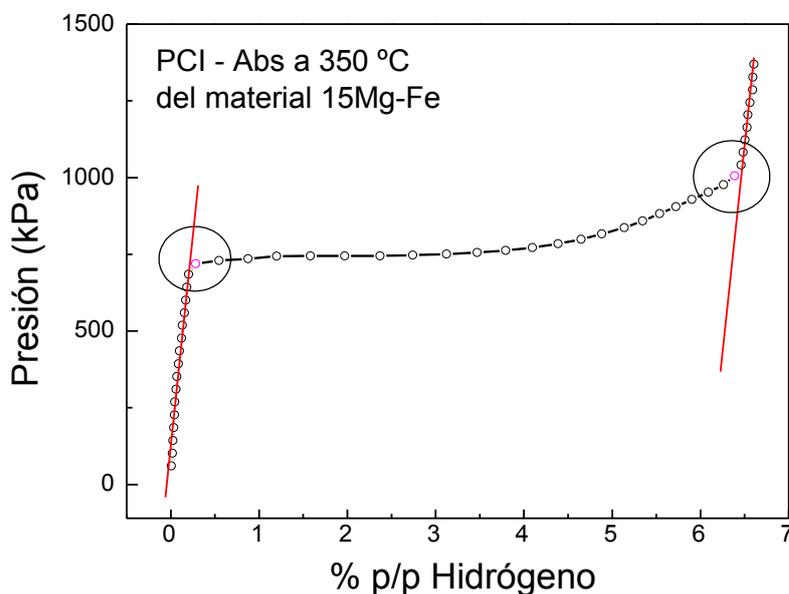


Figura 3.8. Criterio para la determinación de la presión de equilibrio: PCI de absorción a 350 °C del material 15Mg–Fe.

2 – La presión de equilibrio se determina como el promedio aritmético de todos los puntos de presión medidos en la región del plateau.

Una vez determinadas las presiones de equilibrio, se procede al cálculo de los parámetros termodinámicos (variación de entalpía ΔH y entropía ΔS), como se describe a continuación:

a – La ecuación de van't Hoff define la funcionalidad de la presión de equilibrio con la temperatura, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{P_{eq}}{P_0} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R}$$

P_{eq} = presión de equilibrio (kPa)

P_0 = presión atmosférica - referencia : 101,3 kPa

T = temperatura (K)

R = constante de los gases ideales

ΔH = variación de entalpía (kJ/mol H_2)

ΔS = variación de entropía (kJ/mol H_2)

Por lo tanto se construye una gráfica del $\ln \frac{P_{eq.}}{P_0}$, teniendo en cuenta los errores de la determinación de la presión de equilibrio, en función de $\frac{1}{T}$.

b – Una vez que se construye el gráfico, se hace un ajuste lineal. A partir de la pendiente se calcula el ΔH y de la ordenada al origen el ΔS .

3.6 Referencias

Alexander, L., Klug, P.H. Determination of Crystallite Size with the X-ray Spectrometer. *Journal of Applied Physics*, 21, 137–142, **1950**.

Barton D. G., Shtein M., Wilson R.D., Soled S.L, and Iglesia E., “Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures”, *J. Phys. Chem. B* 103, 630, **1999**.

Bermúdez Polonio J., “Métodos de difracción de rayos X Principios y Aplicaciones, Ed. Pirámide S.A., **1981**.

Blach, T., Gray, E., Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light – atom hosts. *J. Alloys Compd.*, 446–447, 692– 697, **2007**.

Bragg, W H, "The Intensity of Reflection of X-Rays by Crystal", Reproduced in *Acta Crystallographica. A* 25, 3-11, **1969**.

Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, **1938**.

Brunauer S., Deming L.; Deming W., Teller E. J., “On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases”, *Am. Chem. Soc.*, 62, 1723, **1940**.

Casagrande, S. P., Blanco R. C., apunte "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas" **2004**.

Goldstein, J. I. y colaboradores. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3^{ra} ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, **2003**.

Höne, G., Hemminger, W., Flammersheim H.J., *Differential Scanning Calorimetry*, 1^{ra} ed. Berlin: Springer, **1996**

JCPDS, International Center for Diffraction Data. Copyright JCPDS-ICDD, **2002**.

Kubelka P. and Munk F., *Z. Tech.* “An Article on Optics of Paint Layers”, *Phys.* 12, 593, **1931**.

Lamas Diego, Craievich, Aldo; Curso: Caracterización Estructural de Materiales por Técnicas con Rayos X, dictado en la Facultad de Ingeniería Química, noviembre de **2009**.

Özgür Ü., Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," J. Appl. Phys. 98, 041301, **2005**.

Pal U., Samanta D., S. Ghorai, and A.K. Chaudhuri, "Optical constants of vacuum-evaporated polycrystalline cadmium selenide thin films", J. Appl. Phys. 74, **1993**.

Pawar R. R., Bhavsar R. A. and Sonawane S. G., " Structural and optical properties of chemical bath deposited Ni doped Cd–Se thin films" Indian J. Phys. 86, 871-876, **2012**.

Raman C. V., Krishnan K. S, "A New Type of Secondary Radiation", Nature 121, 501-502, **1928**.

Raman C. V., Krishnan K. S "A new class of spectra due to secondary radiation" Indian J. Phys. 2, 399-419, **1928**.

Rietveld, H. M., "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", Journal of Applied Crystallography 2, 65-71, **1969**.

Rodríguez-Carvajal J., "FULLPROF, a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, 127, **1990**.

Rodríguez-Carvajal, J. Curso: Difracción en materiales policristalinos: rayos-X y neutrones, realizado en la III Escuela de la AACr, en el Instituto Balseiro-CAB-CNEA, San Carlos de Bariloche-Río Negro, 7-18 de noviembre, **2011**.

Rouquerol J., D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing y K. K. Unger; "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Vol. 66, N^o. 8, 1739-1758, **1994**.

Sing, K. S. W., D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniowska; "Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Vol. 57, N^o 4, 603-619, **1985**.

Skoog, A. D., West, M.D., Holler, F. J., Química Analítica. 6ta ed. México: Mc Graw Hill, **1995**.

Smith R.A., Semiconductors, 2nd ed. (Cambridge University Press: Cambridge), **1978**.

Tauc J., R. Grigorovici, A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", Phys. Stat. Sol. (b) 15, 627, **1966**.

Torrent J. and Barrón V., Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, Inc. New York, **2002**.

Troitzsch U., A. G. Christy and D. J. Ellis, "The crystal structure of disordered (Zr,Ti)O₂ solid solution including srilankite: evolution towards tetragonal ZrO₂ with increasing Zr" Phys. Chem. Minerals 32, 504–514, **2005**.

Varin, R. A. Czujko, T. Wronski, Z. S. Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage. 1º ed. Canada: Springer, **2009**.

Víctor Poblete P.M., Ciencia De Los Materiales “Microscopia Electrónica De Barrido”, Pilleux C. Etal **2001**.

Walker, G. (ed.) Multicomponent Hydrogen Storage Systems. Solid state hydrogen storage, Materials and Chemistry. 1ª Inglaterra, 480–482, **2008**.

Wang, Z. M., Neogi, Arup, "Nanoscale Photonics and Optoelectronics", Springer-Verlag Berlin H., Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology 9, **2010**.

Young R. A., "The Rietveld method", IUCr, Oxford University Press, New York, **1995**.

Capítulo 4



Resultados del Sistema Oxídico Zr-V

En el presente capítulo se analizan, en primer término el estudio de la reducción del vanadio (V_2O_5), etapa clave para sustituir al Zr^{4+} por V^{4+} en la matriz de ZrO_2 y a posteriori los resultados obtenidos referidos a la síntesis de los óxidos mixtos de Zr-V.

En primer lugar, se muestran y discuten los resultados que se obtuvieron en cada uno de los tres métodos utilizados para la reducción del estado de oxidación de V^{5+} a V^{4+} , partiendo del V_2O_5 , etapa llevada a cabo previa a la síntesis del sistema oxídico Zr-V. En segundo lugar, se discuten los resultados obtenidos en la síntesis de los óxidos mixtos Zr-V y los relacionados con la interacción de estos materiales con hidrógeno gaseoso.

En todos los casos, los resultados que se muestran corresponden a las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización microestructural, estructural (detección de fases) morfológica, química y térmica, de los materiales sintetizados.

4 Introducción

Los materiales cerámicos en general y sobre todo las cerámicas con base ZrO_2 , como ya se ha mencionado anteriormente, son de gran interés por sus variadas aplicaciones. El ZrO_2 presenta tres fases cristalinas a presión atmosférica, la fase monoclinica estable a temperatura ambiente y las fases metaestables, tetragonal y cúbica, de alta temperatura, siendo el polimorfo tetragonal el que presenta más aplicaciones tecnológicas. Estas fases metaestables pueden ser obtenidas y estabilizadas a baja temperatura, a través del dopaje con ciertos cationes u óxidos metálicos y con el empleo de ciertos métodos de síntesis.

En particular el sistema oxídico formado por Zr-V resulta de gran interés en el campo de la catálisis y como pigmento, entre otros [Dondi M., 2007]. Dentro de las aplicaciones más conocidas de este sistema oxídico en catálisis, están aquellas vinculadas con la oxidación parcial de hidrocarburos y la reducción selectiva de NO_x en los gases de combustión, donde el óxido de vanadio depositado sobre circonia resulta un buen catalizador de elevada superficie [Enache D. I., 2004]. Resulta interesante el estudio del sistema oxídico Zr-V, por ejemplo la formación de una solución sólida V^{+4} - ZrO_2 , el efecto

que tienen los cationes V^{+4} en la transformación de fases de la matriz de ZrO_2 y la posibilidad de estabilizar la fase tetragonal.

Los óxidos de vanadio por sí solos presentan interesantes aplicaciones en la industria de procesos, en optoelectrónica y como materiales termocrómicos (modificación del color por cambio de temperatura), así también como catalizadores. Otro material de múltiples aplicaciones es el carburo de vanadio, VC, material de estructura cúbica, muy duro y de alta resistencia a elevadas temperaturas. Se usa en herramientas de corte presentando elevada resistencia a la abrasión, también en catálisis, por ejemplo en la hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación del gasóleo y en la reducción del contenido de O, N y S, principales contaminantes que contienen los hidrocarburos.

Dentro de los objetivos que se plantearon en este trabajo se encuentran:

- Estudiar la síntesis de precursores oxídicos y la formación de solución sólida Zr-V, por vía húmeda y a baja temperatura.
- Estabilizar el óxido de circonio tetragonal sustituyendo al Zr^{4+} por cationes de V^{+4} , analizando el rol que cumple el vanadio y como su incorporación afecta a la transformación de fase del ZrO_2 .
- Estudiar este sistema oxídico desde un enfoque químico y estructural.
- Desarrollar fases reducidas, mediante tratamientos térmicos, para dar lugar a compuestos nanométricos que tengan la capacidad de absorber-desorber H_2 que facilitarían el almacenamiento y transporte de dicho gas en forma segura.

Teniendo en cuenta las reglas para la formación de una solución sólida, como ya fue mencionado en el capítulo 1, sería conveniente para aumentar la solubilidad del vanadio en la matriz de ZrO_2 que el Zr y el V se encuentren en el mismo estado de oxidación. Por lo que se requiere de una primera etapa que consiste en la reducción del estado de oxidación del V_2O_5 de V^{5+} a V^{4+} para facilitar la substitución del Zr por V. Para esta primera parte, se estudiaron tres agentes reductores diferentes, una mezcla de alcoholes, acetilacetona y ác. oxálico, cada una de las preparaciones fue detallada experimentalmente en la sección 2.2.1 del capítulo 2.

A continuación en la sección 4.1.1, se muestran los resultados obtenidos en cada caso, que luego de su análisis, condujo a la selección del método reducción de V^{5+} más adecuado para la preparación de los precursores oxídicos mixtos Zr-V.

En una segunda etapa, una vez seleccionado el método de reducción de V^{5+} , se llevó a cabo las síntesis de los precursores de óxidos mixtos con diferentes composiciones o relaciones molares Zr:V. Los reactivos que se utilizaron fueron, pentóxido de vanadio como fuente de vanadio y n-propóxido de circonio, debido a su elevada reactividad, como fuente de Zr. Los resultados obtenidos son mostrados y analizados en la sección 4.1.2

En todos los casos, tanto en el estudio de la reducción de V_2O_5 como en la preparación de los precursores mixtos Zr-V, se realizaron análisis térmicos en diferentes atmósferas a los efectos de identificar las fases presentes y estudiar su estabilidad. Además se tuvo en cuenta, en el caso de los precursores del sistema Zr-V, las distintas situaciones que pudieran aparecer, tales como la posible formación de soluciones sólidas, aleaciones metálicas e hidruros y/o la posible obtención de las fases tipo AB_2 ó A_3B_3 .

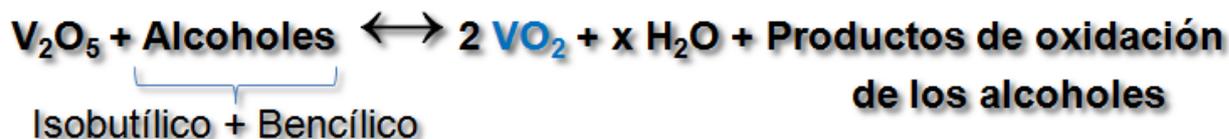
4.1 Resultados y Discusión

4.1.1 Reducción de V_2O_5

Se estudió la reducción del estado de oxidación de vanadio V^{5+} a V^{4+} partiendo de pentóxido de vanadio (V_2O_5). Se utilizaron diferentes reactivos de reducción (mezcla de alcoholes, acetilacetona y ác. oxálico). Estas síntesis condujeron a resultados muy variados que se detallan a continuación.

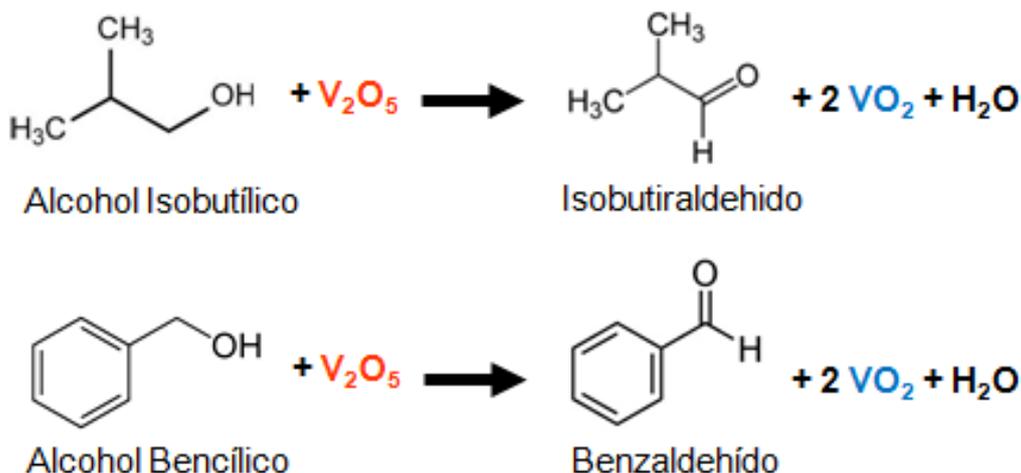
4.1.1.1 Reducción con mezcla de alcoholes

La reducción del V^{5+} se produce merced a la oxidación de la mezcla de los alcoholes isobutílico y bencílico, que da como producto un subóxido de vanadio y como subproductos agua y una mezcla de aldehídos, ya que ambos son alcoholes primarios, como puede verse en la siguiente reacción:



La solución inicial del V_2O_5 es de color naranja, mientras que cuando el vanadio se encuentra reducido, se torna de color verde oscuro, para finalmente obtenerse un sol de color negro, indicando la reducción del V^{5+} .

La oxidación de un alcohol implica la pérdida de uno o más hidrógenos (-H) del carbono que tiene el grupo -OH. El tipo de producto que se genera depende del número de estos hidrógenos que contiene el alcohol, es decir, si es primario, secundario o terciario. Un alcohol primario contiene dos hidrógenos, de modo que puede perder uno de ellos para dar un aldehído [March Jerry, 1985]. En este caso particular, ambos alcoholes utilizados en la reducción del pentóxido de vanadio son alcoholes primarios y por lo tanto es de esperar que se oxiden a sus respectivos aldehídos, como se muestra en el siguiente esquema:



Los aldehídos, generados a partir de alcoholes primarios pueden seguir oxidándose al respectivo ácido carboxílico, dependiendo del agente oxidante que se emplee y en condiciones apropiadas, por lo general es difícil obtener el aldehído, porque la mayor parte de los agentes oxidantes que pueden oxidar al alcohol primario, también pueden oxidar aldehído. Por ejemplo el ácido crómico oxida a un alcohol primario y llega hasta el ácido carboxílico. Por esto para oxidar alcoholes primarios a aldehídos se utilizan agentes oxidantes más débiles como lo son el reactivo de Jones y el reactivo de Collins. En este caso al V_2O_5 no se lo considera un oxidante fuerte y el proceso de oxidación podría llegar hasta la obtención de aldehído.

Esta experiencia se llevó a cabo tanto a presión atmosférica, en un equipo bajo reflujo como a presión reducida en un equipo rotavapor. En ambos casos, se utilizó una mezcla de alcoholes, isobutanol (30 ml) y alcohol bencílico (20 ml), que actúa como agente reductor.

En el equipo de reflujo la temperatura alcanzada fue de $\sim 120^\circ\text{C}$ y luego de 6 h de reflujo total, se obtuvo una suspensión oscura, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se separó en tres porciones el sólido final. Se estudiaron dos condiciones de agregado de solvente en exceso al sólido obtenido, para evaluar el efecto del mismo en las fases obtenidas. A una de las partes separadas se le agregó agua como reactivo hidrolizante, a la otra parte alcohol isobutílico para ver si ayuda a la precipitación de fases de V^{4+} y la última fracción se la dejó sin el agregado de solvente extra para su comparación. En todos los casos se procedió por último al secado de los mismos en estufa a 100°C .

Los sólidos obtenidos fueron de color negro en los tres casos y con aspecto brillante a excepción del precursor con el agregado de isobutanol, que resultó opaco. En las siguientes fotos, se puede observar lo dicho anteriormente.



Figura 4.1: Imágenes de los sólidos obtenidos por reducción de V_2O_5 con mezcla de alcoholes, a presión atmosférica y con las siguientes condiciones finales que se le realizó al precursor: **a)** Agregado de isobutanol, **b)** Agregado de agua y **c)** Sin agregado de solvente.

En el caso que se empleó un equipo rotavapor para realizar la reducción de V_2O_5 , trabajando a presión reducida, se utiliza la misma relación de mezcla de alcoholes y el mismo volumen, luego de un tiempo, la mezcla líquida alcanza su temperatura de ebullición y comienza la evaporación de dicha mezcla que luego se condensa en otro balón. El sólido se va concentrando, aumentando visiblemente la viscosidad pero al final se puede observar que no se logra llegar al color negro como el del caso anterior, sino que se alcanza un verde oscuro, lo que podría indicar un estado de reducción diferente que el obtenido en el equipo de reflujo. Luego de 6 h de mantener el sistema en régimen, el sólido obtenido se filtró y secó a 100°C , resultando finalmente un sólido de color negro opaco. Como se puede observar en la imagen mostrada a continuación.



Figura 4.2: Imagen del sólidos obtenido por reducción de V_2O_5 con mezcla de alcoholes y a presión reducida (rotavapor).

En la Figura 4.3 se muestran los espectros FTIR de todos los sólidos secos a 100°C . Se puede ver que los sólidos obtenidos en el equipo de reflujo (sin agregado extra de solvente) y los obtenidos en el equipo rotavapor presentaron espectros similares (Figura 4.3-a y -b) donde se ven aún muchas señales relacionadas con la materia orgánica utilizada en la síntesis (solventes) en la zona de 400 a 1000 cm^{-1} y sobre todo en la zona de los enlaces O-H ($\sim 3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) que no fueron removidos con el secado de los

sólidos pero si en los sólidos a los que se le agregó isobutanol o agua, como se pueden ver en la Figura 4.3-c y -d, los cuales también presentan espectros similares entre sí. Esto indicaría un desarrollo de las fases presentes equivalente, lo cual se deberá verificar con otras técnicas tales como XRD y Raman.

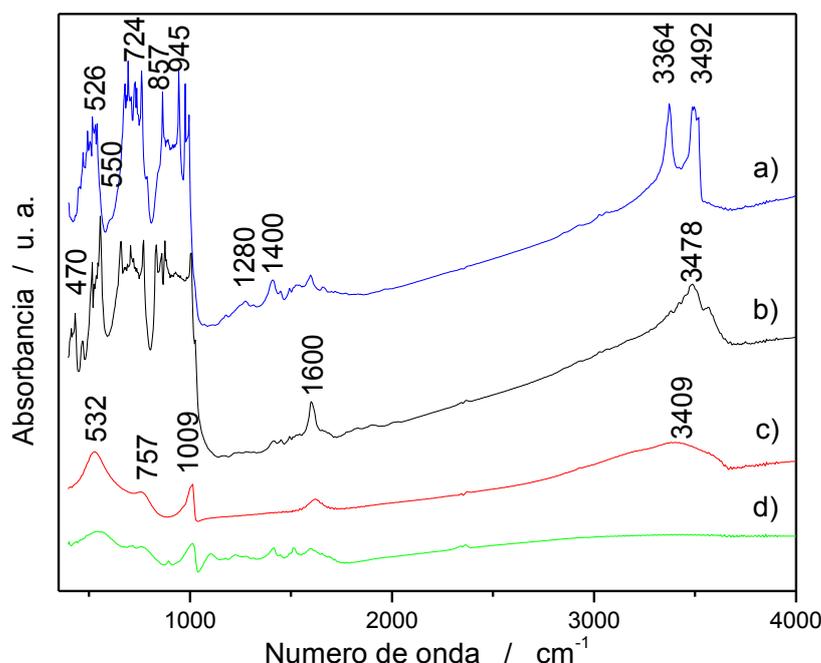


Figura 4.3. FTIR de las muestras V_2O_5 reducidas mediante mezcla de alcoholes en: **a)** Rotavapor a presión reducida, **b)** Reflujo a presión atmosférica, sin agregado de solvente, **c)** Reflujo, con agregado de agua y **d)** Reflujo, con agregado de alcohol.

El espectro FTIR del reactivo V_2O_5 se caracteriza por tres bandas de absorción centradas en 1022, 817 y 580 cm^{-1} . La primera banda en 1022 cm^{-1} es asignada al estiramiento $V=O$ y las otras dos en 817 y 580 cm^{-1} se deben a la deformación del enlace $V-O-V$ [Pinna N., 2003].

Las bandas que aparecen en las muestras a las que se le fue agregado solvente extra, estarían desplazadas a menores frecuencias con respecto a las del V_2O_5 , que se encuentran en 532, 757 y 1009 cm^{-1} , por lo que podría esperarse que correspondan a bandas FTIR de una fase reducida de vanadio. Este cambio corresponde al pasar de V^{5+} a V^{4+} lo que implica un alargamiento de la distancia de enlace $V-O$, aunque sería mínima por lo que no se podría asegurar o tener certeza a la hora de la asignación de las bandas de FTIR en función del estado de oxidación de las especies de vanadio.

En la Figura 4.4, se muestran los difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos por este método de reducción con mezcla de alcoholes. Los sólidos presentaron diferentes estructuras cristalinas, dependiendo de si al sólido se le agregó solvente o no y del equipo utilizado en la reducción.

Para el caso de la síntesis utilizando un equipo de reflujo, la estructura cristalina que se obtiene fue diferente.

Los residuos secos que no se les agregó solvente extra coinciden con una fase del compuesto V_4O_9 de estructura ortorrómbica (Figura 4.4-a y Figura 4.5). Esta fase reducida V_4O_9 pertenece a una serie de subóxidos de vanadio (V_nO_{2n+1}), con estado de oxidación intermedios entre V^{4+} y V^{5+} . Existen dos estructuras cristalinas posibles para este subóxido, Wilhelmi y Waltersson [Wilhelmi K.A., 1970] reportaron los datos de una estructura cristalina ortorrómbica (grupo espacial Pnma), mientras que Theobald y colaboradores, han informado una estructura tetragonal, para la misma composición [Theobald F., 1969]. Esta estructura fue encontrada por Takanori y Takao [Takanori M., 1996], para la reducción del V^{5+} a V^{4+} con mezcla de alcoholes (isobutílico y bencílico), etapa previa a la síntesis de $VOHPO_4$, compuesto con aplicaciones catalíticas para la producción de anhídrido maléico a partir de n-butano.

En cambio en las muestras a las que se le fue agregado agua y alcohol presentaron otra fase cristalina diferente que la comentada anteriormente, aunque aún no pudo ser identificada con certeza, podría coincidir con una fase de vanadio de estado de oxidación entre V^{5+} y V^{4+} (Figura 4.4-b). Se podría esperar que corresponda a una fase con mayor cantidad de vanadio V^{4+} que la fase V_4O_9 por lo observado con la técnica FTIR, Figura 4.3. Por lo que se puede inferir que el agregado de alcohol isobutílico ó agua solubilizaría a las especies de V^{5+} o podría aumentar el porcentaje de fases de V^{4+} .

Por otro lado se puede ver que la muestra reducida en un equipo rotavapor (Figura 4.4-c), presentó una mezcla de fases poco desarrolladas, entre el VO_2 tetragonal (PDF: PDF: 311439) y el V_2O_5 (PDF: 411426), lo que evidenciaría la obtención de un proceso de reducción incompleto. Probablemente porque al disminuir el solvente reductor, debido al proceso de evaporación y su condensación en otro recipiente, se requiera partir de mayor volumen de la mezcla de alcoholes para la misma cantidad de vanadio a reducir, también se podrían estar teniendo problemas cinéticos, ya que el proceso se lleva a cabo a menor temperatura debido a que en este caso se trabaja a presión reducida, lo que implica menor temperatura.

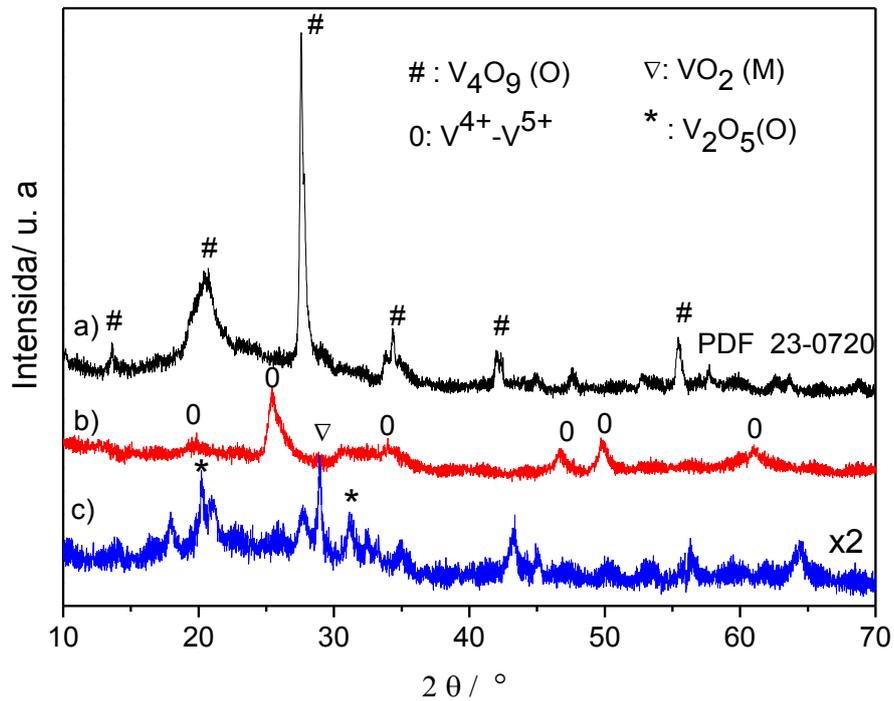


Figura 4.4. Difractogramas de los sólidos obtenidos luego de la reducción del V_2O_5 con mezcla de alcoholes en las siguientes condiciones: **a)** Reflujo y sin agregado de solvente, **b)** Reflujo y agregado de agua ó isobutanol y **c)** Rotavapor.

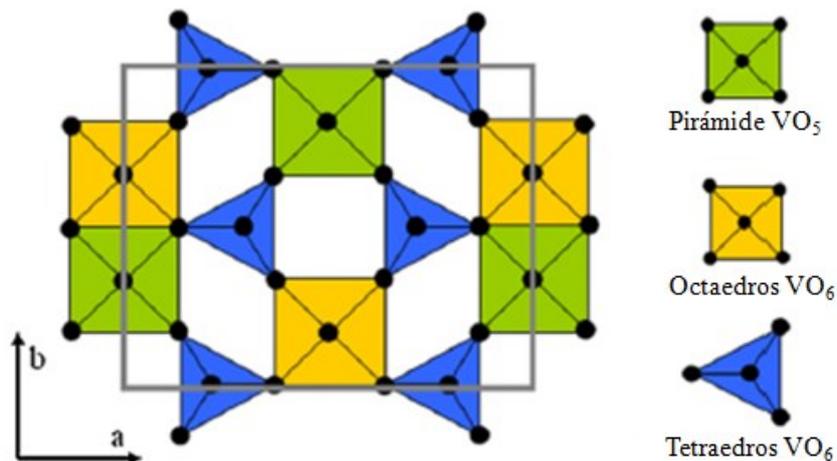


Figura 4.5. Estructura cristalina de V_4O_9 vista a lo largo del eje c [Chine M.K., 2012].

Esta asignación que se hizo acerca de la identidad del compuesto de la Figura 4.4-b, con un estado de oxidación del vanadio entre V^{4+} y V^{5+} , tiene sus fundamentos en las señales Raman, ya que las bandas LSR no se corresponden con las de la fase de V_2O_5 (Figura 4.6-a), ni tampoco con las de la fase de VO_2 [Schilbe P., 2002]. Existe un

corrimiento hacia menores frecuencias, Figura 4.6-b y -c, de aquellas bandas Raman correspondientes al V_2O_5 , lo que indicaría un estado de oxidación de vanadio menor a 5+.

Wachs y Hardcastle, encontraron una correlación entre la frecuencia Raman con la distancia del enlace V-O [Hardcastle F. D., 1991]

$$\nu = 21349 e^{-(1.9176 R)}$$

Donde ν es la frecuencia en cm^{-1} y R la distancia del enlace V-O en Å. La correlación indica que a medida que el enlace se hace más corto, como el enlace V=O, la frecuencia aumenta, mientras que disminuye para un enlace más largo, como es el caso del enlace simple V-O y más aún para los enlaces más lejanos como los de coordinación V---O.

Cuando el estado de oxidación de un átomo metálico unido al O disminuye, su fuerza de enlace disminuye, lo que lo hace un enlace más largo y por lo tanto se esperaría un corrimiento hacia menores frecuencias.

Además la presencia de la banda a $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$ en los espectros b) y c) de la Figura 4.6, no sería una señal característica del V_2O_5 , no mostrada para el patrón colocado en la Figura 4.6-a por estar fuera del rango en el que fue medido este espectro. Al igual que no se pudo ver la banda principal del enlace V=O en la zona de $900\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$ para el caso de las muestras reducidas con alcohol y con agregado de solvente, pero es de esperarse una banda a menos de 1000 cm^{-1} por la presencia de V^{4+} .

No se obtuvieron señales Raman para el caso del sólido reducido con alcoholes que no se le agregó solvente, ni para los sólidos reducidos por rotavapor. Hecho que pudo deberse a la presencia de un fenómeno de fluorescencia por los solventes utilizados en la síntesis, que implica material orgánico adsorbido en el sólido.

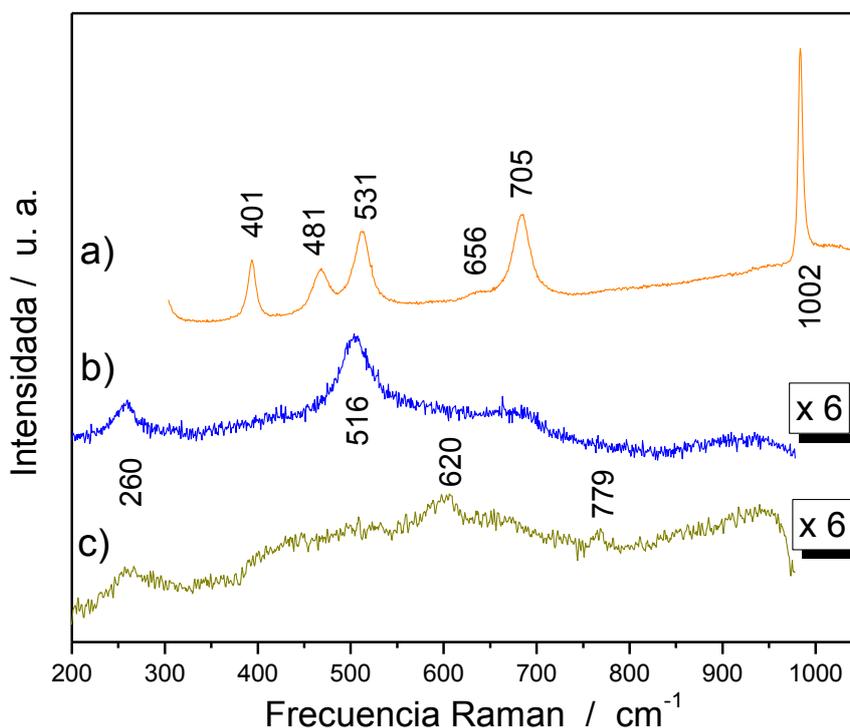
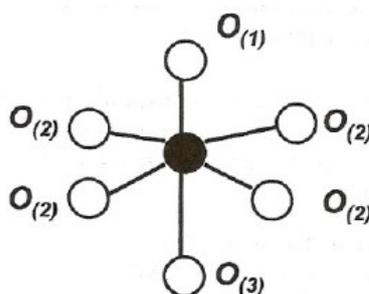


Figura 4.6. Espectros Raman de los siguientes sólidos: **a)** muestra patrón de V_2O_5 , y muestras obtenidas luego de la reducción del V_2O_5 con mezcla de alcoholes, seguido del agregado de solvente: **b)** agua y **c)** isobutanol.

La estructura del V_2O_5 está constituida por bipirámides triangulares VO_5 distorsionadas, ya que cada átomo de vanadio y sus cinco vecinos más cercanos de oxígeno forman pirámides, las cuales comparten sus esquinas, creando cadenas dobles que están conectadas por sus bordes formando cadenas en zigzag. A continuación se muestra un esquema de la estructura molecular que presenta el vanadio V^{+5} y los átomos de O^{2-} en el pentóxido de vanadio:



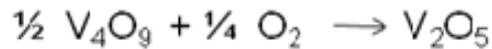
Como resultado, una unidad de óxido de vanadio consiste en un octaedro coordinado VO_6 con tres tipos diferentes de oxígenos que están monocoordinados ($\text{V}=\text{O}(\text{O}_1)=\text{V}_1\text{O}$), dicoordinados (O_2) y tricoordinados (O_3) a átomos de vanadio, con distancias de enlaces V-O diferentes. El ión vanadio es ligeramente desplazado del plano basal hacia el vértice de la pirámide, creando un enlace $\text{V}=\text{O}(1)=\text{V}_1\text{O}$ fuerte y corto de 1,58 Å. La distancia $\text{V}-\text{O}(3)=\text{V}_3\text{O}$ en dirección opuesta es mucho más larga (2,79 Å). Las cuatro uniones $\text{V}-\text{O}(2)=\text{V}_2\text{O}$ en el plano basal tienen una longitud de 1,83 Å. Del estudio de la carga neta de los diferentes tipos de oxígenos, se observó que los mismos varían en orden decreciente en la forma $\text{O}_1 > \text{O}_2 > \text{O}_3$.

El pico Raman de alta frecuencia a 1002 cm^{-1} y el pico a 705 cm^{-1} corresponden al modo de estiramiento del enlace oxígeno terminal ($\text{V}=\text{O}$) y del oxígeno doblemente coordinado (V_2-O), respectivamente. La banda a 531 cm^{-1} se podría atribuir al modo de estiramiento del oxígeno triplemente coordinado (V_3-O), mientras que el modo de flexión del enlace V-O-V (oxígeno doblemente coordinado) se produce a 481 cm^{-1} , y el del oxígeno triplemente coordinado (V_3-O) a 301 cm^{-1} (no observado en la Figura 4.6-a por estar fuera del rango). Los dos picos situados en 401 y 279 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de flexión de los enlaces $\text{V}=\text{O}$. En contraste, comparando el espectro Raman del V_2O_5 reducido con alcoholes con el agregado de agua o alcohol, con el espectro Raman del V_2O_5 fase ortorrómbica, muestra que las bandas Raman de los sólido reducidos cambiaron y el ancho de los picos también, lo que puede ser atribuido a defectos internos que podrían conducir a un desplazamiento y a picos más anchos.

Con el estudio térmico de estos materiales en atmósfera oxidante (aire) e inerte (N_2) se puede encontrar más evidencia del grado de reducción alcanzado con el método de reducción con alcoholes y también acerca de la estabilización de los materiales obtenidos. El estudio de estabilidad en aire del V_4O_9 , se realizó mediante una experiencia en TGA/DTA, desde 25 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ calentando a razón de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Como se puede ver en la Figura 4.7, se produce una pérdida de masa de $\sim 8\%$ hasta $380\text{ }^\circ\text{C}$, asociada a un proceso endotérmico y que se debe principalmente a la pérdida de agua y alcoholes retenidos en la estructura. Esa pérdida de masa continua se da hasta una temperatura de $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, a partir de la cual la muestra comienza a ganar peso, producto de la oxidación del material y cristalización del V_2O_5 , la ganancia másica es de $\sim 4\%$ dentro de un proceso exotérmico, permaneciendo luego la masa constante, lo que indica un proceso completo.

Considerando que inicialmente todo el vanadio estuviera como V^{4+} (V_2O_4) el cambio de masa asociado debería haber sido del $9,6\%$ de ganancia en masa, por lo que se puede inferir que el material inicial no estaba completamente reducido. Se puede decir que inicialmente no se tiene todo el vanadio reducido como V^{4+} sino que también presenta V^{5+} , cuestión que está de acuerdo con la fase cristalina encontrada por XRD (Figura 4.4-a).

Este incremento de masa, mostrado en la Figura 4.7, corresponde a la oxidación de V_4O_9 a V_2O_5 según la siguiente reacción:



La cristalización del V_2O_5 se encuentra aproximadamente a 433 °C y estaría desplazada hacia mayor temperatura en comparación con datos bibliográficos, lo cual indicaría un retraso en la cristalización.

Por lo tanto, se puede concluir que para evitar la oxidación de especies V^{4+} durante un proceso de tratamiento térmico en el aire, la temperatura del tratamiento no debe superar los 400 °C, según el análisis térmico TGA-DTA realizado en aire hasta 600 °C (Figura 4.7).

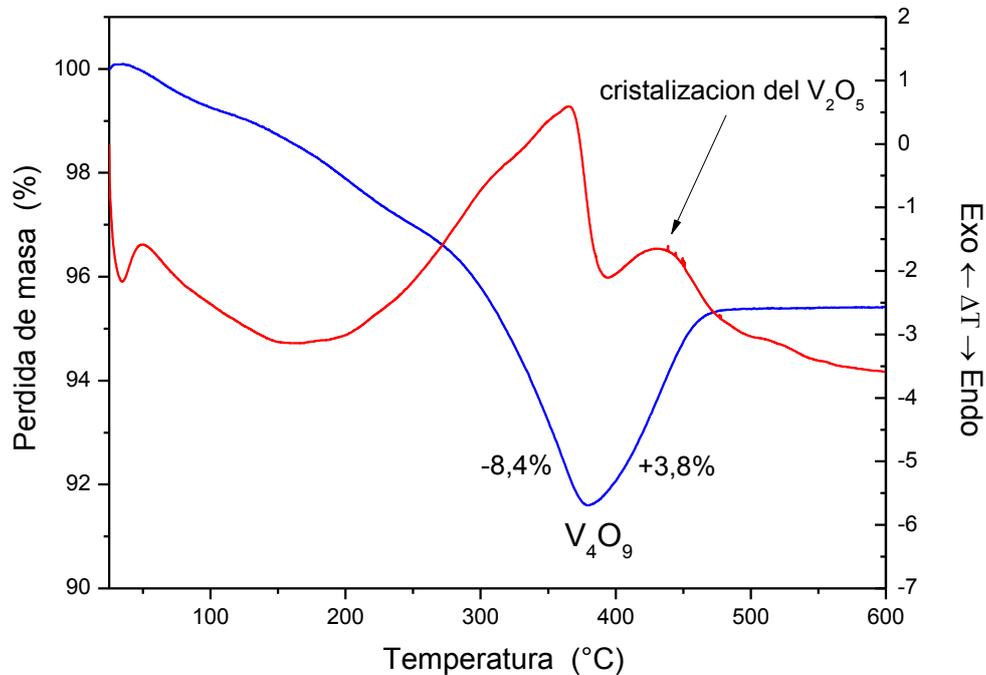


Figura 4.7. TGA/DTA en aire hasta 600 °C de la muestra de V_2O_5 reducido con mezcla de alcoholes bajo reflujado y sin lavar.

En la Figura 4.8 se puede ver el difractograma de una fase poco desarrollada, correspondiente al residuo obtenido del tratamiento térmico en aire hasta 600 °C, que corresponde a la estructura cristalina del V_2O_5 y que explica el aumento de masa observado por TGA.

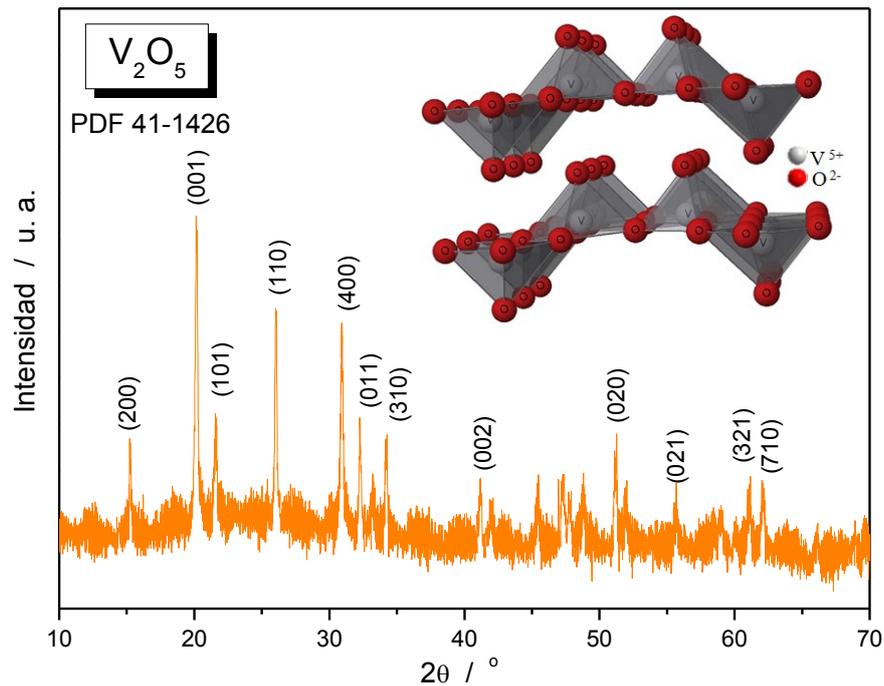


Figura 4.8. Difractograma de la muestra de V_2O_5 reducido con alcoholes, bajo reflujo y sin lavar, luego de ser tratada en aire hasta 600 °C (TGA).

El estudio de estabilidad en N_2 del V_4O_9 obtenido se realizó mediante una experiencia TGA-DTA, desde 25 a 600 °C a razón de 10 °C/min. Como muestra en la Figura 4.9, se produce una pérdida de masa total de ~25 % hasta 600 °C. La primera gran pérdida de masa es del 15 %, asociada a un proceso endotérmico que se debe principalmente a la pérdida de agua y alcoholes retenidos dentro de la estructura. Esa primera pérdida de masa se da hasta una temperatura de ~500 °C, a partir de la cual la muestra sufre la segunda pérdida de masa de ~10 %. Habría un pequeño pico exotérmico a 500 °C, que podría corresponder a la cristalización del V_2O_5 , pero no se cuenta con evidencia suficiente para asegurarlo ya que el residuo obtenido al final de este tratamiento térmico, por la técnica de XRD, es amorfo.

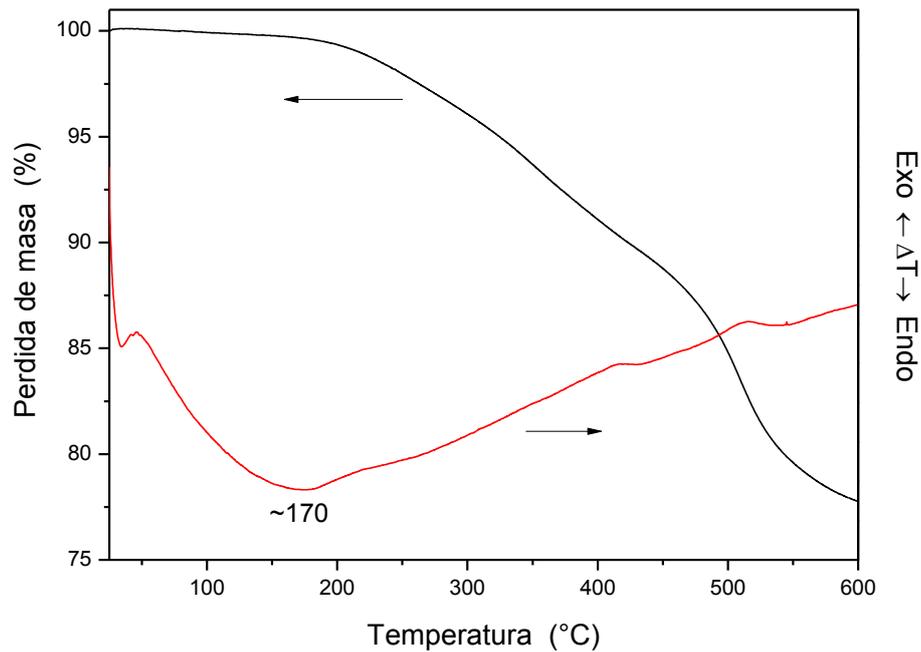


Figura 4.9. TGA/DTA en N_2 hasta 600 °C de la muestra de V_2O_5 reducido con mezcla de alcoholes por reflujo y sin lavar.

Por otro lado, los estudios térmicos en condiciones reductoras de la muestra V_4O_9 se realizaron en un equipo TPR en atmósferas de H_2 (5 % v/v). Los resultados de TPR se muestran en la Figura 4.10, se puede ver un elevado consumo de H_2 alrededor de los 480 °C que estaría asociada a la formación del carburo de vanadio con composición V:C=1:1 (VC) de fase cúbica, según se confirmó por XRD (PDF: 35-786/ 73-476), difractograma mostrado en la Figura 4.11.

A temperaturas superiores a los 500 °C se produciría la metanización de los residuos carbonosos (liberación de CH_4) presentes en la muestra reducida con alcoholes.

Por lo que la temperatura a la que se podría obtener el carburo de vanadio (VC) sería <500 °C, siendo el mismo un material muy promisorio por sus interesantes propiedades.

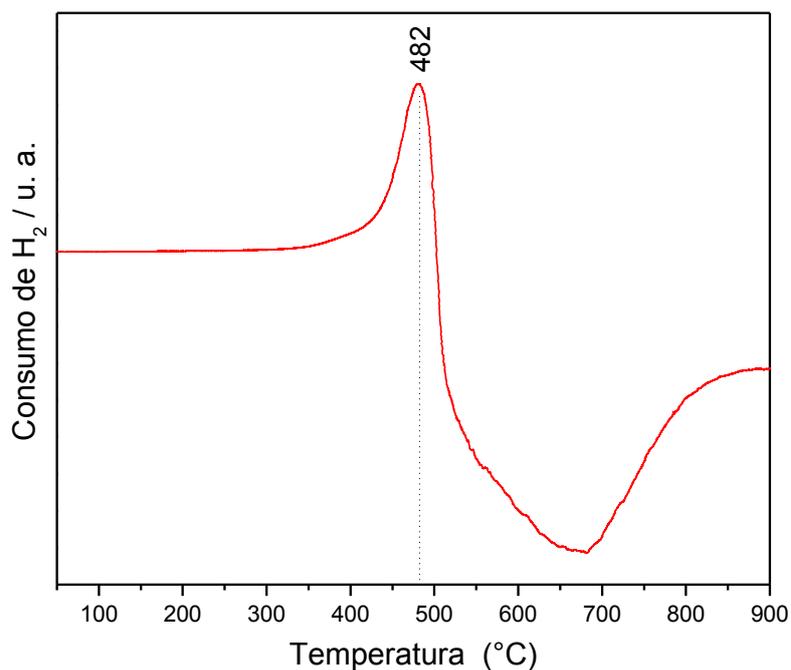


Figura 4.10. Perfil TPR (5 % v/v de H_2 en N_2) tratado hasta $900^\circ C$ de la muestra de V_2O_5 reducido con mezcla de alcoholes y sin agregado de solvente.

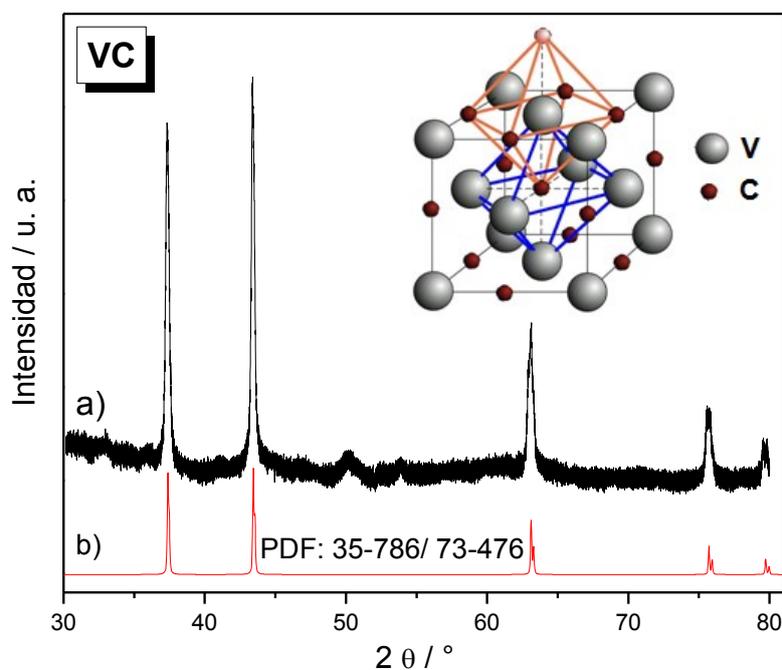


Figura 4.11. Difractogramas: **a)** Muestra de V_2O_5 reducida con alcoholes y luego tratada en H_2 hasta $900^\circ C$ (TPR) y **b)** Muestra de carburo de vanadio (VC).

Los carburos de metales de transición presentan un alto punto de fusión, elevada dureza y resistencia para altas temperaturas. Estos materiales también presentan una buena conductividad eléctrica y térmica [Liermann H.P., 2004]. Por estas propiedades es que se lo utilizan en la metalurgia, la electrónica, como catalizadores y como materiales de recubrimiento a elevadas temperaturas, entre otras aplicaciones.

Los carburos y nitruros de metales de transición han demostrado tener buena actividad catalítica en reacciones de hidrosulfuración (HDS), hidrosnitrogenación (HDN) e hidrogenación (HID) en especial de moléculas modelo como dibenzotiofeno o mezclas de dibenzotiofeno, quinoleína y tetralina [Dhandapani B., 1998; Neylon M.K., 1999; Lumbreras J. A., 2008]. Además, cuando se los adiciona a MgH_2 nanocristalino, actúan como catalizador mejorando la cinética de absorción y desorción de H_2 [Oelerich W., 2001].

Se han venido investigando diversos métodos de síntesis del carburo de vanadio, VC o de composición V_8C_7 , como la reacción directa de los elementos [Schwarzkopf P., 1953], aleación mecánica [Zhang B., 2005], reacción a temperatura programada [Kapoor R., 1995], y reducción-carburación [Lee J.S., 1990; Kapoor R., 1995; Sadangi R.K., 1998; Lin H., 2012]. Sin embargo, las aplicaciones industriales de los métodos de síntesis siguen siendo limitadas.

La pirólisis de precursores obtenidos por sol-gel son algunos de los métodos más nuevos para sintetizar carburo submicrométrico o nanométrico [Preiss H., 1999; Lin H., 2012; Zhao Z. W., 2012]. En este trabajo de tesis, se obtuvo la síntesis del carburo de vanadio partiendo de un precursor de vanadio V_4O_9 con estructura ortorrómbica, obtenido de la reducción de V_2O_5 con mezcla de alcoholes, donde la fuente de carbón proviene del mismo sólido precursor. Esto presentaría algunas ventajas frente a la obtención del carburo con la mezcla mecánica o física de un precursor de vanadio y carbón sólido [Zhao Z., 2008] o desde la fase gas como por ejemplo con una corriente CH_4/H_2 [Lumbreras J. A., 2008].

Kapoor y Oyama [Kapoor R., 1995] sinterizaron el VC a partir de la reducción de V_2O_5 a V_2O_3 con H_2 a ~ 530 °C, seguido de la carburación a VC con CH_4 a ~ 907 °C y donde una activación con Pt no cambia la temperatura final de la transformación.

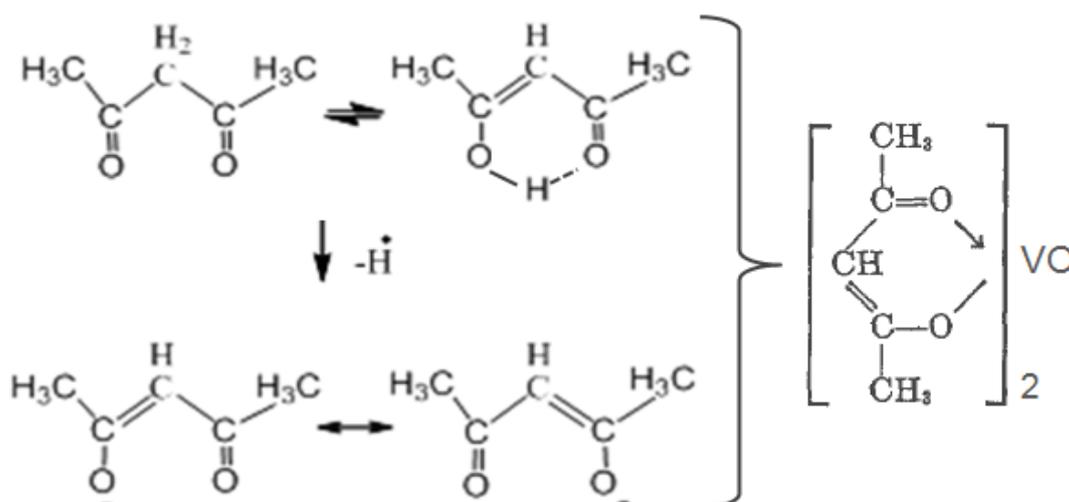
Esto podría presentar potenciales ventajas como: (i) Una alta homogeneidad en la composición del precursor (ii) Si se desea ajustar la composición final del carburo se podría hacerlo desde la solución, (iii) Al descomponerse el material carbonoso, que se encuentra dentro de la estructura de sólido precursor, dejaría un sólido más poroso y (iv) lo más importante sería que este precursor sufre una descomposición a baja temperatura, permitiendo la formación del carburo de vanadio en condiciones más suaves que las que se utilizan en técnicas convencionales y que otros autores han reportado, incluso con el uso de aditivos costosos [Zhao Z., 2009].

4.1.1.2 Reducción con acetilacetona

En este caso, la reducción de V^{5+} se produce merced a la oxidación de la acetilacetona, donde se obtendría como producto el compuesto acetilacetonato de vanadilo y como subproducto agua y un compuesto formular cuya fórmula correspondería a $(CH_3CO)_2$, como se muestra en la siguiente reacción [Burl E. R., 1957]:



En el siguiente esquema se muestran, las dos formas equivalentes de la acetilacetona ($C_5H_8O_2$), utilizada como reactivo reductor, donde se produce una transposición de un átomo de Hidrógeno entre las dos estructuras en equilibrio (producto de la tautomería ceto-enólica), seguido de la pérdida del átomo de H y las posibles estructuras del anión resultante, que se une directamente al grupo vanadilo formado por V^{4+} (VO^{2+}):



La acetilacetona actúa como ácido débil y puede perder un protón, H^+ , formando el anión acetilacetonato ($acac^-$) que puede actuar como ligando *quelatante* uniéndose a un átomo metálico, en este caso al vanadio a través de dos átomos de oxígeno (sistema metalorgánico), mientras que los otros dos oxígenos de la acetilacetona estarían coordinando y no enlazados químicamente. El producto obtenido que se espera de esta reacción directa se denomina acetilacetonato de vanadilo, $VO(C_5H_7O_2)_2$.

Este compuesto sería más estable frente a una posible oxidación del V^{4+} debido al impedimento estérico del Vanadio en la estructura. En la Figura 4.12, se puede ver un modelo de la estructura en 3D, que presenta una geometría piramidal de base cuadrada donde el vanadio presenta coordinación 5, con un enlace $V=O$ que sería extremadamente corto y coordinado con ligandos axiales [Garribba E., 2006].

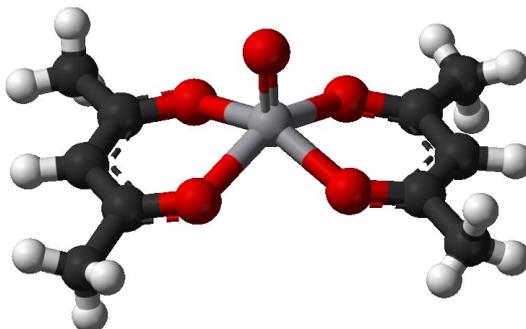


Figura 4.12. Estructura 3D del compuesto acetilacetonato de vanadilo, $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ó $\text{VO}(\text{acac})_2$ en estado sólido [Shuter E., 1995].

Los complejos oxovanadio (IV) son usualmente azul-verdosos y pueden presentar estructura de pirámide cuadrada pentacoordinada, como se muestra en la Figura 4.12, donde el vanadio puede unirse fácilmente a un sexto ligando convirtiéndose en octaédrica distorsionada con índice de coordinación seis.

Se han realizado una serie de comunicaciones referidas a las aplicaciones de $\text{VO}(\text{acac})_2$ como catalizador de transferencia de oxígeno en la oxidación del grupo CH en presencia de hidroperóxido de t-butil (t-BHP) o de dioxígeno como comburente agente. El compuesto $\text{VO}(\text{acac})_2$ es un precatalizador para la oxidación de varios grupos funcionales, por ejemplo como oxidante de hidroperóxido de alquilo [Mimoun, H. 1987], donde las reacciones de $\text{VO}(\text{acac})_2$ con un hidroperóxido de alquilo oxida rápidamente el vanadio desde +4 al estado de oxidación +5. Los complejos orgánicos solubles de V^{5+} resultantes, cuya estructura se pueden representar como $\text{VO}(\text{OR})_3$, suelen ser los catalizadores reales en estas reacciones [Vilas B., 1987], pero la ventaja de utilizar el $\text{VO}(\text{acac})_2$ está en que este compuesto es estable, cristalino y soluble en solventes orgánicos, por lo tanto se vuelven una buena fuente de vanadio para reacciones de oxidación, ya que los compuestos orgánicos solubles de V^{5+} , adecuados para estas reacciones, no son tan ampliamente disponibles ni tan fácilmente manejables.

En este caso, la experiencia de reducción de V_2O_5 con acetilacetona se realizó de manera similar que en la experiencia realizada con mezcla de alcoholes, por un lado en un equipo bajo reflujo a presión atmosférica y por otro lado en un equipo rotavapor a presión reducida. En ambos casos, se utilizó acetilacetona (100 ml) como agente reductor de 5 g de V_2O_5 colocados en un balón.

En el caso del equipo a presión atmosférica, la experiencia se realizó en condiciones de reflujo total y una temperatura de ~ 120 °C. A medida que la reacción avanza, se ve un cambio de color entre la solución inicial (naranja) y la solución final (verde), lo cual indicaría el avance en la reacción de reducción de vanadio. Luego de 6 h, la

experiencia se interrumpe y se deja en reposo hasta que alcance la temperatura ambiente, luego se filtra y el sólido obtenido se seca a 100°C. El sólido fue de color verde azulado brillante como se lo puede observar en la Figura 4.13 A).

Para el caso de trabajar con el equipo rotavapor, luego de unas 5 h aproximadamente, se obtuvo una pasta de color verde, que se secó en estufa a 100 °C y resultó un sólido de color verde pero no tan brillante ni azulino como en el caso anterior, lo cual puede observarse en la imagen de la Figura 4.13 B).

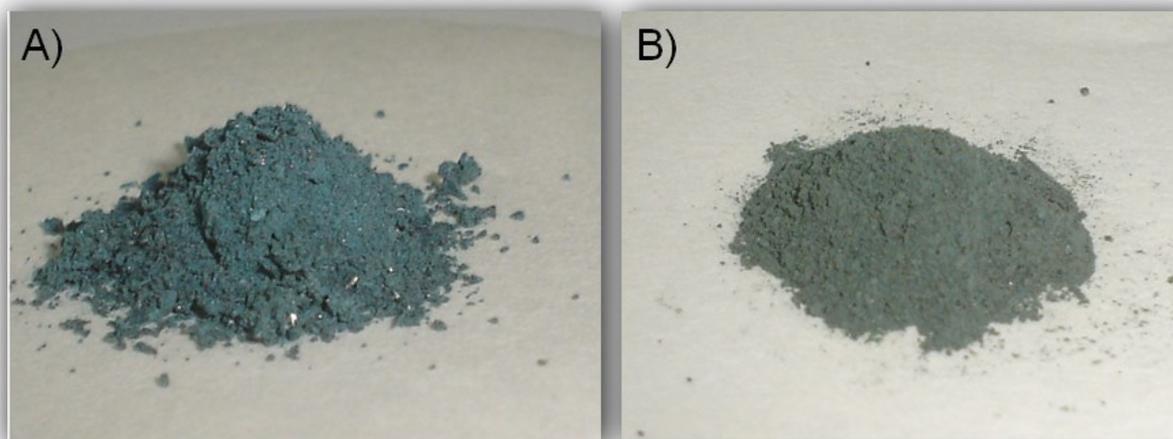


Figura 4.13. Imágenes de sólidos obtenidos por reducción de V_2O_5 con acetilacetona en los siguientes equipos: **A)** Reflujo a presión atmosférica y **B)** Rotavapor a presión reducida

En el caso del sistema reducido mediante acetilacetona, no habría grandes diferencias en cuanto a la muestra tratada en un equipo bajo reflujo con aquella reducida en un equipo rotavapor. Esto pudo verificarse por FTIR, espectros mostrados en la Figura 4.14 a) y b), donde se pueden ver las señales características de este compuesto, acetilacetonato de vanadilo CAS #3153-26-2, identificadas según la base de datos Spectral Database for Organic Compounds [SDBS] y reportado por otros autores [Fedorova E. V., 2005; Vernardou D., 2008]. Más adelante, en la sección 4.1.2, se muestran las asignaciones de los modos correspondientes (Tabla 4.1).

Además, en todas las muestras obtenidas al reducir el V_2O_5 con acetilacetona, se obtuvo un sólido cristalino que coincide con el compuesto $VO(acac)_2$, PDF: 23-1965 [Chalmers R. A., 1968]. En la Figura 4.15 se puede ver el difractograma de rayos X correspondiente al compuesto acetilacetonato de vanadilo obtenido bajo reflujo y que coincide con el obtenido en rotavapor, sólo que con menos desarrollo de la fase en este último caso.

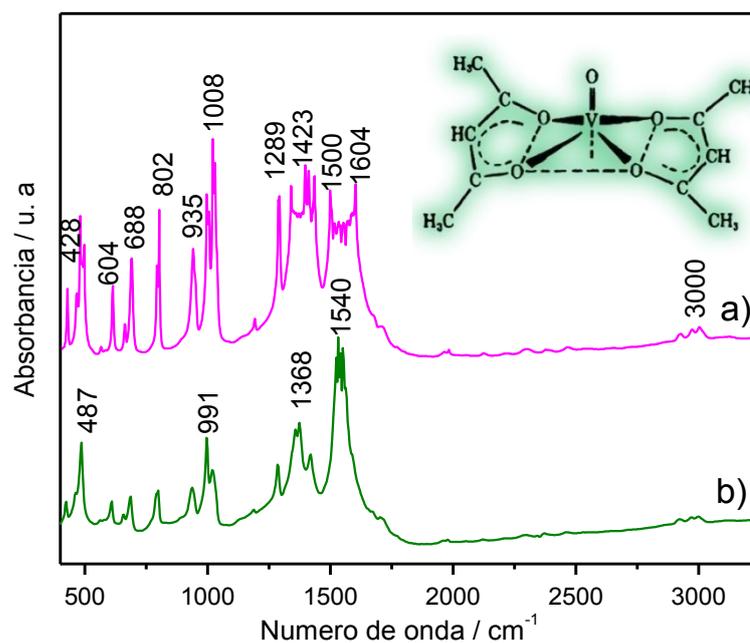


Figura 4.14. FTIR de sólidos, secos a 100 °C, obtenidos por reducción de V_2O_5 con acetilacetona en: **a)** Reflujo a presión atmosférica y **b)** Rotavapor a presión reducida.

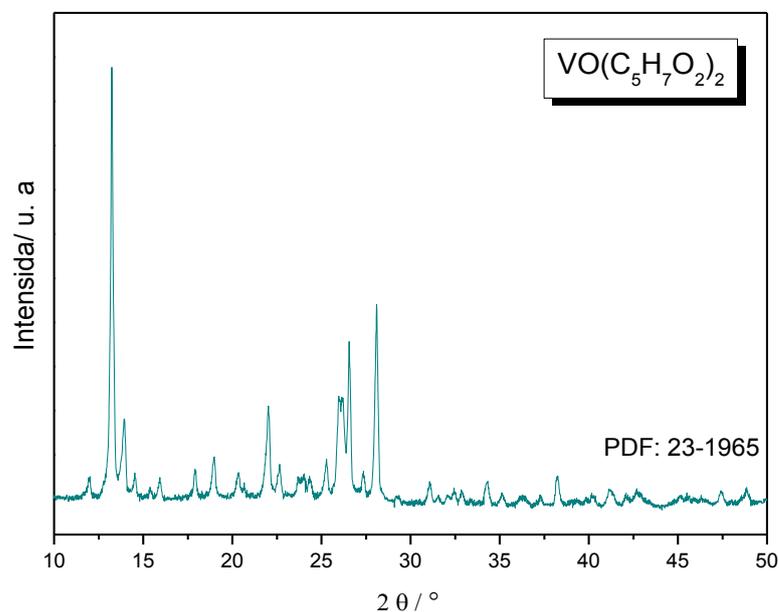


Figura 4.15. Difractograma del sólido obtenido luego de la reducción del V_2O_5 con acetilacetona, bajo reflujo.

Cabe destacar que no hay señales del V_2O_5 , lo que permite afirmar que la reducción con acetilacetona fue completa, sin embargo se requiere un alto exceso de agente reductor para lograr este objetivo, lo que resulta esperable es que dicho exceso sea fuente de mayor cantidad de carbono residual.

Para analizar la estabilidad y estudiar el proceso de descomposición del compuesto sintetizado, acetilacetato de vanadilo, es que se llevó a la cabo el tratamiento térmico de la muestra en N_2 hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$ (TGA/DTA) mostrado en la Figura 4.16.

En dicha figura se pueden ver dos picos endotérmicos agudos sobre un halo también endotérmico, el cual resultaría de la desorción continua de gases producidos como consecuencia de la descomposición química (pirólisis) de todo el material orgánico por el calentamiento a elevadas temperaturas en ausencia de oxígeno. Esta descomposición se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas y de procesos de transferencia de calor y materia, que involucra cambios simultáneos de composición química y estado físico, los cuales son irreversibles. El primer pico endotérmico agudo a $257\text{ }^\circ\text{C}$, correspondería con el punto de fusión del compuesto acetilacetato de vanadilo, según lo publicado en su ficha de datos de seguridad (MSDS) y en el manual de física y química [CRC, 2005]. Mientras que el segundo a $300\text{ }^\circ\text{C}$, podría estar asociado con la descomposición o pirólisis de la acetilacetona, según lo reportado por Charles en 1958, [Charles R.,1958].

Al final del tratamiento térmico en N_2 se encontró un sólido de color gris oscuro, al cual se caracterizó por XRD, resultando no cristalino (amorfo) y por FTIR presentó pocas señales, pero se observa que no quedan señales del enlace V-C, o sea ya no queda material carbonoso.

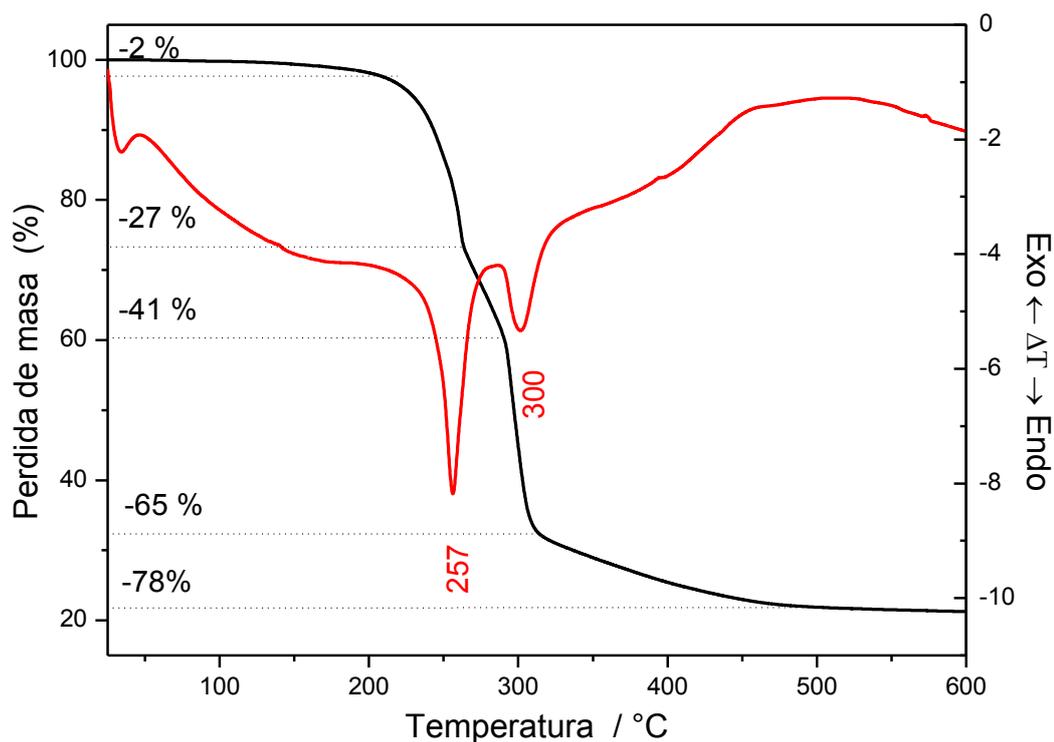
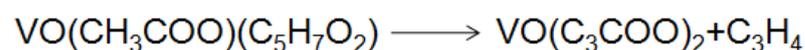
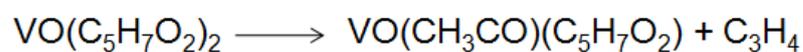


Figura 4.16. TGA/DTA en N_2 hasta 600 °C del precursor V_2O_5 reducido con acetilacetona.

Esto coincide en parte con lo publicado por los autores Sahana y Shivashankar [Sahana M. B, 2002] que estudian la descomposición del precursor acetilacetonato de vanadilo, sintetizado por ellos para ser depositado como Film de VO_2 (M) por la técnica CVD, donde el estudio de descomposición se lo realizó para determinar la volatilidad del precursor y por lo tanto para optimizar la temperatura para vaporizar el precursor y que tiene que mantenerse durante el proceso de CVD, se llevó a cabo un análisis térmico de $VO(acac)_2$, termogravimétrico-termo diferencial, en una corriente de argón a una velocidad de calentamiento de $10\text{ °C} / \text{min}^{-1}$. Se ve que el complejo de vanadio comienza a perder masa a $\sim 140\text{ °C}$, la pérdida de masa que asciende a alrededor de 4 % del peso inicial de la muestra cuando la temperatura sube hasta 175 °C . Los datos del análisis térmico diferencial muestran un pico endotérmico a 255 °C , correspondiente al punto de fusión del precursor, en buen ajuste con los datos de la literatura. La pérdida de masa del precursor es $\sim 70\%$ cuando la temperatura alcanza 275 °C . Estos datos de análisis térmico sugieren que, en un proceso de CVD, el precursor de $VO(acac)_2$ puede ser vaporizado en el rango de temperatura de $150\text{-}175\text{ °C}$ ya que en este rango de temperatura, el precursor es lo suficientemente volátil y además las temperaturas no son demasiado altas para que sea un

inconveniente para calentar las líneas de transporte de precursor y así evitar la condensación del precursor en fase gas en el camino a la cámara de reacción.

Un posible mecanismo para la formación de VO₂ fue propuesto por Vernardou y colaboradores [Vernardou D., 2008] donde se describe el uso de experiencias de FTIR para monitorear las reacciones en fase gas, de la formación de películas delgadas de VO₂ a partir de VO(acac)₂ en condiciones de deposición de vapor química a presión atmosférica. En la primera etapa se produce la eliminación de C₃H₄, paso que se ha observado para otros complejos de acetilacetato. Luego el producto resultante se sigue descomponiendo para producir posiblemente VO(CH₃COO)₂ y posteriormente esta especie se descompone para producir VO₂ y un ácido anhídrido, representado como la especie éster (CH₃CO)₂O. Estas etapas de descomposición se pueden representar con las siguientes reacciones:



Se puede pensar en un proceso en etapas para llegar al VO₂, en este caso partiendo en primer lugar con la reducción del V₂O₅ con acetilacetona en exceso según la reacción planteada anteriormente. Seguido luego por un proceso de descomposición de este precursor acetilacetato de vanadilo.

En cambio Hussein y colaboradores [Hussein G. A. M., 1995] han reportado la descomposición del VO(acac)₂ a través de 4 etapas de pérdida de masa asociado a procesos endotérmicos, con máximos a 290 , 300 , 315 y 325 °C. Se propone que el precursor se habría descompuesto a V₂O₃ a 325 °C a través de los intermediarios VO(CH₃COO)(C₅H₇O₂) + C₃H₄ a 290 °C, VO(CH₃COO)₂ a 300 °C y V₂O(CO₃) a 315 °C. Donde el carbonato se descompone inmediatamente a V₂O₃ pasando por V₂O₅. Algunos productos gaseosos encontrados fueron acetona, óxidos de carbono, entre otros. Por lo que grandes diferencias se presentan en la literatura, quedando mucho aún por analizar.

Este tipo de complejos de oxovanadio, son muy utilizados para la preparación de film de óxidos de Vanadio con diferentes aplicaciones y por lo tanto existe mucha investigación en este tema. Wang y colaboradores [Wang Y., 2010] han propuesto las reacciones que ocurren en la deposición de un film de V₂O₅, por un proceso de deposición química de vapor (CVD), utilizando VO(acac)₂ como precursor de vanadio debido a su bajo punto de ebullición (140 °C/0,02 atm) y un flujo de O₂ como gas portador, reactivo utilizado en el proceso de oxidación a V₂O₅. Se eligió una temperatura de deposición de 250 °C y una

temperatura de crecimiento del V_2O_5 de 500 °C, con una velocidad de 15 °C/min y una presión de crecimiento de 0,3 atm [Wang Y., 2010]. Las reacciones que se producen en este proceso se dan en diferentes zonas del film, donde se depositaron óxidos de vanadio con diferente morfología según sea la distancia que se encuentren de la fuente del precursor $VO(acac)_2$.

Estos autores sugieren que existen vapores simultáneos de VO_x y $VO(acac)_2$ durante el proceso de crecimiento. A medida que el material precursor se evapora, el vapor de $VO(acac)_2$ fluye en una corriente descendiente, donde una parte del precursor vapor se descompone y reacciona con O_2 formando vapor de VO_x . En la región donde la sobresaturación y la concentración de vapor de VO_x es alta, cerca de la fuente, se forma un film de V_2O_5 , y en la región que le sigue, donde ya la concentración de vapor de VO_x es baja, se produce el crecimiento de V_2O_5 en forma de hilo. Mientras que por otro lado en la región más alejada de la fuente del material precursor, el vapor de $VO(acac)_2$ no se ha descompuesto, ya que necesita un cierto tiempo para la descomposición, que luego se deposita y se oxida en forma de nanoesferas V_2O_5 . Las reacciones básicas podrían ser descriptas de la siguiente manera, según se alejen de la fuente de precursor:



Por otro lado Vernardou y colaboradores [Vernardou D., 2008] realizaron el mismo estudio que el descrito anteriormente pero en presencia de O_2 , donde se vio que los espectros obtenidos son casi idénticos a los obtenidos en ausencia de O_2 por lo que no habría ningún cambio drástico en la química observada. Sin embargo, en este caso, habría alguna indicación de un aumento de la producción de CO y la supresión de la formación de especies C-H.

Una forma de estudiar la estabilidad térmica del compuesto obtenido en este trabajo de tesis, acetilacetato de vanadilo, fue realizar un estudio termogravimétrico (TGA-DTA), como el mostrado anteriormente en atmósfera de N_2 , pero en atmósfera oxidante calentando en flujo de aire hasta 600 °C. En la Figura 4.17, se pueden ver las diferentes etapas de la descomposición del $VO(acac)_2$, donde además se estaría produciendo la oxidación del V^{4+} para dar V_2O_5 .

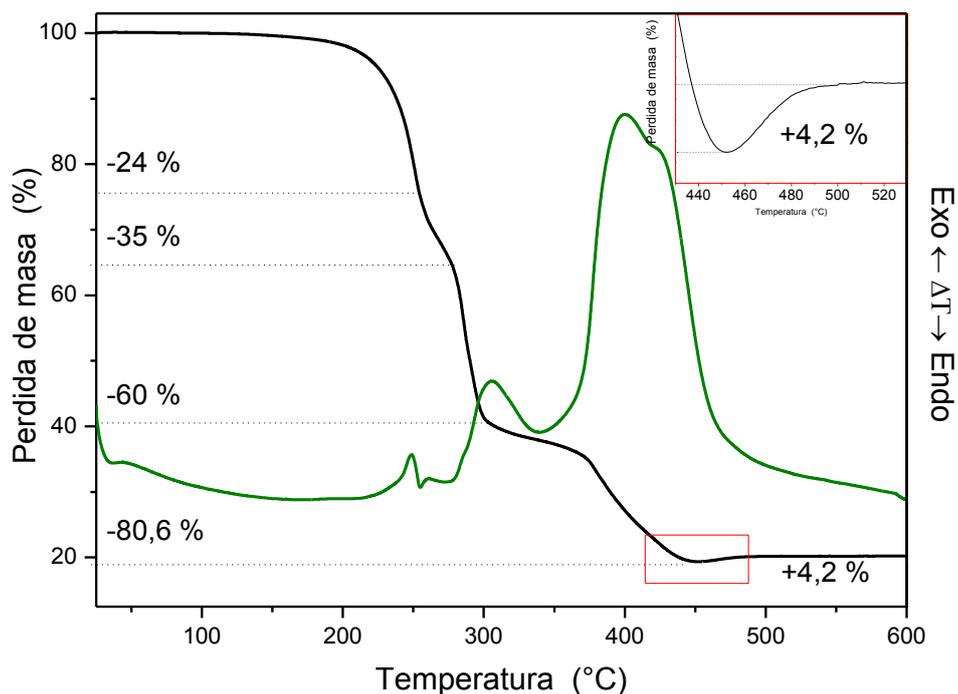


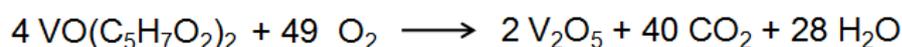
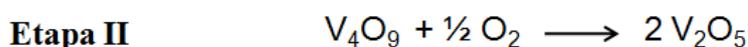
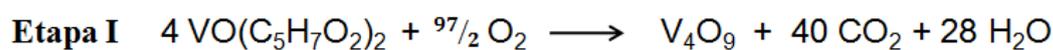
Figura 4.17. TGA/DTA en Aire hasta 600 °C del precursor V_2O_5 reducido con acetilacetona a presión ambiente.

En las curvas TGA-DTA en aire, se puede ver que estaría ocurriendo en forma simultánea la descomposición y quemado en etapas del precursor acetilacetonato de vanadilo, o al menos no se cuenta con evidencias de otras técnicas para separar dichos procesos y poder asignar cada uno de los picos. Estos procesos de descomposición y quemado, están asociados con grandes cambios de masa, que hacen una pérdida total de ~80 %.

Del análisis de las curvas de DTA se puede ver que hay un primer proceso endotérmico grande que ocurre hasta 248 °C; acompañado de una pérdida de masa < 23 %, curva TGA, que corresponde con la eliminación de agua, solventes de bajo punto de ebullición, ocluidos en el sólido, y la liberación de gases producto de la descomposición o pirólisis del acetilacetonato de vanadilo. Luego continúa un pequeño pico centrado en ~255 °C que correspondería al punto de fusión de este compuesto, según bibliografía y lo observado también con el tratamiento térmico en N_2 . Luego sigue otro pico endotérmico poco definido centrado en 277 °C, que podría estar asociado con la descomposición de la acetilacetona [Charles R.,1958]. Estos dos procesos endotérmicos están asociados con una pérdida de masa de 15 %, luego terminan a 305 °C y continúan grandes procesos exotérmicos superpuestos, el más grande centrado en 400 °C y a continuación un hombro a 424 °C. Estos estarían asociados a los procesos de descomposición del precursor

metalorgánico, pero además, este proceso implica la oxidación del compuesto con V^{4+} al óxido de vanadio de mayor estado de oxidación y la cristalización del compuesto V_2O_5 . Lo que concuerda con lo observado por XRD (difractograma no mostrado), para la muestra obtenida luego del tratamiento en aire hasta 600 °C (TGA), donde se vieron señales de la fase V_2O_5 , aunque poco desarrolladas.

Para tratar de profundizar más en el tema y justificar lo observado en el termograma en aire (Figura 4.17) donde se vio un pequeño aumento de masa en la zona de ~460 °C, se plantean las siguientes reacciones que se estarían llevando a cabo:



Se considera que inicialmente tenemos todo como acetilacetato de vanadilo, antes de ser tratado en aire hasta 600 °C, y se hace el cálculo de la pérdida de masa (%) que debería producirse partiendo de $\text{VO}(\text{acac})_2$ a V_2O_5 , según las reacciones planteadas anteriormente. Teóricamente la masa que se debió perder en la "Etapa I" al pasar de $\text{VO}(\text{acac})_2$ a V_4O_9 debería ser ~67 %, lo que significa que el compuesto V_4O_9 es un 32,9 % de la masa inicial. Luego continúa la oxidación para pasar a V_2O_5 (Etapa II) donde habría un aumento de la masa de 4,6 % con respecto a la masa final de V_4O_9 , pero que se corresponde con un 0,83 % de la masa total inicial.

Según estos cálculos la pérdida de masa total, para pasar de $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ a V_2O_5 , debería ser de 65,7 %, lo que significa que debería quedar una masa en el crisol que sea del 34,3 % con respecto a la inicial y por lo que se puede ver en la curva de TGA en aire (Figura 4.17) la masa llega hasta el 20 %, por lo que estaría perdiéndose más masa que la teórica con una diferencia de ~14 %.

Esto podría deberse a que no toda la masa inicial sería acetilacetato de vanadilo, sino que puede haber contenido mucho solvente ocluido en su estructura que no fue eliminado en la etapa de secado. El cambio de masa que se ve antes de los 200 °C en el TGA sería tan solo de 2 %, por lo que no se trataría de solventes volátiles, sino que debiera tratarse de un solvente más pesado como es el caso de la acetilacetona, utilizada en la síntesis como reactivo en exceso. Este compuesto presenta un pico de descomposición mayor que el acetilacetato metálico, el cual ocurre antes de los 266 °C, según lo reportado por Charles R. [Charles R., 1958], proceso que puede ser atribuido al segundo pico exotérmico en ~277 °C, asociado con un cambio de masa. Por otro lado, se sabe que

este compuesto tiene cierta tendencia a sublimar o evaporarse y lo que puede estar sucediendo es que parte del compuesto inicial $\text{VO}(\text{acac})_2$ se pudo haber perdido y que presente una descomposición completa, como se menciona en el trabajo de Galembeck [Galembeck A., 2000].

Por todo lo visto en literatura, no se podría asegurar como es el proceso de descomposición de este compuesto acetilacetato de vanadilo. Se debe contar con más herramientas para dilucidar las etapas involucradas pero que escapan a las posibilidades de esta tesis, quedando como una posibilidad a futuro retomar este tema y complementar el análisis con el empleo de otras técnicas de caracterización complementarias.

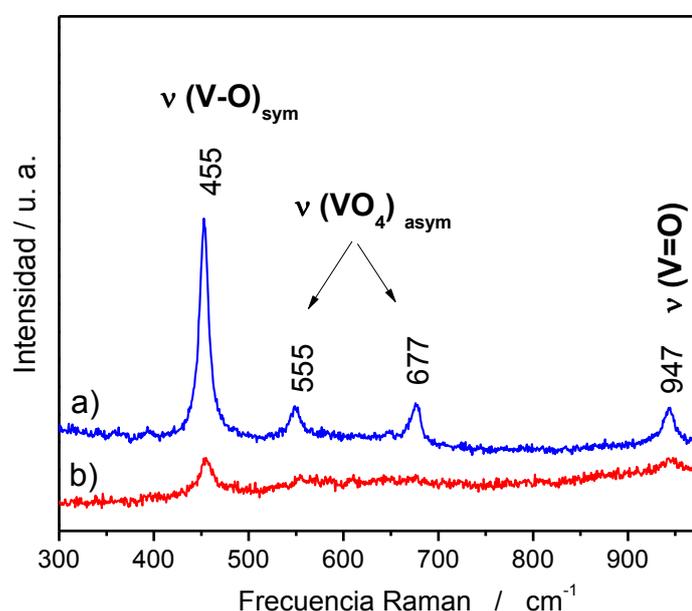


Figura 4.18. Espectros Raman de la muestra de V_2O_5 reducida con acetilacetona en: **a)** Equipo de reflujo a presión atmosférica y **b)** Equipo rotavapor a presión reducida.

En la Figura 4.18 a) y b) se presentan los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman para las muestras reducidas con acetilacetona en equipo de reflujo y en rotavapor, donde puede observarse que el uso de acetilacetona logra reducir el V_2O_5 en forma completa ya que no se ven señales Raman características del mismo. Esto permite afirmar que las frecuencias 455, 555, 677 y 947 cm^{-1} corresponden a las bandas características del compuesto acetilacetato de vanadilo, que coincide con lo reportado por Fedorova [Fedorova E. V., 2005]. También pudo ser identificado por las técnicas FTIR y XRD (Figura 4.13 y 4.14, respectivamente). La banda de 947 cm^{-1} se atribuye al grupo de vanadio ($\text{V}=\text{O}$). Se sabe que la región 500-300 cm^{-1} comprende las vibraciones de metal-

oxígeno presentes, cuya frecuencia de vibración depende del radio iónico y carga del metal de transición.

La muestra obtenida en un equipo rotavapor, Figura 4.18 b), presentó menor desarrollo de la fase correspondiente que la reducida en un equipo de reflujo, Figura 4.18 a). Esto puede deberse a que en rotavapor el agente reductor se va consumiendo no sólo por la reacción sino también por la evaporación del solvente (acetilacetona) que condensa en otro recipiente.

En general se puede concluir que el método de reducción a presión reducida en un equipo rotavapor presenta dos aspectos, por un lado la ventaja de ser un proceso más suave debido a una constante y mejor agitación y un calentamiento homogéneo producto del baño de agua en el cual se sumerge el balón que contiene todos los reactivos, pero por otro lado es un método desfavorable desde el punto de vista económico y ambiental, porque involucra la necesidad de mayor volumen de reactivos orgánicos, que debe reponerse por evaporación del mismo, y además requiere mayor tiempo de reacción, si se quiere lograr los mismos resultados que los obtenidos en un equipo que opera en condiciones de reflujo total. Es por estas experiencias realizadas que se eligió continuar con el método de reducción en un equipo de reflujo, para el estudio del próximo agente reductor del V_2O_5 , el ácido oxálico.

4.1.1.3 Reducción con ácido oxálico



Parte de la utilidad del ácido oxálico como agente de reducción se debe a su capacidad de formar quelatos bidentados. Cuando el ácido oxálico se utiliza como agente reductor, la ecuación puede ser escrita de forma genérica, de la siguiente manera:



Donde HOOC-COOH es la fórmula para el ácido oxálico, el M-[O] representa la sustancia que se reduce, la parte [O] representa el átomo de oxígeno removido por cada molécula de ácido oxálico consumido, el CO_2 es el dióxido de carbono producido en la reacción que se escapa como gas, H_2O y M es la sustancia final reducida.

La reducción de un óxido, involucra tres pasos hasta alcanzar la quelación:

- 1) El ácido oxálico se absorbe en el óxido.
- 2) Reacciona para formar el quelato.
- 3) El quelato luego "reduce" al óxido dando productos de reducción.

Con este método de reducción se obtuvieron similares resultados, con respecto a las estructuras cristalinas obtenidas para la muestra reducida con mezcla de alcoholes seguido del agregado de agua o alcohol para el estudio de la precipitación de las fases. Dicha estructura correspondería a un Vanadio parcialmente reducido, como lo demuestran los resultados obtenidos por XRD, mostrados en la Figura 4.19 y los resultados Raman, mostrados en la Figura 4.20., pero no pudo aún ser identificada exactamente la fase presente, según ya se mencionó.

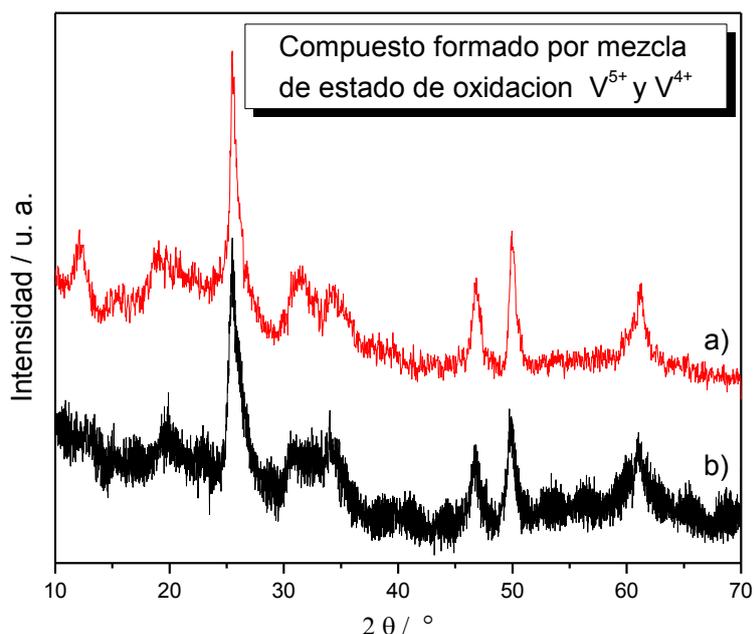


Figura 4.19. Difractogramas de las muestras obtenidas luego de la reducción de V_2O_5 en reflujo con los siguientes reductores: **a)** ácido oxálico (sólido sin lavar) y **b)** mezcla de alcoholes isobutílico y bencílico (sólido lavado con alcohol o agua).

Todas las bandas estarían en acuerdo con los resultados reportados en la literatura. El modo de vibración cerca de 710 cm^{-1} se asigna a la vibración de alargamiento del enlace V_3O , la banda alrededor de 530 cm^{-1} es típica de un estado de vanadio reducido (V^{4+}) y las bandas de vibración alrededor de 340 cm^{-1} se deben a las vibraciones de flexión de los grupos V_3O . La banda a 1040 cm^{-1} es característica del estiramiento del doble enlace $V=O$ del V^{5+} [Botto E., 1997].

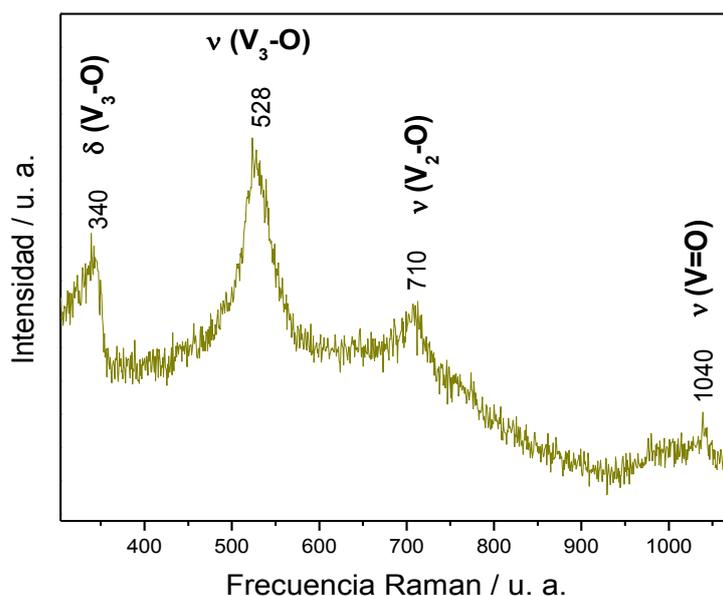


Figura 4.20. Espectro Raman de la muestra obtenida luego de la reducción de V_2O_5 con ácido oxálico en un equipo de reflujo.

Para entender el proceso de descomposición y estudiar la estabilidad de este precursor de vanadio reducido (sin identificación clara), se llevó a cabo un análisis termogravimétrico (TGA-DTA) en un flujo de atmósfera de N_2 y en flujo de aire, como se muestra en las Figuras 4.21 y 4.23 respectivamente.

De la curva TGA-DTA en N_2 hasta 600 °C, hay dos pérdidas de masa en el rango de temperatura analizada, una de 8,6 % entre 50 y 130 °C, asociada a un pico endotérmico centrado a 116 °C y que se relaciona con la eliminación de agua de adsorción. La otra pérdida de masa es de un 4,1 % a partir de 131 hasta 400 °C relacionada a la desorción y descomposición del precursor, procedimiento complejo, que se desarrolla dentro de un gran proceso endotérmico poco definido, seguido de un pico exotérmico pequeño centrado en 381 °C, que podría deberse a la cristalización de un compuesto que en este caso puede ser V_2O_5 según los resultados obtenidos a través de la técnica XRD, mostrados en la Figura 4.22.

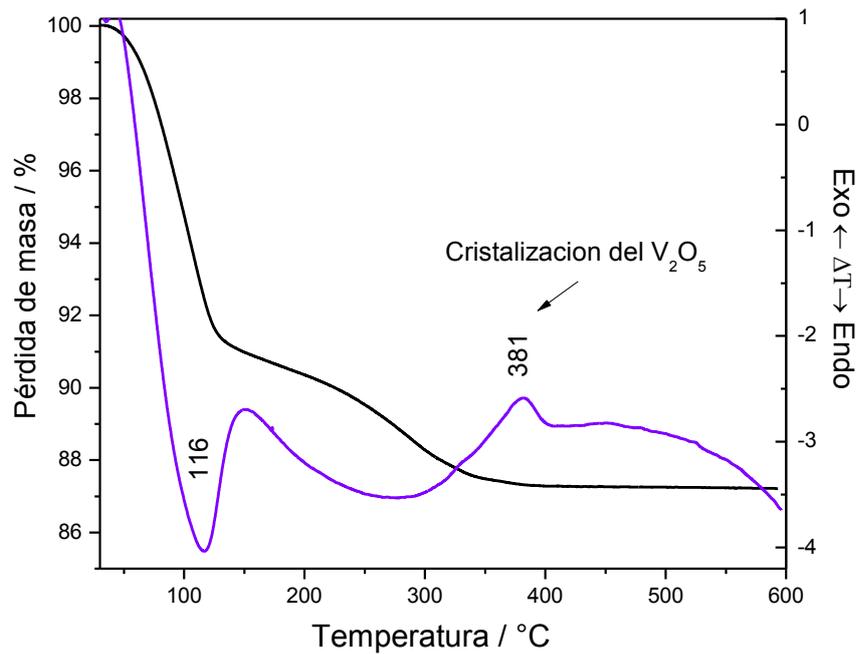


Figura 4.21. TGA/DTA en N_2 hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$ del precursor V_2O_5 reducido con ácido oxálico.

No se observa pérdida de masa a temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$, lo que indica que este precursor en polvo (sin identificación clara) se descompuso completamente a esa temperatura.

En la Figura 4.22 a) se muestra el difractograma, obtenido luego del tratamiento en N_2 hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$ (TGA), donde se puede ver que se obtuvo a una mezcla de fases, entre la fase reducida V_3O_7 [Waltersson K., 1974] formada por V^{4+} y V^{5+} , (V_nO_{2n+1}), junto a la fase oxidada de V^{5+} (V_2O_5) que se puede identificar al compararse con la muestra patrón colocada como referencia en la Figura 4.22 b).

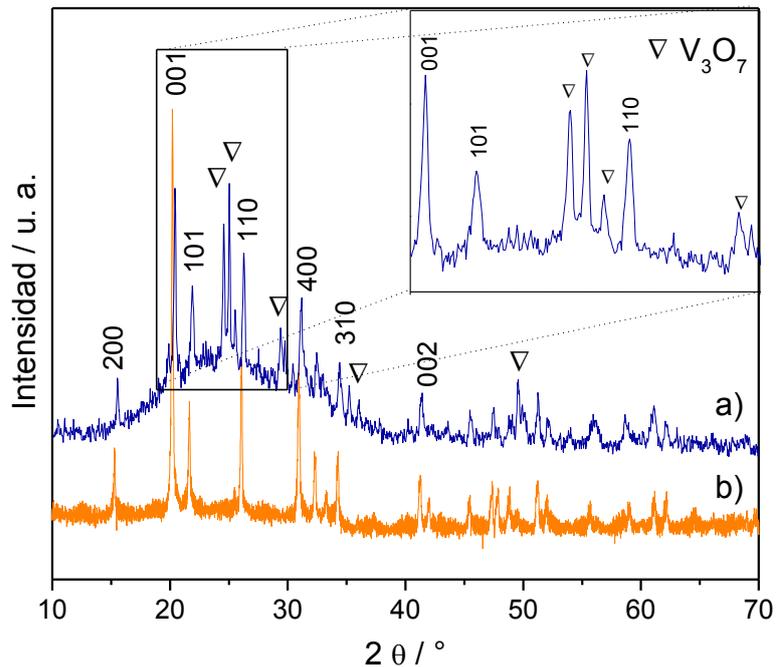
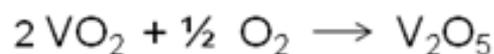


Figura 4.22. Difractograma de los sólidos: **a)** Precursor de la reducción del V_2O_5 con ácido oxálico tratado en N_2 hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$ (TGA) y **b)** Muestra del reactivo comercial V_2O_5 .

Del estudio de estabilidad térmica en aire (TGA-DTA hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$) que se muestra en la Figura 4.23, se puede ver un proceso endotérmico centrado en $116\text{ }^\circ\text{C}$, asociado a la primera pérdida de masa de $\sim 10\%$ que se produce hasta $140\text{ }^\circ\text{C}$, lo que corresponde a la pérdida de agua y otros residuos volátiles ocluidos en la muestra. Luego presenta una pérdida de masa menor de $\sim 3\%$ alrededor de $330\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de un proceso exotérmico en $\sim 370\text{ }^\circ\text{C}$ debido a la formación y cristalización de la fase de V_2O_5 . Resultados similares han sido reportados por Dhayal Raj et al. [Dhayal Raj A., 2010] y Pavasupree et al. [Pavasupree S., 2005] donde indican que se ha producido la oxidación de VO_2 a V_2O_5 alrededor de 334 a $370\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 4.23 se puede ver que el proceso exotérmico centrado en $370\text{ }^\circ\text{C}$ se produce junto a una variación de la masa de solo el $\sim 4\%$, lo cual indicaría que el material inicial no estaría totalmente reducido a V^{4+} y es por ello que presenta poca variación en su masa, ya que un proceso completo de oxidación estaría asociado con un cambio de masa de $\sim 9\%$, según el mecanismo de oxidación representado por la siguiente reacción:



Estos resultados indicarían que el método de reducción con ácido oxálico, al igual que la reducción con alcoholes, no sería lo suficientemente efectivo para reducir todo el V^{5+} a V^{4+} , ya que la ganancia de masa no corresponde al proceso de oxidación de VO_2 a V_2O_5 .

Continuando con el análisis de las curvas TGA-DTA en aire hasta 800 °C, se puede ver la presencia de otro pico endotérmico muy agudo alrededor de 687 °C que podría deberse a la fusión de la muestra ya que es una temperatura cercana al punto de fusión de V_2O_5 de 690 °C.

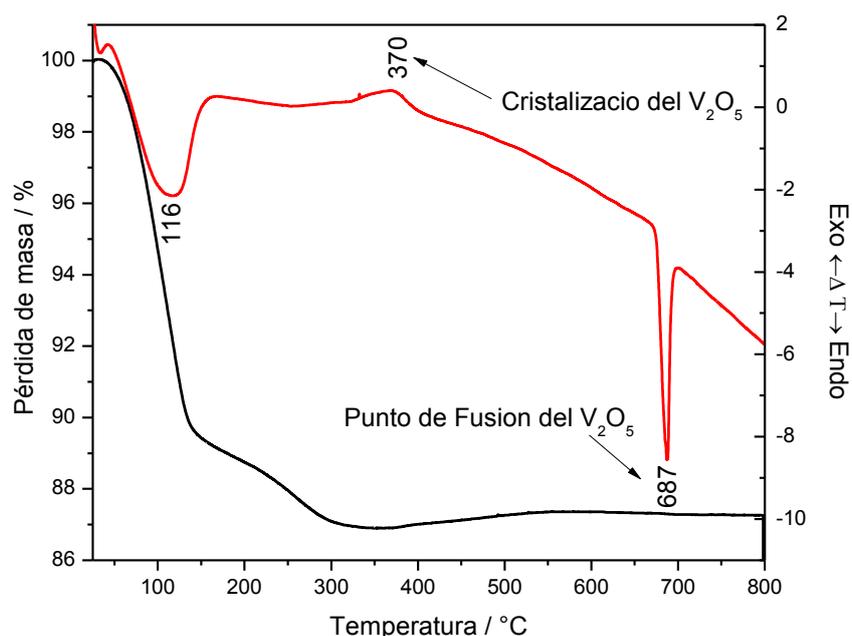


Figura 4.23. TGA/DTA en Aire hasta 800 °C del precursor V_2O_5 reducido con ácido oxálico.

La pérdida de masa alrededor de 690 °C es < al 0,1 %, por lo que se considera casi la misma y que el pico endotérmico alrededor de esta temperatura correspondería con el punto de fusión de V_2O_5 . Debido a que el tratamiento se realizó a elevadas temperaturas, produciéndose la fusión de la muestra, no se pudo recuperar el residuo luego de la técnica TGA para ser analizado mediante XRD o Raman.

De la Figura 4.23, se puede agregar además que el compuesto, obtenido de la reducción del V_2O_5 con oxálico, se mantiene estable en aire hasta 300 °C, lo que significa que mantiene la misma estructura cristalina que el óxido original hasta esta temperatura. Esto fue corroborado al ser tratada térmicamente la muestra en mufla a 300 °C por 1h, donde se pudo observar por XRD que la estructura cristalina aún se mantenía, difractograma no mostrado.

Por lo tanto, para evitar la oxidación de V^{4+} durante un proceso de tratamiento térmico en el aire, la temperatura del tratamiento no deberá superar 300 °C, ya que luego se

produciría la cristalización del V_2O_5 que estaría alrededor de 370 °C, según los datos obtenidos por TGA-TDA. Este valor de temperatura de cristalización del pentóxido de vanadio estaría desplazado a mayor temperatura en comparación con datos bibliográficos, lo cual indicaría un retraso en la cristalización del V_2O_5 . Pero presenta un corrimiento a menor temperatura en comparación de la muestra obtenida con el método de reducción con mezcla de alcoholes (Figura 4.7), como así también para el tratamiento térmico en atmósfera no oxidante [Gotic M., 2003].

En el estudio de estabilidad en atmósfera reductora que se muestra en la Figura 4.24, se puede ver el perfil TPR de la muestra del V_2O_5 reducida con ác. Oxálico, donde se ven picos de consumo de H_2 utilizado para reducir el estado de oxidación del vanadio.

En la Figura 4.25, se muestran los difractogramas de los sólidos obtenidos luego del tratamiento en flujo de H_2 (TPR), donde se puede ver que se ha obtenido fases puras de vanadio reducido, por un lado se obtuvo una fase de V^{4+} hasta 750 °C que coincide con el compuesto VO_2 (PDF: 44-253) y si se continúa la reducción en atmósfera de H_2 hasta 900 °C se obtiene una fase de V^{3+} , el compuesto V_2O_3 (PDF: 34-187).

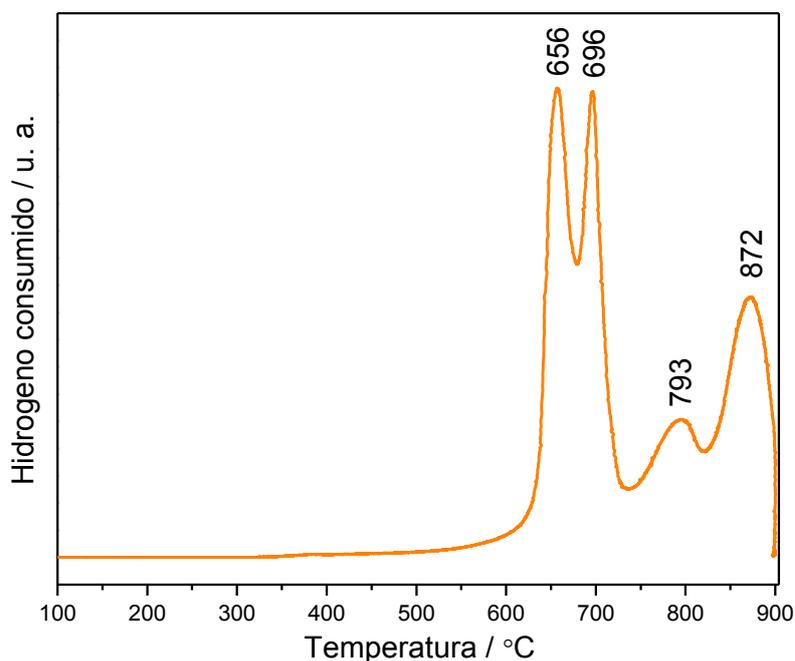


Figura 4.24. Perfiles TPR hasta 900 °C a 10 °C/min en flujo de H_2 (5 %) de la muestra de V_2O_5 reducida con ácido oxálico bajo reflujo.

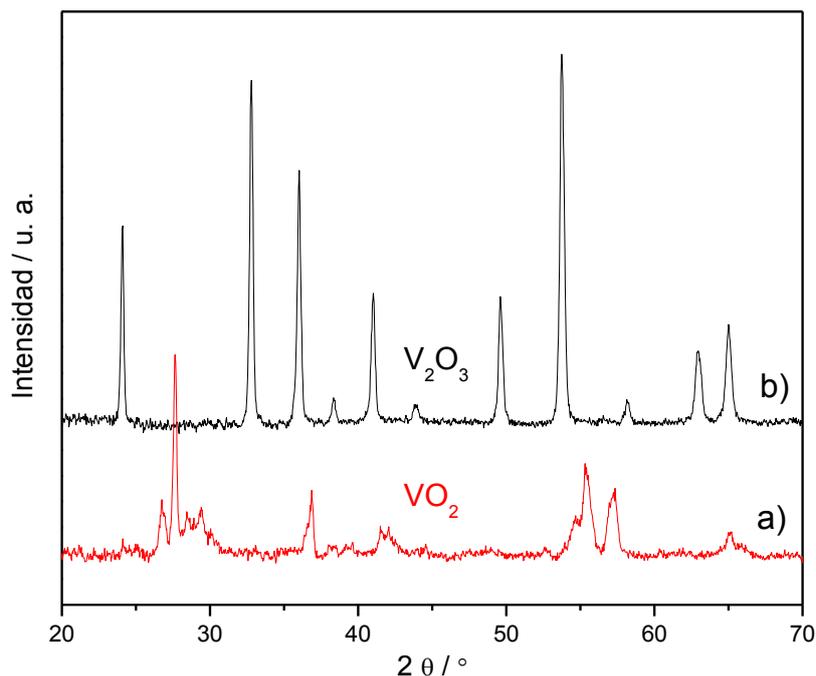
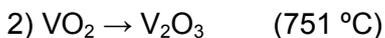
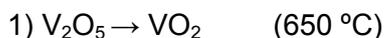


Figura 4.25. Difractogramas de los residuos obtenidos del TPR en H_2 para la muestra del precursor V_2O_5 reducido con ácido oxálico **a)** $750\text{ }^\circ\text{C}$ y **b)** $900\text{ }^\circ\text{C}$.

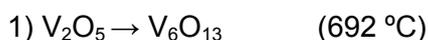
Otros autores [Botto I., 1997; Chary K., 2003; Klose F., 2007] han obtenido diferentes tipos de perfiles para la reducción del V_2O_5 , donde se plantean posibles secuencias de formación de óxidos de vanadio con menores estados de oxidación.

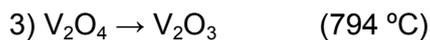
En los experimentos realizados por Botto, de reducción a temperatura programada en flujo de H_2/N_2 (10/90) a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, se evidencia la reducción del V_2O_5 en solo dos pasos y que fueron interpretados de la siguiente manera [Botto I, L., 1997]:



Por otro lado, se sabe que la reducción de V_2O_5 a V_2O_3 puede ocurrir en una sola o múltiples etapas, dependiendo de las condiciones experimentales [Ballivet-Tkatchenko D., 1994; Baiker A., 1985; Bosch H., 1984]. Para altas concentraciones de H_2 ($> 30\%$) sólo se observa una señal en el perfil TPR, mientras que a concentraciones más bajas de H_2 , se espera la formación de especies intermedias [Bosch H., 1984].

Chary y colaboradores obtuvieron la reducción del estado de oxidación del V_2O_5 en 3 pasos, descritos a continuación

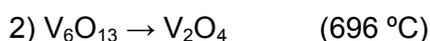
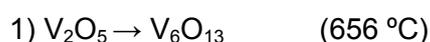




Frank Klose y colaboradores reportaron valores de reducción a ~660, ~681, ~741 y ~783 °C, que se encuentra en un rango más comparable a los datos reportados en este trabajo. En literatura para la reducción del V_2O_5 aparecen picos de consumo de H_2 a partir de los 600 °C y hay datos que muestran una reducción a temperaturas más elevadas pero hay que tener en cuenta el problema de la fusión del V_2O_5 ($T \approx 690$ °C), mostrado en la Figura 4.23, por lo que se debería tener todo el pentóxido reducido cuando se alcance la temperatura de fusión.

Las diferencias que se observan en la literatura son debidas, por un lado a que los perfiles TPR son sensibles a las condiciones experimentales (aparatos, velocidad de calentamiento, y la masa de la muestra) que pueden influir en la reducción y por lo tanto en la cantidad y forma de los picos. Por lo que se debe tener precaución cuando se comparan los perfiles TPR de la literatura. Por otro lado está el hecho que estos autores trabajaron con el reactivo V_2O_5 , mientras que en este trabajo se trabajó con un compuesto que ya fue reducido previamente con un método químico utilizándose ácido oxálico como agente reductor, como se pudo ver en los resultados XRD y Raman ya mostrados en la Figura 4.19 y 4.20, respectivamente, donde inicialmente se tiene una mezcla de vanadio: $\text{V}^{5+} + \text{V}^{4+}$.

Por lo que en este trabajo se proponen las siguientes etapas de reducción:



En estas primeras 2 etapas se produciría la reducción a V^{4+} , según lo observado por XRD a 750 °C, Figura 4.25 a). Luego siguen 2 procesos de reducción menores:



Donde los valores de x están entre $3 < x < 4$.

Estos óxidos de vanadio estado de oxidación $< \text{V}^{5+}$ podrían sufrir solamente una reoxidación superficial, no alterándose la estructura de todo el sólido, ya que los resultados encontrados por los autores Botto y colaboradores, revelan que el proceso de reoxidación por el efecto del aire se produce solamente en la superficie de los materiales, basándose en los resultados de las técnicas XPS, EPR y DRS, además de IR [Botto I. L., 1997].

A pesar de que los subóxidos de vanadios obtenidos en este trabajo serían estables a temperatura ambiente, no presentaron el estado de reducción del vanadio requerido para utilizarse en la preparación de los óxidos mixtos Zr-V. Es por ello que el método de reducción del V_2O_5 con ác. oxálico ni el método de reducción con mezcla de alcoholes fueron seleccionados para las síntesis de los precursores oxídicos de sistema Zr-V.

Conclusiones parciales:

- ✓ Se exploró la reducción del V_2O_5 mediante tres vías diferentes: reducción con mezcla de alcoholes (isobutanol y propanol), acetilacetona y ácido oxálico
- ✓ Se obtienen mejores resultados usando condiciones bajo reflujo a presión atmosférica que con el uso de un equipo rotavapor, ya que se consume menor cantidad de solvente-reactivo y se obtiene mayor cantidad de fases de vanadio reducido.
- ✓ Se tendría el mismo grado de reducción del estado de oxidación del vanadio, para el método de reducción con alcoholes cuando se le agrega agua o alcohol, que con el método de reducción con ácido oxálico.
- ✓ Se sintetizó el compuesto acetilacetonato de vanadilo (VO^{2+}) mediante la reducción del V_2O_5 con acetilacetona, que se identificó por XRD, FTIR y se determinaron las bandas Raman características de este compuesto.
- ✓ Se considera que los métodos de reducción con mezcla de alcoholes y ác. oxálico, serían métodos mejorables para obtener V^{4+} , ya que por un lado se podría tatar de aumentar la reducción de vanadio y obtener mayor proporción de fase de V^{4+} o solubilizar las fases de V^{5+} y además se podría trabajar en atmósfera sin O_2 para favorecer la reducción, haciendo burbujear N_2 dentro del balón bajo reflujo.
- ✓ Las fases reducidas de vanadio, obtenidas por reducción con mezcla de alcoholes o ác. Oxálico, serían estables térmicamente hasta 400 °C en atmósfera oxidante.
- ✓ Se obtuvo el carburo de vanadio de estructura cúbica (fcc) para la muestra V_4O_9 de estructura ortorrómbica, obtenida de la reducción de V_2O_5 con mezcla de alcoholes, que fue tratada térmicamente en una atmósfera reductora (H_2 , 5% v/v). La temperatura a la que se obtendría este compuesto, material muy promisorio con interesantes propiedades, sería <500 °C, presentando una enorme ventaja frente a otros métodos.

Por los resultados obtenidos y mostrados, se puede asegurar que el método más adecuado para la reducción del estado de oxidación del V_2O_5 sería el uso de acetilacetona como agente reductor debido a que los compuestos obtenidos con este método aseguraron llegar a V^{4+} mayoritariamente. Por lo tanto se ha elegido trabajar con este método de reducción y realizar las experiencias bajo reflujo, para obtener el acetilacetonato de vanadilo como reactivo de partida para la síntesis de los precursores de los óxidos mixtos de Zr-V.

Los resultados de este sistema oxídico Zr-V, se muestran y analizan en la siguiente sección.

4.1.2 Síntesis de los óxidos mixtos de Zr-V

Se prepararon diferentes composiciones de precursores del sistema oxídico Zr-V. Se partió de V_2O_5 como fuente de vanadio, luego se redujo el V^{5+} mediante el uso de acetilacetona en exceso para dar acetilacetato de vanadilo (VO^{2+}), y finalmente fue agregado el n-propóxido de circonio, elegido por su elevada reactividad, como fuente de Zr^{4+} .

Las muestras de este sistema oxídico, fueron sintetizadas, en un equipo bajo reflujo con las siguientes relaciones atómicas: Zr:V= 1:2; 1:1; 2:1 y 10:1. Estos precursores de óxidos mixtos se obtuvieron vía la formación de un gel estable y homogéneo, que luego fueron secados en estufa a 100 °C. Los óxidos finalmente se obtuvieron luego de ser tratados los precursores térmicamente.

Los materiales obtenidos secos a 100 °C resultaron ser sólidos amorfos, a excepción de la muestra con relación molar Zr:V=2:1. Esta composición en particular presenta una particularidad, ya que fue estudiada con agregado y sin agregado de agua como reactivo hidrolizante. La muestra que se le agregó agua resulto también una fase amorfa, mientras que el caso sin el agregado de agua evidenció la presencia simultánea de las fases cristalinas de $Zr(acac)_4$ y $VO(acac)_2$, identificadas mediante la técnica XRD, Figura 4.26.

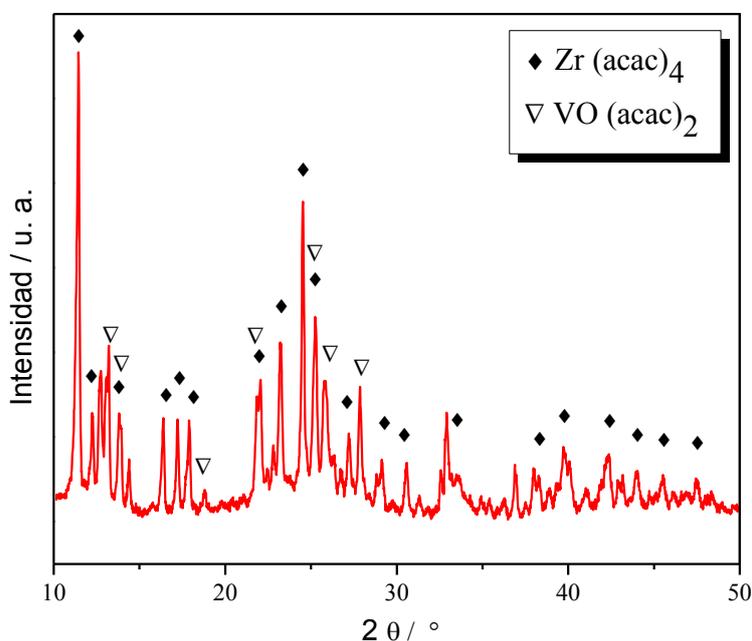


Figura 4.26. Difractograma del precursor seco Zr:V=2:1, sin agregado de agua.

El resto de las composiciones no mostraron evidencias de la presencia de los acetilacetatos de ambos metales por la técnica de XRD. Esto condujo a tratar de

profundizar el estudio de la composición (Zr:V=2:1) que presentó cristalinidad y confirmar dichas fases por otras técnicas, tales como las espectroscopías Raman y FTIR. Además ver si los enlaces de los metales con la acetilacetona estaban formados para el resto de las composiciones Zr-V, aunque no sean cristalinos y que por eso no se pudieran ver por XRD. Una de las cuestiones a dilucidar es el efecto del exceso de acetilacetona libre sobre la formación de la matriz del óxido de circonio y los compuestos mixtos Zr-V.

Se pueden ver las señales FTIR para los precursores oxídicos de composición Zr:V=2:1, Figura 4.28-a, y para el precursor de composición Zr:V=10:1, Figura 4.28-b. El resto de las composiciones (espectros no mostrados) coinciden con estas señales en estas composiciones, lo que evidencia que todos los precursores de óxidos mixtos presentan los mismos enlaces. Estas señales obtenidas por FTIR son similares a las obtenidas para el compuesto acetilacetonato de vanadilo $\text{VO}(\text{acac})_2$, ya mostradas anteriormente en la parte de reducción del V_2O_5 con acetilacetona, y que fueron identificadas según la Spectral Database for Organic Compounds (SDBS). Además no se puede asegurar ni descartar que también correspondan a señales del compuesto acetilacetonato de circonio $\text{Zr}(\text{acac})_4$, CAS # 17501-44-9, no pudiéndose diferenciar claramente por presentar señales en las mismas posiciones debido a grupos similares, aunque el compuesto acetilacetonato de Zr presente 4 grupos acetilacetona (acac^-), como se puede ver en la siguiente estructura (Fig. 4.27):

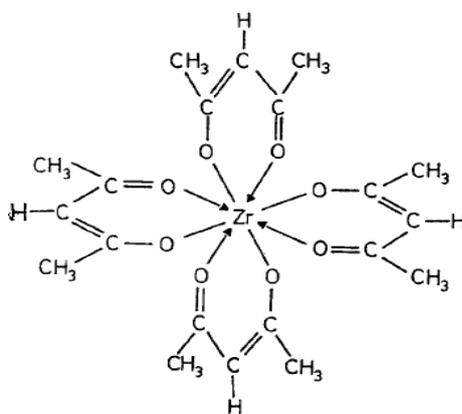


Figura 4.27. Estructura 2D del compuesto acetilacetonato de circonio, $\text{Zr}(\text{acac})_4$ en estado sólido [Shuter E., 1995].

En la Tabla 4.1 se muestran las señales FTIR y la asignación de sus modos de vibración, estiramiento o flexión, correspondientes a cada uno de los acetilacetona. Se puede ver que ambos compuestos presentan señales similares, por lo que no pueden ser fácilmente distinguibles entre sí.

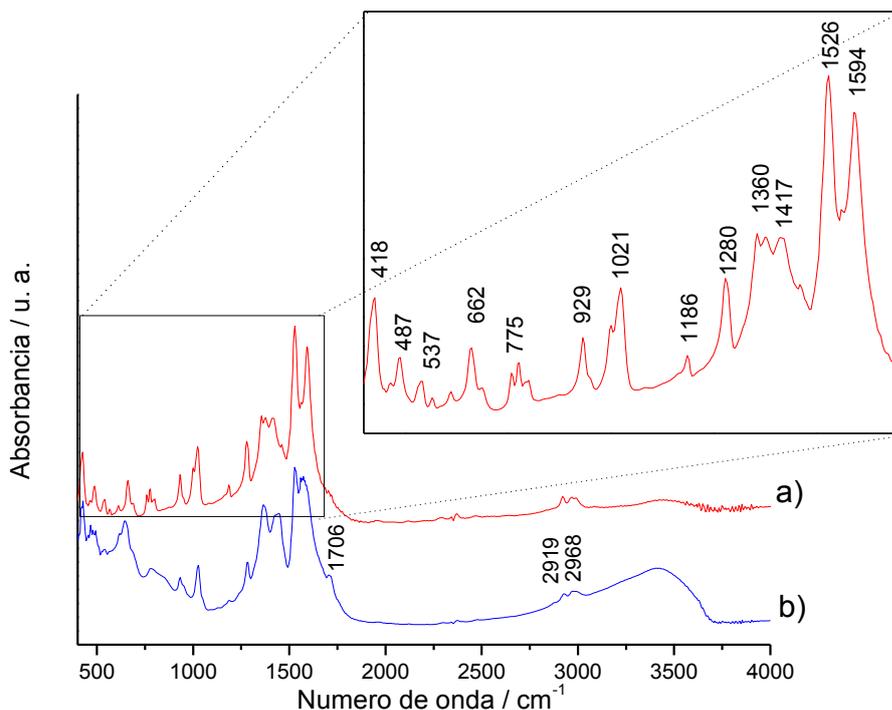


Figura 4.28. FTIR de precursores secos a 100 °C del sistema oxídico Zr-V de composición:
a) Zr:V=2:1 y b) Zr:V=10:1.

Es conocida la elevada reactividad que presentan los alcóxidos metálicos y por ello son muy utilizados como reactivo en ciertos métodos de síntesis. Por lo que en este trabajo se decidió utilizar este reactivo para que pudiera unirse fácilmente al V^{4+} del acetilacetato de vanadilo, ya que el vanadio estaría más protegido y por ende menos reactivo debido a la coordinación de los grupos $acac^-$, para formar los precursores de óxidos mixtos Zr-V.

Pero al trabajar con exceso de acetilacetona como solvente reductor, este reacciona también con el n-propóxido de circonio, formando este compuesto denominado acetilacetato de Zr^{4+} , como ya se mencionó anteriormente. Los resultados de los espectros FTIR indicarían que el alcóxido de Zr reacciona con el exceso de acetilacetona, utilizado en la reducción del V^{5+} , disminuyendo la reactividad del alcóxido original y evitando que el mismo reaccione directamente con el acetilacetato de vanadilo.

Tabla 4.1. Señales FTIR asignadas a los compuestos $Zr(acac)_4$ y $VO(acac)_2$

Número de Onda (cm^{-1})	Señales FTIR	
	Zr ($C_5H_7O_2$) ₄	VO ($C_5H_7O_2$) ₂
3096	ν_{sym} (C-H) (vinil)*	
2999-2969	ν_{asym} (C-H) (metil)*	
2924	ν_{sym} (C-H) (metil)*	
1590	ν (C-O)+ ν (C-O)	
1561-1547		ν (C-C) + ν (C-O) ^{a, b, c}
1530	También habría señal	ν (C-C) + ν (C-O) ^{b, c} ν (C-O) ^c + δ (C-H) ^a
1450-1330		δ (CH ₂) + δ (CH ₃) ^c
1420	δ (C-H) + ν (C-C) + δ (CH ₃)	
1360	δ (CH ₃)	ν (C-O-V) ν (C-O) + δ (CH ₃) ^b
1285		ν (C-CH ₃) + ν (C-O) δ (CH ₃) ^b
1275	ν (C-CH ₃) + ν (C-C)	ν (C-O) + δ (CH ₃) ^b
1230-1130		ν (C-C) y/ó ν (C-O) ^c
1180	δ (C-H) + ν (C-CH ₃)	δ (C-CH ₃) + π (CH ₃) ^b
997		ν (V=O) ^a
937		ν (C-C) + ν (C-O) ^{b, c}
920	ν (C-C) + ν (C-O)	
790	ν (C-CH ₃) + deformación del anillo + ν (Zr-O)	π (C-H) ^{a, b}
685		ν (C-CH ₃) + deformación del anillo + ν (V-O)
610	deformación del anillo + ν (Zr-O)	ν (V-O); π ^a
480		ν (V-O) ^a
428		δ (O-V-O)

Nota: ν , δ y π denotan los modos de estiramiento, flexión y flexión fuera del plano, respectivamente.

* [Kawasaki Y., 1966]

^a [Nakamoto K., 1961 y 1978]

^b [Fedorova E. V., 2005]

^c [Vernardou D., 2008]

Por espectroscopia laser Raman se pudieron tomar espectros en diferentes zonas de la muestra de composición Zr:V=2:1 (sin agregado de agua), mostrados en la Figura 4. 29. La muestra presentó 4 zonas con aspectos diferentes que se pueden ver en la imagen tomada con el microscópio del equipo Raman, Figura 4. 30-A). La imagen y los espectros tomados en cada zona evidencian la heterogeneidad de la muestra. La zona que presentó un espectro completamente diferente fue la Zona 4, Figura 4. 29-d y ampliado, que corresponde a cristalitas de color azul como se pueden ver en la imagen de la Figura 30-B). Esta zona presentó señales de V^{5+} ya que aparece las señales a 995, 701, 284 y 145 cm^{-1} del V_2O_5 de las cuales la ultima banda es la más intensa y además presentó señales correspondientes al pirovanadato de circonio, ZrV_2O_7 , el cual presenta una banda a 990 cm^{-1} con un hombro débil y una banda a 778 cm^{-1} .

La señales muy intensas a 142, 253, 300, 430 y 625 cm^{-1} podrían corresponder con señales de la fase tetragonal del ZrO_2 [Barberis, P., 1997] pero desplazadas debido a que la muestra además contiene vanadio. El espectro Raman de la Zona 3 es el único que presenta señales muy débiles a 175, 186 cm^{-1} que pueden deberse a la incipiente formación del óxido de circonio de estructura monoclinica [Barberis, P., 1997].

No se podría descartar que las señales de las zonas 1, 2 y 3 coincidan también con señales del vanadio, al menos del V_2O_5 ya que presenta señales a 995, 701 cm^{-1} , no observadas pero si podría estar las señales a 284 y 145 cm^{-1} , siendo esta última la más intensa y pudiendo coincidir con una fase de circonio.

Para esta misma composición, por las técnicas XRD y FTIR solo se vieron señales características de los compuestos acetilacetonato de vanadilo y del óxido de circonio, pero podría pensarse que son técnicas volumétricas que integran todo el sólido, mientras que la técnica Raman resultaría una herramienta útil para la identificación de la incipiente formación localizada de óxido de circonio poco desarrollado al requerir un menor ordenamiento para producir una respuesta adecuada.

El precursor seco de composición Zr:V=10:1 también fué analizado por Raman, se midieron distintas zonas y se pudo ver que la muestra es homogénea, ya que no presentó zonas con aspectos diferentes y además los espectros obtenidos también así lo reflejaron, presentando el mismo tipo de señales intensas y que coinciden con las señales Raman obtenidas para la composición Zr:V=2:1 en la Zona 1, Figura 4.29 a).

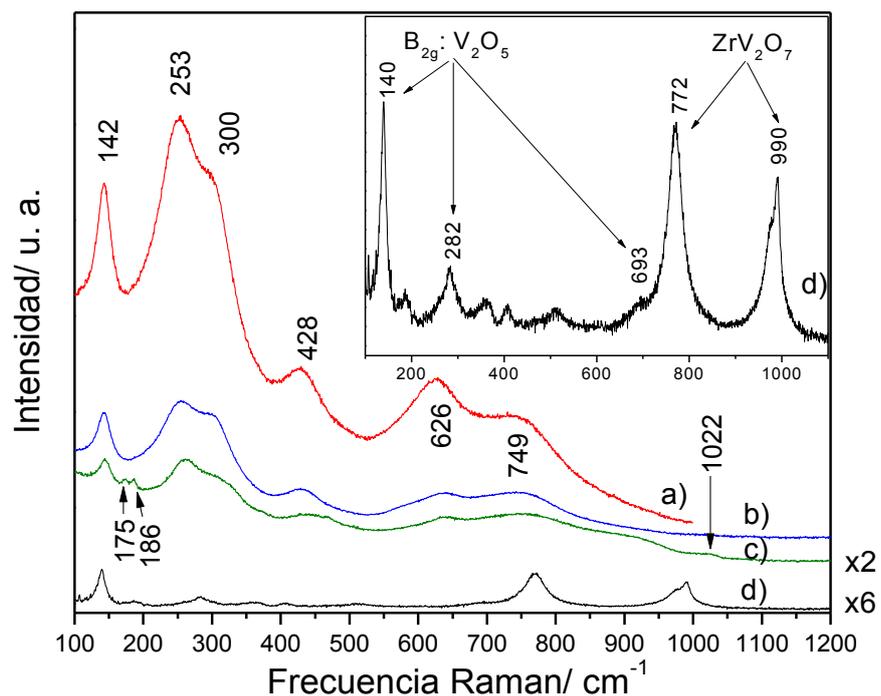


Figura 4.29. Espectros Raman del precursor oxídico seco Zr:V=2:1 sin agua agregada, tomado en diferentes zonas: **a)** Zona 1, cristales color naranja, **b)** Zona 2, cristales color blanco brillantes **c)** Zona 3, cristales color naranja y **d)** Zona 4, cristales color azul.

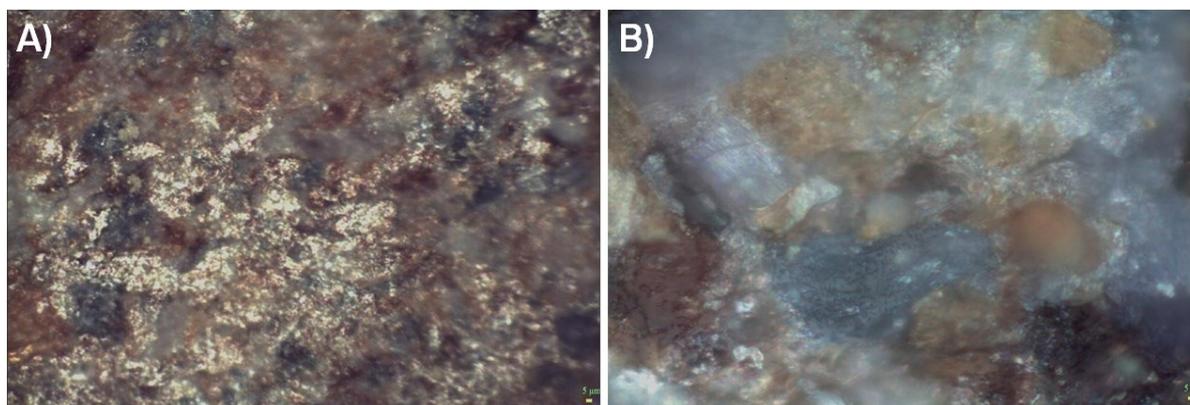


Figura 4.30. Imágenes del precursor oxídico Zr:V=2:1 sin agua agregada, tomadas con el microscopio del equipo Raman: **A)** Fotos general de las diferentes zonas y **B)** Zona 4.

En la Figura 4.31 se muestra la evolución térmica (TGA-DTA) obtenida de los precursores oxídicos hasta 600 °C en flujo de aire. Se observa una región inicial levemente endotérmica desde temperatura ambiente hasta ~250 °C, asociada con una reducción de la masa, siendo mayor para la composición Zr:V=2:1 que llega a perder más del 30 % de su masa inicial. Este comportamiento endotérmico denota la desorción del solvente fisisorbido, principalmente el exceso de acetilacetona.

Luego de 250 °C comienzan los procesos exotérmicos en etapas, asociados a la descomposición y quemado del material orgánico utilizado en la síntesis de los precursores oxídicos y que corresponden con los acetilacetatos de vanadilo y circonio formados inicialmente, espectros mostrados en la Figura 4.28. Esta evolución exotérmica compleja depende de la composición del precursor oxídico, para los precursores ricos en Zr comienzan a menor temperatura que para el precursor Zr:V=1:2 que lo hace a una temperatura mayor de 300 °C. La temperatura a la que finalizan estos procesos exotérmicos sería independiente de la composición del precursor, todos finalizan alrededor de los 500 °C. La masa total que se pierde depende de la composición del precursor y es mayor para mayor contenido de vanadio, lo que estaría de acuerdo con el exceso de acetilacetona utilizado para dicha síntesis.

Dentro de estos procesos oxidativos, debido a la atmósfera utilizada, se llevan a cabo los procesos de cristalización de las fases oxídicas de cada precursor, que luego fueron confirmadas por las técnicas XRD y Raman.

El primer pico exotérmico estaría asociado a la descomposición del acetilacetato de circonio ya que este presenta menor estabilidad térmica que el acetilacetato de vanadilo [Charles R., 1958], por lo que es esperable que comiencen a menor temperatura para mayor cantidad de Zr. Esta diferencia en las temperaturas se relacionaría con la estabilidad de los mismos debido a la fuerza de enlace que tienen los grupos acac^- unidos directamente al metal. Luego seguirían los procesos de descomposición en etapas del complejo de vanadilo que terminaría a una temperatura menor a 500 °C, que concuerda con lo observado anteriormente para el acetilacetato de vanadilo obtenido por reducción con acetilacetona, Figura 4.17 mostrada en la sección 4.1.1.2. El tercer pico exotérmico, distinguible para los precursores ricos en Zr, podría corresponder a cristalización de las fases $t\text{-ZrO}_2$, que se corre a mayor temperatura con el aumento de la cantidad de Zr.

De las curvas TGA mostradas en la Figura 4.31-A, se ve que los valores de las masas permanecen constantes a partir de 450 °C, habiéndose perdido todo el material orgánico a esa temperatura. Esto es coherente con lo observado por FTIR mostrados en la Figura 4.33 donde a 600 °C ya no queda evidencia de enlaces C-O de los grupos acetilacetatos (acac^-).

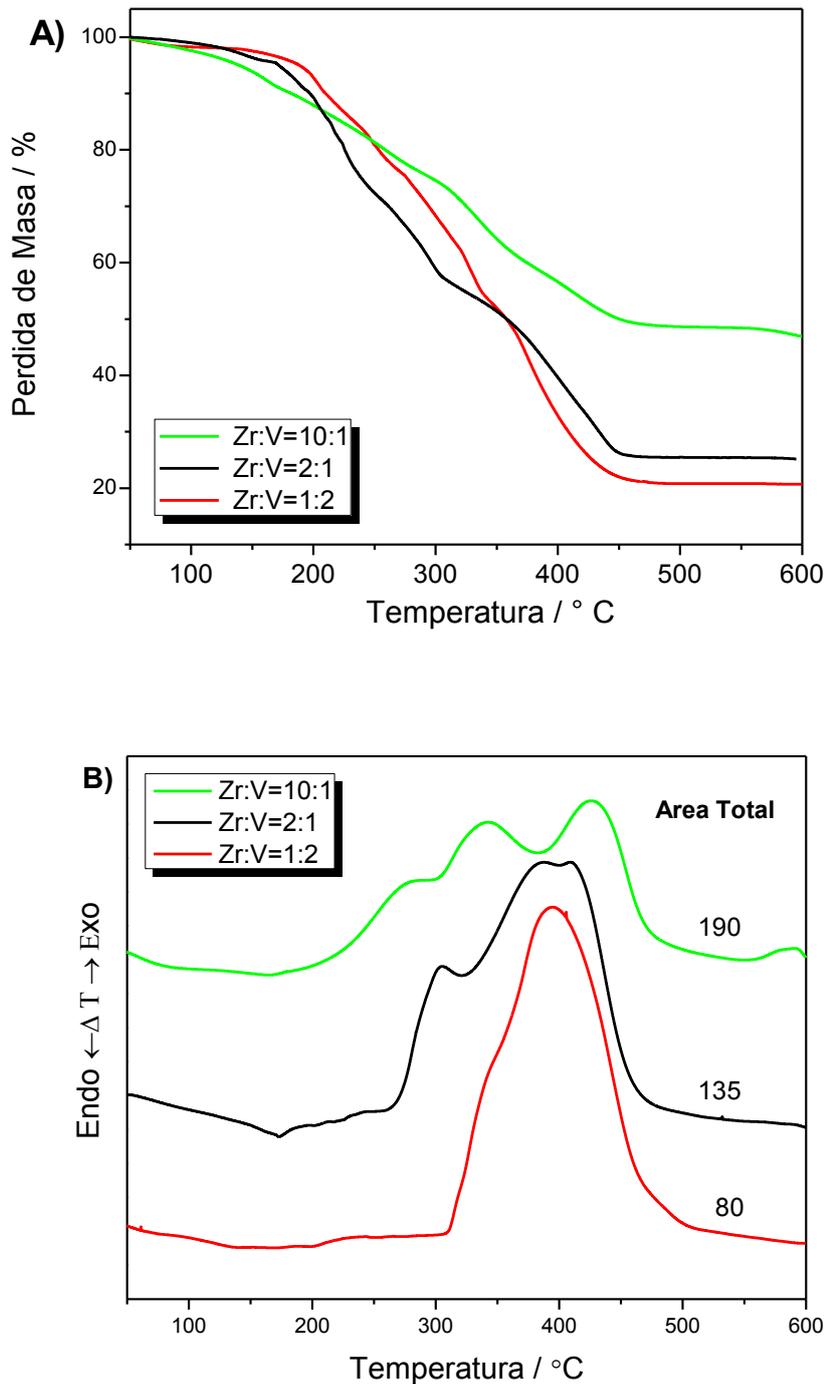


Figura 4.31. Análisis: **A)** Termogravimétrico (TGA) y **B)** Térmico Diferencial (DTA), en flujo de aire hasta 600 °C a 10 °/min de los precursores oxídicos Zr-V.

Se puede ver que el valor de las áreas correspondiente a los procesos exotérmicos crece con la cantidad de Zr y esto es opuesto a lo que ocurre con la pérdida de masa total, perdiendo menor masa total el precursor más rico en Zr. Por lo que podría pensarse en

procesos térmicos que no estarían asociados a cambios de masa, como es el caso de una transformación de fase, donde solo se ve involucrado un reordenamiento de los átomos y la cristalización de las fases oxídicas.

Los residuos sólidos obtenidos luego de estos tratamientos térmicos en atmósfera oxidante, fueron caracterizados por las técnicas XRD, Raman y FTIR.

En la Figura 4.32 se muestran los espectros FTIR de los residuos sólidos obtenidos por efecto del tratamiento térmico, se puede ver que al aumentar la temperatura del tratamiento, secado o calcinación, se va perdiendo el material orgánico, ya que desaparecen las señales en el rango $1200-1700\text{ cm}^{-1}$ y aparecen las bandas características de las vibraciones asociadas a los enlaces Zr-O y V-O en el rango $400-680\text{ cm}^{-1}$ y la señal del enlace V=O a 997 cm^{-1} . Por lo que se evidencia la descomposición de los grupos quelantes y la formación de enlaces oxídicos de circonio y vanadio.

En la Figura 4.33, se muestran los espectros FTIR de los residuos sólidos, de todas las composiciones Zr-V, obtenidos luego de tratamientos térmicos en aire hasta 600 °C . Se ve que una temperatura de calcinación de 600 °C sería suficiente para la eliminación del material orgánico, no quedan señales en la zona de $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ de los enlaces OH. Además tampoco se ven ya las señales de los enlaces característicos de los compuestos acetilacetatos de circonio y vanadilo, lo que evidenciaría la formación de especies oxídicas por las señales de los enlaces metal-oxígeno. Se ven claramente las señales característica del vanadio, la señal a 976 cm^{-1} del enlace V=O y las señales del enlace V-O a 690 cm^{-1} y 790 cm^{-1} que se hacen más intensa a medida que aumenta la cantidad de vanadio, como se puede ver para el caso del precursor Zr:V=1:2 (Figura 4.33-d).

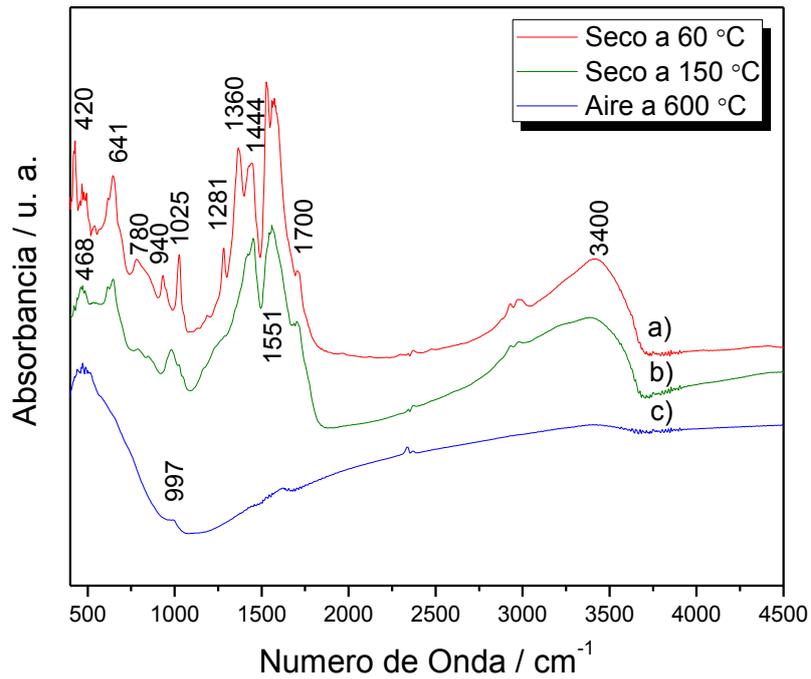


Figura 4.32. Espectros FTIR del precursor oxídico Zr:V=10:1 en las siguientes condiciones: a) Secado en estufa a 60°C, b) Secado en estufa a 150°C, y c) Calcinado a 600°C.

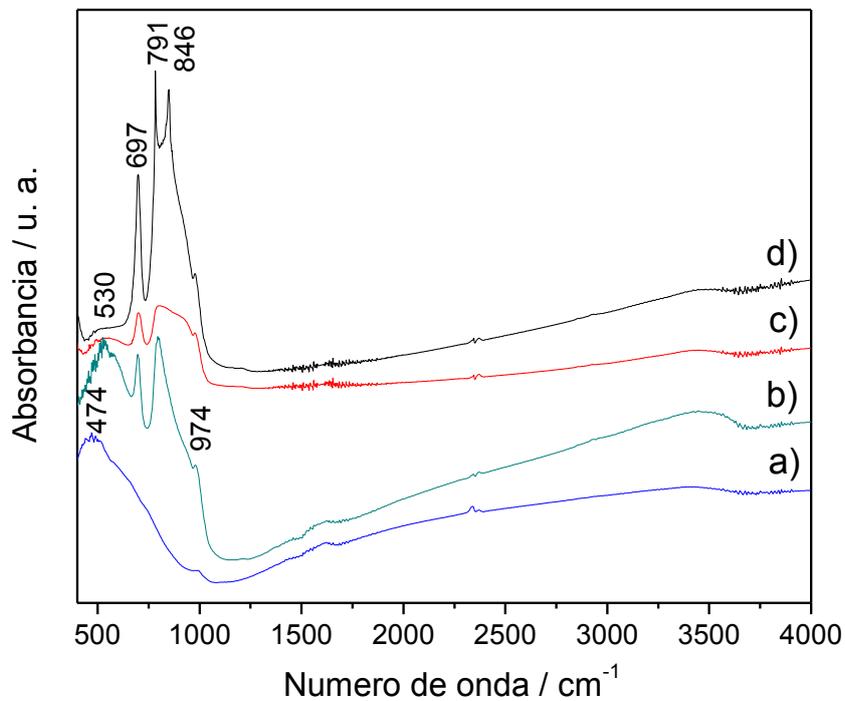


Figura 4.33. FTIR de los óxidos mixtos, obtenidos en aire a 600 °C, del sistema Zr-V para las siguientes composiciones: a) Zr:V=10:1, b) Zr:V=2:1, c) Zr:V=1:1 y d) Zr:V=1:2.

A continuación se muestran los difractogramas correspondientes a los residuos sólidos obtenidos de los diferentes tratamientos térmicos a 200, 400, 600, 800 y 900 °C y en condiciones de atmósferas distintas como aire, N₂ o H₂. Para el estudio de las fases obtenidas en los diferentes tratamientos térmicos se utilizó un horno con controlador de temperatura, equipos TGA y/o TPR, en los tres casos se trabajó en flujo de gas. Por otro lado también se hicieron experiencias en mufla en aire pero sin flujo pasante de gas.

En la Figura 4.34 se muestran los difractogramas del precursor oxídico de composición Zr:V=10:1 luego de ser tratado térmicamente en un horno con flujo de aire (10 ml/min) hasta 200, 400 y 600 °C a 5 °C/min, permaneciendo a la temperatura final por el término de 1h.

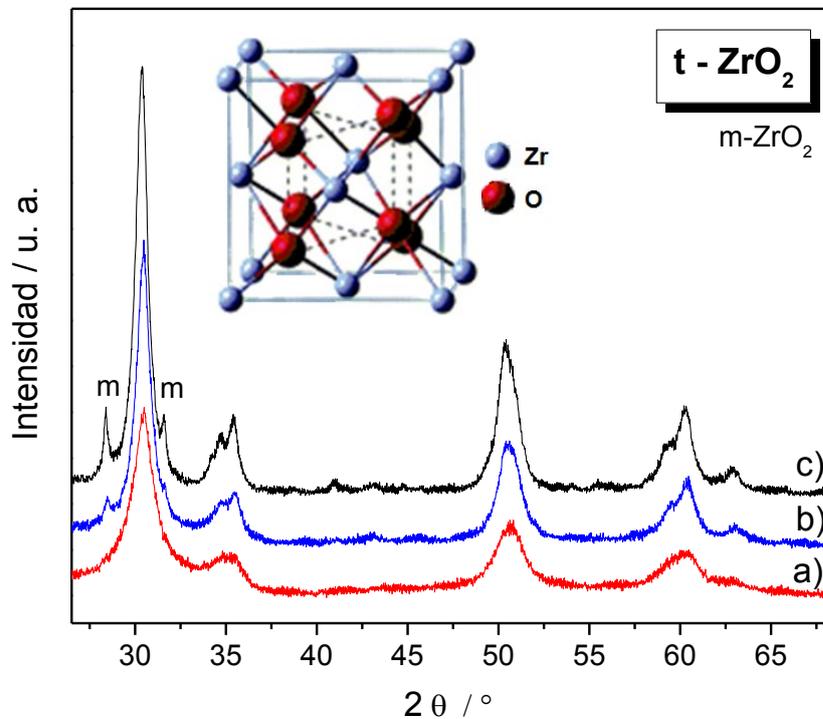


Figura 4.34: Difractogramas del precursor oxídico con composición Zr:V=10:1 calcinado en horno con flujo de aire hasta: **a)** 200 °C, **b)** 400 °C y **c)** 600 °C.

Se puede ver que en todos los casos la fase obtenida coincide con el ZrO₂ de estructura tetragonal. Este polimorfo se ha podido obtener a baja temperatura (200 °C) pero se ve que luego sufre una transformación hacia la fase monoclinica, más visible en el precursor calcinado a 600 °C, Figura 4.34-c. Se puede ver, debido al ancho de los picos, que las fases presentan un tamaño de cristalina muy pequeño. Esta mezcla de fases t/m-del ZrO₂ también fue obtenida para los residuos sólidos del TGA a 600 °C para la composición Zr:V=10:1 y Zr:V=2:1 (no mostrados) y para los sólidos de composición

Zr:V=10:1 y Zr:V=1:1 luego del tratamiento en mufla hasta 600 °C, mostrados en la Figura 4.35.

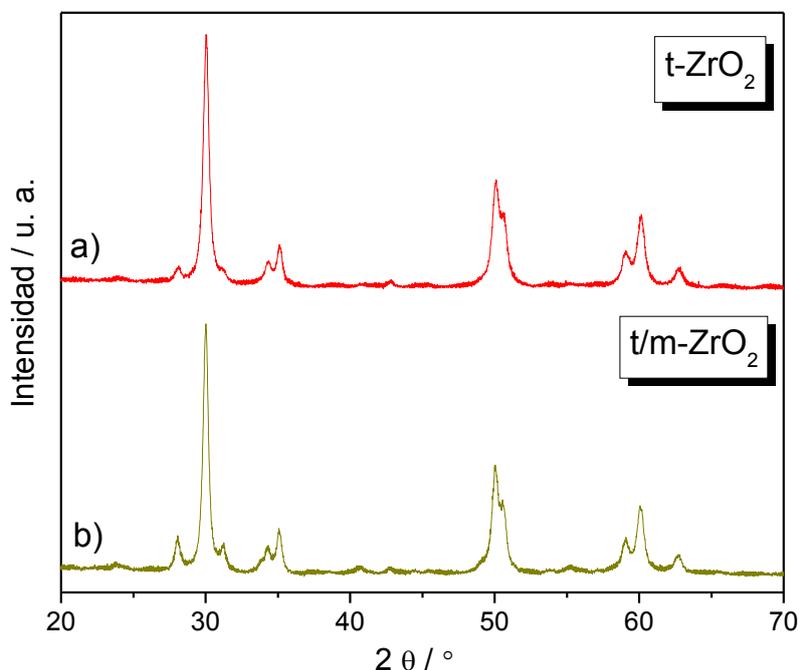


Figura 4.35. Difractogramas de los precursores del sistema oxídico Zr-V tratados en aire hasta 600 °C (en mufla) para las composiciones: **a)** Zr:V=10:1 y **b)** Zr:V=1:1.

Con la técnica Raman, LRS, se identificaron las bandas del polimorfo tetragonal de circonia para las composición Zr:V=2:1 y los polimorfos tetragonal y monoclinico en el caso del precursor Zr:V=10:1 tratados en horno hasta 600°C con flujo de aire, Figura 4.36-a [Barberis P., 1997]. Mientras que para el precursor más rico en vanadio, Zr:V=1:2, tratado térmicamente en similares condiciones, se obtuvo un espectro Raman que muestra las señales características del compuesto pirovanadato de circonio (ZrV_2O_7) donde el vanadio estaría con estado de oxidación 5+, mostrado en la Figura 4.36-b.

Estas mismas señales Raman del compuesto ZrV_2O_7 fueron obtenidas para los residuos sólidos de las composiciones ricas en vanadio, Zr:V=1:1 y Zr:V=1:2 (espectros no mostrados) obtenidos luego del TGA hasta 600 °C, en flujo de aire. En la Figura 4.37 a) y b), se muestran los difractogramas obtenidos de estas mismas muestras de composiciones Zr:V=1:1 y Zr:V=1:2, donde se ve que ambas presentan mezclas de fases, siendo ZrV_2O_7 el compuesto mayoritario y ZrO_2 el compuesto minoritario presente en sus dos polimorfos (tetragonal y monoclinico). La técnica de difracción de rayos X, fue una herramienta útil para la identificación de este compuesto ZrV_2O_7 de estructura cúbica (PDF: 87-562).

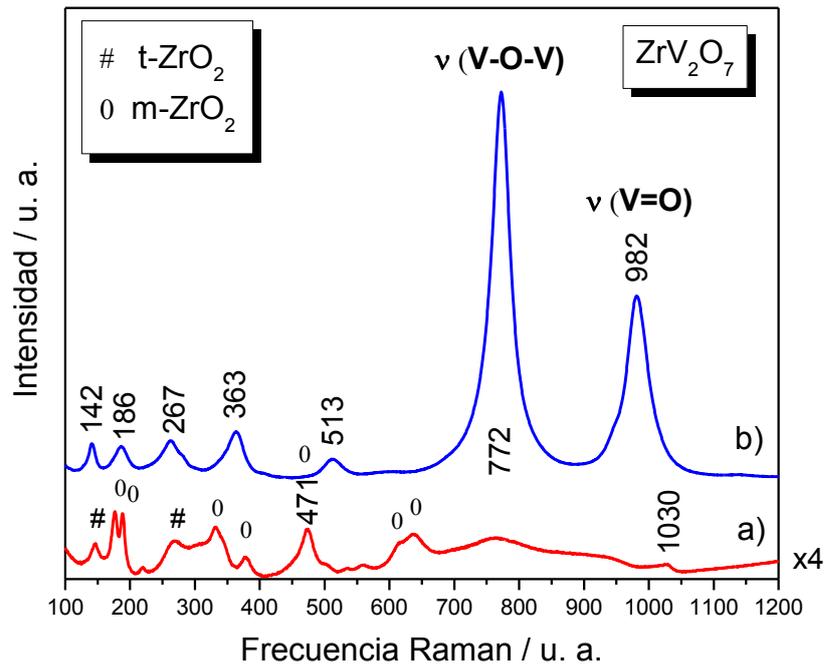


Figura 4.36. Espectros Raman de las muestras: **a)** Zr:V=10:1 y **b)** Zr:V=1:2 tratadas térmicamente en un horno hasta 600 °C a 5 °C/min en flujo de aire

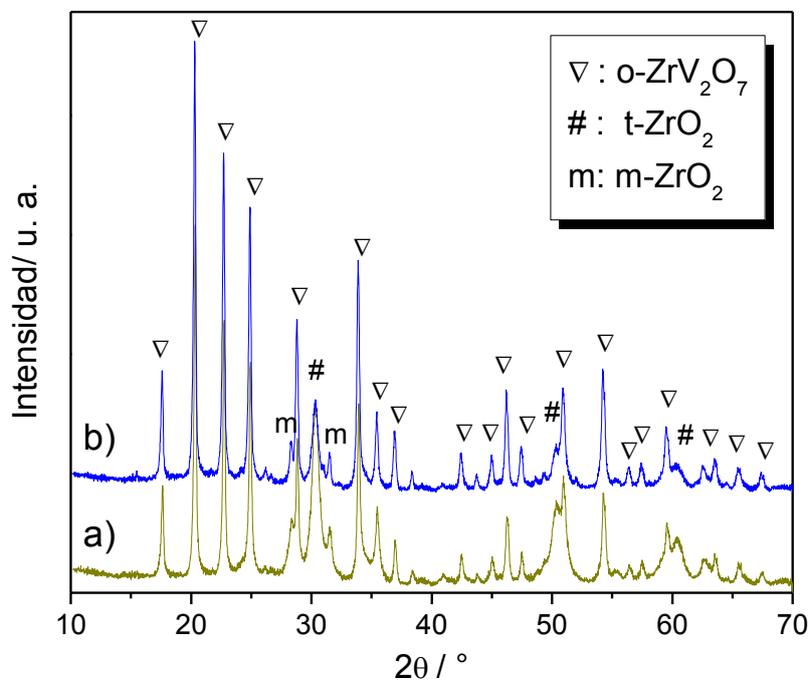


Figura 4.37. Difractogramas de los precursores oxídicos tratados térmicamente en un horno en flujo de aire hasta 600 °C para las composiciones: **a)** Zr:V=1:1 y **b)** Zr:V=1:2.

En la Figura 4.38, se muestra un esquema representativo de la estructura cristalina del divanadato de circonio de composición ZrV_2O_7 , por un lado la posición de los átomos Zr, V y O y sus enlaces en la celda unidad de estructura cúbica (Figura 4.38-A) y por otro lado la disposición de los poliedros que la constituyen, formada por octaedros de ZrO_6 y tetraedros de VO_4 , con dos configuraciones posibles [Evans, J. S.O., 2011]. Cada supercelda unidad contiene 108 octaedros y 216 tetraedros, presenta más de una forma en la que estas unidades pueden estar dispuestas en la estructura y se cree que está vinculado a las inusuales propiedades de expansión térmica. La estructura cristalina del ZrV_2O_7 está relacionada con la estructura del ZrW_2O_8 , que muestra una expansión térmica negativa alta, comienza a $>102\text{ }^\circ\text{C}$ y continúa hasta $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$, donde se produce la descomposición [Korthuis V., 1995; Khosrovani N., 1997].

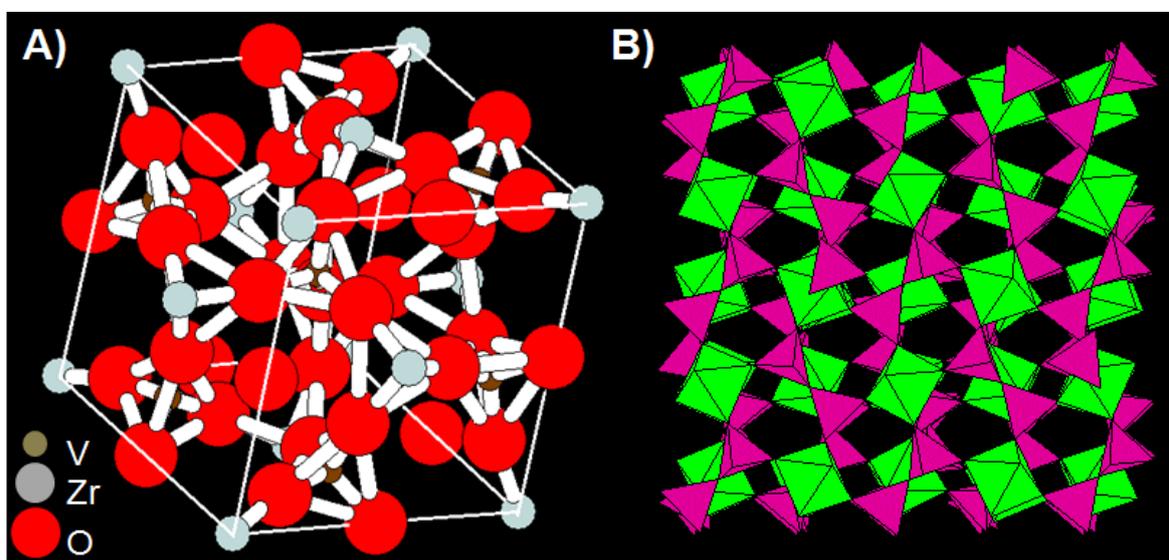


Figura 4.38. Estructura cristalina del divanadato de circonio (ZrV_2O_7): **A)** celda unidad formada por los átomos Vanadio, Zirconio y Oxígeno y **B)** posibles arreglos formado por octaedros de ZrO_6 y tetraedros de VO_4 [Evans, J. S.O., 2011].

De lo analizado hasta esta parte, se podría decir:

I) Los precursores **ricos en circonio**, de composición $Zr:V=10:1$ y $Zr:V=2:1$, presentaron un similar comportamiento térmico cuando fueron calentados a diferentes temperaturas y en diferentes atmósferas y además, los residuos sólidos de ambas composiciones obtuvieron las mismas estructuras cristalinas luego de dichos tratamientos térmicos. Esto fue corroborado por las técnicas de caracterización utilizadas, como espectroscopía FTIR y Raman, donde ambos precursores presentaron similares espectros

y por XRD se ven que cristalizan en la fase t-ZrO₂ tanto en TGA, horno y mufla para una temperatura de 600 °C.

Cuando el tratamiento térmico se realiza en atmósfera inerte como N₂ (TGA-DTA hasta 600 °C) o en atmósfera reductora como H₂ (TPR hasta 900 °C), se pudo ver que los residuos sólidos que se obtienen de dichos tratamientos coinciden con el ZrO₂, Figura 4.39 a) y b), respectivamente. Estas fases poco desarrolladas, presentaron picos anchos, por lo que no se pudo considerar el desdoblamiento típico de la fase tetragonal a 35 ° y a 60 °, por lo que no se podría asegurar si se corresponden con la fase tetragonal o cúbica de dicho óxido.

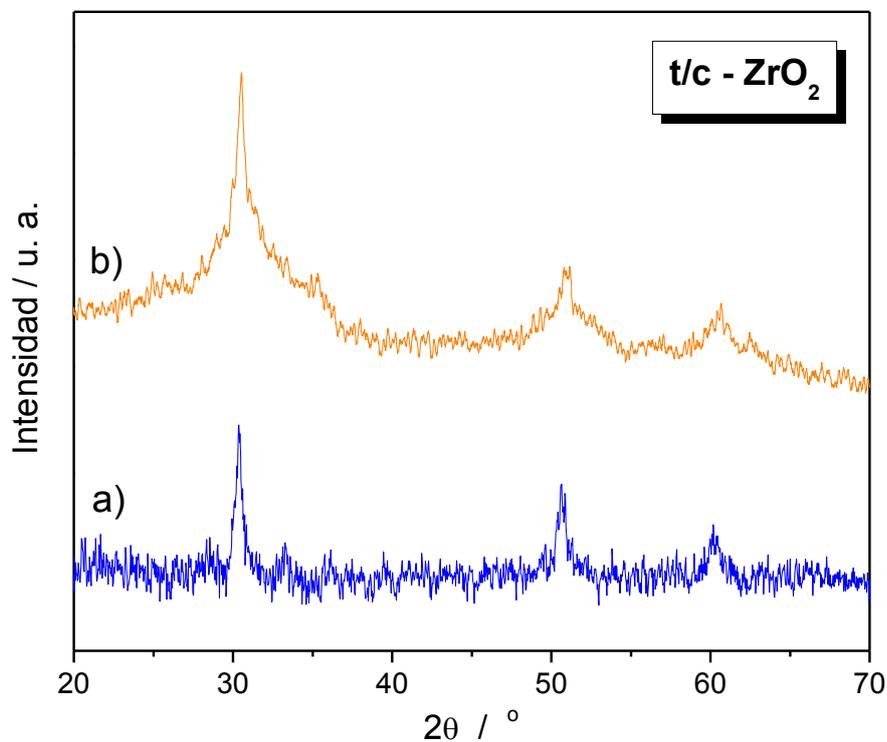


Figura 4.39. Difractogramas de las muestras del precursor oxídico con composición Zr:V=10:1 tratada térmicamente en: **a)** N₂ hasta 600 °C y **b)** H₂ hasta 900 °C

II) Mientras que los precursores **ricos en vanadio**, Zr:V=1:1 y Zr:V=1:2, presentaron diferentes fases cristalinas dependiendo del tratamiento térmico utilizado para una misma temperatura. Por ejemplo, las muestras tratadas en flujo de aire ya sea en un equipo TGA o en un horno con controlador de temperatura hasta 600 °C presentaron un difractograma que se corresponde con la fase pirovanadato de circonio como fase principal, presentando mezcla de fase con los polimorfos de ZrO₂, tetragonal y monoclinica, siendo el t-ZrO₂ la fase principal para la composición Zr:V=1:1, Figura 4.37-a. Esta segregación de la fase del

ZrO₂ es coherente con la composición de la muestra Zr:V=1:1, donde hay el doble de circonio que el necesario para la formación estequiometría del compuesto ZrV₂O₇.

Los residuos de las mismas composiciones pero obtenidos luego de un tratamiento en mufla hasta 600 °C, solo muestran señales del ZrO₂ y no se ven señales relacionadas al V, como ya fue mostrado en la Figura 4.35-b.

Además si se continúa con el tratamiento en mufla hasta 800 °C, todas las composiciones de los precursores oxídicos coinciden con la fase monoclinica del ZrO₂, en ningún caso se evidencian señales del vanadio como óxido puro o de algún vanadato de Zr. Los difractogramas correspondientes se muestran en la Figura 4.40.

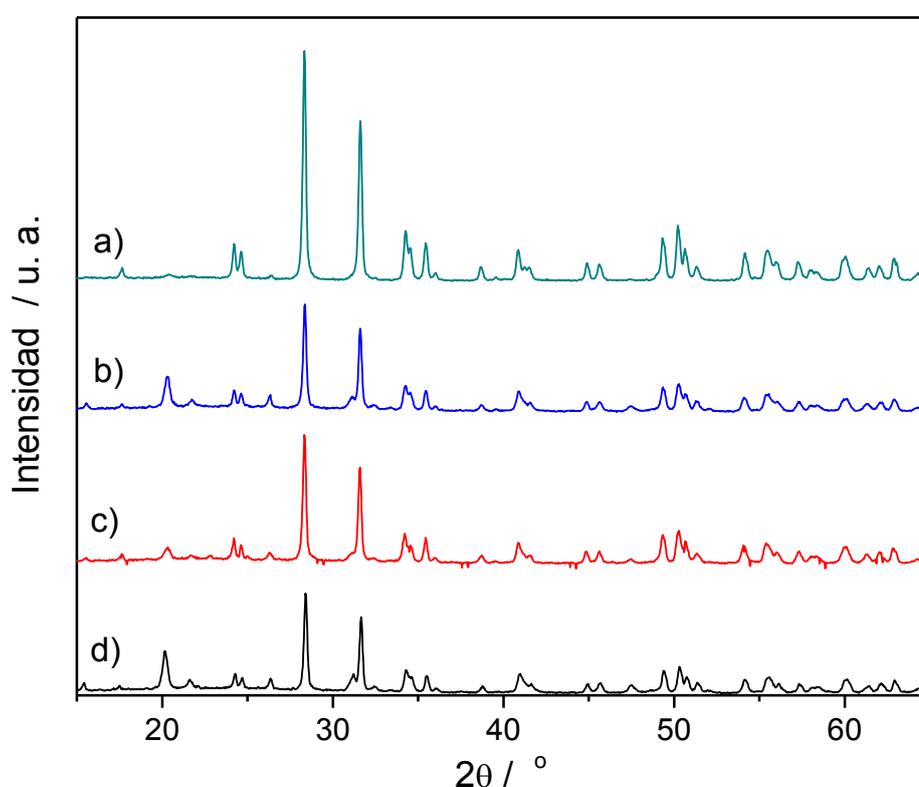


Figura 4.40. Difractogramas de los precursores oxídicos calcinados en mufla a 800 °C en orden creciente de vanadio: **a)** Zr:V=10:1, **b)** Zr:V=2:1 sin agregado de agua **c)** Zr:V=2:1 con agregado de agua y **d)** Zr:V=1:1.

Es de esperar un cambio en los valores de los parámetros de celda y por ende un cambio en el volumen de la celda unidad, de la estructura monoclinica, con el contenido de vanadio. Alarcón y colaboradores [Alarcón J., 2001] encontraron, para los sólidos obtenidos a 1300 °C durante 3 h, una disminución de los parámetros de red a y c con la cantidad de vanadio, alcanzando los valores más pequeños para x=0.05. Por otro lado, se encontró un

comportamiento opuesto para el parámetro de red b , es decir, aumenta con la cantidad de vanadio. Este comportamiento por el que un eje se expande mientras que los otros dos se contraen (o viceversa), es característico de cristales no cúbicos. Como consecuencia de la variación de los parámetros de red, el volumen de la celda disminuye con el aumento de vanadio. En una solución sólida, la contracción de la celda unidad es consistente con la idea de sustitución con iones más pequeños. El óxido de circonio con estructura monoclinica se puede describir como una distorsión de la estructura cúbica tipo fluorita (CaF_2) [Smith D. K., 1965].

La disminución del volumen de celda unidad puede entenderse suponiendo que el mecanismo de la formación de solución sólida es sustitucional, es decir que el V^{4+} sustituye al Zr^{4+} en los siete sitios de coordinación de la estructura monoclinica del óxido de circonio. Como el radio iónico de V^{4+} es más pequeño en comparación con el de Zr^{4+} esto provocaría la disminución del volumen de la celda unidad a medida que aumenta el reemplazo de Zr por V en la solución sólida formada. Algunos autores, han observado la variación de los parámetros de red de una muestra que contiene vanadio con respecto a los correspondientes a la circonia pura pero es de señalar que en este trabajo no se ha podido confirmar aún los valores de los parámetros de celda en función del aumento del contenido de vanadio en la solución sólida vanadio-óxido de circonio monoclinico.

El hecho de que se ha podido preparar una solución sólida en un rango muy amplio de concentraciones de vanadio, desde las muestras con cantidades muy pequeñas de vanadio ($\text{Zr}:\text{V}=10:1$ y $\text{Zr}:\text{V}=2:1$) como en las muestras con mayor cantidad por ejemplo las muestras con composición $\text{Zr}:\text{V}=1:1$ y $\text{Zr}:\text{V}=1:2$, puede ser entendido porque el procedimiento de síntesis empleado, diferente de los reportados en la literatura, dio lugar a un gel precursor con alta homogeneidad, donde se evidenciaron enlaces de acetilacetatos para ambos metales, que condujo a una alta reactividad entre ambos metales a bajas temperaturas. El proceso sol gel seguiría una ruta por acetilacetatos acelerando la obtención del óxido de circonio.

Alarcón y otros autores mostraron resultados que evidencian un límite de solubilidad del Vanadio en la matriz de ZrO_2 correspondiente con un valor nominal de $x=0.05$, siendo x la cantidad de vanadio [Alarcon J.,2001; Valentín C., 2001].

Se sabe que el V_2O_5 tiene un punto de fusión a ~ 690 °C, por lo que se puede especular que a esta temperatura de calcinación el vanadio se haya perdido y no se haya introducido realmente en la estructura monoclinica. Estos resultados fueron comprobados y avalados por la técnica EDX realizada a las muestras de composición $\text{Zr}:\text{V}=1:1$, $\text{Zr}:\text{V}=2:1$ tratadas térmica en mufla hasta 800 °C y a la composición $\text{Zr}:\text{V}=10:1$ tratada térmica en atmósfera de H_2 hasta 900 °C, temperaturas a la que la solución sólida de circonia monoclinica ya está formada.

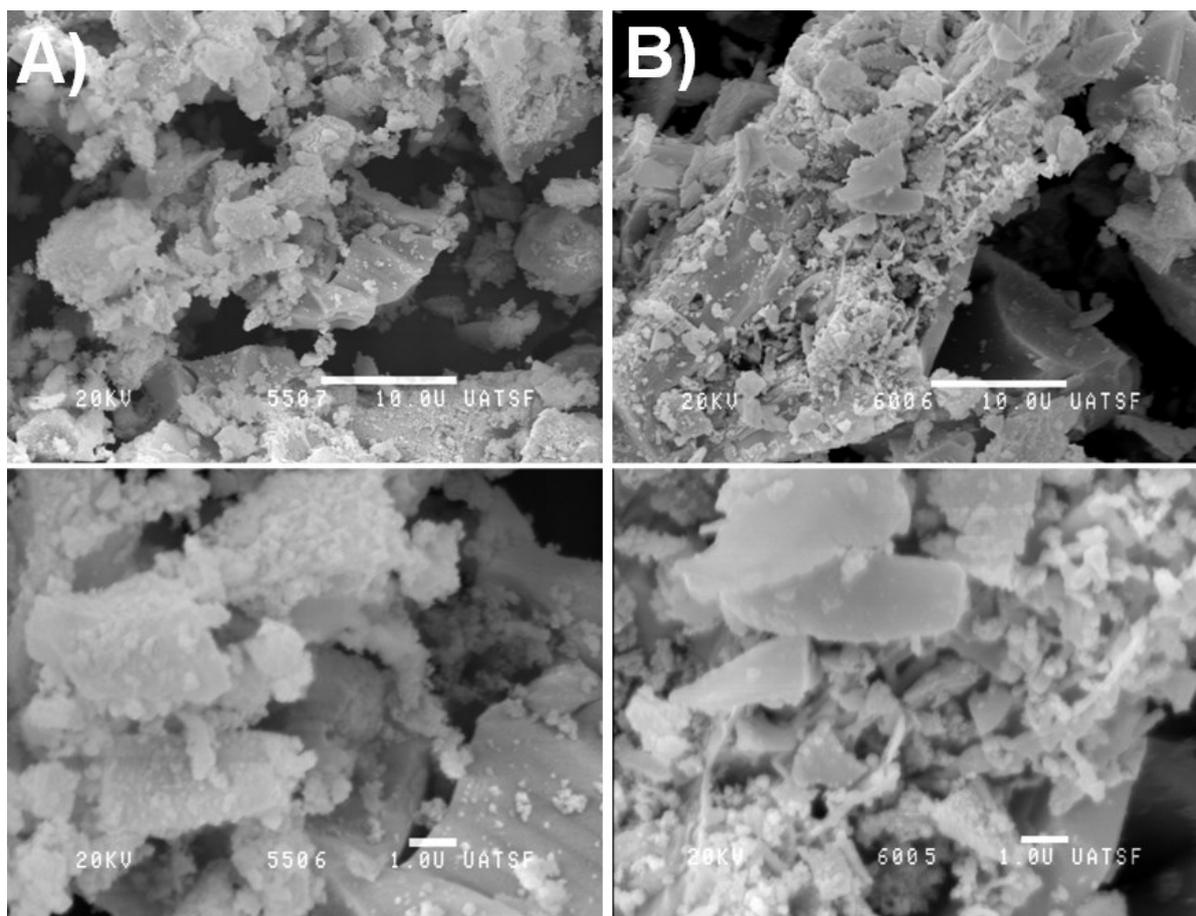


Figura 4.41. Imagen SEM de los detalles superficiales de los aglomerados de los óxidos mixtos de composición Zr:V=10:1: **A)** Luego de ser tratado en Aire hasta 600 °C (TGA) y **B)** Luego de ser tratado en H₂ hasta 900 °C (TPR).

En la Figura 4.41 A) y B) se puede observar la caracterización microestructural (SEM) de los residuos sólidos de Zr:V= 10:1, luego de los tratamientos térmicos en aire e H₂, respectivamente. En las imágenes se pueden ver los detalles de las superficies de los aglomerados (utilizando mayor aumento en el microscopio), ambas muestras luego de los tratamientos térmicos presentan un aspecto granular irregular y además se puede evidenciar un crecimiento en el área o tamaño de las partículas (sinterizado) de la muestra tratada en H₂ hasta 900 °C (Figura 4.41 B), lo que es esperable al tratarse de un tratamiento térmico a mayor temperatura lo que implica que dichas partículas crezcan.

Las relaciones molares de Zr:V obtenidas por EDX, coinciden con los valores nominales utilizados para la preparación de los precursores iniciales. Por lo que todo el vanadio inicial se ha incorporado en la matriz de circonia monoclinica y no se habría perdido vanadio por volatilización, incluso las muestras con cantidades de vanadio del 50

% han formado solución sólida y es de notar que el límite de solubilidad de vanadio en este caso podría ser mayor que el reportado en literatura que es como máximo del 5 % en moles de V [Alarcon J., 2001; Adamski A., 2007].

Quedando aún por completarse estudios de refinamiento de estructura para poder determinar los valores de sustitución, parámetros de la red y tamaño de las cristalitas obtenidas.

Conclusiones parciales:

Del análisis de todos los difractogramas obtenidos en este trabajo, algunos mostrados anteriormente, correspondientes a los residuos sólidos de los diferentes tratamientos térmicos, tanto en aire hasta 800 °C, en N₂ hasta 600 °C y en H₂ hasta 900 °C, se pueden elaborar las siguientes conclusiones:

✓ Para bajas concentraciones de Zr o altas de V (Zr:V=1:1 y Zr:V=1:2), cuando el tratamiento térmico se realiza en flujo de aire, se obtuvo el pirovandato de circonio (ZrV₂O₇) hasta 800 °C, identificado por Raman y XRD, que presentó mezcla de fases con las fases t-ZrO₂ y m-ZrO₂, identificadas por XRD.

✓ Mientras que para las mismas composiciones con tratamiento térmico en mufla, se obtuvo principalmente la fase t-ZrO₂ con algo de monoclinica a 600 °C (1h) y solo se vieron evidencias de la fase m-ZrO₂ a 800 °C (3h).

✓ De estas experiencias se puede inferir que el tiempo o la disponibilidad de contacto entre los precursores oxídicos con una atmósfera oxidante influye en la formación y estabilización de una solución sólida de V-ZrO₂.

✓ Para elevadas concentraciones de Zr (Zr:V=2:1 y Zr:V=10:1), tanto en aire, N₂ como en H₂ sólo se detectó el polimorfo tetragonal de circonia, coincidente con lo obtenido por Raman.

4.2 Conclusiones

- ❖ Se exploró la reducción del V_2O_5 mediante tres vías diferentes: reducción con mezcla de alcoholes (isobutanol y propanol), acetilacetona y ácido oxálico.
- ❖ Se obtuvo el mismo grado de reducción para el método de reducción con alcoholes cuando al sólido se le agregó agua o alcohol que con el método de reducción con ácido oxálico.
- ❖ Se obtuvo el compuesto acetilacetato de vanadilo estable mediante la reducción de V_2O_5 con acetilacetona, este compuesto pudo ser identificado por XRD, FTIR y se determinaron las bandas Raman características de este compuesto.
- ❖ Usando reflujo a presión atmosférica se obtienen mejores resultados que con el uso de un equipo rotavapor, ya que consume menor cantidad de solvente-reactivo.
- ❖ Las fases reducidas de vanadio, obtenidas por reducción con mezcla de alcoholes o ác. Oxálico, serían estables térmicamente hasta 400 °C en atmósfera oxidante.
- ❖ Se obtuvo el carburo de vanadio de estructura cúbica (fcc) para la muestra V_4O_9 , obtenida de la reducción de V_2O_5 con mezcla de alcoholes, tratada térmicamente en una atmósfera reductora (H_2 , 5% v/v). La temperatura a la que se obtendría este compuesto sería <500 °C, presentando una enorme ventaja frente a otros métodos.
- ❖ La técnica LRS es más sensible al Vanadio y a la formación de t-ZrO₂ superficial a diferencia del FTIR y XRD que sólo muestra Zr(acac)₄ y VO(acac)₂ del bulk.
- ❖ Para bajas concentraciones de Vanadio, Zr:V=10:1 y Zr:V=2:1, se observó por difracción de rayos X, la fase de Circonia (ZrO₂) con estructura tetragonal. Independiente de la atmósfera del tratamiento térmico hasta los 900 °C se estabilizó el polimorfo metaestable, con tamaño de cristalita del orden del nanómetro y formando un solución sólida de V^{4+} - V^{5+} metido en la estructura del ZrO₂.
- ❖ Por Raman, solo se evidencian señales del vanadio oxidado, V^{+5} , para altas composiciones de Vanadio en los óxidos mixtos Zr-V.
- ❖ Para altas composiciones de Vanadio, Zr:V=1:1 y Zr:V=1:2, se obtuvo la fase Pirovanadato de Circonio, coincidente con las señales de V^{5+} observadas por LRS.

4.3 Referencias

- Adamski A.**, Zapala P., Jakubus P, Z. Sojka Z, Surface modification of ZrO₂ nanopowder with oxovanadium species using slurry deposition and impregnation methods, J. of Alloys and Compounds 442, 302, **2007**.
- Alarcon J.** "Synthesis and characterization of vanadium-containing ZrO₂ solid solutions pigmenting system from gels", Journal of materials Science 36, 1189-1195, **2001**.

Baiker A., Monti D., Influence of grain morphology of V_2O_5 on its reducibility and selectivity for methanol oxidation, *J. Catal.*, 91, 361, **1985**.

Ballivet-Tkatchenko D., Delahay G., *J. Thermal Anal.* 41, 1141, **1994**.

Barberis, P., T. Merle-Méjean, P. Quintard, "On Raman spectroscopy of zirconium oxide films", *J. Nuc. Mater.*, 246, 232, **1997**.

Bosch H., Kip B.J., van Ommen J.G., Gellings P.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 80, 2479, **1984**

Botto I., M. Vassallo M., E. Baran E., G. Minelli, "IR spectra of VO_2 and V_2O_3 ", *Materials Chemistry and Physics* 50, 267-270, **1997**.

Burl E. Ryant and Fernelius W. Conard, "Vanadium(IV) Oxy(acetylacetonate)", *Inorganic Syntheses* 5, 115–116, **1957**.

Chalmers Roberta A., Umar M., Secondary Standards Part II. Acetylacetonates", *Anal. Chim. Acta* 42, 357-364, **1968**.

Charles Robert G., Pawlikowski Arlene M., "Comparative Heat Stabilities of some Metal Acetylacetonate Chelates", *J. Phys. Chem.* 62 (4), 440–444, **1958**.

Chary K., Kishan G., Kumar C.P., Sagar G.V., *Appl. Catal. A* 246, 335–350, **2003**.

Chine M.K., Sediri F., Gharbi N., "Solvothermal synthesis of V_4O_9 flake-like morphology and its photocatalytic application in the degradation of methylene blue". *Materials Research Bulletin* 47, 3422-3426, **2012**.

CRC, Handbook of Chemistry and Physics, "Physical Constants of Organic Compounds", Internet Version 2005, David R. Lide, ed., <<http://www.hbcnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.

Dhandapani B., Clair S.T. y Oyama S.T. "Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide". *J. Catal.* 168, 219-228, **1998**.

Dhayal Raj A., Pazhanivel T., Suresh Kumar P., Mangalaraj D., Nataraj D., Ponpandian N. "Self assembled V_2O_5 nanorods for gas sensors" *Current Applied Physics* 10, 531-537, **2010**.

Dondi M., Matteucci F., Zama I., Cruciani G., High-performance yellow ceramic pigments $Zr(Ti_{1-x}Sn_x-yV_yM_y)O_4$ (M=Al,In,Y): Crystal structure, colouring mechanism and technological properties; *Mat. Res. Bull.*, 42, 64, **2007**.

Enache D. I., Bordes E., Ensuque A., Bozon-Verduraz F., "Vanadium oxide catalysts supported on titania and zirconia II. Selective oxidation of ethane to acetic acid and ethylene, *Applied Catalysis A*: 278, 103-110, **2004**.

Evans, John S.O., webpages ZrV_2O_7 and Related Materials, <http://community.dur.ac.uk/john.evans/webpages/zrv2o7.html>, Schematic of two possible low energy configurations of ZrV_2O_7 , Modificado el 30 de enero de **2011**.

Fedorova E. V., Rybakov V. B., Senyavin V. M., Anisimov A. V., Aslanov L. A., Synthesis and Structure of Oxovanadium(IV) Complexes [VO(Acac)₂] and [VO(Sal:L-alanine)(H₂O)], *Crystallography Reports* 50, N° 2, 224–229, **2005**.

Galembeck A., Alves O.L., BiVO₄ thin film preparation by metalorganic decomposition, *Thin Solid Films* 365, 90-93, **2000**.

Garribba E., Giovanni M., Sanna D. "The solution structure of bis(acetylacetonato) oxovanadium(IV)" *Inorganica Chimica Acta* 359, 4470-4476, **2006**.

Gotic M., Popovic S., Ivanda M., Music S., "Sol-gel synthesis and characterization of V₂O₅ powders", *Materials Letters* 57, 3186-3192, **2003**.

Hardcastlet F. D., Wachs I. E., "Determination of Vanadium-Oxygen Bond Distances and Bond Orders by Raman Spectroscopy", *J. Phys. Chem.* 95, 5031-5041, **1991**.

Hussein G. A. M., "Thermoanalytical study of vanadyl and vanadium acetoacetates", *Thermochimica Acta* 256, 347-357, **1995**.

Kapoor R., Oyama T., "Synthesis of Vanadium Carbide by Temperature Programmed Reaction, *J. of Sololid State Chemistry* 120, 320-326, **1995**.

Kawasaki Y., Tanaka T., and Okawara R., "Infra-red spectra of some metal acetylacetonates" *Spectrochimica Acta* 22, 1571-1579, **1966**.

Khosrovani N., Sleight A. W., "Structure of ZrV₂O₇ from - 263 to 470 °C", *Journal of Solid State Chemistry* 132, 355-360, **1997**.

Klose Frank, Wolff T., Lorenz H., Seidel-Morgenstern A., Suchorski Y., Piórkowska M., Weiss H., "Active species on γ -alumina-supported vanadia catalysts: Nature and reducibility", *Journal of Catalysis* 247, 176–193, **2007**.

Korthuis V., Khosrovani N., Sleight A. W., "Negative Thermal Expansion and Phase Transitions in the ZrV_{2-x}P_xO₇ Series", *Chem. Mater.* 7, 412-417, **1995**.

Lee J.S., Locatelli S., Oyama S.T., Boudart M., *J. Catal.* 125, 157, **1990**.

Liermann H.P., Singh A.K., Manoun B., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 22, 129, **2004**.

Lin H., Tao B.W., Li Q., Li Y.R., In situ synthesis of V₈C₇ nanopowders from a new precursor, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 31, 138–140, **2012**.

Livage J., *Chem. Rev.*, 192, 391, **1999**.

Lumbreras J. A., Nuñez G. A., Sandoval G., Melo J., Robles S., Garcías R., Síntesis y Caracterización de Nitruros y Carburos de Vanadio" *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24 (1) 13-19, **2008**.

March Jerry, *Advanced Organic Chemistry: "Reactions, Mechanisms, and Structure"* (3^a ed.), Nueva York: Wiley, ISBN 0-471-85472-7, **1985**.

Mimoun, H. In *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G., Ed.; Pergamon: Oxford, Vol. 6, Chapter 61.3, **1987**.

Nakamoto K., "Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds". 3rd ed Wiley, **1978**.

Nakamoto K., Morimoto Y., Martell A., "Infrared Spectra of Metal Chelate Compounds. IV. Infrared Spectra of Addition Compounds of Metallic Acetylacetonates", Infrared Spectra of Metallic Acetylacetonate derivatives 83, 4533-4536, **1961**.

Neylon M.K., Choi S., Kwon H., Curry K.E., Thompson L.T., "Catalytic properties of early transition metal nitrides and carbides: n-butane hydrogenolysis, dehydrogenation and isomerization", Applied Catalysis A: General 183, 253-263, **1999**.

Pavasupree S., Suzuki Y., Kitiyanan A., Pivsa-Art S., Yoshikawa S., "Synthesis and characterization of vanadium oxides nanorods" Journal of Solid State Chemistry 178 2152-2158, **2005**.

Pinna N., Willinger M., Weiss K., Urban J., and Schogl R., "Local Structure of Nanoscopic Materials: V₂O₅ Nanorods and Nanowires" Nano Lett. 3, 1131, **2003**.

Preiss H., D. Schultzeb, K. Szulzewsky, J. Eur. Ceram. Soc. 19, 187, **1999**.

Oelerich W., Klassen T., Bormann R., "Comparison of the catalytic effects of V, V₂O₅, VN, and VC on the hydrogen sorption of nanocrystalline Mg", J. Alloys Com. 322, L5, **2001**.

Sadangi R.K., L.E. McCandlish, B.H. Kear, Adv. Powder Metall. Part. Mat. 1, 9, **1998**.

Sahana M. B., Dharmaprakash M. S. and Shivashankar S. A. Microstructure and properties of VO₂ thin films deposited by MOCVD from vanadyl acetylacetonate, J. Mater. Chem. 12, 333–338, **2002**.

Schwarzkopf P., Kieffer P., "Refractory Hard Metals", MacMillan, New York, **1953**.

Schilbe P., "Raman scattering in VO₂", Physica B 316-317, 600, **2002**.

SDBS, Spectral Database for Organic Compounds, del National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.

Shuter E., Rettig S. J. and Orvig C., "Oxobis(2,4-pentanedionato)vanadium(IV), a Redetermination". Acta. Cryst. C 51, 12-14, **1995**.

Smith D. K. and Newkirk W., "The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂) and its relation to the polymorphism of ZrO₂", Acta Cryst. 18, 983-991, **1965**.

Takanori Miyake, Takao Doi, "Importance of a quasistable V₄O₉ to synthesize a highly crystalline VOHPO₄ 0.5H₂O", Applied Catalysis A: General 138, 147, **1996**.

Theobald F., Cabala R., Bernard J. "Action menagee de certains reducteurs V₂O₅: mise en evidence de l'oxide V₄O₉". C.r .Acad. sci., Paris 269, 1209-1212, **1969**.

Valentín C., J. Folgado and J. Alarcón. Materials Research Bulletin 36, 1615–1627, **2001**.

Vernardou D., Pemble M., Sheel D., "In-situ Fourier transform infrared spectroscopy gas phase studies of vanadium (IV) oxide coating by atmospheric pressure chemical vapour deposition using vanadyl (IV) acetylacetonate", *Thin solid films*, 516, 4502-4507, **2008**.

Vilas Boas L. F.; Costa Pessoa, J. "In *Comprehensive Coordination Chemistry*", Wilkinson, G., Ed.; Pergamon: Oxford, Vol. 3, Chapter 33, **1987**.

Waltersson K., Forslund B., Wilhelmi K.-A., Andersson S., Galy J., The Crystal Structure of V_3O_7 , *Acta Cryst. B*30, 2644, **1974**.

Wang Y., Su Q., Chen C. H., Yu M. L., Han G. J., Wang G. Q., Xin K., Lan W. and Liu X. Q., "Low temperature growth of vanadium pentoxide nanomaterials by chemical vapour deposition using $VO(acac)_2$ as precursor", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 185102, **2010**.

Wilhelmi K.A., Waltersson K., "On the Crystal Structure of a New Vanadium Oxide, V_4O_9 ", *Acta Chem. Scand.* 24, 3409–3411, **1970**.

Zhang B., **Li Z.Q.**, "Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying", *J. Alloys Compd.* 392, 183, **2005**.

Zhao Z., Liu Y., Cao H., Gao S., Tu M., "Phase evolution during synthesis of vanadium carbide (V_8C_7) nanopowders by thermal processing of the precursor", *Vacuum* 82, 852–855, **2008**.

Zhao Z., Zuo H., Liu Y., Song W., Mao S., Wang Y., "Effects of additives on synthesis of vanadium carbide (V_8C_7) nanopowders by thermal processing of the precursor", *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27, 971–975, **2009**.

Zhao Z. W., Zheng H. J., Song W. Q., Mao S. F., Li Y., "Effect of Carbon Content on Preparation of Vanadium Carbide Nanopowders by the Carbonization of the Precursor", *Advanced Materials Research*, 476-478, 480-483, **2012**.

Capítulo 5



Resultados del Sistema Oxídico Zr-Ti

En el presente capítulo, se muestran los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los óxidos individuales y mixtos Zr-Ti. Se describen además las características de los soles, geles y polvos obtenidos en todos los casos.

Finalmente, se analizan los resultados obtenidos de la interacción de los diferentes materiales sintetizados con hidrógeno gaseoso, estudio relacionado con la reducción del sistema oxídico Zr-Ti que se llevó a cabo por TPR y molienda mecánica reactiva (MMR).

Se discuten los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización microestructural, estructural (detección de fases) morfológica, química y térmica. Además de los resultados relacionados con la interacción de dichos materiales con hidrógeno, por TPR y molienda mecánica reactiva (MMR).

5. Introducción

En la actualidad, resulta de gran interés la obtención de nuevos materiales constituidos por partículas de tamaños nanométrico. Dentro de estos nuevos materiales se encuentran los óxidos metálicos y en particular los óxidos de los metales de transición, por ejemplo óxidos de circonio y titanio que presentan diferentes aplicaciones que van desde la catálisis y la metalurgia hasta la biomedicina. Dependiendo del método de síntesis utilizado, es posible modificar las características y propiedades de los materiales para sus posibles aplicaciones.

En particular el óxido de circonio o circonia (ZrO_2) es un material cerámico muy utilizado por sus propiedades refractarias y su elevada resistencia mecánica y a la corrosión, así como su gran estabilidad térmica y química dependiendo del polimorfo en el que se encuentre. Es un compuesto que tiene una amplia gama de avanzadas aplicaciones como electrolito sólido en celdas de combustible y sensor de gases, como otras clásicas como catalizador y soporte catalítico [Espitia-Cabrera L., 2005]. Presenta tres tipos de polimorfos, monoclinico estable a temperatura ambiente, tetragonal y cúbico estables a elevadas temperaturas. La transformación de la estructura cristalina depende del método de síntesis, del dopaje y del tratamiento térmico, entre otros factores [Garvie R., 1965; Rojas-Cervantes, 1994; Angeles-Rosas M., 2010].

La estructura cristalina en la que se encuentra el óxido de circonio cumple un rol muy importante para las diferentes aplicaciones de este cerámico. Tanto la fase tetragonal como la cúbica pueden ser estabilizadas a bajas temperaturas por diferentes métodos. Mediante la adición de ciertos óxidos metálicos como dopantes, es posible estabilizar el óxido en las formas tetragonal y cúbica a temperatura ambiente o menores temperaturas que las que predice la termodinámica. También se ha logrado estabilizar el ZrO_2 sin dopar a temperatura ambiente, mediante el uso de métodos de síntesis que producen pequeños tamaños de partículas. Garvie sugirió la existencia de un tamaño de partícula crítico ($<30\text{nm}$) a partir del cual por debajo se favorece la formación del polimorfo tetragonal y por encima de ese tamaño está favorecido el polimorfo monoclinico [Garvie R., 1965].

El óxido de titanio o Titania (TiO_2), es uno de los más populares materiales para aplicación fotocatalítica, como en purificación de aguas y en el control de gases contaminantes del aire [Hoffmann M. R., 1995]. Es utilizado también en la electrónica, cerámica, catálisis, y como pigmento. Un requisito importante para la mejora de la actividad catalítica del TiO_2 es aumentar su área específica, lo que depende del tamaño de partícula, de cristalita y sobre todo del método de síntesis utilizado.

El TiO_2 se puede encontrar en tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. La fase rutilo es la fase estable termodinámicamente en condiciones ambiente, mientras que la anatasa y la brookita son metaestables. Las fases anatasa y rutilo son las preferidas en aplicaciones fotocatalíticas, debido a sus especiales características físicas y químicas, sin embargo, dichas características dependen de los métodos de preparación [Carrera R., 2008; Su C., 2004].

Los óxidos mixtos (ZrO_2-TiO_2) son materiales cerámicos que presentan buenas aplicaciones como sensores de gases y humedad, capacitores, refractarios, pigmentos, fotocatalizadores, en catálisis como catalizador y como soportes de catalizadores y más recientemente en aplicaciones biomédicas [Cosentino I. C., 2003; Reddy B. M., 2005; Bavya Devi K., 2011]. Es un hecho establecido en la literatura que los componentes activos dispersados en un soporte formado por óxidos metálicos mixtos a menudo producen catalizadores superiores a uno soportado sobre óxidos simples para una serie de reacciones [Dasa D., 2002; Neppolian B., 2007; Kambur A., 2012].

El titanato de circonio ($ZrTiO_4$) es una solución sólida del sistema mixto $Zr_xTi_{1-x}O_2$, que abarca composiciones de Ti (1-x) con x variando entre 0.58 hasta 0,33, dependiendo de las condiciones de síntesis [Troitzsch U., 2005]. Presenta estructura cristalina ortorrómbica tipo $\alpha-PbO_2$ (grupo espacial Pcnb) con los cationes Zr^{4+} y Ti^{4+} ocupando sitios octaédricos. La síntesis clásica de este material es a través del calentamiento de mezclas binarias de los óxidos individuales o carbonatos a altas temperaturas [Wolfram G., 1981]. La reacción conducida en estado sólido a elevadas temperaturas lleva a la obtención de

polvos de baja área específica, porosidad y homogeneidad, por lo que resulta de sumo interés reducir la temperatura de síntesis de estos materiales y mejorar sus propiedades físicas. Para obtener este tipo de materiales a menor temperatura se han utilizado diferentes métodos de síntesis como coprecipitación, sol-gel, sol-gel/impregnación e hidrotermal, entre otros. El proceso solgel, como un nuevo método para la elaboración de cerámicas en general, permite la fácil preparación de sistemas de solución sólida con una continua variación de la estequiometría y una distribución homogénea de todos los componentes.

Sin embargo, este método de síntesis presenta diferentes variables a tener en cuenta, como el control de la velocidad de hidrólisis y condensación, que clase de precursores son utilizados y las condiciones de síntesis en general, éstas son condiciones determinantes que resultan importantes para obtener buenos resultados y el material deseado.

En este trabajo, luego de una intensa búsqueda bibliográfica, se ha realizado un estudio de las diferentes condiciones de síntesis, utilizando el método Solgel, de ZrO_2 , TiO_2 y de sus óxidos mixtos $Zr_xTi_{1-x}O_2$ (con x entre 0 y 1) y se ha elegido trabajar con los siguientes reactivos: propóxido de circonio e isopropóxido de titanio como fuentes metálicas, ácido acético como acomplejante del alcóxido, ácido nítrico como catalizador ácido, agua destilada como reactivo de hidrólisis e isopropanol como solvente. Se estudiaron diferentes valores de catalizador ácido, acomplejante y reactivo de hidrólisis, correspondiente a las relaciones molares denominadas P, S y r, respectivamente, siendo $P=[HNO_3]/[M]$, $S=[CH_3COOH]/[M]$ y $r=[H_2O]/[M]$, y siendo M: Zr ó Ti según corresponda [Rudé Elisabet, 1996]. Para el óxido de circonio se trabajó con: $r=2; 3$ y 4 ; $S=2; 3$ y 4 y $P=0,05; 0,1$ y $0,2$ y para el óxido de titanio con: $r=2; 2,7$ y $3,1$; $S=1,4; 2,1$ y 3 y $P=entre 0,05$ y $0,5$.

5.1 Formación y características de los precursores oxídicos

En todos los casos, tanto en la síntesis de los precursores de los óxidos individuales (ZrO_2 y TiO_2) como en la de los óxidos mixtos ($Zr_xTi_{1-x}O_2$) se obtuvieron soles, geles y xerogeles homogéneos. El tiempo de maduración fue elegido por experiencias previas que se realizaron para determinar el tiempo que algunas muestras, con mayor o menor extensión, presentaron un fenómeno de sinéresis, expulsión de líquido sobrenadante en la parte superior del tubo, lo que implica un gel inhomogéneo. Por lo que se tomó ese tiempo como el máximo para dejar madurar el gel y que fue dependiente de cada composición.

Se vio que dependiendo de las relaciones utilizadas, al variar los parámetros S, r y P, los geles obtenidos evolucionaron de manera diferente. Al principio, todos fueron soles

homogéneas transparentes, que fueron gelificando en tiempos diferentes, algunas muestras al cabo de unos pocos minutos empezaron el proceso de gelificación, mientras que otras llevaron más tiempo. En todos los casos se obtuvieron geles autoportados, algunos fueron transparentes, otros traslúcidos y otros opacos, los cuales se pueden ver en la Figura 5.1.



Figura 5.1. Muestras de los geles autoportados, obtenidos luego de la síntesis.

Luego del secado en estufa, los xerogeles obtenidos fueron homogéneos, de colores amarillo, anaranjado o blanco, dependiendo del precursor oxídico involucrado y de las relaciones molares S, r y P. En la figura 5.2 se muestran ejemplos de los diferentes aspectos de xerogeles obtenidos.



Figura 5.2. Muestra de Xerogeles obtenidos luego del secado de los geles por 24h.

Los colores de los polvos obtenidos luego de la calcinación fueron dependientes del óxido metálico y de la temperatura del tratamiento térmico. Se vio que para el caso del ZrO_2 fueron polvos marrón claro en las muestras calcinadas a 300 °C, marrón más oscuro para las calcinadas a 400 °C, de color gris oscuro para las calcinadas a 600 °C y de color blanco

para las muestras calcinadas a 800 °C. El color gris oscuro para el óxido de circonio calcinado a 600 °C, es indicativo de que aún contiene residuo carbonoso que no fue eliminado, lo que significa que esa temperatura no es suficiente para obtener el ZrO_2 puro. En cambio para el caso del TiO_2 a 600 °C ya se obtuvieron polvos de color blanco, lo que significa que no quedan restos de residuo carbonoso provenientes del material orgánico utilizado en la síntesis. Para el caso de los óxidos mixtos, también se vio que se necesitan temperaturas de calcinación mayores a 600 °C para eliminar el material carbonoso.

El **Efecto Tyndall**, que recibe su nombre por el científico irlandés John Tyndal, es el fenómeno que ayuda por medio de la dispersión de la luz a determinar si una mezcla homogénea es realmente una solución o un sistema coloidal, como suspensiones o emulsiones. La luz que reciben las partículas es desviada de la trayectoria inicial y se hacen visibles las partículas. De este modo, el trayecto que sigue el rayo luminoso en una disolución coloidal es visualizado gracias a las partículas coloidales, convertidas en centros emisores de luz.

En este trabajo fue utilizado para poder distinguir los diferentes estadios por los que atraviesa el material en la síntesis de los óxidos por el método Solgel y poder detectar cuando se ha comenzado con los procesos de condensación, nucleación y crecimiento que conduce a la formación de nanopartículas en suspensión. En una solución inicial, donde aún no hay crecimiento de las partículas, el láser atraviesa la muestra y no es dispersado y este es el caso de las soluciones denominadas MA, siendo $M=Zr$ o Ti , que corresponden a una solución homogénea de los alcóxidos metálicos, alcohol como solvente y ác. acético como acomplejante para controlar la velocidad de hidrólisis. Cuando a esta solución inicial MA se le agrega gota a gota una solución denominada MB que contiene el reactivo hidrolizante, H_2O , se ve que comienza el proceso de formación de nanopartículas suspendidas, ya que se puede evidenciar la trayectoria del laser producto de la dispersión de la luz en el medio. Luego de un tiempo, este sol gelifica y el efecto se interrumpe porque ya no se cumple la condición de partículas en suspensión, sino que éstas ya han condensado, se han entrecruzado y crecido de modo que forman un gel. Todo este proceso es resumido y mostrado en forma de esquema en la Figura 5.3.

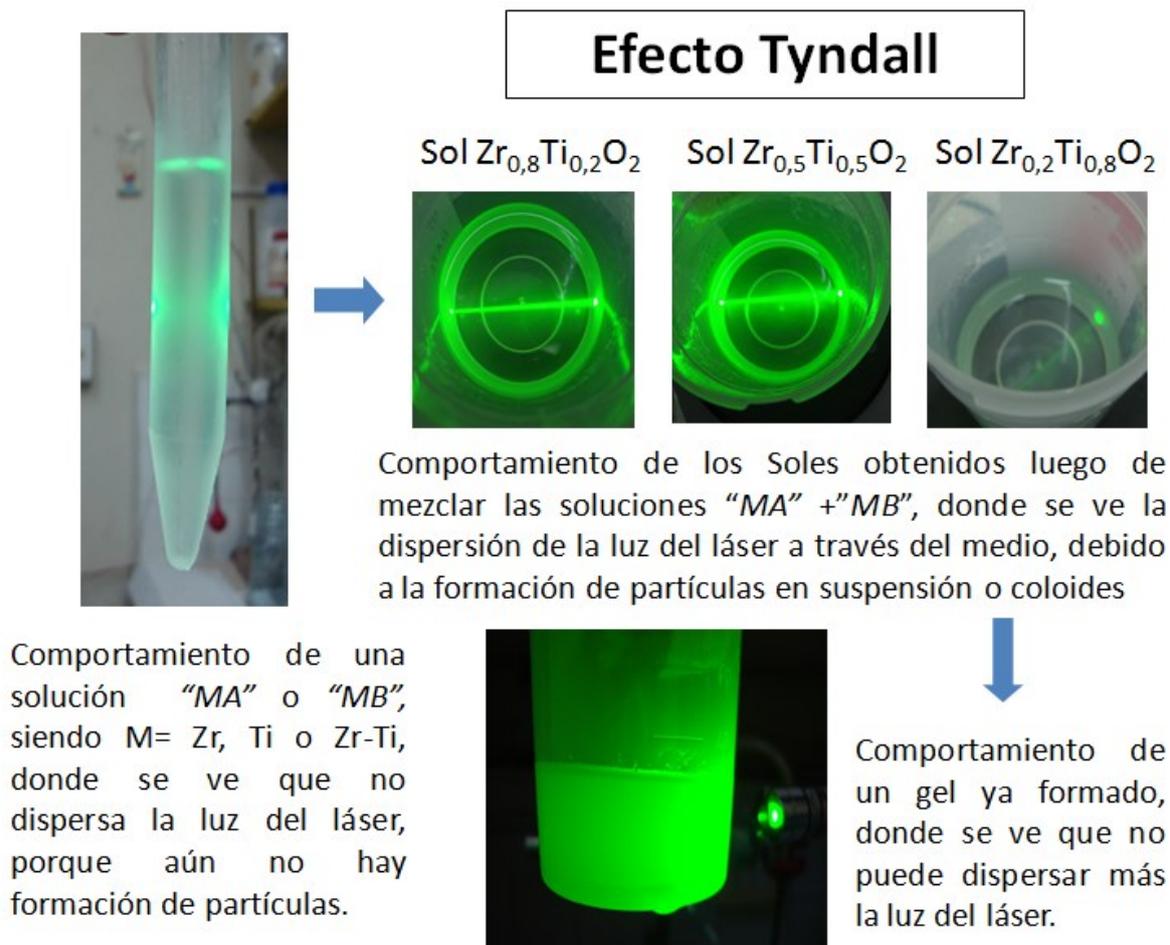


Figura 5.3. Secuencia de las reacciones que se llevan a cabo en el método Solgel utilizado para la síntesis de los precursores oxídicos.

5.2 Resultados y Discusión

5.2.1 Síntesis de ZrO_2

Para todos los casos estudiados, se ha alcanzado la obtención de geles homogéneos en lugar de precipitados, cuando la hidrólisis se llevó a cabo en presencia de ácido acético como acomplejante.

En los espectros de infrarrojo que se muestran en la Figura 5.4 A) y B), se ve claramente que el anión acetato actúa como un ligando y que modifica el precursor alcóxido a nivel molecular, debido a la presencia de las señales a 1440 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} para todas las muestras obtenidas (Zr 1-Zr 7), correspondientes a los aniones COO^- ligados al Zr^{4+} .

En la Tabla 5.1 se resume la nomenclatura utilizada para las diferentes muestras sintetizadas (Zr i) con los valores de S, r y P utilizados para cada caso.

Tabla 5.1: Valores de las relaciones molares (S, r y P) utilizados en las distintas muestras de Zr:

	S=[AcOH]/[Ti]	r= [H ₂ O]/[Ti]	P=[HNO ₃]/[Ti]
Zr 1	2	3	0,1
Zr 2	4	3	0,1
Zr 3	2	4	0,1
Zr 4	2	3	0,05
Zr 5	3	3	0,1
Zr 6	2	2	0,1
Zr 7	2	3	0,2

En los espectros FTIR también es posible observar que existen señales correspondientes a la materia orgánica, alrededor de los 1340 y 2895 cm⁻¹ que corresponde a las flexiones y estiramientos de grupos C-H, principalmente atribuidas a los disolventes ocluidos en los sólidos secos a baja temperatura. Además, pequeñas señales encontradas ~ 1125 y 1050 cm⁻¹ son característicos de estiramientos C-O-C y C-O, que identifican la posible formación de un éter durante la síntesis del sol-gel y al alcohol, respectivamente. Estas señales disminuyen conforme aumenta la temperatura de calcinación y algunas de ellas se conservan hasta los 400°C, reflejando con ello la importancia de la atmósfera de calcinación en este tipo de materiales (aire), la cual ayuda a la oxidación total de la materia orgánica remanente en el sólido. Por el contrario, se puede observar que las bandas situadas a 516 y 641 cm⁻¹, que se atribuyen al circonio hidroxilado [Zrx(OH)y], se intensifican y cambian ligeramente de posición después de los 400°C, originando señales que se localizan alrededor de los 500, 580 y 754 cm⁻¹ y que caracterizan al óxido de circonio. Estas bandas se obtendrían a partir de los 550°C, confirmando con esto, que el óxido de circonio (cristalino) se obtuvo en este trabajo desde los 400°C, coincidiendo con los resultados de los análisis térmicos y difracción de rayos X, demostrando que el mismo era cristalino.

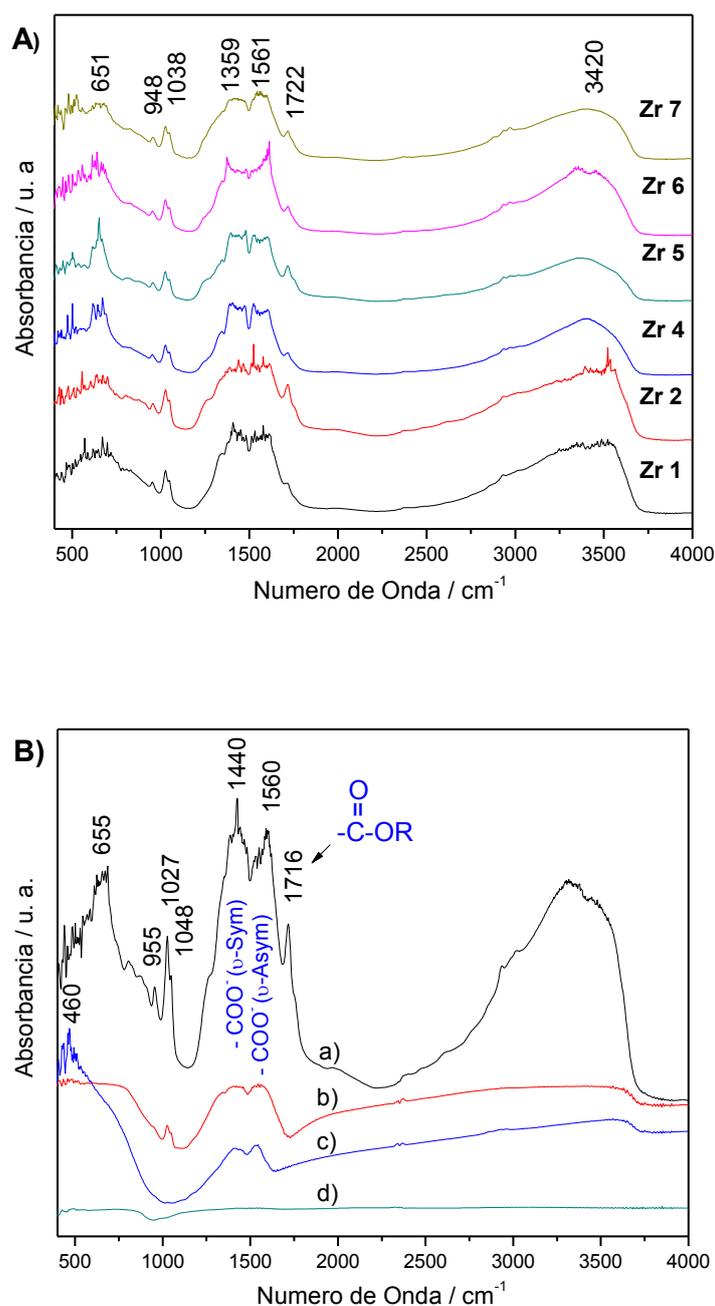


Figura 5.4. Espectros FTIR de los sólidos precursores de ZrO_2 sintetizados por método Solgel: **A)** Muestras Zr i , $i=1-7$, secos a 70 °C y **B)** Muestra Zr 3, tratada a diferentes temperaturas: **a)** 70 °C, **b)** 300 °C, **c)** 400 °C y **d)** 600 °C.

Por otro lado, los espectros FTIR indican la presencia de una gran cantidad de grupos hidroxilo, observados en la región de los 2500-3750 cm^{-1} , asignados a la frecuencia de estiramiento de los enlaces O-H de las diferentes especies presentes en los sólidos. Los grupos hidroxilo (-OH) se deben principalmente a la presencia de agua fisisorbida, agua estructural, alcoholes residuales y también a grupos unidos directamente a los iones Zr^{+4} (Zr-OH), lo que indicaría que el proceso de condensación no es completo (Zr-O-Zr).

La calcinación a diferentes temperaturas del óxido de circonio permite seguir la evolución de las bandas en toda la zona del espectro. En la Figura 5.4 B) se puede ver que luego de un tratamiento térmico hasta 400 °C por 4 h, todavía son visibles las bandas de los ligando acetatos en 144 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} , pero también se puede ver que las intensidades disminuyen con el aumento de la temperatura y que comienzan a aparecer señales a menor energía ($\sim 460 \text{ cm}^{-1}$) atribuibles a los enlaces Zr-O-Zr de la formación incipiente del ZrO_2 . Es por ello la importancia de la atmósfera de calcinación en aire, la cual ayuda a la oxidación total de la materia orgánica remanente en el sólido. Además puede observarse que después de los 300°C la mayor parte del agua ha sido removida, ya que las señales de los grupos -OH han desaparecido (banda ancha e intensa centrada en $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$).

Los análisis de infrarrojo (FTIR) realizados en la región de 400 a 4000 cm^{-1} coinciden con los resultados obtenidos en el estudio térmico, que se muestra en la Figura 5.5, obtenidos por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde se ve que tanto la cristalización del ZrO_2 como la descomposición y eliminación del material orgánico, ocurren en dos procesos exotérmicos bien definidos que comienzan en $\sim 315 \text{ °C}$ y terminan en $\sim 530 \text{ °C}$, lo cual concuerda con lo observado por FTIR y que no se eliminaron a 400 °C los grupos acetatos, ligados al Zr.

Del estudio térmico realizado por DSC se pueden analizar los procesos termodinámicos que están ocurriendo al tratar térmicamente el gel seco (xerogel) en aire hasta 550 °C. Se pueden ver dos zonas endotérmicas entre $\sim 100 \text{ °C}$ y $\sim 225 \text{ °C}$ relacionadas con la desorción y eliminación de agua y de la mezcla de alcoholes (normal e isopropanol) que pueden haber quedado fisi y quimisorbidos en la estructura luego del secado a 70 °C. Además, se puede ver que el proceso de eliminación de la materia orgánica, provenientes de los precursores de síntesis, se lleva a cabo en más de una etapa exotérmica, que comienza a partir 230 °C y termina en 550 °C, lo que implica que los ligandos orgánicos estarían unidos con diferente fuerza al Zr.

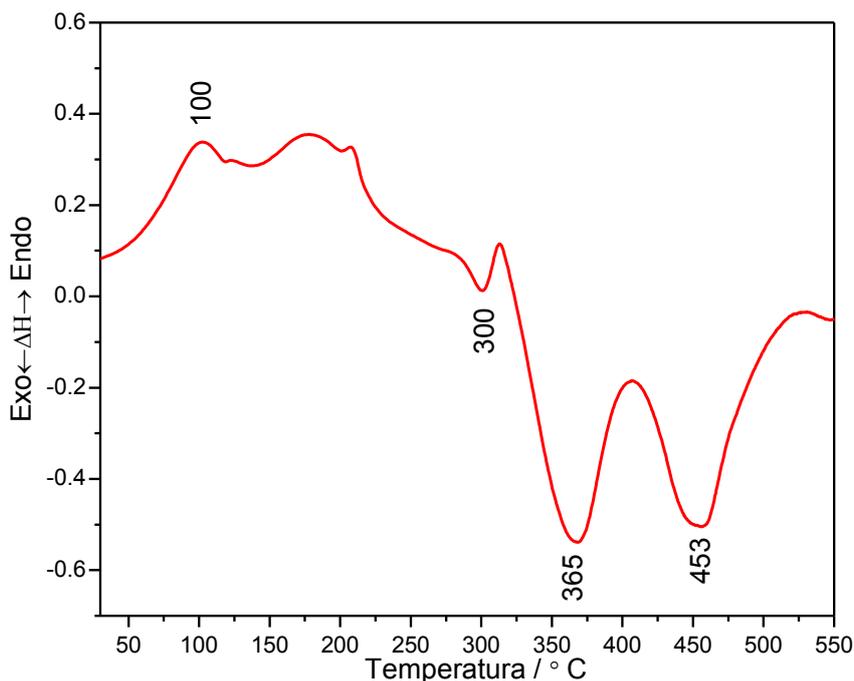


Figura 5.5. DSC del precursor de ZrO_2 , realizado en aire hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$ a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

No hay evidencia experimental suficiente para poder diferenciar los procesos de cristalización y transformación de fase del ZrO_2 , con los procesos oxidativos del material orgánico. Basados en diferentes bibliografías, ambos estarían ocurriendo en forma simultánea dentro de los 2 picos exotérmicos anchos centrados en 365 y 453 cm^{-1} (Figura 5.5).

Con la técnica XRD podemos analizar la estructura cristalina del ZrO_2 obtenido a diferentes temperaturas de calcinación, donde se vio que inicialmente el sólido obtenido es amorfo hasta los $300\text{ }^\circ\text{C}$ y a partir de los $400\text{ }^\circ\text{C}$ cristaliza en la fase tetragonal de ZrO_2 , Figura 5.6 a). Además se observó que dicha fase permanece estable hasta los $600\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 5.6 b), aunque ya se evidencia que comienza a sufrir una transición de fase de tetragonal a monoclinica y que dicha transición no es completa aún hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$, como se muestra en la Figura 5.6 c), ya que coexisten ambas fases siendo la fase monoclinica la fase mayoritaria.

Estos resultados de XRD coinciden con los de DSC, antes de $400\text{ }^\circ\text{C}$ se produce la cristalización de la fase tetragonal y entre 400 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ la transformación de fase de tetragonal a monoclinica del ZrO_2 . Estos resultados coinciden con los de otros autores que han estudiado la estabilización de la fase tetragonal del ZrO_2 por método solgel [Bokhimi X., 1999].

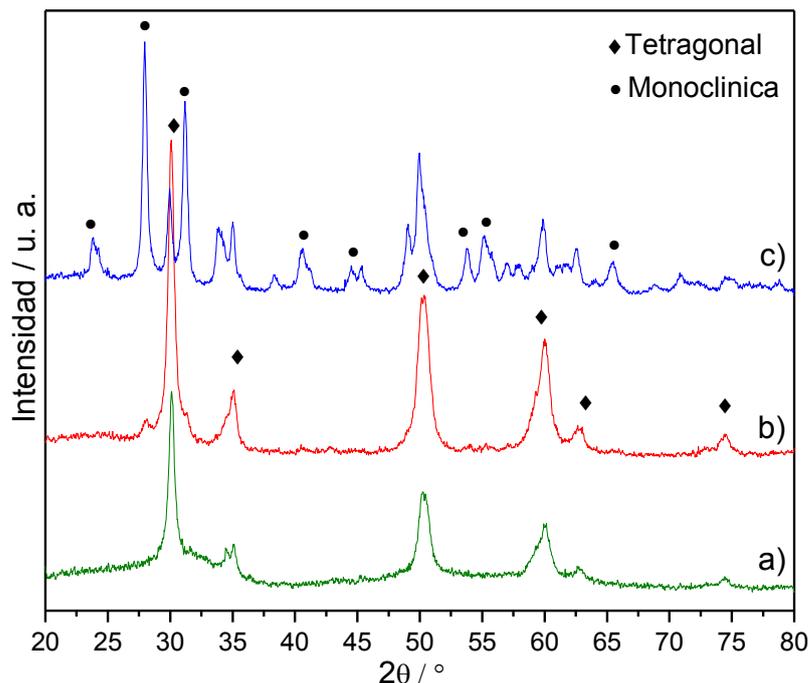


Figura 5.6. Diagramas XRD de las muestras de ZrO_2 con la relación molar $p=0,2$ luego de ser tratada en aire: a) $400^\circ C$, b) $600^\circ C$ y c) $800^\circ C$.

Los tamaños de cristalitas se calcularon mediante la fórmula de Scherrer [Bermudez Polonio J., 1981]:

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$$

D: Tamaño de cristalito, **K:** 1,89 para radiación $K\alpha$ (Cu), λ : longitud de onda ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), β : Ancho (en radianes) a la altura media del pico $2\theta: 30^\circ$ (correspondiente al plano [111] del polimorfo tetragonal) y θ : ángulo de la difracción correspondiente.

Los tamaños calculados para la fase tetragonal a $400^\circ C$ fueron de $\sim 15 \text{ nm}$ y se vio que el tamaño de cristalitas no se modificó para las muestras calcinadas a $600^\circ C$. Por lo que se ve la estabilización de la fase tetragonal de ZrO_2 con tamaño de cristalitas de 15 nm y estos resultados coinciden con lo propuesto por Garvie [Garvie R., 1965]. El aumento de la temperatura de calcinación a $800^\circ C$ produjo además de la transición gradual de t- ZrO_2 a m- ZrO_2 , el aumento del tamaño de cristalitas a $\sim 20 \text{ nm}$. Se puede ver que habría un tamaño de partícula crítico a partir del cual por debajo se favorece la formación del polimorfo tetragonal y por encima de ese tamaño está favorecido el polimorfo monoclinico, en este caso el tamaño de cristalitas crítico en la circonia tetragonal pura estaría entre $15-20 \text{ nm}$, lo

cual es coincidente con lo informado por otros autores [Wu N.L., 2001].

Por espectroscopía laser Raman (LRS), mostrado en la Figura 5.7 B), se pudo comprobar la existencia de las mismas fases del ZrO_2 observadas ya por XRD. La señales Raman de las muestras calcinadas a 800 °C corresponden a las bandas de las fases monoclinica y tetragonal, asignación que se efectuó en base a datos publicados por Barberis et al. [Barberis, P., 1997]. En las Tabla 5.2 se indican los valores correspondientes a cada fase cristalina del óxido de circonio.

Tabla 5.2: Señales Raman de las fases de ZrO_2 [Barberis, P., 1997].

Fase monoclinica		Fase tetragonal	
Frecuencia Raman (cm^{-1})	Intensidad Relativa (%)	Frecuencia Raman (cm^{-1})	Intensidad Relativa (%)
158,0	1,3	145,9	12,8
177,4	52,4		
189,5	42,6		
221,4	9,3	267,1	100,0
306,0	23,2	315,1	42,6
332,5	42,8		
346,6	37,1		
381,1	51,4		
474,6	100,0	456,0	18,2
500,2	20,4		
537,1	14,9		
557,9	25,4		
615,2	49,6	607,1	20,1
637,6	69,0	644,5	57,3

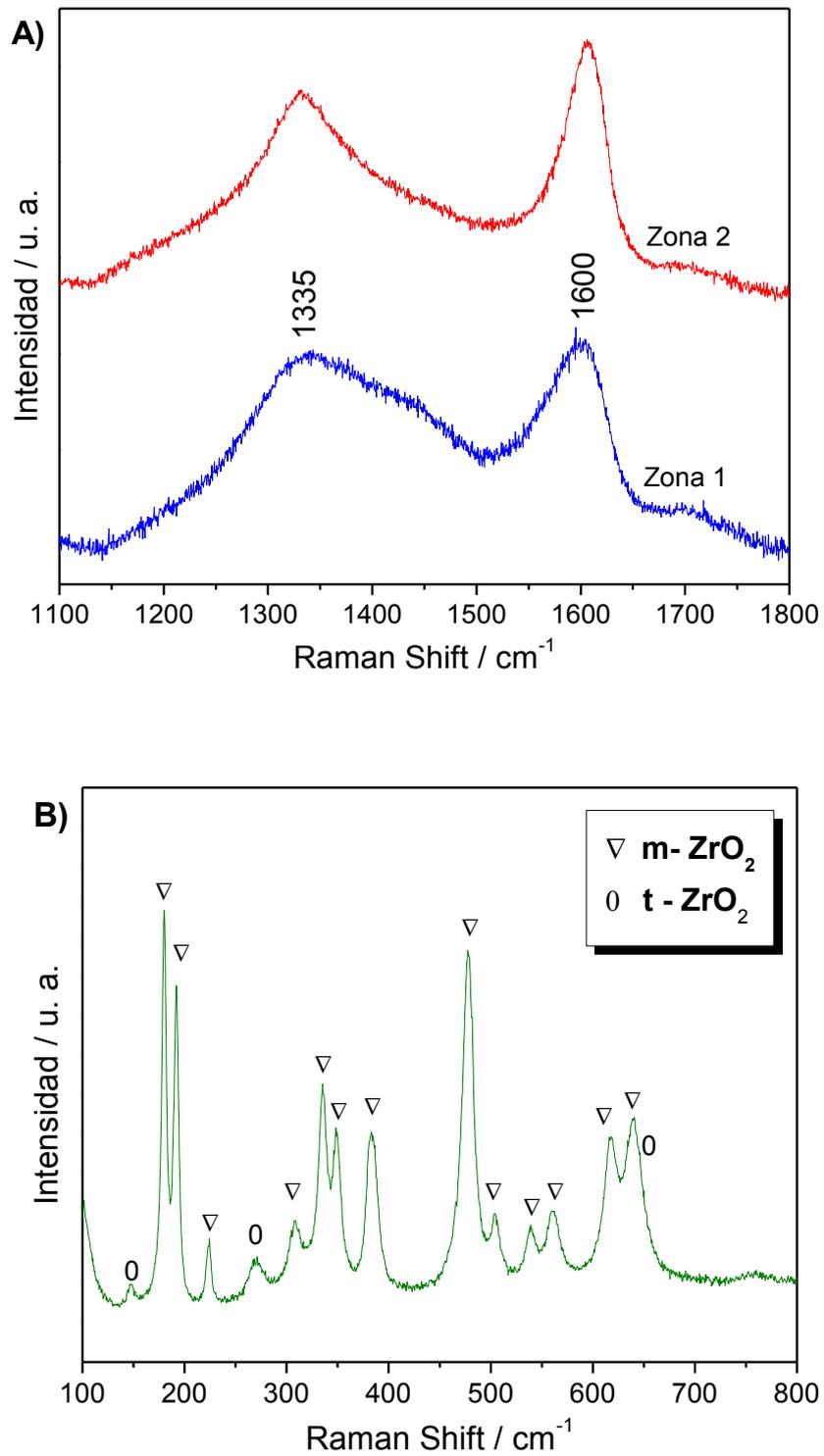


Figura 5.7. Espectros Raman del ZrO₂, obtenidos luego del tratamiento térmico en aire a 5 °/min a: **A)** 600 °C por 4h en dos zonas diferentes de la muestra y **B)** 800 °C por 4h.

Solo se muestran los sólidos calcinados a 800 °C (Figura 5.7 B), ya que las muestras calcinadas a menores temperaturas presentaron el fenómeno de fluorescencia, lo que evitó que se pudieran ver las señales Raman en el rango de 100 a 800 cm^{-1} .

Sin embargo, en las muestras calcinadas a 600 °C se pudieron ver las señales a 1335 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} (Figura 5.7 A), atribuidas a las bandas D y G respectivamente, asociadas a carbono microcristalino. Esto confirmaría la suposición realizada más arriba, que una temperatura de calcinación de 600 °C, por el color del polvo gris oscuro, sería insuficiente para eliminar todo el material carbonoso.

Por microscopía electrónica de barrido (SEM), se estudió la distribución de tamaño y la morfología del óxido de circonio obtenido luego de la síntesis por solgel.

En la Figura 5.8 A), se muestra una imagen de la distribución de los aglomerados obtenidos para el xerogel, precursor del ZrO_2 , seco a 70 °C. Se puede observar que las partículas tienen formas y tamaños irregulares, con una amplia distribución de tamaños de aglomerados. En la Figura 5.8 B) se muestra una imagen de los detalles de las superficies de los aglomerados de la misma muestra. Se puede notar que la muestra presenta un aspecto granular formado por partículas de forma esférica.

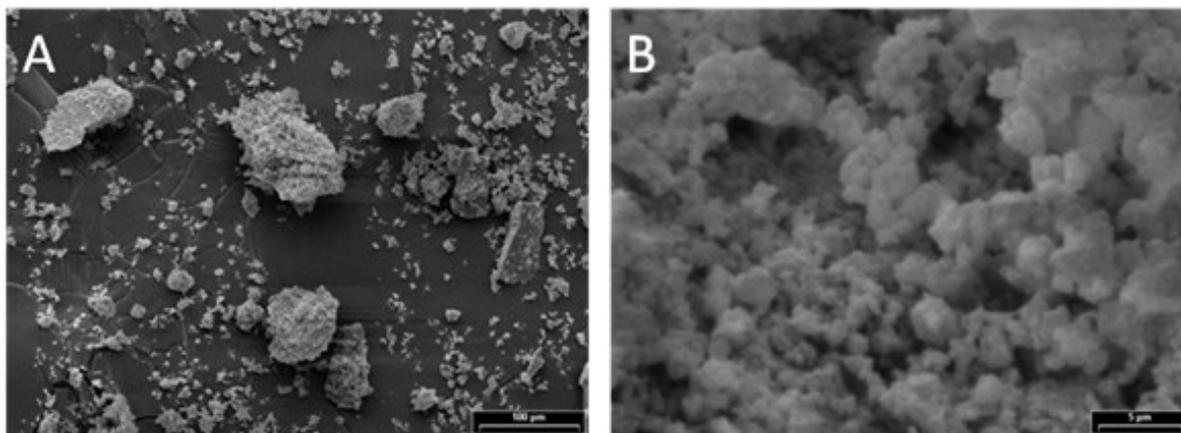


Figura 5.8. Imagen SEM de la muestra precursora de ZrO_2 : **A)** La distribución de aglomerados y **B)** Los detalles superficiales de aglomerados.

Se puede decir que el estudio realizado de diferentes condiciones de síntesis de ZrO_2 por método Solgel utilizadas en este trabajo, sirvió para mostrar y concluir que se puede obtener y estabilizar la fase tetragonal de ZrO_2 , fase de alta temperatura (>1200 °C) a temperatura mucho menor (~ 400 °C) con tamaño de cristalita <20 nm y que la misma permanece estable hasta los 600 °C. Los resultados mostraron, en éste intervalo de temperaturas estudiadas, que se puede obtener un ZrO_2 nanocristalino y mesoporoso (mostrado más adelante en la parte de la síntesis de los óxidos mixtos).

Se vio que la temperatura de calcinación es uno de los parámetros de síntesis más importantes para el óxido, ZrO_2 , y que de esta variable dependen las propiedades fisicoquímicas y la estructura cristalina del óxido sintetizado, por lo que se puede decir que acorde a las características que se requieran en el material, será la temperatura de calcinación a elegir y no así tan dependiente de las relaciones molares utilizadas, al menos para las estudiadas en este trabajo, donde no se encontraron diferencias significativas.

5.2.2 Síntesis de TiO_2

En este caso, también se han obtenido geles homogéneos en lugar de precipitados y esto se debe a la presencia del ácido acético como acomplejante del alcóxido de Ti, que lo hace menos reactivo frente al proceso de hidrólisis. Esto se puede comprobar, al igual que para el caso del circonio, con los espectros de infrarrojo que se muestran en la Figura 5.9 A) y B), donde se ve claramente las señales correspondientes al anión acetato como ligando.

En la Tabla 5.3 se resume la nomenclatura utilizada para las diferentes muestras sintetizadas (Ti i) con los valores de S, r y P utilizados para cada caso.

Tabla 5.3: Valores de las relaciones molares (S, r y P) utilizados en las distintas muestras de Ti

	$S=[AcOH]/[Ti]$	$r= [H_2O]/[Ti]$	$P=[HNO_3]/[Ti]$
Ti 1	2,1	3,1	0,11
Ti 2	2	3,1	0,11
Ti 3	2,1	2,7	0,11
Ti 4	2,1	3,1	0,06
Ti 5	3	3,1	0,11
Ti 6	2,1	2	0,11
Ti 7	2,1	3,1	0,2

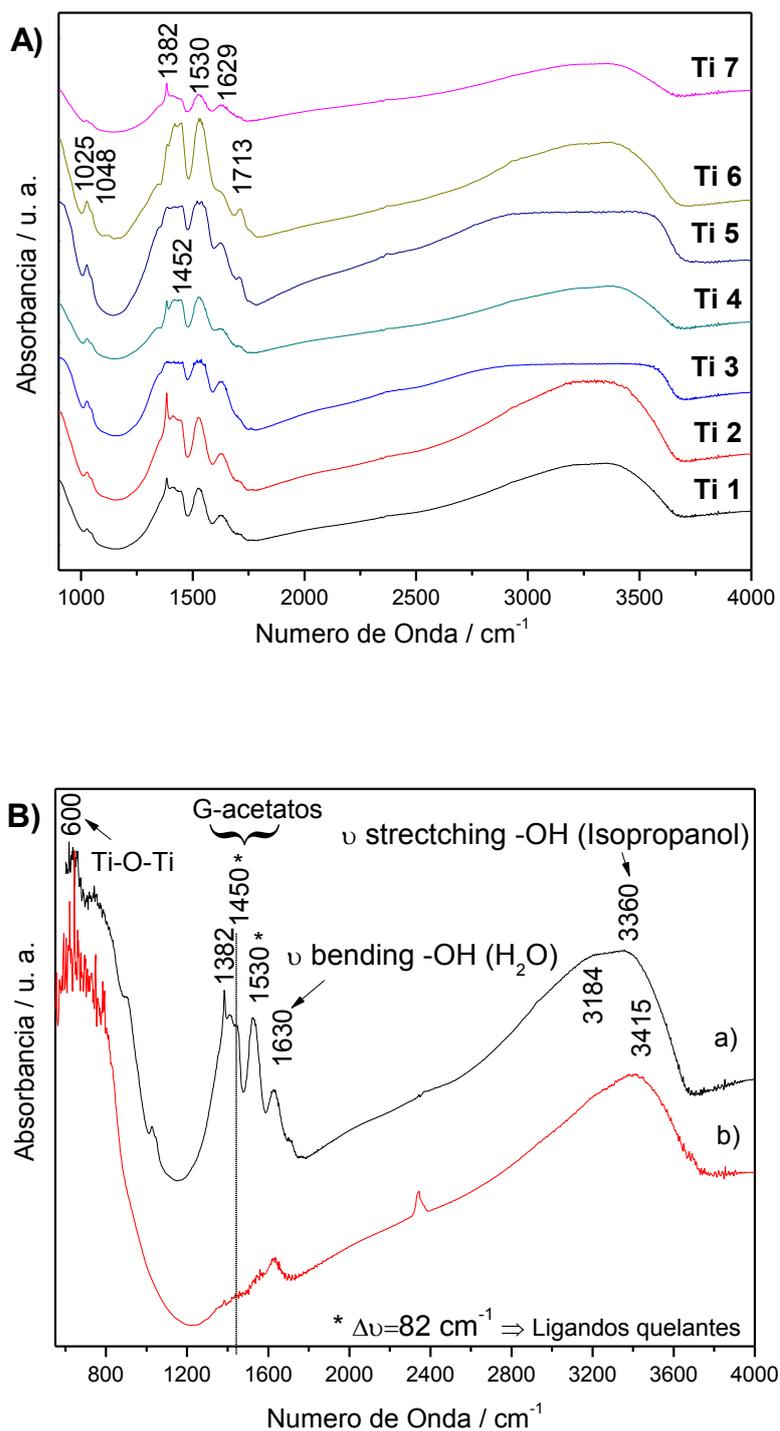


Figura 5.9. Espectros FTIR de los sólidos precursores de TiO₂ sintetizados por método Solgel: **A)** Muestras Ti i, i=1-7, secos a 70 °C y **B)** Muestra Ti 1, tratada a diferentes temperaturas: **a)** 70°C y **b)** 400 °C.

De la Figura 5.9 B) se puede observar que ya no son visibles las señales de los ligandos acetatos quelantes en 1532 y 1448 cm^{-1} [Doeuff S., 1987], luego de la calcinación a 400 °C por 4 h, señales que si están presentes para todas las muestras precursoras (Ti 1- Ti 7) secas a 70 °C , Figura 5.9 A).

Se puede decir, que además de la formación de grupos acetatos unidos al Ti, en las muestras sintetizadas (Ti 1- Ti 7) ya se produjo el proceso de condensación, ya que se puede ver la banda correspondiente a la vibración del grupo Ti-O-Ti, y señales a menor energía ($\sim 600\text{ cm}^{-1}$) asociadas a la red de óxido de Titanio [McDevitt N. T., 1964] y la banda a 1630 cm^{-1} correspondiente a los grupos -OH de las moléculas de H_2O obtenidas como producto de las reacciones de condensación (grupos -Ti (OH) que dan Ti-O-Ti) donde se libera H_2O como producto [Lopez T., 1992]. Las bandas a 1025 - 1048 cm^{-1} son atribuidas a enlaces Ti-OH. También se pueden ver las señales correspondientes a los grupos -OH del isopropanol formado en la reacción de hidrólisis [Jiang D., 2008] y los unidos al titanio (Ti-OH) en la zona de 3100 - 3400 cm^{-1} . Tanto el agua como el alcohol, quedarían retenidos en el sólido (xerogel) y no son eliminados en el secado, lo que coincide con lo que se ve por DSC, pico endotérmico a 111 °C (Figura 5.10). Las señales 1713 cm^{-1} y 1382 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del grupo C=O asimétricas y simétricas, respectivamente [Nakamoto K., 1978] las cuales pueden pertenecer al ácido acético libre o a un grupo acetato monodentado unido al Ti [Doeuff S., 1987].

De la Figura 5.9 B), hay que señalar que todas bandas características de IR, de los grupos Ti-O-R han desaparecido por completo (2360 cm^{-1} y 1125 cm^{-1}). Esto sugiere que ahora se tiene un acetato de titanio polimérico en los que todos los grupos -OR de los alcóxidos se han eliminado. Luego se ve que las muestras tratadas térmicamente a 400 °C ya no presentan las señales de los grupos acetatos. Esto resulta coherente con lo observado por DSC (Figura 5.10), donde se ve que la cristalización del TiO_2 ocurre en un proceso exotérmico que comienza a 300 °C y termina antes de 400 °C , junto con el cual también ocurre la eliminación del material orgánico, lo que implica que ya no quedan grupos acetatos en la estructura.

Tanto para los casos de los xerogeles precursores de TiO_2 , como de los de ZrO_2 visto anteriormente, la espectroscopia Infrarrojo (FTIR) parece ser una técnica adecuada para obtener información sobre el modo de coordinación de los ligandos, en este caso los ligando acetatos, del ácido acético utilizado como acomplejante. Además, ligandos monodentados y bidentados pueden ser bien distinguidos. La posición y la separación de las bandas de infrarrojo también dependen de la naturaleza del átomo metálico. Existen muchas correlaciones entre los espectros de infrarrojo y los datos estructurales de acetatos metálicos, por ejemplo Von Thiele y Panse [Von Thielc K.H., 1978] dan un análisis

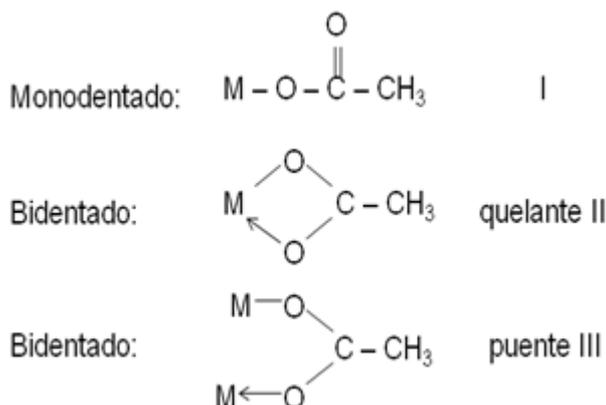
detallado de las señales IR y la estructura del acetato de Ti (IV). En la Tabla 5.4 se resumen los valores de las señales IR correspondiente a los modos de vibración de los diferentes ligandos acetatos.

Tabla 5.4: Vibraciones de enlaces de ligandos acetatos en diferentes complejos de coordinación de Ti [Von Thielc K.H., 1978].

Modo de vibración	$\nu_{Asym} (COO)$ (cm^{-1})	$\nu_{Sym} (COO)$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{Asym}$ (cm^{-1})
Monodentado I	1720	1295	425
Bidentado quelante II	1550	1470	80
Bidentado puente III	1590	1430	160

Las vibraciones de estiramiento simétricas $\nu_{sym} (COO)$ y antisimétricas $\nu_{asym} (COO)$ de los iones acetato libres se encuentran a 1416 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} respectivamente. La separación de frecuencia es de $\Delta\nu=144\text{ cm}^{-1}$. Para el ligando acetato monodentado I, el modo de vibración $\nu (C=O)$ se encuentra a mayor frecuencia que $\nu (COO)$, mientras que la vibración $\nu (C-O)$ se encuentra a frecuencias más bajas que $\nu_{sym} (COO)$ y la separación de frecuencia es mucho más grande que $\Delta\nu=400\text{ cm}^{-1}$. Tal separación no se observa cuando el ligando acetato se encuentra como bidentado (II) o (III). La separación de frecuencias se encuentra entre 80 cm^{-1} y 160 cm^{-1} . No es obvio en este caso distinguir entre (II) y (III), pero los puentes acetatos suelen dar lugar a una mayor separación de $\Delta\nu$ entre 120 cm^{-1} y 160 cm^{-1} [Nakamoto K., 1978].

Modos de coordinación de los grupos acetatos [Doeuff S., 1987]:



De lo observado por la técnica DSC (ver Figura 5.10), se puede ver un único pico endotérmico centrado en 111 °C, proceso que culmina en ~ 150 °C, y que corresponde a la desorción y eliminación de agua y alcohol ocluidos en la estructura del xerogel. Luego le sigue un gran pico exotérmico que comienza en 300 °C y culmina a 400 °C, que involucra dos procesos simultáneos, el proceso de cristalización del TiO₂ y la eliminación del material orgánico, proveniente de la síntesis.

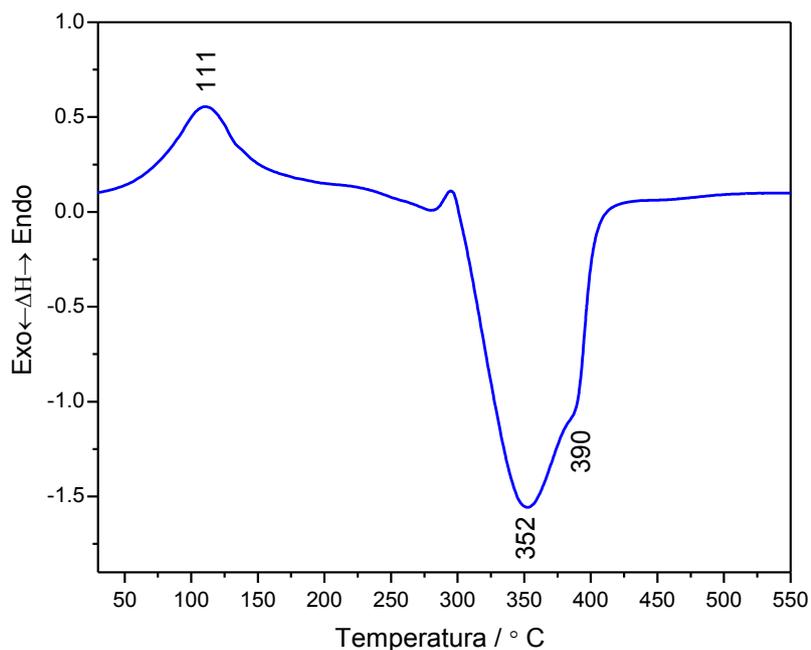


Figura 5.10: DSC del xerogel precursor de TiO₂ en aire hasta 550 °C a 5 °C/min.

Los resultados obtenidos con XRD mostraron que hasta 300 °C no se obtuvieron fases cristalinas de TiO₂ concordando con lo observado por DSC, donde se ve que el proceso de cristalización comienza luego de 300 °C. En todos los casos, para todas las relaciones "S", "r" y "P" estudiadas, las muestras desde Ti 1-Ti 7 y Ti I-Ti XIV fueron cristalinas a 400 °C y presentaron estructura anatasa correspondiente al TiO₂, como se puede ver en la Figura 5.11 a). Estos resultados coinciden con el DSC mostrado, donde se ve que el proceso de cristalización terminaría antes de los 400 °C, retornando a la línea de base (Figura 5.10). Luego con temperaturas de calcinación ≥400 °C, para el caso a 600 y 800 °C, las fases cristalinas que se obtuvieron dependieron de las condiciones de síntesis utilizadas. Para todas las muestras Ti i (i=1-6), se obtuvo la fase anatasa a 600 °C, como se muestra en la Figura 5.11 b), en cambio la muestra Ti 7 (P=0,2), con mayor cantidad de HNO₃ utilizado como catalizador, presentó mezcla de fases anatasa y rutilo a esa misma temperatura (no mostrado). Las muestras Ti 1- Ti 6 luego sufrieron una transición de fase,

ya que presentaron mezcla de fases anatasa-rutilo a 800 °C, siendo la fase rutilo la mayoritaria (no mostrado) y en cambio la muestra Ti 7 presento solo fase rutilo a esa temperatura, Figura 5.11 c), con lo cual se puede decir que esta muestra presentó la transición de fase a menor temperatura que el resto ($T < 600$ °C).

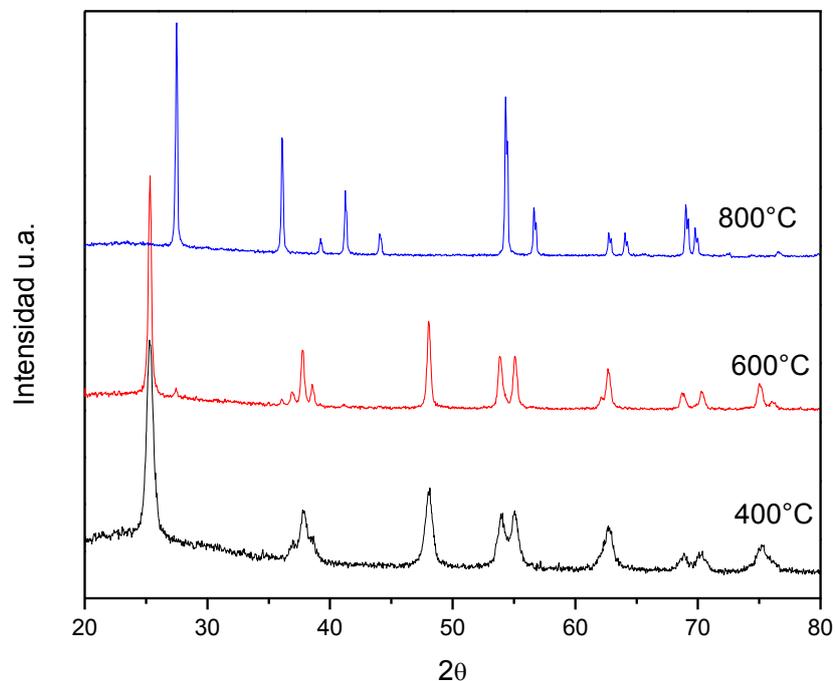


Figura 5.11. Difractogramas de los precursores de TiO₂: a) Muestras M1-M6 calcinadas a 400 °C, b) Muestras Ti 1- Ti 6 calcinadas a 600 °C y c) Muestra Ti 7 calcinada a 800 °C.

Del análisis de estos resultados surgió la idea de estudiar si el HNO₃ influía en la estructura cristalina del TiO₂, ya que la muestra Ti 7 fue la que presentó un comportamiento diferente a las restantes.

En la Tabla 5.5 se resume la nomenclatura utilizada para las diferentes muestras denominadas con números romanos desde Ti I hasta Ti XIV, donde se fue variando el valor P desde 0,05 hasta 5, permaneciendo S y r constantes.

Tabla 5.5: Valores de las diferentes relaciones molares "P" utilizadas en las distintas muestras de Ti I-Ti XIV.

	$S=[AcOH]/[Ti]$	$r= [H_2O]/[Ti]$	$P=[HNO_3]/[Ti]$
Ti-I	2	3	0,05
Ti-II	2	3	0,1
Ti-III	2	3	0,15
Ti-IV	2	3	0,18
Ti-V	2	3	0,2
Ti-VI	2	3	0,23
Ti-VII	2	3	0,25
Ti-VIII	2	3	0,28
Ti-IX	2	3	0,3
Ti-X	2	3	0,33
Ti-XI	2	3	0,35
Ti-XII	2	3	0,4
Ti-XIII	2	3	0,45
Ti-XIV	2	3	0,5

Del análisis de los resultados obtenidos por XRD (Figura 5.12 y 5.13) se puede ver que la cantidad de HNO₃ tendría una influencia en la estructura cristalina del TiO₂. Las muestras Ti I- Ti IV, correspondientes a valores de P<0,18, mantienen la fase anatasa para una temperatura de calcinación de 600 °C, Figura 5.12. Mientras que las muestras Ti V- Ti XIV, correspondiente a valore 0,2<P<0,5, presentaron mezcla de fase anatasa-rutilo a la misma temperatura de calcinación. Esto indicaría que la temperatura de transición de fase, desde la fase anatasa a la fase rutilo, de las muestras con P<0,18 se encuentra entre 600 y 800 °C, mientras que para las muestras con valores 0,2<P<0,5 la transición de fase se da a menor temperatura, antes de los 600 °C.

En todos los casos (Ti I- Ti XIV), a 800 °C se obtuvo la fase de rutilo, como fase mayoritaria y cabe señalar que en ninguno de los casos estudiados se obtuvo la fase brookita, como estructura cristalina del TiO₂.

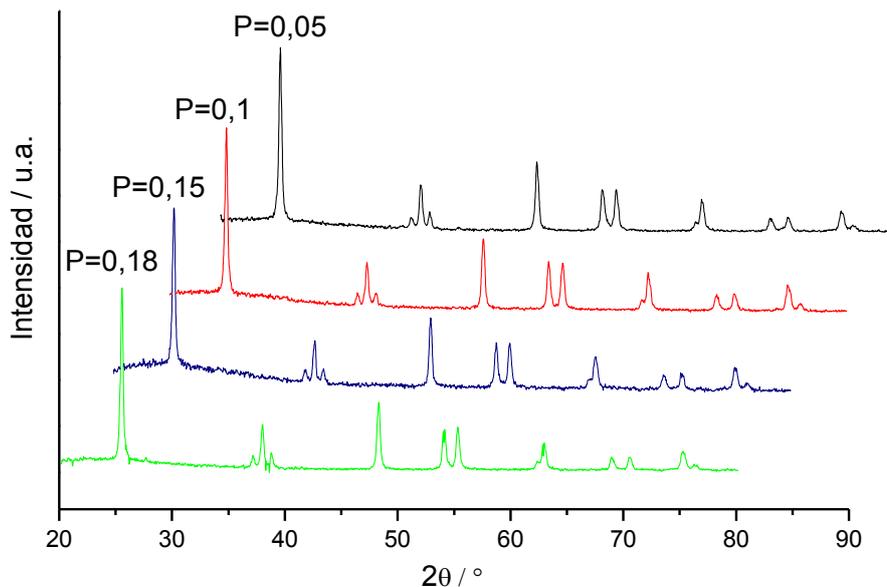


Figura 5.12: Difractogramas de las muestras precursoras desde Ti I hasta Ti IV, luego de ser tratadas en aire a 600 °C por 4h.

Los tamaños de cristalita, calculados con la ecuación de Scherrer, para la fase anatasa obtenida a 400 °C fueron <10 nm, confirmando la obtención del óxido de titanio nanocristalino. En cambio a 600 °C el tamaño de cristalita es de 34-37 nm y para temperaturas de calcinación a 800 °C se obtuvieron tamaño de cristalita mayores o iguales a 100 nm, siendo ya no válido aplicar el método de Scherrer. La temperatura de calcinación provoca el crecimiento en el tamaño de las cristalitas y el sinterizado de las partículas. La fase rutilo obtenida a partir de 600 °C tiene un tamaño de cristalita entre 60-70 nm.

El cambio o transición de fases se debe al efecto de la temperatura de calcinación y por otro lado se puede concluir que la cantidad de ácido nítrico ("P"), utilizado en la síntesis de TiO₂, tiene efecto en la desestabilización del polimorfo anatasa.

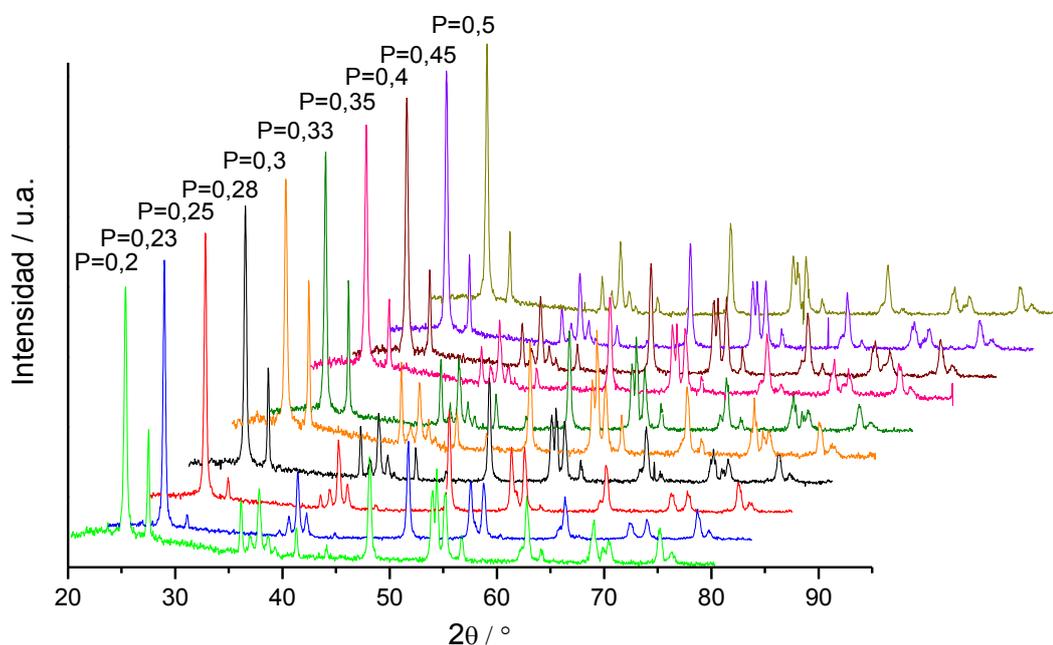


Figura 5.13: Difractogramas de las muestras precursoras Ti V hasta Ti XIV, luego de ser tratadas en aire a 600 °C por 4h.

Se conoce que la fase anatasa, que pertenece al grupo espacial D^{19}_{4h} , tiene 6 modos Raman activos ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) y en cambio la fase rutilo, que pertenece al grupo espacial D^{14}_{4h} , del análisis de teoría de grupo se deduce que tiene 4 modos Raman activos ($A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$) [Balachandran U. 1982]. El espectro Raman de la fase anatasa de TiO_2 fue investigado por Ohsaka, quien identificó seis bandas permitidas de primer orden a 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) y 639 cm^{-1} (E_g) [Ohsaka T., 1978 y 1980].

Como se mostró anteriormente por XRD, para todos los casos con diferentes valores de relaciones “s” y “r” estudiadas, siendo $s=[AcOH]/[Ti]$ y $r=[H_2O]/[Ti]$, se obtuvo la fase anatasa hasta 600 °C. Esta fase pudo ser identificada por señales Raman a 398 cm^{-1} (B_{1g}), 517 cm^{-1} (A_{1g}) y 639 cm^{-1} (B_{1g}), como las mostradas en la Figura 5.14 a) para el caso $p=0,1$ calcinada a 600 °C. No se pudo ver la banda principal de la fase anatasa a 147 cm^{-1} (E_g) por estar fuera del rango de trabajo ($198\text{--}978\text{ cm}^{-1}$) [Zhu K-R., 2005].

En la Figura 5.14 se muestran los espectros Raman obtenidos para las síntesis de TiO_2 cristalino, utilizando diferentes cantidades de ácido nítrico ($P= [HNO_3]/[Ti]$), muestras calcinadas a 600 y 800 °C. Como se observó por XRD para todos los valores de “P” se

obtuvo la fase anatasa a 400 °C que fue estable hasta 600 °C para $P < 0,18$ (Figura 5.12), corroborada por Raman por las señales a 398 cm^{-1} (B_{1g}), 517 cm^{-1} (A_{1g}) y 639 cm^{-1} (E_g), Figura 14 a).

Basados en los resultados obtenidos por XRD a partir de $P \geq 0,2$ a 600 °C se evidencia la formación de la fase rutilo (Figura 5.13) y esto coincide con los resultados obtenidos por Raman, señales a 447 cm^{-1} (E_g) y 612 cm^{-1} (A_{1g}) de la fase rutilo, pero además aparecen bandas correspondientes a la fase anatasa, como se puede ver en la Figura 5.14 b). Mientras que a 800 °C, para todos los casos solo se encontraron señales correspondientes a la fase rutilo, Figura 5.14 c), no se pudo observar la señal a 235 cm^{-1} por estar fuera del rango de trabajo del equipo utilizado ($305\text{-}1073 \text{ cm}^{-1}$) y se puede notar que no se ven señales Raman de la fase anatasa, pero si aparecen las señales por XRD para las muestras $P < 0,18$.

Para el estudio de la influencia del HNO_3 ("P") en la estructura cristalina del TiO_2 se puede inferir que la técnica Raman fue una herramienta sensible que aportó evidencia complementaria para la identificación de las fases presentes, aunque presentara una pequeña diferencia con lo observado por XRD y esto se podría deber a la presencia de fases minoritarias no detectadas por Raman, como sería el caso de la fase anatasa o podría deberse a la inhomogeneidad de la muestra.

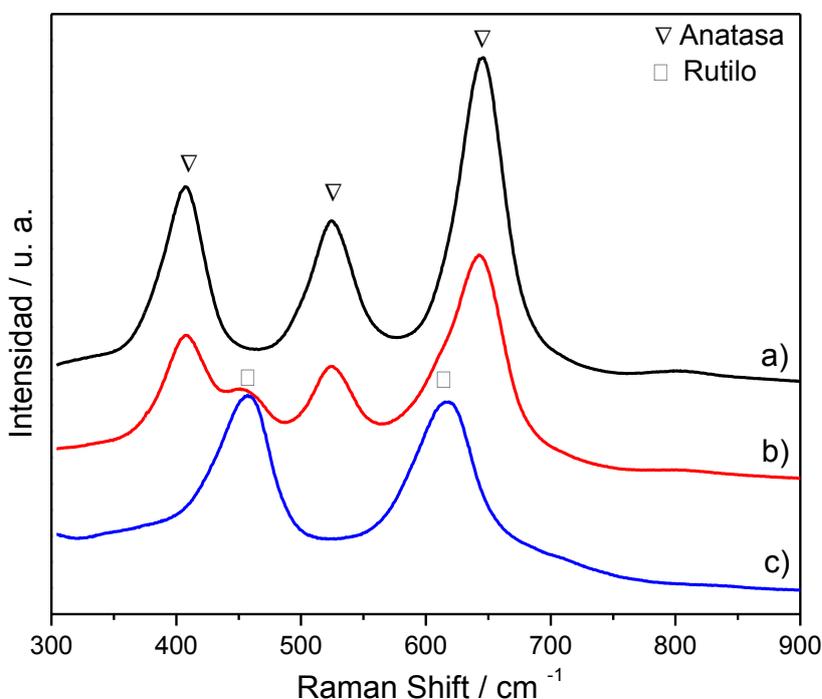


Figura 5.14: Espectros Raman de las muestras de TiO_2 luego del tratamiento térmico en aire a) $P < 0,18$ a 600°C, b) $P > 0,2$ a 600°C y c) $0,05 < P < 0,5$ a 800°C

La fase anatasa tetragonal ($I4_1/amd$) contiene dos unidades fórmula TiO_2 en cada una de las celdas unidad primitiva y la fase rutilo también tetragonal ($P4_2/mnm$) tiene dos moléculas TiO_2 en la celda unidad. El ensamblado y disposición de los octaedros tiene efecto en la estructura cristalina, los octaedros $(TiO_6)^{2-}$ pueden compartir los bordes y los vértices de diferentes maneras, modificando así la forma en la cual se unen entre sí para formar la estructura del cristal, como se muestra en la Figura 5.15. En la fase rutilo, dos bordes opuestos se comparten de cada octaedro formando una cadena lineal a lo largo de la dirección (001) y las cadenas se enlazan entre sí mediante el intercambio de oxígeno de los átomos de las esquinas. En cambio, en la fase anatasa existen cuatro bordes compartidos por octaedro y no se comparten los vértices, de esta manera forma una cadena zigzag de octaedros vinculados entre sí [Gopal M., 1997].

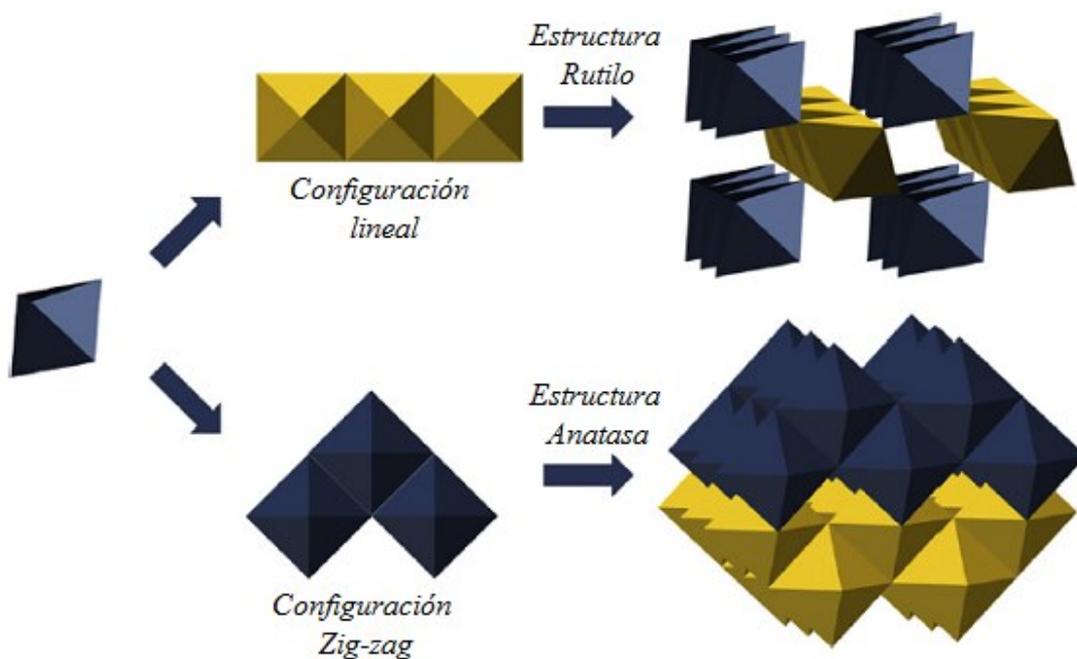


Figura 5.15: Formación de la fase anatasa y rutilo del TiO_2 por diferentes configuraciones de los octaedros [Golobostanfard M. R., 2013].

Algunos autores reportaron que los aniones del ácido (HNO_3 , H_2SO_4 ó HCl), utilizado como catalizador en la síntesis de óxido de titanio por solgel, y el pH de la solución tienen una gran influencia en la estructura cristalina del TiO_2 como así también en la morfología del mismo [Lin Yi-Shiue, 2012; Wang Z., 2008, Golobostanfard M. R., 2013]. El tipo de ácido, podría estar afectando la cristalinidad y el tipo de fase obtenida, mientras que la fuerza del ácido afectaría al tiempo de formación del gel y generando menor tamaño de partícula. Esto se debería principalmente a la forma de coordinación de los aniones con respecto a los iones Ti^{4+} [Golobostanfard M. R., 2013].

Por control de la temperatura de reacción en el método Solgel se puede conseguir, ya sea la fase rutilo ó la fase anatasa. Cuando se trabaja a bajas temperaturas, se inicia el proceso de precipitación que favorece la formación de la fase rutilo, mientras que si se aumenta la temperatura se favorece la formación de la fase anatasa. También tiene mucho que ver la velocidad de las etapas involucradas en la formación de óxidos. En la primera etapa, durante la formación de los cristalitos primarios, para bajos tiempos de reacción, se controlaría la formación de la fase. La formación de la fase es muy dependiente de la velocidad de reacción, una velocidad lenta causa la formación de la fase termodinámicamente estable, la fase rutilo y velocidades de reacción más rápidas promueven la formación de fase anatasa. En la segunda etapa se determina la morfología de los precipitados que se forman, por la agregación de los cristalitos primarios. Un procedimiento lento permite obtener los cristalitos primarios (de rutilo) alineados que forman agujas de hasta 70 nm de longitud, las cuales posteriormente se agregan para formar esferoides más grandes. En un procesamiento con mayor velocidad, los cristalitos primarios (anatasa) no tienen suficiente tiempo para alinearse, y forman agregados irregulares [Gopal M., 1997].

Por resultados obtenidos con microscopía TEM se postula que la transformación de anatasa a rutilo puede ser retrasada con un tratamiento térmico en atmósfera de H_2 debido a la reducción parcial del óxido de titanio, lo que permite la pasivación de la superficie y la estabilización de fase por reducción de las monocapas de óxido de titanio [Ying Li, 2003].

Según los resultados obtenidos por Golobostanfard, el aumento del contenido de ácido, reduce el porcentaje de fase rutilo lo que se debe al efecto de inhibición por mayores cantidades de los aniones NO_3^- . Los resultados obtenidos en esta tesis, coinciden parcialmente con los resultados mostrados por Golobostanfard M. R. et al. ya que el porcentaje de la fase rutilo aumenta con P pero tiene un máximo en $P=0,3$ a partir del cual la estructura no aceptaría mas aniones nitratos desfavoreciendo la fase rutilo y aumentando el porcentaje relativo de fase anatasa.

El estudio realizado de las diferentes condiciones de síntesis de TiO_2 utilizadas en este trabajo, mostró que se puede obtener la fase anatasa de TiO_2 , fase metaestable, a temperatura de ~ 400 °C, con tamaño de cristalita <10 nm. Además se puede estabilizar dicha fase hasta ~ 600 °C, controlando la cantidad de ácido nítrico utilizado como catalizador.

Finalmente, por microscopía electrónica de barrido (SEM), se estudió la distribución de tamaño y la morfología del óxido de titanio obtenido luego de la síntesis por solgel. En la Figura 5.16 A), se muestra una imagen de un aglomerado obtenido para el precursor de TiO_2 seco a 70 °C, donde se puede observar que la partícula tiene forma irregular y mostrando la muestra un aspecto granular formado por partículas esféricas, como se

evidencia en la Figura 5.16 B), donde también se muestra una imagen de los detalles de la superficie del aglomerado para la misma muestra.

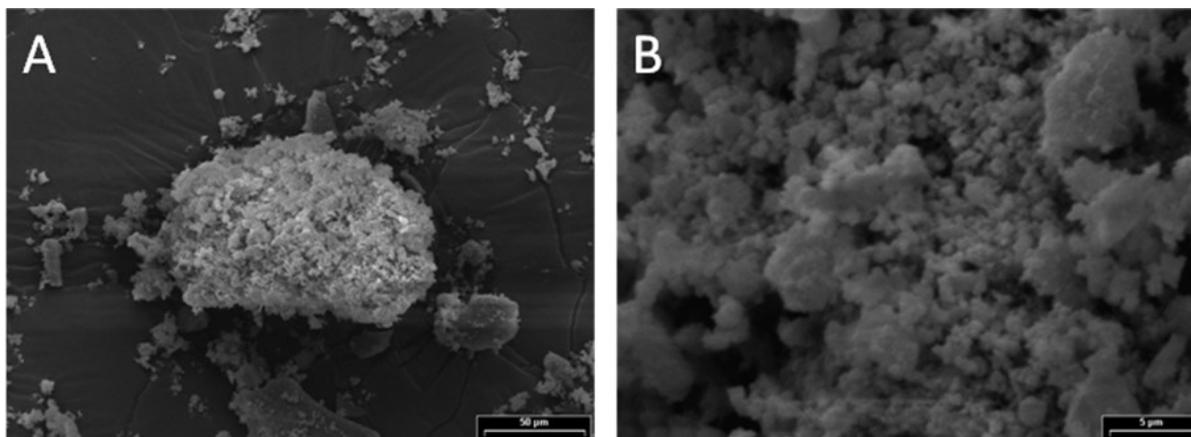


Figura 5.16: Imagen SEM de la muestra precursora de TiO_2 : **A)** Un aglomerado y **B)** Los detalles superficiales del aglomerado.

Se puede decir que todos los estudios realizados, a través de diferentes técnicas de caracterización, tanto para el óxido de circonio como para el óxido de titanio, resultaron de gran valor y fueron tenidos en cuenta a la hora de las síntesis de los óxidos mixtos del sistema Zr-Ti.

5.2.3 Síntesis de los óxidos mixtos de Zr-Ti

En todas las composiciones $\text{Zr}_x\text{T}_{1-x}\text{O}_2$ (con x entre 0 y 1) se obtuvieron geles autosoportados, donde el tiempo de gelificación fue dependiente de las relaciones metálicas utilizadas.

Con la técnica FTIR se identificaron los grupos orgánicos, participantes en la síntesis de los materiales, al igual que lo ya mostrado anteriormente para los óxidos individuales, y además se analizó la evolución de los mismos en función de la temperatura, desde la temperatura de secado ($70\text{ }^\circ\text{C}$) hasta las diferentes temperaturas de calcinación hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual ya fue removido completamente todo el material orgánico proveniente de la síntesis Solgel.

Se puede observar en las curvas DSC, mostradas en la Figura 5.17, los óxidos individuales y los mixtos presentan diferencias. En general se puede mencionar que todas las muestras presentan un pico endotérmico muy ancho centrado en $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ que estaría asociado con la eliminación de agua y solventes orgánicos de bajo punto de ebullición como los alcoholes, utilizados y/o formados en la síntesis de los geles. Luego le siguen uno

o dos picos exotérmicos dependiendo de la composición, que estarían asociados a la eliminación de las moléculas orgánicas (proceso oxidativo) y también a los procesos de cristalización tanto de la fase del TiO_2 como de las fases del ZrO_2 .

Con la técnica DSC, curvas mostradas en la Figura 5.17, se pueden analizar los procesos que ocurren cuando los precursores oxídicos individuales y mixtos de Ti y Zr, son tratados térmicamente en aire hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$ a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

En el caso de los precursores oxídicos (xerogeles) individuales de Ti y Zr (Figura 5.17 A-curva verde y B-curva verde, respectivamente) los procesos de descomposición y oxidación son procesos que ocurren a diferentes temperaturas. Estas curvas fueron normalizadas por la masa utilizada para cada caso, por lo que se puede afirmar, al comparar las áreas, que los procesos exotérmicos que ocurren en el precursor de Ti son mayores que en el Zr y que además estos procesos ocurren a menor temperatura y en una sola gran etapa en comparación con los del precursor de Zr, que se producen en 2 etapas bien diferenciadas. Se puede pensar que estos procesos estarían más favorecidos para el caso del precursor de Ti que para el precursor de Zr.

Merkle y Bertagnolli [Merkle R., 1998] reportaron los valores de la energía de activación de los procesos de calcinación que ocurren para el caso del precursor $\text{Zr}(\text{Ac})_4$ y $\text{TiO}(\text{Ac})_2$. La energía de activación (E_a) para el proceso de calcinación del precursor de Zr, que ocurre en el rango de $310\text{-}390\text{ }^\circ\text{C}$, sería mayor (261 KJ/mol) que para el Ti (188 KJ/mol), que se produce a una temperatura entre 290 y $380\text{ }^\circ\text{C}$. Por esta diferencia en las energías de activación, se espera que el proceso de calcinación ocurra a menor temperatura para el precursor de Ti que para el de Zr, lo que también se evidenciaría en el caso de los precursores oxídicos individuales sintetizados en este trabajo.

Analizando los xerogeles mixtos de composiciones $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ con x entre 0 y 0.5 (Figura 5.17-A) se ve un corrimiento hacia mayor temperatura y una disminución en el área correspondiente a ese proceso térmico, a medida que aumenta x , ó la cantidad de Zr [Zr], con respecto al precursor de Ti solo ($x=0$). Además, para los precursores mixtos con $x=0.33$ y 0.5 se evidencia la formación de un segundo pico y que se corre hacia mayor temperatura, que luego le seguiría una segunda etapa, correspondiente a la calcinación del precursor de Zr individual ($x=1$), a medida que la concentración de Zr [Zr] aumenta.

Resultados que concuerdan con lo esperado también se obtuvieron para los precursores mixtos $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ con x entre 0.66 y 1, donde a medida que x disminuye el pico centrado a $\sim 375\text{ }^\circ\text{C}$ también aumenta su área, Figura 5.17 B), debido a que la cantidad del precursor de titanio es mayor y tiende al comportamiento del precursor de TiO_2 individual con $x=0$, como se puede observar en la Figura 5.17 A). La variación del segundo pico exotérmico centrado en $\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 5.17 B), podría estar asociado a las diferentes fuerzas de enlaces y diferentes estructuras del material orgánico enlazado a los metales

que se están eliminando para formarse los diferentes óxidos mixtos, ya sea solución sólida ó la formación de un compuesto como el titanato de circonio, que se registraron evidencias de su formación a 600 °C (no mostrado).

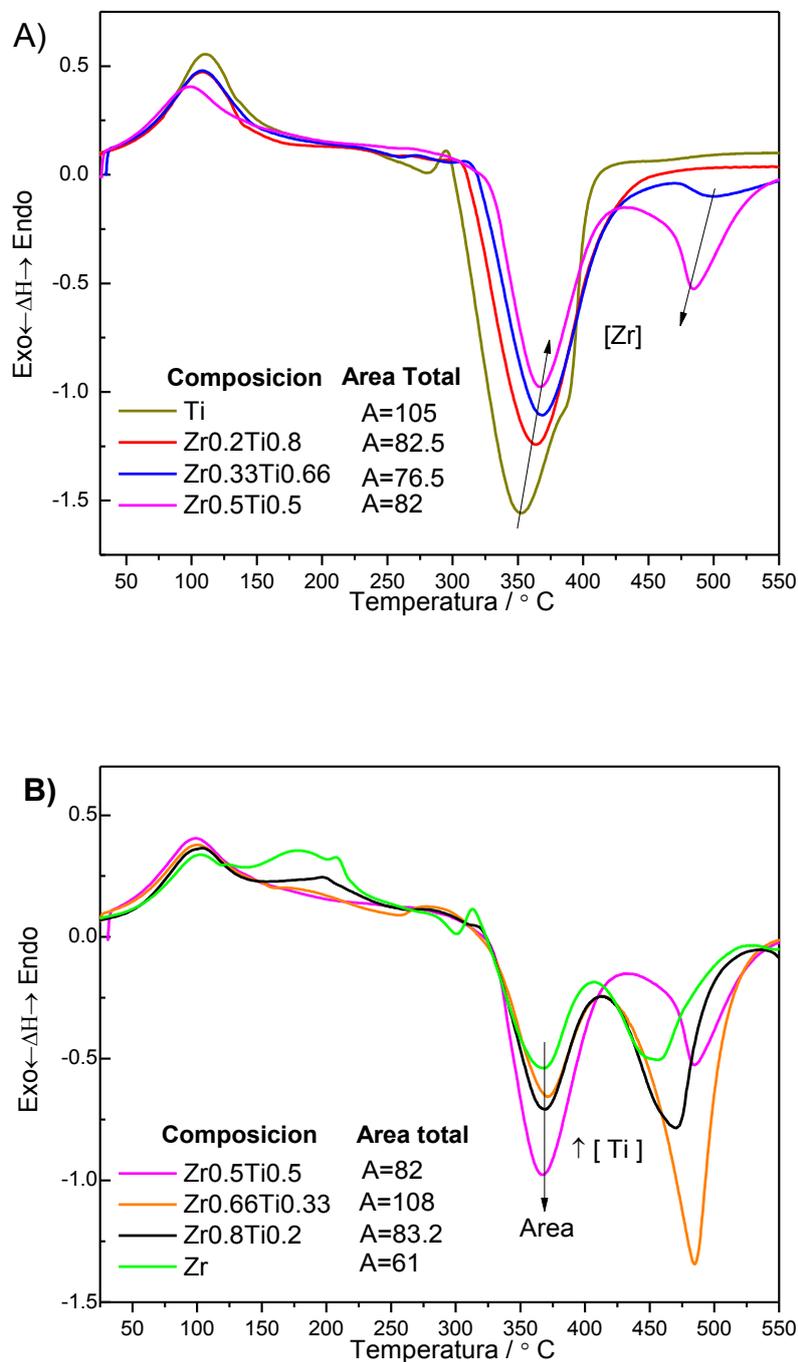


Figura 5.17. DSC en aire desde temperatura ambiente hasta 550 °C a 5 °C/min de precursores del sistema oxídicos $Zr_xTi_{1-x}O_2$: **A)** $x=0, 0,2, 0,33$ y $0,5$ y **B)** $x= 0,5, 0,66, 0,8$ y 1 .

Como ya se dijo, en la Figura 5.17 A) se puede observar que a medida que disminuye la concentración de Ti, [Ti], o aumenta la concentración de Zr, [Zr], el pico exotérmico centrado en ~ 375 °C, correspondiente a la eliminación del material orgánico y a la cristalización de la fase anatasa del TiO_2 , se corre a mayores temperaturas. Esto se correspondería con lo que se ve por XRD que a 400 °C en la muestra con composición $x=0,2$ que sigue siendo amorfa, porque aún no ha finalizado el proceso de cristalización como ya se veía para $x=0$. Se puede ver que aparece un segundo pico exotérmico a ~ 500 °C que crece con [Zr] y se corresponde con una segunda etapa de eliminación de material orgánico y se podría pensar que también está asociado con la cristalización de la fase ZrTiO_4 , fase que se comienza a observar por XRD para la muestra $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, en muy pequeña cantidad, y para la muestra $\text{Zr}_{0,33}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ calcinadas a 600 °C (ambas no mostradas).

Otros autores aseguran que dicha fase cristaliza recién a ~ 700 °C [Salahinejad E., 2012; Cosentino I, 2003; Bianco A., 1999] y por ejemplo, la temperatura reportada por los autores Khairulla F. y Phule P. P., sería de ~ 712 °C [Khairulla F., 1992]. Por lo que podría no estar viéndose el pico de cristalización de fase ortorrómbica del ZrTiO_4 en la curva DSC de la figura 5.17 A), ya que las medidas solo pudieron ser tomadas hasta 550 °C (por no existencia de cápsulas resistentes).

Si es así, no se debería ver una fase cristalina, como se ve la fase ortorrómbica de ZrTiO_4 en las muestras calcinadas a 600 °C para la composición $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ y $\text{Zr}_{0,33}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, pero la diferencia podría estar asociada a la diferencia en los tratamientos térmicos, flujo continuo en el equipo de calorimetría o menor disponibilidad de atmósfera oxidante y un flujo estacionario o mayor disponibilidad de atmósfera oxidante en el horno de calcinación por 4 h, muestra que se utilizó para los estudios realizados por XRD.

Los resultados de difracción de rayos X (XRD) de los óxidos mixtos de muestran a continuación en la Figura 5.18:

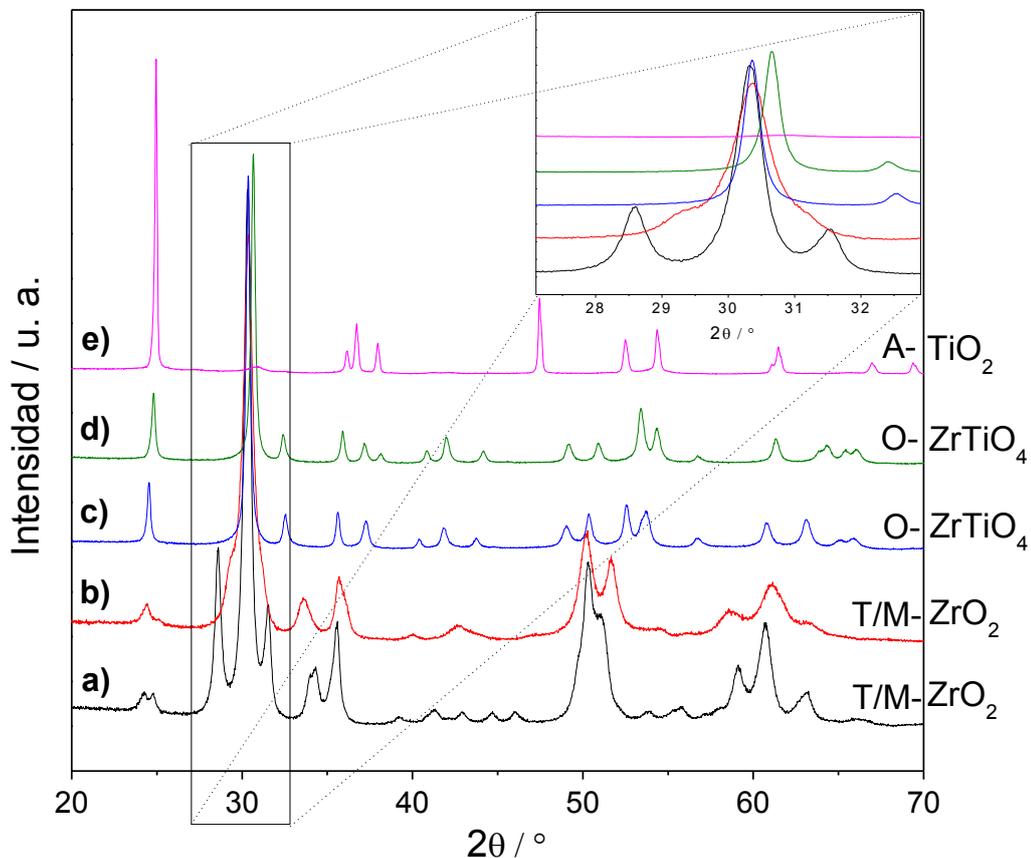


Figura 5.18: Difractogramas de muestras calcinadas en aire a 800°C: **a)** $Zr_{0,8}Ti_{0,2}O_2$; **b)** $Zr_{0,66}Ti_{0,33}O_2$; **c)** $Zr_{0,5}Ti_{0,5}O_2$; **d)** $Zr_{0,33}Ti_{0,66}O_2$ y **e)** $Zr_{0,2}Ti_{0,8}O_2$

Solo las muestras de composiciones $x=0$ y 1 resultaron cristalinas a $400\text{ }^\circ\text{C}$, las muestras de composición $x=0,2$; $0,33$; $0,66$ y $0,8$ fueron cristalinas recién a $600\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la muestra con $x=0,5$ presentó un pequeño pico centrado en 30 ° , faltando completarse aún su cristalización.

Ambos precursores con composiciones $x=0$ y $0,2$, cristalizan con estructura anatasa del TiO_2 , luego a $800\text{ }^\circ\text{C}$ la muestra con $x=0$ sufre una transformación hacia la fase rutilo, en cambio la muestra con $x=0,2$ permanece estable en fase anatasa, Figura 5.18 e). Las muestras con composiciones $x=1$ y $0,8$ cristalizan en la fase tetragonal del ZrO_2 como fase mayoritaria, pero luego de un tratamiento en aire a $800\text{ }^\circ\text{C}$ sufren una transformación de fase hacia la fase monoclinica, presentando mezclas de fases a dicha temperatura, Figura 5.18 a).

Para las muestras con $x=0,5$ y $0,33$, a partir de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, la fase obtenida coincide con la fase titanato de circonio (ZrTiO_4) con estructura ortorrómbica, Figura 5.18 c) y d).

Se puede ver en la Figura 5.18 b), para el caso de la muestra con composición $x=0,66$, que la fase obtenida presenta picos muy anchos y que podría corresponder a una fase tetragonal con bajo tamaño de cristalita. Esto fue confirmado con el refinamiento de la estructura tetragonal, que se muestra en la Tabla 5.6, donde se encontró un valor de tamaño de cristalitas de $\sim 4\text{ nm}$. Para el caso de esta misma muestra se observa que presenta dos picos, que no corresponden a la fase tetragonal del ZrO_2 , el primer pico se encuentra próximo al pico principal de la fase tetragonal en $24,3^{\circ}$ y el otro en $42,4^{\circ}$ y se pensó que podría corresponder a un tipo de solución sólida entre la fase ortorrómbica del ZrTiO_4 y las fases tetragonal y monoclinica del ZrO_2 .

Pero al realizarse un refinamiento de la estructura cristalina de esta composición, se vio que solo presentaba mezcla de fase tetragonal y monoclinica, no evidenciándose fase alguna del titanio, por lo que se ha de suponer que el mismo se ha metido en la estructura cristalina del ZrO_2 . Este mismo comportamiento fue evidenciado para el sólido de composición $x=0,8$, donde se pudo corroborar que el Ti estaría metido en la estructura del óxido de circonio, mezcla se fases t/m- ZrO_2 .

En la Tabla 5.6, se pueden ver los valores obtenidos del refinamiento de estructura, utilizando el método Rietveld y el programa Full Prof [Rodríguez-Caravajal J., 1990 y 2011; Casagrande, S. P., 2004] para cada composición de los óxidos mixtos preparados a través de método Solgel. Las desviaciones estándares estimadas fueron calculadas con las de los factores de escala individuales para las fases respectivas, con exclusión de otras contribuciones de error. Los tamaño de cristalitas, fueron calculados teniendo en cuenta una la función Pseudo Voit modificada por Thompson, Cox y Hastings y tomando al Silicio (patrón interno) como patrón de tamaño ya que sus picos fueron sumamente angostos.

De la Tabla 5.6 se pueden ver que la composición con $x=0,5$ y $0,33$ presentaron la fase ortorrómbica del titanato de circonio (ZrTiO_4). Para el ajuste inicial del refinamiento de estas composiciones, se utilizaron los datos informados por Troitzsch y sus colaboradores [Troitzsch U., 2005]. Se puede ver la disminución de los parámetros de red, lo que implica que la muestra con mayor contenido de Ti (con $x=0,33$) presenta menor volumen de la celda unidad y esto es coherente con lo que se esperaría al aumentar la cantidad del átomo sustituyente y que además tiene menor radio atómico, como en este caso que se sustituyen cationes Zr^{4+} por cationes de Ti^{4+} , esto provoca una pequeña disminución en la celda unidad y además un corrimiento hacia mayores ángulos como se puede apreciar en la Figura 5.18, parte ampliada.

Tabla 5.6: Refinamiento de las estructuras cristalinas de las muestras $Zr_xTi_{1-x}O_2$ con $x=0,2; 0,33; 0,5; 0,66$ y $0,8$, sintetizadas por método Solgel.

	$Zr_{0,8}Ti_{0,2}O_2$	$Zr_{0,66}Ti_{0,33}O_2$	$Zr_{0,5}Ti_{0,5}O_2$	$Zr_{0,33}Ti_{0,66}O_2$	$Zr_{0,2}Ti_{0,8}O_2$
Fases	ZrO_2	ZrO_2	$ZrTiO_4$	$ZrTiO_4$	TiO_2
Estructuras	<p>Tetragonal</p> <p>a=3.569 (1)*</p> <p>c=5.2137 (5)</p> <p>[#]T=43.1</p> <p>Monoclínica</p> <p>a=5.106 (1)</p> <p>b=5.109 (1)</p> <p>c=5.333 (3)</p> <p>β= 98.289 (9)</p> <p>T=9.4</p>	<p>Tetragonal</p> <p>a=3.538 (1)</p> <p>c=5.275 (1)</p> <p>T=23.9</p> <p>Monoclínica</p> <p>a=5.106 (1)</p> <p>b=5.109 (1)</p> <p>c=5.333 (3)</p> <p>β= 98.289 (9)</p> <p>T=11.8</p>	<p>Ortorrómbico</p> <p>a=4.8140 (10)</p> <p>b=5.4945 (4)</p> <p>c=5.0327 (4)</p> <p>T=137</p>	<p>Ortorrómbico</p> <p>a=4.7141 (12)</p> <p>b=5.5142 (2)</p> <p>c=4.9952 (2)</p> <p>T=71.2</p>	<p>Anatasa</p> <p>a=3.8288 (3)</p> <p>c=9.7835(10)</p> <p>T=136</p> <p>ZrTiO₄</p> <p>(< %)</p>

Nota: ()* corresponden a la desviación estándar estimadas y [#]T al tamaño de cristalitas (nm).

El óxido mixto con una composición nominal $Zr_{0,2}Ti_{0,8}O_2$, mostrado en la Figura 5.18 e), presentó estructura cristalina tetragonal correspondiente a la fase anatasa del TiO_2 . Como no se contó con datos cristalográficos iniciales para comenzar el ajuste de la composición y los parámetros, los cálculos fueron basados en una anatasa sustituida con 15 % de Zr, observándose que los parámetros siguieron agrandándose, no pudiéndose ajustar correctamente la composición nominal de la muestra que es del 20%. Se podría decir que se trata de una fase anatasa donde el Zr está sustituyendo al Ti en los sitios cristalográficos. En la Tabla 5.6, se pueden ver los parámetros refinados del TiO_2 con tamaño de cristalitas de 136 nm y además que habría trazas del titanato de circonio.

Por espectroscopia laser Raman (Figura 5.19) se confirmaron las fases obtenidas a 800 °C, que fueron identificadas con la técnica XRD y mostradas anteriormente. Las fases tetragonal y monoclínicas fueron identificadas con los datos publicados por Barberis [Barberis, P., 1997] y la asignación de las bandas del titanato de circonio fue coincidente con lo reportado por otros autores [Okamoto Y., 1995; George A, 2012]. Georgen y sus colaboradores han asignado las bandas Raman al espectro de $ZrTiO_4$. Las señales a 123,

140 y 160 cm^{-1} se deben a los desplazamiento de los octaedros y la celda, la señal a 281 cm^{-1} y el hombro a 267 cm^{-1} corresponden a vibraciones del grupo TiO_6 al igual que las señales a 409, 423, 581 y 641 cm^{-1} . Mientras que las bandas correspondientes a los grupos ZrO_4 se encuentran a 821 y 865 cm^{-1} , que son algunas de las que en ese trabajo se mencionan.

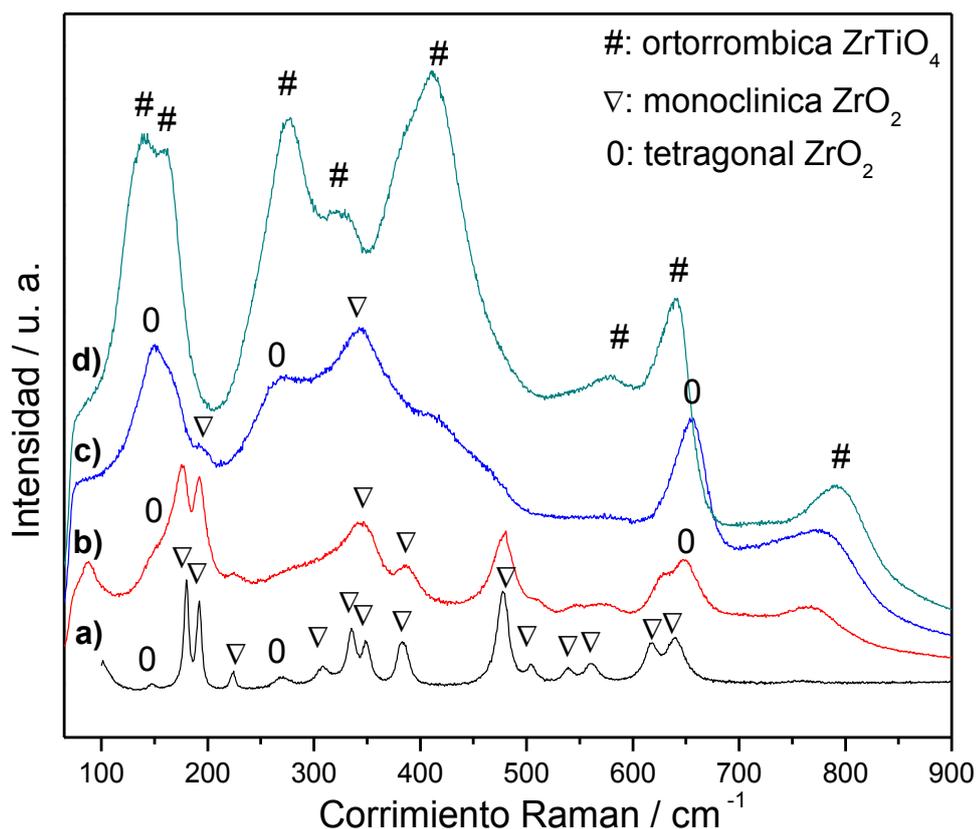


Figura 5.19. Espectros Raman de muestras calcinadas en aire a 800°C: **a)** $\text{Zr}_1\text{Ti}_0\text{O}_2$; **b)** $\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_2$; **c)** $\text{Zr}_{0,66}\text{Ti}_{0,33}\text{O}_2$ y **d)** $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$

La incorporación del catión Zr^{4+} en la matriz del TiO_2 como la incorporación del Ti^{4+} en la matriz de la circonia, estabilizan las fases anatasa y tetragonal respectivamente, ambas con interesantes aplicaciones tecnológicas.

Con la microscopía (SEM) se puede observar que los materiales obtenidos no presentan una morfología regular y homogénea, todas las micrografías tomadas para las diferentes composiciones sintetizadas presentan similares características y distribución de los aglomerados. En la Figura 5.20, se muestran imágenes de la composición $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, de la distribución de los aglomerados obtenidos en el caso de xerogeles secos a 70 °C (Figura 5.20 A) y luego de ser calcinados a 800 °C (Figura 5.20 B). Se puede observar que

las partículas tienen formas y tamaños irregulares, con una amplia distribución de tamaños que van entre $<5 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m}$. También se puede ver la formación de aglomerados de mayor tamaño para la muestra tratada térmicamente en comparación con las partículas secas, lo que concuerda con un proceso de sinterización de las partículas.

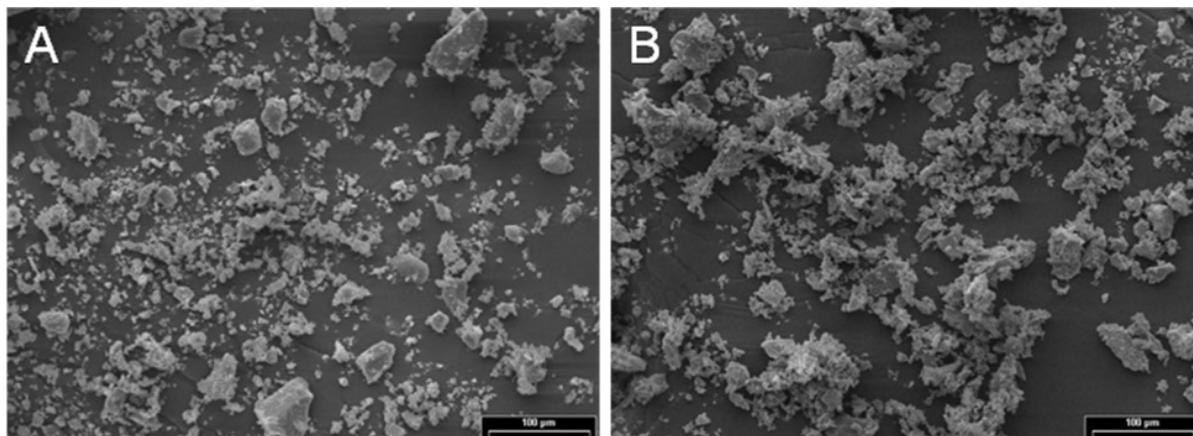


Figura 5.20. Imagen SEM de distribución de aglomerados de la muestra $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$
A) seca en estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y **B)** calcinada en aire a $800 \text{ }^\circ\text{C}$

En la Figura 5.21 se muestran imágenes de los detalles de las superficies de los aglomerados (utilizando mayor aumento en el microscopio) para la muestra de composición $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, seca a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5.21 A) y para la muestra luego de ser calcinada a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 21 B). Ambas presentan un aspecto granular irregular y además se puede evidenciar un crecimiento en el tamaño de las partículas, se puede ver que inicialmente materiales secos a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5.21 A) presentan aglomerados compuestos de partículas nanométricas ($<100 \text{ nm}$) pero que debido al tratamiento térmico a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ dichas partículas crecen (Figura 5.21 B) comparando con el mismo aumento microscópico. Esto concuerda con el crecimiento del tamaño de la cristalina, calculado con la Ec. Scherrer, y menor área específica, determinado por isotermas de adsorción de gas coincidente con lo encontrado por otros autores [Cosentino I.C, 2003].

Se realizó un análisis por EDS de las relaciones metálicas en los óxidos mixtos para las diferentes composiciones. Se vio, en todas las muestras de óxidos mixtos, que el porcentaje atómico medido coincide con la relación atómica nominal.

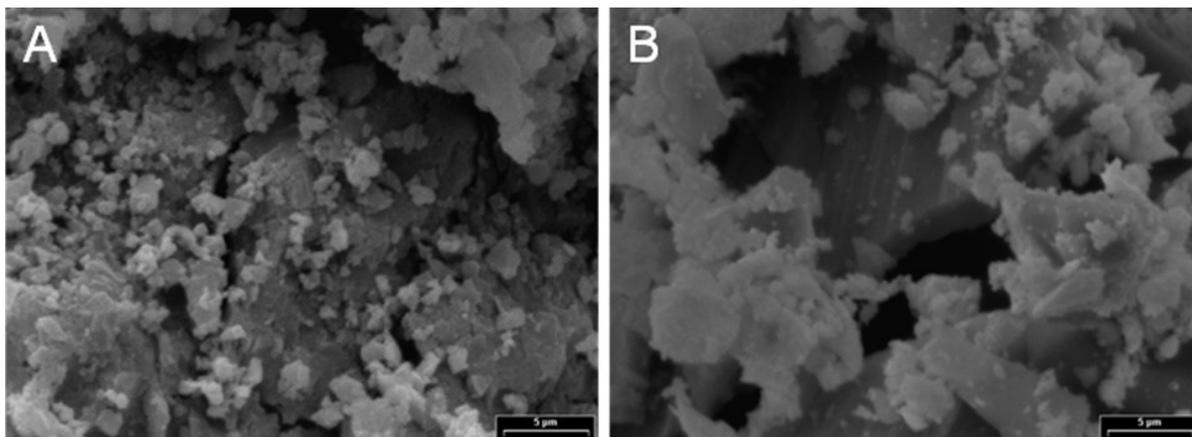


Figura 5.21. Imagen SEM de los detalles superficiales de aglomerados de la muestra $Zr_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ **A)** seca en estufa a 70 °C y **B)** calcinada en aire a 800 °C

En la Figura 5.22, se muestran las isotermas de absorción-desorción de N_2 para todas las muestras $Zr_xTi_{1-x}O_2$ con composiciones desde $x=0$ hasta $x=1$. Las isotermas de fisisorción de nitrógeno fueron obtenidas a ~ 77 K de muestras con masa entre $\sim 0,130$ - $0,160$ g, a las cuales se le realizó previamente el desgasado a 350 °C durante 240 min. El rango de presiones utilizado fue entre 0,0001 y 0,99 de presión relativa (P/P°).

A partir de los datos, se pudieron obtener: 1) Valores de la superficie específica, por el método BET, 2) Los volúmenes de mesoporos y la distribución de tamaño de poros fueron calculados por BJH.

Todos los casos, a excepción del óxido de titanio puro que presentó isoterma del tipo II, presentaron isotermas del Tipo IV en la clasificación IUPAC, con amplios bucles de histéresis tipo H2, con variaciones o corrimientos en el punto de convergencia del ciclo de histéresis. Generalmente este tipo de isoterma se observa para sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, siendo para el caso de composición $x=0,2$ ($Zr_{0,2}Ti_{0,8}O_2$) el que se da a mayor presión relativa. Además, se observan volúmenes adsorbidos en cantidades muy variables, lo cual está directamente relacionado con el área específica de cada material.

Se puede decir que los óxidos individuales (ZrO_2 y TiO_2) presentan diferencias en la porosidad y el área con respecto a los óxidos mixtos (Figura 5.22 y Tabla 5.6). De la Figura 5.22, se puede apreciar que la combinación de ambos metales mejora considerablemente la porosidad del material, el ZrO_2 puro presenta escasa porosidad, mientras que el TiO_2 no sería poroso, isoterma del tipo II.

Se observa que la incorporación de la especie titanio modifica mucho la estructura porosa del óxido de circonio puro e incrementa el valor de su área, además del tipo de

poros, se puede ver en las isotermas de la Figura 5.22 que las muestras con $x=0,8$ y $0,66$ presentaron mayor mesoporocidad que el resto de los óxidos mixtos.

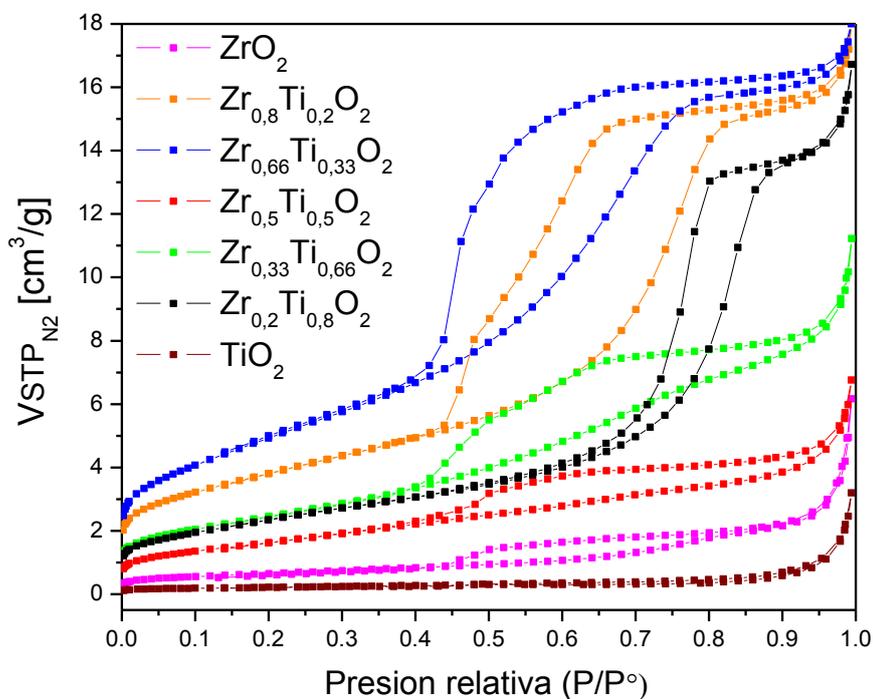


Figura 5.22. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras $Zr_xTi_{1-x}O_2$ con x entre 0 y 1, calcinadas a $600^\circ C$.

Las curvas de distribución de tamaño de poro BJH de todas las muestras se muestran en la Figura 5.23 y 5.24. En la Figura 5.23 se aprecia que las muestras de $Zr_xTi_{1-x}O_2$ con $x=0,2$; $0,33$; $0,66$ y $0,8$ presentaron mayores volúmenes de poros que las muestras con $x=0$ y $0,5$, Figura 5.24, que son las muestras que presentaron menor área específica. Los poros mostraron una distribución de tamaño de poros estrecha en el rango $2,5-3,5$ nm, a excepción de la muestra con composición $x=0,2$ que presentó un distribución de poros centrada en ~ 9 nm.

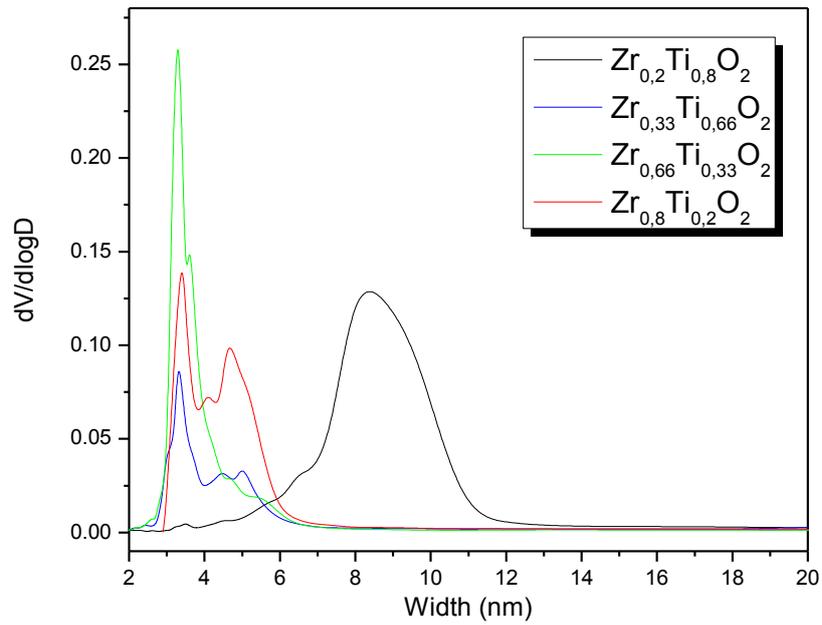


Figura 5.23. Distribución de tamaños de poros de las muestras Zr_xTi_{1-x}O₂, con x=0,2; 0,33; 0,66 y 0,8, calcinadas a 600°C.

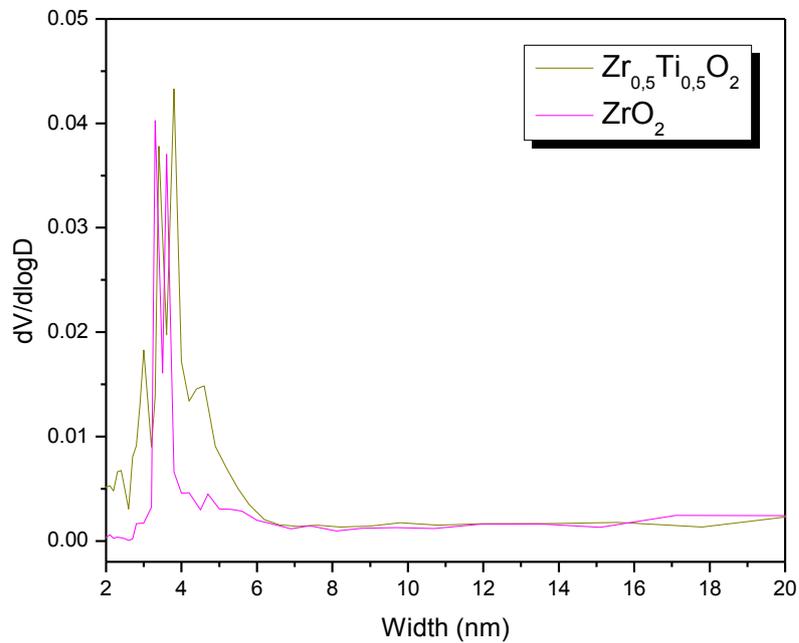


Figura 5.24. Distribución de tamaños de poros de las muestras Zr_xTi_{1-x}O₂, con x=0,5 y 1, calcinadas a 600°C.

En la Tabla 5.6 se informa las propiedades texturales para la serie de óxidos de circonio y titanio sintetizados por el método Solgel y calcinados a 600 °C. Como puede observarse, el área específica de todos los óxidos obtenidos es baja a la temperatura de calcinación. Se evaluaron otras muestras calcinadas a 400 °C (datos no mostrados) donde se vio un aumento significativo en el área pero sin presencia de mesoporos. Esto ocurre ya que el área disminuye drásticamente durante la calcinación debido a los procesos de sinterización que ocurren en el material, lo que implica un problema para el uso de estos óxidos como soportes en la catálisis heterogénea

Tabla 5.6. Valores de área específica de los óxidos sinterizados por el método Solgel y calcinados a 600 °C (método BET).

	ZrO ₂	Zr _{0,8} Ti _{0,2} O ₂	Zr _{0,66} Ti _{0,33} O ₂	Zr _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	Zr _{0,33} Ti _{0,66} O ₂	Zr _{0,2} Ti _{0,8} O ₂	TiO ₂
BET [m ² /g]	2	14	18	6	9	9	<1

En la Figura 5.25 se muestran los valores de área obtenidos en función de la concentración de Zr para valores de x entre 0<x<1. Se puede ver una mejora en el área para el caso de los óxidos mixtos con respecto a los individuales, sin embargo comparando los óxidos mixtos, el óxido Zr_{0,5}Ti_{0,5}O₂ presentó la menor área específica.

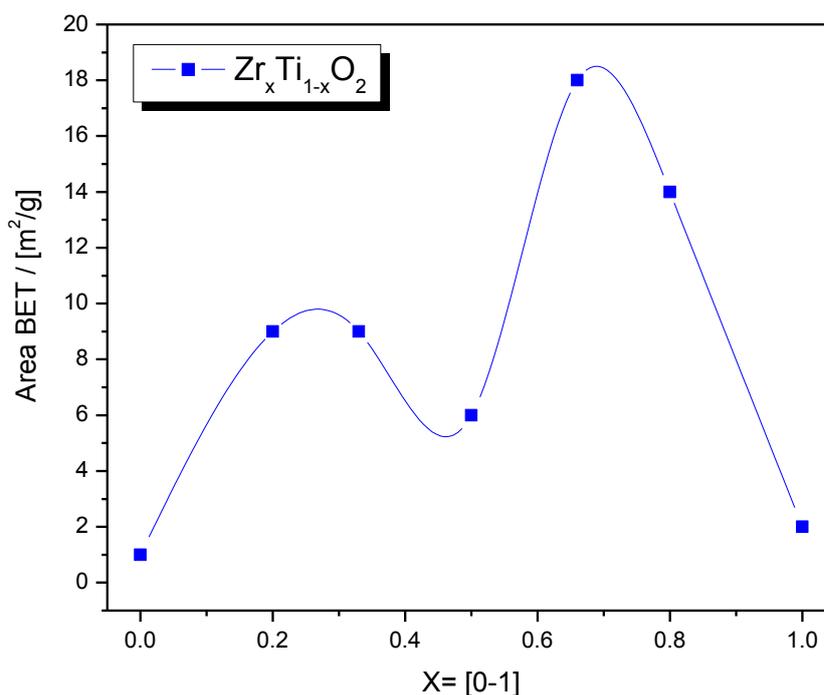


Figura 5.25. Valores de áreas específicas obtenidas de las isothermas de adsorción de N₂ (método BET) de las muestras Zr_xTi_{1-x}O₂ con x entre 0 y 1, calcinadas a 600°C.

Todos los óxidos evaluados fueron obtenidos por el método Solgel y fueron calcinados a 600 °C, aunque puede verse que no presentaron grandes valores de área específica ni porosidad, como era de esperarse por el método de síntesis empleado. Observándose que los óxidos mixtos de Zr-Ti presentaron mejores valores que los individuales. La incorporación de especies de Ti favorece la obtención de una circonia mesoporosa.

5.3 Estudio de la Reducción del Sistema ZrO₂-TiO₂

Para estudiar la reducción en atmósfera de H₂ de los óxidos individuales y mixtos del sistema ZrO₂-TiO₂ se utilizaron dos técnicas: 1) Reducción a temperatura programa (TPR) desde temperatura ambiente hasta 900 °C, en flujo pasante de H₂ diluido en Ar (5% de H₂) y dejados a esa temperatura por 30 minutos y 2) Molienda mecánica reactiva (MMR) en atmósfera de H₂ con una presión de 5 atm, a temperatura ambiente de la cámara de molienda y con diferentes tiempos de molienda.

En la Figura 5.26, se muestran los resultados de las reducciones TPR, para todas las muestras con composiciones desde x=0 hasta x=1. De las gráficas, se pueden ver picos correspondientes a un consumo de H₂ (mínimo) y que la cantidad de H₂ consumido y la

temperatura máxima del pico dependen del contenido de circonio [Zr]. A medida que la [Zr] aumenta, los picos se corren a mayores temperaturas y a la vez muestran un menor consumo de H₂. Este consumo de hidrogeno estaría asociado a reducciones superficiales de los átomos de las muestras oxídicas. Ya que la cantidad de hidrogeno consumido es muy poco y solo pudo ser detectado por la alta sensibilidad del equipo utilizado.

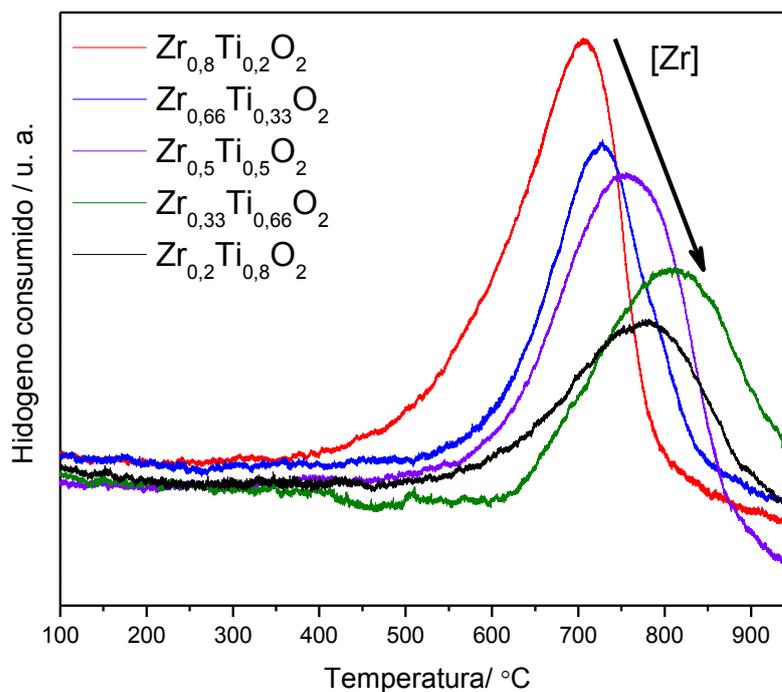


Figura 5.26. Perfiles TPR hasta 900 °C en flujo de H₂ (5 %) de los óxidos mixtos $Zr_xTi_{1-x}O_2$, $0,8 > x > 0,2$ obtenidos por Solgel y calcinados a 800 °C.

Por otro lado, los sólidos finales obtenidos luego de la reducción a temperatura programada TPR y de las moliendas, fueron analizados por XRD en cámara herméticamente cerrada, en atmósfera con Ar y libre de oxidantes, para poder verificar si los materiales obtenidos luego de ser tratados con H₂, podrían haber sido reducidos sus estados de oxidación.

En la Figura 5.27 se muestran los difractogramas de la muestra $Zr_{0,5}Ti_{0,5}O_2$, obtenidos para la muestra sin ningún tratamiento de reducción con H₂ (Figura 27 a) y luego de ser tratada por TPR en flujo de H₂ hasta los 900 °C, Figura 5.27 b). Se puede ver que no cambia la estructura cristalina del óxido original (sin tratar), que sigue teniendo la estructura ortorrómbica del titanato de circonio ($ZrTiO_4$) solo que con menor tamaño de cristalita (picos más anchos) y esto podría deberse a la generación de defectos y vacancias de O²⁻ en la estructura del $ZrTiO_4$ luego de ser tratada a 900 °C en atmósfera reductora y donde se vio

en el perfil de TPR presenta un consumo de H_2 , seguramente debido a una reducción superficial del óxido mixto. Autores como Ying Li et al., encontraron para el caso del TiO_2 un retraso de la transformación de fases luego de un tratamiento en atmosfera reductora hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$, que permite la pasivacion de la superficie del óxido y la estabilización de la fase, lo cual se llevaría a cabo debido a la reducción parcial de monocapas o capas superficiales del TiO_2 [Ying Li, 2003].

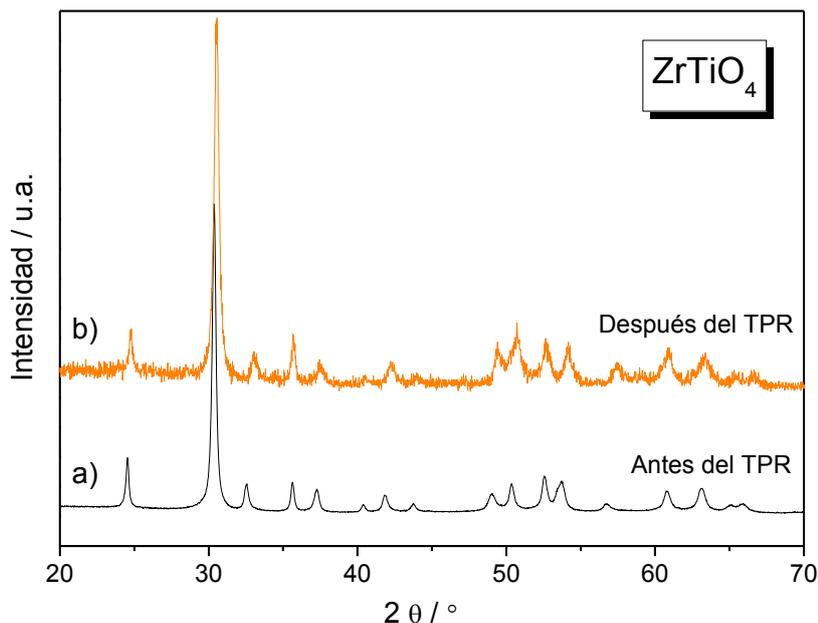


Figura 5.27. Difractogramas de los precursores de $Zr_{0,5}Ti_{0,5}O_2$: **a)** luego de ser calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y **b)** luego de ser calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ seguido de un tratamiento térmico de reducción en H_2 (5 %) hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ (TPR).

En la Figura 5.28 se muestran los difractogramas de la muestra $Zr_{0,5}Ti_{0,5}O_2$, obtenidos sin ningún tratamiento de reducción (Figura 5.28 a) y luego de los diferentes tiempos de molienda, en atmósfera de H_2 por 5 h, Figura 5.28 b) y luego de 30 h de molienda, Figura 5.28 c).

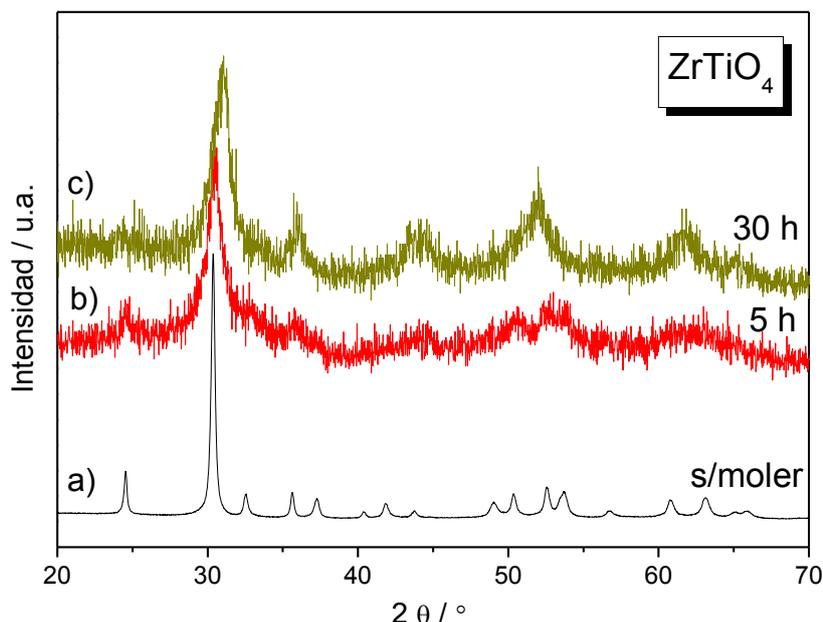


Figura 5.28. Difractogramas de los precursores de $Zr_{0,5}Ti_{0,5}O_2$: **a)** calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ sin moler (difractograma colocado como referencia), **b)** calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ + molienda por 5 h y **c)** calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ + molienda por 30 h, ambas moliendas fueron realizadas en atmósfera de H_2 (5 atm).

Se puede ver que la estructura cristalina del óxido sin tratar ($ZrTiO_4$) no sufre una modificación de su estructura ortorrómbica pero se puede ver que sufre una disminución del tamaño de cristalita (picos muy anchos), que concuerda con la obtención de una fase amorfizada y con mayor área, efectos de una molienda en sí que se producen con generación de defectos en la estructura del $ZrTiO_4$ lo cual también se puede ver por el corrimiento de los picos de difracción a mayores ángulos y podemos ver además que la fase obtenida a mayor tiempo de molienda (30 h) está más desarrollada que la molida con sólo 5 h y esto no son resultados que se esperarían de un proceso de amorfización producido por molienda mecánica donde se va disminuyendo el tamaño de partícula, cristalita y se aumenta el área de la muestra. Esto podría deberse a que se haya formado otra estructura cristalina diferente a la del $ZrTiO_4$ para la misma muestra molida por 30 h en H_2 . Lo que concuerda con el corrimiento del pico principal a $\sim 31^\circ$, la disminución del pico a $24,4^\circ$ y el crecimiento de un nuevo pico a $\sim 44^\circ$ y no correspondería a ninguna de las fases del ZrO_2 ni del TiO_2 pero habría que ver si no se debe a un nuevo compuesto, producto de una contaminación con los metales de la cámara de molienda. Principalmente la aparición del pico ancho centrado en 44° , que podría estar asociado a los picos de difracción en $2\theta =$

43,7 ° y $2\theta = 44,6$ ° de fases de Cr y Fe, producto de la contaminación con el material de la cámara de molienda y las bolas. Este tipo de comportamiento ya fue obtenido y observado por XRD para las muestras metálicas molidas en cámaras para la síntesis de aleaciones metálicas Zr-Ti, mostrado en el Capítulo 6.

Por otro lado, se puede decir que no se observó un consumo del H₂ luego de las moliendas, lo cual se chequeó con la presión final del H₂ dentro de la cámara. Esto implica que las modificaciones que sufrió la muestra se deben principalmente al efecto de la molienda y al tiempo de molienda y no a la atmósfera reductora en sí, ya que no estaría participando.

5.4 Obtención del gap de energía del sistema ZrO₂-TiO₂

La banda prohibida de energía ó gap de energía (E_g) de los semiconductores tiende a disminuir a medida que se incrementa la temperatura [Hilmi Ünlü, 1992]. Este comportamiento se puede entender mejor si se considera que el espaciamiento interatómico aumenta cuando la amplitud de las vibraciones atómicas aumenta debido a la mayor energía térmica, efecto que se cuantifica con el coeficiente de expansión lineal de un material. Un aumento en el espaciamiento interatómico disminuye el potencial de los electrones en el material, que a su vez reduce el tamaño de la banda prohibida de energía. Una modificación de la distancia interatómica, por ejemplo mediante la aplicación de estrés como compresión (tracción), también provoca un aumento (disminución) de la banda prohibida.

En la Figura 5.29 se puede ver que el valor del gap de energía disminuye con el aumento de la temperatura, de 3,06 eV para un óxido calcinado a 400 °C (Anatasa) a 2,94 eV para el calcinado a 800 °C (rutilo), Figura 5.29 b) y c). Este comportamiento podría estar asociado a la fase cristalina del TiO₂ en la que se encuentra además de la temperatura de calcinación, obteniéndose un menor valor del gap de energía para la muestra calcinada a 800 °C (Rutilo). Sin embargo este análisis debería ser confirmado con evidencias de técnicas complementarias y además tener en cuenta que estas diferencias en los valores E_g se darían en un rango estrecho.

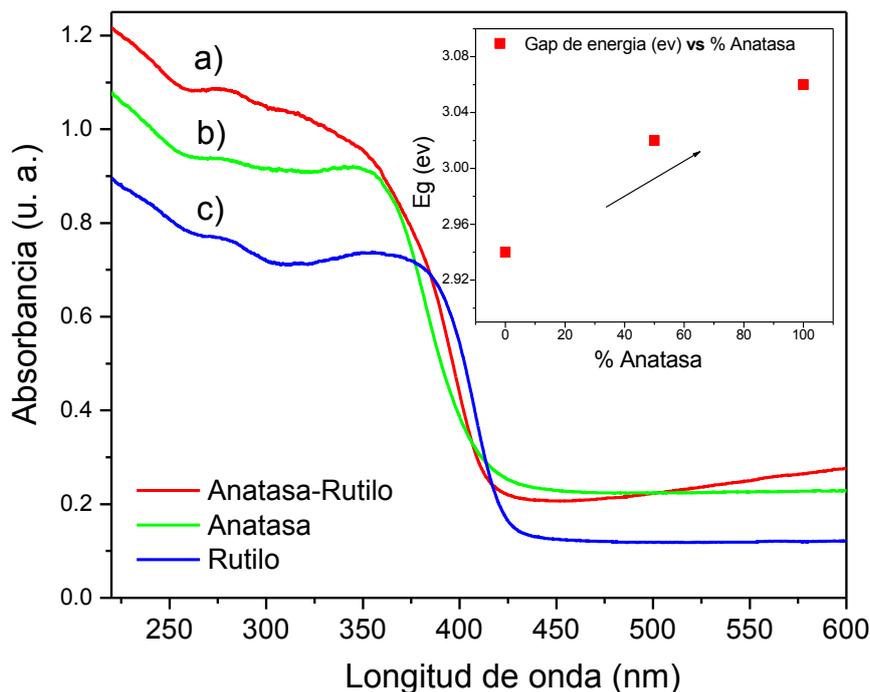


Figura 5.29. Medida de UV-Vis con reflectancia difusa de: **a)** muestra comercial de TiO_2 (P25 Degussa, mezcla de fase Anatasa-Rutilo), y de muestras de TiO_2 sintetizado por Solgel y calcinado a **b)** $400\text{ }^\circ\text{C}$ (fases Anatasa) y **c)** $800\text{ }^\circ\text{C}$ (fase Rutilo).

En las Figura 5.30 A) y 5.31 A) se muestran los espectros UV-Vis con reflectancia difusa del sistema oxídico $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, para $0 < x < 0,5$ (rico en Ti) y $0,5 < x < 1$ (rico en Zr), respectivamente.

En la Figura 5.30 B) se puede ver como a medida que la cantidad de Ti aumenta se produce un desplazamiento hacia el rojo, siendo el valor más bajo del gap de energía obtenido para el TiO_2 puro a 2,95 eV.

Podemos ver que el gap de energía del ZrO_2 puro ($x=1$) es 5,0 eV, lo que sugiere que el dopaje de Zr en TiO_2 (2,95 eV) podría ampliar la banda del mismo, lo que se puede evidenciar en la Figura 5.30 que a medida que disminuye [Ti] o lo que es equivalente decir que aumenta la cantidad de Zr, el gap de energía aumenta hasta un valor de 3,32 eV para $x=0,5$. Se puede pensar que a pesar de que el dopaje con Zr tiene un pequeño efecto negativo sobre la capacidad óptica de absorción en la región del visible, la estabilidad térmica mejora y sobre todo el área específica y la porosidad obtenida, como se mostró en la Figura 5.22, aumentan con respecto al óxido de titanio puro. Esto podría compensar el aumento del gap, para posibles aplicaciones en fotocatalisis, que dependerá de la reacción específica en cuestión, entre otras cosas.

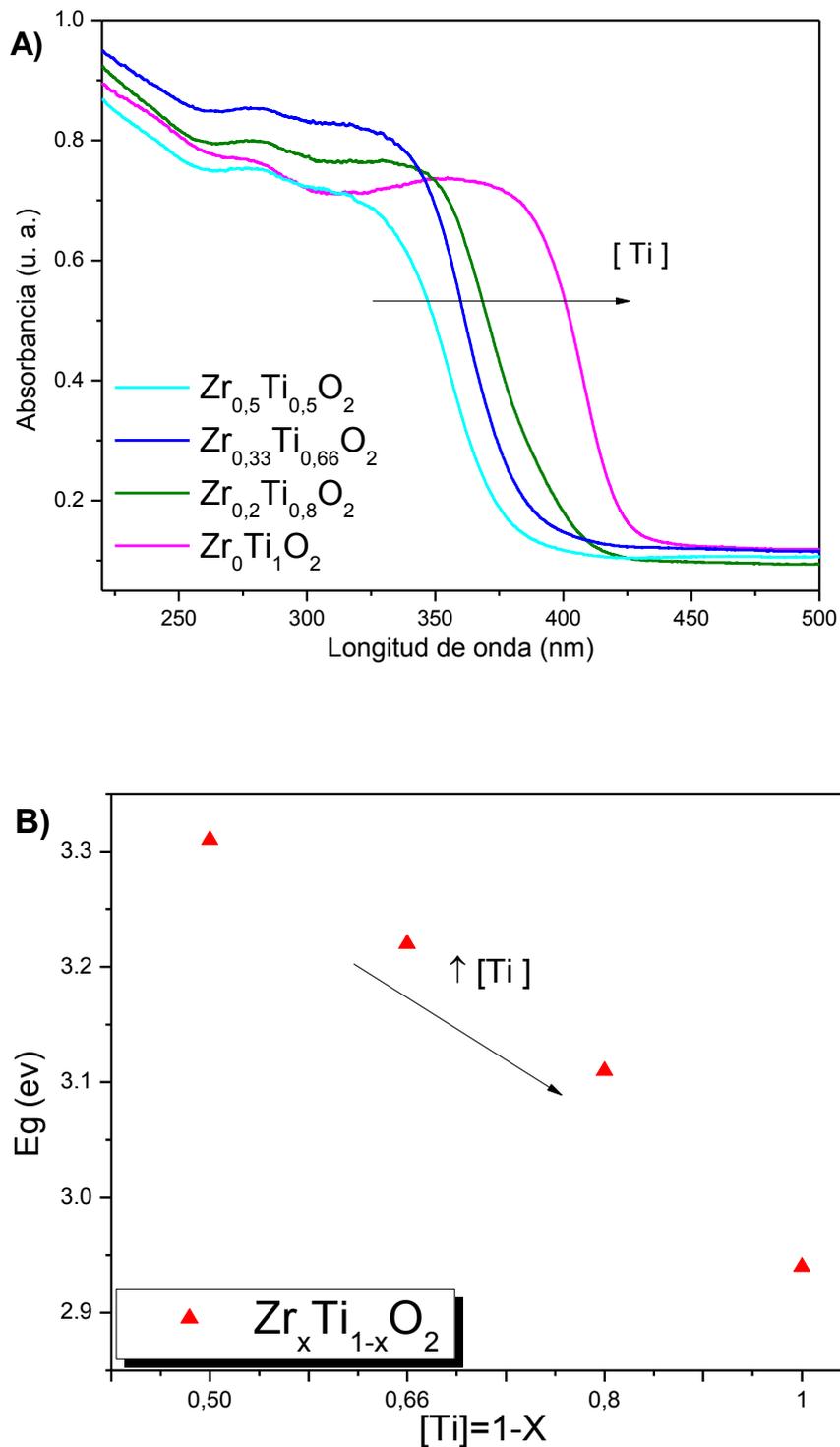


Figura 5.30: Medidas en el UV-Vis con reflectancia difusa de los óxidos del sistema $Zr_xTi_{1-x}O_2$ con $x=[0-0,5]$, obtenido por síntesis solgel seguido de una calcinación a 800 °C: **A)** Medidas de reflectancia difusa y **B)** Variación del gap de Energía.

Se puede ver en la Figura 5.31 A) que la curva de absorción del óxido de circonio puro ($x=1$) obtenido por síntesis Solgel, presenta dos zonas bien diferentes, una primera de mayor absorción más cerca del UV y otra zona a mayor número de onda de menor absorción. El ZrO_2 presentaría una fuerte banda de absorción en 215 nm, que podría atribuirse a una transición de transferencia de carga que involucra especies aisladas Zr^{4+} con geometría tetraédrica [Tuel A., 1996].

La diferencia del espectro de absorción del óxido de circonio puro mostrado en la Figura 5.31 A), podría estar asociada a la presencia de dos tipos de estructura cristalina o entornos químicos diferentes. Esto concuerda con lo observado por XRD, mostrado en la Figura 5.18 a), donde se ve que el ZrO_2 puro obtenido por síntesis Solgel y calcinado a 800 °C presentó mezcla de las fases tetragonal y monoclinica (fase minoritaria).

En la Figura 3.31 B) se muestra 2 valores de gap obtenidos para la composición $x=1$, siendo el primer valor de 5 eV el valor que coincide con informado en la literatura y que correspondería a la fase tetragonal, coincidiendo con la asignación que se realizó anteriormente de la banda de absorción del ZrO_2 a 215 nm de un Zr^{4+} con geometría tetraédrica [Tuel A., 1996].

Das y colaboradores [Das D., 2002] han mostrado un espectro UV-Vis donde las muestras ricas en Ti, con fracciones molares de Ti 0,8 y 1,0, presentan una banda a 210 nm, que sería característica de titanio tetraédrico como lo indico Schindler [Schindler G.P., 1998]. Esto no pudo ser observado en los espectros mostrados de la Figura 5.31, por encontrarse fuera del rango medido.

Los espectros de absorción de las muestras $ZrTiO_4$ (para $x=0,5$ y $x=0,66$) no presentaron grandes diferencias entre sí y resultaron bastante similares al espectro obtenido para el óxido mixto de composición $x=0,8$. Además se observa que la absorción máxima para los tres casos estaría corrida más hacia la región del UV con respecto al espectros de TiO_2 ($x=0$).

Cabe señalar que los compuestos de óxidos mixtos ZrO_2 - TiO_2 mostraron una menor absorción en la región del visible que el TiO_2 . Pero la adición de ZrO_2 en la matriz del TiO_2 evitaría el colapso de los mesoporos y aumenta el área específica de los materiales resultantes. Por lo que se puede suponer que al presentar mejor área y porosidad que el TiO_2 , estos óxidos mixtos Zr-Ti mejoraría la actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible. Similar comportamiento fue corroborado para el caso de un sistema mesoporoso TiO_2 - ZrO_2 - CeO_2 frente al TiO_2 ordenado, donde se atribuye la actividad fotocatalítica mejorada al aumento de la superficie y a una buena estabilidad térmica de los compuestos mesoporosos [Li M., 2013].

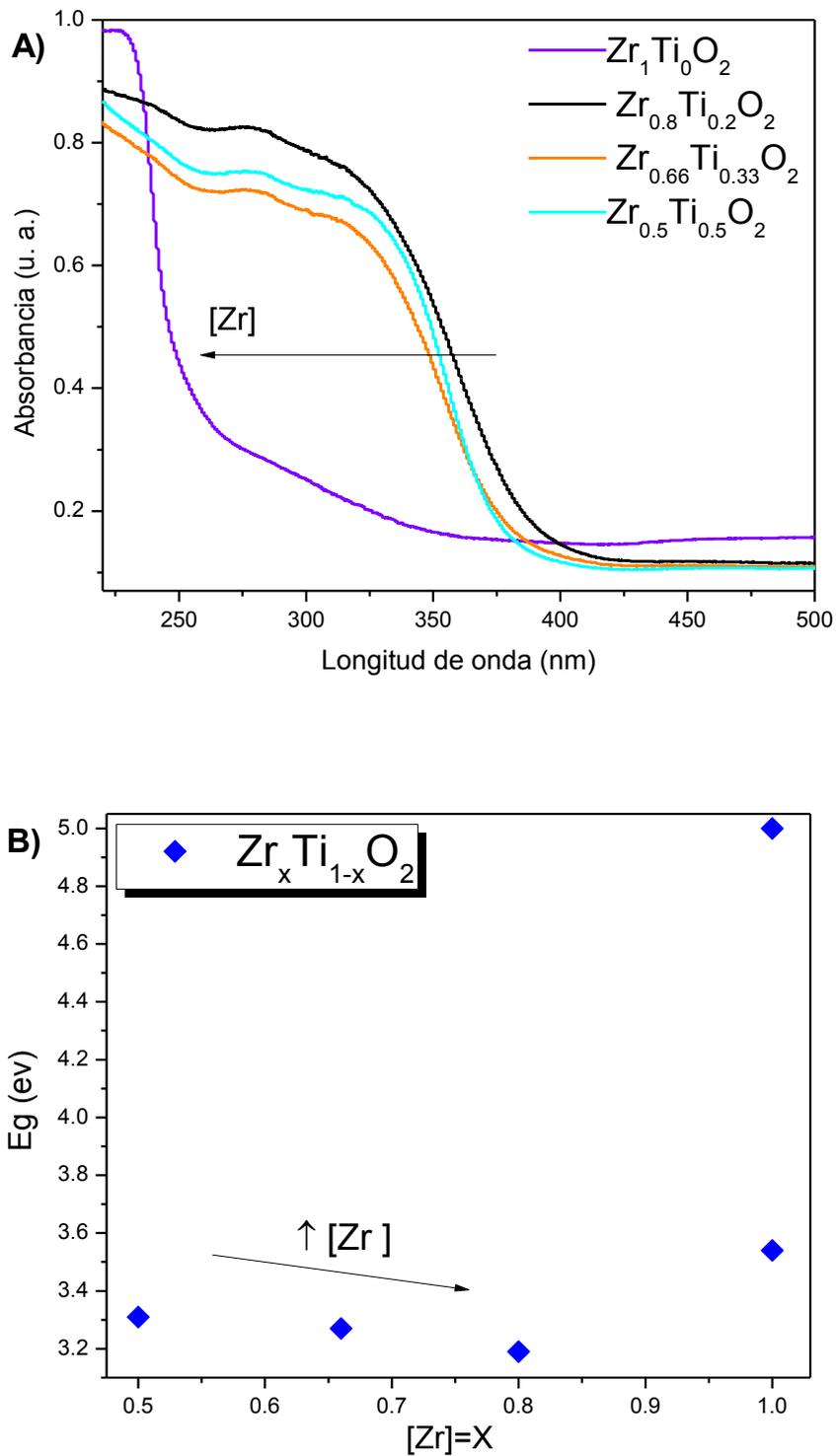


Figura 5.31: Medidas en el UV-Vis de los óxidos del sistema $Zr_xTi_{1-x}O_2$ con $x=[0.5-1]$, obtenido por síntesis solgel seguido de una calcinación a 800 °C: **A)** Medidas de reflectancia difusa y **B)** Variación del gap de Energía.

5.5 Conclusiones

❖ Se obtuvieron soles y geles homogéneos en todas las condiciones utilizadas para la preparación de los precursores de óxidos individuales y mixtos del sistema Zr-Ti a través del método solgel.

❖ Fue reproducible la preparación de los óxidos nanoestructurados individuales y mixtos de Zr-Ti. En el caso de los óxidos mixtos se obtuvieron materiales de composición homogénea que coincidieron con los valores nominales.

❖ La fase tetragonal (metaestable) del óxido de circonio puro, fue obtenida a 400 °C y dicha fase fue estable hasta los 600 °C, para todas las muestras (Zr i) estudiadas.

❖ La variación del parámetro de síntesis “ $P=HNO_3/Ti$ ”, en la obtención del precursor de TiO_2 , afecta la temperatura de transición de fases del TiO_2 .

❖ La fase anatasa (metaestable) del óxido de titanio puro, fue obtenida a partir de 400 °C para todas las muestras (Ti i) estudiadas y dicha fase fue estable hasta los 600 °C para $P < 0,18$.

❖ En el caso de los óxidos mixtos $Zr_xTi_{1-x}O_2$, se logró sintetizar a baja temperatura (< 700 °C) el titanato de circonio ($ZrTiO_4$) para composiciones de $x=0,5$ y $x=0,66$

❖ Hasta 800 °C, el agregado de Zr^{4+} ($x=0,8$) estabiliza la fase anatasa del TiO_2 y el agregado de Ti^{4+} ($x=0,2$ y $0,33$) estabiliza la fase tetragonal de ZrO_2 .

❖ Todas las fases de los óxidos, individuales y mixtos, han podido ser identificadas por XRD y confirmar su naturaleza nanoestructurada y además con las isotermas de fisiorción de N_2 se corroboró la existencias de mesoporosos para los óxidos mixtos.

❖ Se vio que el área específica para el caso de los óxidos mixtos presenta una mejora en comparación de los óxidos individuales (ZrO_2 y TiO_2).

❖ En el caso de la reducción de los óxidos individuales y mixtos del sistema Zr-Ti, se vio que un tratamiento térmico hasta 1000 °C y una molienda, ambos realizados en atmósferas reductoras, no fueron suficiente para alcanzar dicho propósito y solo se pudo observar pequeños cambios en los parámetros de la estructura del óxido $Zr_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ con disminución del tamaño de cristalita, seguramente por la introducción de defectos.

❖ De las medidas del gap de los óxidos, se vio por un lado para el óxido de titanio puro, que la fase anatasa tendría menor valor de E_g que la fase rutilo, mientras que para en el caso de los óxidos mixtos, la incorporación de Zr^{4+} en la estructura del TiO_2 aumentaría el valor de E_g , pero esto no se podría relacionar directamente con la actividad fotocatalítica ya que también sufre modificaciones texturales, presentando mesoporosidad y mayor valor de área específica, cuestión que debe ser estudiada con más detalle para cada caso específico.

❖ Los espectros Raman confirmaron las fases obtenidas de los óxidos individuales y mixtos y con las técnicas DSC y FTIR se obtuvo mayor información para conocer la evolución de los procesos que están ocurriendo desde los xerogeles hasta la obtención de los óxidos.

5.6 Referencias

Angeles-Rosas M., Camacho-López M. A., Ruiz-Trejo E., "Structure, conductivity and luminescence of 8 mol% scandia-doped zirconia prepared by sol-gel" *Solid State Ionics* 181, 1349–1354, **2010**.

Balachandran U., Eror G, "Raman Spectra of Titanium Dioxide", *Journal of Solid State Chemistry* 42, 276-282, **1982**.

Barberis, P., T. Merle-Méjean, P.Quintard, "On Raman spectroscopy of zirconium oxide films", *J. Nuc. Mater.*, 246, 232, **1997**.

Bavya Devi K, Singh K, Rajendran N., "Sol-gel synthesis and characterisation of nanoporous zirconium titanate coated on 316L SS for biomedical applications" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 59 pp. 513–520, **2011**.

Bermúdez Polonio J., "Métodos de difracción de rayos X Principios y Aplicaciones, Ed. Pirámide S.A., **1981**.

Bianco A., G. Gusmano, R. Freer, P. Smith, "Zirconium titanate microwave dielectrics prepared via polymeric precursor route" *Journal of the European Ceramic Society* 19, 959–963, **1999**.

Bokhimi X., A. Morales, O. Novaro, T. López, R. Gómez, T.D. Xiao, P.R. Strutt, "Nanocrystalline tetragonal zirconia stabilized with yttrium and hydroxyls", *Nanostructured Materials* 12, 1–4, 593–596, **1999**.

Casagrande, S. P., Blanco R. C., apunte "Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas" **2004**.

Carrera R., Castillo N., Arce E., Vázquez A. L., Moran-Pineda M., Montoya J. A., Del Ángel P., and Castillo S. "Analysis of Polymorphic Nanocrystals of TiO₂ by X-Ray Rietveld Refinement and High-Resolution Transmission Electron Microscopy: Acetaldehyde Decomposition" *Research Letters in Nanotechnology*, Vol. 2008, 1-5, **2008**.

Cosentino I. C., E.N.S. Muccillo, R. Muccillo "Development of zirconia-titania porous ceramics for humidity sensors", *Sensors and Actuators B* 96, 677–683, **2003**.

Das D., Mishra H. K., Parida K.M., Dalai A.K., "Preparation, physico-chemical characterization and catalytic activity of sulphated ZrO₂-TiO₂ mixed oxides", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 189, 271–282, **2002**.

Doeuff S., Henry M., Sanchez C. and Livage J., "Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid", *Journal of Non Crystalline Solids* 89, p. 206-216, **1987**.

Espitia-Cabrera L., M.E. Contreras García, P. Bartolo-Pérez, J.L. Peña J. Reyes Gasga, L. Martínez; Recubrimientos de circonia depositados por electroforesis sobre acero 316L, *Revista Mexicana de Física* 51, p. 311-315, **2005**.

Garvie R., Bonini N. A., Locatell S., Gonzo E. E., "Characterization and Catalytic Activity of Zirconium Dioxide Prepared by Sol-Gel", *J. Phys. Chem.* 69, p. 1238, **1965**.

George A., Solomon Sam, Thomas J.K., John A., "Characterizations and electrical properties of ZrTiO₄ ceramic", *Materials Research Bulletin* 47, 3141–3147, **2012**

Golobostanfard M. R., Abdizadeh H., "Effects of acid catalyst type on structural, morphological, and optoelectrical properties of spin-coated TiO₂ thin film", *Physica B* 413, p. 40–46, **2013**.

Gopal M., Moerly Chan W. J. and De Jonghel L. C., "Room temperature synthesis of crystalline metal oxides", *Journal of Materials Science* 32, p. 6001-6008, **1997**.

Hilmi Ünlü, "A thermodynamic model for determining pressure and temperature effects on the bandgap energies and other properties of some semiconductors", *Solid-State Electronics* 35, 9, 1343–1352, **1992**.

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., and Bahneman D.W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews* 95 N°1, p. 69-96, **1995**.

Wu N.-L., T.-F. Wu and I. A. Rusakova, "Thermodynamic stability of tetragonal zirconia nanocrystallites", *Journal of Materials Research*, 16, 666-669, **2001**.

Jiang D., Xu Y. Hou B., Wu D., Sun Y., "A Simple Non-Aqueous Route to Anatase TiO₂" *European Journal of Inorganic Chemistry* 2008, 1236-1240, **2008**.

Kambur Ayca, Guln Selda Pozan, Ismail Boz, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-ZrO₂ binary oxide nanoparticles", *Applied Catalysis B: Environmental* 115- 116, 149-158, **2012**.

Khairulla F.; Phule P. P., "Chemical synthesis and structural evolution of zirconium titanate", *Materials Science and Engineering B* 12 327-336, **1992**.

Li M., Zhang S., Lu L., Wang M., Zhang W., Pan B., "A thermally stable mesoporous ZrO₂-CeO₂-TiO₂ visible light photocatalyst" *Chemical Engineering Journal* 229, 118, **2013**.

Lin Yi-Shiue, Dong-Lin Shieh, Pei-Yu Chen, Jong-Liang Lin, "Phase and morphology changes induced by acid treatment following alkaline reaction of mesoporous anatase: Effect of anions", *Materials Chemistry and Physics* 134, p. 1020-1029, **2012**.

Lopez T., E. Sanchez, P. Bosch, Y. Meas and R. Gomez, "FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) characterization of TiO₂ sol-gel spectroscopic", *Materials Chemistry and Physics* 32, 141-152, **1992**.

McDevitt, N.T., Baun W.L., "Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region ($700\text{-}240\text{ cm}^{-1}$)", *Spectrochim. Acta*, 20, 799, **1964**.

Merkle R., Bertagnolli H., "Investigation of the pyrolysis of lead zirconate titanate gels with coupled differential thermal analysis, thermogravimetry and infrared spectroscopy", *Journal of Materials Science* 33, 4341-4348, **1998**.

Nakamoto K., "Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds". 3rd ed Wiley, **1978**.

Neppolian B., Q. Wang, H. Yamashita, H. Choi, "Synthesis and characterization of $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ binary oxide semiconductor nanoparticles: Application and interparticle electron transfer process", *Applied Catalysis A: General* 333, 264–271, **2007**.

Ohsaka T., "Temperature dependence of the Raman spectrum in anatase TiO_2 ", *J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 48* 1661-1668, **1980**.

Ohsaka T., Fujio Izumi and Yoshinori Fujiki, "Raman Spectrum of Anatase, TiO_2 ", *Journal of Raman Spectroscopy* 7, p. 321, **1978**.

Okamoto Y., Isobe T., Senna M., "Mechanochemical synthesis of non-crystalline ZrTiO_4 precursor from inhomogeneous mixed gels", *Journal of Non-Crystalline Solids* 180,171-179, **1995**.

Rojas-Cervantes, Martín-Miranda R.M., López-Peinado A.J., López-Gonzalez J. de D., ZrO_2 obtained by the sol-gel method: influence of synthesis parameters on physical and structural characteristics, *Journal of Materials Science*, 29, 3743, **1994**.

Reddy B. M., Khan A., "Recent Advances on $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports", *Catalysis Reviews* 47, 257–296, **2005**.

Rodríguez-Carvajal J., "FULLPROF, a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, 127, **1990**.

Rodríguez-Carvajal, J. Curso: Difracción en materiales policristalinos: rayos-X y neutrones, realizado en la III Escuela de la AACr, en el Instituto Balseiro-CAB-CNEA, San Carlos de Bariloche-Río Negro, 7-18 de noviembre, **2011**.

Rudé E., Llorens J., Mans C., "Viscoelastic properties in the course of hydrolysis and condensation reactions of modified titanium alkoxides leading to gelation" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 119, 57-65, **1996**.

Salahinejad E., Hadianfard, M. J., Macdonald, D. D., Sharifi(Asl), S., Mozafari, M., Walker, K. J., Rad, A. T., Madihally, S. V., Vashae, D., Tayebi, L. "Surface Modification of Stainless Steel Orthopedic Implants by Sol-Gel ZrTiO_4 and $\text{ZrTiO}_4\text{-PMMA}$ Coatings", *Journal of Biomedical Nanotechnology* 9, 1327-1335, **2013**.

Schindler G.P., Bartl P., Hoelderich W.F., *Appl. Catal. A: Gen.* 166, 267, **1998**.

Su C., Hong B.-Y., Tseng C.-M. "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide Institute of Organic and Polymeric Materials", National Taipei University of Technology, Taipei 106, Taiwan, *Catalysis Today* 96, 119–126, **2004**.

Troitsch U., A. G. Christy and D. J. Ellis, "The crystal structure of disordered (Zr,Ti)O₂ solid solution including srilankite: evolution towards tetragonal ZrO₂ with increasing Zr" *Phys. Chem. Minerals* 32, p. 504–514, **2005**.

Tuel A., Gontier S., Teissier R., *Chem J. Soc.*, "Zirconium containing mesoporous silicas: new catalysts for oxidation reactions in the liquid phase", *Chem. Commun.* 651, **1996**.

Von Thielc K.H. and M. Panse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 441, 23, **1978**.

Wang Z., Xia D., Chen G., Yang T., Chen Y., "The effects of different acids on the preparation of TiO₂ nanostructure in liquid media at low temperature", *Materials Chemistry and Physics* 111, p. 313–316, **2008**.

Wolfram G., Göbel H.E., *Mater. Res. Bull.* 16, 1455-1463, **1981**.

Ying Li, Hon L. S., White T., Withers R. and Bing Hai L., "Controlled Nanophase Development in Photocatalytic Titania", *Materials Transactions* 44, No. 7, p. 1328 -1332, **2003**.

Zhu Ke-Rong, Ming-Sheng Zhang, Qiang Chen, Zhen Yin, "Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase TiO₂ nanocrystal", *Physics Letters A* 340, p. 220–227, **2005**.

Capítulo 6



Resultados del Sistema Metálico Zr-Ti

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos para las síntesis de aleaciones e hidruros con relación estequiométrica Zr:Ti=1:1 y 1:2.

La caracterización estructural, microestructural y la detección de fases, se llevó a cabo mediante la técnica XRD en polvo, las observaciones de la morfología y el análisis térmico de los materiales se efectuó mediante el empleo de equipos SEM y TPD respectivamente. Se describen y analizan todos los resultados de las diferentes técnicas que fueron utilizadas para la caracterización fisicoquímica, estructural y térmica, de los materiales de partida (reactivos), de los materiales obtenidos en el proceso de síntesis (hidruros) y de los materiales obtenidos luego de haber sido sometidos a un suave proceso térmico en atmósferas de Ar (aleaciones).

Además se describirán los resultados específicos relacionados con la interacción de los materiales con hidrógeno mediante el empleo de técnica volumétrica.

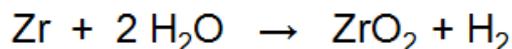
6 Introducción

Las aleaciones con base circonio son muy utilizadas en diferentes aplicaciones, principalmente en la industria, por ejemplo en la industria de aviación, espacial, química y nuclear, entre otras. Las aleaciones de circonio presentan una alta resistencia mecánica a la fractura y buena resistencia a la corrosión [Lustran B., 1995]. En los últimos años, las aleaciones Zr-Ti han mostrado poseer un alto interés en biomedicina debido a la combinación adecuada de sus propiedades, excelente resistencia a los fluidos biológicos y buena biocompatibilidad [Grandin H. M., 2012; Stojilovic N., 2005].

En particular, el Zircaloy es una aleación de circonio con trazas de estaño, hierro, cromo y níquel, este tipo de aleación es utilizada normalmente como revestimiento en las vainas de combustible de reactores nucleares, especialmente los reactores de agua. Este uso se debe a sus excelentes propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión y su baja absorción de neutrones.

Debido a la elevada afinidad del Zr por el oxígeno, se produce la oxidación espontánea superficial del zircaloy, generándose una capa de óxido que se convierte en una capa de pasivación intencional ya que ayuda a evitar la corrosión del material principal.

Por otra parte, la oxidación de zirconio con vapor de agua de refrigeración resulta en una reacción muy exotérmica que se produce sólo a alta temperatura y que va acompañada de la liberación de gas hidrógeno:



El gas hidrógeno generado puede pasar por el reactor y producirse una mezcla explosiva como resultado de la combinación del hidrógeno con el oxígeno del aire. Esta misma reacción es la que se produjo en los reactores de agua en ebullición de la central nuclear de Fukushima I (Japón), dando lugar a los accidentes nucleares ocurridos debido a que el enfriamiento del reactor fue interrumpido por los acontecimientos relacionados con el terremoto y el tsunami durante el desastre del 11 de marzo de 2011. Muchos reactores de agua a presión tienen catalizador para convertir rápidamente hidrógeno y oxígeno en agua a temperatura ambiente antes de que se alcance el límite explosivo.

También el H_2 generado de la reacción del Zr con el H_2O puede difundir entre 5-20% en la aleación y formar hidruros de circonio. Los hidruros son menos densos y son mecánicamente más débiles, menos dúctiles que el Zr y las aleaciones de Zr, dando como resultado la formación de grietas, proceso conocido como fragilización por hidrógeno.

Las virutas de Zircaloy se generan en grandes cantidades durante la producción de tubos y varillas para reactores nucleares [Parkison A. J., 2011]. Estos materiales de desecho son una fuente valiosa de Zr metálico, ya que tienen contenidos mayores a 97,5% en peso de Zr en Zircaloy-4 así como cantidades menores de Sn (1,2-1,7 %) y Fe + Cr (0,18-0,38 %). Aunque el costo de los materiales reciclados es menor que el costo de los producidos por métodos convencionales, es difícil reciclar las virutas debido a su forma en espiral alargado y pequeños tamaños en comparación con otros restos. Además, las virutas tienen área superficial relativamente grande y están cubiertas con óxido y sucias con emulsión de aceite, de modo que su reciclaje a través del proceso de fusión es difícil. Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar procesos para la recuperación de Zr metálico puro a partir de virutas de zircaloy.

Con el propósito de producir materiales nanoestructurados, hidruros y aleaciones Zr-Ti, se estudió un método diferente principalmente para la obtención de aleaciones Zr-Ti. Se realizó aleación mecánica reactiva (AMR) en hidrógeno de Zircaloy (Zry) y Ti metálico, a temperatura ambiente y empleando diferentes tiempos de molienda, seguido de un tratamiento térmico a temperaturas moderadas. Se estudió el efecto del tiempo de molienda sobre la estructura y la microestructura de las aleaciones obtenidas.

A continuación se hace un breve repaso de lo ya descrito en el Capítulo 2, Metodología Experimental (sección 2.6). Los materiales de partida que se utilizaron fueron

polvos de Titanio metálico (Sigma-Aldrich, 99,9%) y virutas de Zircaloy-4 (Zry) de composición nominal Zr = 98,4- 97.8 % en peso. En la Figura 6.1 se muestran imágenes de las virutas de Zry, cuyo aspecto es muy variables, de 1 a 5 cm de largo y de 0,1 a 0,3 cm de ancho y en la Figura 6.2 se muestran partículas esféricas, entre 25 y 150 micrones, del Ti metálico, que se utilizaron como reactivos.



Figura 6.1. Imágenes de microscopía óptica de virutas de Zircaloy-4 (menor división = 1 mm).

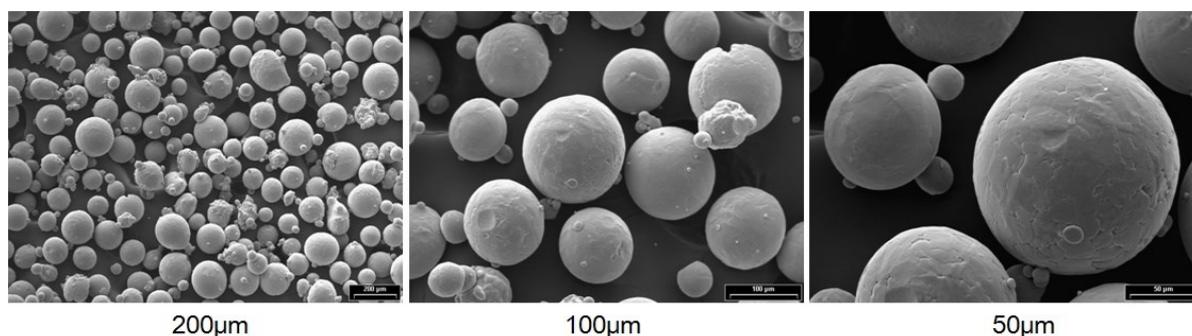


Figura 6.2. Imágenes de microscopía electrónica (SEM) de Ti metálico.

Para la formación de hidruros de Zr-Ti, se realizó la aleación mecánica reactiva (AMR) en atmósfera de hidrógeno (0,5 MPa) a temperatura ambiente y empleando diferentes tiempos de molienda de 1 a 30 h, a partir de virutas de Zry y Ti metálico (Sigma-Aldrich) con dos composiciones diferentes, relaciones molares Zr:Ti=1:1 y 1:2, denominadas Zr-Ti y Zr-2Ti, respectivamente. La molienda en atmósfera de hidrógeno evita los fenómenos de trabajo en frío entre los metales como Zr y Ti, debido que cambian su naturaleza de dúctil a frágil, facilita la disminución del tamaño de partícula y mejora la homogeneidad composicional. Se estudió el efecto del tiempo de molienda sobre la estructura y la microestructura de las aleaciones obtenidas.

La formación de las aleaciones nanoestructuradas de Zr-Ti se estudiaron a partir de dos métodos diferentes: 1) Molienda mecánica (MM) en atmósfera de Ar y 2) Por tratamiento térmico de los hidruros, obtenidos previamente por AMR.

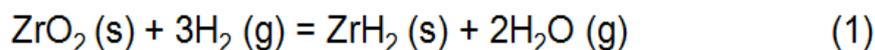
La molienda se lleva a cabo en atmósfera de argón o hidrógeno en un molino de bolas Uni-Ball Mill-II (Australian Scientific Instrument), con una relación masa de bolas a masa de polvo de 53:1.

6.1 Resultados y Discusión

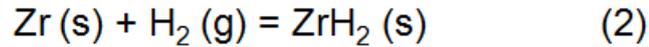
Se llevaron a cabo experiencias de hidruración tanto de las virutas de Zry como de los polvos de Ti metálico en condiciones no isotérmicas de 20 a 400 °C, con una velocidad de calentamiento constante de 5 °C min⁻¹ en un equipo tipo Sievert modificado. La presión de hidrógeno utilizada en esta experiencia fue la misma presión utilizada dentro de la cámara de molienda en la AMR, de 0,5 MPa. Esta experiencia se llevó a cabo por un lado para evaluar el efecto de la molienda en la obtención de los hidruros y además para determinar la temperatura de inicio de la hidruración en cada material de partida.

6.1.1 Hidruración de virutas de Zircaloy y polvo de Titanio metálico

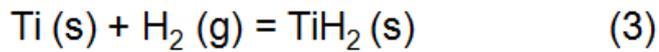
Debido a la alta afinidad de Zr por el oxígeno, se produce la oxidación espontánea de las virutas durante su formación. Diferentes factores son los que influyen en las características de la capa de óxido (ZrO₂) de las virutas, tales como la temperatura y la deformación mecánica introducida en el material durante el mecanizado. Para analizar el efecto de la capa de óxido sobre la reactividad de zircaloy con hidrógeno, se tuvo en cuenta la estabilidad termodinámica de ZrO₂ en presencia de hidrógeno. El óxido de circonio es un óxido muy estable y su reacción con hidrógeno se puede representar de la siguiente manera:



La variación de energía libre de Gibbs (ΔG°) de la reacción (1) tiene valores muy positivos en el rango de temperatura entre 100 y 900 °C, que van desde 457 hasta 503 kJ/mol Zr [Outokumpu, 2009]. Entonces, la elevada estabilidad termodinámica de ZrO₂ hace al zircaloy muy resistente a la absorción de hidrógeno. Sin embargo, si la superficie del material de Zry se encuentra libre de la capa de ZrO₂, su reactividad con hidrógeno puede ser analizada mediante la reacción de hidruración, según:



Para la reacción (2), los valores de ΔG° varían desde -121 a -9 kJ/mol Zr, entre 100 y 900 °C, respectivamente [Outokumpu, 2009]. Una reacción de hidruración similar se espera para los polvos de Ti:



Donde los ΔG° cambian de valores desde -95 hasta 18 kJ / mol de Ti, entre 100 y 900 °C, respectivamente.

Los valores negativos obtenidos de ΔG° a bajas temperaturas indican que es posible hidrurar tanto Zr como Ti. Sin embargo, el comportamiento de hidruración observado experimentalmente evidencia una diferente reactividad de los materiales de partida.

La Figura 6.4 muestra los patrones XRD de las virutas de Zry y los polvos de Ti metálico. Los picos de difracción corresponden con la estructura "hcp" de baja temperatura de los metales Zr y Ti y no hay evidencia de la capa de óxido, probablemente debido a su naturaleza fina y amorfa.

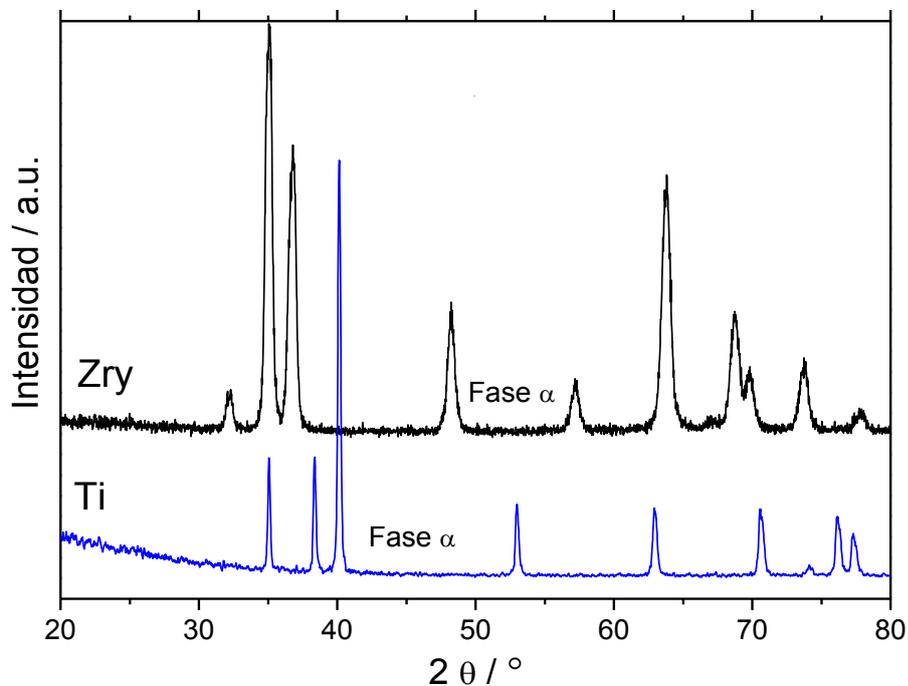


Figura 6.3. Difractogramas de los reactivos utilizados, virutas de Zry y Ti metálico.

En la Figura 6.4 se puede ver los resultados de las experiencias de hidruración de las virutas de Zry y del Ti metálico en condiciones no isotérmicas desde temperatura ambiente hasta 400 °C, que se hicieron para determinar la temperatura de inicio de la hidruración de cada material de partida, donde podemos ver la cantidad de hidrógeno absorbido en función de la temperatura. Se puede observar que el titanio fue hidrurado a partir de 370 °C, pero la hidruración de virutas de zircaloy fue prácticamente indetectable luego de 1 hora a 400 °C, con una presión de hidrógeno de 0,5 MPa. Por lo tanto, es esperable que sean necesarias temperaturas superiores a 400 °C para destruir la capa de óxido de Zr.

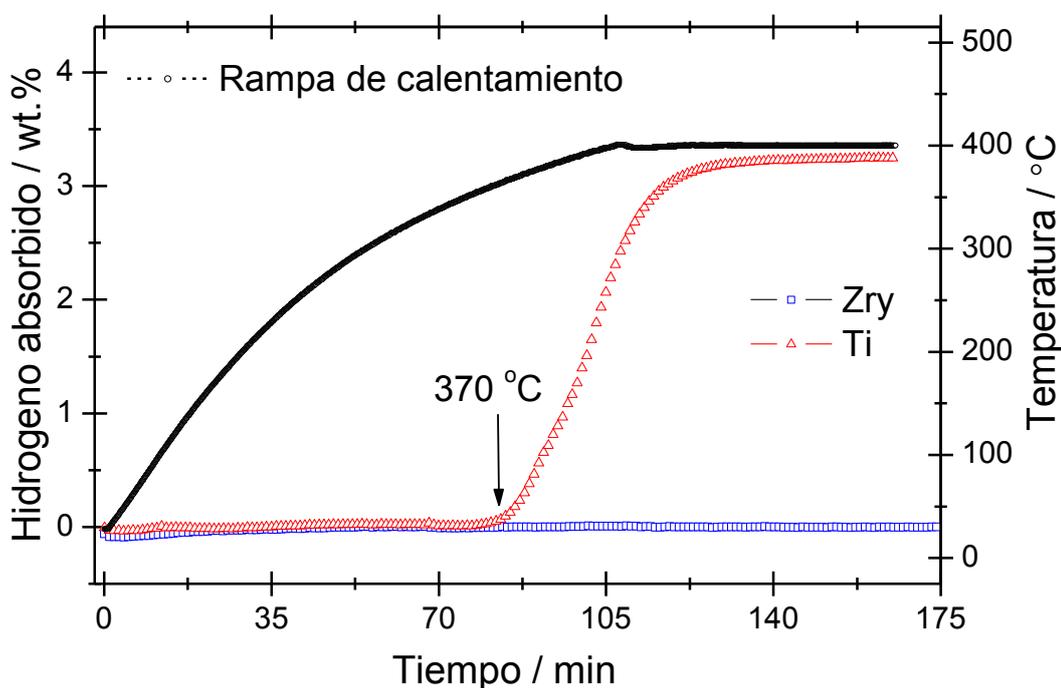


Figura 6.4: Hidruración no isotérmica de Zircaloy y Titanio metálico en polvo. La absorción de H₂ (0,5 MPa) se realizó con una velocidad de calentamiento de 5 °C. min⁻¹ hasta 400 °C.

Los otros metales que están presentes en la aleación de Zry, tales como Sn, Cr y Fe, no forman fases hidruro en estas condiciones experimentales, por lo que no es de esperarse un consumo de hidrógeno debido a estos metales. En el caso de Ti, la reacción de la hidruración sería parcial (~3,2 % en peso) y esto representaría aproximadamente el 80 % del valor teórico para formar el TiH₂.

Un trabajo previo realizado por Blackburn y colaboradores [Blackburn J. L., 2008] ha demostrado la necesidad de activación de muestras de polvo de Ti, que no presentan la

máxima absorción de hidrógeno en el primer ciclo de absorción-desorción. La principal razón de este comportamiento se atribuyó a la formación de una capa que pasiva la superficie e impide la formación de hidruros. Un tratamiento térmico repetitivo bajo alto vacío elimina esta capa de pasivación de la superficie y expone las superficies metálicas limpias para la absorción de hidrógeno [Blackburn J. L., 2008].

En este contexto, el aleado mecánico reactivo (AMR) emerge como una excelente alternativa para ayudar a la reacción de hidruración, ya que favorece la reacción entre polvos metálicos e hidrógeno por la creación de nuevas superficies libres de la capa de óxido.

6.1.2 Molienda Mecánica Reactiva (MMR)

Se vio que en la primera hora de molienda se produjo el principal consumo de hidrógeno dentro de la cámara de molienda, confirmado por la reducción de la presión de hidrógeno en la cámara. Luego al aumentar el tiempo de molienda, se observó que no ocurren cambios significativos en la presión, por lo que las reacciones con el H_2 gaseoso se producen entre la primera y la quinta hora de molienda.

Este comportamiento de la presión de H_2 dentro de la cámara se corroboró con los resultados de difracción de rayos X donde se ve que luego de 1 h de molienda para ambas composiciones (Zr-Ti y Zr-2Ti) se detectaron la formación de los hidruros de los metales individuales, ZrH_2 y $TiH_{1.97}$, y no se detectan picos de difracción de Zr y Ti (hcp o bcc).

En las Figuras 6.5 y 6.6 se muestran las evoluciones de los patrones de difracción de rayos X en función del tiempo de molienda para Zr-Ti y Zr-2Ti, respectivamente.

En la Figura 6.5 se puede ver que el ancho a media altura de los picos de difracción más intensos de ZrH_2 y $TiH_{1.97}$ aumenta con el tiempo de molienda, lo que indica que su tamaño de cristalita disminuye y por lo tanto la extensión del tiempo de molienda induce un refinamiento de la microestructura. Para la composición Zr-Ti, ambos hidruros presentan un cambio en el tamaño de cristalita de 14 nm (1 h de molienda) a aproximadamente 7 nm (10 h de molienda). Se puede observar que a partir de las 10 h de molienda, aparecen picos de difracción en $2\theta = 43,7^\circ$ y $2\theta = 44,6^\circ$, lo cuales estarían asociados con fases de Cr y Fe debido a la contaminación con el material de la cámara de molienda y las bolas. Considerando este comportamiento para el caso Zr-Ti y para evitar la contaminación del material, se decidió no superar tiempos de moliendas mayores a 5 h para la composición Zr-2Ti. Como una alternativa posible, se podría llevar a cabo la molienda mecánica reactiva utilizando cámaras de molienda y bolas resistentes al desgaste.

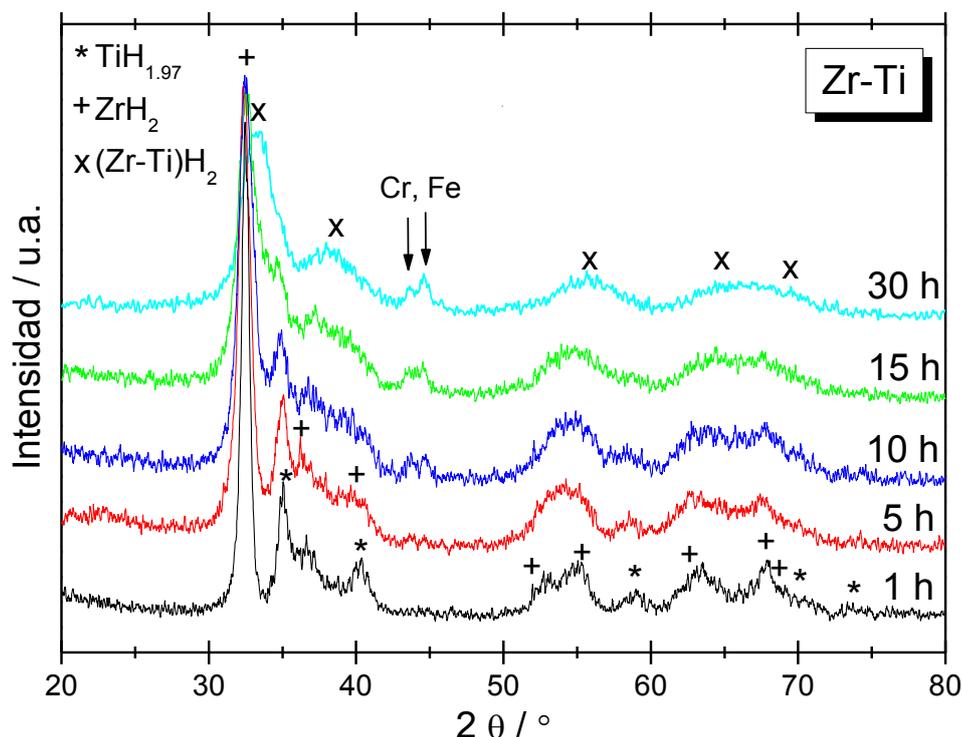


Figura 6.5. Difractogramas obtenidos para la composición Zr-Ti, luego de 1h y 5 h de molienda a temperatura ambiente y presión de H_2 0,5 MPa.

Se puede ver que para la mezcla Zr-Ti, luego de 15 h de molienda, se detectan picos de la fase fcc correspondiente al compuesto $(\text{Zr-Ti})\text{H}_2$. La misma estructura fue observada para una la molienda mecánica de polvos denominados $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{50}$ en atmósfera de Ar (1,8 MPa)- H_2 (0,2 MPa) [Memezawa A., 1993]. Luego de las 30 h de molienda, coexisten las fases ZrH_2 y $\text{TiH}_{1.97}$ con la fase fcc de $(\text{Zr-Ti})\text{H}_2$. Esta fase de hidruro mixto, tiene un tamaño de cristalita de aproximadamente 4 nm, con un parámetro de celda $a = 0,465$ nm.

Para la composición Zr-2Ti, Figura 6.6, ambos hidruros obtenidos en la primera hora de molienda presentaron un cambio en el tamaño de cristalita con el aumento del tiempo de molienda, la misma se reduce de 13 nm a 11 nm para el caso de ZrH_2 y de 9 nm a 7 nm para $\text{TiH}_{1.97}$.

La aparición de una fase tipo solución sólida $(\text{Zr-Ti})\text{H}_2$ fue detectada en las muestras en polvos luego de 5 h de molienda. Dicha fase fcc coexiste simultáneamente con las fases ZrH_2 y $\text{TiH}_{1.97}$ mostrado en el difractograma de la Figura 6.6 para 5 h.

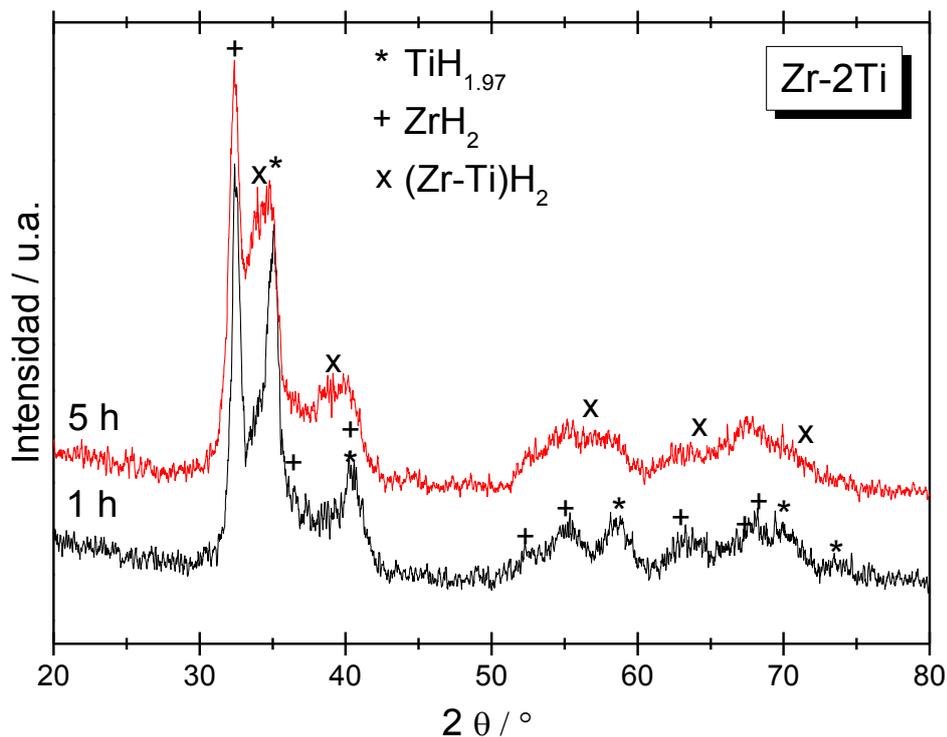


Figura 6.6. Difractogramas obtenidos para la composición Zr-2Ti, luego de 1h y 5 h de molienda a temperatura ambiente y presión de H_2 0,5 MPa

Por lo tanto, teniendo en cuenta la Figura 6.4, donde la hidruración se realizó con una presión de 0,5 MPa hasta 400 °C y los resultados que se muestran en las Figuras 6.5 y 6.6, se puede asegurar la eficacia de la aleación mecánica reactiva (AMR) para hidrurar tanto a las virutas de Zry como al Ti metálico, a la misma presión de hidrógeno pero a temperatura ambiente.

Esto se debe a la creación de superficies nuevas y limpias, donde el aleado mecánico reactivo genera una fuerte reducción en el tamaño de los aglomerados en comparación con el material de partida, Figura 6.1. Por lo que, el AMR de los metales Zr y Ti en atmósfera de hidrógeno, condujo a la formación de los hidruros individuales ZrH_2 y $\text{TiH}_{1.97}$ y la formación simultánea de una solución sólida $(\text{Zr-Ti})\text{H}_2$ nanocristalina.

La microestructura de los polvos después del aleado mecánico reactivo (AMR) se estudió por microscopía SEM. En la Figura 6.7 A) y B) se muestra la secuencia de imágenes de microscopía electrónica donde se puede ver la distribución de tamaño de aglomerados para las mezclas Zr-2Ti y Zr-Ti, respectivamente.

Se puede observar, que las partículas tienen formas y tamaños irregulares, con una amplia distribución de tamaños de aglomerados que van entre 20 μm a 400 μm .

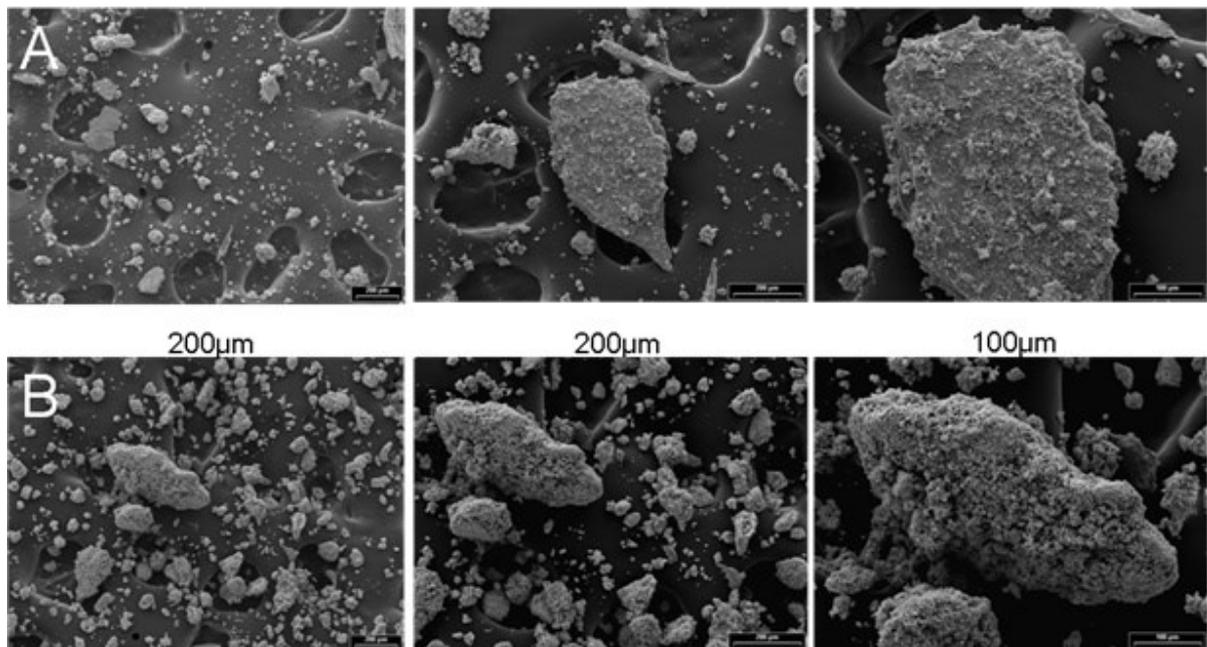


Figura 6.7. Imágenes de Microscopía SEM de la distribución de tamaño de los polvos obtenidos luego de 5 h de AMR, a temperatura ambiente y en H_2 a 0,5 MPa para las siguientes muestras: **A)** Zr-2Ti y **B)** Zr-Ti.

En la Figura 6.8 A) y B) se muestra una secuencia de imágenes que muestran los detalles de las superficies de los aglomerados después de 5 h de AMR para cada composición estudiada Zr-2Ti y Zr-Ti, respectivamente. Se puede notar que ambas composiciones presentan un aspecto granular y esponjoso, lo que evidencia un incremento en el área específica con respecto al material de partida mostrado en la Figura 6.2.

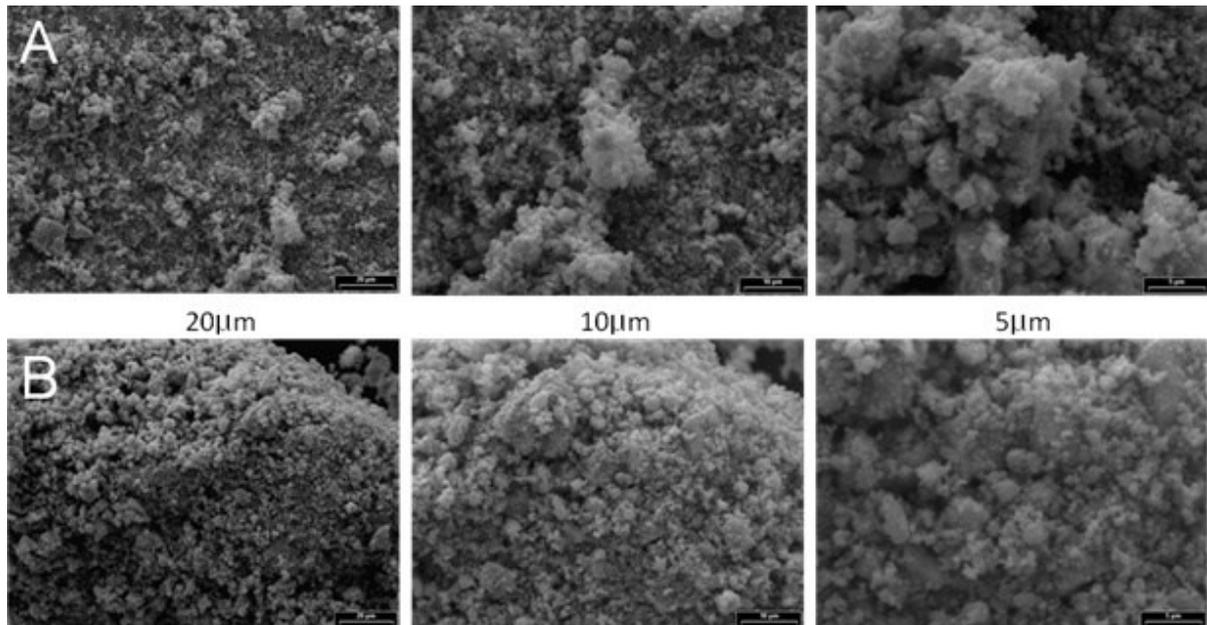


Figura 6.8. Imágenes de Microscopía SEM de los detalles superficiales de los aglomerados obtenidos luego de 5 h de AMR, a temperatura ambiente y en H_2 0,5 MPa para las siguientes muestras: **A)** Zr-2Ti y **B)** Zr-Ti.

A partir de los análisis de EDS, se obtuvieron los valores medios de Zr, Ti y los restantes componentes de la aleación de Zry. La relación Zr:Ti cumple con la relación atómica nominal para ambas mezclas de partida después de 5 h de molienda. El contenido de los otros metales (Sn + Fe + Cr) es <4 % atómico. Este resultado demuestra la distribución homogénea de Zr y Ti en las muestras molidas. Por lo que, la síntesis por AMR promueve una reducción de tamaño de aglomerado (Figura 6.7 A y B), un aumento del área específica (Figura 6.8 A y B) y una distribución uniforme de las fases. Estas modificaciones microestructurales durante la hidruración y el cambio en la naturaleza de los polvos de dúctiles a frágiles, se alcanzaron debido a un equilibrio entre la soldadura en frío y los procesos de fractura, lo cual se llevó a cabo sin el uso de un agente de control, donde estudios previos han indicado la necesidad de utilizar un agente de control como por ejemplo el ácido esteárico [Wang S., 2007; Wen C.E., 2006].

6.1.3 Formación de aleaciones Zr-Ti

Se busca producir aleaciones de los metales Zr y Ti que al someterse a una presión de H_2 se pueda intentar formar hidruros mixtos con mayor capacidad de almacenamiento. De esta manera se estaría incorporando mayor cantidad de átomos de hidrogeno por unidad formular que los hidruros individuales.

Como se indicó anteriormente en este mismo capítulo, por aleación mecánica reactiva (AMR) se obtuvieron hidruros individuales de Zr y Ti y no se pudo obtener hidruros mixtos. Cuando a ambos reactivos metálicos, se le realiza una AMR con 0,5 MPa de H₂, se obtienen los hidruros individuales de circonio y titanio (ZrH₂ y TiH_{1.97}) a partir de la primera hora de molienda para ambas composiciones estudiadas (Zr-Ti y Zr-2Ti). En el caso que se estudió el efecto del tiempo de molienda para la composición Zr-Ti, los hidruros individuales permanecieron como tales hasta las 15 h de molienda y a 30 h se observó la formación de una solución sólida de los hidruros individuales (ZrTi)H₂. En estos tipos de hidruros, la composición de hidrógenos "x" puede tomar un valor máximo de 2 y esto hace que los mismos presenten menor capacidad de almacenamiento o porcentaje de H₂ que un hidruro mixto.

Además, se pudo ver también que una vez formados estos hidruros individuales no presentan buena cinética de desorción del hidrógeno, en condiciones moderadas de presión y temperatura, porque presentaron una cinética muy lenta y por ende no se pudo realizar la desorción de todo el hidrogeno que tenían, para luego poder así continuar con el ciclo de absorción y poder evaluar los típicos ciclos de absorción-desorción de H₂, tan importantes para este tipo de aplicaciones y para estudiar la vida útil del material.

Por esto, se buscó la obtención de aleaciones Zr-Ti llevándose a cabo 2 metodologías diferentes. Por un lado, se intentó a través de **aleación mecánica** de los reactivos metálicos (Zry y Ti) en atmósfera de Ar y por otro lado, por la **descomposición térmica de las fases hidruros** que fueron obtenidas (ver sección anterior) por aleación mecánica reactiva (AMR) en atmósfera de H₂. A continuación se mostrarán y describirán los resultados obtenidos en ambos casos, donde se puede ver que uno de los métodos resulta promisorio para poder alcanzar el objetivo propuesto de formación de aleación Zr-Ti para luego en una etapa posterior poder producir un hidruro mixto.

6.1.3.1 Molienda mecánica (MM) en atmósfera de Ar

Se llevó a cabo la molienda mecánica en atmósfera de Ar (0,5 MPa) de los metales Zr (a partir de virutas de Zircaloy) y Titanio metálico (Sigma-Aldrich) con una relación atómica Zr:Ti=1:2. Se utilizó un molino de energía intermedia (Uni-Ball Mill-II) y la cámara de molienda grande (mostrados en la Figura 2.8. del capítulo 2), con una relación masa de bolas/masa de polvos=63. Se seleccionó un tiempo de molienda de 50 h porque se buscaba garantizar el tiempo para la obtención de una aleación Zr-Ti homogénea. Con la molienda mecánica en atmósfera de Ar no se pudo obtener buenos resultados, el material quedó pegado dentro de la cámara de molienda y en las bolas de acero y fue prácticamente imposible recuperar los polvos finales. Esto ocurre cuando lo que predomina

es la soldadura en frío sobre el proceso de fracturación, debido a la naturaleza dúctil de este tipo de materiales metálicos Zr y Ti que es responsable de este comportamiento que se pega. Para evitarlo, hay que agregar agente de control o cambiar de dúctil a frágil la naturaleza de los materiales. Otra posibilidad es cambiar los parámetros de la molienda, por ejemplo la relación masa de bolas/masa de polvo, la velocidad de la molienda ó el tipo de molino, pero muchas veces esto no alcanza. A pesar de la modificación de los parámetros del proceso no se puede reducir la contribución del mecanismo de soldadura en frío. Esta evidencia sugiere que una alternativa poderosa para evitar la soldadura en frío es modificar la naturaleza dúctil-dúctil de la mezcla de partida. Una manera de lograrlo es como se mostró en la sección anterior, donde se muestra que AMR es una excelente opción para cambiar la naturaleza de este tipo de metales dúctiles a hidruros frágiles, para luego producir una aleación base con Zr.

En la Figura 6.9 se puede observar una foto de como quedó la cámara de molienda y las bolas luego de colocar los metales Zr y Ti y efectuar una molienda en Ar (0,5MPa) por 50 h, nada del material de partido pudo ser recuperado. No se encontró en bibliografía experiencias que se realizaran con este tipo de materiales en molienda mecánica con Ar, tampoco se encontraron resultados donde se diga o explique que no se podían llevar a cabo, por lo que se decidió probar otra experiencia para lograr el material deseado.



Figura 6.9. Imagen obtenida de la cámara de molienda y bolas de acero inoxidable luego de moler 50 h Zr y Ti en Ar.

Se buscaron condiciones menos energéticas que la experiencia antes descrita para trabajar con este tipo de materiales dúctiles. Se realizó un cambio del molino a utilizar, se eligió un molino planetario (P6) a pesar de ser un molino de mayor energía que el utilizado anteriormente, ya que se sabe, por experiencias previas del grupo de trabajo donde se realizaron las experiencias, que las condiciones para este tipo de materiales dúctiles podrían ser menos enérgica en este tipo de molinos que el antes utilizado.

Se realizó una aleación mecánica en atmósfera de Ar (0,5MPa), con una dada secuencia: ciclos de 15 minutos de molienda con una velocidad de 200 rpm, seguido de 10 minutos de descanso, luego se vuelve a moler 15 minutos y así se repite las veces necesarias para garantizar un tiempo total de molienda de 1h.

Luego de los ciclos de molienda, se observó que el tiempo total de 1 hora no fue suficiente para formar la aleación, ya que se vieron que continuaban los reactivos sin reaccionar. Por lo que se decidió proseguir con la misma secuencia de ciclos de molienda por 9 horas más, haciéndose un tiempo total de 10 h de molienda. En esta experiencia también se volvió a pegar todo el material en la cámara de molienda y en las bolas de acero, sin poder sacar nada de material para analizar y ver si se formó la aleación buscada. Por lo que se decidió, debido a la experiencia ya adquirida, fragilizar el material con la adición de H₂ gaseoso (0,3 MPa) y continuar con la molienda a 200 rpm por 5 h.

En la Figura 6.10 se puede observar el patrón XRD obtenido luego de esta secuencia de moliendas en la cámara de molienda chica con el molino planetario, donde se ve que se obtuvo el hidruro individual de Zr de composición ZrH₂ y Ti metálico sin reaccionar, y no se observa contaminación con alguno de los metales componente de la cámara de molienda.

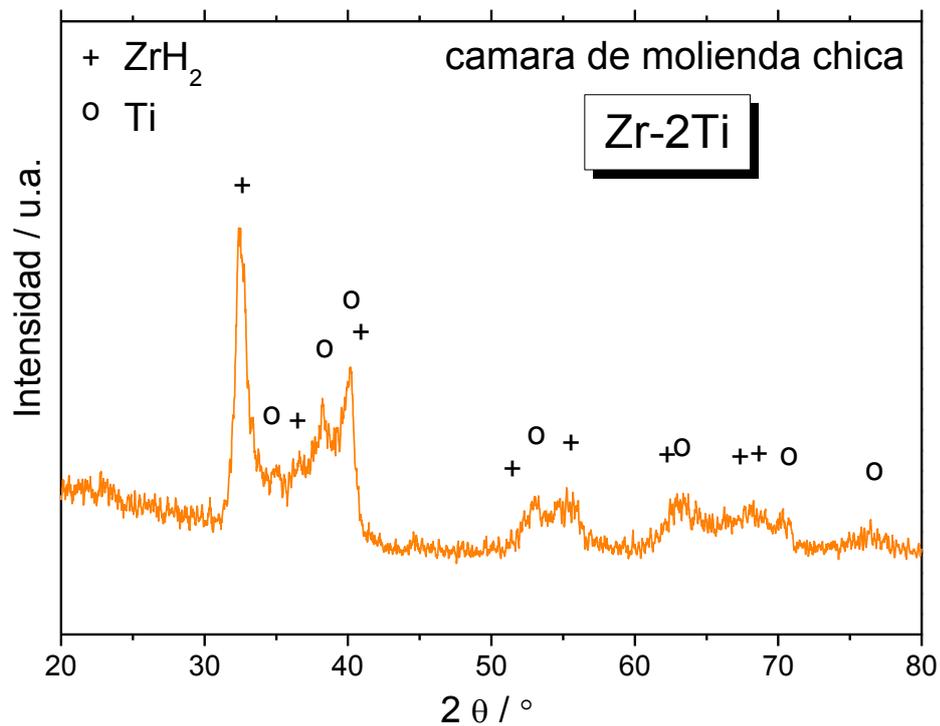


Figura 6.10. Difractograma de la muestra de composición Zr-2Ti, obtenida luego de 10 h en molino planetario en Ar (0,5MPa), seguido de 5 h en H₂ (0,3 MPa) a 200 rpm.

Otra manera podría haber sido disminuir la relación masa de bolas/masa de muestra sin cambiar el molino pero esta requería utilizar más reactivos de partida.

6.1.3.2 Descomposición por tratamiento térmico de desorción (TPD)

Las muestras de los hidruros de circonio y titanio, que fueron obtenidas luego del aleado mecánico reactivo de Zircaloy (Zr 98% en peso) y titanio metálico, se descompusieron térmicamente calentando hasta 900 °C, en flujo constante de Ar y utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹. Esta temperatura fue seleccionada para asegurar la liberación completa de hidrógeno, según las temperaturas de descomposición reportadas para cada hidruro [Blackburn J. L., 2008; Fernández J. F., 2000; Morosova S., 2011; Von Zeppelin F., 2003; Chen W., 2009]. Los perfiles TPD, que se muestran en la Figura 6.11 A) y B), se obtuvieron para ambas composiciones (Zr-Ti y Zr-2Ti) y para los diferentes tiempos de moliendas estudiados.

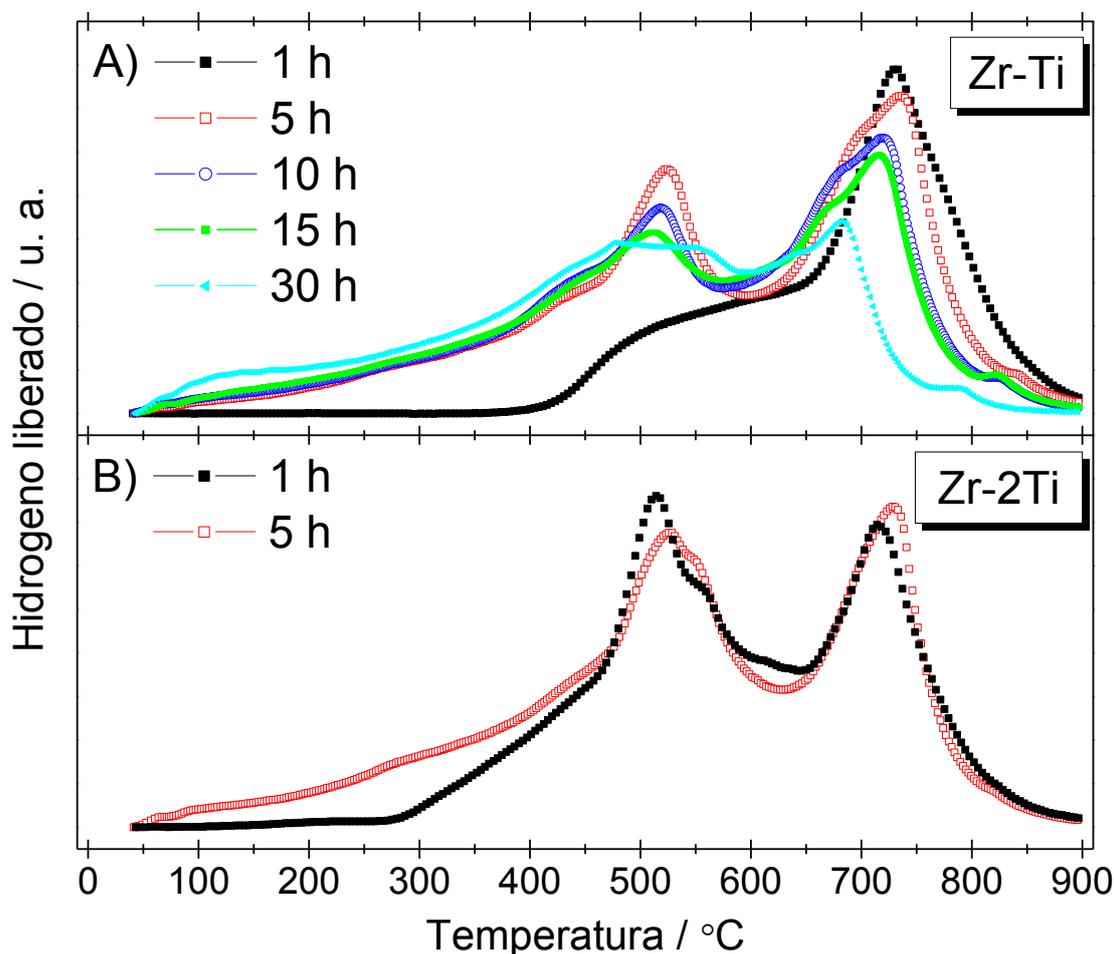


Figura 6.11. Perfiles TPD de los hidruros metálicos del sistema Zr-Ti, obtenidos luego de AMR con H_2 (0,5 MPa), para las siguientes muestras: **A)** Zr-Ti, molienda por 1, 5, 10, 15 y 30 h y **B)** Zr-2Ti, molienda por 1 y 5 h.

Del análisis de los perfiles TPD podemos ver la que desorción de hidrógeno para ambos hidruros individuales (ZrH_2 y $TiH_{1.97}$) es diferente y que todas las muestras liberaron completamente el hidrógeno en un proceso de dos etapas. Este comportamiento se puede atribuir a la descomposición de las fases $TiH_{1.97}$ (etapa 1) [Blackburn J. L., 2008; Fernández J. F., 2000; Morosova S., 2011], seguido de la descomposición de ZrH_2 (etapa 2) [Von Zeppelin F., 2003; Chen W., 2009]. Ambos hidruros desorben a diferentes temperaturas, el hidruro de circonio lo hace a mayor temperatura con un máximo en $\sim 730^\circ C$, en cambio el hidruro de Titanio desorbe el hidrogeno a $\sim 520^\circ C$, después de 5 h de molienda.

Además, para ambas composiciones Zr:Ti, la temperatura de inicio del proceso de desorción de hidrógeno se desplaza hacia menores temperaturas a medida que aumenta el

tiempo de la molienda. Este proceso podría estar asociado con las modificaciones microestructurales que se producen en el material (reducción de tamaño de aglomerado, aumento de la superficie, la reducción en el tamaño de las cristalitas) a medida que aumenta el tiempo de molienda, lo que favorece el proceso de desorción. La mayor diferencia, en ambas composiciones, se obtiene para los tiempos de molienda desde 1 h hasta 5 h, donde los hidruros formados en 1 h de molienda desorben con una diferencia de temperatura mayor a 250 °C que los de 5 h. También se puede notar que a mayor tiempo de molienda para la composición 1:1 (Zr-Ti), la temperatura de descomposición de $TiH_{1.97}$ cambia ligeramente con el tiempo de molienda. La posición del pico correspondiente a la descomposición de ZrH_2 claramente se desplaza a temperaturas más bajas, entre 10 h y 30 h. La forma de los perfiles de TPD sugiere que el tiempo de molienda tiene un efecto más fuerte sobre la microestructura ZrH_2 y luego en su descomposición (segunda etapa).

De esta manera, durante la descomposición de los hidruros se produce la liberación de hidrógeno, quedando limpias las superficies metálicas de Zr y Ti favoreciendo in situ la aleación de dichos metales. La formación de la aleación puede verse favorecida con una distribución homogénea y un buen contacto de los metales.

Mediante las técnicas XRD y SEM se realizó la caracterización de los materiales finales obtenidos luego de la desorción completa de los hidruros, para determinar si el tratamiento térmico hasta 900 °C en Ar fue suficiente para favorecer la formación de aleaciones Zr-Ti.

En la Figura 6.12 A) y B) se muestran los patrones de difracción obtenidos de los polvos al final de los TPD para ambas relaciones Zr-Ti y Zr-2Ti, respectivamente.

Los resultados indicarían que la estructura cristalina de las aleaciones obtenidas sería sensible a la duración del tiempo de molienda, llevada a cabo previo al tratamiento térmico de desorción.

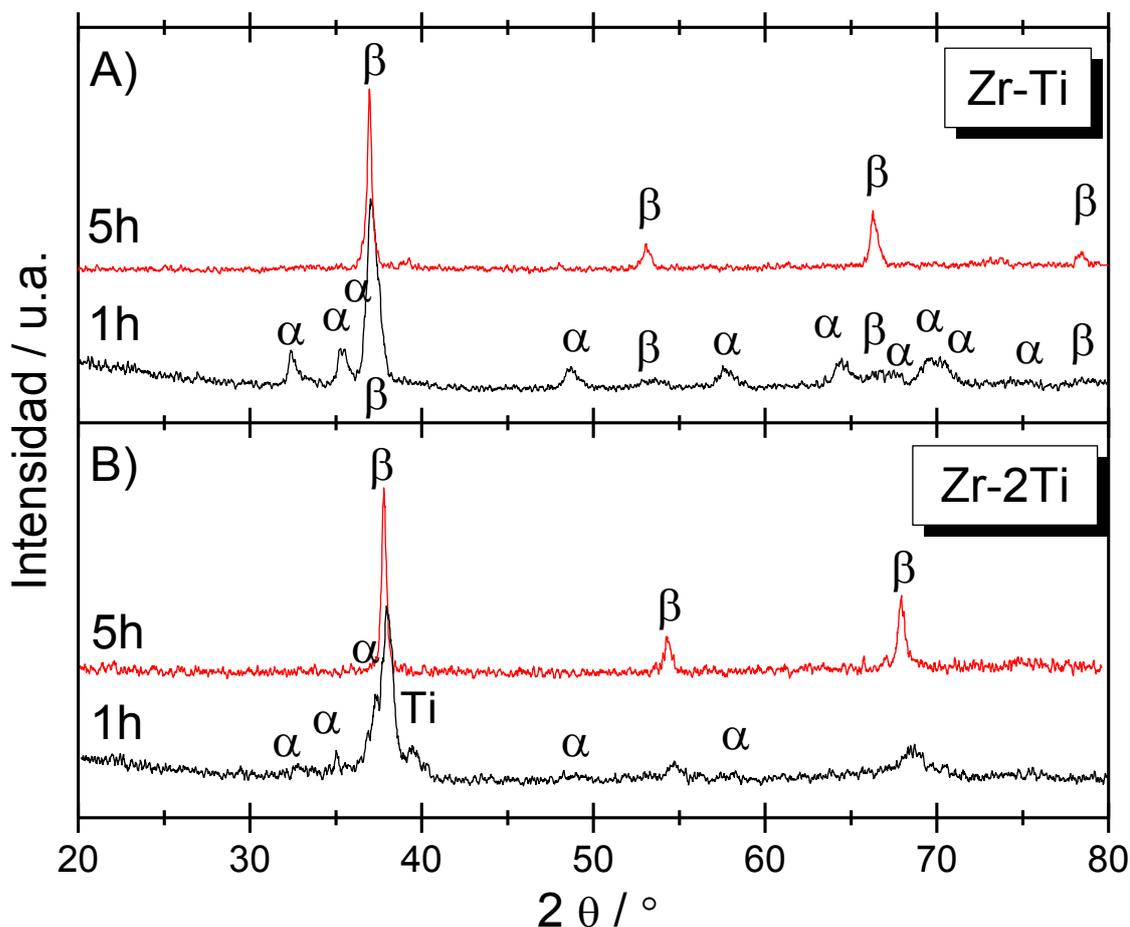


Figura 6.12. Difractogramas de los polvos obtenidos luego de la desorción de H_2 (TPD) hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$, para las siguientes composiciones: **A)** Zr-Ti y **B)** Zr-2Ti.

Como se ve en la Figura 6.12 A) y B), se obtuvo la formación de la fase β para 5 h de molienda; dicha fase β es metaestable a temperatura ambiente y se retiene durante el enfriamiento [Murray J. L., 1987]. Los parámetros de red estimados para esta fase cúbica obtenida son $a = 0,344\text{ nm}$ y $a = 0,339\text{ nm}$ para la relación Zr:Ti de 1:1 y 1:2 respectivamente, y el tamaño de cristalita calculado para ambas composiciones es aproximadamente de 30 nm, lo que confirma la nanoestructura de los polvos finales.

Dado que el radio atómico de Ti ($1,47\text{ \AA}$) es menor que el de Zr ($1,62\text{ \AA}$), la adición de mayor cantidad de Ti en la composición Zr-2Ti provoca un corrimiento hacia mayores valores de ángulo, lo que refleja el mayor contenido de Ti en la aleación β final y un parámetro de celda más pequeño.

Sin embargo, las fases finales obtenidas luego de 1 h de molienda, reflejan el grado incompleto de la mezcla entre el Zr y el Ti. En el caso de la composición Zr-Ti, se produce una mezcla de la fase α (~ 70 % atómico de Zr) y la fase β (~ 50 % atómico de Zr), siendo la fase α con estructura hcp la más rica en Zr. Mientras que, para la composición Zr:T=1:2, se detectan simultáneamente con la fase β de estructura bcc (~ 33 % atómico de Zr), fases de Ti metálico libre y fase α (~ 70 % atómico de Zr).

Por lo tanto, se puede concluir que 1 h de molienda mecánica reactiva (AMR) no es suficiente para asegurar la distribución uniforme y homogénea de la composición nominal de las aleaciones obtenidas, luego de la desorción de H_2 en TPD.

En la Figura 6.13 A) y B) se puede observar la caracterización microestructural realizada por SEM, de la solución sólida final (fase β) obtenida para las composiciones 1:1 y 1:2, respectivamente. Esta fase (Figura 6.12) se obtuvo luego de una AMR por 5 h en H_2 (0,5 MPa) y un posterior tratamiento térmico en Ar a $5\text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$ hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ (TPD).

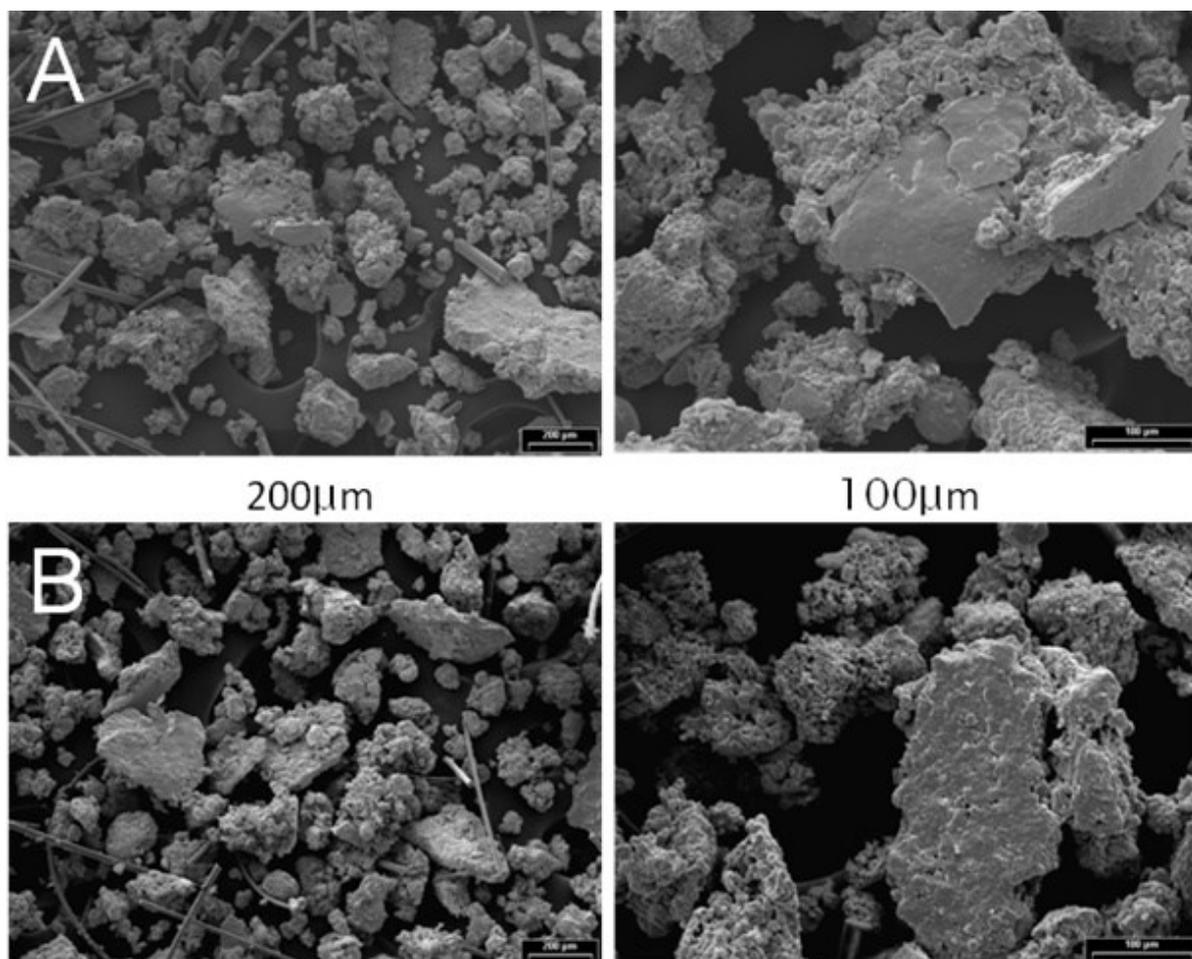


Figura 6.13. Imágenes de Micrografía SEM de la distribución de aglomerados de la fase β , obtenidos luego de la desorción de H_2 (TPD) hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$: **A)** Zr-2Ti y **B)** Zr-Ti.

Como se puede apreciar en las imágenes de la Figura 6.14 A) y B), los polvos tienen aspecto completamente metalizados y una estructura porosa bien consolidada. Por otro lado, la superficie se ve como partículas interconectadas con formas irregulares.

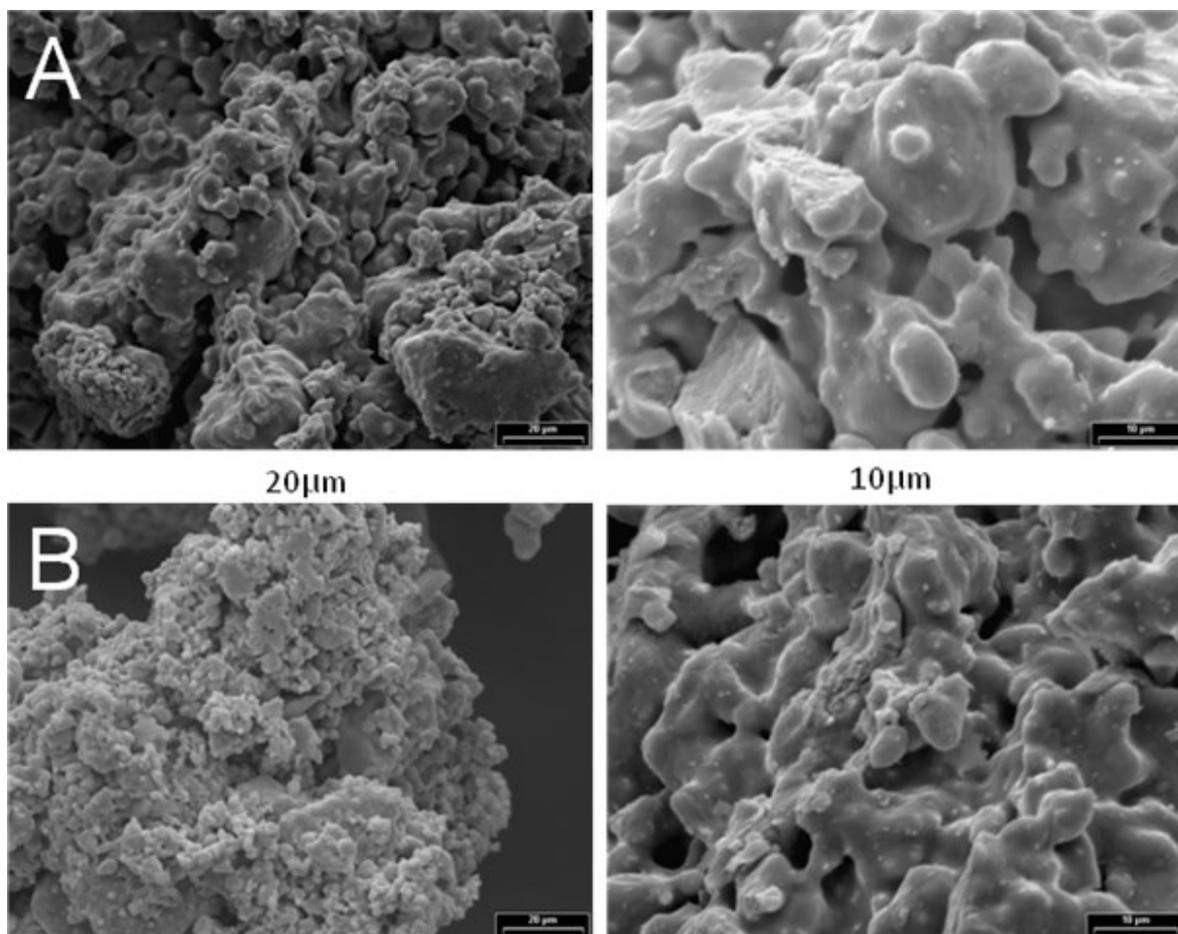


Figura 6.14. Imágenes de Micrografía SEM de los detalles superficiales de la fase β obtenida luego de la desorción de H_2 (TPD) hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$: **A)** Zr-2Ti y **B)** Zr-Ti.

Del análisis químico elemental (EDS) se obtuvo que todas las muestras molidas presentan una distribución homogénea de los metales y que la relación atómica porcentual (% atómico) encontrada se corresponde con la composición nominal de los metales Zr:Ti=1:1 y 1:2.

De esta manera se muestra claramente que 5 h de molienda, en un proceso de AMR, son necesarias para favorecer la distribución homogénea de los metales Zr y Ti y a la vez es tiempo suficiente para garantizar la formación de la aleación de fase β , tanto para Zr-Ti como para Zr-2Ti, luego del tratamiento térmico hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de argón.

La síntesis de aleaciones Zr-Ti se logró para ambas composiciones estudiadas, mediante la combinación AMR de los metales a temperatura ambiente durante un tiempo

seleccionado, donde se garantiza la mezcla homogénea de los hidruros individuales, seguido de un posterior tratamiento térmico hasta 900 °C en flujo de Ar. Por lo tanto, el método desarrollado aquí para la producción de la aleación requiere temperaturas más bajas que el proceso de fusión tradicional. La evidencia experimental obtenida con las técnicas utilizadas (XRD, SEM, EDS) sugiere que el método propuesto para la producción de aleaciones a base de Zr podría extenderse a otros metales diferentes de Ti.

Por otro lado se muestra en la Figura 6.15 A), el perfil TPD de los hidruros obtenidos para Zr-2Ti por aleación mecánica reactiva (AMR) en el molino planetario con la cámara de molienda chica. Como ya fue descrito en la sección anterior, la AMR se realizó luego de haber fracasado la AM en atmósfera de Ar por 10h, por lo que se continuó con la molienda en H₂ por 5 h. Además se muestra, a modo de referencia y comparación, el perfil TPD obtenido luego de AMR con el molino a bolas Uni-Ball Mill-II con la cámara de molienda grande, Figura 6.15 B). Esta experiencia se llevo a cabo en condiciones totalmente diferentes, sin previa molienda en Ar, directamente AMR en H₂.

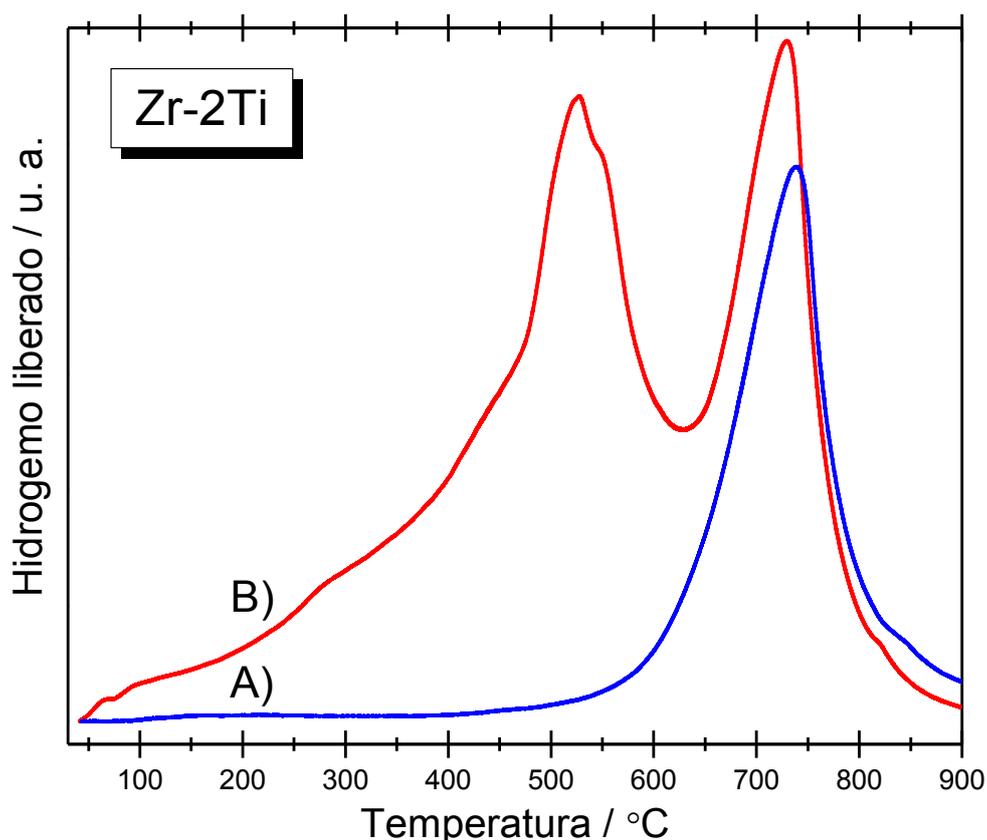


Figura 6.15 Perfiles TPD de los hidruros con composición Zr-2Ti obtenidos por AMR:

- A)** Molino planetario, 10 h de molienda en Ar (0,5 MPa), seguido de 5h en H₂ (0,3 MPa) y **B)** Molino Uni-Ball Mill-II, 5 h de molienda en H₂ (0,5 MPa).

Como se ve en la Figura 6.15 A), aparece un solo pico de desorción de H_2 a ~ 750 °C debido a la descomposición de un solo hidruro y por la posición del pico correspondería con la temperatura de desorción del hidruro de Zr. Estos resultados coinciden con los resultados obtenidos por XRD de la muestra previa a la desorción de H_2 en TPD, donde se vio que en 5 h de AMR se tiene la fase ZrH_2 y Ti metálico (Figura 6.10). En la Figura 6.16-A, se vuelve a mostrar a modo comparativo el difractograma de dicha muestra.

Debido a que esta muestra presenta el doble de composición de Ti que de Zr, se ve segregado de Ti metálico que no reaccionó con el H_2 gaseoso, al menos en la condiciones de molienda empleada en este caso. No se podría asegurar que todo el Ti nominal haya quedado sin reaccionar con el H_2 ó parte se haya solubilizado en la estructura del ZrH_2 formado una solución solida.

En la Figura 6.16 B) se puede observar el patrón XRD obtenido luego de la experiencia TPD de esta muestra, formada inicialmente por ZrH_2 y Ti luego de la secuencia de moliendas con el molino planetario, donde se ve que se obtiene una mezcla de fases entre la fase α de baja temperatura, la fase β metaestable y Ti metálico.

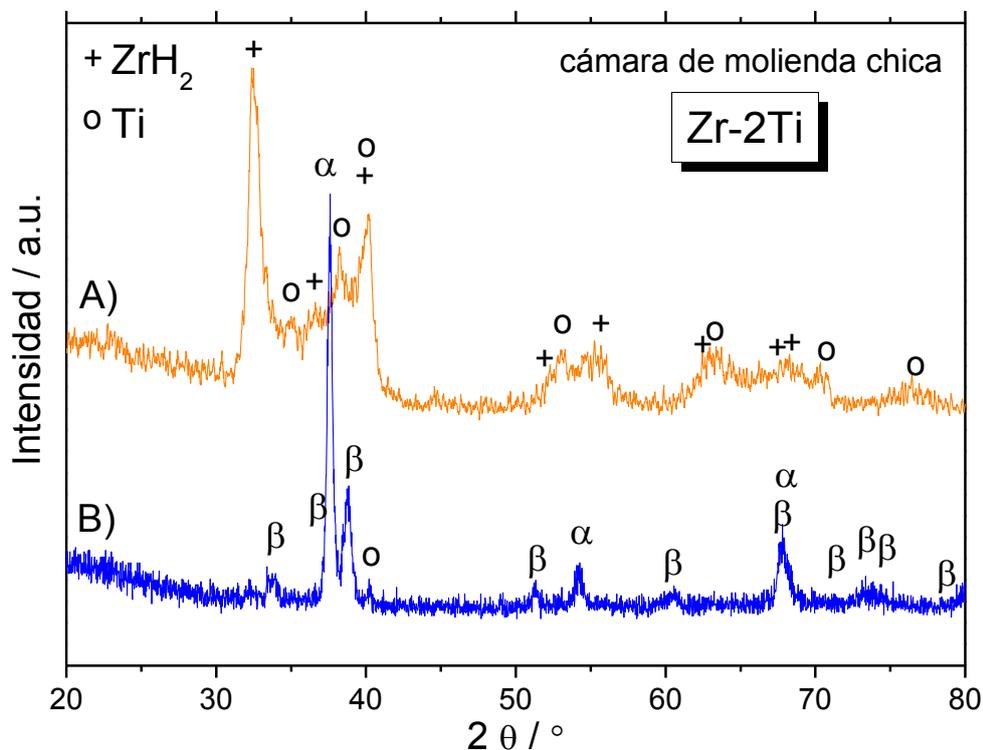


Figura 6.16. Difractogramas obtenidos de la muestra Zr-2Ti: **A)** luego de 10 h en molino planetario en Ar (0,5 MPa) seguido de 5 h en H_2 (0,3 MPa) y **B)** la misma muestra luego del tratamiento del TPD a 900 °C.

En la Figura 6.17, se muestran los perfiles TPD a 700 °C y 900 °C para la muestra Zr-Ti molido 5h, donde se ve que son procesos muy similares, ambos vuelven a la línea de base lo que significa que el proceso de desorción ha culminado. El perfil TPD a 900 °C fue mostrado anteriormente en la Figura 6.11 pero es colocado a modo de referencia para que sea más fácil su comparación con el perfil obtenido a 700 °C.

Pareciera que una temperatura de desorción menor (700 °C) sería suficiente para obtener la aleación, lo que implicaría una gran ventaja el poder disminuir ~200 °C para la obtención de estos materiales nanoestructurados.

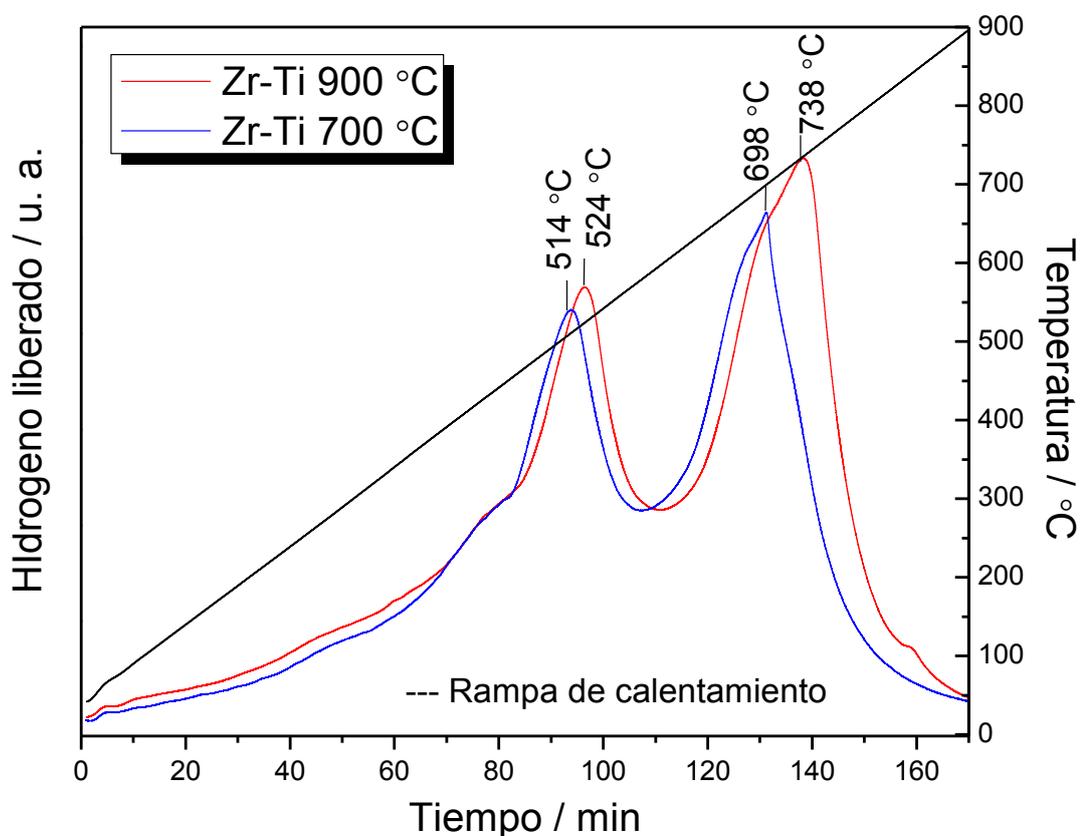


Figura 6.17. Perfiles TPD de los hidruros con composición Zr-Ti, obtenidos por AMR 5 h de molienda en H₂ (0,5 MPa), hasta 700 °C y 900 °C

Para poder verificar si 700 °C es una temperatura suficiente para la formación de aleaciones Zr-Ti, se utilizaron las técnicas XRD, SEM y EDS.

Del difractograma mostrado en la Figura 6.18 se puede ver que la muestra desorbida a 700 °C (curva azul), no presenta las mismas fases o al menos con la misma pureza que la muestra desorbida a 900 °C (curva roja). Se obtiene la fase beta de la aleación metálica pero también se obtienen otros picos, donde el pico principal a $2\theta = 39^\circ$ coincide con uno

de los picos de la muestra desorbida a 900 °C, luego de ser molida durante 15 horas (curva verde), que no han podido ser identificados pero que podrían corresponder, debido a la gran cantidad de tiempo de molienda, con alguna fase producto de la contaminación con el material de la cámara, no pudiendo verificarse por XRD, ni con la técnica EDS.

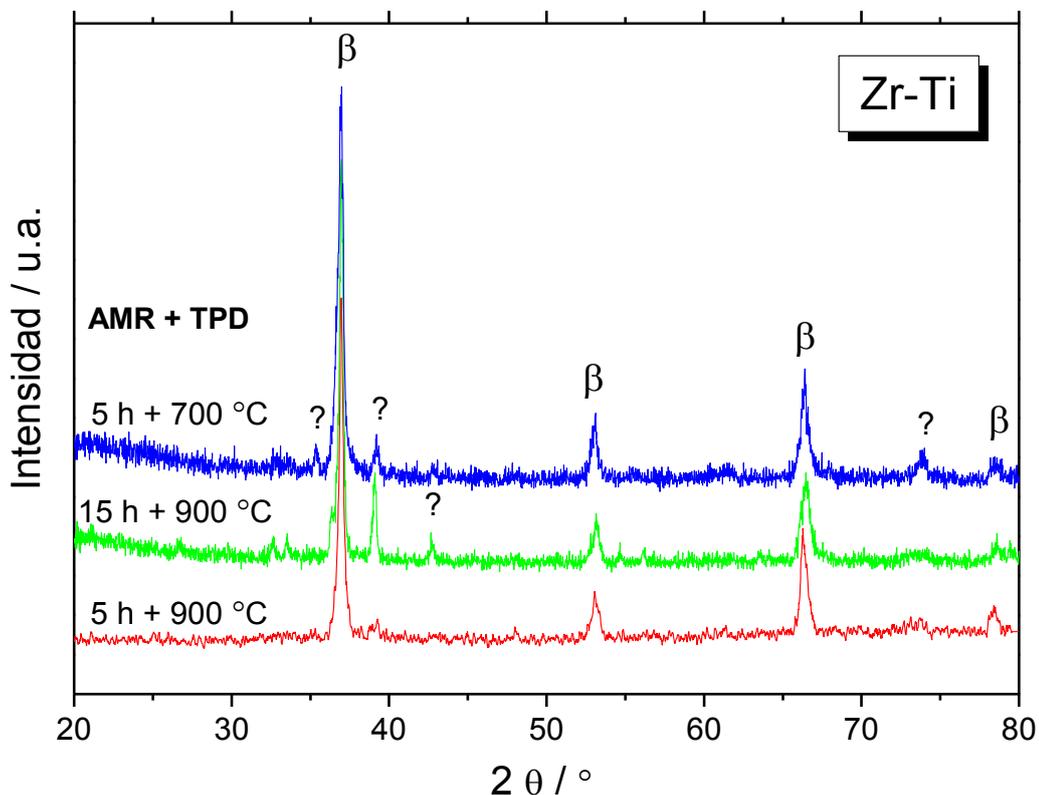


Figura 6.18. Difractogramas de los polvos con composición Zr-Ti obtenidos luego: de 5 h y 15 h de molienda en H₂ (0,5 MPa) seguido de desorción hasta 900 °C (curva roja y verde) y de 5h de molienda en H₂ (0,5 MPa) seguido de desorción hasta 700 °C (curva azul).

De la Figura 6.17, se ve que ambas curvas TPD vuelven a la línea de base, pero esto no es suficiente para garantizar la formación de la aleación β pura. Esto podría tener igual su beneficio, ya que la temperatura a la que se obtiene la aleación Zr-Ti fue 200 °C menos para las mismas condiciones de síntesis

Se puede concluir además que este mismo método de obtención de aleaciones en base Zr se podría extender a otros metales de la tabla periódica que también forme solución sólida (SS) en todo el rango como es el caso con el titanio [Murray J. L., 1987] ó en un rango más estrecho o que forme un intermetálico.

Por otro lado también debería cumplirse que tiene que ser un metal con punto de fusión más bajo ó cercano al del Zr porque la estabilidad del hidruro guarda relación directa

con la del metal y se necesita que el hidruro se descomponga antes ó junto con el Zr (si no se debería calentar a mayor temperatura).

Aún así, si el metal no formase hidruro, como sería el caso del hierro (Fe) pero es soluble en el Zr, se puede lograr formar el hidruro de circonio (ZrH_2) mezclado con hierro metálico, que cuando se descompone el hidruro, reacciona con el Fe y forma una solución sólida (SS) ó un intermetálico.

6.2 Conclusiones

❖ Se logró la síntesis de aleaciones Zr-Ti para dos composiciones diferentes, Zr:Ti=1:1 y 1:2, denominadas Zr-Ti y Zr-2Ti, respectivamente.

❖ Se obtuvieron aleaciones " β " con estructura bcc en un proceso de dos etapas. La primera etapa consistió en el aleado mecánico reactivo (AMR) de virutas de Zircaloy y Ti metálico y la segunda etapa en la descomposición de los hidruros formados anteriormente.

❖ La AMR se realizó a temperatura ambiente y sin un agente de control, donde luego de 1 h de molienda ya se observó la formación de los hidruros individuales (ZrH_2 y $TiH_{1.97}$) para ambas composiciones de Zr-Ti, pero se demostró que la molienda, tiene que realizarse por más de 1 h para producir y asegurar una solución sólida homogénea.

❖ Se demostró, con evidencia experimental obtenida a partir de XRD, EDS y SEM, que el proceso de AMR promueve la reducción de tamaño de aglomerado, el aumento del área específica y la distribución uniforme de las fases hidruradas después de 5 h de molienda.

❖ Se obtuvo, luego de un proceso de AMR adicional de hasta 30 h, la formación de una solución sólida $(Zr,Ti)H_2$ nanocristalina con estructura fcc, con un tamaño de cristal de 4 nm. Sin embargo, se evitó molienda prolongada durante más de 5 h para minimizar la contaminación de la mezcla de partida con la cámara de molienda y las bolas.

❖ La fragilización del material, que se produce durante AMR en H_2 , permite un equilibrio entre la soldadura en frío y el fenómeno de fractura, modificando la naturaleza dúctil de este tipo de materiales y evitando así el uso de un agente de control.

❖ Las condiciones experimentales de una molienda menos energética (molino P6) no fue suficiente para lograr la aleación Zr-Ti, debido a la pérdida de material adherido en la cámara de molienda.

❖ Las fases hidruradas se descomponen por tratamiento térmico hasta 900 °C bajo flujo de argón. El hidrógeno se libera en un proceso de desorción de dos pasos, con máximos a aproximadamente 520 °C y 730 °C, atribuidos a la descomposición de $TiH_{1.97}$ y ZrH_2 , respectivamente.

❖ Las aleaciones que se obtuvieron para ambas composiciones (Zr-Ti y Zr-2Ti) son estructuras porosas bien consolidadas.

❖ Las temperaturas implicadas en este método de dos etapas son más bajas que las requeridas por el proceso de fusión de los metales, por lo que resulta un trabajo de investigación básica, con claro potencial para diferentes aplicaciones tecnológicas.

❖ Se utilizaron como materia prima virutas de Zircaloy y Ti metálico, por lo que además se lo puede considerar un método de reciclado y las etapas involucradas pueden ser trasladables a la industria.

❖ Los resultados obtenidos, son prometedores y sugieren un enfoque genérico para la síntesis de otras aleaciones de base Zr.

6.3 Referencias

Blackburn J. L., P. A. Parilla, T. Gennett, K. E. Hurst, A.C. Dillon, Michael J. Heben, "Measurement of the reversible hydrogen storage capacity of milligram Ti-6Al-4V alloy samples with temperature programmed desorption and volumetric techniques", *Journal of Alloys and Compounds* 454, 483-490, **2008**.

Chen W., L. Wang, S. Lu, "Influence of oxide layer on hydrogen desorption from zirconium hydride", *Journal of Alloys and Compounds* 469, 142-145, **2009**.

Fernández J. F., F. Cuevas, C. Sanchez, "Simultaneous differential calorimetry and thermal desorption spectroscopy measurements for the study of the decomposition of metal hydrides", *Journal of Alloys and Compounds* 298, 244-253, **2000**.

Grandin H. M., S. Berner, M. Dard, "A Review of Titanium Zirconium (TiZr) Alloys for Use in Endosseous Dental Implants", *Mat.* 5, 1348-1360, **2012**.

Lustran B., F. Kerze, "The metallurgy of Zirconium", McGraw-Hill, New Cork 19, **1995**.

Memezawa A., K. Aoki, T. Masumoto, "Amorphization of Ti-Zr powders by the collaborated interaction of mechanical alloying and hydrogenation", *Scripta Metallurgica et Materialia* 28, 361-365, **1993**.

Morosova S., T. I. Khomenko, Ch. Porchers, A. V. Leonov, "Effect of mechanically induced modification on TiH₂ thermal stability", *Journal of Alloys and Compounds* 509, S754-S758, **2011**.

Murray J. L., "Binary alloy phase diagrams", in: H. Baker (Ed.), *Alloys phase diagrams*, ASM International, Materials Park, OH, 340, **1987**.

Outokumpu HSC Chemistry for Windows, version 6.1; Outokumpu Research Oy, Finland, **2009**.

Parkison A. J., S. M. McDeavitt, "Hydride formation process for the powder metallurgical recycle of zircaloy from used nuclear fuel", Metallurgical and Materials Transactions A 42, 192-201, **2011**.

Stojilovic N., E. T. Bender, R. D. Ramsier, "Surface chemistry of zirconium", Progress in Surface Science 78, 101-84, **2005**.

Von Zeppelin F., M. Hirscher, H. Stanzick, J. Banhart, "Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals" Composites Science and Technology 63, 2293-2300, **2003**.

Wang S., S. Li, B. Xu, F. Cai, L. Li, J. Lei, "Synthesis of binary nano-composite of $Ti_{50}Zr_{50}$ and its characterization" Journal of Alloys and Compounds 429, 227-232, **2007**.

Wen C.E., Y. Yamada, P.D. Hodgson, "Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications", Materials Science and Engineering C 26, 1439-1444, **2006**.

Capítulo 7



Conclusiones y proyecciones futuras

En los sistemas estudiados en este trabajo de tesis, se sintetizaron diferentes materiales oxídicos para los sistemas Zr-V y Zr-Ti e hidruros y aleaciones para el caso del sistema metálico Zr-Ti. Los materiales obtenidos se caracterizaron desde el punto de vista fisicoquímico, estructural, microestructural y térmico. Además, de las propiedades termodinámicas de los correspondientes hidruros, para el almacenamiento de hidrógeno.

A continuación se presentan las principales conclusiones a las que se arriban, de los resultados obtenidos en cada sistema estudiado.

7.1 Conclusiones

La síntesis de los óxidos, individuales y mixtos de los sistemas Zr-V y Zr-Ti, a través del método Solgel, fue exitosa y reproducible. Lo que condujo a la obtención de materiales nanoestructurados de composición homogénea, resultando estables en los rangos de temperaturas definidos.

Los geles obtenidos en todos los casos fueron homogéneos y el tiempo de gelificación fue dependiente del sistema y de las condiciones de síntesis. De estos geles homogéneos se obtuvieron xerogeles de distintas composiciones, que fueron los precursores de los óxidos obtenidos, mediante tratamientos térmicos adecuados.

El polimorfo tetragonal de ZrO_2 , que presentaría atractivas aplicaciones tecnológicas, fue obtenido en condiciones adecuadas de homogeneidad, pureza y a temperaturas relativamente bajas.

Fueron obtenidas soluciones sólidas con base circonia, en el caso del sistema oxídico Zr-Ti para las relaciones molares $Zr:Ti= 4:1$ y $Zr:Ti= 3:1$ con estructura tetragonal, que fue confirmada por evidencia directa mediante refinamiento de la estructura a través del método Rietveld. En la cual se vio que un aumento de la cantidad de Ti no produce modificación en los valores de los parámetros de la celda unidad del ZrO_2 .

En el caso del sistema oxídico Zr-V es una especulación la obtención de una solución sólida de ZrO_2 con estructura tetragonal y monoclínica a temperaturas relativamente bajas. Hasta 600 °C las relaciones molares $Zr:V= 10:1$ y $Zr:Ti= 2:1$ presentaron evidencias de la fase t- ZrO_2 , mientras para las composiciones ricas en vanadio, con relaciones molares

Zr:V= 1:1 y Zr:V= 1:2, se obtuvieron soluciones sólidas de estructura monoclinica hasta 800 °C. Estas hipótesis tienen su base en los resultados EDX y LRS que confirman la presencia de vanadio en los óxidos finales, donde el vanadio estaría sustituyendo al Zr^{4+} o se encuentra dentro de su estructura cristalina, ya que no se disponen de evidencias directas por refinamiento de la estructura.

Otros materiales obtenidos como consecuencia de los tratamientos térmicos a partir de 600 °C fueron los compuestos pirovanadato, para las composiciones más ricas en vanadio y titanato de circonio, para aquella con alto contenidos de Zr. Estos compuestos, tienen la particularidad de presentar un coeficiente de expansión térmica negativa, lo que direcciona a emplearlos como buenos cerámicos para la construcción.

Con todos los métodos (mezcla de alcoholes, acetilacetona y ácido oxálico) fue posible la reducción del estado de oxidación del V^{5+} en el V_2O_5 , siendo la reducción con acetilcetona la más adecuada, en la cual se obtuvo el compuesto de V^{4+} acetilacetato de vanadilo como producto final.

Se produjo el Carburo de Vanadio de estructura cúbica, cuando se utilizó la mezcla de alcoholes como reactivo reductor seguido de un tratamiento con H_2 . Este compuesto se obtuvo a temperaturas menores ($500 < T < 900$ °C) que las informadas en la bibliografía, lo que implica que pueda ser utilizada como vía de obtención de este material, muy utilizado en la industria metalúrgica para la fabricación de herramientas de corte. Este aspecto también abre las puertas para intentar producir carburos de los otros dos metales, Zr y Ti, intentando reducir la temperatura de obtención (actualmente, mayores a 1200 °C).

La fase anatasa del óxido de titanio, muy utilizada en aplicaciones de fotocatalisis, se obtuvo a partir de los 400 °C para el TiO_2 puro y para el caso de los óxidos mixtos Zr-Ti se la obtuvo a partir de 600 °C, en el rango de composiciones ricas en Ti, y se mantuvo estable hasta 800 °C.

Del estudio de las condiciones de síntesis para el TiO_2 puro, se encontró que el parámetro P ($[HNO_3]/[Ti]$) afecta la estructura cristalina del óxido obtenido, estabilizando la fase anatasa en un rango de temperatura mayor, elevando la temperatura de transición a rutilo para $P < 0,18$.

En el sistema metálico Zr-Ti, se logró la síntesis de aleaciones Zr-Ti para dos composiciones diferentes, Zr:Ti=1:1 y 1:2, partiendo de Zry y Ti metálico.

Las aleaciones " β " con estructura bcc se obtuvieron en un proceso de dos etapas. En la primera etapa se obtuvieron, aleado mecánico reactivo de virutas de Zircaloy y Ti metálico, donde se obtuvieron los hidruros individuales (ZrH_2 y $TiH_{1,97}$) para ambas composiciones de Zr-Ti, a partir de 1 h de molienda y donde un proceso de molienda por 30 h condujo a la formación de una solución sólida de los hidruros (Zr, Ti) H_2 , con un tamaño de cristal de 4 nm.

En la segunda etapa para ambas composiciones (Zr-Ti y Zr-2Ti), se obtuvieron las aleaciones con estructuras porosas bien consolidadas, partiendo de las fases hidruadas ($\text{TiH}_{1.97}$ y ZrH_2) que se descompusieron por tratamiento térmico hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ bajo flujo de argón.

Se encontró que es necesario el uso de una atmósfera de H_2 gaseosa para lograr la fragilización del material dentro de la cámara y así evitar el uso de un agente de control, ya que modifica de este modo la naturaleza dúctil-dúctil correspondiente a ambos metales utilizados en este caso.

Por otro lado no se pudo lograr el aleado metálico con el uso de una molienda en atmósfera de argón, debido a la pérdida del material dentro de la cámara, por adhesión a las paredes de la misma y a las bolas.

Las temperaturas implicadas en este método son más bajas que las requeridas por el proceso de fusión de los metales puros. Estos resultados, sugieren que este método podría utilizarse para la síntesis de aleaciones de base circonio con otros metales distintos del Ti.

Al utilizarse virutas de Zircaloy como uno de los reactivos, se puede considerar que el método representa un reciclado del metal (circonio).

Con las diferentes técnicas de caracterización utilizadas como FTIR, XRD, LRS, TGA-DTA y TPR, entre otras, se pudo conocer exhaustivamente a los todos los materiales sintetizados en este trabajo.

7.2 Futuras líneas de investigaciones

La experiencia adquirida en los sistemas estudiados durante las actividades desarrolladas en este trabajo de Tesis, posibilita el hecho de hacerse nuevas preguntas y buscar otros aspectos relevantes y/o estrategias para poder mejorar dichos sistemas con fines aplicados. A continuación se mencionan y describen algunas de las perspectivas que se tienen al respecto y que abren posibles líneas para continuar estudiando.

Aumentar el área específica de los óxidos obtenidos.

Para la aplicación de estos óxidos con base circonia, como catalizadores y soportes de catalizadores, resulta importante ampliar el área específica de estos materiales. Lo que se propone es utilizar la molienda mecánica a los efectos de disminuir el tamaño de los granos y de las cristalitas, como ya se vio en este trabajo, aumentando el área de los mismos. Por otro lado, se propone trabajar con materiales sulfatados, se conoce que la ZrO_2 sulfatada presenta mayor área que la circonia sin sulfatar.

Buscar un método de cuantificación del vanadio V^{5+} y V^{4+}

Para poder cuantificar V^{5+} y V^{4+} , una posible técnica sería la de spin electrónico (EPR) ya que el vanadio presenta la particularidad de ser un elemento paramagnético. El

inconveniente que presenta dicha técnica es poder conseguir un patrón de V^{4+} cuantificar acertadamente su concentración. Otra técnica sería XPS, aunque solo daría resultados de los estados de oxidación a nivel superficial, pudiendo no ser representativo del todo el volumen del sólido. Otra alternativa sería el uso de técnicas volumétricas, las cuales han sido muy utilizadas en diferentes trabajos para la cuantificación de V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} , pero al ser una técnica de titulación por retroceso y que utiliza el viraje de color como indicador de los puntos determinante de las reacciones que se producen, no resultarían tan confiables, se debería adaptar algún método conductimétrico acoplado para la detección de los puntos de neutralización.

Refinamiento de las estructuras del sistema oxidico Zr-V

Resulta interesante, el conocimiento del entorno químico y como se encuentran unidos el Zr y el V dentro de la estructura cristalina, un estudio de los estados de oxidación y del orden local de ambos cationes en la estructura del óxido, con el fin de evaluar la influencia de estos cationes en las propiedades físicas de estos sólidos. Por lo que medidas de absorción de rayos X con luz Síncrotron, como XANES y EXAFS son requeridas.