

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica I



**Estudio de la Textura y Microestructura
de Sólidos en los Sistemas
 ZrO_2 y $ZrO_2 - Y_2O_3$**



Archivo

MARIA DEL ROSARIO ÁLVAREZ LÓPEZ

MADRID, 1996

MARIA DEL ROSARIO ÁLVAREZ LÓPEZ

**Estudio de la Textura y Microestructura
de Sólidos en los Sistemas
 ZrO_2 y $ZrO_2 - Y_2O_3$**

MEMORIA
para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

DIRIGIDA POR:
M^a JOSÉ TORRALVO FERNÁNDEZ
Profesora Titular de Q. Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica I

MADRID, 1996

A mis padres, el apoyo

A Chris, la sonrisa

A 17 mm

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, a cuyo director, Dr. D. José M^a González Calbet le agradezco haber facilitado en todo momento la realización de este trabajo

Mi agradecimiento también al Dr. D. Carlos Pico Marín, director de este Departamento durante mis primeros años de trabajo.

A la Dr^a M^a José Torralvo Fernández, directora de este trabajo, quiero expresar mi más sincero agradecimiento, no sólo por sus enseñanzas y su continua colaboración y ayuda para realizar este trabajo, si no también por su comprensión y amistad.

Mi especial agradecimiento al Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie del C.N.R.S. de Marsella, en concreto a su director Dr. Jean Rouquerol, a la Dr^a François Rouquerol y al Dr. Yves Grillet por haberme permitido realizar una estancia en este centro y su inestimable ayuda para adquirir los conocimientos necesarios sobre la técnica de microcalorimetría de adsorción a baja temperatura y el método C.R.T.A.. También expreso mi gratitud a todos mis compañeros "du labo" que tuvieron paciencia con mi mal francés e hicieron que mi estancia en este centro fuera "trés douce".

Quiero hacer patente mi gratitud a los Drs. D. Luis Carlos Otero Díaz, D. Ángel Roberto Landa Cánovas y D. Alois Kuhn por la obtención de las fotografías de microscopía y difracción de electrones, así como su inestimable ayuda y colaboración.

Mi agradecimiento al director del Centro de Microscopía Electrónica de la U.C.M., Dr. D. Carlos Barba, por las facilidades dadas para la elaboración de la microscopía electrónica; a Juan Luis y a Alfonso por la caracterización de las muestras por XEDS y SEM y su cordial y amable trato. A Rafa Roperó, del Instituto de Ciencias de Materiales del C.S.I.C., por su excelente positivado.

A las Dras. Rosa M^a Rojas López y Marina Parras Vázquez por la ayuda prestada en diferentes aspectos de este trabajo

Mi agradecimiento a los organismos que han contribuido a la financiación económica de este trabajo, haciendo posible su realización: Universidad Complutense de Madrid y CICYT

A la Universidad San Pablo C.E.U., en la cual presto actualmente mis servicios docentes, por las facilidades prestadas.

A todos mis compañeros y amigos de este Departamento les expreso mi más profunda gratitud por su ayuda y apoyo desinteresado durante estos años y por los buenos momentos compartidos, sobre todo los del café.

Por último, pero no por ello menos importante (como se suele decir en estos casos, pero resulta ser cierto) quiero dar las gracias a mi *gran familia* y a todos mis amigos que han sabido poner el hombro en el momento oportuno y que, de una u otra forma, han contribuido a la realización de esta Tesis: Ana, Mamen, el peluquero, el electricista, el "profe" de idiomas, los músicos, los abogados, los químicos y un largo etcétera que, aunque no los cite porque esto se convertiría en las páginas amarillas, espero sepan reconocerse en estas líneas. A Irene, porque su llegada abrió mis ojos, afortunadamente.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	2
I.2. OBJETIVOS.....	21
I.3. BIBLIOGRAFÍA.....	23
II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y MATERIALES DE PARTIDA.....	30
II.1. ANÁLISIS TÉRMICO.....	31
II.1.1. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial.....	31
II.1.2. Análisis Térmico a Velocidad de Transformación Controlada.....	31
II.2. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍAS DISPERSIVAS DE RAYOS X.....	33
II.3. TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN.....	33
II.3.1. Difracción de Rayos X de Polvo.....	33
II.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	35
II.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido.....	35
II.4. ADSORCIÓN DE GASES A BAJA TEMPERATURA.....	36
II.4.1. Volumetría de Adsorción.....	36
II.4.2. Calorimetría de Adsorción.....	37
II.5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA.....	39
II.5.1. Preparación de los Geles.....	39
II.5.2. Análisis Químico.....	40
II.5.3. Caracterización Mediante Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.....	42
II.5.4. Caracterización Textural Mediante Adsorción de N ₂ a 77 K.....	44
II.5.5. Comportamiento Térmico.....	45
II.6. PREPARACIÓN DE MUESTRAS POR TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS GELES.....	54
II.7. BIBLIOGRAFÍA.....	56

III. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES	58
III.1. EVOLUCIÓN DE LA ESTRUCTURA EN LAS MUESTRAS TRATADAS AL AIRE.....	59
III.2. ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.....	68
III.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	82
III.3.1. Muestras Obtenidas en el Tratamiento al Aire.....	82
III.3.2. Muestras Obtenidas en las Experiencias de Difracción de Rayos X en Función de la Temperatura.....	90
III.4. DISCUSIÓN.....	100
III.5. BIBLIOGRAFÍA.....	108
 IV. ESTUDIO MORFOLÓGICO Y TEXTURAL	 112
IV.1. ESTUDIO MORFOLÓGICO.....	113
IV.2. ESTUDIO TEXTURAL.....	116
IV.2.1. Evolución de la Textura en los Tratamientos al Aire.....	116
IV.2.2. Evolución de la Textura en los Tratamientos en CRTA y a Vacío.....	128
IV.2.3. Estudio Comparativo de la Adsorción de Nitrógeno y Argón.....	135
IV.2.4. Estudio Microcalorimétrico de la Adsorción de Argón, Nitrógeno y Monóxido de Carbono.....	147
IV.3. DISCUSIÓN.....	158
IV.4. BIBLIOGRAFÍA.....	171
 V. DISCUSIÓN GENERAL	 174
V.1. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y EVOLUCIÓN DE LA TEXTURA.....	175
V.2. BIBLIOGRAFÍA.....	181
 VI. CONCLUSIONES	 183

A. APÉNDICES	187
A.I. APÉNDICE I	188
A.I.1. TERMINOLOGÍA Y DEFINICIONES DE USO GENERAL EN LA CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS POROSOS	189
A.I.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN FÍSICA	192
A.I.2.1. Modelo de Gibbs. Isotermas de Adsorción	193
A.I.2.2. Volumetría de Adsorción	196
A.I.2.3. Microcalorimetría de Adsorción a Baja Temperatura	197
A.I.3. ANÁLISIS DE LAS ISOTERMAS	202
A.I.3.1. Introducción	202
A.I.3.2. Método BET	207
A.I.3.3. Método α_s	209
A.I.3.4. Método Pierce	210
A.I.4. NOMENCLATURA UTILIZADA EN ESTE TRABAJO	212
A.I.5. BIBLIOGRAFÍA	213
A.II. APÉNDICE II	216
A.II.1. VALORES DE LAS CONSTANTES Y PARÁMETROS UTILIZADOS	217
A.II.1.1. Determinación de la Temperatura de la Experiencia y de la Presión de Saturación del Adsorbible	217
A.II.1.2. Corrección de la No Idealidad de los Gases	218
A.II.1.3. Parámetros utilizados en el Análisis de las Isotermas	218
A.II.2. BIBLIOGRAFÍA	220
A.III. APÉNDICE III	221
A.III.1. ESPACIADOS CRISTALOGRAFICOS CALCULADOS Y RELACIÓN DE PARÁMETROS DE LAS CELDAS HEXAGONAL Y ROMBOÉDRICA	222
A.III.2. BIBLIOGRAFÍA	223
A.IV. LISTA DE PUBLICACIONES	224

I. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

1.2. OBJETIVOS

1.3. BIBLIOGRAFÍA

1.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

El interés por la circonia se debió en un principio a su utilidad en sistemas catalíticos, como pigmento, como conductor iónico a alta temperatura o por sus propiedades refractarias; desde los años 1970, los materiales basados en circonia han recibido especial atención por las prestaciones que pueden ofrecer, además, sus notables propiedades mecánicas.

La utilidad de la circonia como soporte de catalizadores se debe a que se puede preparar con elevada área superficial y, además, la naturaleza anfótera de su superficie que presenta sitios ácidos de Lewis (Zr^{4+}), bases de Lewis (O^{2-}) y ácidos de Brønsted (OH^-) (1-3) le proporciona actividad como catalizador. En este sentido, se ha utilizado en procesos de deshidratación de alcoholes e hidrogenación de hidrocarburos insaturados (1, 4, 5) y, más recientemente, en la descomposición del óxido nítrico medioambiental (3, 6).

Además, la circonia modificada en función de las características requeridas, está siendo utilizada como fase estacionaria en columnas cromatográficas (7-9) tanto por sus propiedades físicas, dureza y fortaleza mecánica, como por su naturaleza anfótera y estabilidad química a altos valores de pH. En este sentido, la circonia podría ser un material alternativo a los de sílice o alúmina, si se consiguiera controlar su textura en un rango suficientemente amplio de tamaños de partícula, áreas superficiales y radios de poro.

La circonia es también un excelente refractario debido a su elevado punto de fusión y a su carácter aislante, eléctrico y térmico, aunque su utilización está muy limitada por la variación de forma y volumen ($\cong 3\%$) asociados a la transformación tetragonal \leftrightarrow monoclinico. La adición de dopantes que formen solución sólida con el ZrO_2 , o el efecto de de constricción impuesto por una matriz cerámica, evitan o retrasan la transformación. La selección adecuada del estabilizante y el control de su proporción y de las condiciones de síntesis y de sinterización, permiten obtener materiales con propiedades adecuadas para múltiples aplicaciones, como herramientas cortantes, electrocerámicas, cerámicas termomecánicas o pigmentos cerámicos.

Las posibilidades como precursor de cerámicas avanzadas tienen su origen en el trabajo publicado por Garvie y col., "Ceramic Steel?" (10), en el que se ponían de manifiesto propiedades como alta resistencia mecánica bajo compresión, alto punto de fusión, resistencia a la corrosión, alto módulo de rotura y tenacidad elevada, de un material de circonia parcialmente estabilizada con CaO. Estas propiedades son consecuencia de la transformación tetragonal \rightarrow monoclinica que tiene lugar en precipitados de circonia tetragonal dispersa en una matriz cúbica del material. En la transformación se produce un reforzamiento (denominado reforzamiento inducido por transformación) que impide el avance de las fisuras, que se crean en los materiales sometidos a choques térmicos.

Una de las aplicaciones más interesantes de la circonia dopada con óxidos de elementos en menor estado de oxidación que el circonio (generalmente Y (III) y Sc (III)), es su utilización como electrolito sólido en pilas de combustible (sistemas SOFC) y como sensor de oxígeno con una gran variedad de usos en procesos de alta temperatura (11-13). Estos materiales presentan alta conductividad iónica a alta temperatura, por la movilidad de los átomos de oxígeno a través de las vacantes aniónicas que se crean en la red para compensar el defecto de carga.

Por la existencia de vacantes oxígeno, la circonia y circonias dopadas pueden actuar también en procesos catalíticos; por ejemplo, la circonia dopada con la concentración adecuada de ytrio se puede utilizar en la síntesis de metanol, ya que las vacantes aniónicas son sitios activos para la hidrogenación de CO (14).

Composites de sílice-circonia, con porosidad controlada, pueden ser utilizados como membranas micro-mesoporosas para la separación de gases y, en particular, en la separación de H₂ procedente de la descomposición termoquímica del agua (15).

En el campo de las cerámicas, el uso de los materiales basados en circonia se ha extendido a aplicaciones médicas, como herramientas quirúrgicas, prótesis de pequeño espesor y paredes delgadas (16) y en la mejora de las porcelanas dentales (17).

Actualmente el desarrollo de composites laminados, que permiten diseñar la microarquitectura del material, ofrece nuevas posibilidades que podrían dar respuesta a los requerimientos específicos de la tecnología actual (18).

El interés despertado por los materiales derivados de la circonia se refleja en la celebración de diversas conferencias internacionales sobre ciencia y tecnología de la circonia (19-22) y materiales cerámicos (23), así como en el gran número de patentes y publicaciones aparecidas en los últimos años.

Polimorfismo y Transiciones de Fase del ZrO_2

En el óxido de circonio puro, la fase estable a alta temperatura desde su punto de fusión (2953 K) hasta 2643 K posee simetría cúbica con estructura tipo fluorita ($Fm\bar{3}m$); esta fase fue detectada por primera vez por Smith y Cline (24) mediante difracción de rayos X a alta temperatura. A temperaturas inferiores a 2643 K, la forma cúbica se transforma en la forma tetragonal que es estable hasta 1440 K, aproximadamente. Este polimorfo se puede describir en el grupo espacial $P4_2/nmc$, en el que la subred catiónica presenta simetría tetragonal centrada en el cuerpo (25) aunque, en ocasiones, puede ser más conveniente su descripción como una celda centrada en las caras, ya que se puede considerar derivada de la estructura tipo fluorita por elongación de uno de los ejes cristalográficos y desplazamiento de los átomos de oxígeno de sus posiciones ideales (26-28). A temperaturas inferiores a 1440 K, la fase estable es la de simetría monoclinica, de grupo espacial $P2_1/c$ (29, 30), en la que los átomos de circonio se encuentran en coordinación siete. En la Figura I.1 están representadas las celdas unidad correspondientes a estos polimorfos. Además, diferentes autores parecen estar de acuerdo en la existencia de una fase de simetría ortorrómbica en condiciones de alta presión; sin embargo, existe controversia acerca de si es o no un solo polimorfo, ya que se ha obtenido en diferentes condiciones (31, 32).

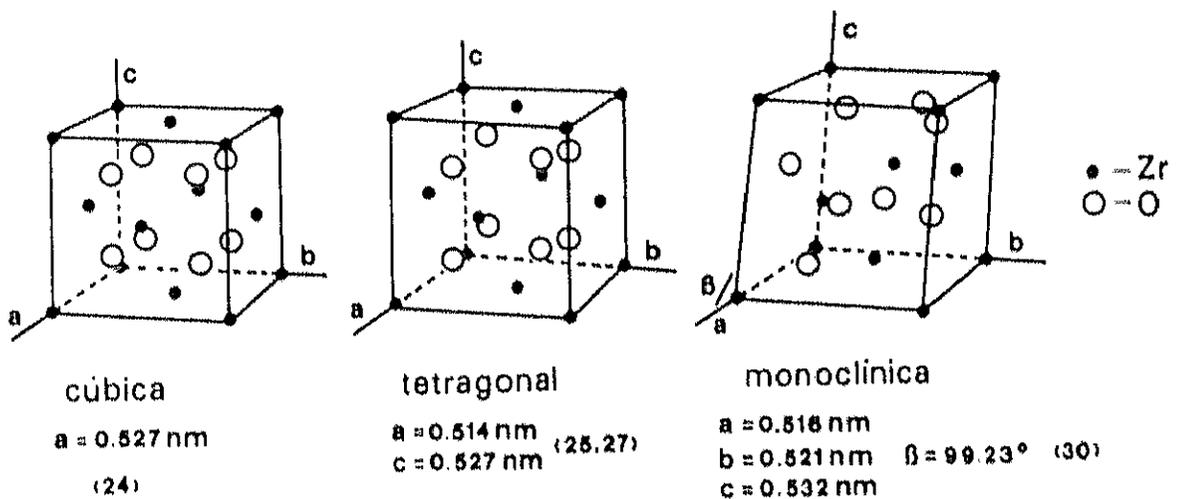


Figura I.1 Representación de la celda unidad para cada uno de los polimorfos del ZrO_2 (Los parámetros de las celdas cúbica y tetragonal fueron determinados a 2673 y 1523 K, respectivamente).

Las transformaciones de fase cúbica (c) \rightarrow tetragonal (t) y tetragonal (t) \rightarrow monoclinica (m) son reversibles y de naturaleza martensítica (26, 33); ocurren sin difusión por un movimiento cooperativo de un gran número de átomos que se desplazan a distancias menores que una distancia interatómica, y no están asociadas a cambios en la composición. Entre las dos fases implicadas existe siempre una relación de orientación y el plano común a las dos redes, denominado *plano hábito*, permanece invariante en el curso de la transformación; un núcleo martensítico es una región de la partícula matriz que está plásticamente deformada y es *coherente* con la matriz. La deformación se debe a la variación de forma y volumen asociada a las transformaciones y genera tensiones que no pueden ser aliviadas por la migración de los átomos. Estas tensiones se oponen al progreso de la transformación, frenándola, y es necesario un cambio de temperatura para que se pueda completar. De esta forma, la energía de tensión es una variable termodinámica que explica por qué la transformación tiene un grado más de libertad y por qué ocurre en un amplio rango de temperaturas (26). Por la naturaleza atérmica de estas transformaciones, las fases de alta temperatura no pueden ser retenidas por enfriamiento rápido a temperatura ambiente.

Las tensiones generadas se pueden aliviar en parte, por maclado, o por deslizamientos o cizalladuras en los planos frontera asociados con la deformación; en experiencias realizadas "in situ" se ha observado, mediante microscopía electrónica, la formación de maclas en películas de circonia monoclinica durante el enfriamiento (34). De esta forma, el balance energético puede ser suficientemente alterado como para que la reacción reversible no ocurra a la misma temperatura, lo que explicaría la histéresis asociada a este tipo de transformaciones.

Naturaleza de los Geles Precipitados y Comportamiento Térmico

Los sólidos que se obtienen a partir de disoluciones de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (y en general, de sales de aniones no acomplejantes como nitratos o percloratos) consisten en agregados tridimensionales de partículas elementales poliméricas, de fórmula $[ZrO_b(OH)_{4-2b} \cdot x H_2O]_n$. Estas partículas se forman por hidrólisis y polimerización de unidades tetrámeras

$[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ (35-38) En estas unidades, cuatro átomos de circonio se encuentran en los vértices de un cuadrado ligeramente distorsionado y unidos por dos grupos OH^- a lo largo de cada arista (OH-puente). Cada átomo de circonio está unido a su vez a cuatro moléculas de agua (35) y no existen enlaces Zr-Cl ; por cada átomo de circonio, uno de los dos cloruros está libre en la disolución, y el otro está débilmente unido neutralizando la carga de la unidad tetrámera (35, 38). Por hidrólisis de estas disoluciones, aumenta el contenido de grupos OH^- en las unidades tetrámeras por intercambio de moléculas de H_2O por grupos OH^- terminales y, a medida que progresa la hidrólisis, se obtienen grupos neutros en las unidades tetrámeras que son el punto de partida para la polimerización (38). Los polímeros crecen mediante la formación de enlaces $\text{Zr}-(\text{OH})_2\text{-Zr}$ (*Olación*) entre átomos de circonio de grupos neutros y cargados de diferentes unidades tetrámeras. Cuando estos polímeros alcanzan un tamaño adecuado, tiene lugar la precipitación y las características del precipitado dependen de las condiciones (temperatura, tiempo y pH) en las que tiene lugar la hidrólisis (35, 38-41). El factor que controla el tamaño y grado de orden en los polímeros, así como la cantidad de agua coordinada y de iones OH^- asociados a las unidades tetrámeras, es la velocidad de polimerización que depende de la concentración de grupos OH^- en la disolución (38, 42).

Si el precipitado se obtiene por adición lenta de una base (o por reflujo de las disoluciones ácidas) la concentración de OH^- es pequeña y la hidrólisis y polimerización de las unidades tetrámeras es lenta, de forma que los polímeros crecen de forma ordenada (Figura I.2a.) (35, 42). Estos polímeros contienen gran cantidad de agua coordinada y la mayor parte de ellos están cargados positivamente con iones cloruro en la doble capa que limitan la extensión de la polimerización y, por tanto, los polímeros son pequeños (43).

Si el precipitado se obtiene por adición rápida de una base, la concentración de iones OH^- es alta, la hidrólisis es rápida y la polimerización ocurre en gran extensión. Como en cada unidad tetrámera los dos grupos OH^- puente que enlazan a los átomos de circonio están situados en planos a 90° , la olación entre tetrámeros debe ocurrir de forma que los nuevos grupos OH^- se sitúen en posiciones a 90° de los ya existentes. Como cada tetrámero tiene diferentes sitios de olación, el crecimiento del polímero puede ocurrir en muchas direcciones

a la vez y se formaría una estructura al azar (Figura 1.2b). Esta forma de polimerización, origina grandes polímeros desordenados y poco cargados positivamente o incluso neutros o negativos y, por tanto, con una concentración de iones cloruro en la doble capa que depende de la velocidad de adición de base y del pH final de precipitación (35, 42, 44).

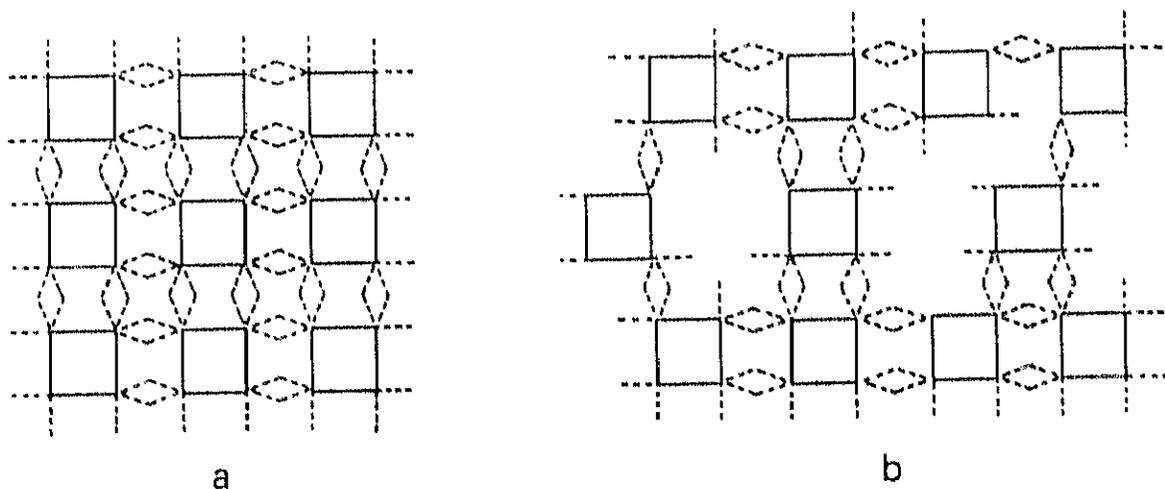


Figura 1.2. Esquema del grado de orden en los polímeros de las unidades terámeras $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{4+}$ por: a) polimerización lenta, b) polimerización rápida (35).

Cuando los geles se calientan al aire, las curvas de análisis térmico diferencial muestran un efecto endotérmico entre la temperatura ambiente y 523 K aproximadamente, que corresponde a la deshidratación (45) y entre 670 y 770 K, un efecto exotérmico que se atribuye generalmente a la cristalización del material amorfo (38, 46). Durante la deshidratación, tiene lugar la condensación de grupos OH^- (*Oxolación*) y se forman enlaces Zr-O-Zr que conducen al material cristalino. Se ha sugerido que la entalpía de cristalización debe ser pequeña, por lo que el efecto exotérmico podría corresponder a la coalescencia de pequeños cristalitas en una partícula de mayor tamaño (47). A temperaturas superiores, la transformación reversible monoclinico \leftrightarrow tetragonal da lugar a un efecto endotérmico en el calentamiento entre 1440 y 1470 K y, en el enfriamiento, a un exotérmico entre 1290 y 1210 K, aproximadamente (45).

Fases Metaestables

Aunque la forma monoclinica es la termodinámicamente estable en condiciones ordinarias, a baja temperatura se pueden obtener cualquiera de los tres polimorfos en función de las condiciones de preparación y tratamiento.

Las fases de simetría cúbica y tetragonal se han obtenido de forma metaestable a partir de sales de zirconio, mediante descomposición térmica (48-52) o por reflujo de disoluciones ácidas (35, 42). Estas fases se han obtenido también a partir de geles, por tratamiento térmico a temperaturas próximas a la de cristalización (40, 45, 53-59), o mediante tratamiento a reflujo (54) o tratamiento hidrotermal (56, 60-62) en determinadas condiciones. Tanto las fases que se obtienen como su evolución a la forma monoclinica, están condicionadas por los factores introducidos en la preparación y posterior tratamiento.

A partir de geles precipitados por adición lenta de base o mediante reflujo de disoluciones ácidas, el producto que se obtiene después de la cristalización corresponde a la forma cúbica (35) o tetragonal (42, 44, 63, 64). Sin embargo, cuando los geles se obtienen por precipitación rápida, la cristalización conduce a la formación de la fase de simetría monoclinica o a mezclas de fases, tetragonal y monoclinica, cuando el pH final de precipitación está comprendido entre 7 y 11, aproximadamente; a valores de pH menores de 7 y mayores de 11, está favorecida la formación de la forma tetragonal (35, 42, 44, 63, 64).

Se ha sugerido, que la causa por la que se pueden obtener las fases metaestables cuando la hidrólisis transcurre de forma lenta, es que en los polímeros ordenados las distancias Zr-Zr y Zr-O son semejantes a las que se encuentran en las fases de simetría cúbica y tetragonal (35, 46). De acuerdo con esto, cuando el pH final de precipitación es suficientemente alto (≥ 13), se produce la ruptura de los enlaces Zr-(OH)₂-Zr y la disolución y reprecipitación ocurre lentamente, formándose polímeros ordenados que dan lugar a la forma tetragonal (39, 42, 44, 63). No obstante, la obtención de uno u otro polimorfo puede estar influenciada, además, por la presencia de especies acomplejantes como sulfato u oxalato que modifican el mecanismo de polimerización (35, 41).

Por otra parte, el tratamiento hidrotermal de geles en condiciones fuertemente ácidas ($\text{pH} \leq 2$) da lugar a la cristalización de circonia monoclinica (62, 65, 66); en el rango $2 \leq \text{pH} \leq 11$ se obtiene la forma monoclinica o mezclas de fases, monoclinica y tetragonal, y en medio fuertemente alcalino, la forma tetragonal (62). Estos resultados han sugerido otra interpretación según la cual, la cristalización en la forma tetragonal podría ocurrir por un mecanismo topotáctico a partir del gel amorfo; por tanto, si el medio es suficientemente ácido como para que el gel sea soluble, la reacción topotáctica no tendría lugar y es por lo que se obtiene la forma monoclinica (62).

Con el tratamiento térmico, las formas metaestables se transforman en la fase de simetría monoclinica. La transformación $t \rightarrow m$ ocurre durante el enfriamiento (64, 67, 68) y la temperatura a la que tiene lugar se ve afectada tanto por las condiciones de preparación, como por la temperatura máxima alcanzada, la velocidad de calentamiento-enfriamiento o la atmósfera en torno a la muestra durante el tratamiento (44, 45, 63, 64, 67-70).

Se han argumentado diferentes causas que pueden contribuir a la retención de la forma tetragonal fuera de su dominio de estabilidad, aunque algunas de ellas no están bien entendidas (71). Existe suficiente evidencia experimental de que la temperatura a la que ocurre la transformación $t \rightarrow m$ está condicionada, en gran medida, por el tamaño de las partículas y la microestructura del material (72-75), por lo que estos factores se han considerado en la termodinámica de la transformación. En un monocristal libre de tensiones, a la variación de energía libre asociada a la transformación ($\Delta G_{t \rightarrow m}$) contribuye la disminución de energía libre química (ΔG_v) (Figura 1.3a.) y la variación de energía superficial (ΔG_s), que depende del área de la superficie (S) y de la energía superficial de cada fase (γ_m, γ_t) (72, 74):

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G_v + \Delta G_s$$

$$\Delta G_s = S (\gamma_m - \gamma_t)$$

Se cree que la forma tetragonal tiene menor energía superficial que la forma monoclinica, por lo que para tamaños de cristal suficientemente pequeños, el término ΔG_s puede condicionar la transformación y la forma monoclinica puede ser menos estable que la forma

tetragonal a baja temperatura, por el exceso de energía superficial (72). Muchos resultados experimentales se pueden interpretar en este sentido, como las observaciones acerca de la transformación de circonia monoclinica en la forma tetragonal mediante intensa molienda (76). También se puede entender que se obtengan diferentes fases a partir de geles precursores o por cristalización a partir de disoluciones, ya que tanto las condiciones de hidrólisis y polimerización como el tratamiento posterior influyen en el tamaño de las partículas y en la energía superficial (77).

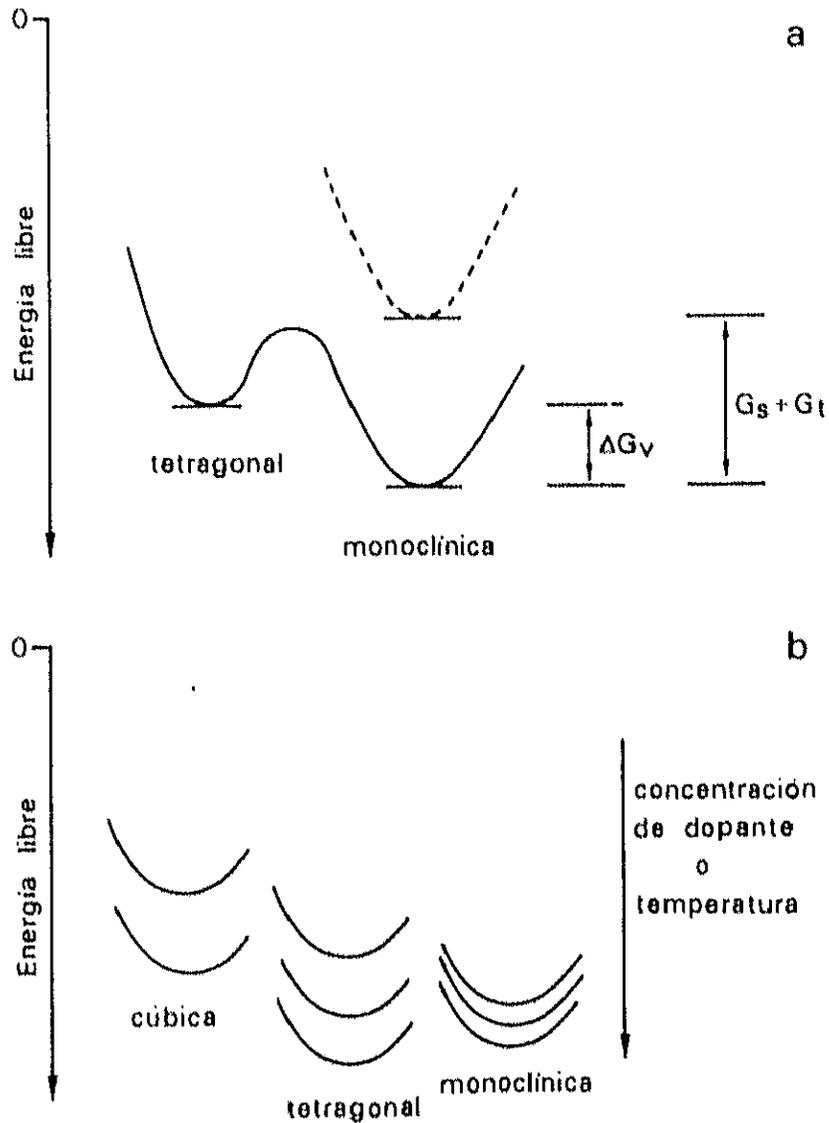


Figura 1.3. a) Energética de la transformación $t \rightarrow m$. b) Variación de la energía libre de las fases en función de la concentración de dopante o la temperatura (71, 83).

Por otra parte, en materiales policristalinos y debido a la deformación que se produce en la transformación, se crean tensiones que dependen de la microestructura de las partículas, y de las propiedades del material en su entorno. La variación de energía de tensión (ΔG_t) (Figura 1.3a) contribuye también a la variación de energía libre:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_t$$

Por tanto, el término ΔG_t afecta a la estabilidad de las fases ya que puede alterar suficientemente el balance energético y la temperatura de la transformación (71, 74, 75).

Sin embargo, la presencia de defectos o impurezas superficiales (76), así como la atmósfera del entorno (78, 79) o las condiciones del medio cuando las partículas están en disolución (65), pueden afectar a la energía superficial y por tanto al tamaño crítico para la transformación. En este sentido, es conocido que la presencia de vapor de agua favorece la transformación en la forma monoclinica (78-80) y esto se ha atribuido a que el agua adsorbida favorece la difusión superficial y el crecimiento de las partículas y, además, hace disminuir la energía superficial y el tamaño crítico. Por otra parte, la microestructura de las partículas y el que estén aisladas (81) o aglomeradas (82) así como la presencia de porosidad afectan a la energía de tensión, de forma que no se puede establecer un tamaño crítico para la transformación válido en diferentes circunstancias. Garvie y Goss (81) encontraron que en un monocristal libre de tensiones la transformación $t \rightarrow m$ ocurre en un margen estrecho de temperaturas que depende del tamaño del cristal. Sin embargo, en partículas con estructura en polidominios obtenidas por precipitación y posterior calcinación al aire, se estabiliza la forma tetragonal y esta estabilización se ha atribuido a las tensiones que se generan en las fronteras de dominio (47, 56).

Se ha argumentado también la necesidad de considerar en la transformación tanto factores termodinámicos como cinéticos (83). En este sentido, se ha sugerido que la degradación de muestras de circonia parcialmente estabilizada, por la presencia de vapor de agua, estaría favorecida si la acumulación de tensiones es suficiente para proporcionar la energía de activación necesaria para la transformación. El agua quimisorbida, formaría con

los átomos de la superficie enlaces Zr-OH e Y-OH y se crearían tensiones, que al propagarse darían lugar a una zona deformada que podría actuar en la nucleación de la forma monoclinica (83).

Otros autores han sugerido que la presencia de vacantes oxígeno podrían contribuir a la estabilización de la forma tetragonal (40, 46, 69, 70, 84). La eliminación de estos defectos, ya sea por tratamiento a más alta temperatura (69) o por quimisorción de oxígeno a temperaturas próximas a la ambiente (64), podrían provocar la transformación progresiva a la forma monoclinica.

Circonias Dopadas

Las formas cúbica y tetragonal del ZrO_2 pueden ser también estabilizadas a temperatura ambiente por la formación de soluciones sólidas de la circonia con otros óxidos. La capacidad de un óxido como estabilizante, ya estudiada por Stöcker (53) y Lefèvre (85), requiere que el radio iónico del elemento metálico que se introduce, sea próximo o ligeramente mayor al del Zr (IV) para un mismo número de coordinación; teniendo en cuenta esta condición, se han utilizado diferentes óxidos de estequiometría MO , M_2O_3 y MO_2 . Recientemente, se ha sugerido que la distancia media M-O debe ser próxima a la distancia Zr-O para que los óxidos M_2O_3 puedan ser utilizados como estabilizantes de la circonia (86).

Se han preparado materiales basados en circonia, que pueden ser utilizados como precursores de productos cerámicos; se pueden clasificar en tres grupos:

i) Circonias parcialmente estabilizadas (*PSZ*), que contienen la forma tetragonal como partículas precipitadas en una matriz cúbica. La morfología del precipitado depende del tipo de dopante introducido (87, 88) y presentan gran estabilidad química a alta temperatura y alta resistencia mecánica a los choques térmicos. Si la proporción de dopante es suficiente, de acuerdo con el correspondiente diagrama de fases se obtienen circonias totalmente estabilizadas (*F'SZ*), que suelen ser utilizadas como refractarios o electrolitos sólidos.

ii) *Composites*, en los que las partículas de la forma tetragonal se encuentran como una fase dispersa en una matriz, que generalmente es alumina. Estos materiales presentan también gran resistencia mecánica y térmica (71).

iii) Circonia Tetragonal Policristalina (*TZP*), que consisten en pequeños cristalitos de la forma tetragonal metaestable y, en general, se preparan mediante procesos sol-gel y con bajos contenidos en dopante (89, 90).

Sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$

Por la alta solubilidad del Y(III) en la circonia, el sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$ ha sido uno de los más estudiados y que ha despertado mayor interés. En 1951, Duwez y col. (91) realizaron el que se puede considerar como primer estudio sistemático y, desde entonces, se han propuesto varios diagramas de fases para este sistema (83, 92-95); tres de ellos se muestran en la Figura I.4. De acuerdo con los diagramas propuestos, para altos contenidos en ytria (aproximadamente mayor que 15 mol%) es estable la solución sólida con estructura tipo fluorita hasta temperatura ambiente, aunque para contenidos en dopante superiores a 30 mol% se obtienen materiales con estructura tipo C de las tierras raras o tipo pirocloro (93, 94) e incluso, fases de simetría romboédrica (93, 94, 96, 97). Para menores contenidos en ytria existen mezclas de fases o la fase de simetría monoclinica, en función de la temperatura y la composición (92).

En estos materiales, la subred catiónica contiene los cationes tri y tetravalentes estadísticamente distribuidos ocupando posiciones del circonio (98) y en la subred aniónica existen vacantes oxígeno que neutralizan la carga. Aunque se asume generalmente que las vacantes se sitúan adyacentes al catión dopante, los resultados obtenidos por EXAFS y absorción de rayos X, parecen indicar que el entorno de cada catión depende de la composición, la temperatura (99, 100) y la naturaleza del catión dopante (101).

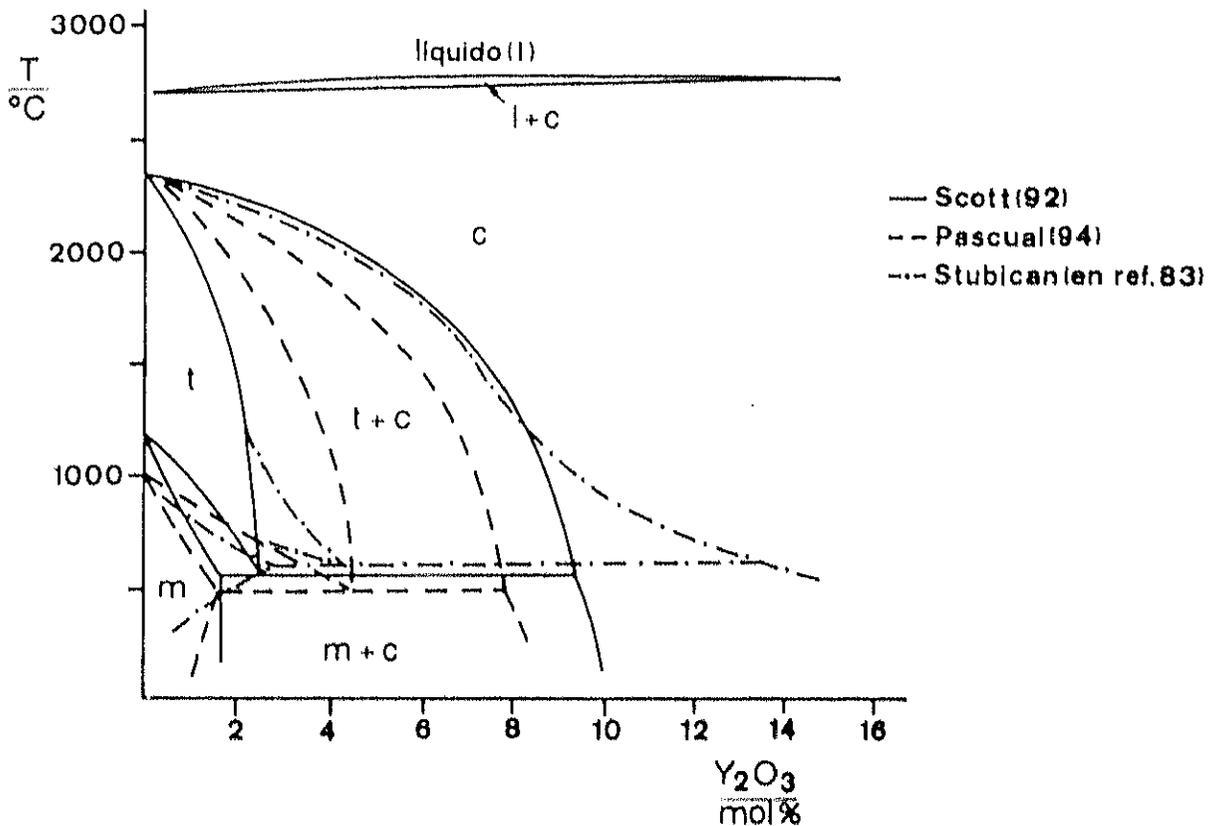


Figura I.4. Diagramas de fases en el sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$.

Aunque el diagrama de fases en este sistema ha sido muy estudiado, entre los propuestos existen diferencias en lo que se refiere a la temperatura y concentración de dopante en el punto eutéctico ($t \rightarrow c + m$) y las fronteras de dominio de estabilidad de las fases de simetría cúbica y tetragonal y de las fases para altos contenidos en dopante (mayor de 15 mol% Y_2O_3). Se ha sugerido, que estas diferencias se deben a la cinética de las transiciones de fase y que a temperaturas menores de 1473 K, los límites de fase representan en realidad límites entre fases metaestables y/o congeladas (83). Por tanto, el método de preparación de los materiales influye considerablemente en la obtención de una determinada fase.

Para bajos contenidos en dopante (menores de 17 mol% Y_2O_3), cuando los materiales son preparados por precipitación a partir de disoluciones de sales de Zr e Y y tratados a temperaturas próximas a la de cristalización, o por descomposición térmica de sales, se han obtenido las formas cúbica, tetragonal o mezclas de ambas, en función del contenido en dopante, la temperatura y el tiempo de tratamiento (14, 90, 102-113). Estas fases pueden ser retenidas a altas temperaturas y, durante el enfriamiento, su estabilidad depende del porcentaje de dopante introducido. Al aumentar el contenido en ytria, disminuye la diferencia de energía libre entre las fases (Figura 1.3b.) y, por tanto, disminuye la temperatura de la transformación $t \rightarrow m$ y aumenta el tamaño crítico (114). Además, el aumento del contenido en dopante da lugar a la disminución del tamaño medio del cristal y esto hace disminuir también la temperatura de la transformación (111, 115, 116).

Por otra parte, la estabilización de la circonia tetragonal, bien como partículas inter o intragranulares o como un precipitado coherente dentro de una matriz, se debe a la energía de tensión implicada en la transformación (71). Ésta es la causa del endurecimiento y aumento de resistencia de estos materiales, por lo que tanto la estabilización de la circonia tetragonal como la transformación a la forma monoclinica, ha sido objeto de numerosas investigaciones; una revisión que recoge información acerca de las transiciones de fase en diferentes sistemas $ZrO_2 - M_xO_y$, ha sido publicada por Gasgnier (117).

No obstante, a pesar de la gran información que existe sobre el tema, los detalles del mecanismo por el que ocurre la transformación en este tipo de materiales, continúa siendo objeto de debate. Aunque la cinética de la transformación parece estar gobernada por un proceso de nucleación (71, 87), los resultados experimentales muestran que la facilidad con la que una partícula tetragonal sufre transformación, depende de su morfología (forma y tamaño) y de su localización (inter o intragranular), por lo que existen diferentes opiniones acerca de si la nucleación ocurre de forma homogénea o en zonas determinadas del cristal (71, 87-89, 118).

Por otra parte, existen opiniones diferentes acerca de las causas que justificarían la disminución en el tamaño medio del cristal al aumentar la concentración de dopante.

Algunas de estas causas se refieren, a la inhibición de la difusión al introducir ytrio (105), a la segregación de fases en las fronteras de grano (90, 111, 112) o a la presencia de otras especies en la superficie (64, 119, 120).

Estos materiales a temperaturas relativamente bajas, del orden de 500 a 700 K, sufren un proceso de envejecimiento que está favorecido en presencia de vapor de agua y en ciclos de recocido, y por el que se modifican las propiedades que los hacen útiles como cerámicos. La degradación se debe a la transformación $t \rightarrow m$ (121-125) y se puede retrasar o evitar si se aumenta el contenido en dopante.

Aspectos Texturales

Las propiedades texturales de la circonia y su evolución con el tratamiento térmico han sido objeto de numerosas investigaciones, que incluyen muestras obtenidas por precipitación a partir de disoluciones o por descomposición térmica de sales (38, 39, 57, 58, 126-131).

Los geles precipitados presentan en general microporosidad muy desarrollada, pero se ve afectada por el pH de precipitación, naturaleza de la disolución, agente precipitante y por las condiciones en que se realizan los procesos de lavado y secado. Estos factores, así como la presencia de especies quimisorbidas y la atmósfera en torno a la muestra, afectan también a la evolución de la textura porosa durante el tratamiento térmico.

Al aumentar el pH final de precipitación, los geles que se obtienen presentan mayor área superficial, mayor volumen de poros y menor contribución de los poros de menor radio (38, 127, 128, 130-132). Las diferencias en el área superficial y volumen de poros, se han atribuido a la extensión en que tiene lugar la hidrólisis y polimerización en función de la concentración de grupos OH⁻, así como a la agregación de las partículas primarias (38, 39, 127); la microporosidad se ha relacionado con el grado de orden en los polímeros (132). A bajos valores de pH la polimerización, que ocurre en pequeña extensión, da lugar a un material monodisperso que contiene gran cantidad de agua y que está formado

por partículas de pequeño tamaño (41, 42). Estas partículas se empaquetan de forma densa y dejan pequeños poros interparticulares (127), lo que justifica los menores valores de área superficial y volumen de poros que se obtienen en estas condiciones. Si estos precipitados se envejecen en el seno de la disolución, el proceso de olación continúa lentamente y los polímeros crecen, produciéndose una disminución del área superficial y volumen de poros (38, 39, 128). Como la extensión en que tiene lugar la polimerización aumenta al aumentar la concentración de grupos OH⁻ hasta alcanzar el punto isoeléctrico (38), a valores altos de pH se forman grandes polímeros que se empaquetan de forma más abierta y dan lugar a mayor área y volumen de poros y también a radios de poro mayores (127).

Por otra parte, la tensión superficial del líquido en que tiene lugar la precipitación influye en la textura del gel y su evolución posterior con el tratamiento térmico. La sustitución del agua por líquidos orgánicos modifica tanto el área superficial (133), volumen y radio de poros (134), como el estado de agregación (135). En este sentido, se ha preparado a partir de tetrabutóxido de circonio en medio alcohólico, circonia finamente dividida, monodispersa y con poco grado de aglomeración, que sinteriza fácilmente (135).

El lavado de los geles con alcohol, modifica también la superficie y da lugar a materiales mecánicamente débiles; esto se ha atribuido a que al reemplazar grupos OH⁻ no puente por restos orgánicos R-OH y -OR, la fuerte aglomeración que se produce por la formación de enlaces Zr-O-Zr durante la deshidratación, se ve reducida (136, 137).

También se ha investigado el efecto de la impregnación de xerogeles con agua y metanol (138); la impregnación con agua no modifica de forma apreciable la textura, pero con alcohol modifica la naturaleza de la superficie y reduce el área superficial.

El tratamiento térmico de los geles, da lugar a la reducción del área y volumen de poros, pero en las características texturales de los materiales que se obtienen influyen, además de las condiciones de preparación, la atmósfera en torno a la muestra durante la deshidratación y las especies volátiles que se eliminan. Con el calentamiento al aire disminuye el volumen de microporos y se desarrolla mesoporosidad,

de forma que a temperaturas del orden de 900 K, los materiales son esencialmente mesoporosos (57, 58, 127, 138). Para una misma temperatura de tratamiento, cuando éste se realiza a vacío la mesoporosidad está menos desarrollada y la microporosidad se mantiene hasta temperatura más alta (57, 130).

La eliminación de microporosidad se ha atribuido al cerrado de los microporos, por la eliminación de agua en el proceso de deshidratación (128, 132, 139) o por la contracción de la textura en la cristalización (130). También se ha sugerido, que la progresiva eliminación de los microporos puede ser el resultado de su ensanchamiento o coalescencia para dar poros de mayor tamaño (57).

El desarrollo de la mesoporosidad y el aumento del radio medio al progresar el tratamiento térmico, se ha asociado al crecimiento y soldadura de partículas y a la coalescencia de poros de menor tamaño mediante difusión superficial (57, 58, 127). En este sentido, las diferencias que se han encontrado entre las muestras deshidratadas al aire y a vacío, se han atribuido a la presencia de vapor de agua que favorece el transporte de masa por difusión en superficie y, por tanto, la formación de poros de mayor tamaño y la disminución del área superficial (58, 79, 80).

Por otra parte, las especies derivadas de diferentes precipitantes o de la atmósfera en que se realiza la precipitación, pueden quedar retenidas en los geles, y las especies volátiles que se eliminan durante el tratamiento influyen en la textura (131, 140). En este sentido, la porosidad de los sólidos que se obtienen por descomposición térmica de sales, que depende en gran medida de la temperatura de descomposición, se ve también afectada por el tamaño de las especies volátiles que se eliminan (141).

Con el fin de evitar la degradación de la textura porosa con el calentamiento, recientemente se ha preparado circonia mesoporosa de alta área, incorporando al gel un haluro de alquiltrimetilamonio. El catión orgánico actúa como armazón del gel y, durante la calcinación, controla la deshidratación reduciendo la tensión superficial en el interior de los poros. En el tratamiento posterior a temperaturas del orden de 700-900 K, se

eliminan las especies orgánicas y se obtiene el material poroso sin que ocurra el colapso de la textura (142).

Por el amplio campo de aplicaciones de la circonia dopada con ytria, la bibliografía es muy abundante en lo que se refiere a estudios estructurales y acerca de sus propiedades mecánicas y eléctricas. Muchas investigaciones se han dedicado al efecto en las propiedades finales de los cerámicos de factores como el tamaño de las partículas, estado de agregación porosidad o la presencia de especies volátiles en los precursores (104, 113, 143, 144). Sin embargo, las propiedades texturales de los sólidos en este sistema han sido menos investigadas. En los estudios sistemáticos que se han realizado, los objetivos han sido preparar materiales de alta área y térmicamente estables para su utilización en aplicaciones catalíticas y, por otra parte, la preparación de polvos monodispersos de fácil sinterización y densificación, adecuados para el procesado cerámico.

Se ha citado, que la estabilidad térmica de la textura de la circonia se puede mejorar con la incorporación de ytria. Las muestras estudiadas, con un contenido en ytria de 3 mol% aproximadamente, fueron obtenidas por precipitación simultánea a partir de disoluciones de los cloruros correspondientes (105), o por impregnación de circonia monoclinica con disoluciones de nitrato de ytrio (145, 146). En estos casos, se trata de muestras esencialmente mesoporosas y la mejora de la estabilidad textural se ha asociado a la inhibición de las transformaciones de fase.

Por otra parte, se han preparado xerogeles por hidrólisis de alcoholatos variando la relación agua/alcoholato y se han obtenido materiales microporosos que pierden la mayor parte de la superficie a temperaturas del orden de 500 K, y la degradación es mayor al disminuir la extensión de la hidrólisis (147). Sin embargo, a partir de disoluciones de alcoholatos conteniendo ácidos carboxílicos y seleccionando el ácido y la proporción de agua (siguiendo el método Solvay), se ha citado la preparación de circonia parcialmente estabilizada, monodispersa y no aglomerada, con mesoporosidad que es eliminada a 1300 K (148).

1.2. OBJETIVOS

En este trabajo se han estudiado las propiedades texturales y estructurales de muestras de circonia pura y dopada con 2 y 5 moles% de Y_2O_3 , obtenidas por tratamiento térmico de geles en diferentes condiciones.

La elección de Y_2O_3 como dopante se ha hecho teniendo en cuenta que el Y (III) es un buen estabilizante estructural y, por tanto, los materiales en el sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$ son potencialmente muy útiles. Además, el interés de los estudios texturales está justificado si se considera que, en muchas de sus aplicaciones, el empleo de circonia y circonias dopadas está limitado por la dificultad que supone preparar sólidos con textura previamente seleccionada.

En vista de los antecedentes bibliográficos, el principal objetivo ha sido investigar la influencia del dopante en la textura porosa de los geles precursores y de los materiales cristalinos obtenidos por tratamiento térmico. Los geles se han preparado por precipitación hasta un valor alto de pH para obtener una textura porosa bien desarrollada y, en función de la atmósfera, la temperatura y el tiempo de tratamiento, se ha estimado la evolución en las fases cristalinas presentes y de la textura; de esta forma, se ha pretendido obtener información acerca de en qué medida la estabilización estructural puede influir en la textura y cómo afectan las características del gel y las condiciones de tratamiento.

Cuando se utilizan geles precursores, las propiedades de los sólidos que se obtienen vienen condicionadas, en gran medida, por factores introducidos durante la precipitación y es necesario el control de las condiciones precisas de preparación, para obtener superficies reproducibles y poder identificar los procesos responsables de las características de la textura. Por tanto, para entender el efecto de la introducción de ytrio, se ha tomado como referencia un gel de circonia no dopada, obtenido en las mismas condiciones que los geles dopados y sometido a los mismos tratamientos.

El tratamiento de los geles se ha realizado al aire, a vacío y controlando la presión residual sobre la muestra durante la deshidratación, con el fin de obtener información acerca

de cómo afecta a la evolución de la textura la presión de vapor de agua en el interior de los capilares. Además, el control de la velocidad de deshidratación ha permitido en ocasiones controlar la porosidad de los sólidos.

Por otra parte, la naturaleza de la superficie condiciona la reactividad superficial y afecta, tanto al comportamiento catalítico como a los procesos de sinterización. En este sentido, se ha realizado un estudio calorimétrico comparado de la adsorción de argón, nitrógeno y monóxido de carbono en algunas muestras, para obtener información sobre el carácter específico y no específico de la superficie.

I.3. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Y. Nakano, T. Iizuka, H. Hattori, K. Tanabe; *J. Catal.*, **57**, (1979), 1.
- (2) C. Morterra, R. Aschieri, M. Volante; *Mater. Chem. Phys.*, **20**, (1988), 539.
- (3) T.M. Miller, V.H. Grassian; *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, (1995), 10969
- (4) M.-Y. He, J.G. Ekerdt; *J. Catal.*, **87**, (1984), 381.
- (5) R.A. Koeppel, A. Baiker, A. Wokaun; *Appl. Catal. A*, **84**, (1992), 77.
- (6) H.C. Zeng, J. Lin, W.K. Teo, J.C. Wu, K.L. Tan; *J. Mater. Res.*, **10** (3), (1995), 545.
- (7) J.J. Pesek, V.H. Tang; *Chromatographia*, **39** (11-12), (1994), 649.
- (8) M.J. Annen, R. Kizhappali, P.W. Carr, A. McCormick; *J. Mater. Sci.*, **29**, (1994), 6123.
- (9) L. Sun, P.W. Carr; *Anal. Chem.*, **67**, (1995), 3717.
- (10) R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe; *Nature*, **258**, (1975), 703.
- (11) S.P.S. Badwal; *J. Mater. Sci.*, **22**, (1987), 4125.
- (12) F.T. Ciacchi, K.M. Crane, S.P.S. Badwal; *Solid State Ionics*, **73**, (1994), 49.
- (13) P. Durán, L.M. Navarro, P. Recio, J.R. Jurado; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **32**, (1995), 963.
- (14) R.G. Silver, C.J. Hou, J.G. Ekerdt; *J. Catal.*, **118**, (1989), 400.
- (15) H. Ohya, H. Nakajima, N. Togami, M. Aihara, Y. Negishi; *J. Membrane Science*, **97**, (1994), 91.
- (16) R. Martinetti, P.C. Martinengo, A. Ravaglioli, A. Krajewski, E. Roncari; en "Third Euro-Ceramics", Vol. 3, Eds. P. Durán, J.F. Fernández, Faenza Editrice Ibérica, S.L., España, 1993, 17.
- (17) D. M. Ibrahim, A. El-Agroudy, H. Katamish, L.S. Ghanem; en "Third Euro-Ceramics", Vol. 3, Eds. P. Durán, J.F. Fernández, Faenza Editrice Ibérica, S.L., España, 1993, 113.
- (18) J.S. Moya, A.J. Sánchez-Herencia, R. Moreno, P. Pena, J. Requena; en "Third Euro-Ceramics", Vol. 3, Eds. P. Durán, J.F. Fernández, Faenza Editrice Ibérica, S.L., España, 1993, 289.
- (19) "Science and Technology of Zirconia", Eds. A.H. Heuer, L.W. Hobbs, *Advances in Ceramics*, Vol. 3, The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio, 1981.

- (20) "Science and Technology of Zirconia II", Eds. N. Claussen, A.H. Heuer, *Advances in Ceramics*, Vol. 12, The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio, 1984.
- (21) "Science and Technology of Zirconia 1986", Eds. S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida, *Advances in Ceramics*, Vol. 24A y 24B, The American Ceramic Society Inc., Westerville, Ohio, 1988.
- (22) Proceedings of the Second U.S.-Australian-West German Transformation Toughening Workshop", Eds. M.V. Swain, R.H.J. Hannink, A.H. Heuer, A.G. Evans, N. Claussen, M. Rüle, *J. Am Ceram. Soc.*, **69** (3) y (7), 1986.
- (23) "Third Euro-Ceramics", Vol. 1-3, Eds. P. Durán, J.F. Fernández, Faenza Editrice Ibérica, S.L., España, 1993.
- (24) D.K. Smith, C.F. Kline; *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (5), (1962), 249.
- (25) G. Teufer; *Acta Cryst.*, **15**, (1962), 1187.
- (26) G.M. Wolten; *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** (9), (1963), 418.
- (27) P. Aldebert, J.P. Traverse; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **68** (1), (1985), 34.
- (28) B.C. Muddle, R.H.J. Hannink; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **69** (7), (1986), 547.
- (29) J.D. McCullough, K.N. Trueblood; *Acta Cryst.*, **12**, (1959), 507.
- (30) C.J. Howard, R.J. Hill, B.E. Reichert; *Acta Cryst.*, **B44**, (1988), 116.
- (31) Y. Kudoh, H. Takeda, H. Arashi; *Phys. Chem. Minerals*, **13**, (1986), 233.
- (32) C.J. Howard, E.H. Kisi, O. Ohtaka; *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (9), (1991), 2321.
- (33) E. C. Subbarao, H.S. Maiti, K.K. Srivastava; *Phys. Stat. Solid (a)*, **21**, (1974), 9.
- (34) J.E. Bailey; *Proc. Roy. Soc.*, **279A**, (1964), 395.
- (35) A. Clearfield; *Pure Appl. Chem.*, **14**, (1964), 91.
- (36) A. Clearfield, P.A. Vaughan; *Acta Cryst.*, **9**, (1956), 555.
- (37) J.R. Fryer, J.L. Hutchinson, R. Paterson; *J. Colloid Interf. Sci.*, **34** (2), (1970), 238.
- (38) H.T. Rijnten, en "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", Ed., B.G. Linsen, Academic Press, London, 1970, p.315.
- (39) R. Yu. Sheinfain, O.P. Stas', T.F. Makovskaya, V.G. Il'in; *Kolloid. Zh.*, **36** (6), (1974), 1082 (Traducción inglesa).
- (40) G. Gimblett, A.A. Rahman, K.S.W. Sing; *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **30**, (1980), 51.
- (41) M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, S.I. Passagio, N. E. Figliolia, G. Rigotti; *J. Mater. Sci.*, **20**, (1985), 4601.

- (42) A. Clearfield; *J. Mater. Res.*, **5** (1), (1990), 161.
- (43) K. Matsui, H. Suzuki, M. Ohgai, H. Arashi; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **78** (1), (1995), 146.
- (44) R. Srinivasan, M.B. Harris, S.F. Simpson, R.J. De Angelis, B.H. Davis; *J. Mater. Res.*, **3** (4), (1988), 787.
- (45) L. N. Komissarova, Yu.P. Simanov, Z.A. Vladimirova; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **5** (7), (1960), 687.
- (46) J. Livage, K. Doi, C. Mazières; *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (6), (1968), 349.
- (47) R. Srinivasan, B.H. Davis; *J. Colloid Interf. Sci.*, **156**, (1993), 400.
- (48) K.S. Mazdidasni, C.T. Lynch, J.S. Smith; *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (7), (1965), 372.
- (49) K.S. Mazdidasni, C.T. Lynch, J.S. Smith; *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, (1966), 286.
- (50) M.A. Villa, A. Mata-Arjona, C. Otero-Areán; *R. Iberoam. Crist. Miner. Metalogen.*, **1** (1), (1978), 101.
- (51) B.E. Yoldas; *J. Mater. Sci.*, **21**, (1986), 1080.
- (52) Ph. Colomban, E. Bruneton; *J. Non-Crys. Solids*, **147-148**, (1992), 201.
- (53) H.J. Stöcker; *Annales de Chimie*, (1960), 1459.
- (54) A. Clearfield; *Inorganic Chemistry*, **3** (1), (1964), 91.
- (55) G. Katz; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54** (10), (1971), 531.
- (56) T. Mitsuhashi, M. Ichihara, U. Tatsuke; *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (2), (1974), 97.
- (57) C. Otero Areán, M.A. Villa García, J.M. Fernández Colinas; *Mater. Chem. Phys.*, **13**, (1985), 163.
- (58) P.D.L. Mercera, J.G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross; *Appl. Catal.*, **57**, (1990), 127.
- (59) T. Isobe, M. Senna; *J. Solid. State Chem.*, **93**, (1991), 368.
- (60) H. Nishizawa, N. Yamasaki, K. Matsuoka, H. Mitsushio; *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (7), (1982), 343.
- (61) E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya; *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1), (1983), 11.
- (62) R.P. Denkwick Jr., K.S. Ten Huisen, J.H. Adair; *J. Mater. Res.*, **5** (11), (1990), 2698.
- (63) B.H. Davis; *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (8), (1984), C-168.
- (64) R. Srinivasan, B.H. Davis, O.B. Cavin, C.R. Hubbard; *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (5), (1992), 1217.
- (65) P.E.D. Morgan; *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, (1984), C-204.

- (66) S. Ardizzone, M.G. Cattania, P. Lazzari, P. Lugo; *Colloids Surfaces A*, **90**, (1994), 45.
- (67) G.T. Mamott, P. Barnes, S.E. Tarling, S.L. Jones, C.J. Norman; *J. Mater. Sci.*, **26**, (1991), 4054.
- (68) X. Turrillas, P. Barnes, D. Häusermann, S.L. Jones, C.J. Norman; *J. Mater. Res.*, **8** (1), (1993), 163.
- (69) M.I. Osendi, J.S. Moya, C.J. Serna, J. Soria; *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (3), (1985), 135.
- (70) J. Livage, C. Mazières; *C.R. Acad. Sci. Paris*, **261** (21), (1965), 4433.
- (71) A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven, M. Rühle; *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (12), (1982), 642.
- (72) R.C. Garvie; *J. Physical Chemistry*, **69** (4), (1965), 1239.
- (73) R.C. Garvie; *J. Physical Chemistry*, **82** (2), (1978), 218.
- (74) F.F. Lange; *J. Mater. Sci.*, **17**, (1982), 225.
- (75) R.C. Garvie, M.V. Swain; *J. Mater. Sci.*, **20**, (1985), 1193.
- (76) J.E. Bailey, D. Lewis, Z.M. Librant, L.J. Porter; *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **71**, (1972), 25.
- (77) X. Turrillas, P. Barnes, D. Gascoigne, J.Z. Turner, S.L. Jones, C.J. Norman, C.F. Pygall, A.J. Dent; *Radiat. Phys. Chem.*, **45** (3), (1995), 491.
- (78) Y. Murase, E. Kato; *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (9-10), (1979), 527.
- (79) Y. Murase, E. Kato; *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (3), (1983), 196.
- (80) A. Méthivier, M. Pijolat; *J. Catal.*, **139**, (1993), 329.
- (81) R. C. Garvie, M.F. Goss; *J. Mater. Sci.*, **21**, (1986), 1253.
- (82) J.L. Shi, Z.X. Lin; *Solid State Ionics*, **32-33**, (1989), 544.
- (83) M. Yoshimura; *Ceramic Bulletin*, **67** (12), (1988), 1950.
- (84) M.J. Torralvo, M.A. Alario, J. Soria; en "Proceedings of the 9th International Symposium on the Reactivity of Solids", Eds. K. Dyrek, J. Haber, J. Nowotny, *Materials Science Monographs*, vol. 10, Elsevier, Amsterdam, 1982, p. 512.
- (85) J. Lefèvre; *Ann. Chim.*, **8**, (1963), 117.
- (86) G. Pretorius; *J. Mater. Sci.*, **30**, (1995), 720.
- (87) R.H.J. Hannink; *J. Mater. Sci.*, **13**, (1978), 2487.
- (88) V. Lanteri, T.E. Mitchell, A.H. Heuer; *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (7), (1986), 564.
- (89) S. Schmauder, H. Schubert; *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (7), (1986), 534.

- (90) S. Rajendran, H.J. Rossell, J.V. Sanders; *J. Mater. Sci.*, **24**, (1989), 1195.
- (91) P. Duwez, F.H. Brown Jr., F. Odell; *J. Electrochem. Soc.*, **98** (9), (1951), 356.
- (92) H.G. Scott; *J. Mater. Sci.*, **10**, (1975), 1527.
- (93) V.S. Stubican, R.C. Hink, S.P. Ray; *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1-2), (1978).
- (94) C. Pascual, P. Durán; *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1), (1983), 23.
- (95) M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi, M. Yoshimura; *Acta Cryst.*, **B50**, (1994), 663.
- (96) G. Van Tendeloo, G. Thomas; *Acta Metall.*, **31** (10), (1983), 1611.
- (97) E. Schweda; en "Diffusionless Phase Transitions and Related Structures in Oxides", Ed. C. Boulesteix, *Key Engineering Materials* Vol. 68, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 1992, p.202.
- (98) J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, P. Caro; *J. Solid State Chem.*, **54**, (1984), 179.
- (99) C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, G.M. Greaves, L.M. Moroney; *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (3), (1986), 272.
- (100) M.H. Tuilier, J. Dexpert-Ghys, H. Dexpert, P. Lagarde; *J. Solid State Chem.*, **69**, (1987), 153.
- (101) M. Cole, C.R.A. Catlow, J.P. Dragun; *J. Phys. Chem. Solids*, **51** (6), (1990), 507.
- (102) J.G. Duh, J.J. Hwung; *Mater. Chem. Phys.*, **20**, (1988), 409.
- (103) H. Tagawa, J. Mizusaki, H. Narita, H. Takeuchi; *Thermochimica Acta*, **163**, (1990), 303.
- (104) W.F.M. Groot Zever, A.J.A. Winnubst, G.S.A.M. Thunissen, A.J. Burggraaf; *J. Mater. Sci.*, **25**, (1990), 3449.
- (105) P.D.L. Mercera, J.G. Van Omen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross; *Appl. Catal.*, **78**, (1991), 79.
- (106) T.L. Wen, V. Hebert, S. Vilminot, J.C. Bernier; *J. Mater. Sci.*, **26**, (1991), 3787.
- (107) S. Ramanathan, R. V. Muraleedharan, S.K. Roy, P.K.K. Nayar; *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (21), (1995), 429.
- (108) F. Sánchez-Bajo, F.L. Cumbreira, A. Domínguez-Rodríguez; en "Third Euro-Ceramics", Vol. 1, Eds. P. Duran, J.F. Fernández, Faenza Editrice Ibérica S.L., España, 1993, p. 733.
- (109) C.G. Kontoyannis, M. Orkoula; *J. Mater. Sci.*, **29**, (1994), 5316.

- (110) M. Jebrouni, B. Durand, M. Roubin; *Ann. Chim. Fr.*, **17**, (1992), 143.
- (111) D. Huang, K.R. Venkatachari, G.C. Stangle; *J. Mater. Res.*, **10** (3), (1995), 762.
- (112) K.R. Venkatachari, D. Huang, S.P. Ostrander, W.A. Schulze, G.C. Stangle; *J. Mater. Res.*, **10** (3), (1995), 756.
- (113) T. Okubo, H. Nagamoto; *J. Mater. Sci.*, **30**, (1995), 749.
- (114) F.F. Lange; *J. Mater. Sci.*, **17**, (1982), 240.
- (115) F.F. Lange; *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (3), (1986), 240.
- (116) P.F. Becher, M.V. Swain; *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (3), (1992), 493.
- (117) M. Gasgnier, en "Diffusionless Phase Transitions and Related Structures in Oxides", Ed. C. Boulesteix, *Key Engineering Materials*, Vol. 68, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 1992, p.247.
- (118) T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff, B.R. Rossing; *J. Mater. Sci.*, **12**, (1977), 2421.
- (119) A. Cimino, D. Gazzoli, G. Minelli, M. Valigi; *J. Mater. Chem.*, **2** (1), (1992), 75.
- (120) P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breyse; *J. Mater. Chem.*, **4** (10), (1994), 1653.
- (121) T.K. Gupta, F.F. Lange, J.H. Bechtold; *J. Mater. Sci.*, **13**, (1978), 1464.
- (122) F.F. Lange, G.L. Dunlop, B.I. Davis; *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (3), (1986), 237.
- (123) H.-Y. Lu, S.-Y. Chen; *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (8), (1987), 537.
- (124) H. Tsubakino, M. Hamamoto, R. Nozato; *J. Mater. Sci.*, **26**, (1991), 5521.
- (125) Y. Sakka; *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, (1992), 18.
- (126) M.A. Vicarini, G.A. Nicolaon, S.J. Teichner; *Bull. Soc. Chim.*, **5**, (1970), 1651.
- (127) E. Crucean, B. Rand; *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **78**, (1979), 58.
- (128) A.A. Rahman, K.S.W. Sing; *Thermochimica Acta*, **29**, (1979), 277.
- (129) M.L. Veiga Blanco, M. Vallet Regi, A. Mata Arjona, E. Gutierrez Rios; *An. Quim.*, **76**, (1980), 346.
- (130) F.G.R. Gimblett, A.A. Rahman, K.S.W. Sing; *J. Colloid Interf. Sci.*, **84**, (1981), 337.
- (131) A.A. Rahman; *Thermochimica Acta*, **85**, (1985), 3.
- (132) M.J. Torralvo-Fernández, M.A. Alario-Franco; *J. Colloid Interf. Sci.*, **77** (1), (1980), 29.
- (133) A. Fernández, F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo; en "Characterization of Porous Solids III", Eds. J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 87, Elsevier, Amsterdam, 1994, p. 419.

- (134) R. Yu. Sheinfain, T.F. Makovskaya, O.P. Stas', I.N. Neimark; *Kolloid. Zh.*, **36** (1), (1974), 188 (Traducción inglesa).
- (135) T. Ogihara, N. Mizutani, M. Kato; *Ceramics International*, **13**, (1987), 35.
- (136) K. Haberko; *Ceramurgia International*, **5** (4), (1979), 148.
- (137) J.L. Shi; *J. Solid State Chem.*, **95**, (1991), 412.
- (138) C. Otero-Areán, M.A. Villa-García, A. Mata-Arjona; *Mater. Chem. Phys.*, **8**, (1983), 435.
- (139) M.J. Torralvo, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol; *J. Chim. Phys. Fr.*, **77** (2), (1980), 125.
- (140) M.A. Thompson, D.R. Young, E.R. McCartney; *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (12), (1973), 648.
- (141) S. Inoue, H. Oki, Z. Hagiwara; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, (1975), 929.
- (142) J.A. Knowles, M.J. Hudson; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **20**, (1995), 2083.
- (143) D.H. Kim, C.H. Kim; *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, (1992), 716.
- (144) Y. Haase, R. Müller; en "Third Euro-Ceramics", Vol. 1, Eds. P. Duran, J.F. Fernández, Faenza Editrice Ibérica S.L., España, 1993, p. 727.
- (145) P. Turlier, J.A. Dalmon, G.A. Martin, P. Vergnon; *Appl. Catal.*, **29**, (1987), 305.
- (146) P.D.L. Mercera, J.G. Van Omen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross; *Appl. Catal.*, **71**, (1991), 363.
- (147) A.J. Lecloux, S. Nonet, F. Noville, J.P. Pirard; *Ann. Chim. Fr.*, **16**, (1991), 75.
- (148) A.J. Lecloux, S. Blacher, P.Y. Kessels, P. Marchoi, J.L. Merlo, F. Noville, J.P. Pirard; en "Characterization of Porous Solids II", Eds. F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 62, Elsevier, Amsterdam, 1991, p.659.

II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y MATERIALES DE PARTIDA

II.1. ANÁLISIS TÉRMICO

- II.1.1. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial**
- II.1.2. Análisis Térmico a Velocidad de Transformación Controlada**

II.2. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍAS DISPERSIVAS DE RAYOS X

II.3. TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN

- II.3.1. Difracción de Rayos X de Polvo**
- II.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión**
- II.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido**

II.4. ADSORCIÓN DE GASES A BAJA TEMPERATURA

- II.4.1. Volumetría de Adsorción**
- II.4.2. Calorimetría de Adsorción**

II.5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

- II.5.1. Preparación de los Geles**
- II.5.2. Análisis Químico**
- II.5.3. Caracterización mediante Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido**
- II.5.4. Caracterización Textural mediante Adsorción de N₂ a 77 K**
- II.5.5. Comportamiento Térmico**

II.6. PREPARACIÓN DE MUESTRAS POR TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS GELES

II.7. BIBLIOGRAFÍA

II.1. ANÁLISIS TÉRMICO

II.1.1. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (ATG y ATD)

Las experiencias de análisis termogravimétrico y térmico diferencial se han realizado en un equipo Stanton STA 781, que permite registrar las curvas de ATD y TG simultáneamente. Los termogramas se obtuvieron al aire utilizando cantidades de muestra entre 10 y 40 mg, con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ} \text{ min}^{-1}$ y Al_2O_3 precalcificada como material de referencia.

II.1.2. Análisis Térmico a Velocidad de Transformación Controlada (CRTA)

En el estudio del comportamiento térmico de los materiales de partida, se ha utilizado también un método de análisis térmico que permite controlar la velocidad de descomposición, manteniendo constante la presión residual del gas que se desprende durante el calentamiento (1, 2). De esta forma el tratamiento puede ser suficientemente lento y reproducible.

El equipo utilizado^a permite efectuar la termolisis a presiones controladas comprendidas entre 10^{-1} y 10^4 Pa; un esquema de este equipo se muestra en la Figura II.1 (2). La muestra en estudio se coloca en un portamuestras de vidrio que se introduce en un horno a temperatura ambiente y se conecta a una línea de vacío, a la que se ha incorporado un diafragma adecuado para disminuir la velocidad de evacuación tanto como sea necesario. Un manómetro Pirani mide la presión en el recinto de reacción y transmite la señal a un controlador tipo PID que regula la alimentación del horno, de forma que la presión sobre la muestra se mantenga constante e igual a un valor previamente seleccionado. Si durante el calentamiento el gas que se desprende contiene un solo componente, el flujo de gas a través del diafragma se mantiene constante (ya que sólo depende de la diferencia de presión a ambos lados del mismo) y también debe ser constante la velocidad de producción del gas, es decir la velocidad de descomposición.

^a Equipo del Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie del CNRS de Marsella (Francia).

La temperatura se registra en función del tiempo en un registro gráfico, obteniéndose una curva análoga a la que se obtiene en termogravimetría a condición de conocer el flujo de gas evacuado; la velocidad de evacuación se determina, una vez que la muestra ha sido evacuada a temperatura ambiente hasta la presión de consigna, a partir de la pérdida de masa en el tratamiento y la duración del mismo.

Las experiencias de análisis térmico a velocidad controlada han sido efectuadas hasta una temperatura final de 623 y 723 K empleando cantidades de muestra entre 0.25 y 0.35 gramos. La presión residual de vapor de agua durante la deshidratación fue de 5.3 Pa y la velocidad de evacuación de $2.0 \pm 0.3 \text{ mg.h}^{-1}$.

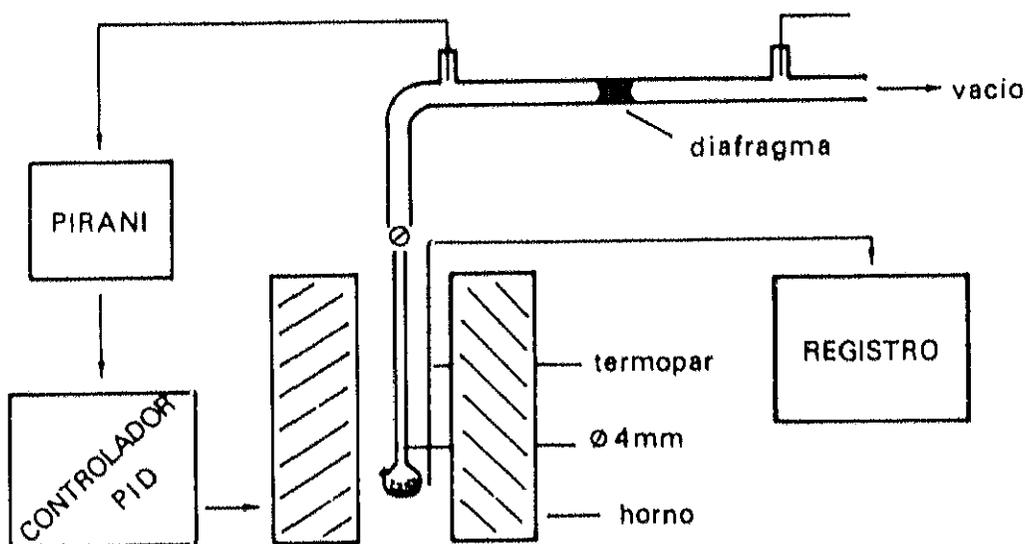


Figura II.1. Esquema del equipo de Análisis Térmico a Velocidad de Transformación Controlada.

II.2. ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍAS DISPERSIVAS DE RAYOS X (XEDS)

Esta técnica de análisis permite analizar pequeñas regiones del material en estudio proporcionando información de la composición local de la muestra y por tanto del grado de homogeneidad de ésta.

El análisis químico de los materiales se realizó mediante una microsonda electrónica (3). Consiste en un espectrómetro de rayos X, en el que la excitación de la muestra tiene lugar mediante el bombardeo con un haz muy fino de electrones incidentes; los átomos excitados emiten sus radiaciones características, siendo éstas analizadas por el espectrómetro de rayos X. Como consecuencia de la excitación directa la intensidad de la radiación de fondo es muy elevada y por ello, para analizar átomos pesados (como circonio o ytrio) es conveniente utilizar las líneas de emisión L o M en lugar de las líneas K, ya que las primeras están situadas en el espectro de radiaciones emitidas más lejos del máximo de intensidad del espectro continuo. En el análisis del espectro se recogen todos los fotones que penetran en el detector y se clasifican en función de su energía, para luego evaluar aquella cuyo valor corresponde al elemento a determinar.

Los análisis se han realizado en un sistema LINK AN10000 acoplado a un microscopio electrónico^b JEOL 2000 FX.

II.3. TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN

II.3.1. Difracción de Rayos X de Polvo

La caracterización de los materiales policristalinos se realizó en un difractómetro de polvo Siemens D5000 con radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito. El difractómetro se gobierna desde un ordenador mediante el programa DIFFRAC-AT (Versión 2.0) y el funcionamiento es totalmente automático. Las condiciones de trabajo fueron 40 kV y 30 mA.

^b Equipo del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

Los diagramas de difracción se registraron en el rango de 2θ comprendido entre 5° y 120° ó entre 20° y 80° , con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de contaje de 15 ó 3 segundos por paso, respectivamente.

Los espaciados fueron medidos utilizando como patrones internos wolframio de pureza analítica y el aluminio de los portamuestras utilizados. Los parámetros reticulares obtenidos se refinaron mediante el programa de cálculo AFFMA (4).

El estudio por difracción de rayos X en función de la temperatura, se ha realizado en una cámara de alta temperatura Anton PAAR HTK10 acoplada al difractor Siemens D5000, dotada de un filamento calefactor de platino de 1mm de espesor y control manual de temperatura. Los diagramas de difracción fueron registrados una vez alcanzada la temperatura deseada, en el rango de 2θ comprendido entre 25° y 55° con un tamaño de paso de 0.02° y tiempo de contaje de 1 segundo por paso. La muestra en polvo se depositó directamente sobre el filamento calefactor, asegurándonos de un buen contacto entre ambos. Las experiencias fueron realizadas bajo vacío dinámico de 3-5 Pa.

Para obtener los diagramas de difracción de pequeñas cantidades de muestra (como por ejemplo residuos obtenidos en las experiencias de análisis térmico y en los tratamientos en la cámara de rayos X a alta temperatura), se utilizó un equipo PHILLIPS X'PERT-MPD, con goniómetro PW 3050 y el mismo tipo de radiación que el equipo anterior; está gobernado desde un ordenador mediante el programa PC-APD (versión 4.0 para Windows). Las condiciones de trabajo fueron 40 kV y 55 mA y se utilizó un portamuestras de silicio. En el texto correspondiente a estos resultados se especificarán el rango en 2θ , tamaño de paso y tiempo de recogida de impulsos.

II.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la caracterización microestructural de los materiales se ha utilizado un microscopio electrónico^o JEOL 2000 FX, con tensión de aceleración de 200 kV, dotado de portamuestras goniométrico con entrada lateral que permite doble inclinación hasta un máximo de $\pm 45^\circ$. Tiene un poder de resolución de 3.1 Å entre puntos y 1.4 Å entre líneas. Este equipo está dotado de dispositivos anticontaminantes que han sido utilizados durante las observaciones.

Las muestras previamente molidas, se dispersaron en n-butanol mediante un aparato de ultrasonido. Unas gotas de dicha suspensión se depositaron sobre una rejilla de cobre recubierta de una película de polivinil-formal, sobre la cual se ha depositado una fina capa de carbono como soporte.

II.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para el estudio morfológico de las muestras se ha utilizado un microscopio electrónico^o JEOL JSM 6400. Este microscopio trabaja con una tensión de aceleración que varía entre 0.2-40 kV y resolución máxima de 35 Å (a 35 kV, WD = 8 mm); en nuestro caso hemos trabajado entre 10 y 35 kV debido a que utilizando tensiones superiores algunas muestras se cargan por efecto del haz. El portamuestras goniométrico permite desplazamientos en todas las direcciones.

La preparación de las muestras para su observación se realizó por dispersión de las mismas en acetona mediante un aparato de ultrasonido. Unas gotas de esta suspensión se depositan sobre un portamuestras de cobre. El conjunto fue introducido en un evaporador para depositar una capa de oro de fino espesor sobre el material.

^o Equipo del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

II.4. ADSORCIÓN DE GASES A BAJA TEMPERATURA

II.4.1. Volumetría de Adsorción

Las isothermas de adsorción-desorción se han realizado en un aparato volumétrico convencional en la versión representada en la Figura II.2 y cuyo método de operación ha sido descrito con anterioridad (5). El vacío necesario en el aparato se consigue con una bomba rotatoria de doble etapa PFEIFFER Mod. DUO 004B, que alcanza una presión mínima de 10^{-1} Pa y se controla mediante un sistema BALZERS TPG 300 que opera en el rango 10^5 - 10^{-4} Pa. La medida de la presión inicial y de equilibrio del adsorbible se realiza mediante un manómetro diferencial de mercurio. El volumen geométrico accesible al adsorbible en el sistema varía entre 20 y 70 (± 0.5) cm^3 y está constituido por el volumen de una bureta de gases y el volumen de rampa del aparato (línea de trazos en la Figura II.2). Tanto el volumen de rampa como el volumen del portamuestras no ocupado por el sólido se calibran previamente por expansión de gas a temperatura ambiente. Las experiencias se han realizado sobre 0.2 - 0.5 gramos de muestra a una temperatura entre 76.7 y 76.9 K, que se consigue mediante un baño de nitrógeno líquido. La medida de la temperatura se realiza mediante un termómetro de oxígeno (Apéndice II).

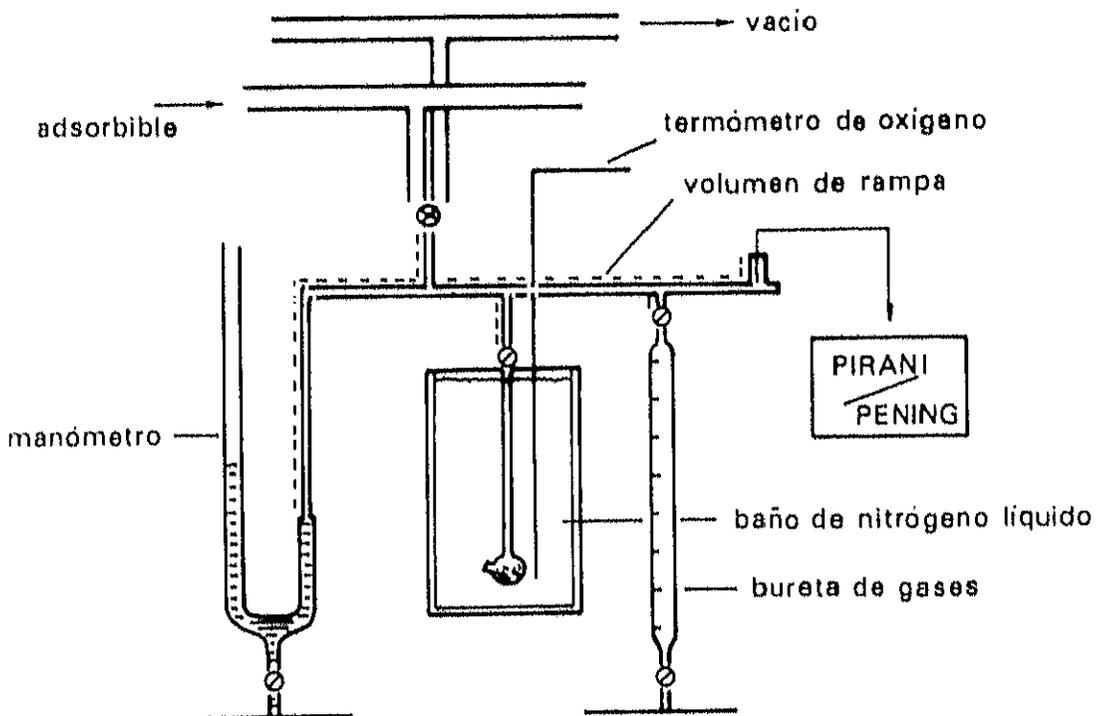


Figura II.2. Esquema del aparato de adsorción.

II.4.2. Calorimetría de Adsorción

Se ha utilizado un microcalorímetro isoterma tipo Tian-Calvet adaptado a la adsorción de gases a baja temperatura (6). Un esquema del equipo utilizado⁶ se muestra en la Figura II.3. El microcalorímetro utiliza como detectores dos termopilas conectadas en diferencial, que se sitúan en el interior de un bloque de aluminio y se mantienen bajo presión de helio para evitar la entrada de humedad; el conjunto está inmerso en un baño de nitrógeno líquido. El sólido se introduce en un portamuestras de vidrio que se aloja en una de las termopilas (la segunda termopila sirve de referencia) y se conecta a un sistema volumétrico mediante un tubo de conducción de 90 cm de longitud y 6 mm de diámetro interno, lo que asegura un buen enfriamiento del adsorbible y evita los efectos de transpiración térmica. La introducción del adsorbible se realiza de forma continua, con un caudal previamente seleccionado para asegurar en todo momento estados de cuasi-equilibrio. El flujo térmico generado por la adsorción del gas sobre la superficie del sólido y la presión de equilibrio se registran simultáneamente y de forma continua en función del tiempo.

Antes de realizar cada experiencia microcalorimétrica se realizan los calibrados del volumen de rampa y volumen muerto del portamuestras, por expansión de helio a temperatura ambiente; el calibrado de la sensibilidad del calorímetro se realiza por efecto Joule. En la Tabla II.1 se recogen los parámetros correspondientes a las experiencias calorimétricas.

Tabla II.1. Parámetros característicos de las experiencias calorimétricas.

Sensibilidad del calorímetro ($\mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$)	16.8 ± 0.2
Tiempo de respuesta media del calorímetro (s)	30 ± 1
Sensibilidad del registro de presión ($\text{mm}\cdot\text{torr}^{-1}$)	168 ± 2
Caudal de gas ($\text{cm}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	1.5 - 3.0
Masa de adsorbente (g)	0.109 - 0.853

⁶ Las medidas han sido realizadas en el Centre de Thermodynamique et Microcalorimétrie del CNRS de Marsella (Francia).

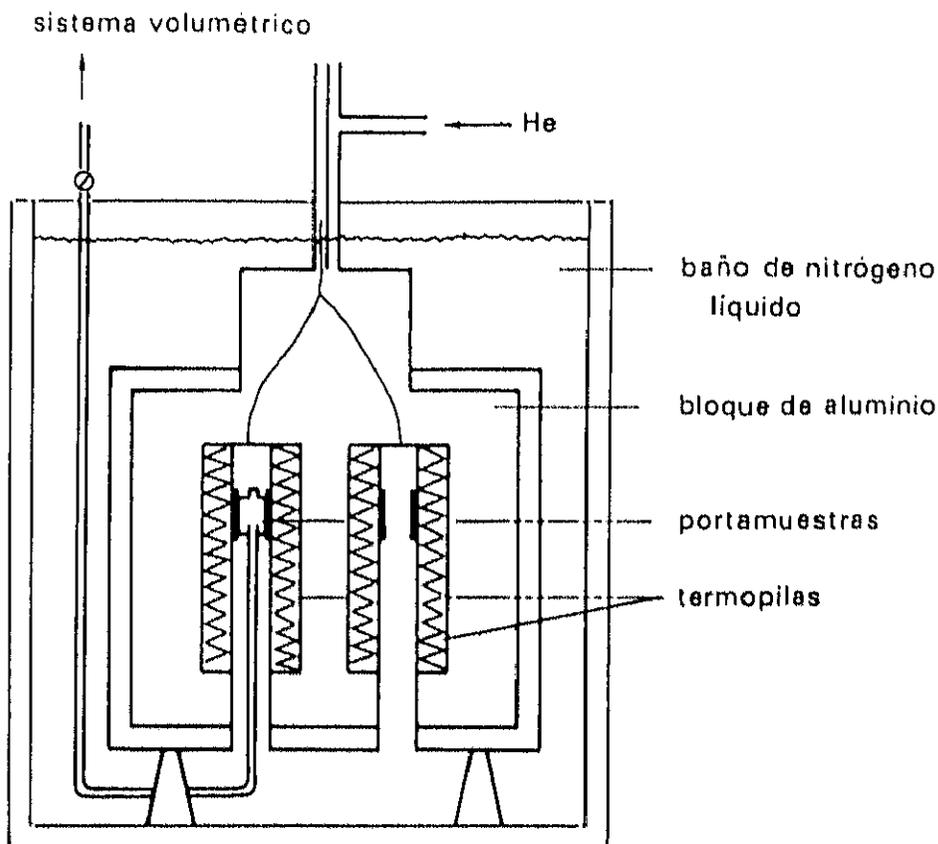


Figura II.3. Esquema del calorímetro de adsorción a baja temperatura.

Previamente a la realización de las experiencias de adsorción, las muestras se desgasificaron hasta una presión final entre 1 y 10^{-2} Pa; las condiciones en las que se realizó la desgasificación serán indicadas en cada caso (Sección II.5.4 y Sección IV.2).

Los gases utilizados han sido Ar N-50 y N₂ N-52 de la SEO y Ar, N₂ y CO (>99.996% de pureza) de Alpagaz (Air Liquide).

En la presentación de las isotermas de adsorción, las cantidades adsorbidas se expresan como volumen de gas en condiciones normales y la presión de equilibrio, como presión relativa. En el Apéndice I, se recogen los fundamentos teóricos del proceso de adsorción, así como las definiciones generales, terminología y nomenclatura utilizada en la presentación de los datos de adsorción. En el Apéndice II están recogidos los valores de algunas constantes características de los gases utilizados.

II.5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

II.5.1. Preparación de los Geles

Los materiales de partida han sido geles de óxido de circonio puro y dopado con 2 y 5 moles por ciento de óxido de ytrio. Estos geles fueron obtenidos por precipitación simultánea a partir de disoluciones de las correspondientes sales, por adición de una disolución de amoníaco.

Las sales empleadas fueron $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (99.99%) y $YCl_3 \cdot 6 H_2O$ (99.99%). En cada caso 25 gramos de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y la cantidad correspondiente de $YCl_3 \cdot 6 H_2O$, en el caso de los geles dopados, fueron pesados (con un error no superior a 0.0001g) y disueltos en 1 litro de agua desionizada. A estas disoluciones se adicionó, lentamente y con agitación constante, una disolución de amoníaco (Merck, 25% de riqueza) diluida al 50%, hasta un pH final de aproximadamente 10.5. La velocidad de adición de base se ajustó de forma que en la precipitación completa se tardó entre 3 y 4 horas y se realizó a temperatura ambiente (293-298 K). Una vez finalizada, se mantuvo la agitación durante 20 horas con el fin de conseguir una mayor homogeneidad de los geles precipitados. Una vez transcurrido este tiempo, y comprobado que la precipitación había sido completa, los geles se dejaron en reposo durante 24 horas. Posteriormente fueron filtrados, lavados con agua desionizada hasta ausencia de iones cloruro (no se observó precipitación de $AgCl$ en las aguas de lavado de los geles después de añadir $AgNO_3$) y secados sobre $CaCl_2$ en un desecador durante 7 días. A continuación, fueron molidos en un mortero de ágata.

Mediante este procedimiento se prepararon dos series de geles, series C y Z. Los geles de la serie Z se mantuvieron en un desecador sobre P_2O_5 a temperatura ambiente. De cada uno de los geles de la serie C, una porción se mantuvo también en desecador a temperatura ambiente, y otra porción se secó en estufa a 383 K durante 6 horas. A los geles obtenidos se les denominó:

- Geles de ZrO_2 : muestras C, C(383/6hA) y Z.
- Geles de ZrO_2 - 2 mol% Y_2O_3 : muestras C2Y, C2Y(383/6hA) y Z2Y.
- Geles de ZrO_2 - 5 mol% Y_2O_3 : muestras C5Y, C5Y(383/6hA) y Z5Y.

II.5.2. Análisis Químico

Los geles de circonia pura y circonia dopada se han analizado mediante espectroscopía de emisión de rayos X; los resultados tienen sólo carácter cualitativo ya que no se disponía de los patrones adecuados para poder realizar el análisis de forma semicuantitativa. Además, no se ha podido analizar la homogeneidad composicional en las muestras debido al pequeño tamaño de las partículas y a su estado de agregación.

En la Figura II.4 se muestran los espectros obtenidos para los geles Z, Z2Y y Z5Y. En los espectros correspondientes a los geles Z2Y y Z5Y, se observan las líneas L y M del ytrio cuya intensidad aumenta con el contenido nominal de óxido de ytrio introducido; además, se observa la línea K del cloro, aunque de muy débil intensidad. A diferencia de los geles dopados, el gel Z no muestra en ninguno de los espectros obtenidos esta línea del cloro, bien porque los iones cloruro fueran eliminados en el proceso de lavado, o más bien porque el contenido en cloro de este gel esté por debajo del límite de detección de la técnica ($\cong 0.1\%$); hay que tener en cuenta que la concentración de iones cloruro que se introduce en el medio de precipitación es mayor al aumentar la cantidad de dopante.

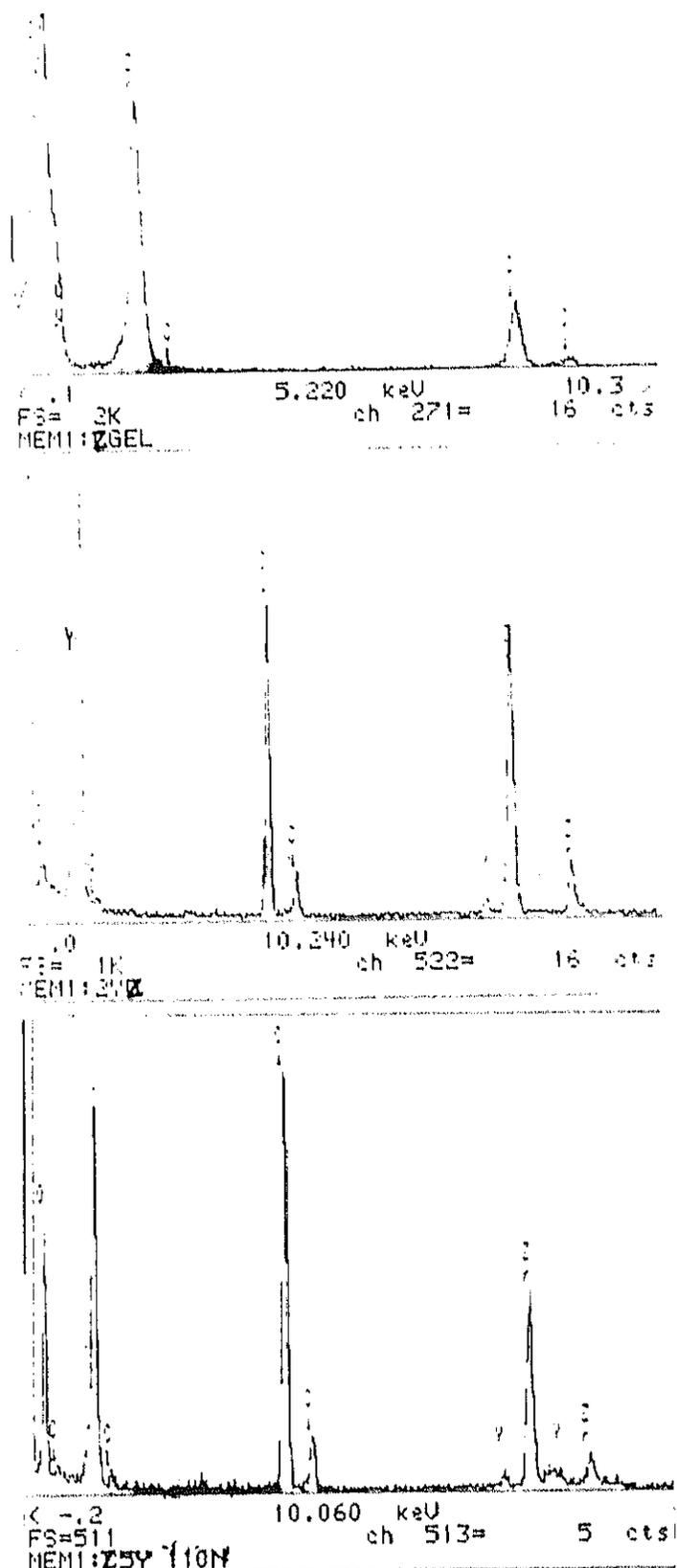


Figura II.4. Espectros XEDS correspondientes a los geles Z, Z2Y y Z5Y.

II.5.3. Caracterización mediante Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido

Los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a cada uno de los geles preparados, muestran un máximo ancho y mal definido en el rango de $2\theta = 25^\circ\text{-}35^\circ$, característico de materiales con pequeño grado de ordenación (o amorfos). En este rango de 2θ aparecen los máximos de las reflexiones más intensas de las fases de simetría monoclinica (m), tetragonal (t) y cúbica (c) del ZrO_2 (7-9).

El análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido muestra que todos los geles están constituidos por grandes agregados con forma y tamaño irregular, como se observa en las micrografías de la Figura II.5, que corresponden a los geles de la serie C. Estos agregados están constituidos a su vez por aglomerados de partículas primarias con forma redondeada y tamaño irregular (Figura II.5d). Por efecto del haz incidente, las partículas se cargan y las micrografías obtenidas a mayores aumentos no presentan suficiente resolución; no obstante, parecen distinguirse pequeñas partículas casi esféricas de diámetro 35 nm aproximadamente, que constituyen los aglomerados redondeados.

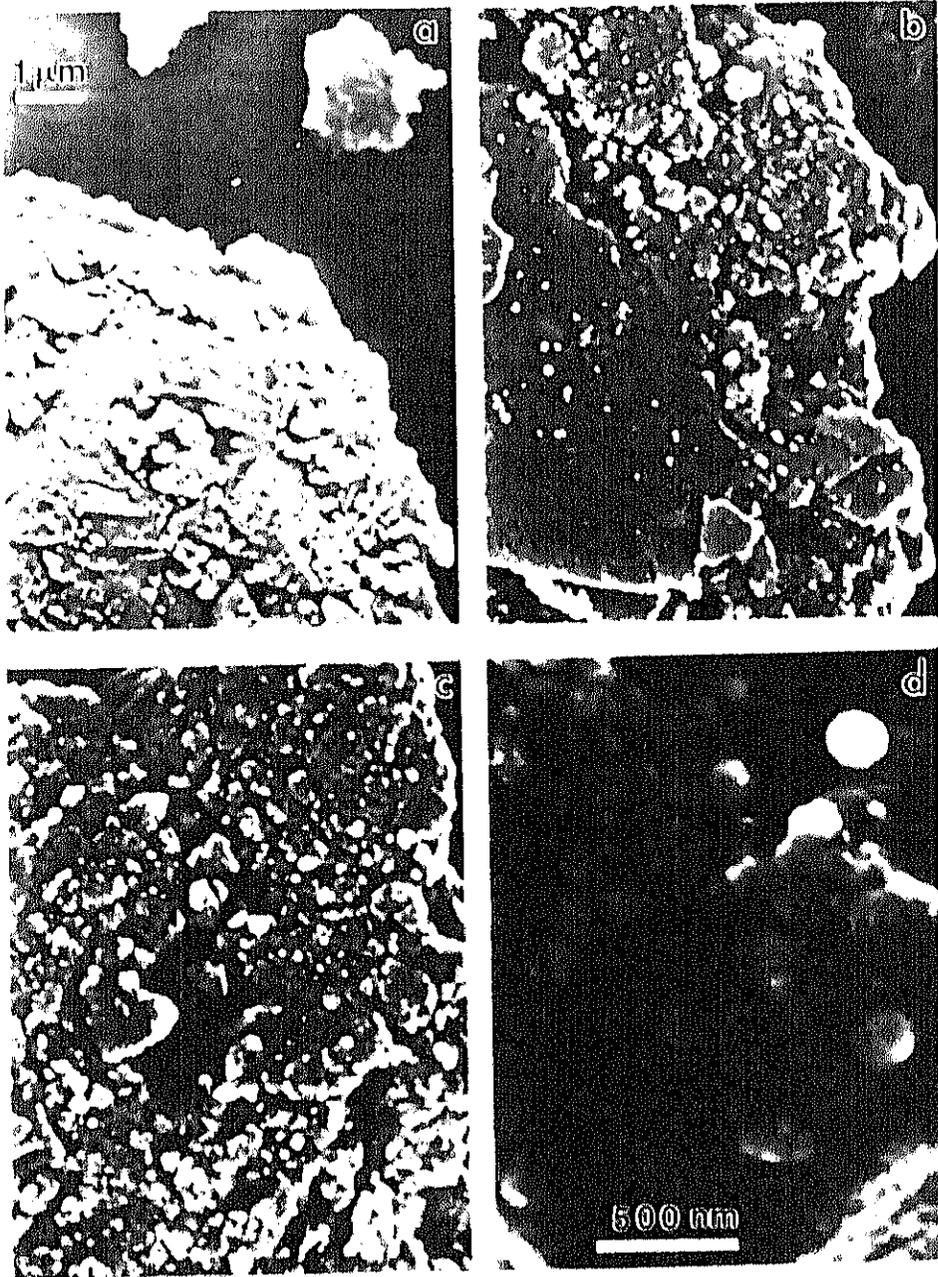


Figura II.5. Micrografías de SEM de los geles: a) C(383/6hA), b) C2Y(383/6hA), c y d) C5Y(383/6hA).

II.5.4. Caracterización Textural mediante Adsorción de Nitrógeno a 77 K

Antes de realizar las experiencias de adsorción, los geles de la serie C fueron desgasificados a temperatura ambiente durante 6 horas y los de la serie Z a 323 K durante 12 horas. En ambos casos, la presión mínima alcanzada en la desgasificación fue del orden de 1 Pa.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K correspondientes a los geles de la serie Z se muestran en la Figura II.6. Estas isothermas, así como las correspondientes a los geles de la serie C, pueden considerarse semejantes a las Tipo I de la clasificación de la IUPAC (10) y corresponden a materiales esencialmente microporosos con una distribución muy amplia de radio de microporos; estos resultados están de acuerdo con trabajos previos (11-14). En todos los casos, las isothermas presentan un pequeño bucle de histéresis que se cierra en el rango de presiones relativas 0.3-0.4 y puede ser atribuido a una pequeña contribución mesoporosa en estos geles.

Los valores de los parámetros obtenidos del análisis de las isothermas por el método BET (Apéndice I), capacidad aparente de la monocapa (V_m), área BET (S_{BET}) y constante BET (C_{BET}), están recogidos en la Tabla II.2. Los valores más altos de S_{BET} corresponden a los geles de la serie Z debido, probablemente, a que la eliminación del agua molecular retenida en los capilares está favorecida durante la desgasificación a 323 K y ocurre con menor deterioro de la textura que en el tratamiento a 383 K al aire (geles de la serie C). En ambas series, las diferencias en los valores de área BET para las muestras de circonia pura y dopada son menores del 15%.

Tabla II.2. Parámetros texturales correspondientes a los geles preparados.

	C(383/6hA)	C2Y(383/6hA)	C5Y(383/6hA)	Z	Z2Y	Z5Y
Temperatura (K)	298	298	298	323	323	323
Tiempo _{desgasificación} (h)	6	6	6	12	12	12
V_m (cm ³ .g ⁻¹)	57.3	60.2	58.3	73.6	69.8	64.8
S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	250	262	255	321	303	282
C_{BET}	116	107	106	155	210	219

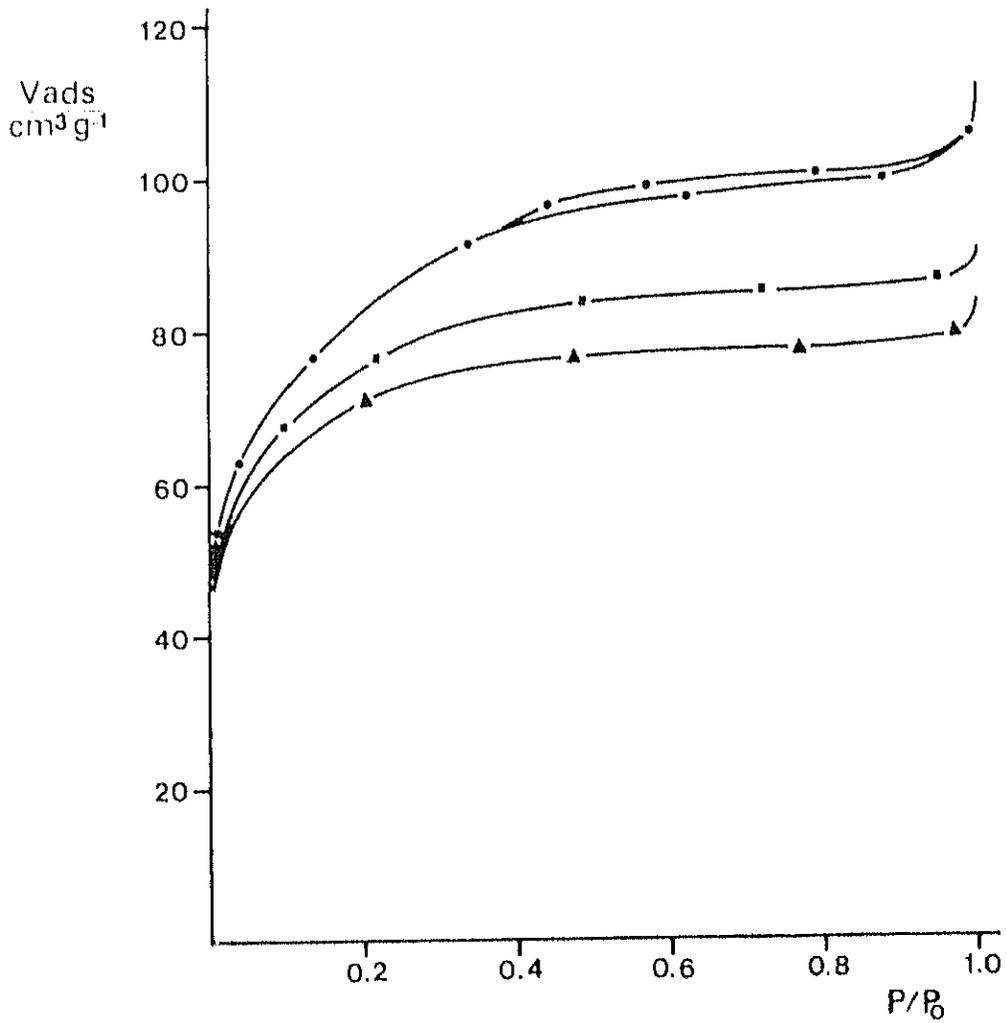


Figura II.6. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los geles: (●) Z, (■) Z2Y y (▲) Z5Y.

II.5.5. Comportamiento Térmico

En la Figura II.7 se muestran las curvas de ATD y TG obtenidas al aire, que corresponden a los geles de la serie Z, resultados análogos se obtuvieron para los geles de la serie C.

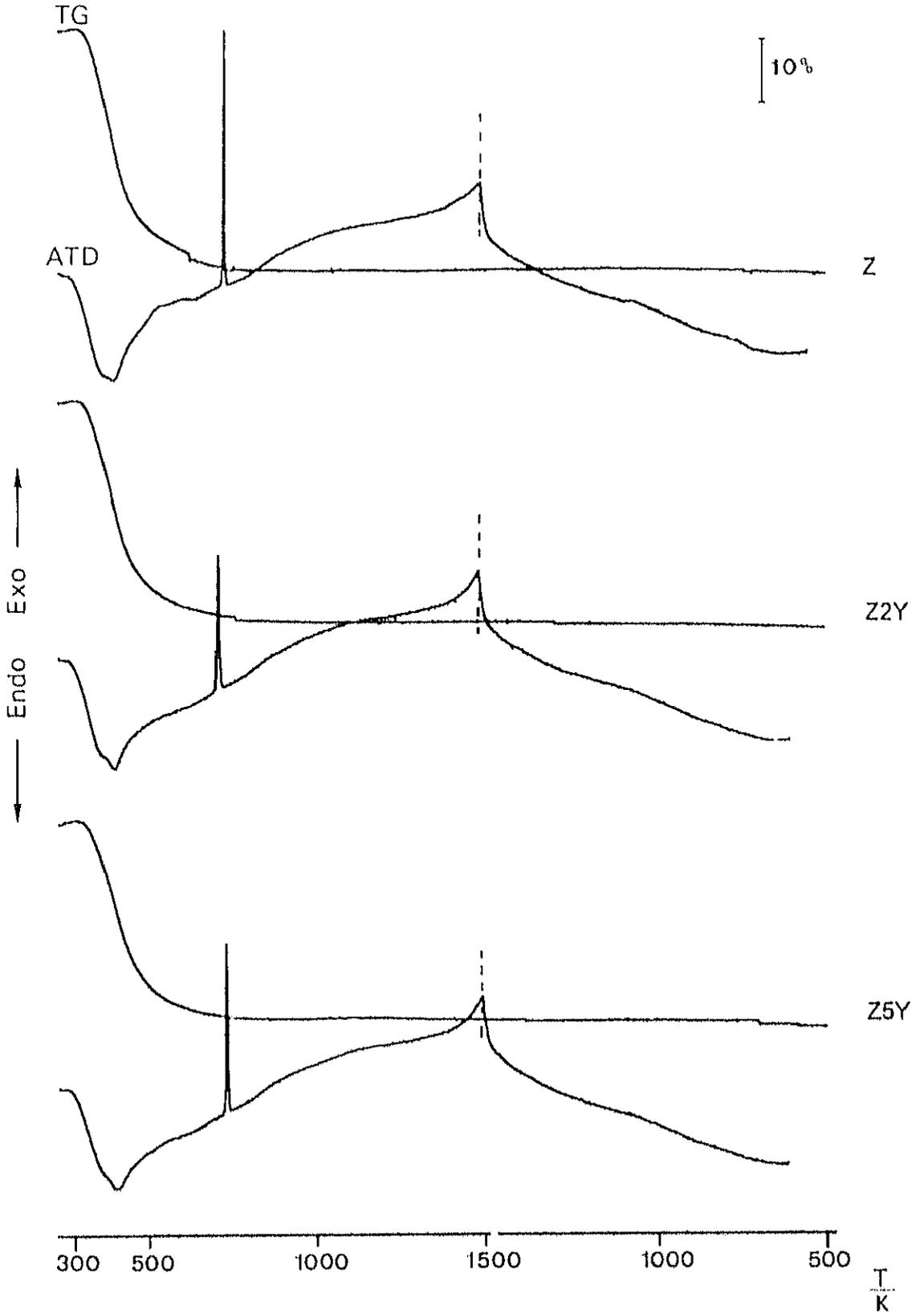


Figura II.7. Curvas de ATD y TG correspondientes a los geles de la serie Z.

En los tres casos, la curva de ATD muestra un doble efecto endotérmico entre 300 y 620 K y un marcado efecto exotérmico entre 690 y 730 K. Las curvas de TG muestran pérdida de masa entre 300 y 800 K aproximadamente, aunque la mayor parte de la materia volátil se elimina entre 300 y 620 K. El efecto endotérmico se debe a la deshidratación del gel e incluye la eliminación de agua fisisorbida y el efecto exotérmico, que también está acompañado de una pequeña pérdida de masa (en ningún caso superior al 1%), se atribuye generalmente a la cristalización del material amorfo (15). En la Tabla II.3 se recogen los porcentajes de pérdida de masa (referidos a la masa de muestra a 300 K) en función de la temperatura, deducidos de las curvas de TG. También han sido incluidos los porcentajes de pérdida de masa en la desgasificación a 323 K durante 12 horas, que deben corresponder fundamentalmente a la eliminación de agua fisisorbida.

Tabla II.3. Porcentajes de pérdida de masa (% Δm) correspondientes a los geles de la serie Z.

Gel	Z	Z2Y	Z5Y
Temperatura (K)			
300 - 620	35.5	32.2	29.6
690 - 730	0.51	0.41	0.33
300 - 800	37.3	33.8	30.9
323*	17.5	14.4	12.7

(*) : Desgasificación durante 12 horas; presión residual inferior a 1 Pa.

Para temperaturas superiores, no se observa ningún efecto térmico ni variación de masa apreciable en ninguno de los geles, aunque la deshidratación no debe ser completa hasta temperaturas del orden de 763-870 K (16). En el proceso de enfriamiento, la curva de ATD correspondiente al gel de zirconia pura presenta un débil y mal definido efecto exotérmico entre 1123 y 1023 K, no apreciable en la figura, que se atribuye a la transformación tetragonal \rightarrow monoclinica del ZrO_2 (15, 17,18).

La descomposición térmica de los geles se ha realizado también controlando la presión residual de vapor de agua (5.3 Pa) y la velocidad de evacuación ($2 \pm 0.3 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$). Las curvas de pérdida de masa (Δm) en función de la temperatura se muestran en la Figura II.8. Las líneas de trazo discontinuo representan la pérdida de masa a temperaturas próximas a la ambiente (hasta alcanzar la presión residual de consigna) y corresponden a la eliminación de especies fisisorbidas, fundamentalmente vapor de agua. En los tres casos, el aumento de la temperatura da lugar a una pérdida de masa continua hasta que tiene lugar la cristalización; la energía que se libera en este proceso y la pequeña pérdida de masa que lo acompaña dan lugar al aumento momentáneo de la presión y la temperatura dentro del portamuestras (19).

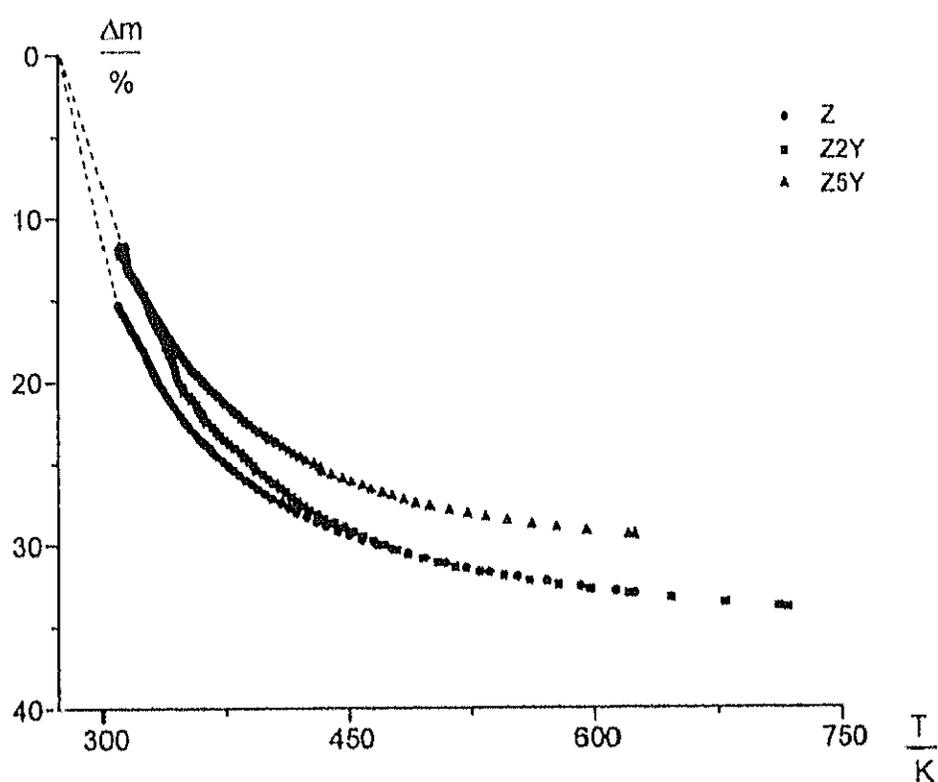


Figura II.8. Curvas de CRTA correspondientes a los geles de la serie Z.

Los residuos obtenidos en las experiencias de análisis térmico se caracterizaron mediante difracción de rayos X. Los diagramas de difracción se registraron utilizando un tamaño de paso de 0.02° y tiempo de contaje de 1 segundo.

Los diagramas de difracción de los residuos obtenidos en las experiencias de análisis térmico a velocidad controlada hasta 623 K corresponden a materiales amorfos. Sin embargo, si el tratamiento se continúa hasta 723 K se obtienen, en todos los casos, materiales cristalinos (Figura II.9). Aunque la muestra de circonia pura (Figura II.9a.) presenta bajo grado de cristalinidad, los máximos de difracción pueden asignarse a las fases de simetría cúbica o tetragonal del ZrO_2 . En lo que se refiere a las muestras dopadas tratadas en las mismas condiciones, la que procede del gel Z5Y (Figura II.9c.) parece corresponder a la forma cúbica del ZrO_2 , mientras que la obtenida a partir del gel Z2Y (Figura II.9b.) consiste, probablemente, en una mezcla de las fases de simetría cúbica y tetragonal. En este último caso, aunque los máximos correspondientes a las reflexiones $(200)_c$ y $(220)_c$ no aparecen desdoblados, son relativamente anchos. Además, el máximo que corresponde a la reflexión $(200)_c$ presenta un hombro y se observan máximos que deben corresponder a las reflexiones $(004)_t$ y $(400)_{c,t}$.

Cuando la deshidratación de los geles se realiza a vacío, la cristalización tiene lugar a temperaturas más bajas (entre 575 y 623 K) que en el tratamiento al aire o en CRTA. Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras obtenidas por tratamiento a vacío hasta 623 y 723 K (Figura II.10) son semejantes. En la Figura II.11 se muestran los diagramas correspondientes a las muestras obtenidas por tratamiento del gel Z2Y a 723 K al aire durante 2 horas y hasta la misma temperatura en CRTA y a vacío; en los diagramas de las muestras obtenidas en CRTA y a vacío se observa el máximo correspondiente a la reflexión $(004)_t$.

Después del tratamiento hasta 1573 K al aire y posterior enfriamiento (residuos de las experiencias de análisis térmico (Figura II.7)), la muestra de circonia pura corresponde a la forma monoclinica mientras que las dopadas con 2 y 5 moles por ciento de Y_2O_3 corresponden, la primera de ellas, a una mezcla de las formas tetragonal y monoclinica y la segunda, a la forma tetragonal (Figura II.12).

Estos resultados están de acuerdo con otros previos en lo que se refiere a la aparición de las fases de más alta simetría del ZrO_2 en el inicio de la cristalización (20-24) y en la mayor estabilidad de estas fases al aumentar el contenido en ytria.

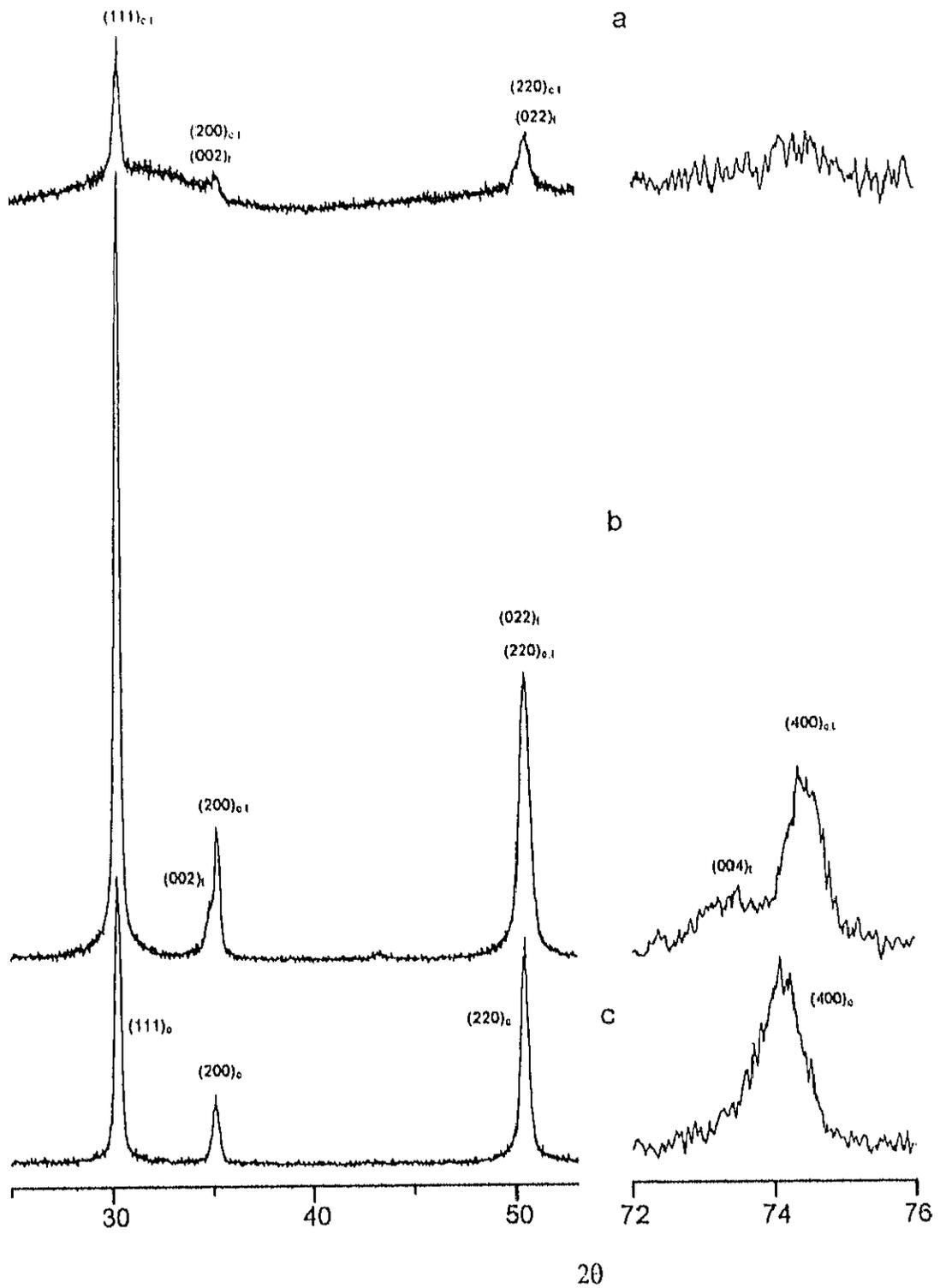


Figura II.9. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a los residuos obtenidos por tratamiento de los geles de la serie Z en CRTA hasta 723 K. (a, b, c, proceden de los geles Z, Z2Y y Z5Y, respectivamente)

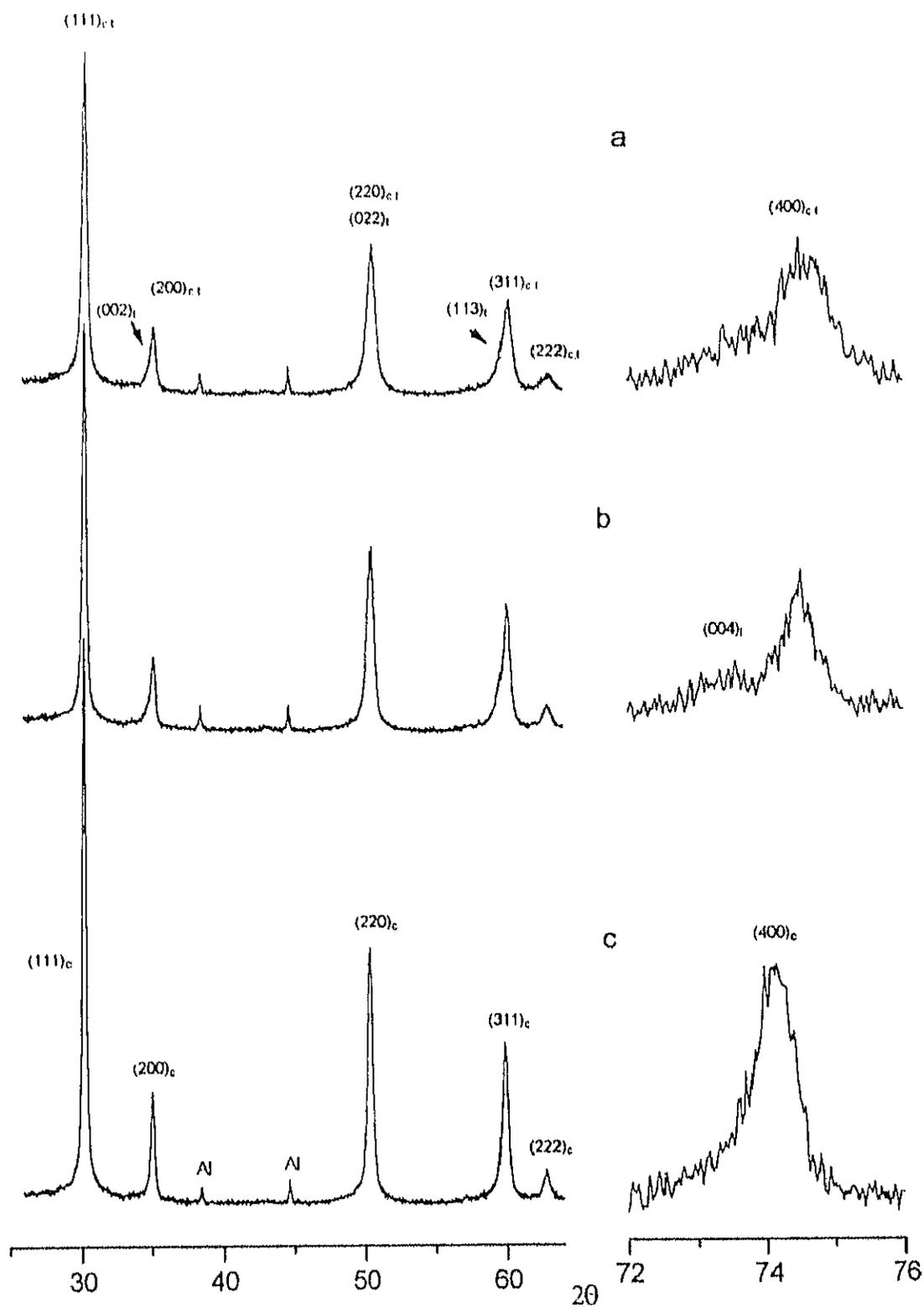


Figura II.10. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras obtenidas por tratamiento de los geles de la serie Z a vacío hasta 723 K. (a, b y c proceden de los geles Z, Z2Y y Z5Y, respectivamente).

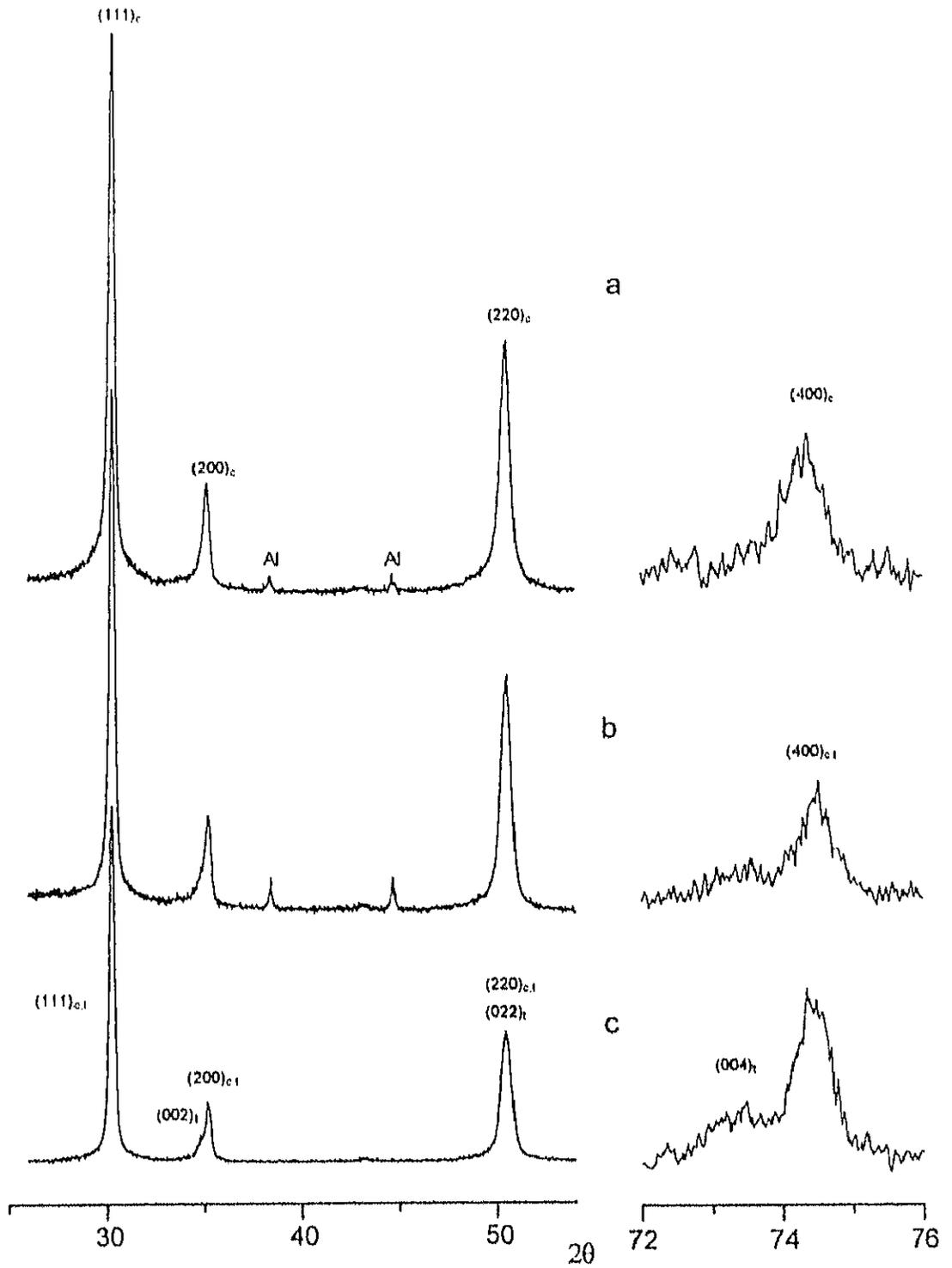


Figura II.11. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras obtenidas por tratamiento del gel Z2Y a 723 K: a) al aire durante 2 horas, b) a vacío y c) en CRTA.

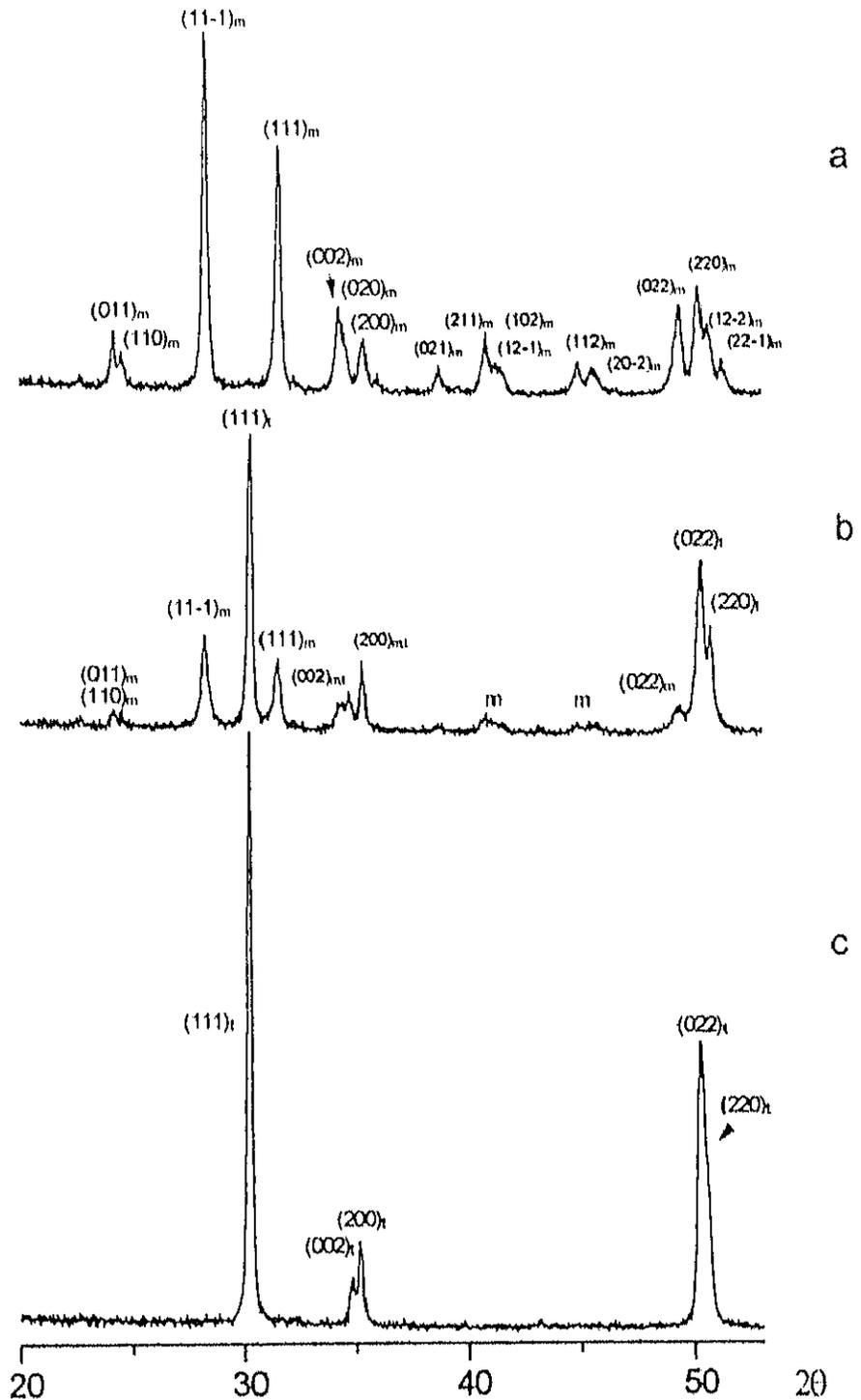


Figura II.12. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a los residuos de las experiencias de ATD/TG para los geles de la serie Z. (a, b, c, proceden de los geles Z, Z2Y y Z5Y respectivamente)

II.6. PREPARACIÓN DE MUESTRAS POR TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS GELES

Los geles de circonia pura y dopada fueron tratados como se detalla a continuación y las muestras obtenidas fueron estudiadas para obtener información sobre la evolución textural y estructural de estos materiales en función de las condiciones de tratamiento.

Los geles de la serie C fueron tratados al aire a temperaturas de 723, 1073 y 1273 K, durante 2 horas, 20 horas y 30 días. Porciones de estos geles fueron también tratadas al aire a temperaturas de 1523 y 1573 K durante 7 días y 2 horas, respectivamente. En la Tabla II.4 se recoge la nomenclatura empleada en la denominación de las muestras obtenidas en estos tratamientos.

Tabla II.4. Nomenclatura empleada en la denominación de las muestras de la serie C.

Gel de partida	Tiempo de Tratamiento (h: horas, d: días)	Temperatura de Tratamiento (K)			
		723	1073	1273	1523/1573
C(383/6hA)	2 h	C(723/2hA)	C(1073/2hA)	C(1273/2hA)	C(1573/2hA)
	20 h	C(723/20hA)	C(1073/20hA)	C(1273/20hA)	
	7 d ó 30 d	C(723/30dA)	C(1073/30dA)	C(1273/30dA)	C(1523/7dA)
C2Y(383/6hA)	2 h	C2Y(723/2hA)	C2Y(1073/2hA)	C2Y(1273/2hA)	C2Y(1573/2hA)
	20 h	C2Y(723/20hA)	C2Y(1073/20hA)	C2Y(1273/20hA)	
	7 d ó 30 d	C2Y(723/30dA)	C2Y(1073/30dA)	C2Y(1273/30dA)	C2Y(1523/7dA)
C5Y(383/6hA)	2 h	C5Y(723/2hA)	C5Y(1073/2hA)	C5Y(1273/2hA)	C5Y(1573/2hA)
	20 h	C5Y(723/20hA)	C5Y(1073/20hA)	C5Y(1273/20hA)	
	7 d ó 30 d	C5Y(723/30dA)	C5Y(1073/30dA)	C5Y(1273/30dA)	C5Y(1523/7dA)

Los geles de la serie Z fueron tratados:

- i) Al aire: porciones diferentes fueron tratadas a 723 K durante 2 y 20 horas, 7 y 30 días.
- ii) A vacío desde temperatura ambiente hasta 623 y 723 K, a una velocidad de calentamiento de 2° min⁻¹ aproximadamente. La presión residual, en todos los casos, fue menor que 10⁻¹ Pa.
- iii) A presión residual constante (CRTA): porciones de cada uno de los geles fueron tratados hasta 623 y 723 K en las condiciones anteriormente indicadas (Sección II.1.2).

La nomenclatura empleada para designar estas muestras se recoge en la Tabla II.5.

Tabla II.5. Nomenclatura empleada en la denominación de las muestras de la serie Z.

Gel de partida	Atmósfera	Temperatura (K)	
		623	723
Z	Aire	-	Z(723/tiempo* A)
	CRTA	Z(623/CRTA)	Z(723/CRTA)
	Vacío	Z(623/V)	Z(723/V)
Z2Y	Aire	-	Z2Y(723/tiempo* A)
	CRTA	Z2Y(623/CRTA)	Z2Y(723/CRTA)
	Vacío	Z2Y(623/V)	Z2Y(723/V)
Z5Y	Aire	-	Z5Y(723/tiempo* A)
	CRTA	Z5Y(623/CRTA)	Z5Y(723/CRTA)
	Vacío	Z5Y(623/V)	Z5Y(723/V)

(*): En el texto el tiempo de tratamiento se indicará como 2h, 20h, 7d y 30 d.
h: horas, d: días

Todas las muestras obtenidas por tratamiento al aire presentan color blanco. Las muestras obtenidas por tratamiento a vacío y a presión residual constante presentan coloración oscura.

II.7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) J. Rouquerol; *J. Therm. Anal.*, **2**, (1970), 123.
- (2) J. Rouquerol; *Thermochimica Acta*, **144**, (1989), 209.
- (3) G. Cliff, G.W. Lorimer; *J. Microsc.*, **103**, (1985), 203.
- (4) "Programa AFFMA"; Steward (1970). Modificado por J. Rodríguez Carvajal (1985).
- (5) M.A. Alario Franco; Tesis Doctoral. Universidad de Madrid (1973).
- (6) Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol; *J. Chim. Phys.*, **2**, (1977), 179; **7-8**, (1977), 778.
- (7) J.D. McCullough, K.N. Trueblood; *Acta Crystallogr.*, **12**, (1959), 507.
- (8) G. Teufer; *Acta Crystallogr.*, **15**, (1962), 1187.
- (9) G. Katz; *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, (1971), 531.
- (10) IUPAC Recommendation, *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems*, K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska; *Pure Applied Chem.*, **57** (4), (1985), 603.
- (11) E. Crucean, B. Rand; *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **78**, (1979), 58.
- (12) M.J. Torralvo, M.A. Alario; *J. Colloid Interf. Sci.*; **77**, (1980), 29.
- (13) F.G.R. Gimblett, A.A. Rahman, K.S.W. Sing; *J. Colloid Interf. Sci.*, **84** (2), (1981), 337.
- (14) C. Otero Areán, M.A. Villa Garcia, A. Mata Arjona; *Mater. Chem. Phys.*, **8**, (1983), 435.
- (15) L.N. Komissarova, Y.P. Simanov, Z.A. Vladimirova; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **5** (7), (1960), 687.
- (16) C. Morterra, R. Aschieri, M. Volante; *Mater. Chem. Phys.*, **20**, (1988), 539.
- (17) F.G.R. Gimblett, A. Hussain; *Adsorption, Science and Technology*, **5** (3), (1988), 229.
- (18) H.Th. Rijnten, en "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", B.G. Linsen Ed., Academic Press, London, 1970, p.315.
- (19) M.J. Torralvo, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol; *J. Chim. Phys.*, **77** (2), (1980), 125.
- (20) A. Clearfield; *Inorg. Chem.*, **3** (1), (1964), 146.
- (21) R.Y. Sheinfain, O.P. Stas', T.F. Makovskaya, V.G. Il'in; *Kolloid. Zh.*, **36** (6), (1974), 1082 (Traducción inglesa).

- (22) G T. Mamott, P. Barnes, S E. Tarling, S.L. Jones, C.J. Norman; *J. Mater. Sci.*, **26**, (1991), 4054.
- (23) J. Livage, K. Doi, C. Mazières; *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (6), (1968), 349.
- (24) E. Tani, M. Yoshimura, S. Sōmiya; *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1), (1983), 11.

III. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS MATERIALES

III.1. EVOLUCIÓN DE LA ESTRUCTURA EN LAS MUESTRAS TRATADAS AL AIRE

III.2. ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

III.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL, MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

III.3.1. Muestras Obtenidas en el Tratamiento al Aire

III.3.2. Muestras Obtenidas en las Experiencias de Difracción de Rayos X en Función de la Temperatura

III.4. DISCUSIÓN

III.5. BIBLIOGRAFÍA

III.1. EVOLUCIÓN DE LA ESTRUCTURA EN LAS MUESTRAS TRATADAS AL AIRE

Los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a materiales obtenidos por tratamiento térmico al aire de los geles de partida se muestran en las Figuras III.1-5, y los valores de los parámetros reticulares obtenidos para cada muestra se recogen en la Tabla III.1.

La asignación de índices a los diagramas de difracción correspondientes a la fase de simetría tetragonal, se ha realizado en una celda pseudofluorita con grupo espacial $P4_2/nm$ y distribución catiónica centrada en las caras (1-3).

Los diagramas correspondientes a las muestras dopadas obtenidas por tratamiento al aire a 723 K durante 2 horas (Figuras III.1b. y 1c.) presentan máximos de difracción que pueden asignarse a la fase de simetría cúbica tipo fluorita del ZrO_2 (4). Sin embargo, en el caso de la circonia pura obtenida en las mismas condiciones (Figura III.1a.), los máximos correspondientes a las reflexiones $(200)_c$, $(220)_c$, $(311)_c$ y $(400)_c$ son anchos y presentan asimetría, lo que parece indicar la presencia de las fases de simetría cúbica y tetragonal en esta muestra.

Al aumentar el tiempo de tratamiento a 723 K, el diagrama correspondiente a la muestra de circonia pura tratada durante 20 horas muestra el desdoblamiento de los máximos correspondientes a las reflexiones $(200)_c$ y $(311)_c$ y un máximo, de muy débil intensidad, que corresponde a la reflexión $(11-1)$ de la fase de simetría monoclinica (5, 6); después de 30 días de tratamiento se obtiene una mezcla de las fases de simetría tetragonal (y/o cúbica) y monoclinica (Figura III.2). Sin embargo, los diagramas de difracción correspondientes a las muestras dopadas con 5 mol% Y_2O_3 no muestran variación apreciable después de 30 días de tratamiento y en el caso de la muestra dopada con 2 mol% Y_2O_3 , se observa una asimetría de los máximos correspondientes a las reflexiones $(200)_c$ y $(311)_c$ después de 7 días de tratamiento (Figura III.3).

Los diagramas registrados para las muestras de la serie C obtenidas en las mismas condiciones son semejantes.

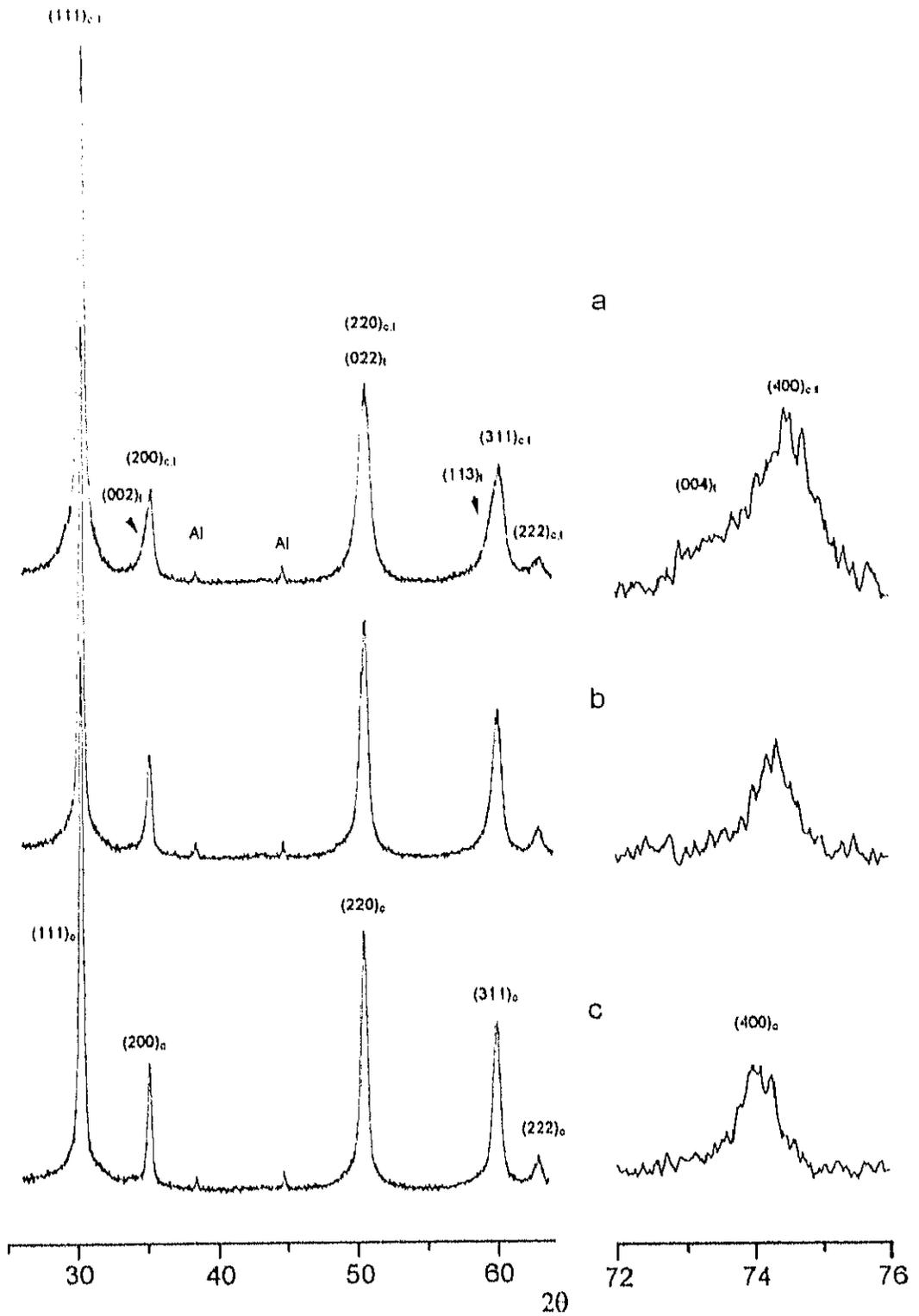


Figura III.1. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras: a) Z(723/2hA); b) Z2Y(723/2hA); c) Z5Y(723/2hA).

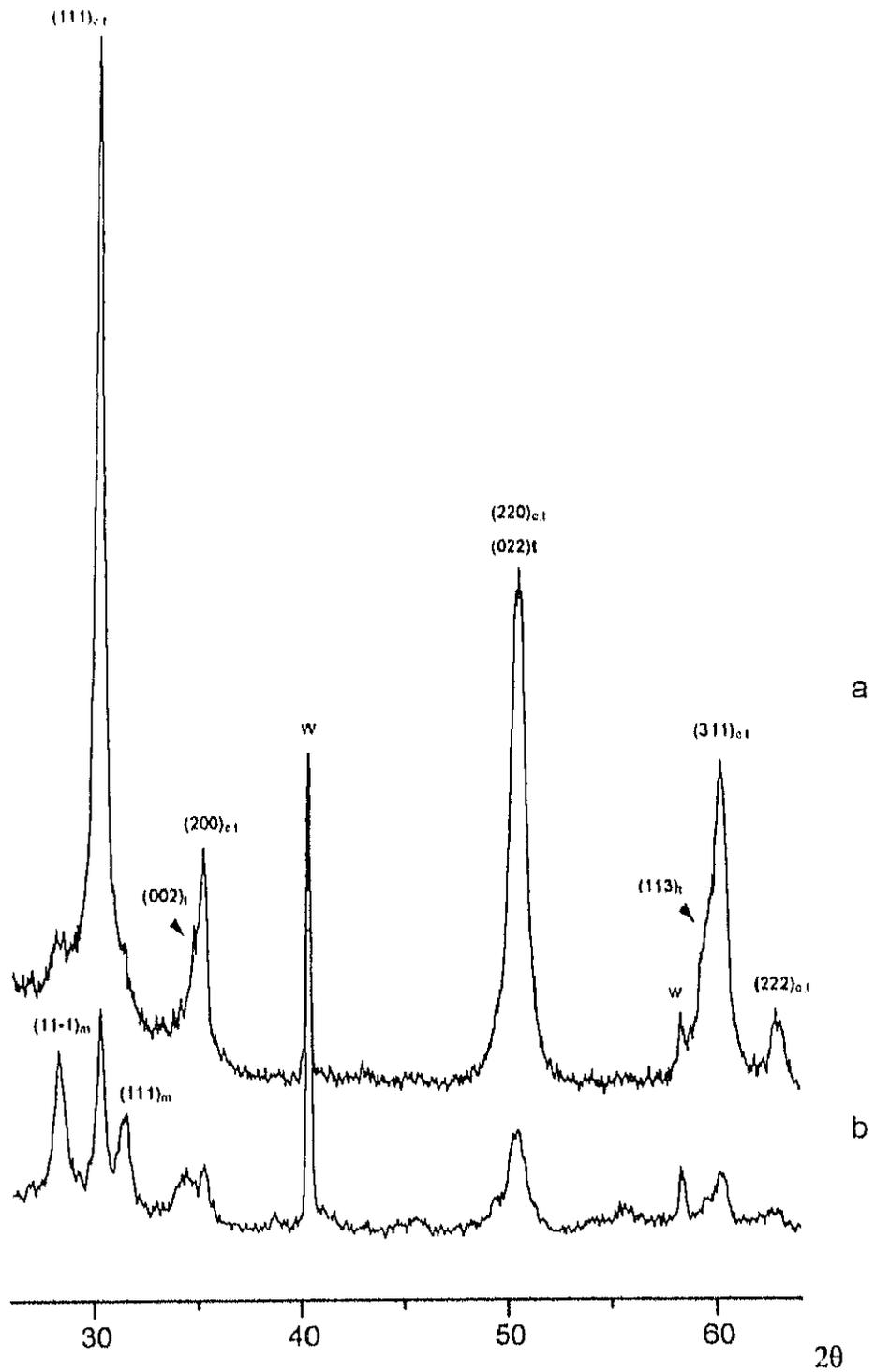


Figura III.2. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras:
 a) Z(723/20hA) y b) Z(723/30dA)

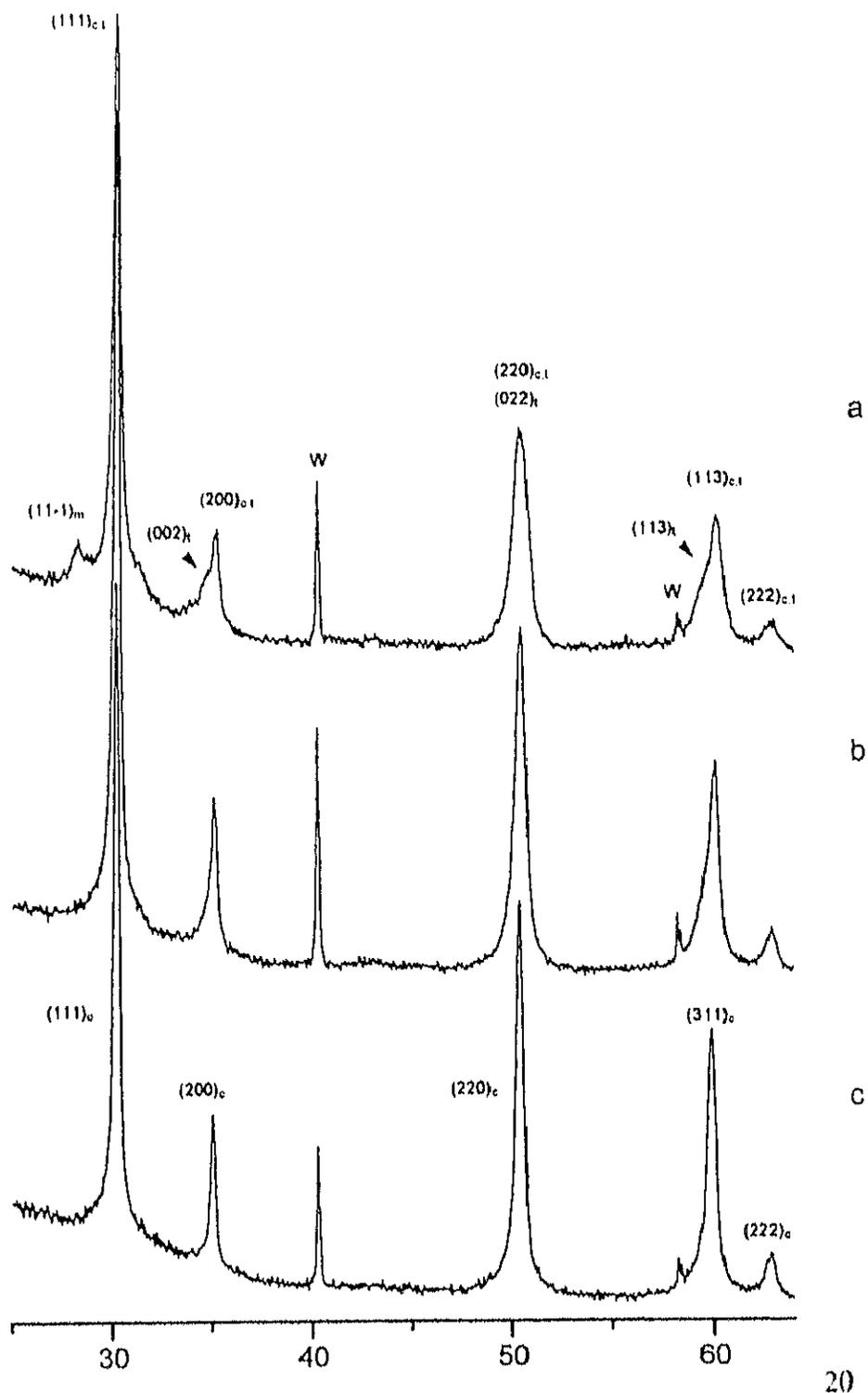


Figura III.3. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras: a) Z(723/7dA); b) Z2Y(723/7dA); c) Z5Y(723/7dA).

En los diagramas correspondientes a las muestras de circonia pura obtenidas por tratamiento a 1073 K durante 2 y 20 horas, se observa un aumento en la intensidad de los máximos correspondientes a las reflexiones de la forma monoclinica que después de treinta días de tratamiento es la fase mayoritaria (Figura III.4a.). Los diagramas registrados para las muestras tratadas a 1273 K durante 2 y 20 horas son análogos al que se muestra en la Figura III.4a., mientras que después del tratamiento prolongado hasta 30 días a esta temperatura y a 1523 y 1573 K durante 7 días y 2 horas, respectivamente, sólo se observan máximos de difracción correspondientes a las reflexiones de la fase de simetría monoclinica. En la Figura III.5a. está representado el diagrama correspondiente a la muestra obtenida por tratamiento a 1523 K.

Las muestras de circonia dopada con 2mol% Y_2O_3 obtenidas por tratamiento a 1073 K durante 2 y 20 horas y 30 días, presentan todas ellas diagramas de difracción semejantes, en los que se observan los dobletes característicos de la forma tetragonal $((002)_t$ y $(200)_t$, $(113)_t$ y $(311)_t$) y un máximo de muy débil intensidad correspondiente a la reflexión $(11-1)_m$ (Figura III.4b.). A temperaturas superiores, se observa un desdoblamiento progresivo del máximo correspondiente a la reflexión $(220)_c$, y un ligero aumento en la intensidad de los máximos correspondientes a las reflexiones $(11-1)_m$ y $(111)_m$. En la Figura III.5b. se muestra el diagrama de difracción correspondiente al tratamiento a 1523 K durante 7 días.

En el caso de las muestras de circonia dopada con 5mol% Y_2O_3 obtenidas por tratamiento durante 2 y 20 horas y 30 días a 1073 y 1273 K, se observa un progresivo desdoblamiento de los máximos correspondientes a las reflexiones $(200)_c$, $(220)_c$ y $(311)_c$, en función del tiempo y de la temperatura de tratamiento. Este desdoblamiento aparece de forma más clara en las muestras obtenidas a 1523 y 1573 K. En las Figuras III.4c. y III.5c. se muestran los diagramas de difracción correspondientes a los tratamientos a 1073 K durante 30 días y a 1523 K durante 7 días, respectivamente.

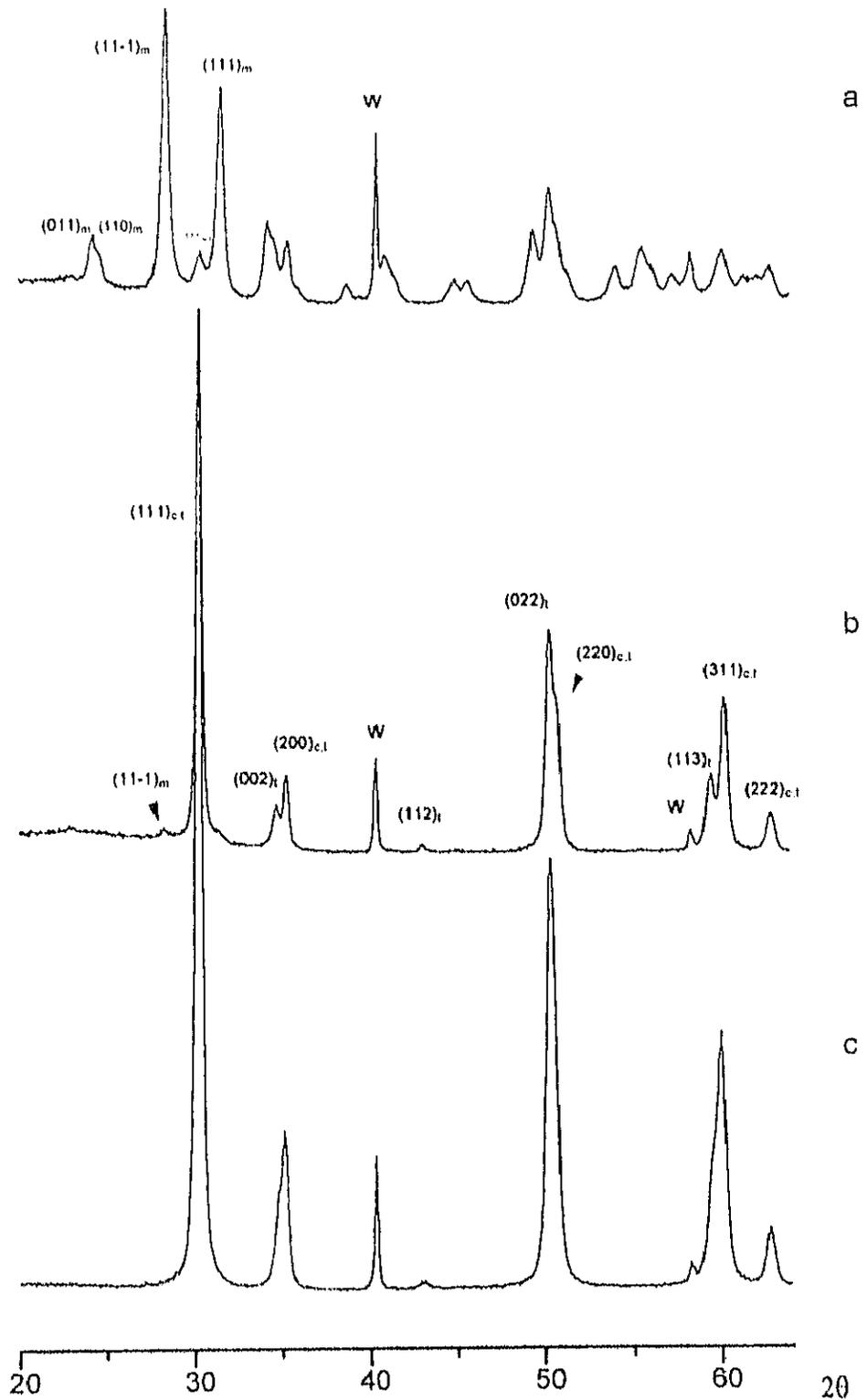


Figura III.4. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras: a) C(1073/30dA); b) C2Y(1073/30dA); c) C5Y(1073/30dA).

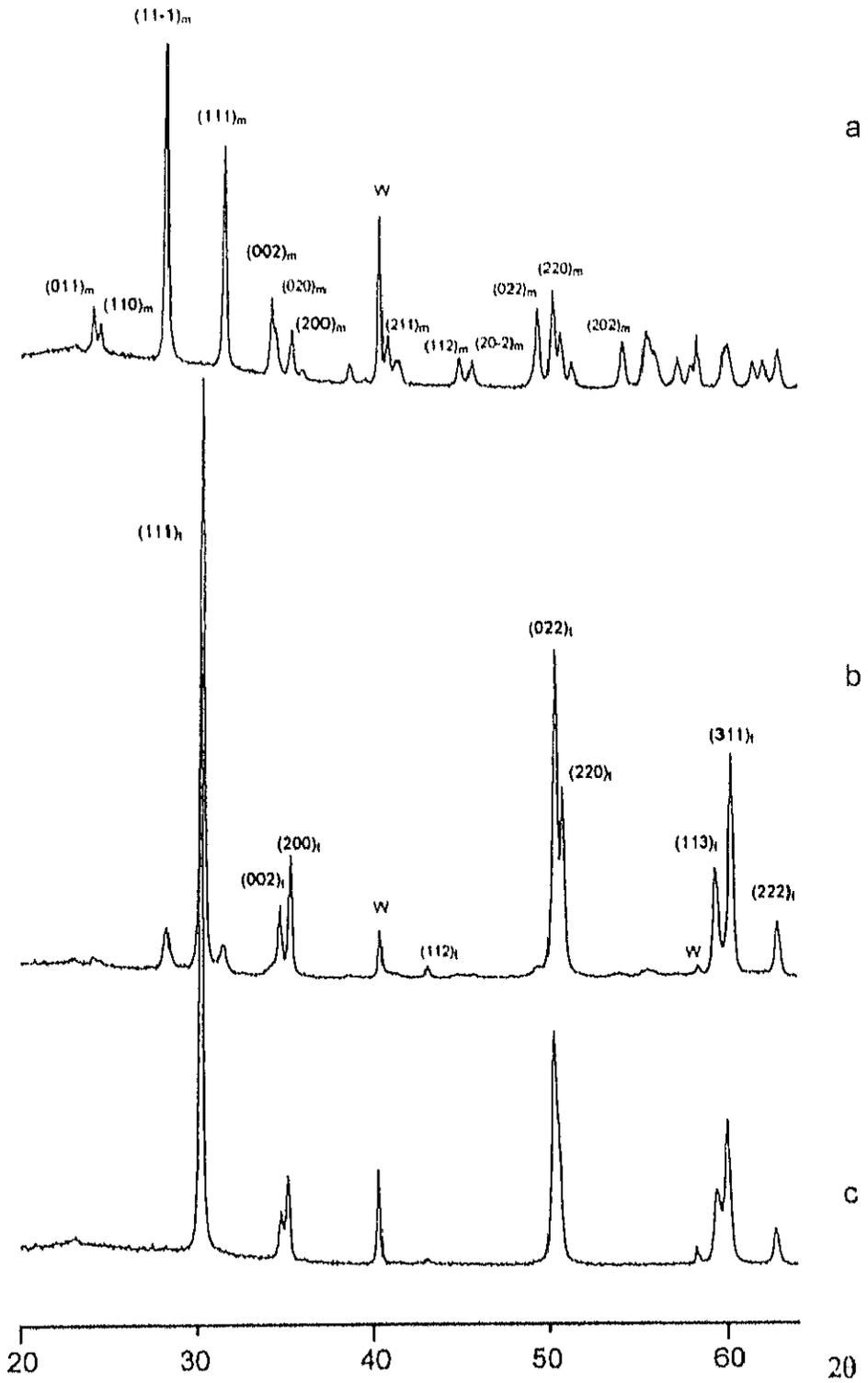


Figura III.5. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras: a) C(1523/7dA); b) C2Y(1523/7dA); c) C5Y(1523/7dA).

Tabla III.1 Parámetros de celda, volumen de celda y relación c/a para las muestras obtenidas, en función del tiempo y la temperatura de tratamiento al aire.

Muestra	Fases	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (°)	V ($\cdot 10^{-3}$ nm ³)	c/a
Z(723/2hA)	$c^b + t$	0.5097 (8)	-	-	-	132.4 (1)	-
Z(723/20hA)	$t^b + c + m$	0.5091 (7)	-	0.5159 (1)	-	133.7 (3)	1.013
Z(723/7dA)	$c \delta t + m$	-	-	-	-	-	-
Z(723/30dA)	$m^b + c \delta t$	0.5140 (5)	0.5216 (4)	0.5305 (6)	98.9 (4)	142.2 (4)	-
Z2Y(723/2hA)	c	0.5116 (3)	-	-	-	133.9 (2)	-
Z2Y(723/20hA)	c	0.5118 (3)	-	-	-	134.1 (2)	-
Z2Y(723/7dA)	c^b	0.5108 (3)	-	-	-	133.3 (2)	-
Z2Y(723/30dA)	c^b	0.5111 (1)	-	-	-	133.5 (1)	-
Z5Y(723/2hA)	c	0.5124 (2)	-	-	-	134.5 (2)	-
Z5Y(723/20hA)	c	0.5124 (4)	-	-	-	134.5 (4)	-
Z5Y(723/7dA)	c	0.5122 (3)	-	-	-	134.4 (2)	-
Z5Y(723/30dA)	c	0.5125 (3)	-	-	-	134.6 (3)	-
C(1073/30dA)	$m^b + c \delta t$	0.5159 (2)	0.5210 (2)	0.5315 (2)	99.1 (1)	141.1 (1)	-
C(1523/7dA)	m	0.5150 (3)	0.5216 (3)	0.5314 (2)	99.2 (1)	140.9 (1)	-
C2Y(1073/30dA)	$t^b + m$	0.5103 (2)	-	0.5177 (3)	-	134.8 (1)	1.014
C2Y(1523/7dA)	$t^b + m$	0.5096 (2)	-	0.5186 (3)	-	134.7 (1)	1.018
C5Y(1073/30dA)	$c^b + t$	0.5117 (1)	-	-	-	134.0 (1)	-
C5Y(1523/7dA)	t	0.5108 (2)	-	0.5167 (5)	-	134.8 (1)	1.012

(b) : Valores aproximados debido a la presencia de mezclas de fases.

El conjunto de resultados obtenidos mediante difracción de rayos X en las muestras tratadas al aire indica que:

- i) En las muestras de circonia pura tratadas a 723 K durante 2 horas deben estar presentes las fases de simetría cúbica y tetragonal (Figura III.1a.).
- ii) Al aumentar el tiempo y/o la temperatura de tratamiento, las formas de más alta simetría se transforman en la forma monoclinica, que después de 30 días de tratamiento a 1073 K es la fase mayoritaria (Figuras III.2, III.3a. y III.4a.).
- iii) Las muestras dopadas con 2 y 5 mol% de Y_2O_3 , tratadas a 723 K durante 2 horas, corresponden a la fase de simetría cúbica del ZrO_2 (Figuras III.1b-c.). Al aumentar la temperatura de tratamiento, se observa la aparición de las fases de menor simetría (Figuras III.3b-c., III.4b-c. y III.5b-c.); sin embargo, las transformaciones están sensiblemente retardadas a medida que aumenta el contenido en Y_2O_3 (Figuras III.4 y III.5).
- iv) Tanto la circonia pura como las muestras dopadas, en el tratamiento a vacío cristalizan a temperatura más baja que al aire o en CRTA (Sección II.5.5). Después del tratamiento a vacío y en CRTA hasta 723 K, la muestra dopada con 2 mol% Y_2O_3 corresponde a una mezcla de las formas cúbica y tetragonal (Figura II.11).
- v) Los tratamientos isoterms durante periodos prolongados parecen tener un efecto menos acusado en las muestras dopadas (Figuras III.1b-c. y III.3b-c) que en la circonia pura (Figuras III.1a, 2a. y 3a.).

III.2. ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

Se ha estudiado la evolución estructural de la circonia pura y dopada durante el tratamiento a vacío en función de la temperatura, la velocidad de calentamiento-enfriamiento y el tiempo de tratamiento a una temperatura determinada. Los materiales de partida en estas experiencias son los geles de la serie C sin ningún tratamiento térmico previo (geles C, C2Y y C5Y).

Las experiencias se han realizado bajo vacío dinámico de 4 Pa en una cámara de difracción de rayos X de alta temperatura (Sección II.3.1.). Los diagramas de difracción fueron registrados en el rango $2\theta = 25^\circ$ - 55° . Para calibrar la temperatura del filamento se ha tomado como referencia la temperatura de la transición monoclinico \rightarrow tetragonal en una muestra de circonia monoclinica (7). Se estimó que la diferencia de temperatura entre la marcada por el indicador y la que debe tener la muestra depositada en el filamento es de aproximadamente 50 grados a temperaturas del orden de 1200 K.

En cada uno de los ciclos de calentamiento-enfriamiento que se indican a continuación, porciones de gel fueron depositadas sobre el filamento de platino de la cámara y, después de hacer vacío muy lentamente hasta alcanzar una presión entre 11 y 8 Pa, se aumentó la temperatura hasta 623 K con una velocidad de 1° min^{-1} . Debido a la eliminación de materia volátil, durante el proceso de deshidratación se modifica la posición de la muestra sobre el filamento, por lo que es necesario enfriar la cámara y colocar de nuevo la muestra antes de proseguir la experiencia. Después de esta operación se registraron diagramas de difracción que corresponden, en todos los casos, a materiales amorfos.

Ciclo I: Tratamiento del gel de circonia pura a velocidad de calentamiento - enfriamiento de 1° min^{-1} .

Se registraron diagramas de difracción a intervalos de 50 grados entre las temperaturas de 623 y 1573 K. Antes de registrar cada diagrama, y una vez alcanzada la temperatura deseada, ésta se mantuvo durante 30 minutos entre 623 y 1373 K y durante 10 minutos entre 1373 y 1573 K. Durante el enfriamiento se procedió de forma análoga. Este ciclo se ha denominado Ciclo I.a. Los diagramas de difracción más significativos registrados

durante el proceso de calentamiento hasta 1573 K se muestran en la Figura III.6 y en la Figura III.7 se muestran los correspondientes al proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente

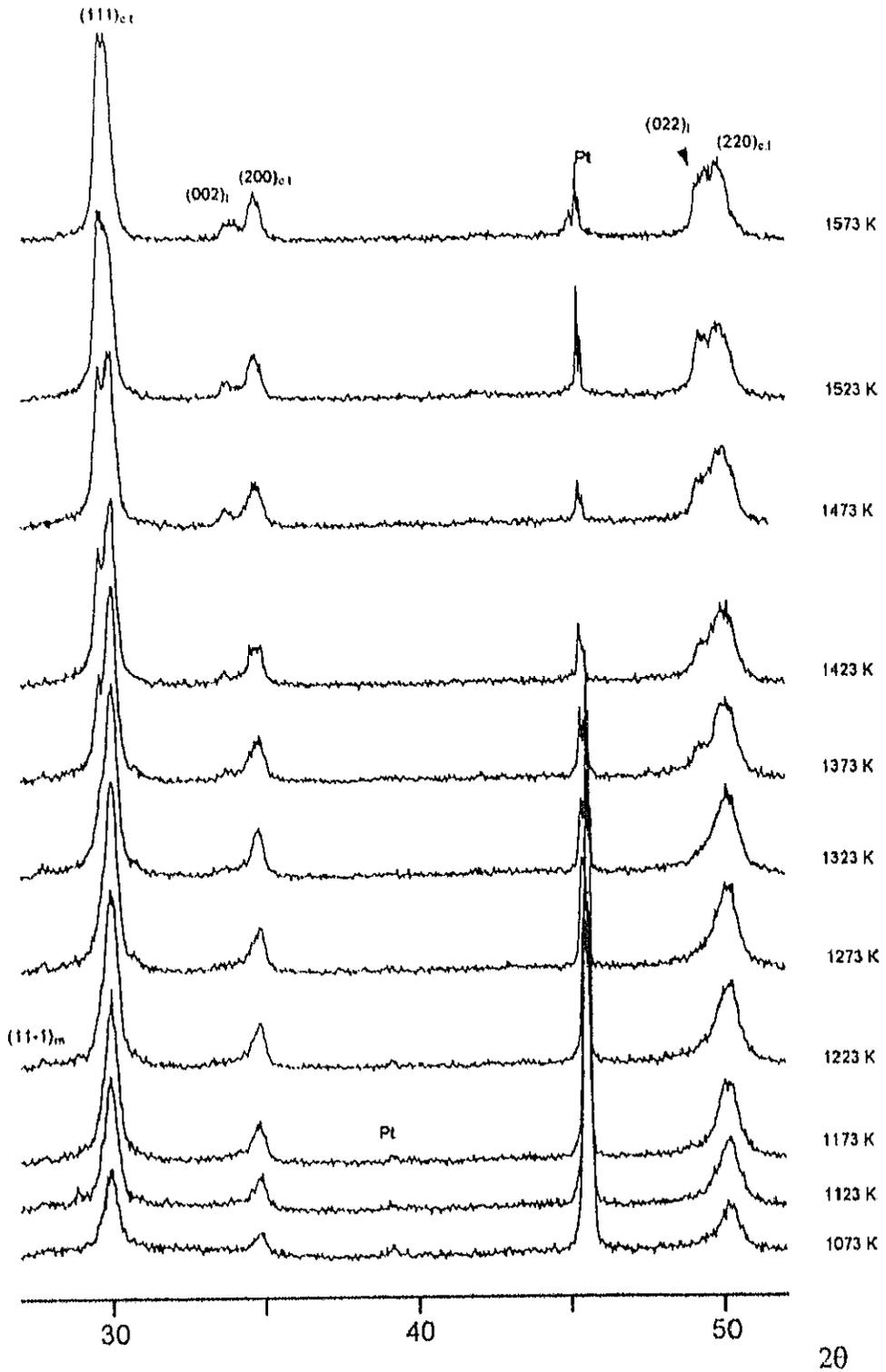


Figura III.6. Diagramas de difracción de rayos X obtenidos para la circonia pura en el proceso de calentamiento del Ciclo I.a.

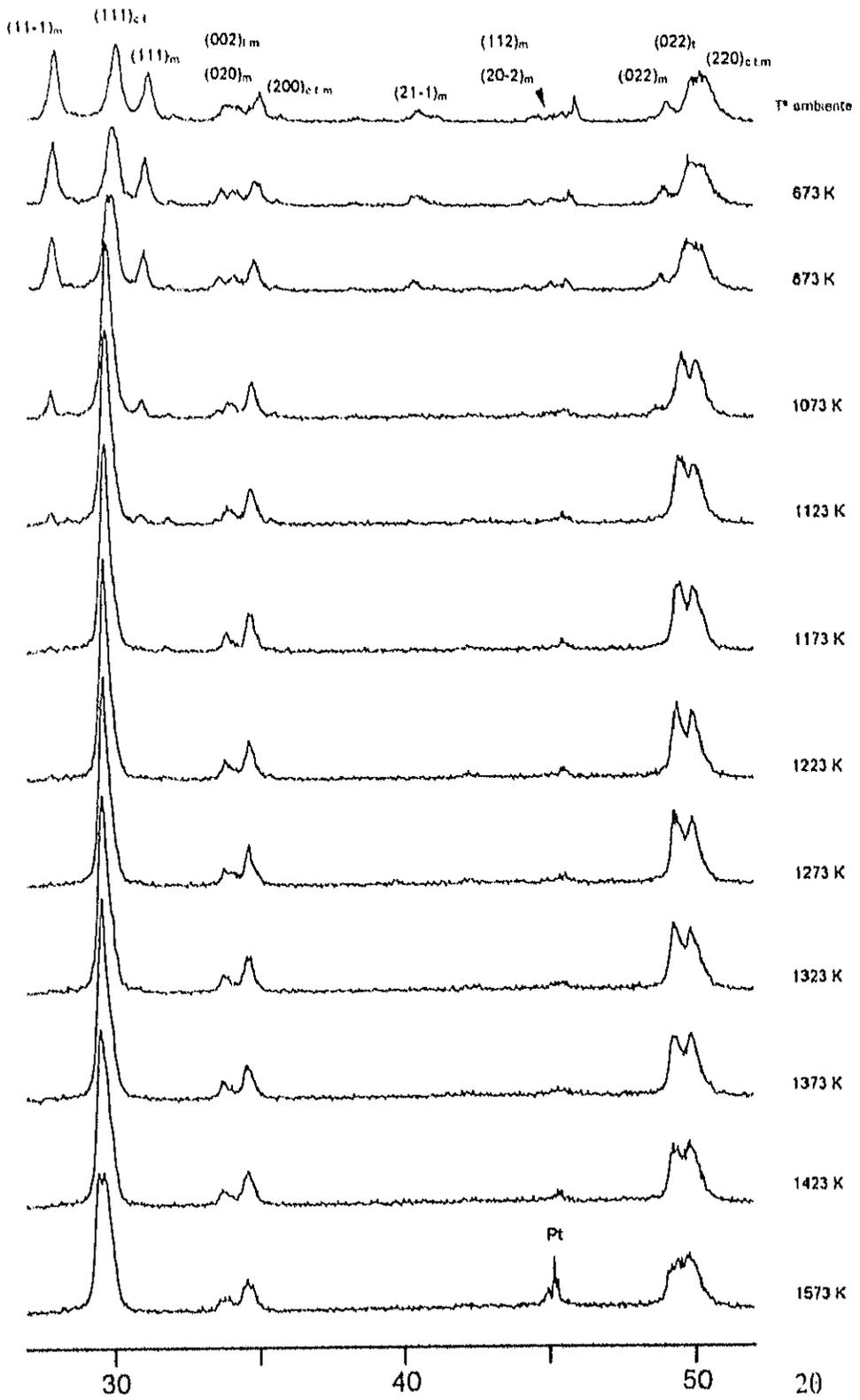


Figura III.7. Diagramas de difracción de rayos X obtenidos para la circonia pura en el proceso de enfriamiento del Ciclo I.a.

En el diagrama de difracción registrado a 773 K durante el calentamiento (no representado en la figura), aparece un máximo ancho y mal definido en el rango de $2\theta = 28-36^\circ$. Este máximo está mejor definido y centrado en torno a $2\theta = 30^\circ$ al aumentar la temperatura hasta 1073 K (Figura III.6) y debe corresponder a la reflexión (111) de la fase de simetría cúbica y/o tetragonal; en las regiones de $2\theta = 35^\circ$ y $2\theta = 50^\circ$, en las que aparecen los máximos correspondientes a las reflexiones $(002)_c$, $(220)_c$ y los dobletes correspondientes a la forma tetragonal, se observan únicamente dos máximos anchos.

A temperaturas superiores, la intensidad y asimetría de los máximos aumenta y a 1373 K, además del que aparece a $2\theta = 30^\circ$, se observa otro máximo a ángulo ligeramente menor ($2\theta \cong 29.5^\circ$) cuya intensidad va aumentando al aumentar la temperatura hasta 1573 K. En el proceso de enfriamiento hasta 1173 K (Figura III.7) la intensidad del máximo que aparece a $2\theta = 30^\circ$ disminuye con respecto a la del máximo a $2\theta = 29.5^\circ$. Además, el que aparece a $2\theta = 50^\circ$ está desdoblado desde 1373 K en el proceso de calentamiento, y hasta 1073 K en el de enfriamiento; este máximo podría corresponder a las reflexiones $(022)_t$ y $(220)_t$, pero la relación de intensidades observada no es la que corresponde a estas reflexiones. Tanto la presencia de los dos máximos en el rango $2\theta = 29-30^\circ$ como la relación de intensidades observada en el doblete que aparece a $2\theta \cong 50^\circ$, indican la presencia de una mezcla de las fases de simetría cúbica y tetragonal.

A temperaturas inferiores a 1173 K se observa la aparición de los máximos correspondientes a las reflexiones más intensas de la fase de simetría monoclinica, que van aumentando en intensidad al descender la temperatura; al mismo tiempo, disminuye la intensidad del máximo que aparece a $2\theta = 29.5^\circ$ y que debe corresponder a la reflexión $(111)_t$.

El residuo obtenido en esta experiencia, de color negro, se mantuvo en un desecador y después de un mes se registró un diagrama de difracción de rayos X (Figura III.8a.). Este diagrama fue registrado en el rango $2\theta = 20-60^\circ$, con un tamaño de paso de 0.01° y tiempo de conteo 30 segundos. Se observa un aumento en la proporción de la fase de simetría monoclinica con respecto al diagrama obtenido a temperatura ambiente en el proceso de enfriamiento (Figura III.8b.).

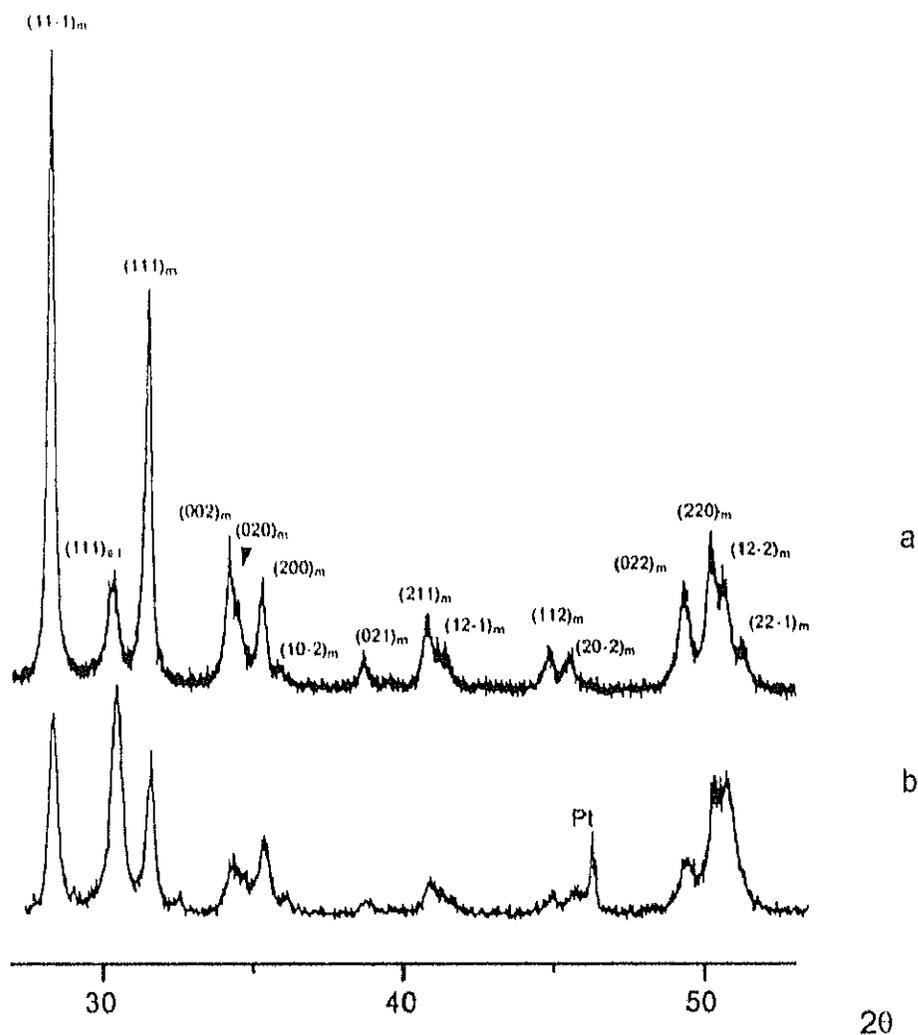


Figura III.8. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes al residuo obtenido en el Ciclo I.a, registrados a temperatura ambiente: a) después de un mes en un desecador, b) al aire después del enfriamiento.

Dos porciones diferentes del mismo gel se trataron de forma semejante al Ciclo I.a, pero la temperatura máxima alcanzada durante el calentamiento fue de 1173 K (denominado Ciclo I.b) y 1273 K (denominado Ciclo I.c). En ambos ciclos, los diagramas registrados durante el calentamiento hasta la temperatura final, son semejantes a los obtenidos en el Ciclo I.a a la misma temperatura (Figura III.6). En los diagramas registrados durante el proceso de enfriamiento, en el Ciclo I.b no se observa variación apreciable con respecto al

obtenido a la temperatura máxima, pero en el **Ciclo I.c**, a 800 K se observan las reflexiones $(11-1)_m$ y $(111)_m$ con muy baja intensidad. A temperatura ambiente, en ambos casos se detecta una pequeña proporción de la fase de simetría monoclinica (Figura III.9). Los residuos obtenidos en estos ciclos se mantuvieron en un desecador y, después de varios meses, los diagramas de difracción registrados no muestran ninguna variación.

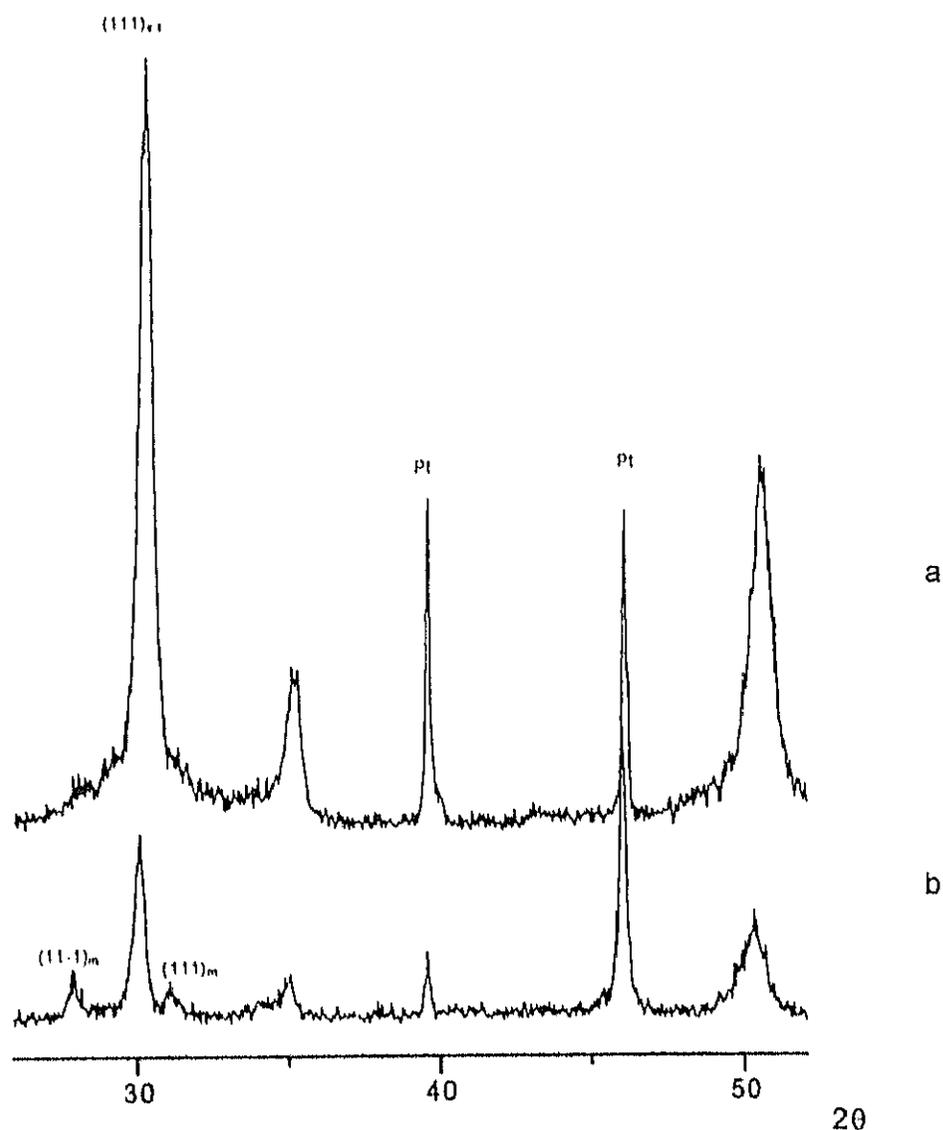


Figura III.9. Diagramas de difracción de rayos X de los residuos obtenidos en: a) el Ciclo I.b , b) el Ciclo I.c.

Ciclo II: Tratamiento del gel de circonia pura a velocidad de calentamiento de $10^\circ \text{ min}^{-1}$ y enfriamiento a $50^\circ \text{ min}^{-1}$.

Otra porción del gel de circonia pura fue tratada hasta 1573 K como en el Ciclo I.a pero a mayor velocidad de calentamiento-enfriamiento. Se registraron diagramas de difracción a 1273 y 1573 K durante el calentamiento y a 1273 K en el enfriamiento (Figura III.10). Se observa un máximo ancho a valores $2\theta \cong 30^\circ$ que debe corresponder a la reflexión $(111)_c$ y/o $(111)_t$ y que aumenta en intensidad al aumentar la temperatura. Al enfriar hasta temperatura ambiente se observa la aparición de los máximos correspondientes a las reflexiones más intensas de la fase de simetría monoclinica. El residuo obtenido (de color negro) se conservó en un desecador y después de varios meses se obtuvo un diagrama de difracción, en el que no se observa variación apreciable con respecto al que se muestra en la Figura III.10 registrado a temperatura ambiente.

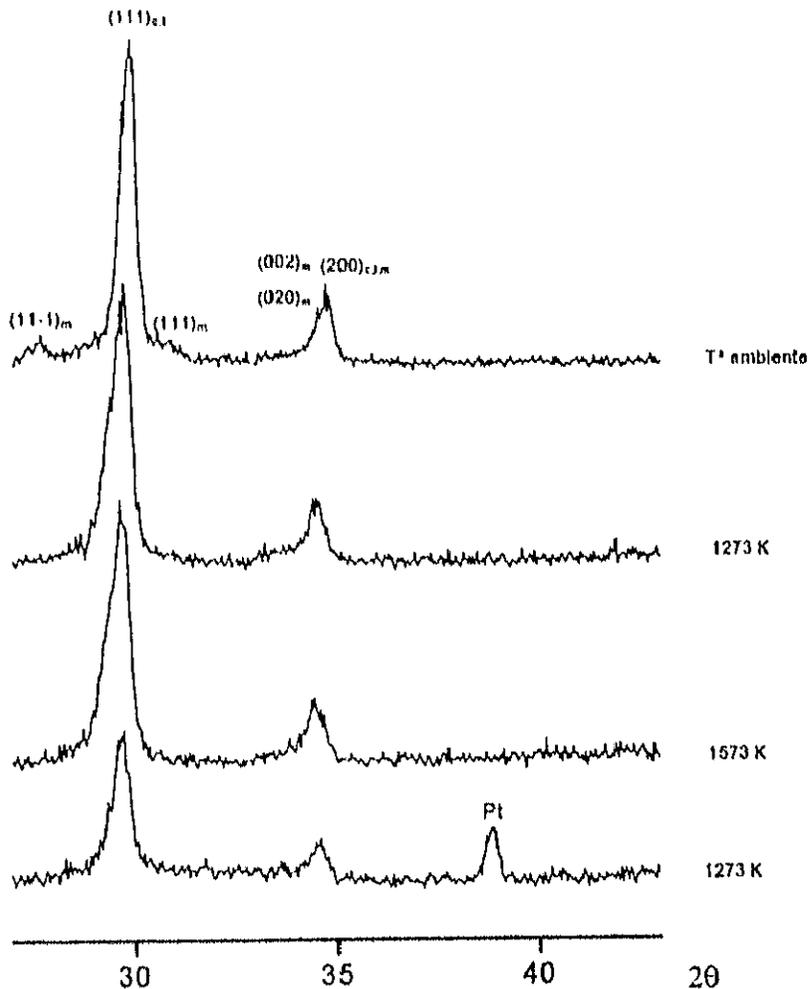


Figura III.10. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes al Ciclo II.

Ciclo III: Tratamiento del gel de circonia pura hasta 1173 y 1373 K con periodos de tratamiento isoterma a 1073 y 1173 K.

Otra porción del gel de circonia pura fue tratada según el esquema que aparece en la Figura III.11.

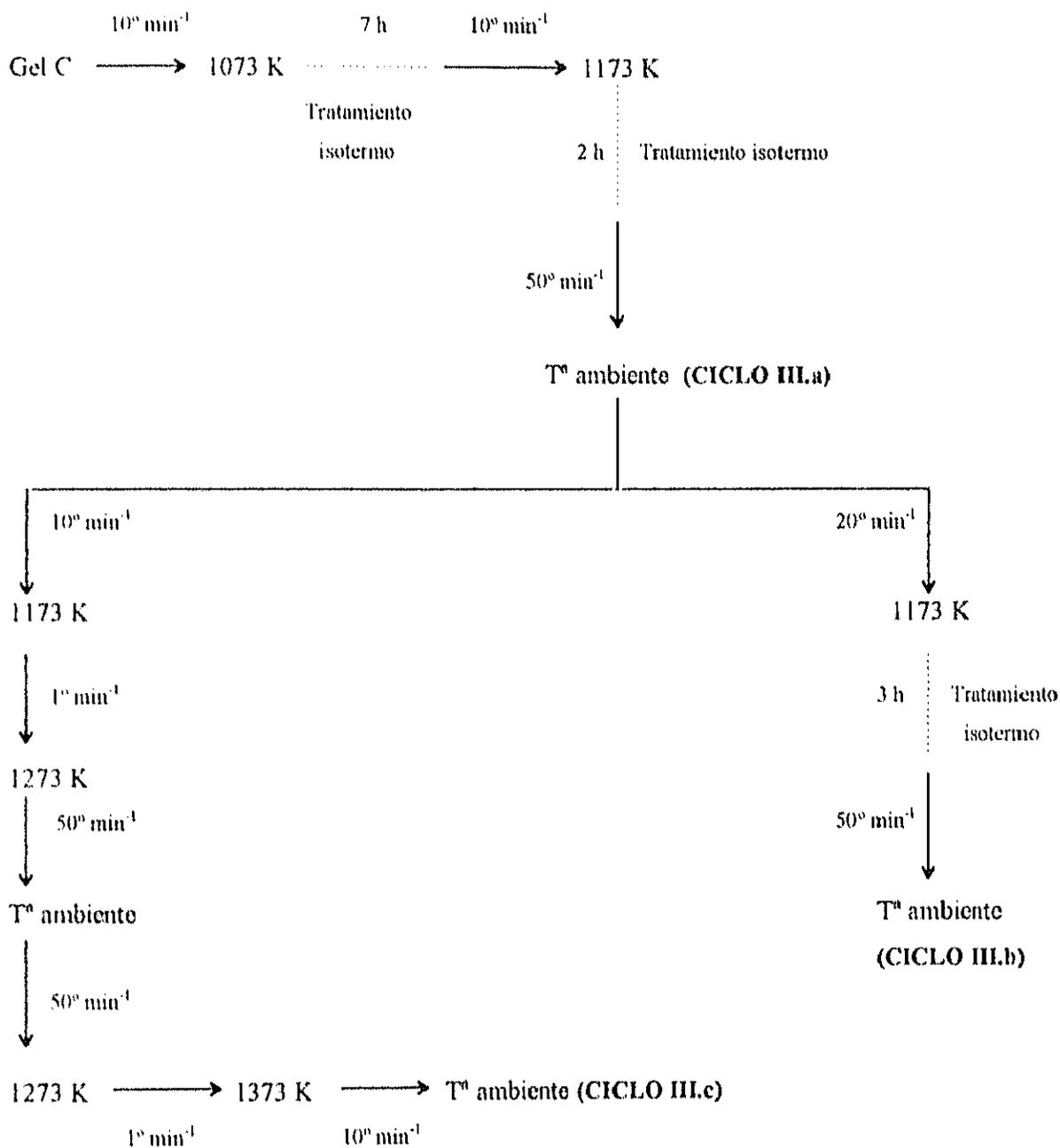


Figura III.11. Esquema de los tratamientos realizados en el Ciclo III.

Se registraron diagramas de difracción a intervalos de 50 grados después de mantener la muestra durante 30 minutos a la temperatura deseada. En los periodos de tratamiento isoterma se registraron diagramas a intervalos de una hora.

Los diagramas de difracción registrados durante el proceso de calentamiento del **Ciclo III.a** y el correspondiente a la muestra después de enfriar hasta temperatura ambiente, muestran máximos a valores de $2\theta \cong 30^\circ$, 35° y 50° , que pueden ser asignados a las reflexiones más intensas de las fases de simetría cúbica y/o tetragonal. El residuo obtenido se dividió en dos porciones con las que se realizaron las experiencias correspondientes a los Ciclos **III.b** y **III.c** que están descritos en la Figura III.11.

En el diagrama correspondiente al residuo del Ciclo **III.a** posteriormente tratado hasta 1173 K durante 3 horas (**Ciclo III.b**), se observa cierta asimetría en los máximos correspondientes a las reflexiones de las fases de simetría cúbica y/o tetragonal y un pequeño máximo correspondiente a la reflexión $(11-1)_m$. Al enfriar hasta temperatura ambiente, el diagrama de difracción registrado es análogo al obtenido en el Ciclo II (Figura III.10). Sin embargo, si el residuo del Ciclo **III.a** se trata hasta 1273 K (**Ciclo III.c**) se observa una mayor asimetría en el máximo correspondiente a la reflexión $(111)_{e,t}$ (Figura III.12) y en el enfriamiento hasta 1223 K, este máximo parece corresponder a más de una reflexión. A temperatura ambiente, se observa una disminución en la asimetría de los máximos y aparece el correspondiente a la reflexión $(11-1)_m$, de baja intensidad; el diagrama es semejante al obtenido con el residuo del Ciclo II (Figura III.10). Al aumentar de nuevo la temperatura hasta 1373 K, se observan dos máximos a valores de $2\theta \cong 30^\circ$ y, además, el desdoblamiento de los máximos correspondientes a las reflexiones $(200)_e$ y $(220)_e$. El diagrama registrado a temperatura ambiente es semejante al que se obtiene con el residuo del Ciclo I.c (Figuras III.9b. y III.12).

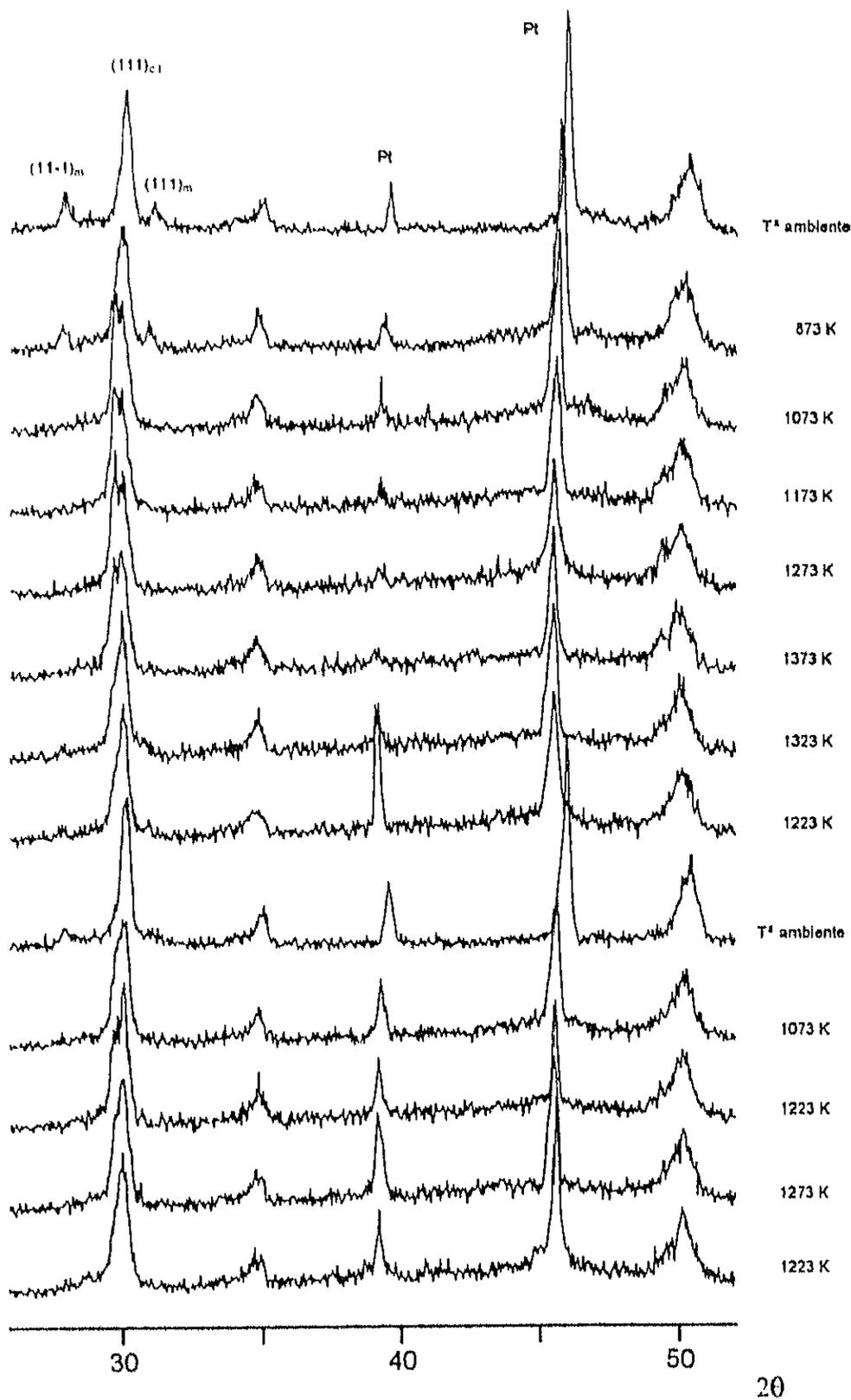


Figura III.12. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes al Ciclo III.c.

Ciclo IV: Tratamiento del gel de circonia dopada con 5 mol% de Y_2O_3

Una porción del gel de circonia dopada con 5 mol% de Y_2O_3 fue tratada según el esquema que aparece en la Figura III.13.

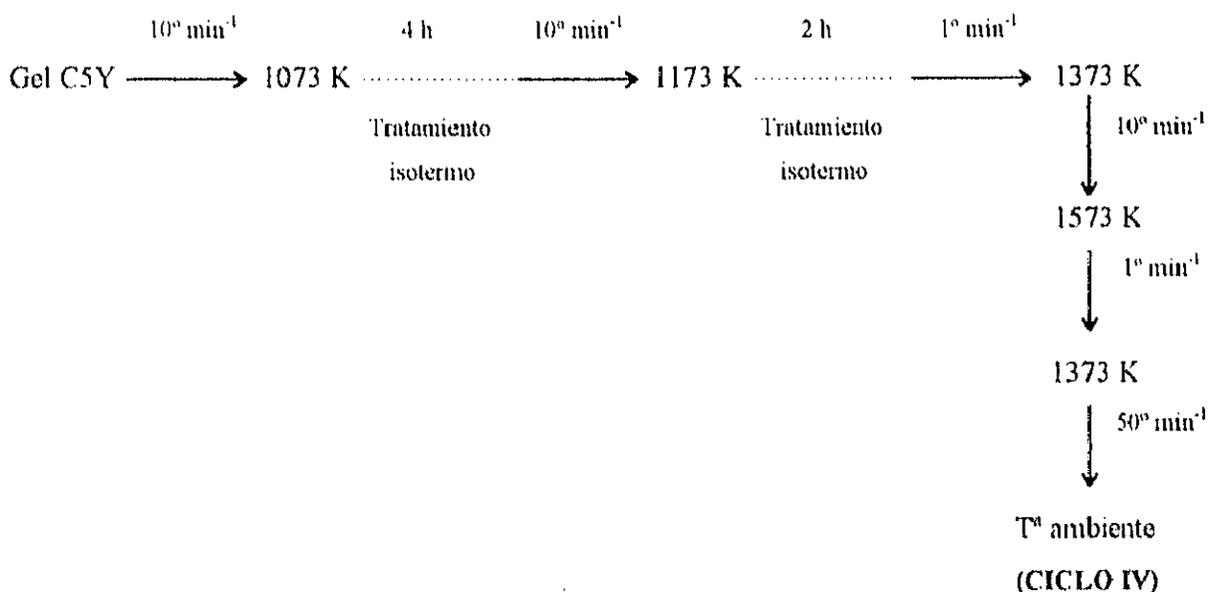


Figura III.13. Esquema de los tratamientos realizados en el Ciclo IV.

Se registraron diagramas de difracción a intervalos de 50 grados entre las temperaturas de 623 y 1573 K. Antes de registrar cada diagrama, y una vez alcanzada la temperatura deseada, ésta se mantuvo durante 30 minutos entre 623 y 1373 K y durante 10 minutos entre 1373 y 1573 K. En los tratamientos isotermos se registraron diagramas de difracción a intervalos de una hora. En la Figura III.14 se muestran los diagramas de difracción más significativos del proceso de calentamiento y en la Figura III.15 se muestran los correspondientes al proceso de enfriamiento.

En los diagramas de difracción registrados se observa un aumento en la asimetría y anchura de los máximos al aumentar la temperatura. Una vez enfriada la muestra a temperatura ambiente, en el correspondiente diagrama se observan máximos en los rangos de 2θ que corresponden a las reflexiones de las formas cúbica y tetragonal.

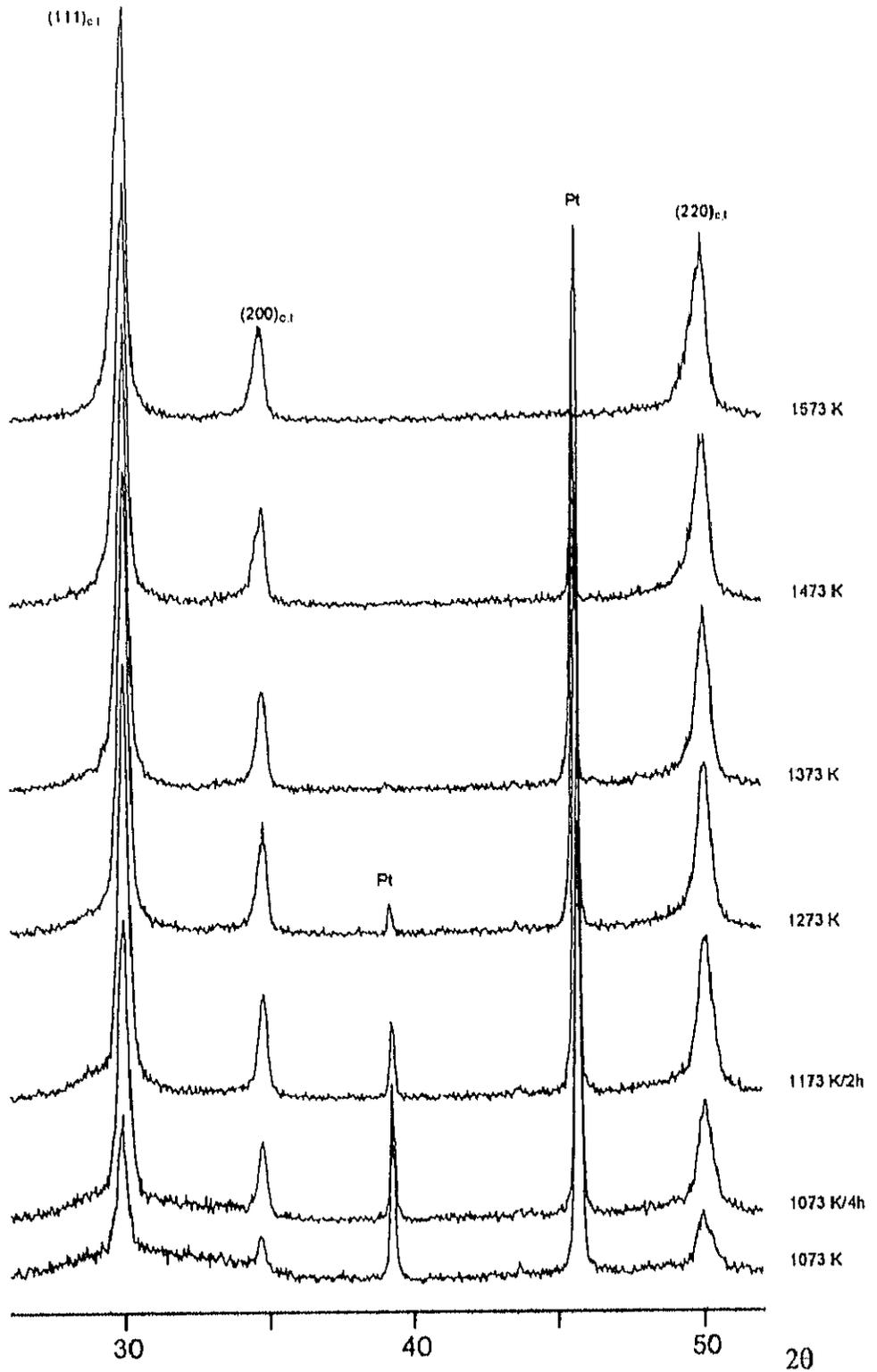


Figura III.14. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes al proceso de calentamiento del **Ciclo IV**.

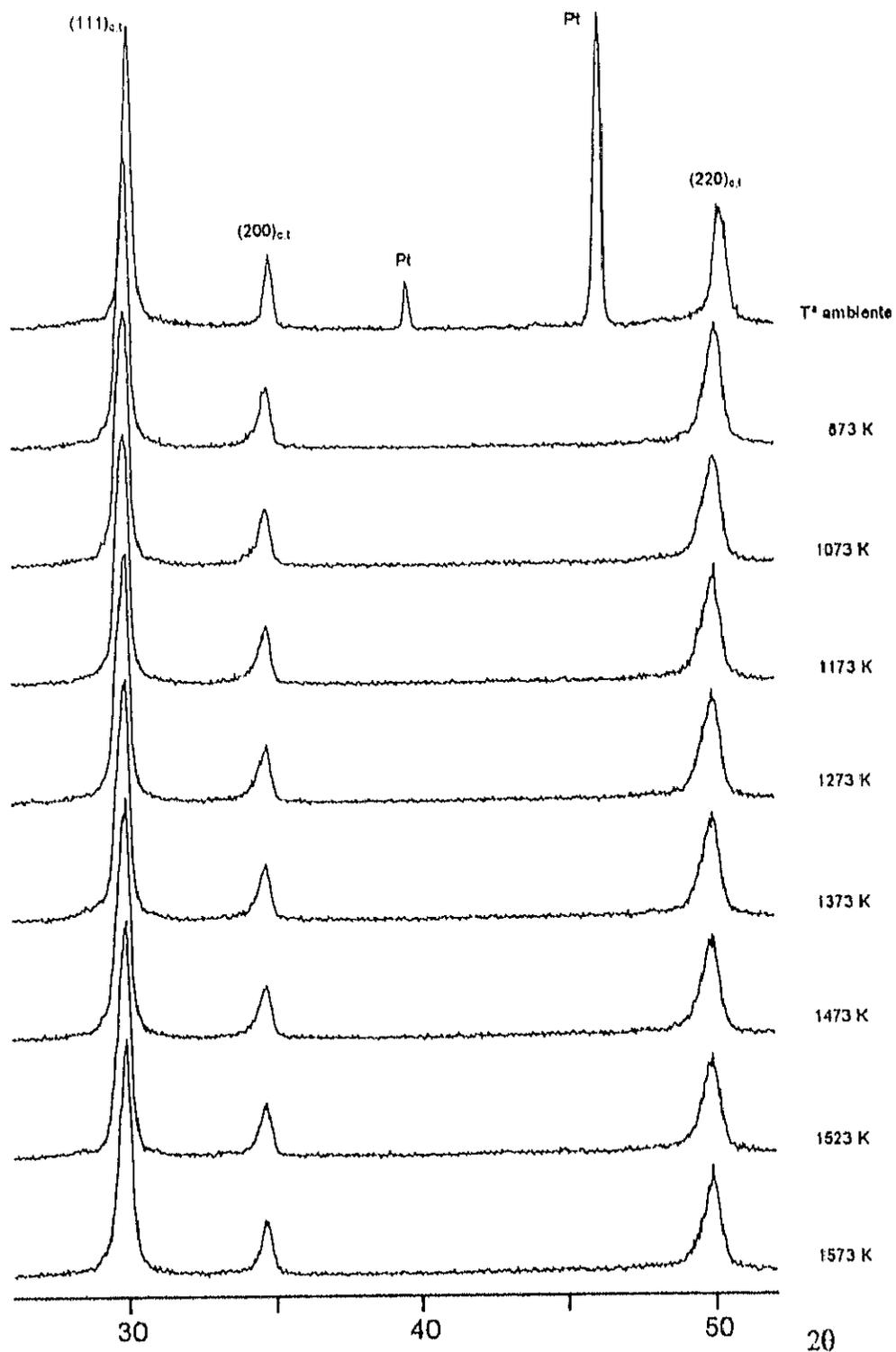


Figura III. 15. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes al proceso de enfriamiento del Ciclo IV.

El conjunto de resultados obtenidos en las experiencias realizadas a vacío en función de la temperatura, muestra que:

i) En las muestras de circonia pura tratadas a vacío hasta 1573 K, o hasta 1373 K con tratamientos isoterms a 1073 y 1173 K, parecen coexistir las fases de simetría cúbica y tetragonal (Figuras III.6 y III.12). Cuando las muestras se enfrían a temperatura ambiente, probablemente ambas fases están presentes, pero los diagramas de difracción no permiten identificarlas ya que muestran máximos anchos en los rangos de 2θ que corresponden a las reflexiones más intensas de ambas formas (Figuras III.8 y III.12).

ii) La proporción de forma monoclinica que se obtiene al enfriar hasta temperatura ambiente, es mayor cuanto más alta es la temperatura máxima alcanzada (Ciclos I.a-c, Figuras III.8 y III.9) y menor la velocidad de calentamiento-enfriamiento (comparar los Ciclos I.a y II, Figuras III.8 y III.10).

iii) La temperatura a la que empiezan a observarse las reflexiones correspondientes a la forma monoclinica durante el enfriamiento, es más alta al aumentar la temperatura máxima alcanzada (Ciclos I.a-c y III.c, Figura III.7, pg. 72 y Figura III.12).

iv) El tratamiento isoterms a 1073 y 1173 K durante 7 y 5 horas respectivamente, no parece tener un efecto apreciable en la proporción de forma monoclinica que se obtiene una vez enfriada la muestra a temperatura ambiente (comparar los Ciclos I.b y III.b, Figuras III.9a. y pg. 76, o los Ciclos I.c y III.c, Figuras III.9b. y III.12).

v) En la muestra dopada con 5 mol% de Y_2O_3 , tratada hasta 1573 K y posteriormente enfriada hasta temperatura ambiente, no se observa transformación en la forma monoclinica (Figura III.15).

III.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Se ha estudiado la microestructura de las muestras más significativas mediante difracción de electrones y microscopía electrónica de transmisión.

III.3.1. Muestras Obtenidas en el Tratamiento al aire

En la Figura III.16 se muestran micrografías de las muestras de circonia pura obtenidas a 723 K durante diferentes periodos de tiempo y sus correspondientes diagramas de difracción.

Los diagramas observados de la muestra C(723/2hA) son característicos de materiales policristalinos y corresponden a la fase de simetría cúbica o tetragonal (Figura III.16a.); en algunos casos se observa un anillo de débil intensidad que puede ser asignado a la reflexión (11-1) de la fase de simetría monoclinica.

En la Figura III.16b. aparece la micrografía de un agregado policristalino de la muestra C(723/7dA) y un diagrama de microdifracción en la dirección del eje de zona [1-10] de la fase de simetría tetragonal. De las reflexiones (hkl): $h+k, l=2n$, las prohibidas por la subred catiónica y permitidas por las posiciones del oxígeno aparecen con menor intensidad. Los máximos de intensidad más débil corresponden a las reflexiones (00l); $l = 2n+1$ que están prohibidas por el grupo espacial $P4_2/nm$, pero que pueden aparecer por doble difracción. En la Figura III.16c. aparece la micrografía de otro agregado policristalino de la misma muestra con su correspondiente diagrama de microdifracción en la dirección del eje de zona [10-1] de la fase de simetría monoclinica. La deformación que se observa en los máximos de difracción de ambos diagramas se debe probablemente a que difractan varios cristales con orientación muy similar.

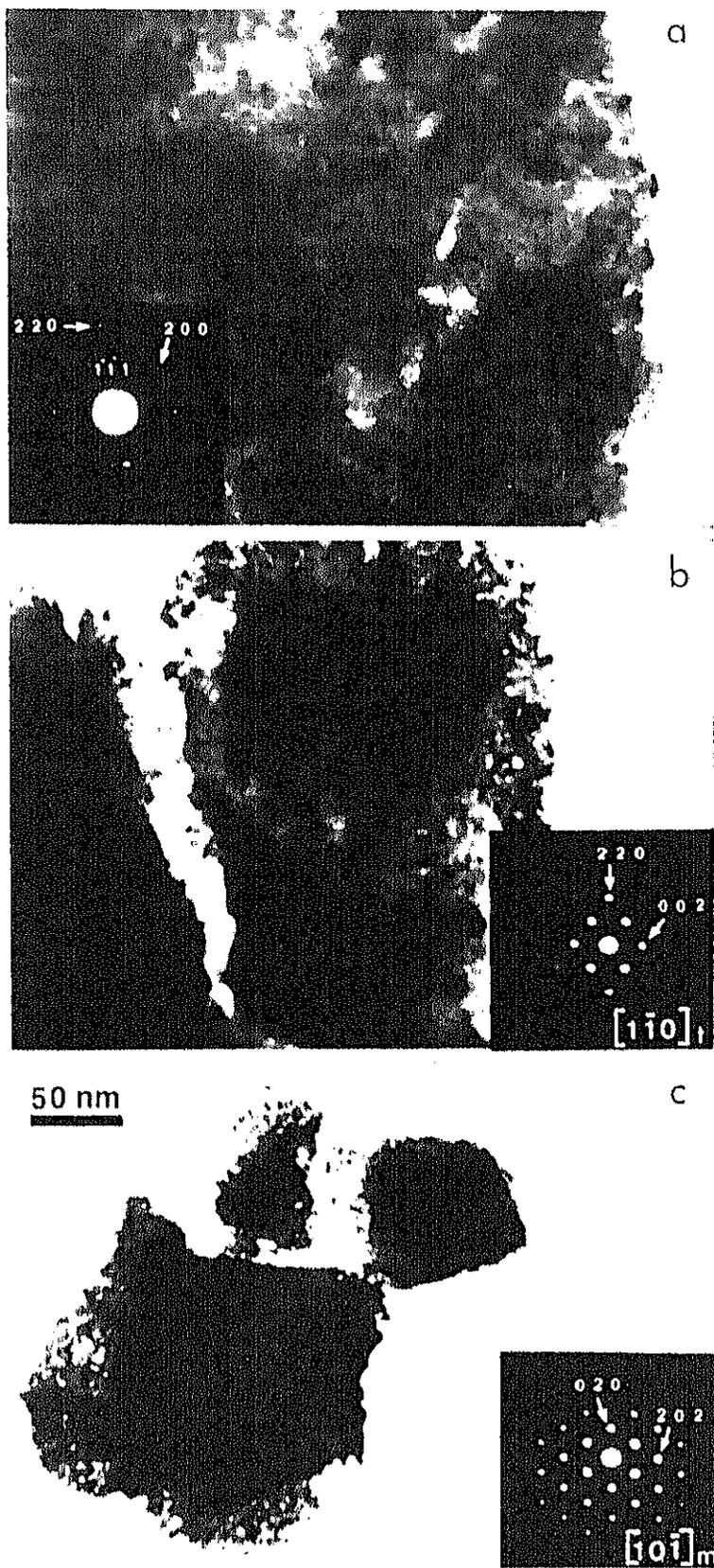


Figura III.16. Imágenes y diagramas de difracción de electrones correspondientes a las muestras: a) C(723/2hA), b) y c) C(723/7dA), en la dirección de los ejes de zona $[1-10]_i$ y $[10-1]_m$ respectivamente.

Las muestras de circonia pura obtenidas por tratamiento al aire a 1073 K presentan diagramas de difracción que se pueden asignar a la fase de simetría monoclinica, que es la forma mayoritaria según los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

En la Figura III.17a. aparece la micrografía de un cristal de la muestra C(1073/2hA) y su correspondiente diagrama de difracción en la dirección del eje de zona $[2-11]_m$. En este diagrama se observan, además de máximos de difracción correspondientes a la matriz, los máximos que pueden proceder de una macla que se obtiene por giro de 180° alrededor del eje $\langle 011 \rangle_m$ o bien, pueden provenir de dos cristales diferentes.

Las micrografías de las Figuras III.17b-d., corresponden a la muestra C(1073/30dA). En la Figura III.17c., además de los máximos de difracción que corresponden al eje de zona $[011]_m$, se observan los que proceden de una macla que se obtiene por giro de 180° alrededor del eje $\langle 100 \rangle_m$. Los diagramas de difracción de algunos cristales de esta muestra corresponden a la fase de simetría cúbica (Figura III.17d.). Además, se han observado diagramas que no pueden ser asignados a las fases de simetría cúbica, tetragonal o monoclinica (Figura III.18). El diagrama de la Figura III.18b. podría corresponder al eje de zona $[100]$ de la forma cúbica o tetragonal, pero el ángulo entre las reflexiones (200) y (002) , indicadas con flechas, es próximo a 94.6° . La asignación de índices se ha realizado en una celda romboédrica de parámetros $a \cong 0.361$ nm y $\alpha \cong 54.5^\circ$. El parámetro α fue determinado a partir del valor del ángulo α' medido en los diagramas a lo largo de los ejes de zona $[010]_r$ y $[001]_r$ (Figuras III.18c. y 18f.); el parámetro a se ha determinado utilizando la constante de cámara media y, por tanto, es un valor aproximado. Teniendo en cuenta la extinciones sistemáticas, el grupo espacial podría ser R-3m ó R-3. La relación de parámetros de las celdas utilizando ejes romboédricos y hexagonales así como los valores de los espaciados calculados se recogen en el Apéndice III.

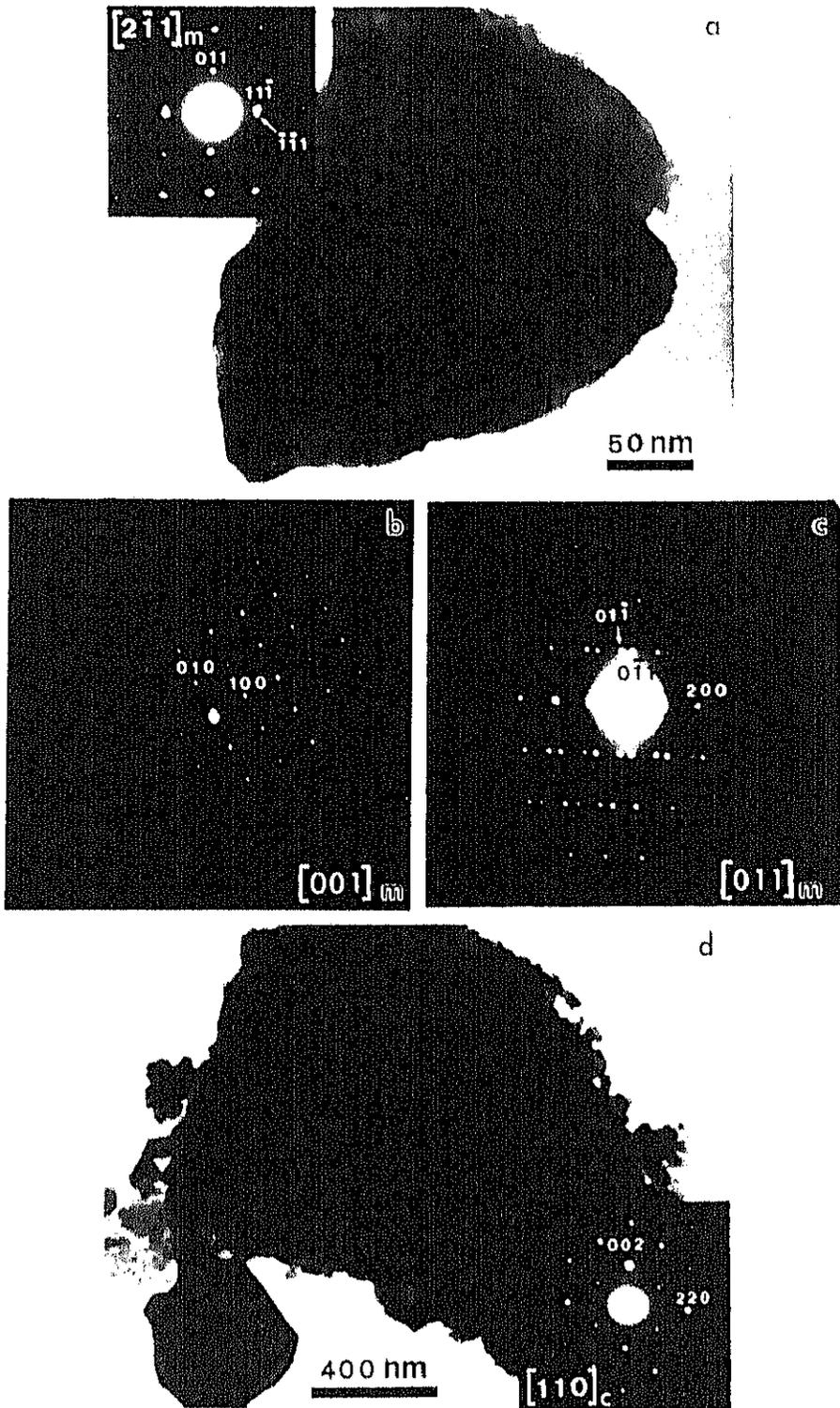


Figura III.17. Imágenes y diagramas de difracción de electrones correspondientes a las muestras: a) C(1073/2hA), en la dirección del eje de zona $[2\bar{1}1]_m$; b-d) C(1073/30dA), en la dirección de los ejes de zona $[001]_m$, $[011]_m$ y $[110]_c$.

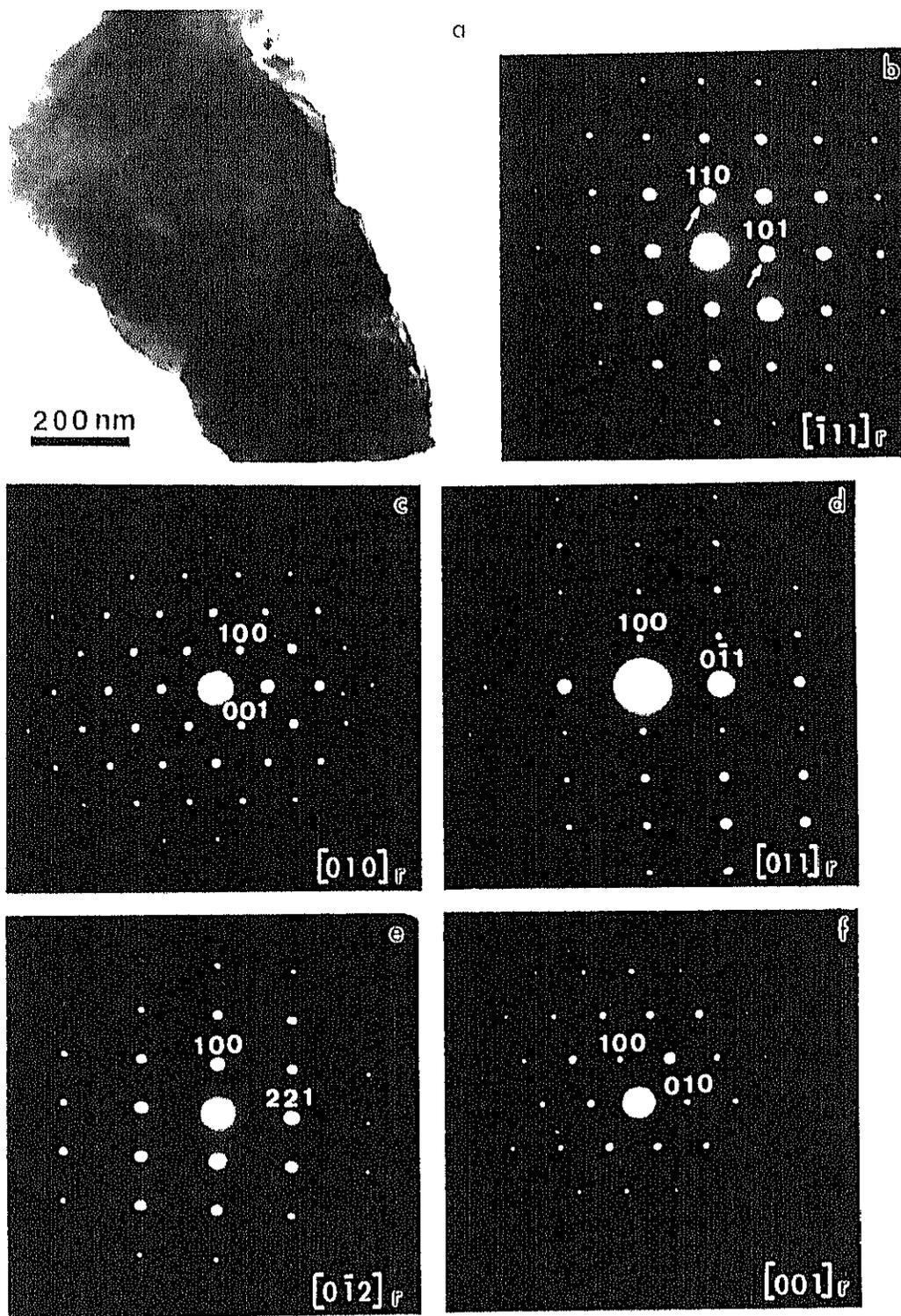


Figura III.18. a) Imagen de un cristal de la muestra C(1073/30dA). b-f) Diagramas de difracción de electrones en la dirección de los ejes de zona $[-111]_r$, $[010]_r$, $[011]_r$, $[0\bar{1}2]_r$, y $[001]_r$, respectivamente.

Los diagramas de difracción de la muestra C(1573/2hA) corresponden todos ellos a la fase de simetría monoclinica. En la Figura III.19 se muestra un cristal representativo y sus correspondientes diagramas de difracción en la dirección de los ejes de zona $[3-22]_m$, $[3-11]_m$, $[2-11]_m$, $[0-11]_m$ y $[1-21]_m$. En el diagrama de la Figura III.19c. se observan máximos de menor intensidad que deben corresponder a otro cristal y que se encuentran en la dirección del eje de zona $[100]_m$ ó $[001]_m$. En la Figura III.19e. se observan máximos que pueden corresponder a una macla de esta fase que se obtiene por giro de 90° alrededor del eje $\langle 100 \rangle_m$, o puede tratarse de dos cristales que estén difractando a la vez.

Los diagramas de difracción obtenidos para las muestras dopadas tratadas al aire a 723 K, son todos ellos diagramas de policristal, que corresponden a la fase de simetría cúbica tipo fluorita. En la Figura III.20a. se muestra la micrografía de un agregado policristalino representativo de la muestra C5Y(723/2hA) y su correspondiente diagrama de difracción. La muestra dopada con 5 mol% de Y_2O_3 tratada al aire a 1073 K durante 30 días presenta también diagramas de difracción de policristal que se pueden asignar a la fase de simetría cúbica o tetragonal (Figura III.20b.).

Los diagramas de difracción correspondientes a la muestra C5Y(1573/2hA) (Figuras III.20c-e.) corresponden a la fase de simetría tetragonal en los ejes de zona $[110]_t$ y $[211]_t$. En ambos diagramas se observan máximos de menor intensidad, que corresponden a las extinciones sistemáticas de la forma cúbica.

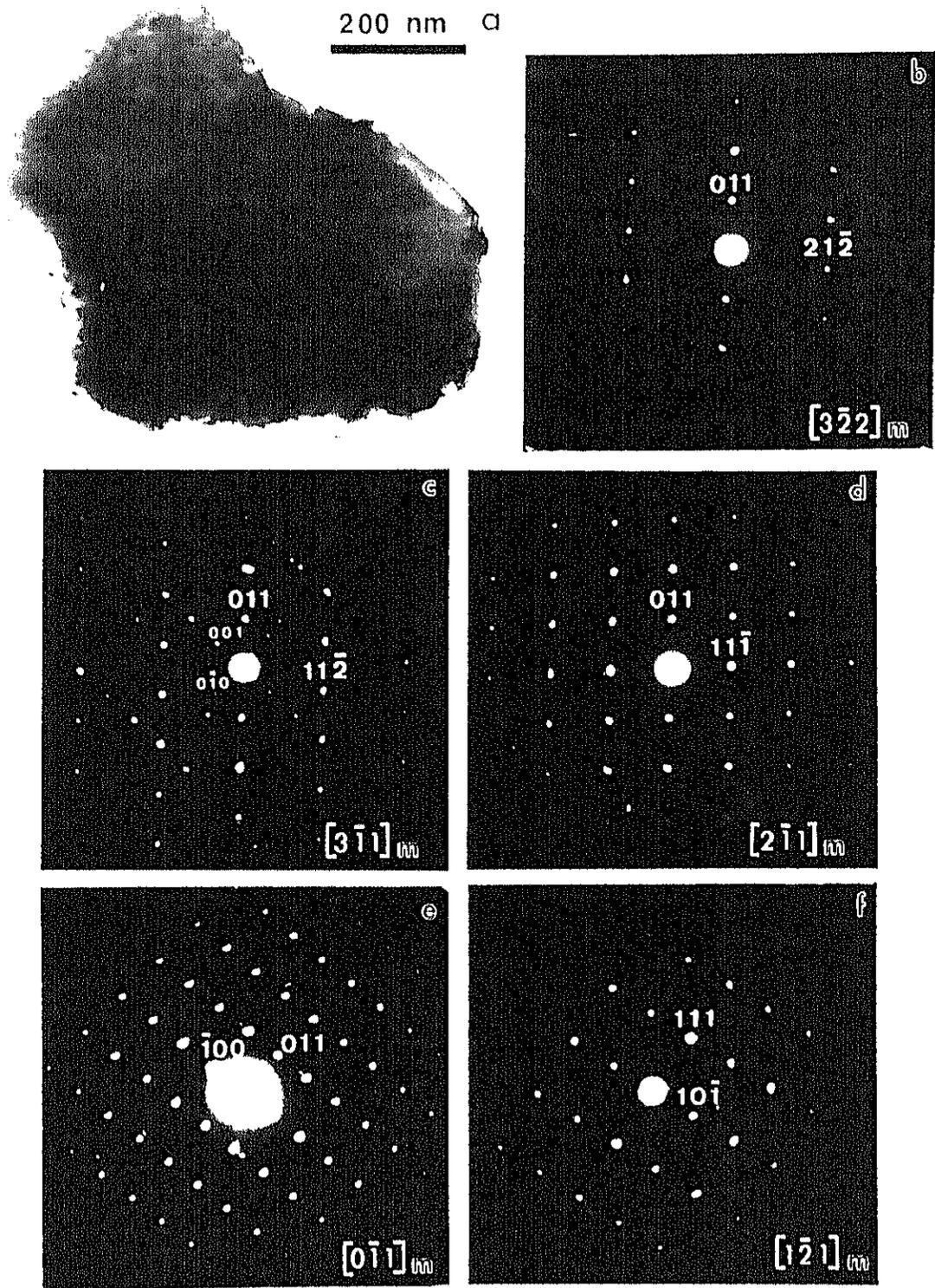


Figura III.19. a) Imagen de un cristal de la muestra C(1573/2hA). b-f) Diagramas de difracción de electrones en la dirección de los ejes de zona $[3-22]_m$, $[3-11]_m$, $[2-11]_m$, $[0-11]_m$ y $[1-21]_m$ respectivamente.

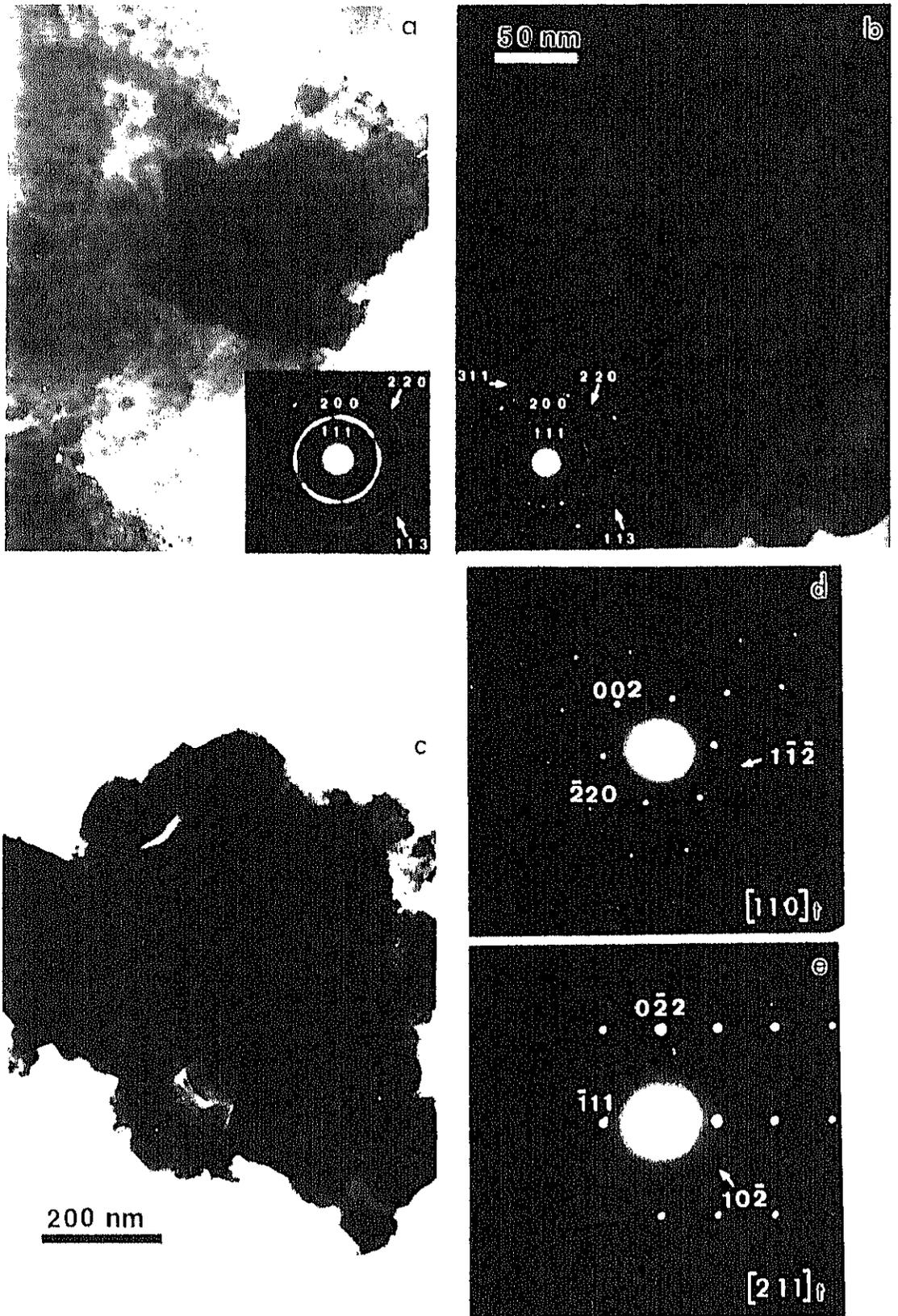


Figura III.20. Imágenes y diagramas de difracción de electrones correspondientes a las muestras: a) C5Y(723/2hA), b) C5Y(1073/30dA) y c-e) C5Y(1573/2hA), en la dirección de los ejes de zona: $[110]_0$ y $[211]_0$.

III.3.2. Muestras Obtenidas en las Experiencias de Difracción de Rayos X en Función de la Temperatura

En la Figura III.21a. se muestra una micrografía que corresponde al residuo obtenido en el Ciclo I.a (Sección III.2). En los diagramas de difracción de electrones (Figuras III.21b-d.) se observa que los máximos están deformados, probablemente por la presencia de más de un cristal; se han asignado a las reflexiones de la fase de simetría monoclinica en los ejes de zona $[00\bar{1}]_m$, $[01\bar{1}]_m$ y $[11\bar{1}]_m$. En los diagramas de las Figuras III.21c. y 21d. se observan los máximos de difracción de la matriz y de una macla que se obtiene por giro de 180° alrededor de los ejes $\langle 100 \rangle_m$ y $\langle \bar{1}10 \rangle_m$ respectivamente.

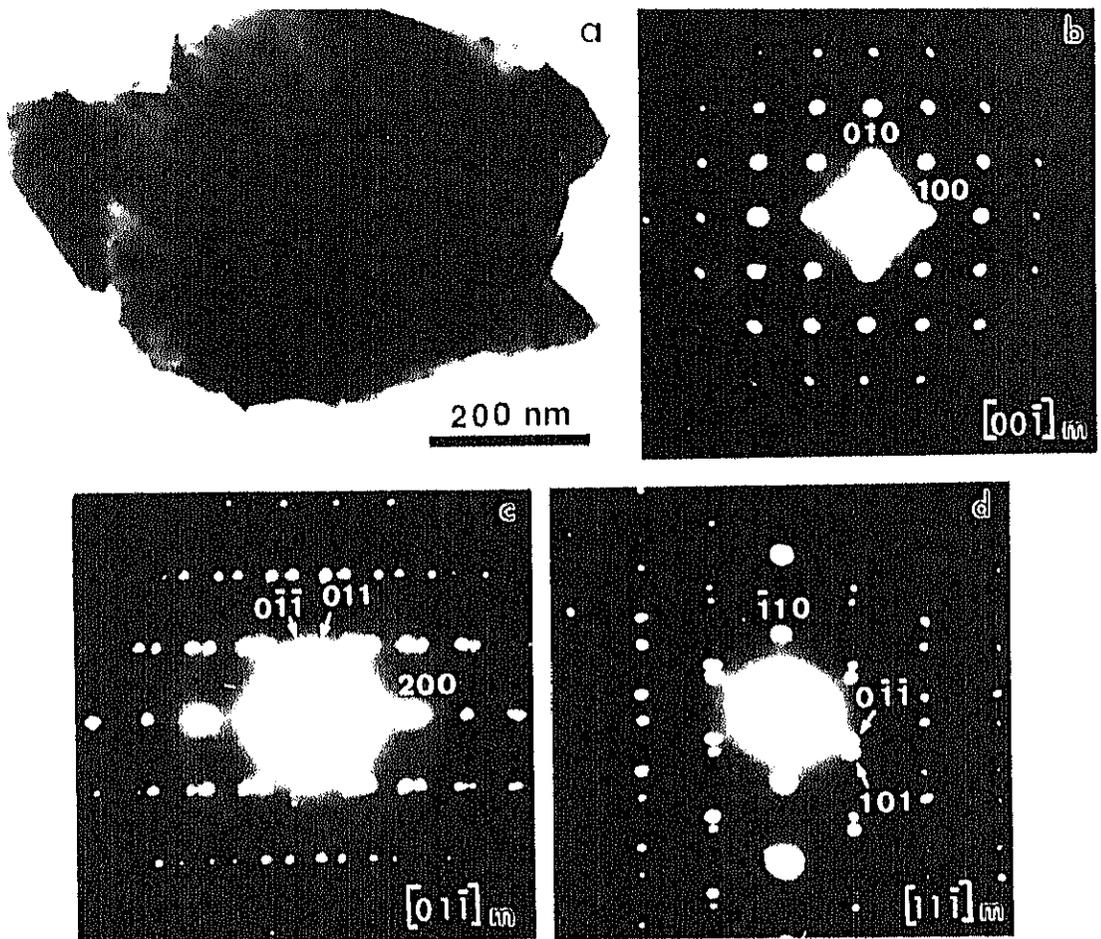


Figura III.21.a) Imagen de un cristal del residuo del Ciclo I.a. b-d) Diagramas de difracción de electrones en la dirección de los ejes de zona $[00\bar{1}]_m$, $[01\bar{1}]_m$ y $[11\bar{1}]_m$ respectivamente.

En la muestra que corresponde al residuo del **Ciclo I.b**, se han observado cristales cuyos diagramas de difracción pueden asignarse a las fases de simetría cúbica y tetragonal (Figuras III.22 y III.23). Los máximos que se observan en el diagrama de difracción que corresponde al cristal que se muestra en la Figura III.22a. se asignan a las reflexiones de la fase de simetría cúbica en el eje de zona $[111]_c$. Además, en este diagrama se observan máximos de muy débil intensidad que no están alineados con los más intensos, correspondientes al eje de zona $[111]_m$ que debe provenir de otro cristal. En la Figura III.22b. aparece la imagen de otro cristal del mismo residuo y su correspondiente diagrama de difracción en la dirección del eje de zona $[1-11]_t$; se observan máximos de menor intensidad correspondientes a reflexiones $(hkl) : h+k, l = 2n$ que son extinciones sistemáticas en la fase de simetría cúbica. Las micrografías de la Figura III.23 muestran la presencia de las dos fases en diferentes zonas de un mismo cristal (micrografía de la Figura III.23a.).

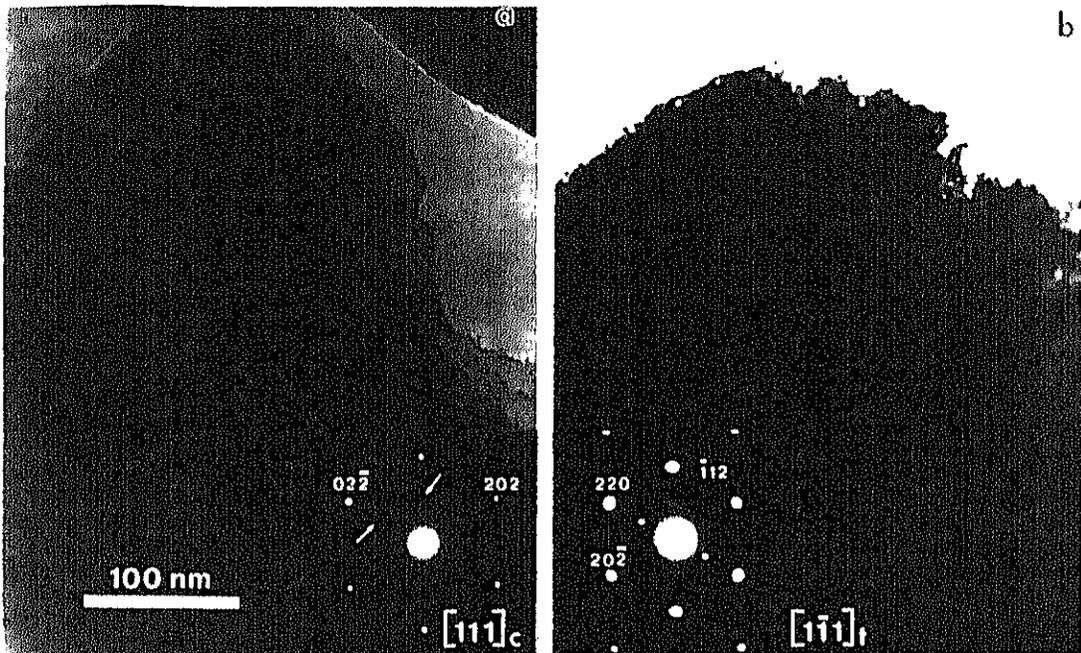


Figura III.22. Imágenes y diagramas de difracción de electrones correspondientes al residuo del **Ciclo I.b** en la dirección de los ejes de zona: a) $[111]_c$ y b) $[1-11]_t$.

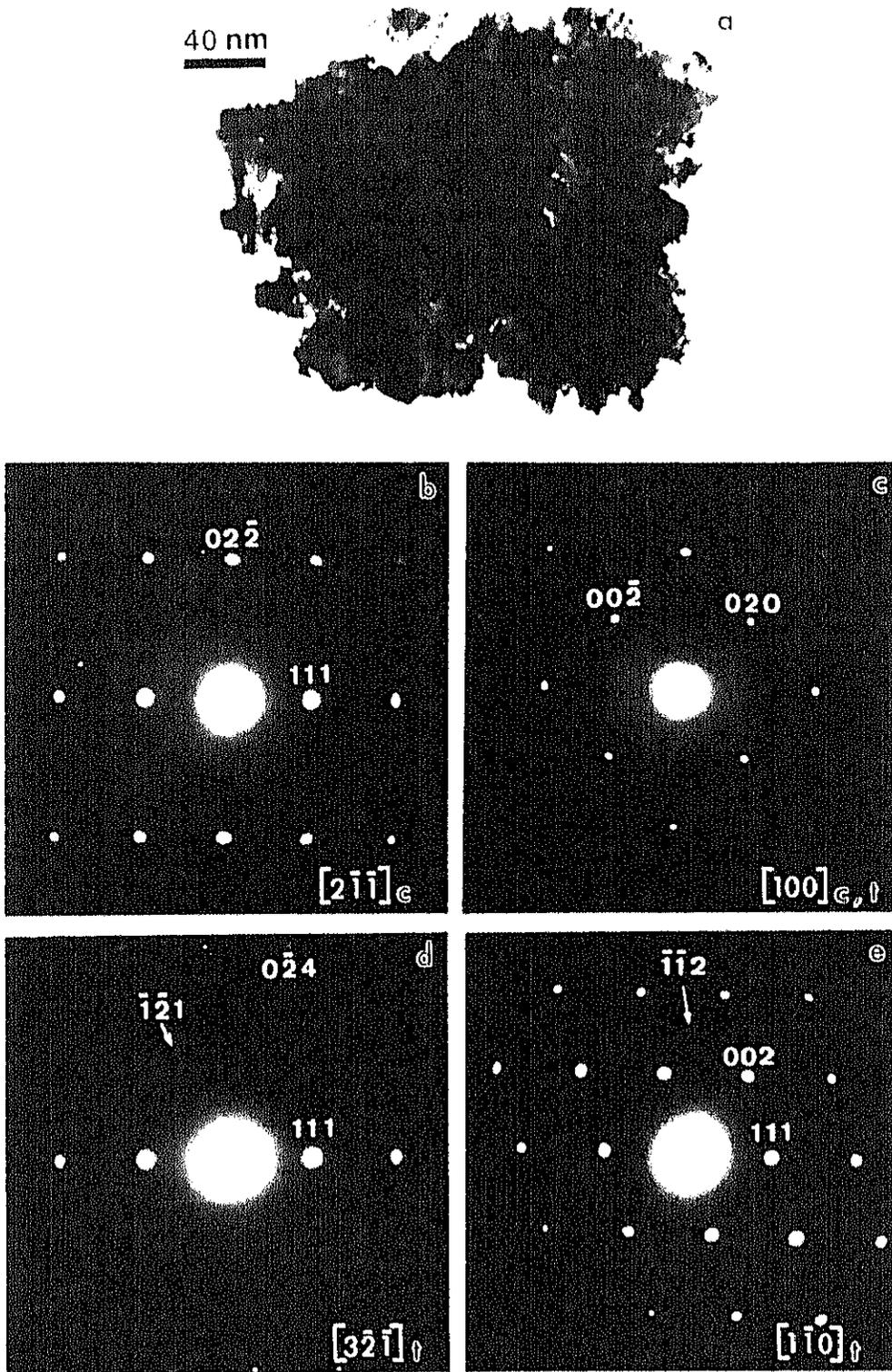


Figura III.23. a) Imagen de un cristal del residuo del Ciclo I. b. b-e) Diagramas de difracción de electrones en la dirección de los ejes de zona $[2\bar{1}\bar{1}]_c$, $[100]_{c,t}$, $[3\bar{2}\bar{1}]_t$ y $[1\bar{1}0]_t$ respectivamente.

En la Figura III.24 se muestran micrografías correspondientes al residuo del **Ciclo I.c.** En el diagrama de difracción de la Figura III.24a., que puede corresponder al eje de zona $[100]_c$ ó $[100]_t$, se observan máximos de débil intensidad que no están alineados con los más intensos y que corresponden al eje de zona $[001]_m$. En las Figuras III.24b. y 24c. se muestran las micrografías correspondientes a otros cristales del mismo residuo, con diagramas de difracción que corresponden a los ejes de zona $[-110]$ y $[11-2]$ de la fase de simetría tetragonal y $[21-1]$ de la fase de simetría monoclinica respectivamente. Además, en esta muestra se han observado diagramas con máximos que pueden ser asignados en la celda romboédrica de parámetros $a \cong 0.361$ nm y $\alpha = 54.5^\circ$ en la dirección de los ejes de zona $[0-12]_r$, $[0-23]_r$, $[2-21]_r$ y $[1-11]_r$ (Figura III.25).

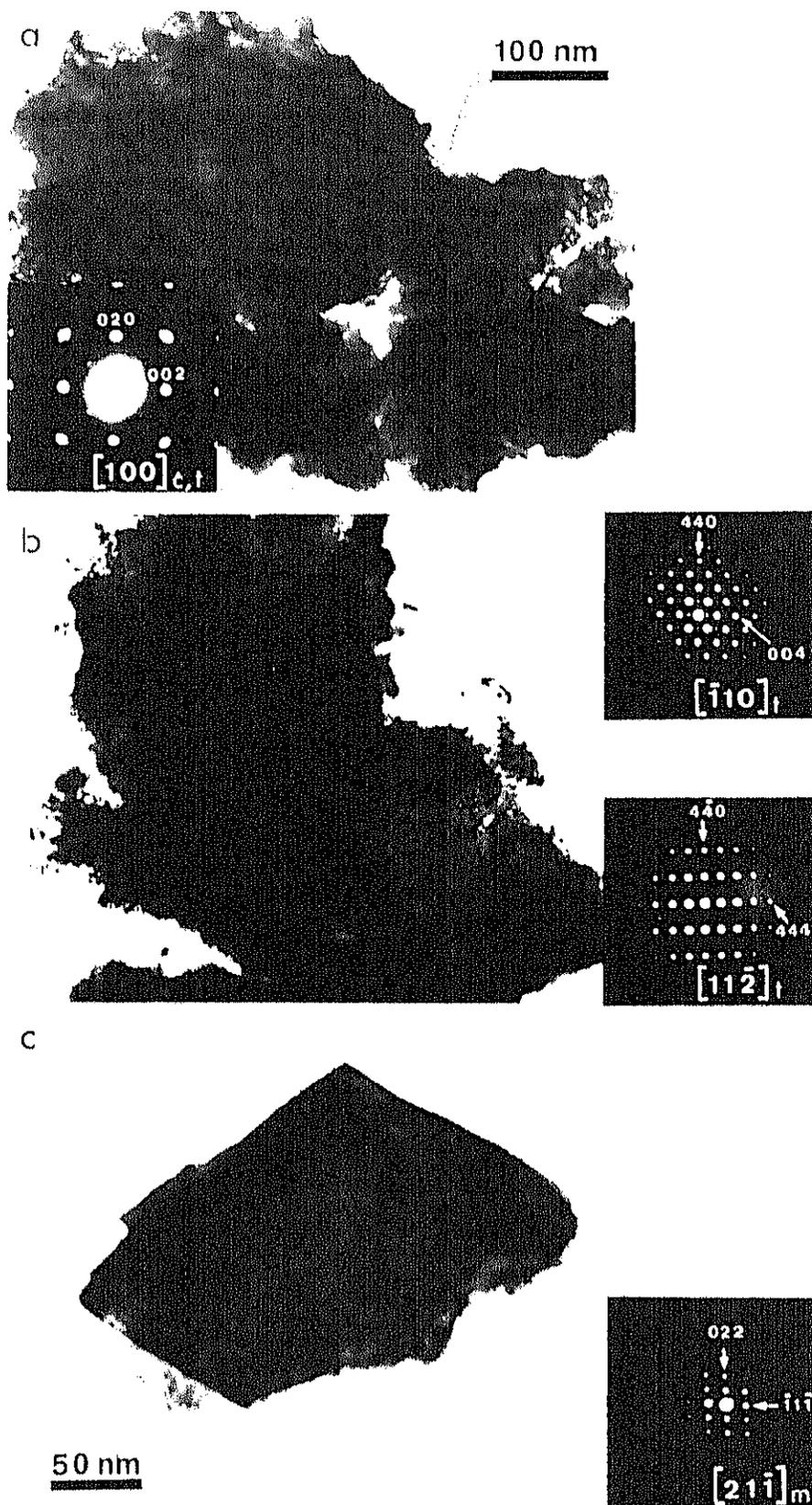


Figura III.24. Imágenes correspondientes al residuo del Ciclo I.e y diagramas de difracción de electrones en la dirección de los ejes de zona: a) $[100]_{c,t}$, b) $[\bar{1}10]_t$ y $[11\bar{2}]_t$, c) $[2\bar{1}\bar{1}]_m$.

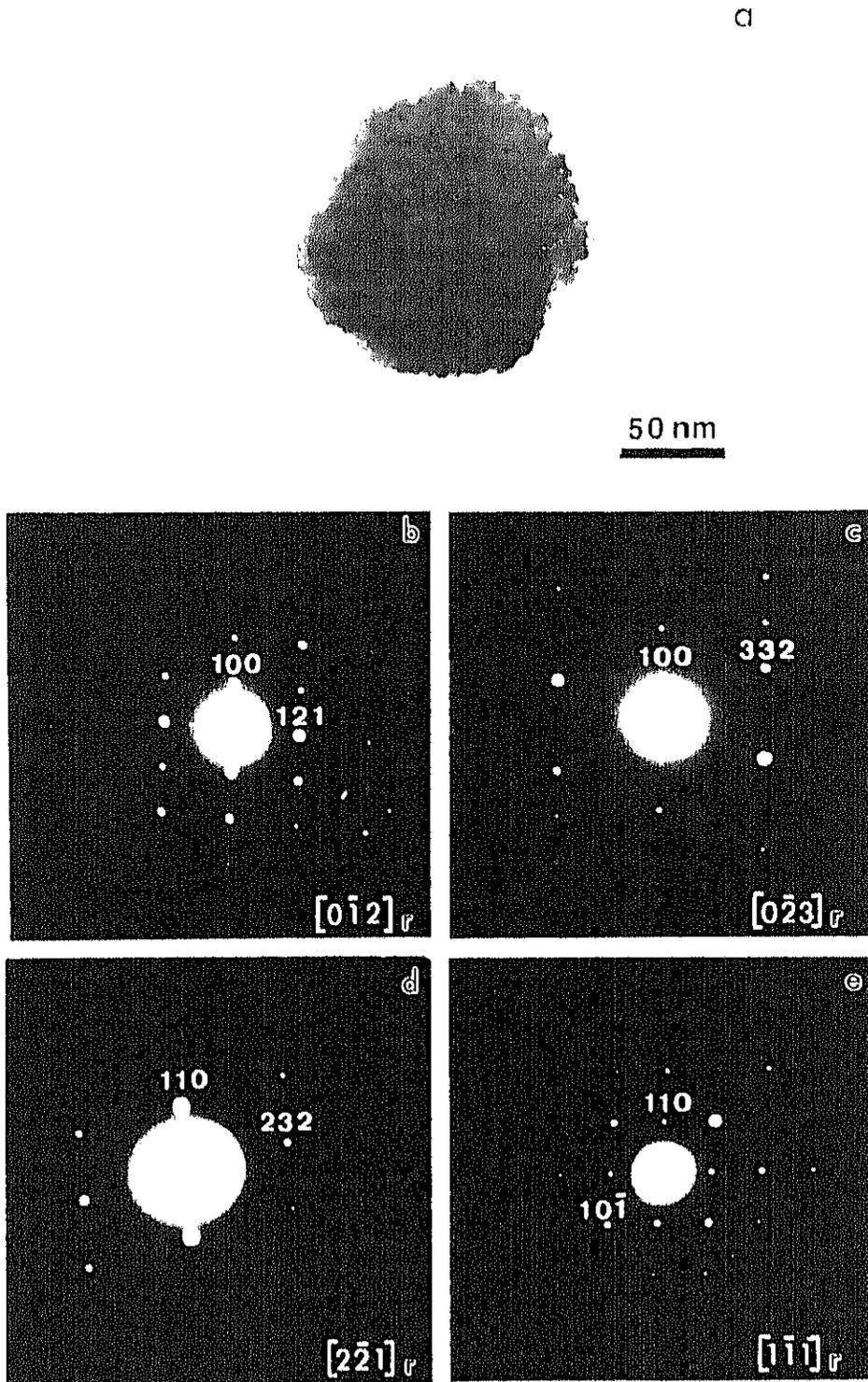


Figura III.25.a) Imagen de un cristal del residuo del **Ciclo I.c**. b-e) Diagramas de difracción de electrones en la dirección de los ejes de zona: $[0\bar{1}2]_r$, $[0\bar{2}3]_r$, $[2\bar{2}1]_r$ y $[\bar{1}\bar{1}1]_r$, respectivamente.

En la Figura III.26 se muestran diagramas de difracción de un cristal del residuo obtenido en el Ciclo III.c, que corresponden a los ejes de zona $[031]_c$, $[021]_c$, $[011]_c$ y $[121]_c$ de la fase de simetría cúbica. En los diagramas que aparecen en la Figura III.27, que corresponden a otro cristal del mismo residuo, se observan máximos que pueden asignarse a reflexiones en los ejes de zona $[-111]_c$, $[001]_c$ y $[1-13]_c$ en la celda romboédrica.

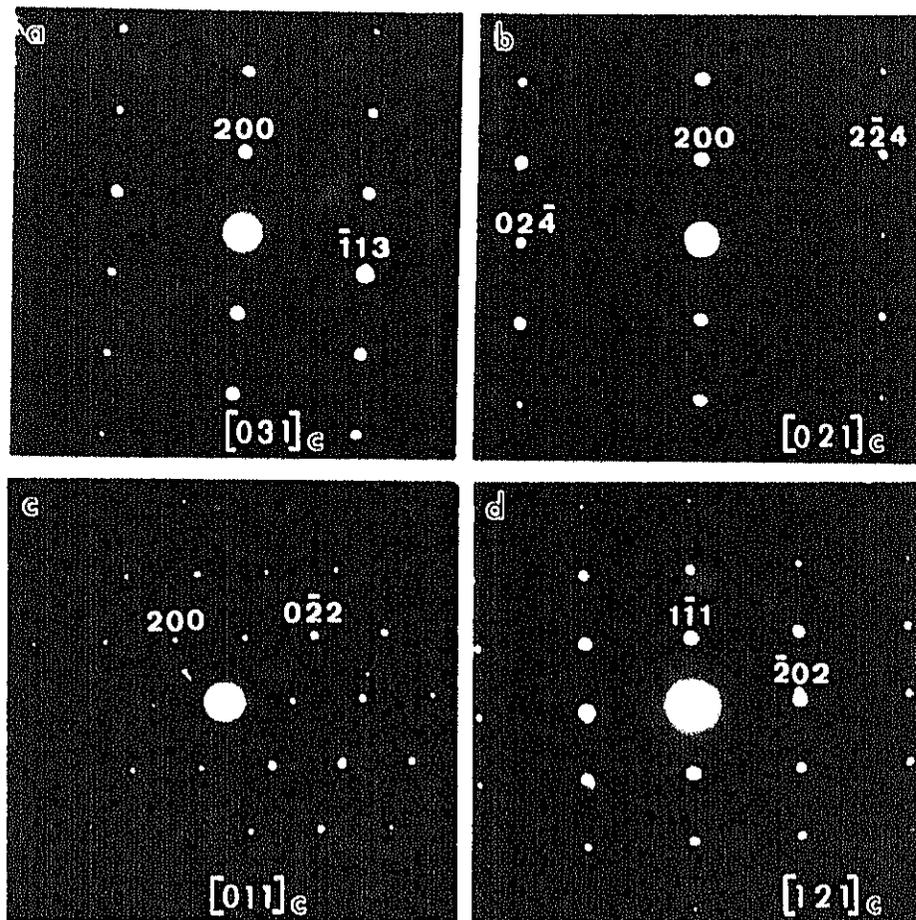


Figura III.26. Diagramas de difracción de electrones correspondientes a un cristal del residuo del Ciclo III.c, en la dirección de los ejes de zona $[031]_c$, $[021]_c$, $[011]_c$ y $[121]_c$.

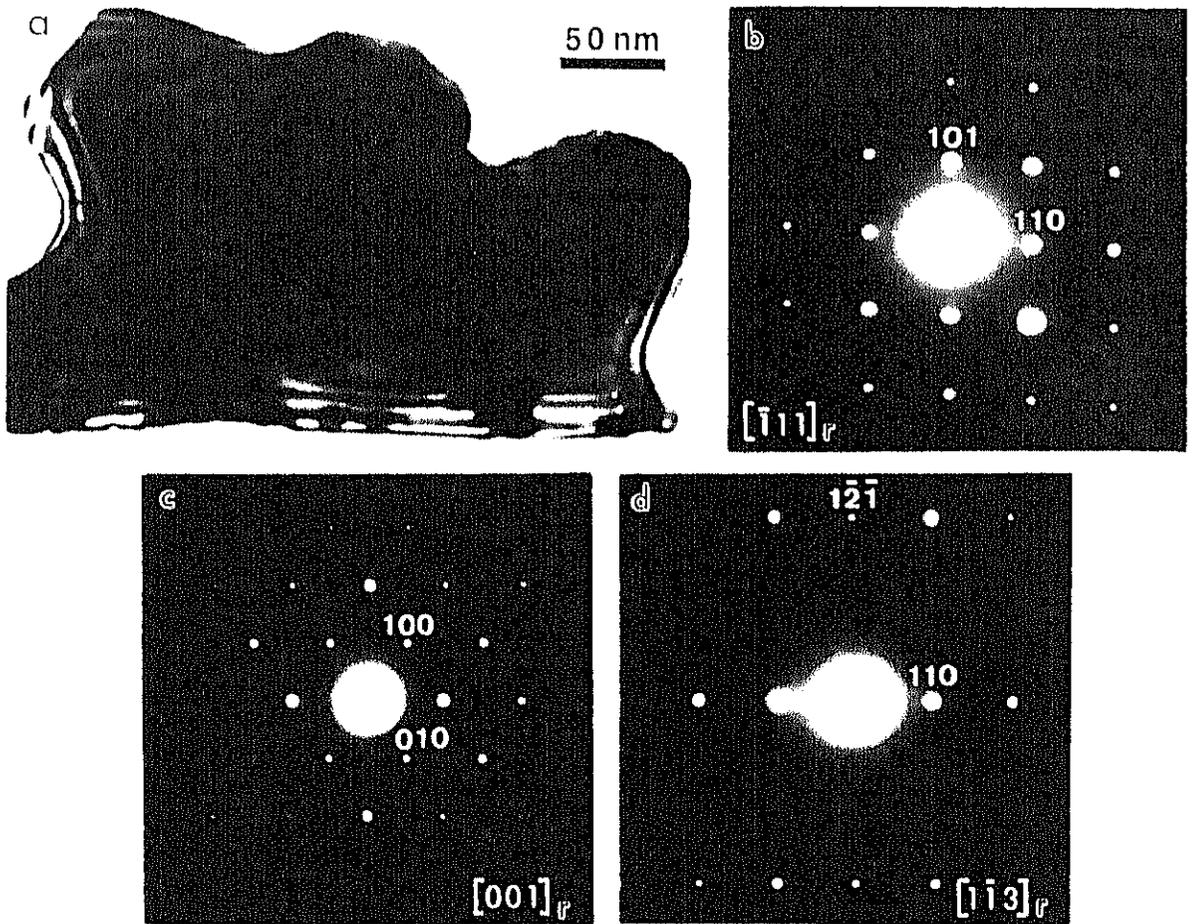


Figura III.27.a) Imagen de un cristal del residuo del Ciclo III.c. b-d) Diagramas de difracción de electrones en la dirección de los ejes de zona: $[-111]_r$, $[001]_r$ y $[1\bar{1}3]_r$ respectivamente.

En la Figura III.28a. aparecen micrografías representativas del residuo obtenido en el Ciclo IV. Los diagramas de difracción observados (Figuras III.28b-c.), en principio, pueden corresponder a los ejes de zona $[100]$ y $[310]$ de la fase de simetría cúbica aunque, en el diagrama de la Figura III.28b., el ángulo entre los máximos correspondientes a las reflexiones 200 y 002 es de 91.5° . Aunque la asignación de índices se ha realizado en la celda cúbica, probablemente exista deformación romboédrica en la dirección $\langle 111 \rangle$.

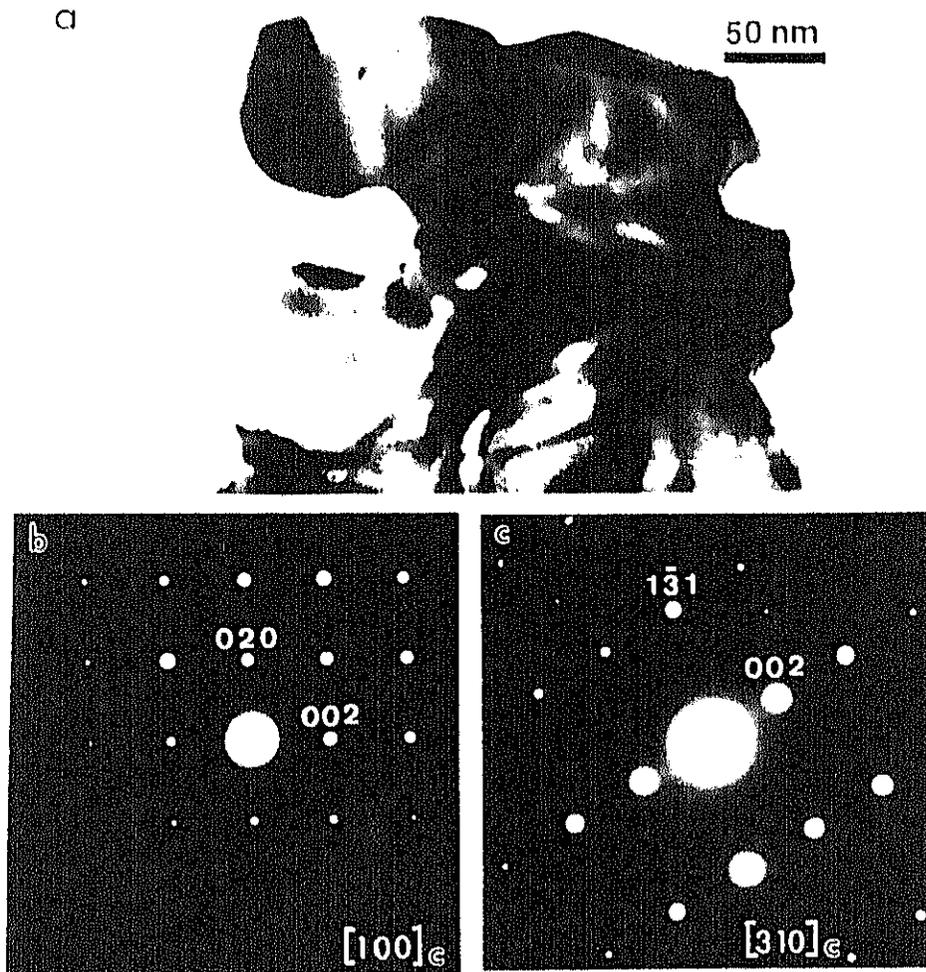


Figura III.28. Imagen de un cristal del residuo del Ciclo IV y sus correspondientes diagramas de difracción de electrones en la dirección de los ejes de zona $[100]_c$ y $[310]_c$.

Los resultados del estudio realizado mediante difracción de electrones muestran que:

i) En la muestra de circonia pura tratada al aire a 1073 K durante 30 días, en la que la fase mayoritaria (identificada mediante difracción de rayos X) es la de simetría monoclinica, algunos cristales corresponden a la fase de simetría cúbica (Figura III.17d.). Esta fase se encuentra también en las muestras enfriadas hasta temperatura ambiente después de los tratamientos a vacío hasta 1173 K (residuo del Ciclo I.b, Figuras III.22a. y III.23) y hasta 1373 K con tratamientos isoterms a 1073 y 1173 K (residuo del Ciclo III.c, Figura III.26).

ii) En ciertas condiciones se debe producir una distorsión romboédrica de la red cúbica en la dirección $\langle 111 \rangle$, como indican los diagramas de difracción correspondientes a cristales de la muestra C(1073/30dA) (Figura III.18) y de los residuos de los Ciclos I.c (Figura III.25) y III.c (Figura III.27). Esta forma romboédrica no se ha podido detectar mediante difracción de rayos X ya que debe ser minoritaria, y además los máximos de difracción corresponden a valores de 2θ próximos a los de las reflexiones de las formas cúbica y tetragonal (Apéndice III).

iii) Para condiciones de tratamiento semejantes, las muestras dopadas presentan tamaños de cristal menores (comparar las muestras de circonia pura y dopada con 5 mol% de Y_2O_3 tratadas a 1073 y 1573 K, Figuras III.17d., III.19 y III.20b-c.).

III.4. DISCUSIÓN

Cuando los geles de circonia se someten a tratamiento térmico tanto al aire como a vacío (o en condiciones hidrotermales), frecuentemente se han identificado las fases de simetría tetragonal y/o monoclinica después de la cristalización del material amorfo (8-20). En todos los casos, la forma tetragonal se transforma en la forma monoclinica en función de la temperatura y/o el tiempo de tratamiento (8, 15-20).

Sin embargo, algunos autores han identificado también la fase de simetría cúbica en muestras obtenidas por tratamiento térmico de los geles en un amplio rango de temperaturas y diferentes atmósferas (4, 21-24), por descomposición térmica de sales de zirconio (25-28) o por tratamiento de los geles en condiciones hidrotermales (29). Katz (4) observó la forma cúbica después del tratamiento prolongado a 558 K de un gel obtenido por precipitación mediante adición de NaOH. La identificación de esta fase ha sido cuestionada posteriormente, ya que en un estudio sobre muestras preparadas de forma análoga se observó, utilizando radiación de sincrotrón, el desdoblamiento del máximo correspondiente a la reflexión (600)_c (30). Además, se ha sugerido que al utilizar NaOH en la preparación, el que se obtenga la forma cúbica se puede deber a que los iones Na⁺ actúan como dopantes (23, 24). No obstante, Gimblett y col. (21) identificaron también la forma cúbica en muestras obtenidas por precipitación mediante NH₃ (g) y posterior tratamiento al aire, bajo nitrógeno o hidrógeno, en el rango de temperaturas entre 743 y 973 K. Se ha citado también la presencia de esta fase en muestras obtenidas por tratamiento de geles a vacío (22) o por termolisis de sales (26), entre 648 y 773 K. En todos los casos, la forma cúbica se transforma en las fases de simetría tetragonal y monoclinica al aumentar la temperatura de tratamiento.

Los resultados obtenidos en este trabajo mediante difracción de rayos X y difracción de electrones parecen indicar que, cuando el gel de circonia pura se trata al aire, a vacío o en CRTA a temperaturas próximas a la de cristalización, ambas formas, cúbica y tetragonal, están presentes. Los diagramas de difracción de electrones de la muestra C(723/2hA) (Figura III.16a.) corresponden a un material policristalino y los anillos de difracción no se pueden asignar sin ambigüedad a una u otra forma, cúbica o tetragonal. Sin embargo,

en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras Z(723/2hA) y Z(623/V) (Figuras III.1a. y II.10a.) los máximos son anchos, y el correspondiente a la reflexión (400)_c no aparece desdoblado pero es muy ancho y presenta asimetría. Aunque la anchura y asimetría de los máximos de difracción pueden ser debidas, en parte, al pequeño tamaño de los cristales y a que éstos estén tensionados, probablemente se debe además a que contribuyen las reflexiones correspondientes a ambas fases.

La fase de simetría cúbica se ha identificado mediante difracción de electrones en la muestra tratada al aire a 1073 K durante 30 días (Figura III.17d.); en los correspondientes diagramas de difracción de rayos X (Figura III.4a.) se observa un único máximo de baja intensidad en el rango de 2θ que corresponde a las reflexiones (111)_c y (111)_t.

La fase de simetría cúbica se ha identificado, también junto con otras fases, en los residuos obtenidos en las experiencias de difracción de rayos X en función de la temperatura (Figuras III.22a., III.23 y III.26). Los diagramas registrados durante estas experiencias a temperaturas superiores a 1273 K muestran, en el rango $2\theta = 29 - 30^\circ$, dos máximos (Figuras III.6 y III.12) o un máximo ancho y que presenta asimetría (Figura III.10). En el proceso de enfriamiento (Figuras III.7 y III.12), la aparición de los máximos correspondientes a las reflexiones (11-1)_m y (111)_m a temperaturas inferiores a 1123 K, coincide con la disminución de intensidad del máximo a $2\theta = 29.5^\circ$. Además, en sucesivos ciclos de calentamiento-enfriamiento sobre el mismo residuo, en el rango de temperatura que corresponde a la transformación monoclinico \leftrightarrow tetragonal, la aparición o no de los máximos correspondientes a las reflexiones más intensas de la fase de simetría monoclinica está relacionada con el máximo de $2\theta = 29.5^\circ$ (Figura III.12). Esto sugiere que este máximo debe corresponder a la reflexión (111)_t y el que aparece a valores de 2θ ligeramente más alto, puede corresponder a la reflexión (111)_c. La coexistencia de ambas fases a temperaturas del orden de 2570 K fue citada por Smith y Cline (31); se observó una intensidad similar para los máximos de las reflexiones (111)_c y (111)_t al estudiar la transformación tetragonal \rightarrow cúbica a 2618 K (1).

Probablemente, y como se ha sugerido, los geles de ZrO_2 cristalizan en la forma cúbica por un mecanismo topotáctico debido a la similitud entre las distancias $d(Zr-Zr)$ y

d(Zr-O) en esta fase y en las unidades tetrámeras que forman el gel (19, 32), aunque factores tales como temperatura, tiempo y tamaño del cristal deben influir en la transformación en las fases de menor simetría (25, 27, 29, 33). En este sentido, nuestros resultados muestran que la forma cúbica es retenida después de tratamientos prolongados y a temperaturas relativamente altas (tratamiento al aire a 1073 K durante 30 días, a vacío hasta 1573 K y después de tratamientos isoterms a 1073 K y 1173 K).

No obstante, la retención de las fases de más alta simetría, sólo ocurre en pequeña proporción y, en función de las condiciones de tratamiento, se transforman en la fase de simetría monoclinica. En las muestras tratadas al aire, la transformación ocurre al aumentar la temperatura y/o el tiempo de tratamiento y, en las experiencias realizadas a vacío, la proporción de la forma monoclinica que se obtiene después del enfriamiento es mayor al aumentar la temperatura máxima alcanzada (Ciclos I.a-c, Figuras III.8 y III.9) y cuanto menor es la velocidad de calentamiento-enfriamiento (Ciclos I.a y II, Figuras III.8 y III.10). Además, en las experiencias en las que la temperatura máxima es igual o superior a la de la transformación monoclinico \leftrightarrow tetragonal (\cong 1300K), la temperatura a la que empieza a observarse la forma monoclinica durante el enfriamiento es más alta al aumentar la temperatura máxima alcanzada (Ciclos I.a-c y III.c, Figura III.7, pg. 72 y Figura III.12). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros autores (1, 16-18) y con la idea de que la retención de la forma tetragonal fuera de su dominio de estabilidad está relacionada con la energía superficial y con la energía de tensión que resulta de la transformación (34-36). La pérdida de superficie, bien por crecimiento de las partículas o por reducción de la porosidad, debe dar lugar a la disminución de la energía superficial y, por tanto, favorecer la transformación $t \rightarrow m$.

El aumento progresivo del tamaño de los cristales y al mismo tiempo de la proporción de la forma monoclinica se observa en las muestras tratadas al aire a 1073 y 1573 K al aumentar la temperatura o el tiempo de tratamiento (Figuras III.4a., III.5a. y III.17-19). En las muestras tratadas a 723 K se observan aglomerados de pequeños cristales, más interconectados y con bordes algo más definidos al aumentar el tiempo de tratamiento (Figura III.16). La evolución en la morfología es semejante a la observada

por Bruneton y col. (37) en el tratamiento de geles entre 723 y 873 K y está de acuerdo con la pérdida de área superficial observada en estas condiciones (Capítulo IV). Por otra parte, a esta temperatura el progreso de la transformación se puede deber en parte a que un mayor número de cristalitas alcanzan el tamaño crítico para que la forma tetragonal no sea estable.

En los tratamientos a vacío, tanto la velocidad de calentamiento como la temperatura máxima alcanzada deben influir en el crecimiento de las partículas y por tanto en la temperatura a la que empieza a observarse la transformación en la forma monoclinica durante el enfriamiento, y la proporción de esta fase a temperatura ambiente. En el Ciclo I.a (calentamiento hasta 1573 K), la forma monoclinica se empieza a observar a 1173 K durante el enfriamiento (Figura III.7) y a temperatura ambiente alcanza una proporción de aproximadamente el 50 % (Figura III.7 y III.8). En el residuo correspondiente a esta experiencia se observan grandes cristales que corresponden a la forma monoclinica (Figura III.21). En los Ciclos I.b y I.c, en los que la temperatura máxima fue de 1173 y 1273 K respectivamente, en el enfriamiento se observa la forma monoclinica a 800 K en el Ciclo I.c y a temperatura ambiente en el Ciclo I.b (pg. 72, Figura III.9). En el residuo del Ciclo I.b se observan aglomerados de tamaño y forma irregulares que corresponden a las formas cúbica o tetragonal (Figuras III.22 y III.23), y en el Ciclo I.c se observan además cristales de mayor tamaño que corresponden a la forma monoclinica (Figura III.24c.).

Por otra parte, de acuerdo con el carácter atómico de la transformación (1), en las muestras tratadas a vacío los tratamientos isoterms a 1073 y 1173 K durante 7 y 5 horas respectivamente no tienen influencia apreciable en la proporción de forma monoclinica que se obtiene después del enfriamiento (Ciclos I.b, III.b, I.c y III.c). En los residuos de los Ciclos I.c (Figura III.9b.) y III.c (Figura III.12) la proporción de forma monoclinica es semejante, y en el correspondiente al Ciclo III.b (pg. 76) es sólo ligeramente mayor que en el del Ciclo I.b (Figura III.9a.), en el que no se realizaron tratamientos isoterms. Sólo se observa influencia del tiempo que se mantiene la muestra a una cierta temperatura, cuando el tratamiento es prolongado, como en los realizados al aire, o a temperaturas suficientemente altas como para que el crecimiento de los cristales sea apreciable.

Se han dado además otros argumentos para justificar la presencia de la forma tetragonal a baja temperatura y se ha sugerido que factores como los introducidos en el proceso de precipitación del gel precursor (20, 32, 33, 39-42), la presencia de defectos (9, 13, 17, 43, 44) o la presencia de especies quimisorbidas (12, 17, 24, 45, 46) pueden afectar a la transformación tetragonal \rightarrow monoclinica. Alguno de estos factores tales como pH, temperatura y velocidad de precipitación o la presencia de especies quimisorbidas, probablemente afectan a la transformación porque afectan al tamaño del cristal (47) o a la energía superficial. En lo que se refiere al efecto que pueda tener la presencia de defectos, nuestros resultados indican que para temperaturas de tratamiento semejantes, la proporción de forma monoclinica es mayor cuando el tratamiento se realiza al aire (Figuras III.5a., III.7 y III.8). Resultados análogos se han obtenido en otros trabajos y sugieren que la presencia de vacantes oxígeno, ya presentes en el gel (9) o producidas en la cristalización (13, 43, 44) podrían contribuir a la estabilización de la forma tetragonal. En este sentido, se ha encontrado evidencia de la existencia de Zr (III) en muestras de circonia tratadas a vacío a 723 y 973 K (48). Además, se ha sugerido que la formación de vacantes oxígeno durante la deshidratación favorece la eliminación de la energía acumulada, y ésta es la causa de que la cristalización tenga lugar a temperaturas inferiores cuando el tratamiento térmico se realiza a vacío (49). Sin embargo, la retención de la forma tetragonal en mayor extensión en los tratamientos a vacío, se podría explicar por el tamaño de las partículas; aunque no se han observado diferencias en el crecimiento de los cristales al aire y a vacío a 1373 K (Figura III.19 y III.21), la adsorción de vapor de agua durante el enfriamiento en los tratamientos al aire, podría dar lugar a la disminución de la energía superficial y del tamaño crítico para la transformación (12).

Por otra parte, si se crean tensiones durante la transformación $t \rightarrow m$, como sugiere el que la forma monoclinica aparezca maclada (Figuras III.17c. y III.21), las tensiones creadas, probablemente favorecen también la retención de las fases de más alta simetría. Esto justificaría que la forma cúbica, que se empieza a transformar en la tetragonal inmediatamente después de la cristalización, pueda ser retenida aunque en pequeña extensión después de tratamientos prolongados o a temperaturas relativamente altas. Además, también podrían justificar que se encuentren cristales con deformación romboédrica que coexisten

con las fases de simetría cúbica, tetragonal y monoclinica (Figuras III.18, III.25 y III.27). En la bibliografía se ha citado la formación de fases de simetría romboédrica en muestras de circonia dopada, obtenidas a alta temperatura y después de aplicar tratamientos mecánicos (50-54). En ocasiones, se ha atribuido a una transformación de tipo martensítico de la fase de simetría cúbica durante el enfriamiento y, puesto que la difusión de los átomos está muy limitada, se ha sugerido que la transformación pueda ser inducida por tratamiento mecánico (55). Otros autores han atribuido la formación de estas fases en muestras con alto contenido en dopante (> 30 moles %) a la existencia de vacantes oxígeno ordenadas (56-59), e indican que se estabiliza por la presencia de precipitados de las fases de simetría tetragonal y monoclinica en la matriz cúbica (58). En general, la distorsión es pequeña (la desviación máxima encontrada del ángulo α de la forma cúbica es de 1.2° (51)) y en ocasiones se ha sugerido que estas fases se podrían formar por efecto del haz de electrones (53). Por otra parte, fases de simetría romboédrica han sido observadas en otros sistemas con estructura tipo fluorita y han sido interpretadas como una deformación de la celda cúbica, que ocurriría al formarse una superestructura por la ordenación de las vacantes aniónicas (60, 61). En la circonia no dopada, a nuestro conocimiento, sólo se ha citado en una ocasión la posible existencia de una fase de simetría pseudohexagonal de parámetros $a_h = 0.359$ nm y $c_h = 0.588$ nm (62).

En este trabajo, la deformación romboédrica se ha observado en cristales de muestras tratadas al aire a 1073 K durante 30 días (Figura III.18) y después del enfriamiento de muestras tratadas a vacío hasta 1273 K (Figura III.25) y 1373 K (Figura III.27). En las muestras tratadas a vacío, la presencia de esta fase se podría atribuir a la existencia de vacantes oxígeno, pero no en la muestra recocida al aire. Además, de nuestros resultados no podemos deducir si esta fase está presente a alta temperatura o si se forma en el enfriamiento, ya que debe ser minoritaria y, además, los máximos de difracción corresponden a valores de 2θ próximos a los de las reflexiones características de las formas cúbica, tetragonal o monoclinica (Apéndice III) y no se ha podido identificar por difracción de rayos X. Probablemente, en las muestras parcialmente transformadas en la forma monoclinica, las tensiones creadas por la transformación, que dificultan el que ésta se complete, provocan además en algunos cristales la distorsión romboédrica.

Por otra parte, las muestras dopadas con 2 y 5 moles por ciento de Y_2O_3 cristalizan en la forma cúbica y la transformación en la fases de simetría tetragonal y monoclinica ocurre a temperaturas más altas al aumentar el contenido en ytrio. En el tratamiento a vacío, la cristalización tiene lugar, como en la circonia no dopada, a aproximadamente 600 K, inferior a la temperatura de cristalización al aire. A 723 K, en la muestra dopada con 2mol% de Y_2O_3 , la forma del máximo que corresponde a la reflexión $(400)_c$ y la presencia de un máximo débil que correspondería a la $(004)_t$, indica que debe existir una cierta proporción de la forma tetragonal (Figura II.11). Después del tratamiento al aire a 1073 K, la muestra que contiene 2mol% de Y_2O_3 corresponde a una mezcla de las fases de simetría tetragonal y monoclinica (Figura III.4b.) aunque probablemente existe aún una cierta proporción de la forma cúbica. En la muestra dopada con 5mol% de Y_2O_3 tratada en las mismas condiciones, debe existir una mezcla de las fases de simetría cúbica y tetragonal (Figura III.4c.) y no se observa transformación en la forma monoclinica después del tratamiento a 1573 K, tanto al aire como a vacío (Figuras III.5, III.14 y III.15).

Estos resultados están de acuerdo con los que recoge la bibliografía; en general, las muestras preparadas por precipitación simultánea a partir de disoluciones de sales de Zr e Y y tratadas a temperaturas próximas a la de cristalización, corresponden a las formas cúbica o tetragonal del ZrO_2 o a mezclas de ambas, en función de la concentración en dopante (63-70). Resultados análogos se obtienen cuando las muestras se preparan por descomposición térmica de sales (71) o por reacción de los óxidos en estado sólido (72) o en un medio fundido (73). Para bajos contenidos en dopante (0.5-5 mol% de Y_2O_3) a temperaturas del orden de 700-900 K, se ha obtenido la forma cúbica (70, 74, 75), la forma tetragonal (63, 66, 73) o mezcla de ambas formas (64-66, 71, 72). Para contenidos en dopante entre 8 y 17 mol% de Y_2O_3 , se obtiene la forma cúbica (66, 70, 72, 73, 76) que es estable hasta temperaturas del orden de 1200-1400 K, e incluso superiores, y después de enfriar hasta la temperatura del nitrógeno líquido (77). Al aumentar el contenido en dopante, además de aumentar la proporción de la forma cúbica (64, 72-74), se observa la disminución del tamaño de cristal (71, 76) y el aumento de la temperatura a la que ocurre la transformación en la forma monoclinica (67, 69, 76).

Estas fases, en general, son metaestables (45) de acuerdo con el diagrama de fases en el sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$ (56, 57, 78) y se han argumentado diferentes causas que justificarían su estabilización para bajos contenidos en dopante. Una de estas causas se refiere a la inhibición del crecimiento del cristal, bien por la inhibición de la difusión al introducir ytrio, porque se segrega Y_2O_3 en las fronteras de grano o por la presencia de otras especies como molibdatos o sulfatos (17, 24, 56, 65, 68, 74, 79). En este sentido, también se ha indicado que si en una mezcla bifásica una fase se forma en los bordes de grano de la otra, es posible que en ésta última se impida el crecimiento (74). Por otra parte, también se ha argumentado que la estabilización de las formas cúbica o tetragonal se deba a la energía de tensión que se genera durante la deshidratación (48) o por los granos vecinos (80).

Nuestros resultados muestran que para condiciones de tratamiento semejantes, en las muestras dopadas los cristales son, en general, de menor tamaño. En las micrografías de las Figuras III.20b-c., que corresponden a la muestra dopada con 5mol% de Y_2O_3 tratada a 1073 y 1523 K respectivamente, se observan agregados de cristales (de tamaño aproximado 50 y 200 nm respectivamente) en los que se distinguen bordes redondeados. Las muestras de circonia no dopada tratadas en las mismas condiciones (Figuras III.17d. y III.19), consisten en cristales de mayor tamaño (71 y 750 nm respectivamente) o aglomerados de cristales interconectados. Además, los tratamientos isotermos tienen una influencia menor en las transformaciones de fase que en la circonia pura (Figura III.1y III.3, pg. 63), probablemente por el crecimiento más lento de los cristales. Por tanto, la estabilización de las fases de alta simetría fuera de su dominio de estabilidad se podría relacionar con la energía superficial y la energía debida a las tensiones que se introducen en el proceso de preparación y tratamiento.

Sin embargo, la energía superficial debe disminuir al progresar el tratamiento térmico, a pesar del crecimiento lento de las partículas, por la eliminación de la porosidad (Capítulo IV). Por tanto, a la estabilización de las fases de alta simetría fuera de su dominio de estabilidad deben contribuir, además de otros factores, la disminución de la energía superficial crítica para la transformación al introducir el dopante (Capítulo V).

III.5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) G.M. Wolten; *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** (9), (1963), 418.
- (2) P. Aldebert, J.P. Traverse; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **68** (1), (1985), 34.
- (3) B.C. Muddle, R.H.J. Hannink; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **69** (7), (1986), 547.
- (4) G. Katz, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54** (10), (1971), 531.
- (5) J.D. McCullough, K.N. Trueblood; *Acta Cryst.*, **12**, (1959), 507.
- (6) C.J. Howard, R.J. Hill, B.E. Reichert; *Acta Cryst.*, **B44**, (1988), 116.
- (7) R.N. Patil, E.C. Subbarao; *Acta Cryst.*, **A26**, (1970), 535.
- (8) L. N. Komissarova, Yu.P. Simanov, Z.A. Vladimirova; *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **5** (7), (1960), 687.
- (9) J. Livage, C. Mazières; *C.R. Acad. Sci. Paris*, **261** (21), (1965), 4433.
- (10) E. Crucean, B. Rand; *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **78**, (1979), 58.
- (11) T. Mitsushashi, M. Ichihara, U. Tatsuke; *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (2), (1974), 97.
- (12) Y. Murase, E. Kato; *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (9-10), (1979), 527 y **66** (3), (1983), 196.
- (13) M.I. Osendi, J.S. Moya, C.J. Serna, J. Soria; *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (3), (1985), 135.
- (14) P.D.L. Mercera, J.G. Van Omen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross; *Appl. Catal.*, **57**, (1990), 127.
- (15) T. Isobe, M. Senna; *J. Solid. State Chem.*, **93**, (1991), 368.
- (16) G.T. Mamott, P. Barnes, S.E. Tarling, S.L. Jones, C.J. Norman; *J. Mater. Sci.*, **26** (1991), 4054.
- (17) R. Srinivasan, B.H. Davis, O.B. Cavin, C.R. Hubbard; *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (5), (1992), 1217.
- (18) X. Turrillas, P. Barnes, D. Häusermann, S.L. Jones, C.J. Norman; *J. Mater. Res.*, **8** (1), (1993), 163.
- (19) E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya; *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1), (1983), 11.
- (20) R.P. Denkwick Jr., K.S. Ten Huisen, J.H. Adair; *J. Mater. Res.*, **5** (11), (1990), 2698.
- (21) G. Gimblett, A.A. Rahman, K.S.W. Sing; *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **30**, (1980), 51.
- (22) C. Otero Areán, M.A. Villa García, J.M. Fernández Colinas; *Mater. Chem. Phys.*, **13**, (1985), 163.
- (23) A. Benedetti, G. Fagherazzi, F. Pinna; *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (3), (1989), 467.

- (24) A. Cimino, D. Gazzoli, G. Minelli, M. Valigi; *J. Mater. Chem.*, **2** (1), (1992), 75.
- (25) K.S. Mazdiyasi, C.T. Lynch, J.S. Smith; *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (7), (1965), 372 y **49**, (1966), 286.
- (26) M.A. Villa, A. Mata-Arjona, C. Otero-Areán; *R. Iberoam. Crist. Miner. Metalogen.*, **1** (1), (1978), 101.
- (27) B.E. Yoldas; *J. Mater. Sci.*, **21**, (1986), 1080.
- (28) Ph. Colomban, E. Bruneton; *J. Non-Crys. Solids*, **147-148**, (1992), 201.
- (29) H. Nishizawa, N. Yamasaki, K. Matsuoka, H. Mitsushio; *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (7), (1982), 343.
- (30) R. Srinivasan, R.J. De Angelis, G. Ice, B.H. Burton; *J. Mater. Res.*, **6** (6), (1991), 1287.
- (31) D.K. Smith, C.F. Kline; *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (5), (1962), 249.
- (32) A. Clearfield; *Pure Appl. Chem.*, **14**, (1964), 91.
- (33) A. Clearfield; *Inorganic Chemistry*, **3** (1), (1964), 91.
- (34) R.C. Garvie; *J. Physical Chemistry*, **69** (4), (1965), 1239 y **82** (2), (1978), 218.
- (35) R.C. Garvie, M.F. Goss; *J. Mater. Sci.*, **21**, (1986), 1253.
- (36) E.C. Subbarao, H.S. Maiti, K.K. Srivastava; *Phys. Status Solidi (a)*, **21**, (1974), 9.
- (37) E. Bruneton, D. Michel, Ph. Colomban; en "Electron Microscopy 1994", Vol. 2B, Eds. B. Jouffrey, C. Colliex, Les Editions de Physique Les Ulis, Paris, 1994, p. 797.
- (38) B. Bondars, G. Heidemane, J. Grabis, K. Laschke, H. Boysen, J. Schneider, F. Frey; *J. Mater. Sci.*, **30**, (1995), 1621.
- (39) B.H. Davis; *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (8), (1984), C-168.
- (40) R. Srinivasan, R. De Angelis, B. H. Davis; *J. Mater. Res.*, **1** (4), (1986), 583 ;
R. Srinivasan, C.R. Hubbard, O.B. Cavin, B.H. Davis; *Chem. Mater.*, **5** (1), (1993), 27.
- (41) A. Clearfield; *J. Mater. Res.*, **5** (1), (1990), 161.
- (42) M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, S.I. Passaggio, N.E. Figliolia, G. Rigotti; *J. Mater. Sci.*, **20**, (1985), 4601.
- (43) J. Livage, K. Doi, C. Mazières; *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (6), (1968), 349.

- (44) M.J. Torralvo, M.A. Alario, J. Soria; en "Proceedings of the 9th International Symposium on the Reactivity of Solids", Eds. K. Dyrek, J. Haber, J. Nowotny, *Materials Science Monographs*, Vol. 10, Elsevier, Amsterdam, 1982, p. 512.
- (45) M. Yoshimura; *Ceramic Bulletin*, **67** (12), (1988), 1950.
- (46) A. Méthivier, M. Pijolat; *J. Catal.*, **139**, (1993), 329.
- (47) X. Turrillas, P. Barnes, D. Gascoigne, J.Z. Turner, S.L. Jones, C.J. Norman, C.F. Pygall, A.J. Dent; *Radiat. Phys. Chem.*, **45** (3), (1995), 491.
- (48) T.M. Miller, V.H. Grassian; *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, (1995), 10969.
- (49) M.A. Thompson, D.R. Young, E.R. McCartney; *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (12), (1973), 648.
- (50) H. Hasegawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, **2** (1983), 91.
- (51) F.K. Moghadam, T. Yamashita, R. Sinclair, D.A. Stevenson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (3), (1983), 213.
- (52) Y. Kitano, Y. Mori, A. Ishitani, T. Masaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1), (1988), C-34.
- (53) S.C. Farmer, A.H. Heuer, *Phys. Status Solidi (a)*, **107**, (1988), 571.
- (54) D.-J. Kim, H.-J. Jung, H.-J. Kim, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** (1995), 285.
- (55) T. Sakuma, Y.-I. Yoshizawa, H. Suto; *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), 2399.
- (56) V.S. Stubican, R.C. Hink, S.P. Ray; *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1-2), (1978).
- (57) C. Pascual, P. Durán; *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1), (1983), 23.
- (58) G. Van Tendeloo, G. Thomas, *Acta Metall.*, **31** (10), (1983), 1611.
- (59) E. Schweda; en "Diffusionless Phase Transitions and Related Structures in Oxides", Ed. C. Boulesteix, *Key Engineering Materials*, Vol. 68, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 1992, p.202.
- (60) O. Greis; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **430**, (1977), 175.
- (61) P. García-Chaín, M.R. Rojas, P. Herrero, J.R. Günter; *J. Solid State Chem*, **108**, (1994), 236.
- (62) W.M. Cohn; *Trans. Electrochem. Soc.*, **68**, (1935), 65. (Citado en la Ref. (8)).
- (63) J.G. Duh, J.J. Hwung; *Mater. Chem. Phys.*, **20**, (1988), 409.
- (64) R.G. Silver, C.J. Hou, J.G. Ekerdt; *J. Catal.*, **118**, (1989), 400.
- (65) S. Rajendran, H.J. Rossell, J.V. Sanders; *J. Mater. Sci.*, **24**, (1989), 1195.

- (66) H. Tagawa, J. Mizusaki, H. Narita, H. Takeuchi; *Thermochimica Acta*, **163**, (1990), 303.
- (67) W.F.M. Groot Zevert, A.J.A. Winnubst, G.S.A.M. Thunissen, A.J. Burggraaf; *J. Mater. Sci.*, **25**, (1990), 3449.
- (68) P.D.L. Mercera, J.G. Van Omen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross; *Appl. Catal.*, **78**, (1991), 79.
- (69) T.L. Wen, V. Hebert, S. Vilminot, J.C. Bernier; *J. Mater. Sci.*, **26**, (1991), 3787.
- (70) S. Ramanathan, R. V. Muraleedharan, S.K. Roy, P.K.K. Nayar; *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (21), (1995), 429.
- (71) F. Sánchez-Bajo, F.L. Cumbreira, A. Domínguez-Rodríguez; en "Third Euro-Ceramics", Eds. P. Duran, J.F. Fernández, Faenza Editrice Ibérica S.L., España, 1993, p. 733.
- (72) C.G. Kontoyannis, M. Orkoulá; *J. Mater. Sci.*, **29**, (1994), 5316.
- (73) M. Jebrouni, B. Durand, M. Roubin; *Ann. Chim. Fr.*, **17**, (1992), 143.
- (74) D. Huang, K.R. Venkatachari, G.C. Stangle; *J. Mater. Res.*, **10** (3), (1995), 762.
- (75) K.R. Venkatachari, D. Huang, S.P. Ostrander, W.A. Schulze, G.C. Stangle; *J. Mater. Res.*, **10** (3), (1995), 756.
- (76) T. Okubo, H. Nagamoto; *J. Mater. Sci.*, **30**, (1995), 749.
- (77) T. Hirata, E. Asari, M. Kitajima; *J. Solid State Chem.*, **110**, (1994), 201.
- (78) H.G. Scott; *J. Mater. Sci.*, **10**, (1975), 1527.
- (79) P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breyse; *J. Mater. Chem.*, **4** (10), (1994), 1653.
- (80) F.F. Lange; *J. Mater. Sci.*, **17**, (1982), 240.

IV. ESTUDIO MORFOLÓGICO Y TEXTURAL

IV.1. ESTUDIO MORFOLÓGICO

IV.2. ESTUDIO TEXTURAL

IV.2.1. Evolución de la Textura en los Tratamientos al Aire

IV.2.2. Evolución de la Textura en los Tratamientos en CRTA y a Vacío

IV.2.3. Estudio Comparativo de la Adsorción de Argon y Nitrógeno

IV.2.4. Estudio Microcalorimétrico de la Adsorción de Argon, Nitrógeno y Monóxido de Carbono

IV.3. DISCUSIÓN

IV.4. BIBLIOGRAFÍA

El estudio morfológico y textural ha sido realizado sobre las muestras obtenidas por tratamiento de los geles en diferentes condiciones hasta 723 K, ya que en los tratamientos a temperaturas superiores las muestras obtenidas presentan superficie menor de $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

IV.1. ESTUDIO MORFOLÓGICO

En las Figuras IV.1 y IV.2 se muestran micrografías de SEM representativas de muestras de circonia pura y dopada, obtenidas por tratamiento de los geles al aire a 723 K, a vacío hasta 723 K y en CRTA hasta 623 y 723 K. En todos los casos, las muestras están constituidas, como los geles de partida, por agregados irregulares en forma y tamaño, formados por aglomerados redondeados de partículas primarias. En general, no se ha podido conseguir una buena dispersión de las muestras y aunque los agregados son muy irregulares, predominan los de gran tamaño (mayores que $1 \mu\text{m}$), excepto en las muestras obtenidas en CRTA a 623 K (Figuras IV.2a., 2d. y 2g.).

En los agregados, los aglomerados están menos enlazados unos con otros al aumentar el tiempo de tratamiento al aire (Figura IV.1) o la temperatura de tratamiento en CRTA (Figuras IV.2a-b., 2d-e. y 2g-h.). Además, para una misma temperatura, cuando el tratamiento se realiza a vacío se obtienen aglomerados más densos y de mayor tamaño (Figuras IV.2c., 2f. y 2i.). En cualquiera de las condiciones de tratamiento empleadas, al aumentar el contenido en ytrio de las muestras los aglomerados son más densos, de mayor tamaño y menos interconectados.

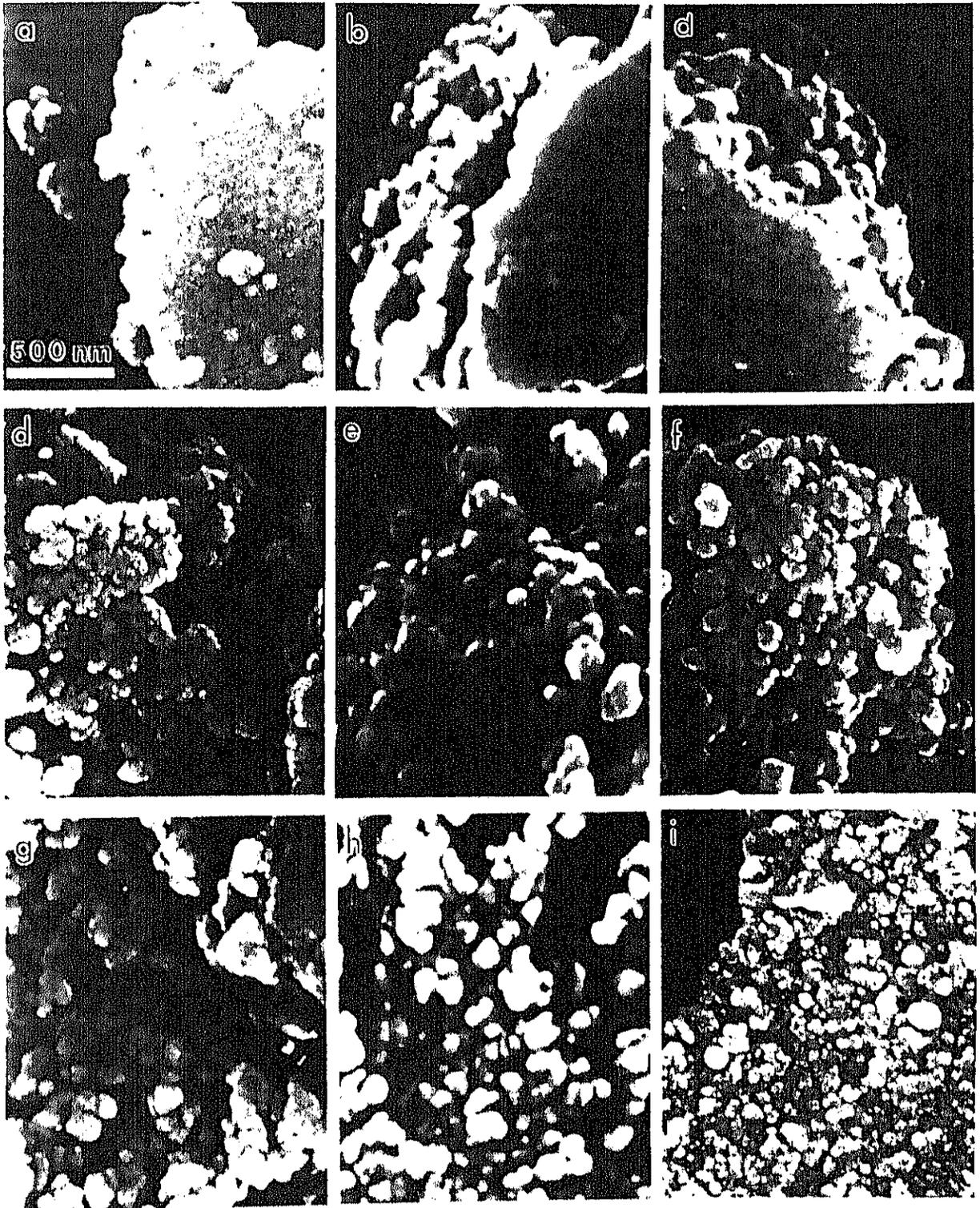


Figura IV.1. Micrografías de SEM de las muestras: a) Z(723/2hA), b) Z(723/20hA), c) Z(723/30dA), d) Z2Y(723/2hA), e) Z2Y(723/20hA), f) Z2Y(723/30dA), g) Z5Y(723/2hA), h) Z5Y(723/20hA), i) Z5Y(723/30dA).

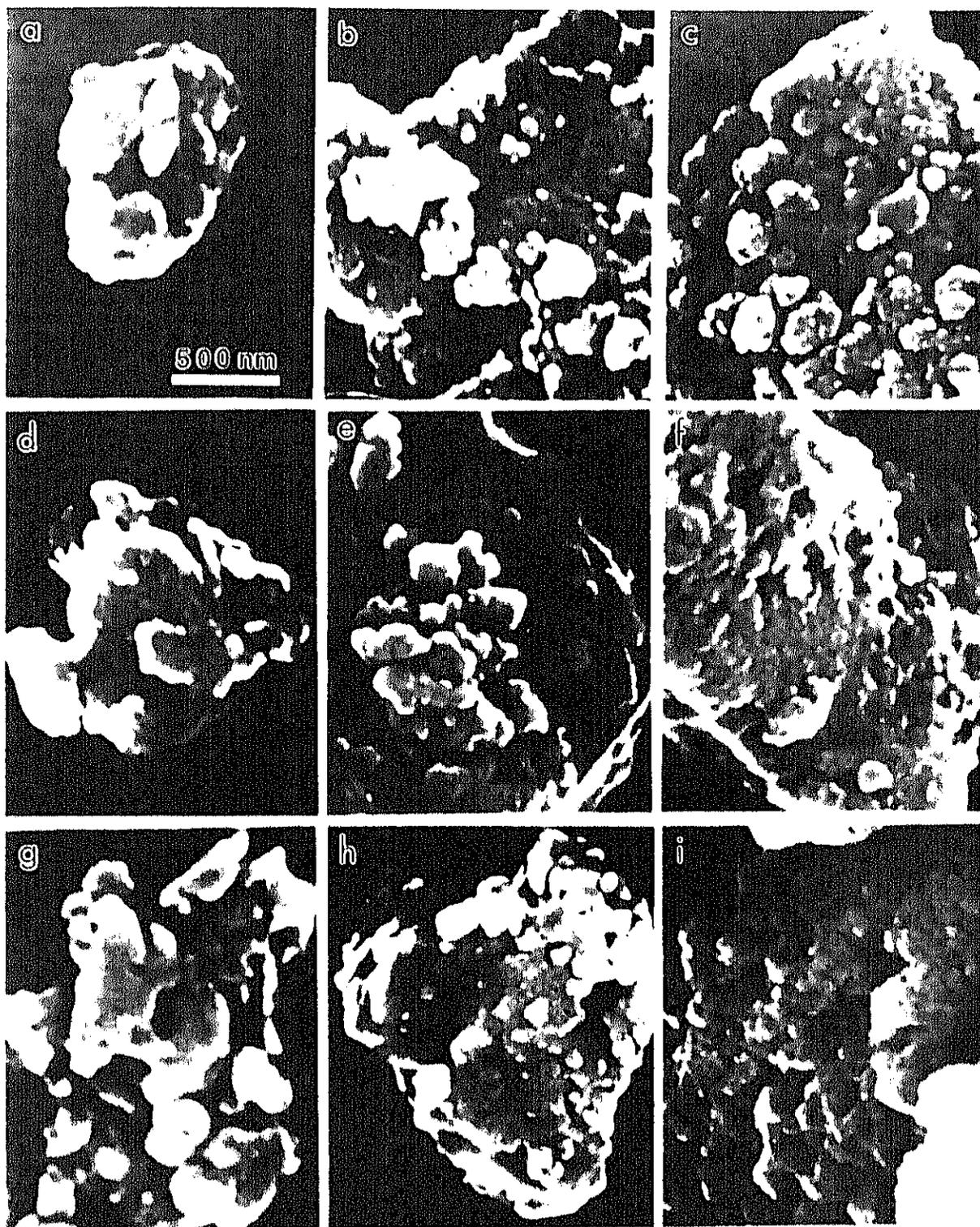


Figura IV.2. Micrografías de SEM de las muestras: a) Z(623/CRTA), b) Z(723/CRTA), c) Z(723/V), d) Z2Y(623/CRTA), e) Z2Y(723/CRTA), f) Z2Y(723/V), g) Z5Y(623/CRTA), h) Z5Y(723/CRTA), i) Z5Y(723/V).

IV.2. ESTUDIO TEXTURAL

Las medidas de adsorción de gases a baja temperatura se han realizado sobre las muestras previamente desgasificadas a temperatura ambiente (en el caso de las muestras de la serie C) y a 393 K durante 4 horas (en el caso de las muestras de la serie Z). En todos los casos, la presión mínima alcanzada al final de la desgasificación fue menor que 10^{-1} Pa.

IV.2.1. Evolución de la Textura en el Tratamiento al Aire

El estudio de la evolución textural de las muestras en función del tiempo de tratamiento al aire a 723 K, se ha realizado mediante adsorción de N_2 a 77 K. Las isothermas de adsorción-desorción correspondientes a muestras de circonia pura y dopada (Serie Z) están representadas en las Figuras IV.3-5. La isoterma correspondiente a la muestra de circonia pura obtenida por tratamiento durante dos horas (Figura IV.3) presenta características tanto Tipo I como Tipo IV (1, 2) con un pequeño ciclo de histéresis, que podría asignarse al Tipo H2 (1), en el rango de presiones relativas $0.35 < P/P_0 < 0.6$. La forma de la isoterma indica que la muestra es esencialmente microporosa, con radios de poro en todo el rango de microporos incluido el límite inferior de los mesoporos (ver Apéndice II). Además, la forma del ciclo de histéresis indica que el sólido presenta poros con estrechamientos y distribuciones de radios heterogéneas (1, 3).

Al aumentar el tiempo de tratamiento, las isothermas presentan carácter Tipo IV más acusado y los ciclos de histéresis (que se pueden asignar también al Tipo H2) se cierran a valores de P/P_0 ligeramente más altos. Además, para un determinado valor de presión relativa, la capacidad de adsorción disminuye progresivamente. La evolución en la forma de las isothermas indica que el tratamiento prolongado al aire a 723 K origina materiales esencialmente mesoporosos.

En las muestras obtenidas a partir de los geles dopados, la evolución en la forma de las isothermas con el tiempo de tratamiento es análoga a la observada para la circonia pura. Sin embargo, si se comparan las isothermas correspondientes a muestras de circonia

pura y dopada tratadas en las mismas condiciones, se observan algunas diferencias (Figuras IV.4 y IV.5). Para las muestras tratadas durante dos horas (Figura IV.4a.), las isothermas de adsorción-desorción presentan mayor carácter Tipo I y la capacidad de adsorción disminuye a medida que aumenta el contenido en ytrio. Para mayores tiempos de tratamiento (Figuras IV.4b y IV.5), las isothermas de las muestras dopadas presentan también carácter Tipo IV en mayor o menor medida; sin embargo, la disminución en la capacidad de adsorción al aumentar el contenido en ytrio, que se observa en todo el rango de presiones relativas, es más importante en la región de altas presiones.

En la Figura IV.6 se han representado las isothermas correspondientes a las muestras de circonia pura y dopada obtenidas por tratamiento de los geles de la serie C a 723 K durante 20 horas y 30 días. Las isothermas son análogas en forma a las correspondientes a las muestras de la serie Z tratadas en las mismas condiciones, excepto para la muestra de circonia pura tratada durante 30 días. En este caso, la forma del bucle de histéresis es semejante al tipo H1, aunque se extiende en un amplio rango de presiones relativas; la forma del bucle se puede asociar a poros entre partículas que pueden asemejarse a esferas, con tamaño y/o forma de empaquetamiento irregulares (1).

Los valores de los parámetros texturales (correspondientes a las muestras de la serie Z) obtenidos del análisis de las isothermas por el método BET (Apéndice I), se encuentran en la Tabla IV.1. Los valores de área BET han sido obtenidos utilizando el valor de 0.162 nm^2 como área media ocupada por una molécula de nitrógeno en una monocapa completa (Apéndice II).

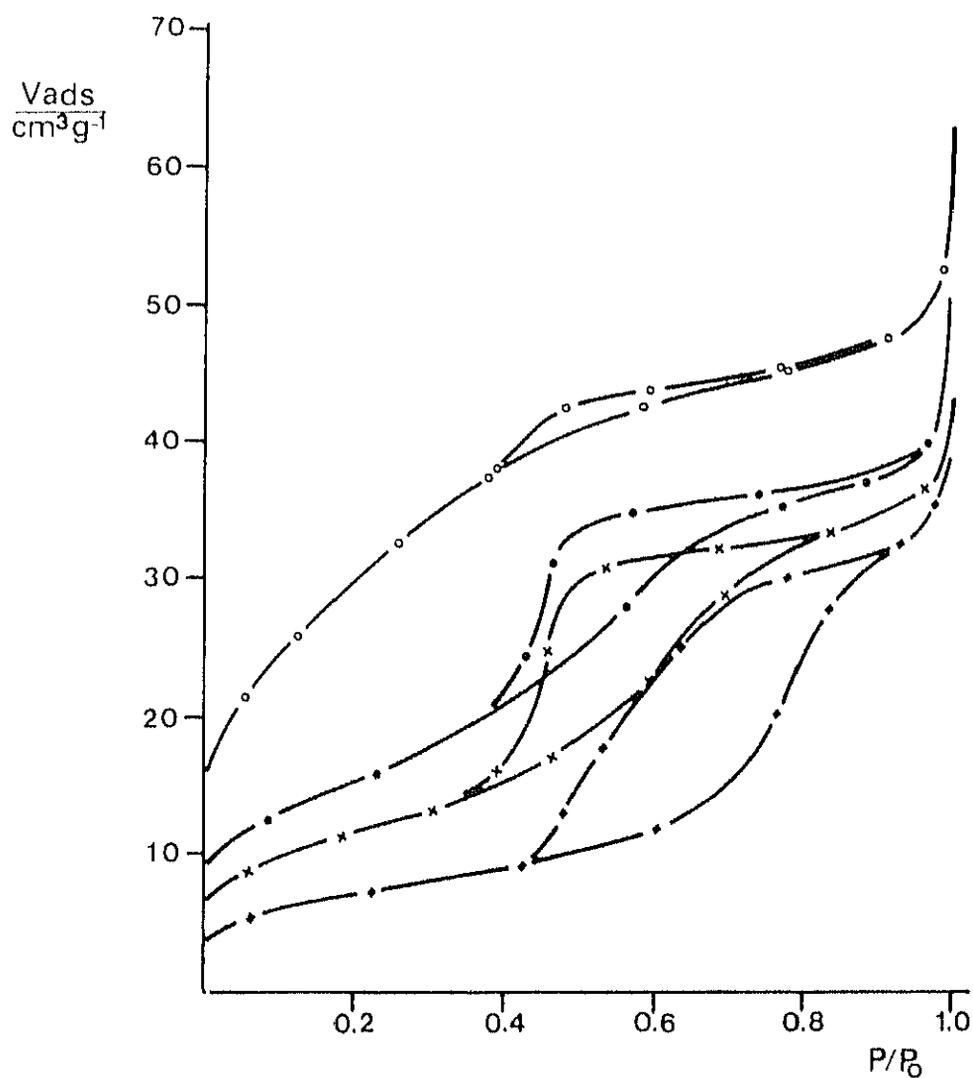


Figura IV.3. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de las muestras: (○) Z(723/2hA), (●) Z(723/20hA), (×) Z(723/7dA) y (♦) Z(723/30dA).

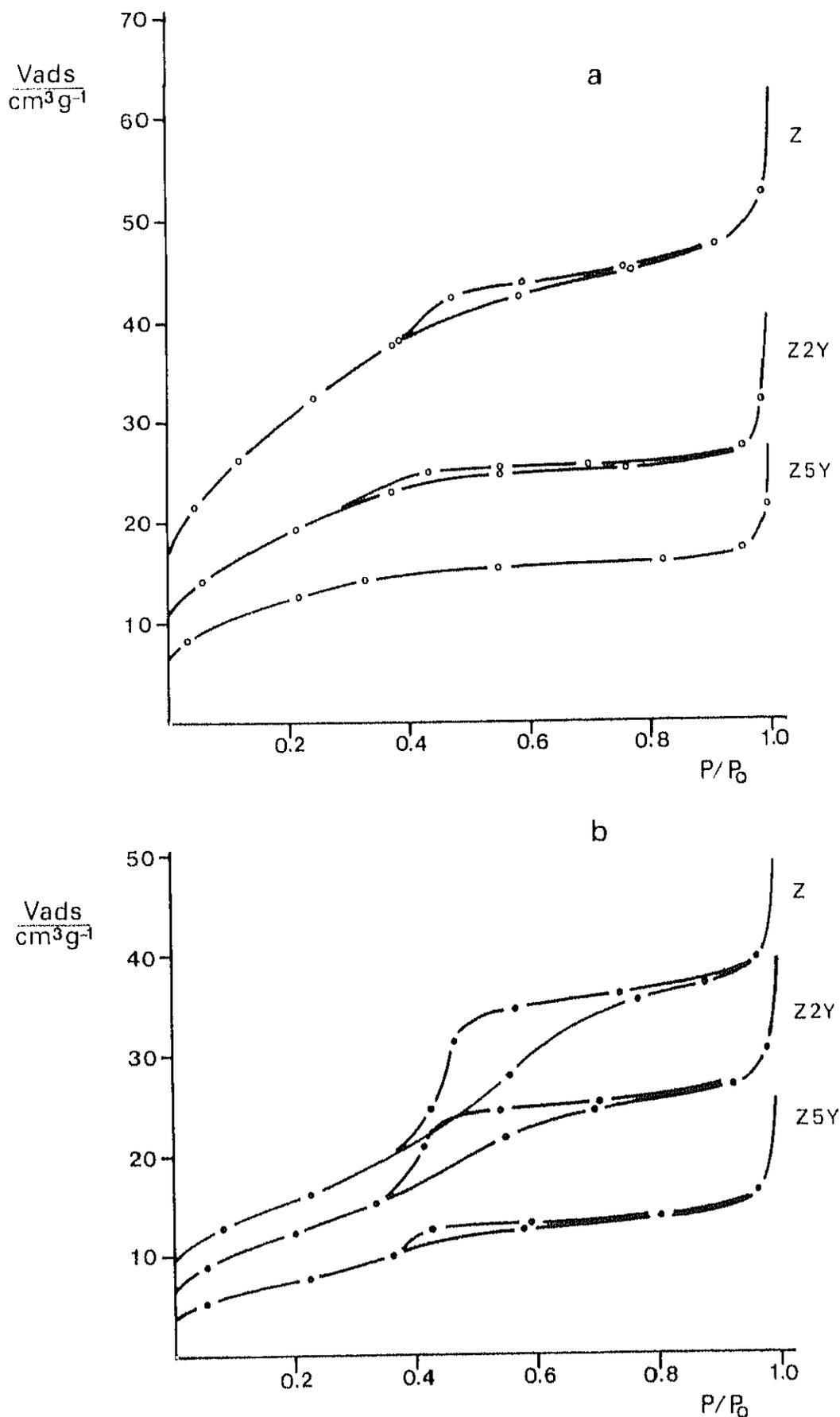


Figura IV.4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de las muestras obtenidas por tratamiento de los geles Z, Z2Y y Z5Y al aire a 723 K durante: a) 2 horas, b) 20 horas.

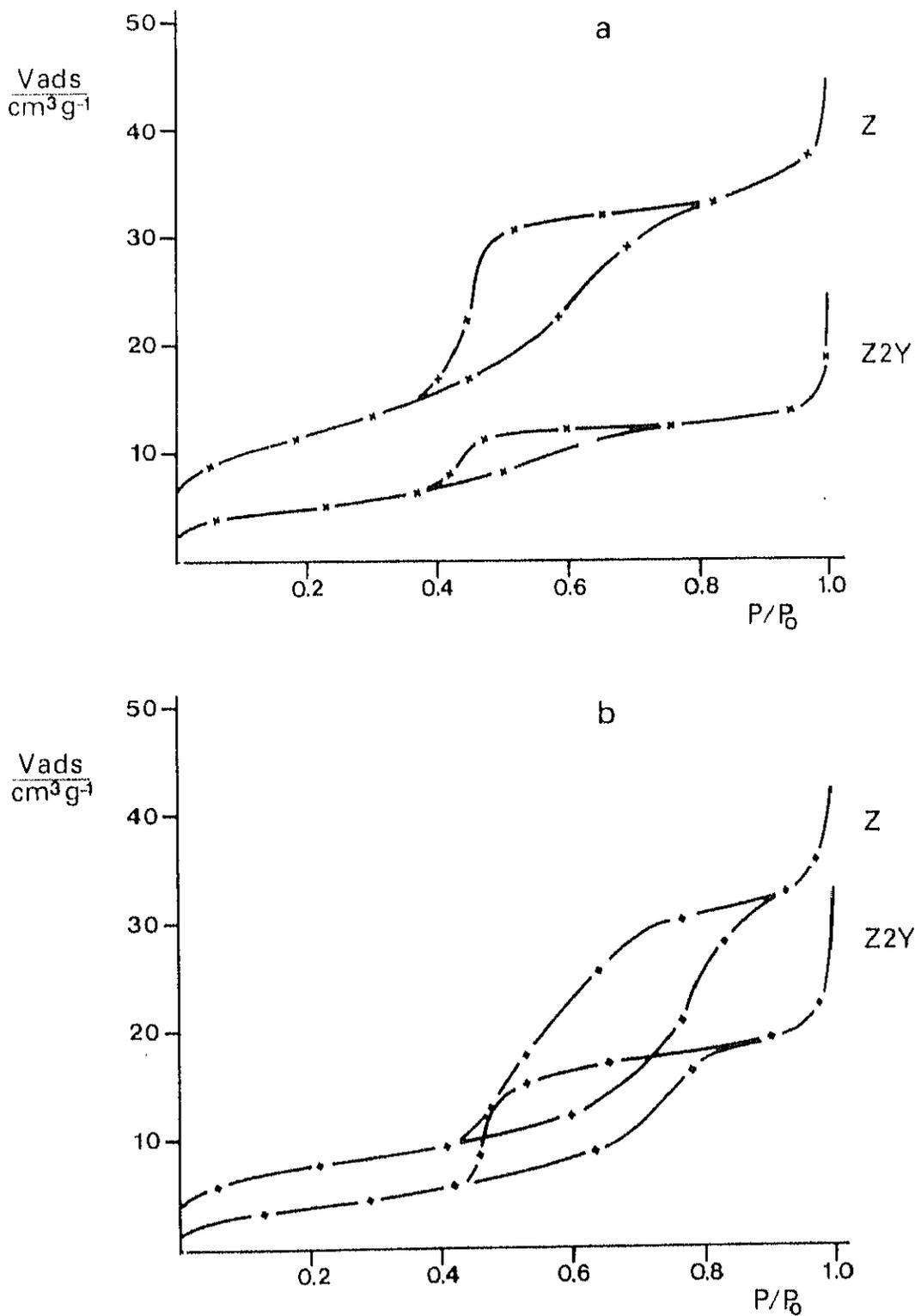


Figura IV.5. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de las muestras obtenidas por tratamiento de los geles Z y Z2Y al aire a 723 K durante: a) 7 días, b) 30 días.

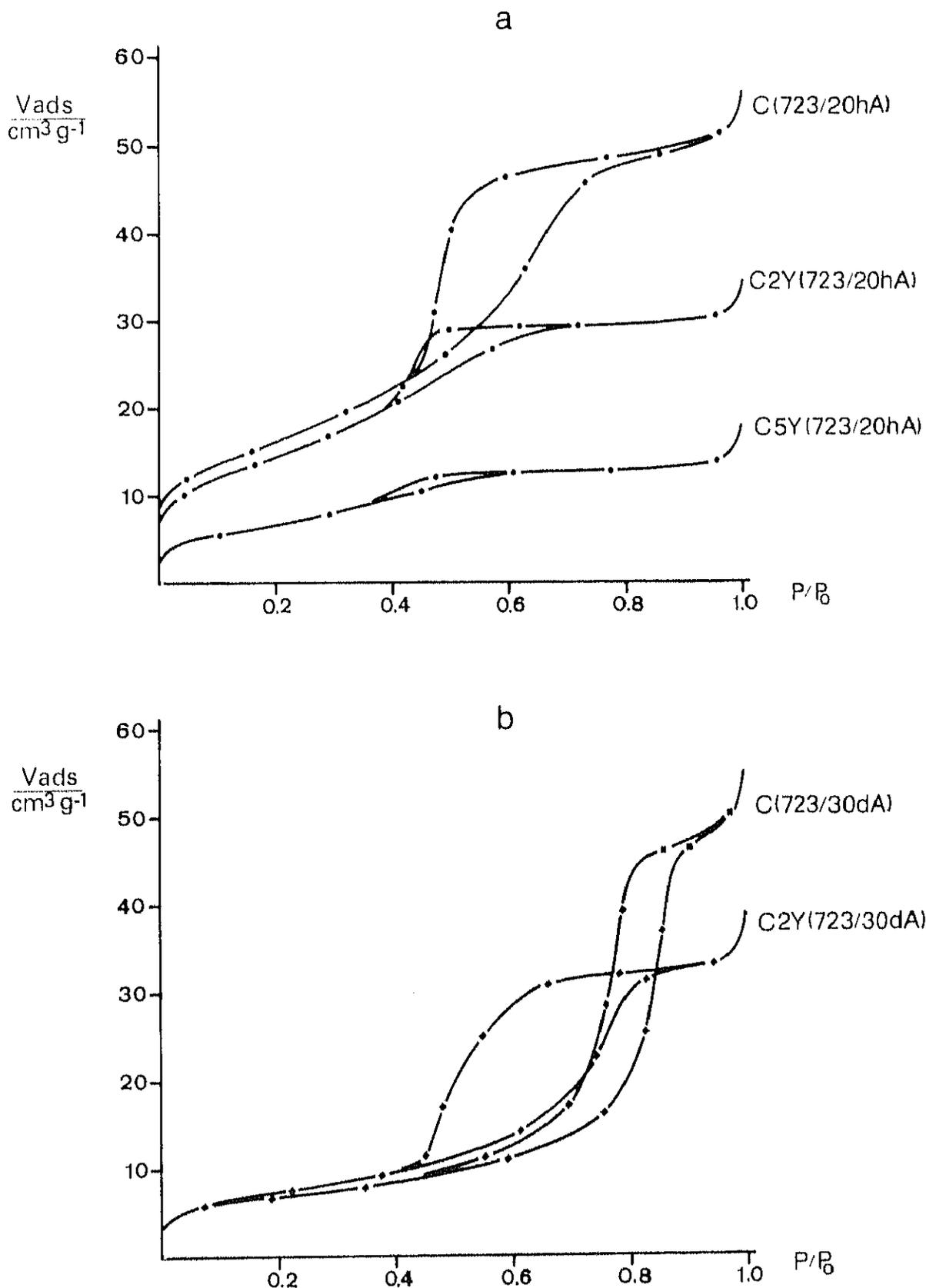


Figura IV.6. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de las muestras obtenidas por tratamiento de los geles C(383/6hA), C2Y(383/6hA) y C5Y(383/6hA) a 723 K al aire durante: a) 20 horas, b) 30 días.

Tabla IV.1. Parámetros texturales obtenidos para la adsorción de N₂ a 77 K en las muestras de la serie Z.

Muestra	V _m (cm ³ g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	C _{BET}	P/P _o] v _m	S _p (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ _{liq} g ⁻¹)
Z(723/2hA)	25.2	110.0	69	0.1076	28.0	0.034
Z(723/20hA)	13.1	57.0	78	0.1020	41.5	0.056
Z(723/7dA)	9.7	42.4	80	0.1008	39.0	0.059
Z(723/30dA)	5.3	23.1	171	0.0711	25.0	0.057
Z2Y(723/2hA)	16.5	72.1	67	0.1088	10.0	0.011
Z2Y(723/20hA)	11.3	49.3	61	0.1137	29.0	0.037
Z2Y(723/7dA)	4.0	17.5	90	0.0952	16.5	0.022
Z2Y(723/30dA)	3.7	16.2	62	0.1127	18.0	0.035
Z5Y(723/2hA)	11.1	48.4	65	0.1103	3.5	0.005
Z5Y(723/20hA)	7.2	31.4	48	0.1264	13.8	0.016
Z5Y(723/7dA)	-	< 5.0	-	-	-	-
Z5Y(723/30dA)	-	< 5.0	-	-	-	-

V_m: capacidad de la monocapa; S_{BET}: área BET; C_{BET}: constante BET; P/P_o] v_m: presión relativa en la monocapa; S_p, V_p: área superficial acumulada y volumen de poros con radios 1.7 nm ≤ r_p ≤ 15 nm.

Estos resultados muestran que el área BET disminuye progresivamente al aumentar el tiempo de tratamiento, tanto en la circonia pura como en las circonias dopadas. Además, para un mismo tiempo de tratamiento, las muestras de circonia pura presentan valores de S_{BET} más altos.

Las distribuciones de tamaños de poro fueron obtenidas aplicando el método Pierce (Apéndice I) a la rama de adsorción de las isothermas. La elección de la rama de adsorción se hizo teniendo en cuenta la forma del ciclo de histéresis, característico de poros con estrechamientos. En estos sistemas porosos, durante el proceso de adsorción el estrechamiento se bloquea con

condensado pero no inhibe el transporte de moléculas de adsorbible al interior del poro, de forma que el espesor de la capa adsorbida crece, y cuando se alcanza la presión relativa correspondiente al radio del ensanchamiento (dada por la ecuación de Kelvin) el poro se llena de condensado. Por tanto, la distribución de tamaños de poro que se obtiene utilizando la rama de adsorción corresponde a los radios de las zonas más anchas. Durante la desorción, la evaporación desde el ensanchamiento sólo puede producirse cuando la presión relativa disminuye hasta el valor correspondiente a la dimensión de la zona estrecha; por tanto, la rama de desorción no representa situaciones de equilibrio y se recomienda utilizar la rama de adsorción para obtener las curvas de distribución de tamaños de poro (1, 4-6).

Para realizar el análisis se ha tomado como límite superior de cálculo el valor de $P/P_0 = 0.93 - 0.90$ y como límite inferior $0.35 < P/P_0 < 0.4$ (que corresponde a valores de radio de poro $1.7 \text{ nm} \leq r_p \leq 15 \text{ nm}$). El espesor estadístico (t) para cada valor de presión relativa ha sido calculado mediante la ecuación de Halsey (7). Los valores utilizados de espesor promedio de una monocapa (σ) y volumen molar (v) y tensión superficial (γ) del adsorbato líquido están recogidos en el Apéndice II.

En la Tabla IV.1 se han incluido los valores obtenidos para el área superficial acumulada (S_p) y volumen de poros (V_p). En la Figura IV.7 están representadas las curvas de distribución de tamaños de poro correspondientes a las muestras de la serie Z. Se han representado también las curvas más representativas de área superficial acumulada ($\Sigma\Delta S_p$) en función del radio medio de poro (Figura IV.8). Los tramos en trazo discontinuo que aparecen en estas figuras, representan los resultados obtenidos cuando los cálculos se realizan hasta valores de presión relativa para los que sólo se produce desorción desde las paredes de los poros. Aunque la validez de la ecuación de Kelvin es dudosa para valores de $P/P_0 < 0.3$, debido fundamentalmente a la incertidumbre en el valor de la tensión superficial del líquido, estos resultados pueden ser utilizados para expresar las diferencias, en términos comparativos, en las distribuciones de tamaños de poro de las diferentes muestras (8).

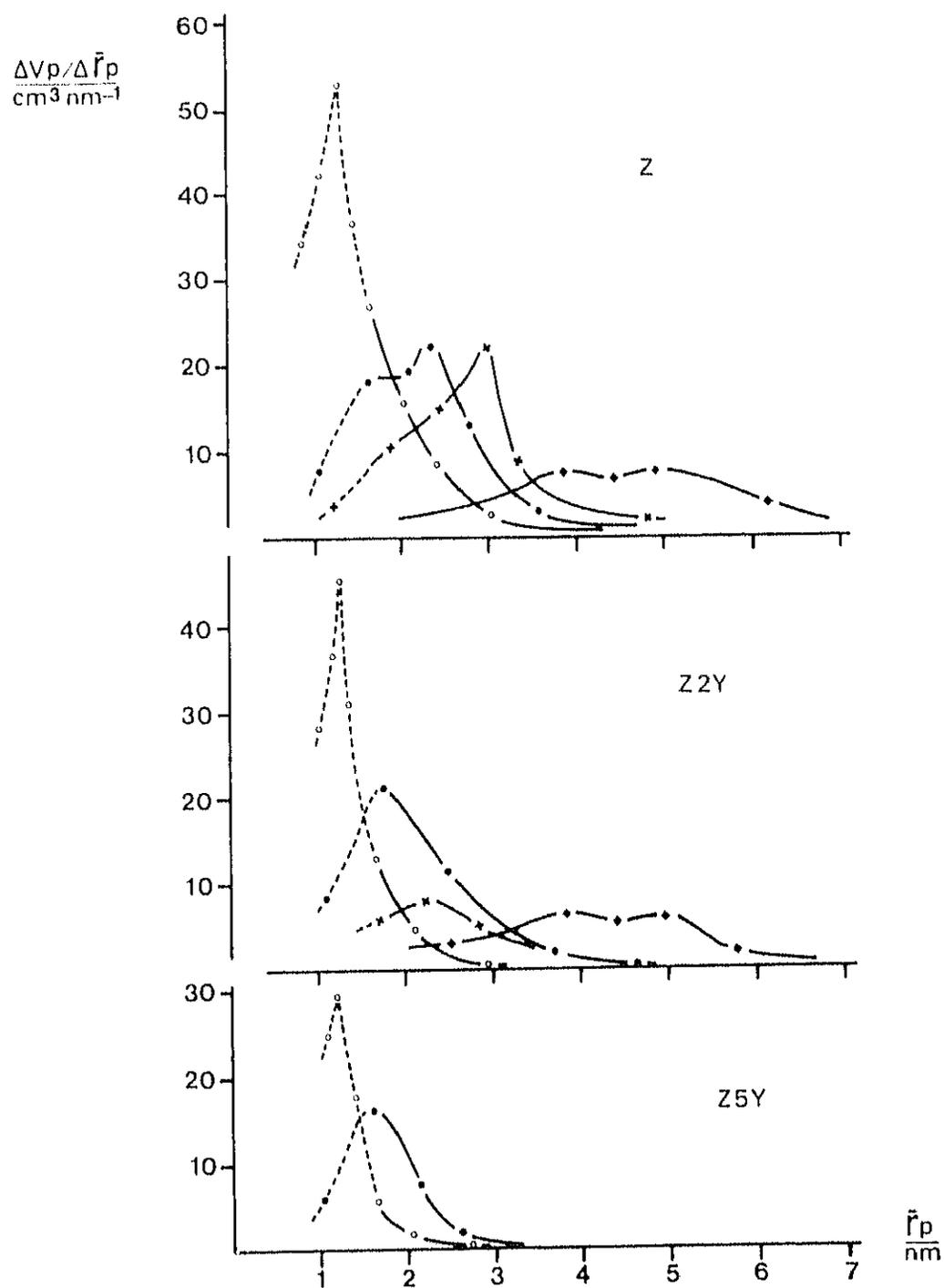


Figura IV.7. Distribuciones de tamaños de poro para la adsorción de N_2 en las muestras obtenidas por tratamiento de los geles Z, Z2Y y Z5Y al aire a 723 K durante 2 (○) y 20 (●) horas y 7 (×) y 30 (◆) días.

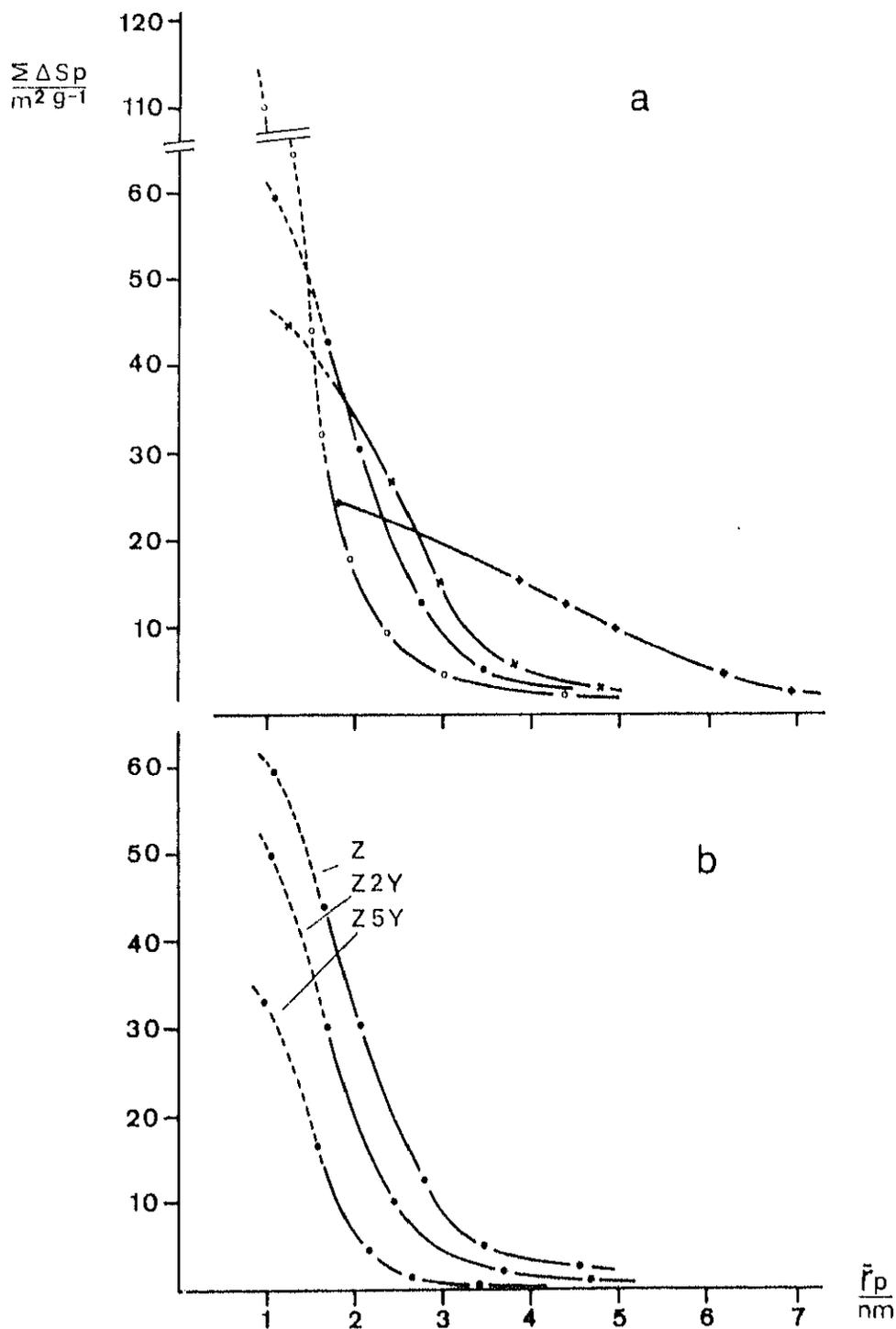


Figura IV.8. Curvas de área superficial acumulada en función del radio de poro para la adsorción de N_2 en las muestras obtenidas por tratamiento al aire a 723 K: a) circonia pura tratada durante 2 (○) y 20 (●) horas y 7 (×) y 30 (◆) días. b) Muestras de circonia pura y dopada obtenidas en el tratamiento durante 20 horas.

En las distribuciones de tamaños de poro se observa que después del tratamiento a 723 K durante 2 horas, las tres muestras presentan valores de radio más probable en el límite inferior del rango de los mesoporos e incluso en el rango de los microporos. Al aumentar el tiempo de tratamiento, el máximo de las distribuciones se va extendiendo y desplazando hacia valores de radio más altos, tanto en las muestras de circonia pura como en las de circonia dopada. Para las mismas condiciones de tratamiento, los valores de radio de poro más probable disminuyen ligeramente a medida que aumenta el contenido en ytrio de la muestra. Las curvas de área acumulada en función del radio de poro (Figura IV.8a.) y los datos de S_{BET} y S_p (Tabla IV.1) muestran que para el menor tiempo de tratamiento la mayor parte de la superficie corresponde a poros con $r_p \leq 1.7$ nm, tanto en la circonia pura como en las muestras dopadas. Sin embargo, para las muestras obtenidas por tratamiento durante 7 y 30 días los valores de S_{BET} y S_p son muy similares (Tabla IV.1), lo que indica que en estas muestras la contribución de poros con radios menores de 1.7 nm debe ser pequeña. Aunque el ciclo de histéresis se cierra a valores de $P/P_0 > 0.35$ (excepto en el caso de la muestra Z2Y(723/2hA)), los cálculos de las distribuciones de tamaños de poro muestran una disminución de material condensado hasta valores de $P/P_0 < 0.3$, excepto para las muestras tratadas durante 30 días; esto indica que los poros con radios menores de 1.7 nm no dan lugar a histéresis (8, 9). Para un mismo tiempo de tratamiento, la muestra con mayor contenido en ytrio es la que presenta el mayor porcentaje de superficie en poros más pequeños, como se puede observar en la Figura IV.8b..

En la Figura IV.9a. se ha representado la pérdida del área BET (ΔS_{BET} , expresado en tanto por ciento) al aumentar el tiempo de tratamiento; se ha tomado como referencia el valor de S_{BET} del gel del que procede cada muestra (Tabla II.2). En la Figura IV.9b. están representados los valores del área superficial (S), que se refieren a S_{BET} y S_p , en función del tiempo de tratamiento (expresado en horas) para las muestras de circonia pura y dopada obtenidas a partir de los geles de la serie Z. A partir de los valores de área superficial acumulada se ha calculado, en cada caso, la contribución de los poros con $r_p \leq 1.7$ nm (S_{mp}) al área BET; en la Figura IV.9c. están representados los valores obtenidos junto con la variación del radio más frecuente de mesoporos ($r_p(\text{max})$), en función del tiempo de tratamiento. La evolución de la textura con el tratamiento térmico al aire es análoga en las muestras de circonia pura y dopada obtenidas a

partir de los geles C(383/6hA), C2Y(383/6hA) y C5Y(383/6hA); en la Figura IV.9 se han incluido algunos resultados correspondientes a esta serie de muestras.

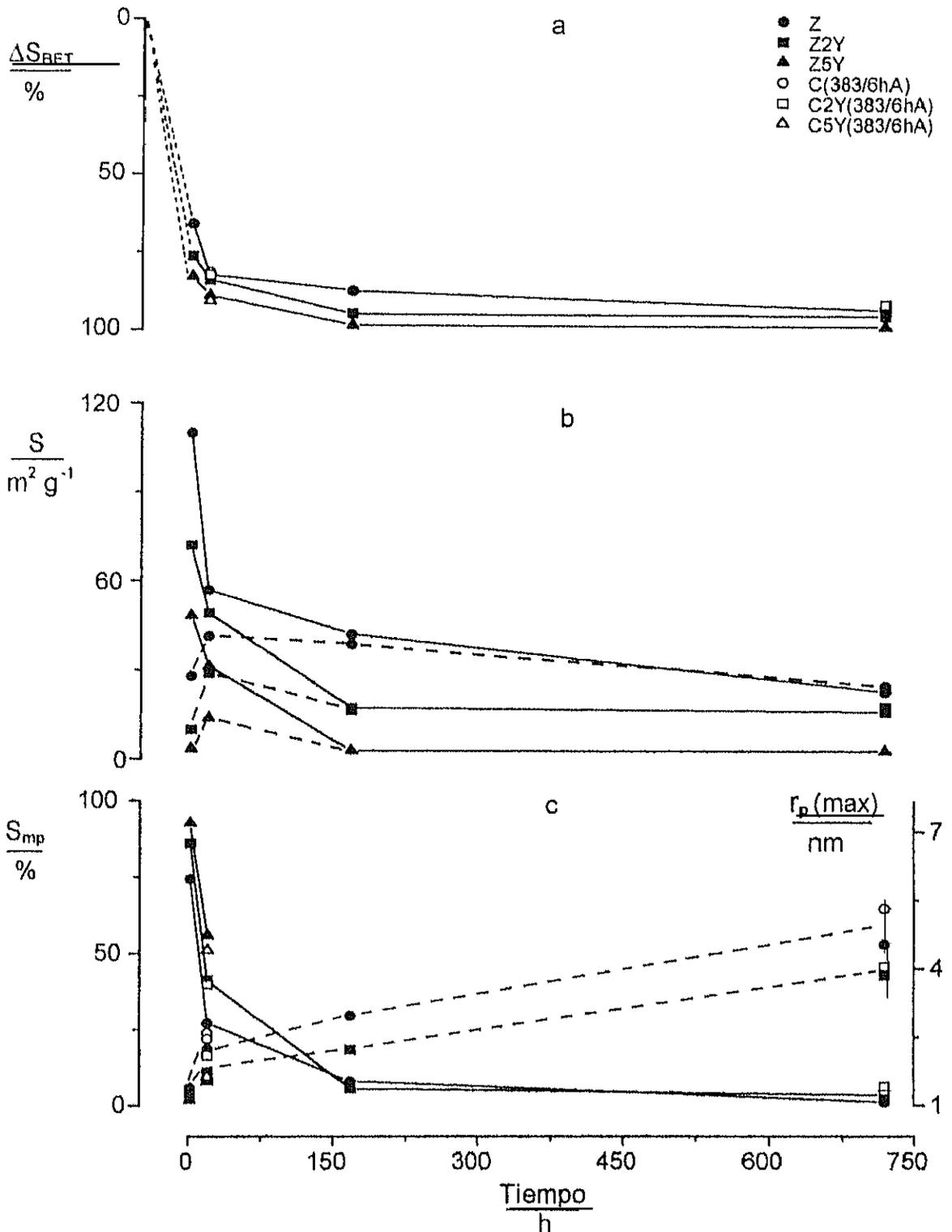


Figura IV.9. Variación de los parámetros texturales en función del tiempo de tratamiento de los geles al aire a 723 K: a) ΔS_{BET} ; b) S_{BET} (—) y S_p (- - -) y c) S_{mp} (—) y $r_p(max)$ (- - -).

Los resultados obtenidos en los tratamientos al aire a 723 K muestran que:

- i) Para las mismas condiciones de tratamiento, el porcentaje de pérdida de área BET es mayor al aumentar el contenido en ytrio.
- ii) Para 2 y 20 horas de tratamiento, la pérdida del área BET observada en las muestras de circonia pura y dopada se debe a la pérdida de superficie en poros con $r_p \leq 1.7$ nm .
- iii) Para las mismas condiciones de tratamiento, la contribución al área BET de la superficie en poros con $r_p \leq 1.7$ nm es mayor en las muestras dopadas.
- iv) Al aumentar el tiempo de tratamiento, además de aumentar la contribución del área en mesoporos, aumenta el radio de poro más probable de forma que el tratamiento prolongado al aire a 723 K origina materiales esencialmente mesoporosos.

IV.2.2. Evolución de la Textura en los Tratamientos en CRTA y a Vacío

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K correspondientes a las muestras obtenidas por tratamiento en CRTA hasta 623 K se muestran en la Figura IV.10. Las isothermas correspondientes a las muestras dopadas presentan carácter Tipo I con pequeños ciclos de histéresis Tipo H4; la forma de las isothermas indica que son sólidos esencialmente microporosos (1). En el caso de la muestra de circonia pura, la forma que presenta la isoterma en la región de presiones medias y el pequeño ciclo de histéresis, semejante al Tipo H2, indican que esta muestra debe presentar poros con radios en el rango de los microporos y en el límite inferior de los mesoporos.

Cuando el tratamiento hasta 623 K se realiza a vacío o cuando se aumenta la temperatura hasta 723 K, tanto en CRTA como a vacío, las muestras dopadas presentan muy pequeña capacidad de adsorción. Para la circonia pura, tratada en estas mismas condiciones, se obtienen las isothermas que se muestran en la Figura IV.11, en la que ha sido incluida la isoterma correspondiente al tratamiento al aire a 723 K durante 2 horas. En esta figura, se observa que las isothermas correspondientes a las muestras tratadas en CRTA y a vacío

presentan mayor carácter Tipo I y, para una misma presión relativa, la cantidad adsorbida es mayor en la muestra obtenida al aire.

Los parámetros texturales obtenidos al aplicar el método BET a estas isothermas, se recogen en la Tabla IV.2. En ella se incluyen la capacidad de la monocapa (V_m), el área BET (S_{BET}), la constante BET (C_{BET}) y el valor de presión relativa en la monocapa ($P/P_o]_{v_m}$). En esta tabla también se recogen los valores de área superficial acumulada (S_p) y volumen de poros (V_p), obtenidos al aplicar el método Pierce a la rama de adsorción de estas isothermas. En el cálculo de las distribuciones se han tenido en cuenta las mismas consideraciones que en el análisis correspondiente a las muestras obtenidas por tratamiento al aire (Sección IV.2.1.).

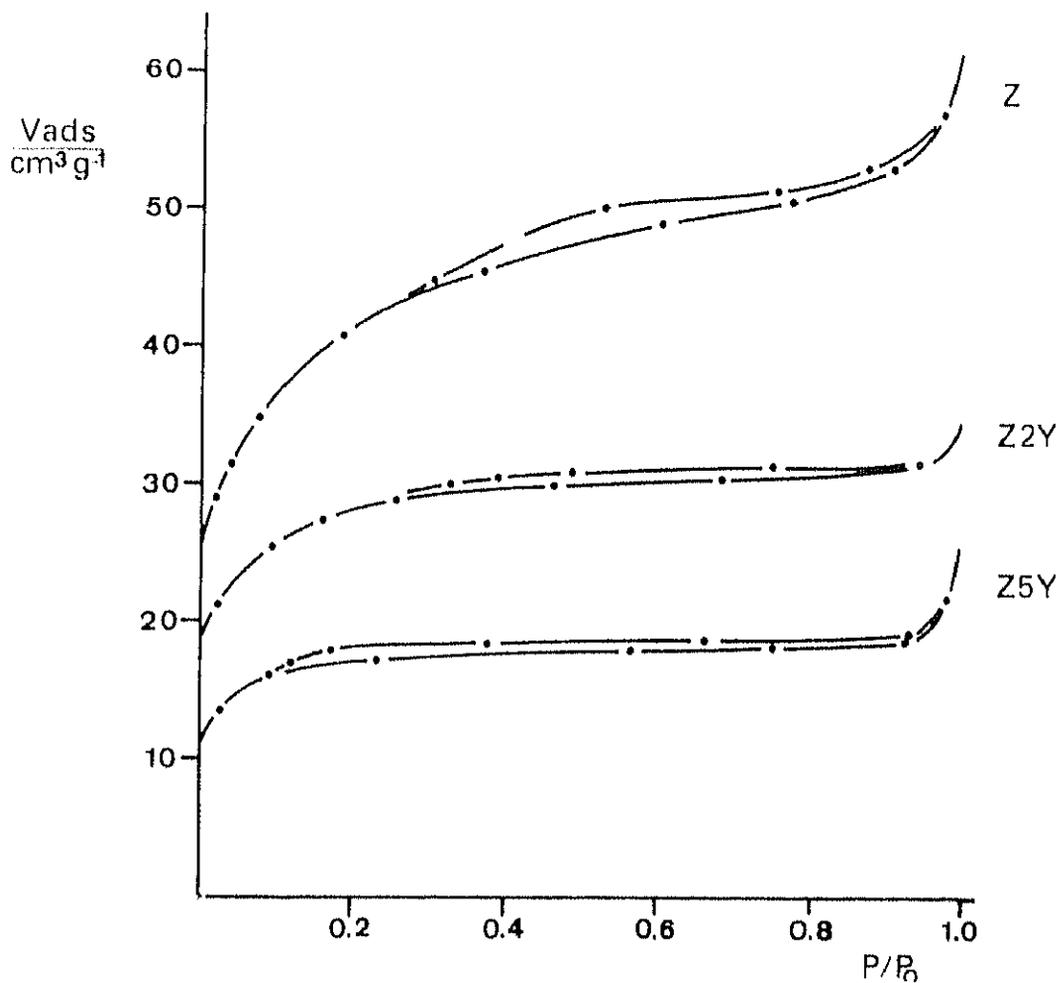


Figura IV.10. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K correspondientes a las muestras obtenidas por tratamiento de los geles Z, Z2Y, Z5Y hasta 623 K en CRTA.

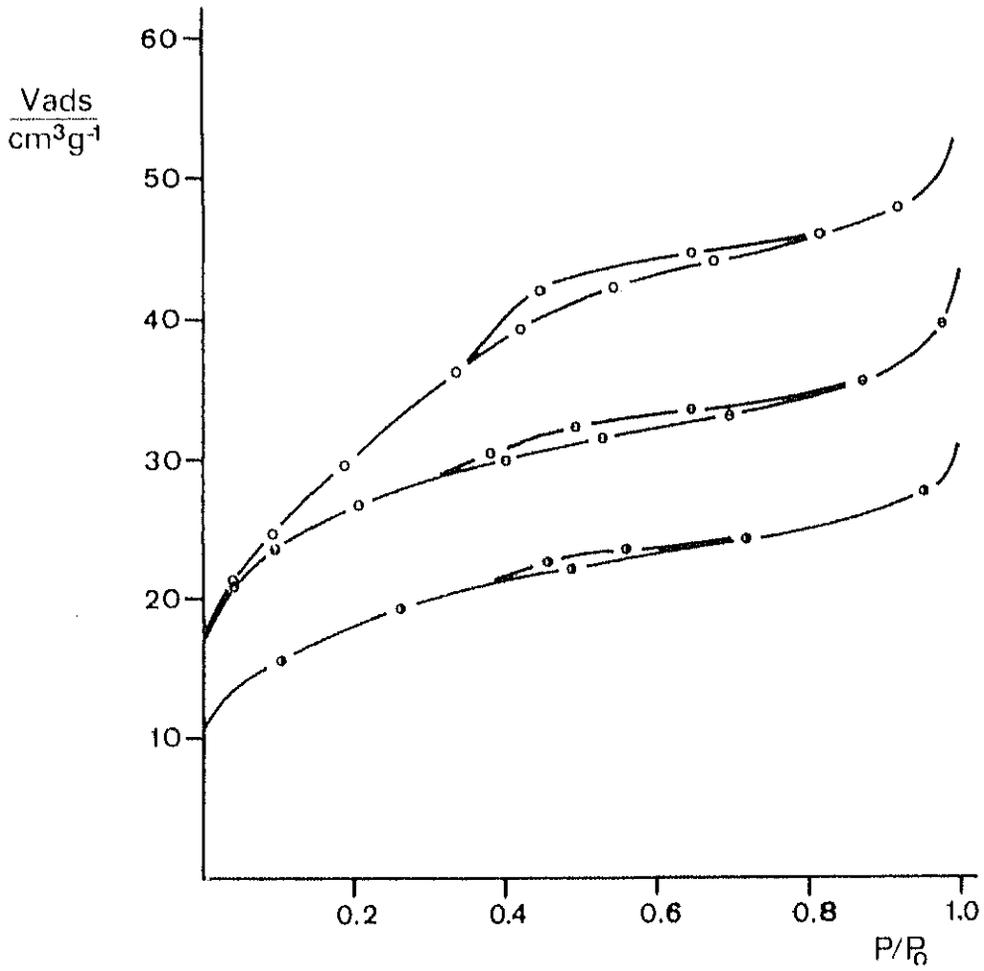


Figura IV.11. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de las muestras: (○) Z(723/2hA), (◻) Z(723/CRTA) y (●) Z(723/V).

Tabla IV.2. Parámetros texturales correspondientes a las muestras de la serie Z obtenidas por tratamiento en CRTA y a vacío.

Muestra	V_m ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	C_{BET}	$P/P_0 \downarrow V_m$	S_p ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3_{\text{liq}} \text{g}^{-1}$)
Z(623/CRTA)	34.8	151.7	129	0.0890	12.4	0.017
Z(723/CRTA)	22.6	98.4	123	0.0827	10.4	0.016
Z(723/V)	14.9	65.0	90	0.0956	9.0	0.014
Z2Y(623/CRTA)	24.1	105.1	169	0.0715	2.6	0.004
Z2Y(723/CRTA)	-	< 5.0	-	-	-	-
Z2Y(723/V)	1.5	6.6	53	0.1210	-	-
Z5Y(623/CRTA)	15.2	66.3	201	0.0658	1.0	0.002
Z5Y(723/CRTA)	-	< 5.0	-	-	-	-
Z5Y(723/V)	-	< 5.0	-	-	-	-

En la Figura IV.12 están representadas las curvas de distribución de tamaños de poro; los tramos en trazo discontinuo representan los valores obtenidos cuando el cálculo se realiza hasta el límite inferior de presiones relativas. En estas muestras la textura mesoporosa está muy poco desarrollada como indican las curvas de distribución, que muestran máximos en el rango microporos grandes-mesoporos estrechos.

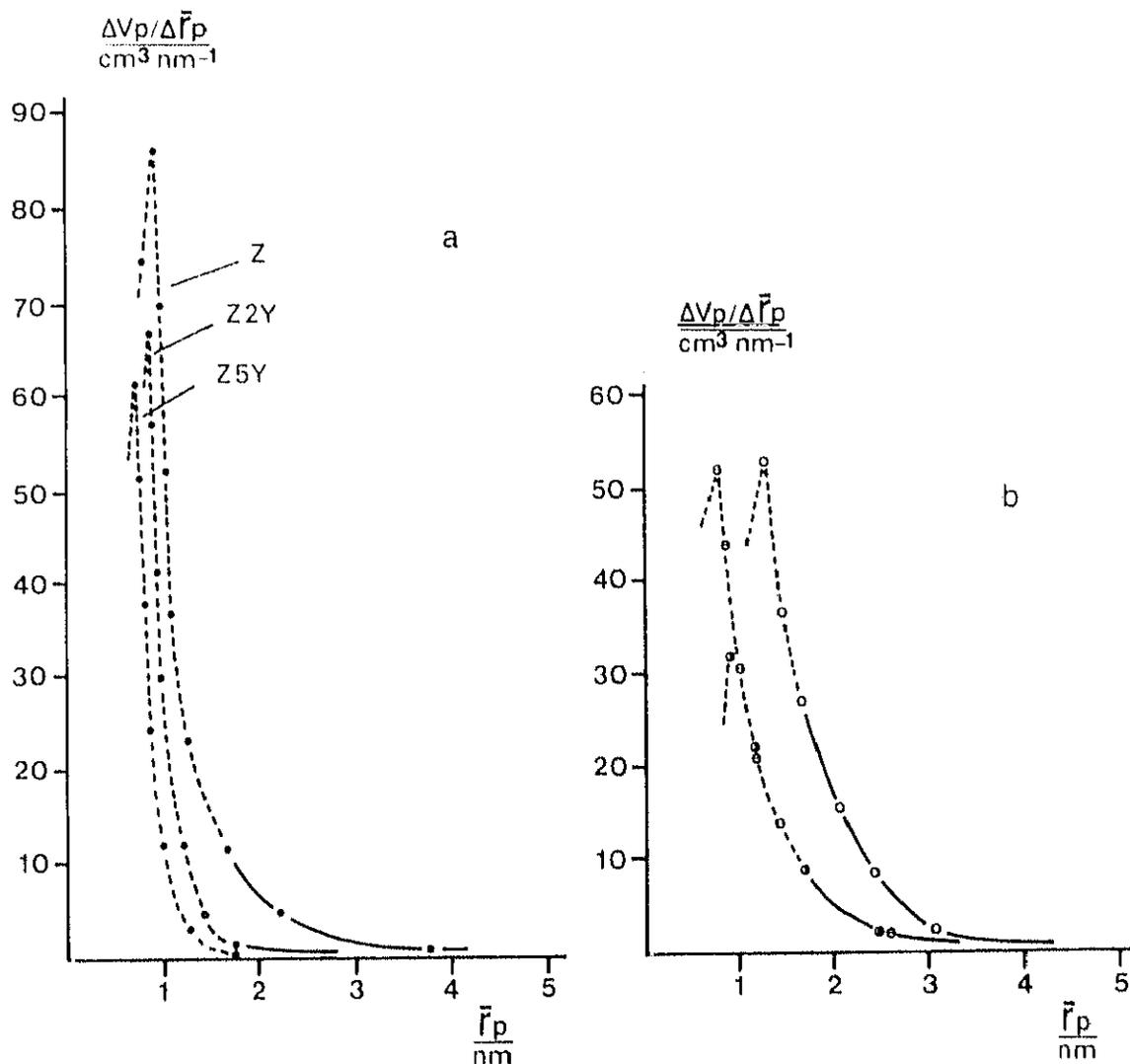


Figura IV.12. Distribuciones de tamaño de poro para la adsorción de N_2 a 77 K en las muestras obtenidas por tratamiento de los correspondientes geles: a) a 623 K en CRTA y b) a 723 K en diferentes condiciones: (\circ) Z(723/2hA), (\ominus) Z(723/CRTA) y (\bullet) Z(723/V).

Para las muestras obtenidas por tratamiento de los geles de la serie Z al aire, a vacío y en CRTA se ha calculado, a partir de los valores de área superficial acumulada y S_{BET} , la contribución de los poros de radio $r_p \leq 1.7 \text{ nm}$ (S_{mp}) al área total. En la Figura IV.13 se muestra la variación de los parámetros texturales característicos (S_{BET} , S_p , S_{mp} y $r_p(\text{max})$) en función del porcentaje de dopante introducido en el gel.

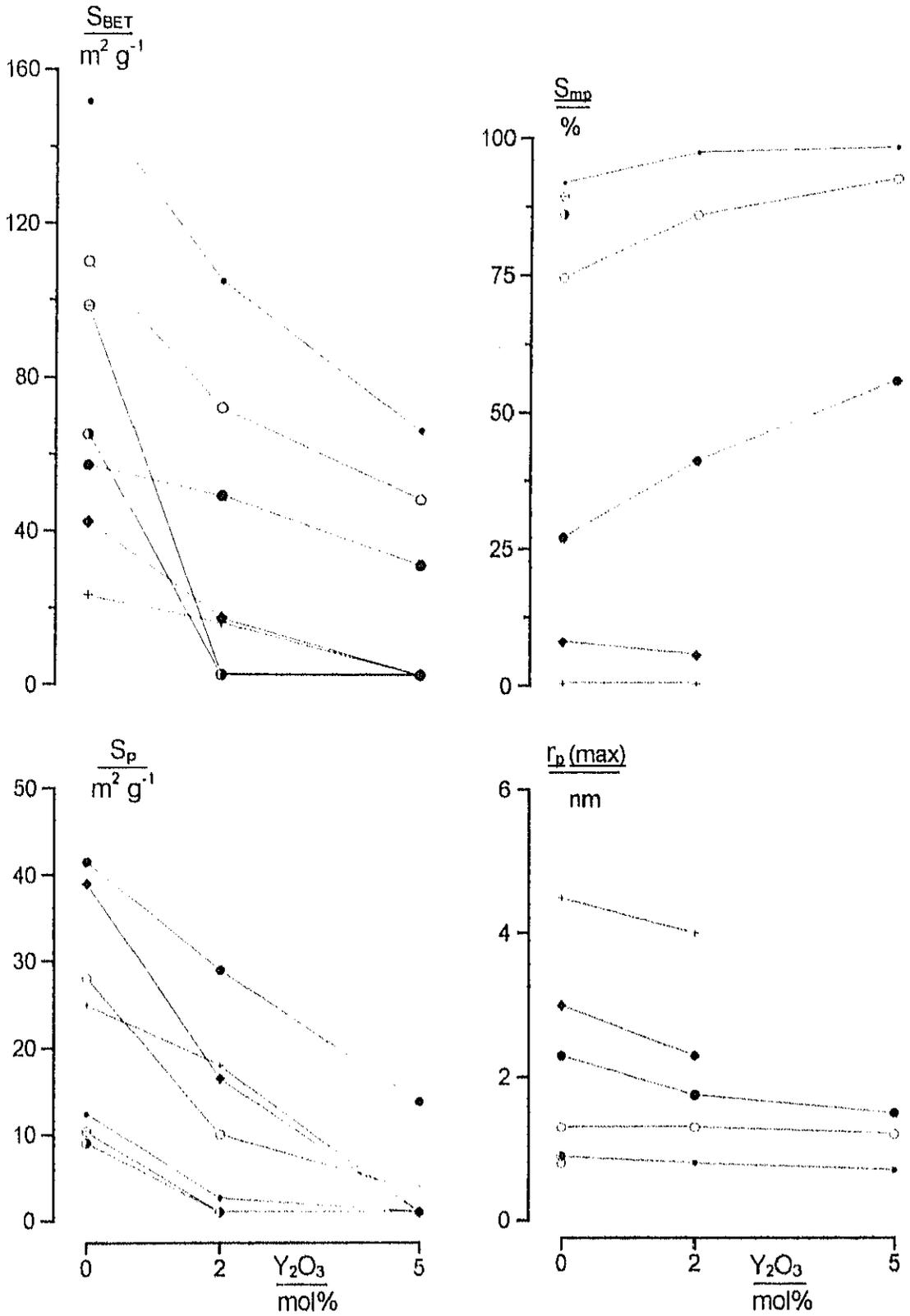


Figura IV.13. Variación de los parámetros texturales de las muestras de la serie Z obtenidas en diferentes condiciones, en función del contenido en ytrio: (●) 623/CRTA, (○) 723/2hA, (◐) 723/20hA, (◆) 723/7dA, (+) 723/30dA, (◑) 723/CRTA, (◓) 723/V.

Este conjunto de resultados muestra que:

- i) Para cualquiera de las condiciones de tratamiento térmico investigadas, las muestras dopadas presentan una menor capacidad de adsorción, menores valores de área BET, menores valores de área superficial acumulada y una mayor contribución de poros pequeños ($r_p \leq 1.7$ nm) al área total. Además, al aumentar el contenido en ytrio, los radios de poro más frecuentes están ligeramente desplazados hacia valores menores.
- ii) El tratamiento al aire, tanto en la circonia pura como en la dopada, produce un mayor desarrollo de la mesoporosidad. En los tratamientos a vacío y en CRTA, se produce una disminución más acusada del área BET y la contribución de poros con $r_p \leq 1.7$ nm al área total es mayor.

Para analizar la contribución microporosa que presentan las muestras estudiadas, los datos de adsorción de N_2 a 77 K fueron analizados por el método α_s (Apéndice I) utilizando como isoterma estándar la correspondiente a sílice hidroxilada no porosa (10). En la Figura IV.14 están representadas curvas α_s representativas de estas muestras.

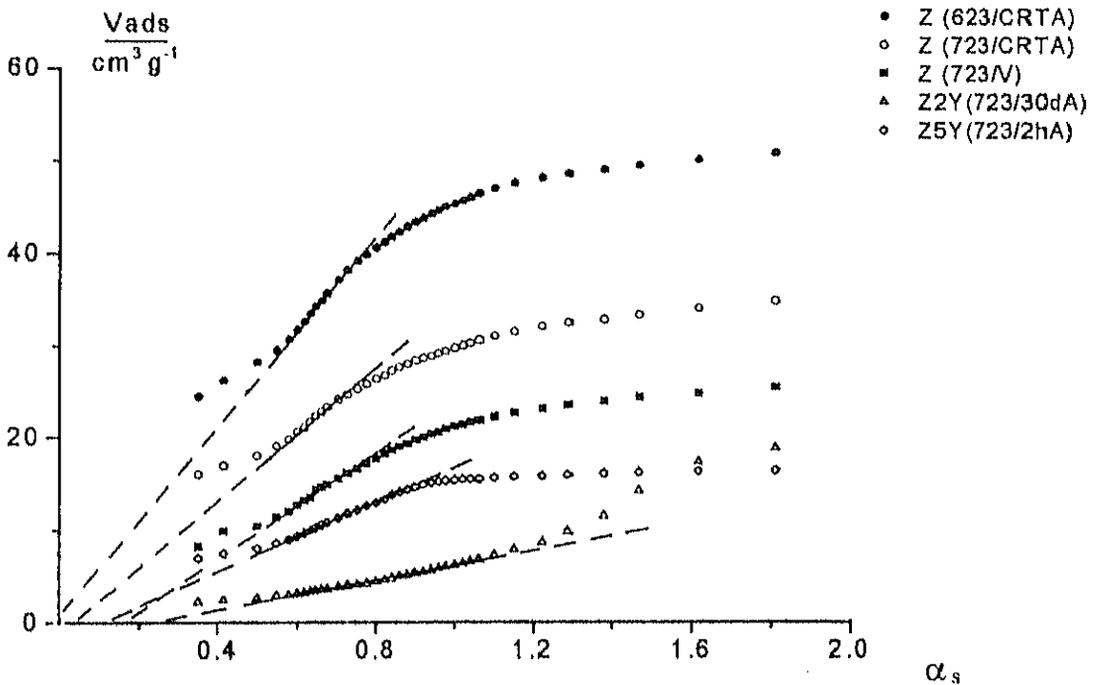


Figura IV.14. Representaciones α_s para la adsorción de N_2 en las muestras obtenidas en diferentes condiciones de tratamiento.

En todos los casos, la forma de las isothermas α_s en la zona de bajas presiones indica una fuerte localización de las moléculas de nitrógeno en la superficie (11) y, aunque se encuentra un tramo lineal en la región de la monocapa-multicapa, cuando se extrapola al origen se obtiene en la mayoría de los casos ordenada negativa. Esto se debe probablemente a que la localización de las moléculas de adsorbato modifica la estructura de la monocapa. Como se puede producir un cierto grado de localización, bien por la presencia de microporosidad, o bien como consecuencia de la interacción específica de la molécula de N_2 con la superficie del adsorbente, en estos casos es difícil analizar la microporosidad teniendo en cuenta, únicamente, los datos de adsorción de N_2 .

Por tanto, para poder diferenciar los factores que influyen en el aumento del potencial de adsorción en la región de la monocapa, es conveniente comparar el comportamiento de las muestras frente a adsorbatos de diferente polaridad molecular, y así poder obtener información tanto de la textura como de la naturaleza de la superficie. En este sentido, se ha realizado un estudio comparado de la adsorción de nitrógeno y argón y, en algunas de las muestras más significativas, se ha realizado un estudio calorimétrico de la adsorción de Ar, N_2 y CO.

IV.2.3. Estudio Comparativo de la Adsorción de Nitrógeno y Argón

Se ha seleccionado el argón como adsorbato teniendo en cuenta que la molécula presenta polarizabilidad y área molecular no muy diferente a los de la molécula de N_2 y además, no posee momento dipolar permanente; por tanto, los resultados obtenidos de la comparación de ambos adsorbatos, deben dar información más directa acerca de la textura. Para realizar este estudio se han elegido las muestras más representativas, es decir, aquellas que deben presentar mayor y menor componente microporosa.

En la Figura IV.15 están representadas las isothermas de adsorción-desorción de Ar a 77 K correspondientes al gel de circonia pura y a las muestras obtenidas por tratamiento al aire a 723 K durante 2 horas y 30 días, en CRTA y a vacío. También han sido representadas en esta figura las correspondientes isothermas de adsorción-desorción de N_2 para facilitar la comparación entre ambos adsorbatos.

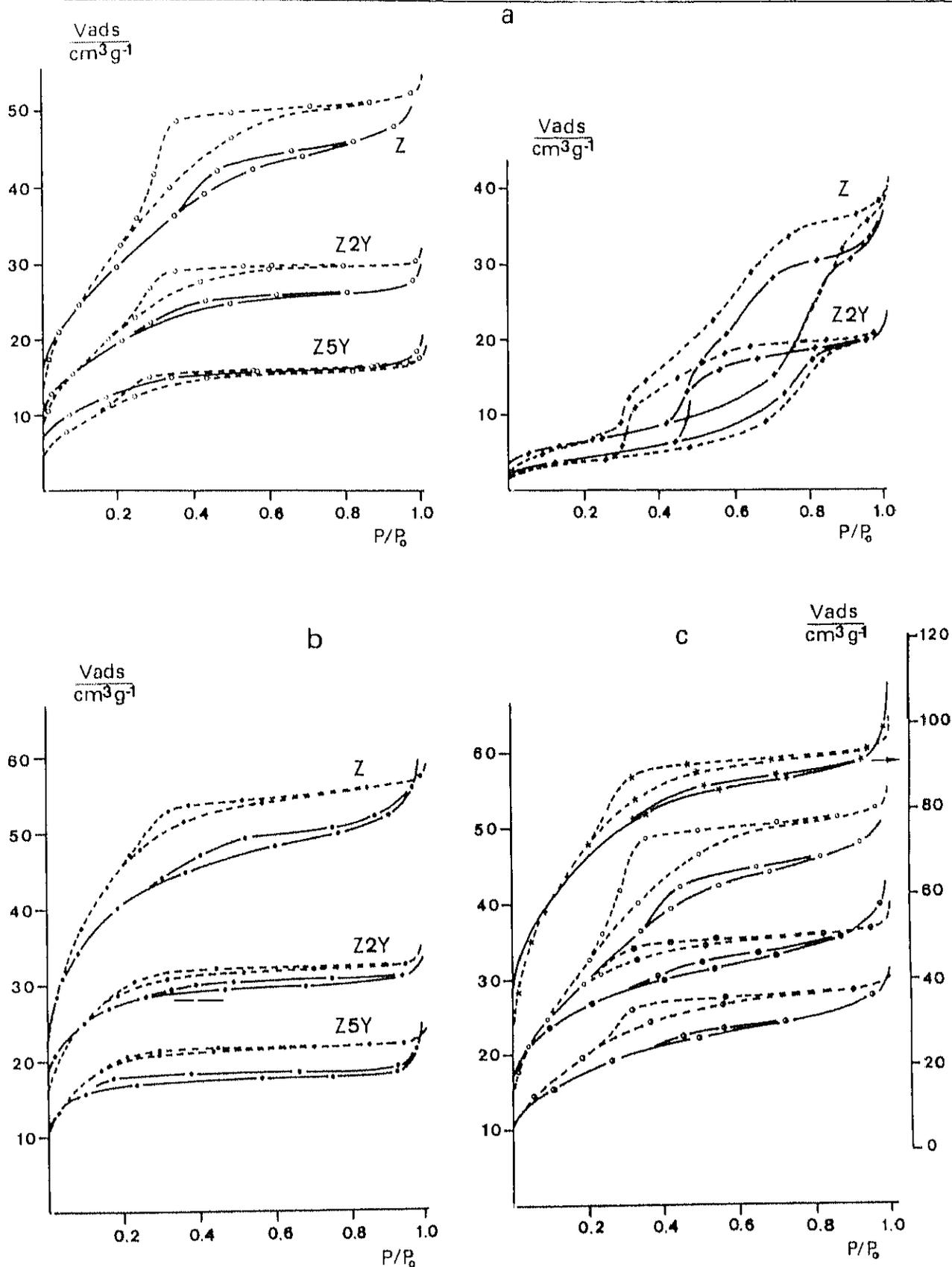


Figura IV.15. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ (—) y Ar (- - -) a 77 K. Muestras obtenidas por tratamiento: a) al aire a 723 K durante 2 horas (○) y 30 días (◆), b) en CRTA a 623 K y c) gel Z (*) y muestras tratadas a 723 K en diferentes condiciones: (●) Z(723/2hA), (○) Z(723/CRTA), (○) Z(723/V).

En la Tabla IV.3 se recogen los valores de área BET (S_{BET}) obtenidos del análisis de estas isotermas, junto con los correspondientes a la adsorción de N_2 . Se incluye también la relación de volúmenes de monocapa para la adsorción de N_2 y Ar ($V_m^{\text{N}_2} / V_m^{\text{Ar}}$). Se ha utilizado el valor de 0.138 nm^2 como área media ocupada por una molécula de Ar en una monocapa completa (Apéndice II).

Tabla IV.3. Parámetros texturales obtenidos para la adsorción de N_2 y Ar sobre las muestras obtenidas en diferentes condiciones.

Muestra	N_2					Ar					$V_m^{\text{N}_2} / V_m^{\text{Ar}}$
	S_{BET}	S_p	V_p	V_t	V_f	S_{BET}	S_p	V_p	V_t	V_f	
Z(623/CRTA)	151.7	12.4	0.017	0.082	0.066	146.2	8.2	0.010	0.071	0.063	0.88
Z2Y(623/CRTA)	105.1	2.6	0.004	0.048	0.043	95.7	2.3	0.003	0.041	0.038	0.93
Z5Y(623/CRTA)	66.3	1.0	0.002	0.028	0.026	64.6	1.5	0.002	0.028	0.026	0.87
Z(723/2hA)	110.0	28.0	0.034	0.074	0.056	108.3	19.6	0.023	0.065	0.056	0.86
Z2Y(723/2hA)	72.1	10.0	0.011	0.041	0.036	69.4	7.7	0.009	0.037	0.036	0.89
Z5Y(723/2hA)	48.4	3.5	0.005	0.026	0.023	40.3	3.7	0.005	0.020	0.018	1.02
Z(723/30dA)	23.1	25.0	0.057	0.053	-	20.2	15.1	0.042	0.045	-	0.97
Z2Y(723/30dA)	16.2	18.0	0.035	0.033	-	12.5	9.7	0.023	0.025	-	1.10
Z(723/2hA)	110.0	28.0	0.034	0.074	0.056	108.3	19.6	0.023	0.065	0.056	0.86
Z(723/CRTA)	98.4	10.4	0.016	0.056	0.041	92.4	6.0	0.007	0.045	0.041	0.91
Z(723/V)	65.0	9.0	0.014	0.042	0.030	65.0	7.5	0.010	0.036	0.030	0.85

S_{BET} y S_p expresados en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y V_p , V_t y V_f en $\text{cm}^3_{(\text{liq})} \cdot \text{g}^{-1}$.

El análisis de las isothermas de adsorción de Ar también se ha realizado utilizando el método Pierce (Apéndice I). El cálculo fue realizado sobre la rama de adsorción de estas isothermas, teniendo en cuenta las mismas consideraciones que en el análisis correspondiente a la adsorción de N₂ (Sección IV.2.1.). Para aplicar la ecuación de Kelvin, el valor del espesor estadístico de una monocapa adsorbida de argon (t) para cada presión relativa se obtuvo a partir de isothermas estándar (12), seleccionadas en función del valor de C_{BET} para cada isoterma analizada ($40 \leq C_{\text{BET}} \leq 100$). El valor de la presión de vapor del adsorbible obtenido experimentalmente es muy próximo al correspondiente al argon líquido sobreenfriado (13); por tanto, el valor de la tensión superficial a 77 K se obtuvo por extrapolación hasta esta temperatura del valor correspondiente al argon líquido a 85 K. Los valores de volumen molar, espesor estadístico y tensión superficial utilizados para el Ar están recogidos en el Apéndice II.

En la Figura IV.16 se muestran curvas representativas de volumen acumulado de poros ($\Sigma\Delta V_p$) y superficie acumulada ($\Sigma\Delta S_p$) en función del radio de poro, para la adsorción de nitrógeno y argon. En la Figura IV.17 están representadas las correspondientes distribuciones de tamaño de poro; en ambos casos el volumen de adsorbato se expresa como volumen de líquido. En la Tabla IV.3 están recogidos los valores de los parámetros texturales, superficie acumulada (S_p) y volumen de poros (V_p); se han incluido también los valores del volumen total (V_t) leídos en las isothermas, y los de la cantidad adsorbida (V_f) obtenida por extrapolación de la parte lineal de cada isoterma, en el rango de presiones relativas medias-altas, hasta el eje de volumen adsorbido. Los valores de V_p , V_t y V_f se expresan como volumen de adsorbato líquido. Los valores de V_t incluyen el llenado de los poros con $r_p \leq 15$ nm.

En la Figura IV.15 se puede observar que, en la zona de bajas presiones, la cantidad adsorbida de N₂ es más alta que la correspondiente a la adsorción de Ar para un determinado valor de P/P_0 . Además, aunque en la mayoría de los casos las isothermas se cruzan, la relación de las capacidades de monocapa para la adsorción de N₂ y Ar siempre es superior a la relación de los volúmenes molares de los adsorbibles en el estado líquido (0.82). Esto indica que en la monocapa la concentración de nitrógeno es más alta que la de argon, como consecuencia de la mayor interacción de la molécula de N₂ con los sitios polares de la superficie (14).

Los valores de área y volumen acumulado y volumen total (V_t) obtenidos mediante adsorción de N_2 son también superiores a los que se obtienen con Ar, pero los valores de V_t que incluyen el llenado de la mayoría de los poros son muy similares (Figura IV.16 y Tabla IV.3). Las curvas de distribución (Figura IV.17) muestran máximos situados en el mismo rango de radios, aunque los correspondientes a la adsorción de Ar son más anchos que los correspondientes a la adsorción de N_2 sobre una misma muestra.

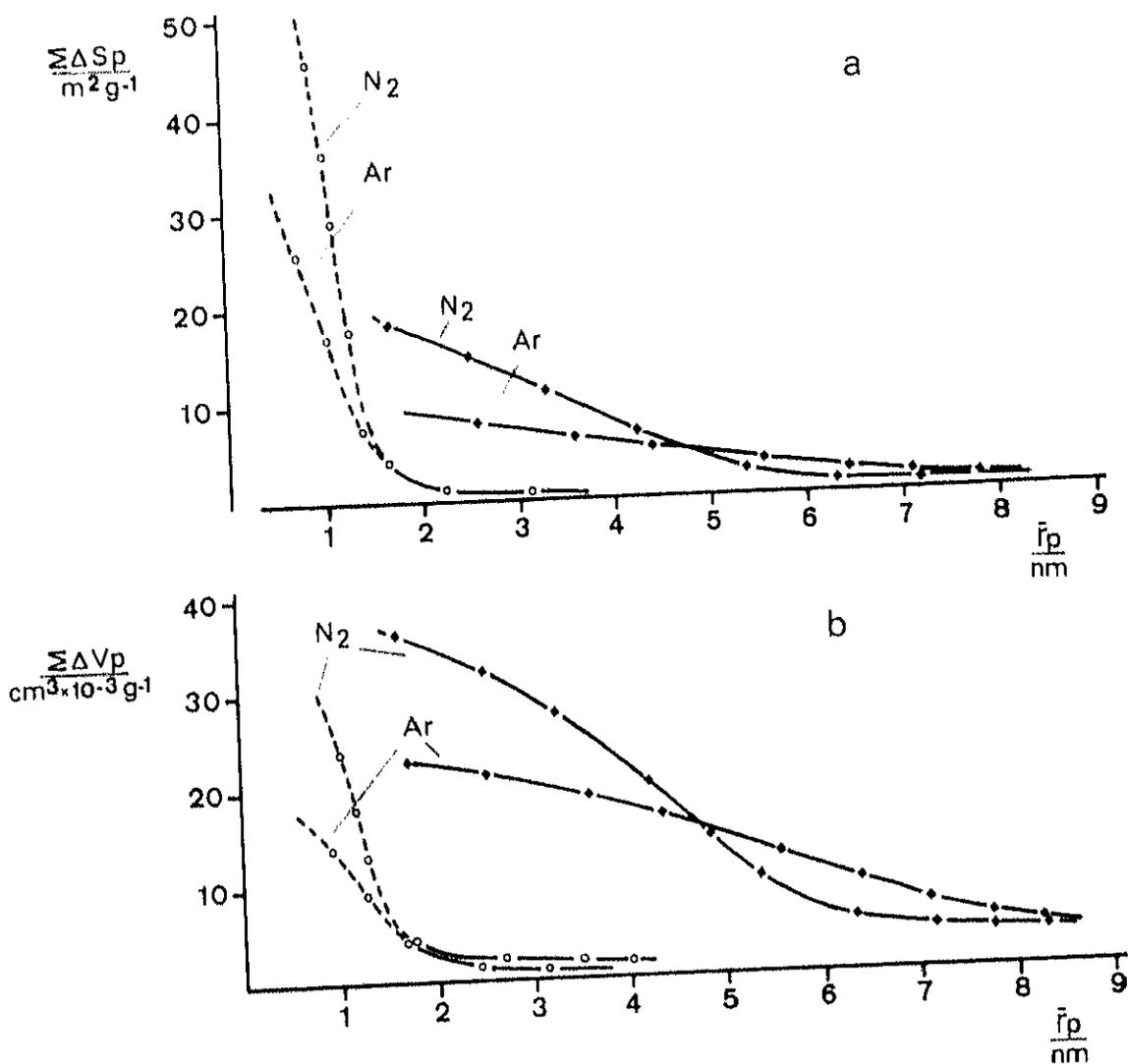


Figura IV.16. Curvas de superficie acumulada (a) y volumen acumulado (b), en función del radio de poro, para la adsorción de N_2 y Ar en las muestras: (○) Z5Y(723/2hA) y (◆) Z2Y(723/30dA).

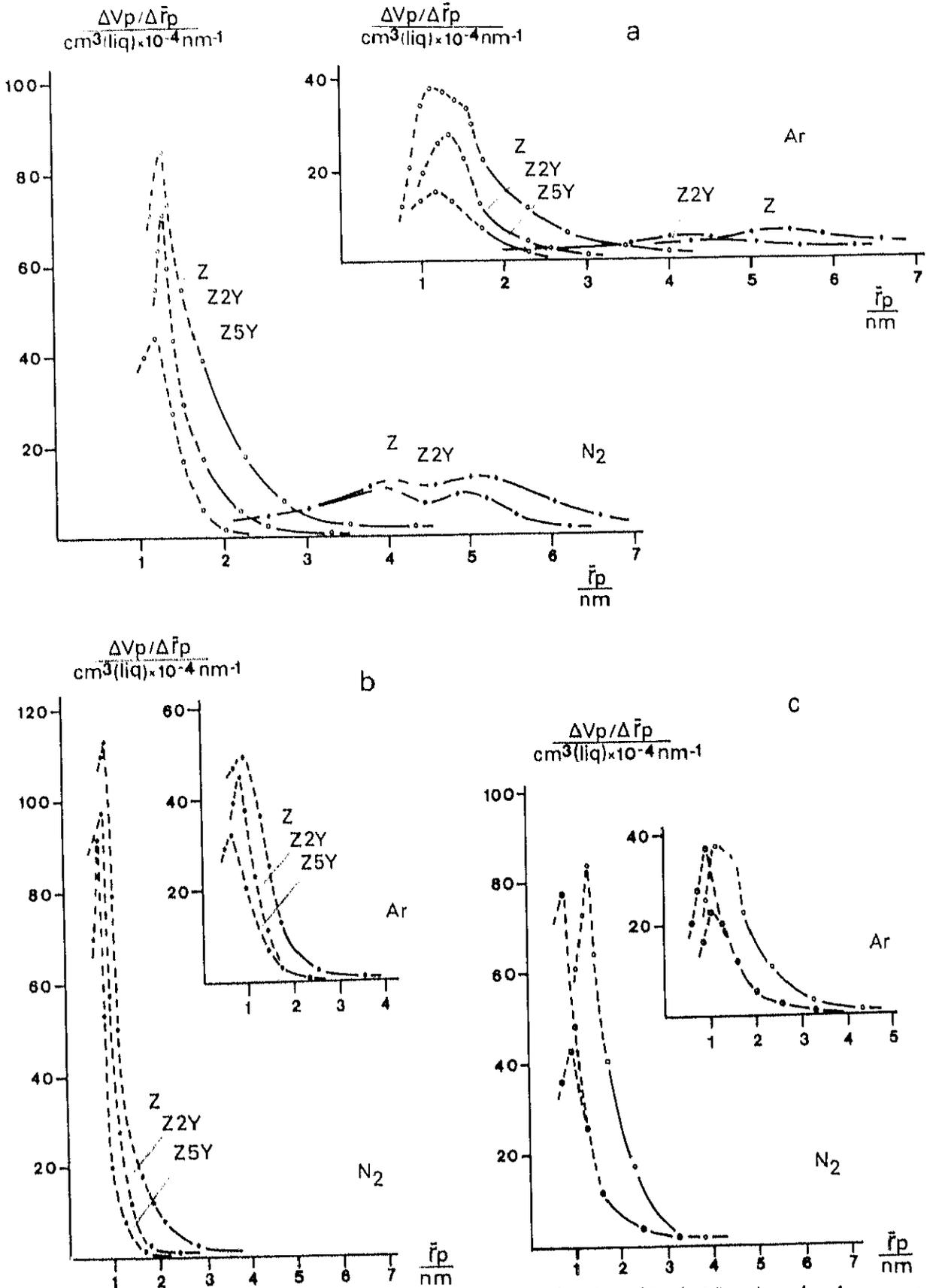


Figura IV.17. Distribuciones de tamaño de poro para la adsorción de N₂ y Ar sobre las muestras obtenidas por tratamiento: a) al aire a 723 K durante 2 horas (○) y 30 días (◆), b) en CRTA a 623 K y c) a 723 K en diferentes condiciones: (○) Z(723/2hA), (◐) Z(723/CRTA), (●) Z(723/V).

En la Figura IV.18 se muestran curvas α_s representativas obtenidas para la adsorción de Ar, utilizando como isoterma estándar la correspondiente a una sílice hidroxilada no porosa (15). En la Figura IV.19 están representadas conjuntamente las curvas α_s para la adsorción de N₂ y Ar sobre una misma muestra.

Se observa, en todos los casos, que en la región de bajas presiones relativas la capacidad de adsorción es más alta que la que correspondería a un mecanismo de formación de monocapa-multicapa. Esto revela una fuerte interacción tanto del nitrógeno como del argón con la superficie de las muestras; en el caso de la adsorción de Ar se puede atribuir a la existencia de microporosidad, pero en el caso de la adsorción de nitrógeno debe también contribuir la interacción específica (16, 17).

Las curvas α_s para la adsorción de Ar pueden clasificarse en dos grupos, de acuerdo con la forma que presentan en la región de la monocapa-multicapa:

- i) Las que presentan un tramo lineal en la región $0.55 \leq \alpha_s \leq 0.75$ que al ser extrapolado corta el eje de volumen adsorbido (Figura IV.18a.).
- ii) Las que también presentan un tramo lineal pero que al ser extrapolado pasa por el origen de coordenadas (Figura IV.18b.).

Es conocido que en microporos, principalmente los que poseen anchuras menores que aproximadamente el espesor de tres capas de moléculas de adsorbato, el potencial de interacción es considerablemente más alto que el correspondiente a una superficie abierta (18, 19). Por tanto, el llenado de estos microporos (*llenado primario* (20, 21)) ocurre a presiones relativas muy bajas ($P/P_0 \leq 0.01$), incrementándose la cantidad adsorbida con respecto a la que correspondería a la adsorción en una superficie abierta. Una vez que estos microporos están llenos, la adsorción tiene lugar por un mecanismo en monocapa-multicapa en el resto de la superficie, incluso en microporos de mayor tamaño, aunque el número de capas adsorbidas está limitado por el diámetro del capilar (22). La adsorción en monocapa-multicapa debe dar lugar en las representaciones α_s a un tramo lineal que, extrapolado, corte al eje de volumen adsorbido; la ordenada debe proporcionar el volumen de los microporos estrechos, y la pendiente, el valor del área del resto de la superficie (ver Sección IV.3). Éste es el caso de los geles de partida

y de las muestras obtenidas por tratamiento en CRTA, a vacío y al aire a 723 K durante 20 horas y 30 días (Figura IV.18a.), que deben contener microporos de anchura menor que 1 nm de acuerdo con el tamaño molecular del adsorbato (el diámetro cinético para la molécula de argón es 0.34 nm (19)).

En el caso de que existan únicamente microporos con dimensiones suficientes para la formación de una multicapa, la extrapolación del tramo lineal en las representaciones α_s debe pasar por el origen de coordenadas y la pendiente representaría el área superficial total (22). En estos términos se pueden interpretar las representaciones α_s correspondientes a las muestras obtenidas por tratamiento al aire durante 2 horas, que están recogidas en la Figura IV.18b.. Además, en muchos casos las representaciones α_s muestran desviaciones de la linealidad en la región de $\alpha_s < 0.5$. Estas desviaciones pueden ser debidas a efectos cooperativos (23) o a la existencia de estrechamientos en mesoporos (6) (ver Sección IV.3).

En la región de la multicapa ($\alpha_s \geq 0.6 - 0.7$) debe ocurrir el proceso de condensación en los microporos más anchos y/o en los mesoporos más estrechos ($r_p \geq 0.9$ nm), produciéndose entonces un aumento de la cantidad adsorbida con respecto a la que correspondería al tramo lineal. Este efecto se puede observar en el caso de las muestras obtenidas por tratamiento al aire a 723 K durante 2 horas (Figura IV.18b.). Para más altos valores de α_s pueden observarse también desviaciones del tramo lineal, en unos casos en el sentido de aumento de la cantidad adsorbida debido a la condensación capilar en mesoporos (en el caso de las muestras obtenidas por tratamiento al aire a 723 K), y en otros casos disminuyendo la capacidad de adsorción (muestras obtenidas en CRTA y a vacío); en este último caso, los máximos en las distribuciones de tamaños de poro están situados en la región $0.5 \leq r_p \leq 1.5$ nm, por lo que el progresivo llenado de los poros restringe la adsorción multilaminar (24).

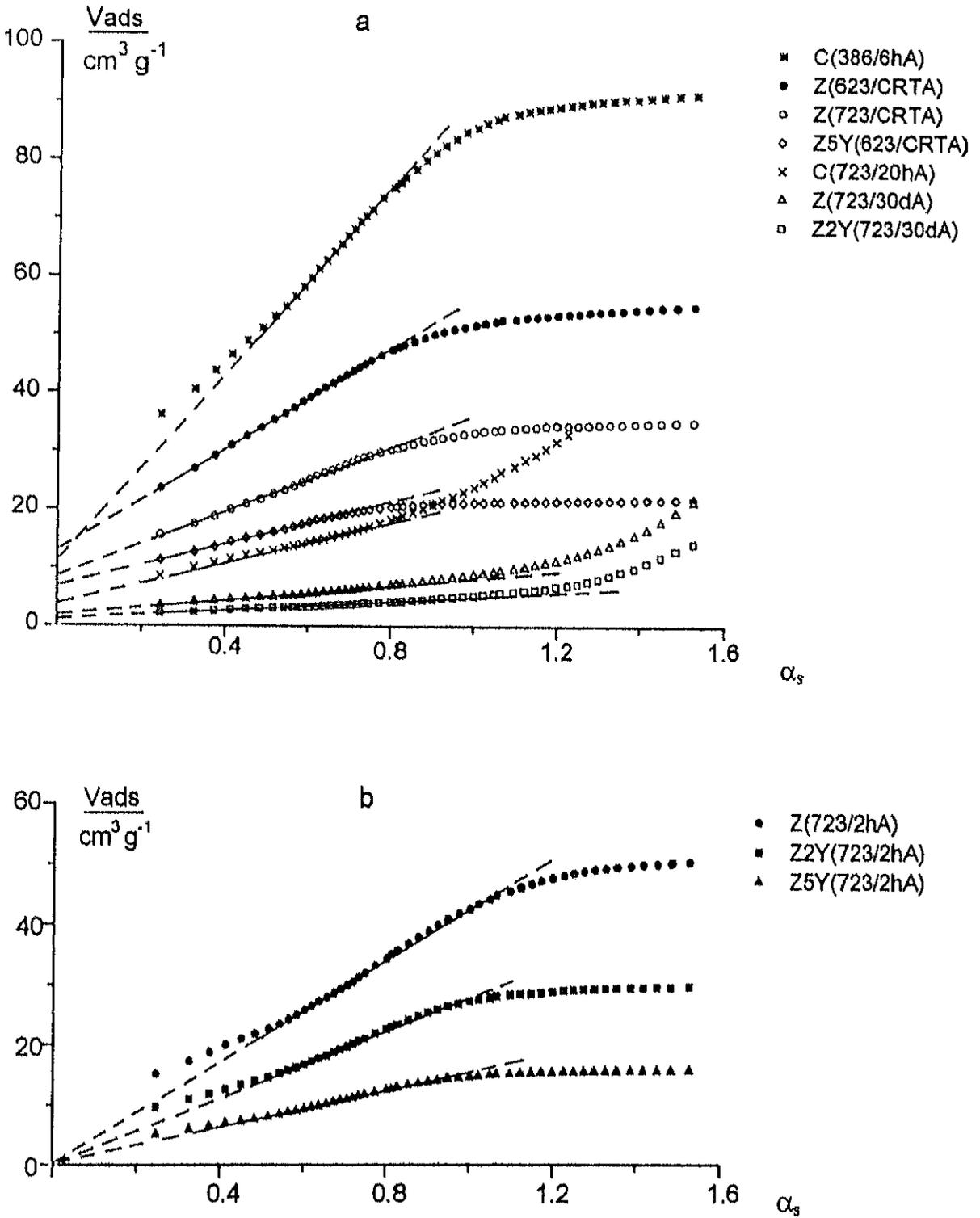


Figura IV.18. Representaciones α_s correspondientes a la adsorción de Ar, representativas de los geles de partida y de las muestras obtenidas en diferentes condiciones.

Por otra parte, en la Figura IV.19 se puede observar la influencia de la interacción específica adsorbente-adsorbato. Considerando que el argón y el nitrógeno deben tener acceso a la misma superficie y tomando el valor de 0.162 nm^2 como área media ocupada por una molécula de N_2 adsorbida, se han representado en esta figura (en trazo discontinuo) las rectas que corresponderían a la formación de monocapa-multicapa con N_2 una vez que los microporos más estrechos están llenos. Estas rectas se han determinado usando el tramo lineal de la isoterma α_s obtenida con Ar y la relación de pendientes de las representaciones α_s para Ar y N_2 en el material de referencia. En la figura se han indicado también, mediante flechas, los valores de la monocapa BET obtenidos experimentalmente para cada muestra. Se puede observar que la interacción específica de las moléculas de N_2 con la superficie afecta al menos a la formación de la monocapa. En la región de la multicapa no es posible detectar la influencia de esta interacción, ya que la disminución de la capacidad de adsorción debido al llenado progresivo de la porosidad da lugar a deformaciones en la isoterma α_s . Resultados análogos se han obtenido en la adsorción de N_2 en carbones con diferente grado de grafitizado (25).

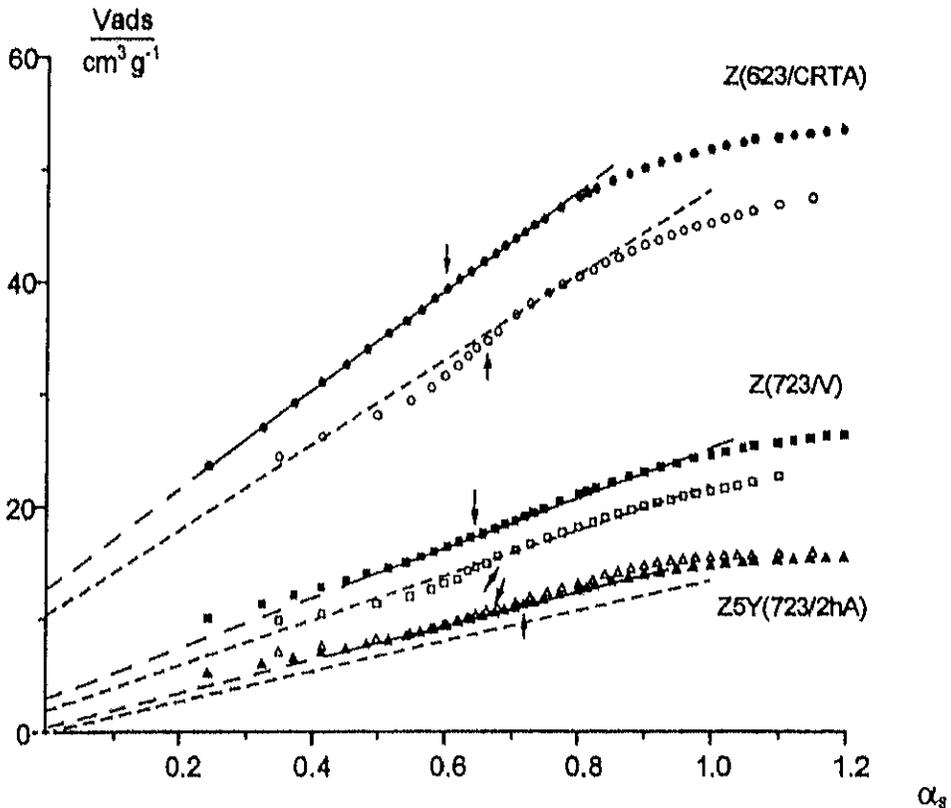


Figura IV.19. Representaciones α_s correspondientes a la adsorción de Ar (símbolos llenos) y N_2 (símbolos vacíos).

A partir de la ordenada y de la pendiente del tramo recto, en la región de la monocapa-multicapa, de las representaciones α_s obtenidas mediante adsorción de Ar, se han calculado los valores de volumen aparente de microporos (V_o) y superficie ($S\alpha_s$) que están recogidos en la Tabla IV.4. Los valores de V_o deben corresponder a los microporos más estrechos, con radios menores que aproximadamente 0.5 nm (teniendo en cuenta el tamaño de la molécula de adsorbato) y $S\alpha_s$ representa el área del resto de la superficie. También han sido incluidos en esta tabla los valores de S_{BET} y S_p para la adsorción de Ar sobre estas muestras. Los valores de los parámetros texturales correspondientes a los geles de partida y a las muestras obtenidas por tratamiento al aire durante 20 horas se recogen en la Tabla IV.5 de la siguiente sección.

Tabla IV.4. Áreas superficiales y volumen de microporos obtenidos por la aplicación de los métodos BET, Pierce y α_s a las isothermas de adsorción de Ar.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_p ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_o ($\text{cm}^3_{(\text{kg})} \cdot \text{g}^{-1}$)	$S\alpha_s$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Z(623/CRTA)	146.2	8.2	0.016	111.0
Z2Y(623/CRTA)	95.7	2.3	0.010	73.3
Z5Y(623/CRTA)	64.6	1.5	0.009	45.8
Z(723/2hA)	108.3	19.6	$\cong 0.0$	106.5
Z2Y(723/2hA)	69.4	7.7	$\cong 0.0$	69.7
Z5Y(723/2hA)	40.3	3.7	$\cong 0.0$	38.8
Z(723/30dA)	20.2	15.1	0.001	19.5
Z2Y(723/30dA)	12.5	9.7	0.001	11.0
Z(723/2hA)	108.3	19.6	$\cong 0.0$	106.5
Z(723/CRTA)	92.4	6.0	0.010	68.5
Z(723/V)	65.0	7.5	0.003	57.4

A partir de los valores de S_p (que corresponden a la superficie en poros con $r_p \geq 1.7$ nm), S_{α} , (que deben corresponder a la superficie en poros con $r_p \geq 0.5$ nm) y de S_{BET} , ha sido estimada la contribución de los poros con $r_p \leq 0.5$ nm, $0.5 \leq r_p \leq 1.7$ nm y $r_p \geq 1.7$ nm al área aparente total. Los resultados obtenidos están representados en la Figura IV.20.

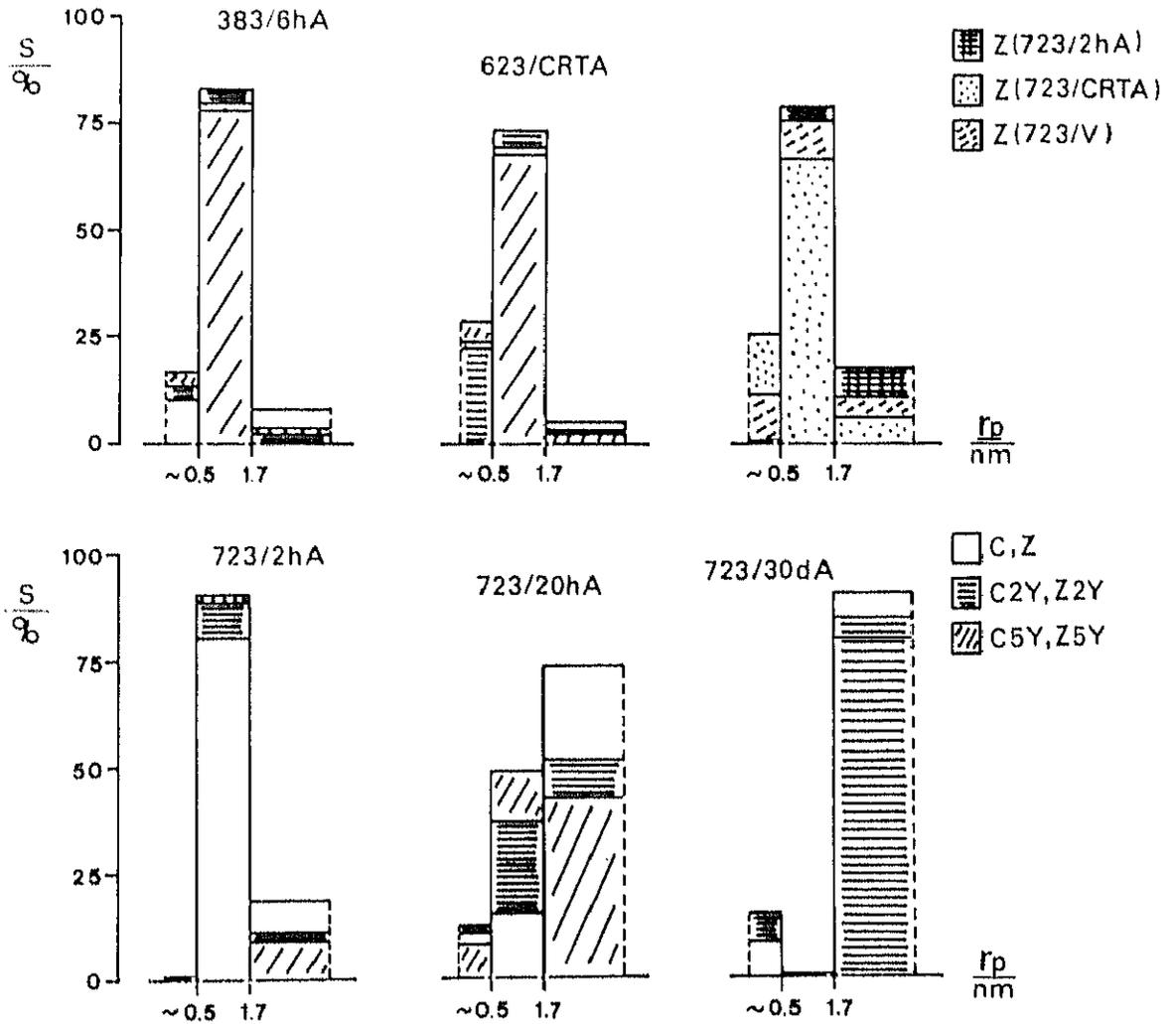


Figura IV.20. Contribución estimada de los poros con $r_p \leq 0.5$ nm, $0.5 \leq r_p \leq 1.7$ nm y $r_p \geq 1.7$ nm al área aparente total.

IV.2.4. Estudio Microcalorimétrico de la Adsorción de Argon, Nitrógeno y Monóxido de Carbono

El estudio microcalorimétrico ha sido realizado en los geles de la serie C (C(383/6hA), C2Y(383/6hA) y C5Y(383/6hA)) y las muestras obtenidas por tratamiento al aire. La elección de los adsorbatos se ha hecho teniendo en cuenta la similitud que presentan en los valores de área media ocupada por una molécula en una monocapa completa, y la diferente polaridad molecular (Apéndice II). Las experiencias microcalorimétricas se han realizado por introducción lenta y continua de un flujo de adsorbible previamente seleccionado (Sección II.4.2).

En las Figuras IV.21-IV.25 se muestran isotermas de adsorción representativas, junto con sus correspondientes curvas de entalpía diferencial de adsorción ($|\Delta\dot{h}_{ads}|$) en función del recubrimiento (V/V_m).

En todos los casos, en la zona de bajas presiones relativas, la cantidad adsorbida de N_2 es superior a la de Ar para un mismo valor de presión relativa (Figuras IV.21a., IV.22a.). Para las muestras obtenidas por tratamiento al aire a 723 K durante 20 horas, en las que se ha comparado la adsorción de Ar, N_2 y CO, las isotermas se sitúan de forma que la cantidad adsorbida aumenta al aumentar la polaridad molecular (Figuras IV.23a., IV.24a. y IV.25a.) como consecuencia del diferente grado de localización de la molécula de adsorbato en la fase adsorbida (26).

Los parámetros texturales obtenidos aplicando el método BET a las isotermas están recogidos en la Tabla IV.5; en esta tabla se incluye el área BET (S_{BET}), constante BET (C_{BET}), el valor de presión relativa en la monocapa ($(P/P_0)_{vm}$), y las relaciones de las capacidades aparentes de monocapa $V_m^{N_2} / V_m^{Ar}$ y V_m^{CO} / V_m^{Ar} . También han sido incluidos los valores de volumen de microporos estrechos (V_0) y de superficie ($S\alpha_s$) obtenidos al aplicar el método α_s a las isotermas de adsorción de Ar.

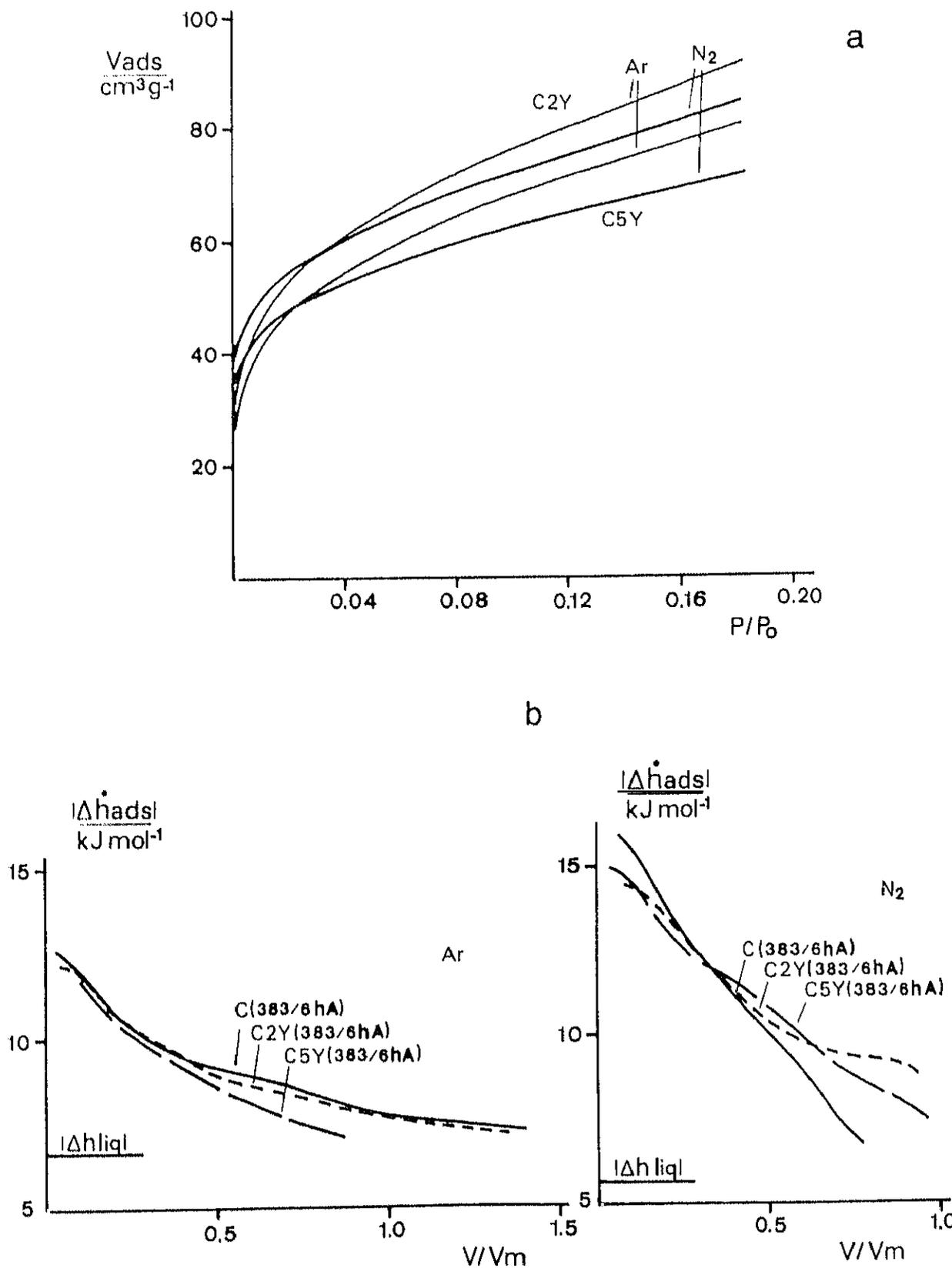


Figura IV.21. Adsorción de N₂ y Ar a 77 K en los geles de la serie C. a) Isothermas de adsorción. b) Curvas de entalpía diferencial en función del recubrimiento.

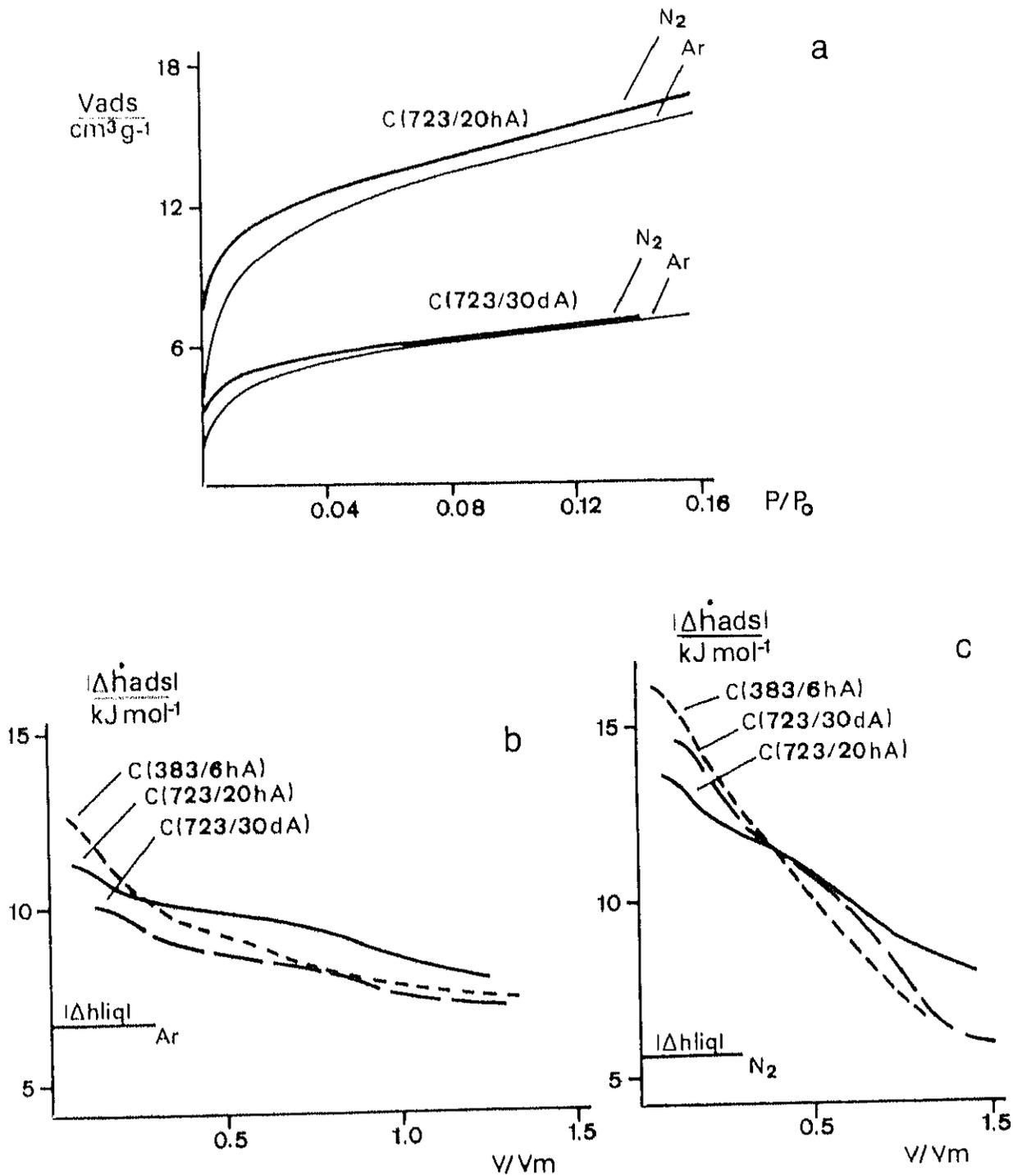


Figura IV.22. Adsorción de N₂ y Ar a 77 K en las muestras C(723/20hA) y C(723/30dA): a) Isotermas de adsorción. b y c) Curvas de entalpía diferencial en función del recubrimiento. (Se han representado también las curvas de entalpía diferencial correspondientes al gel de circonia pura).

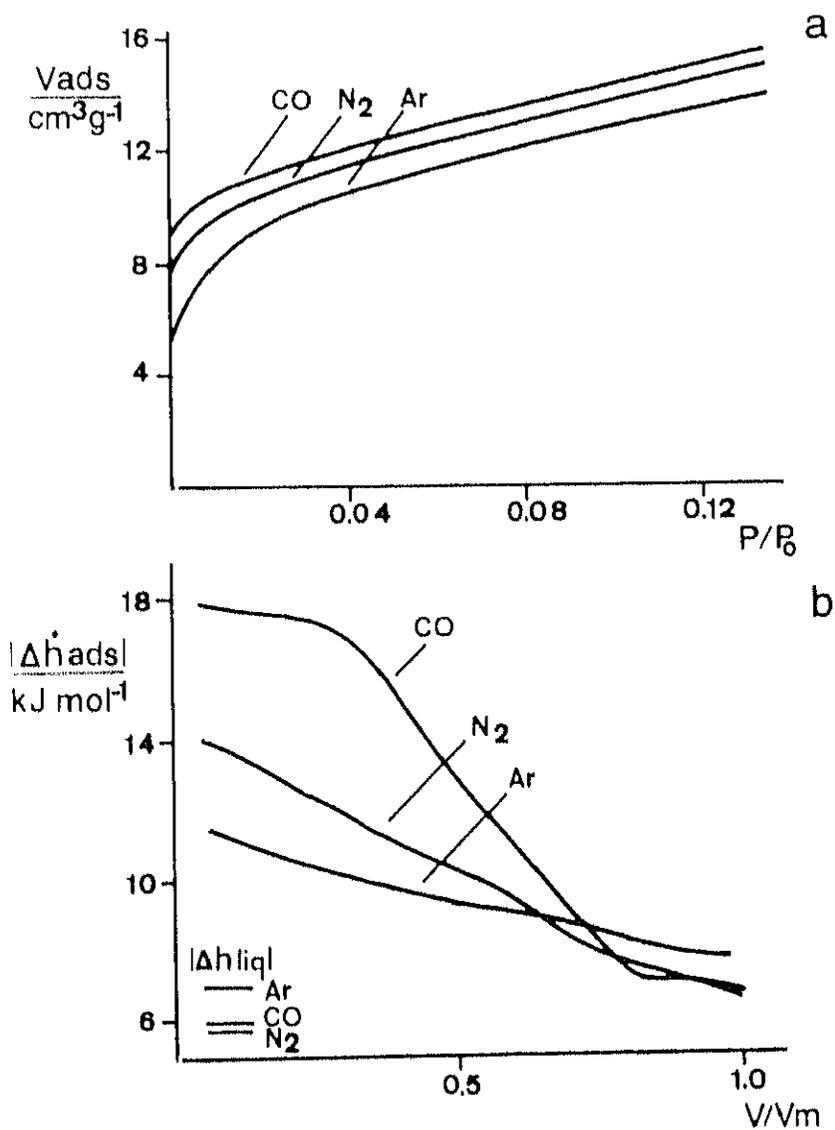


Figura IV.23. Adsorción de Ar, N₂ y CO a 77 K en la muestra C2Y(723/20hA): a) Isothermas de adsorción. b) Curvas de entalpia diferencial en función del recubrimiento.

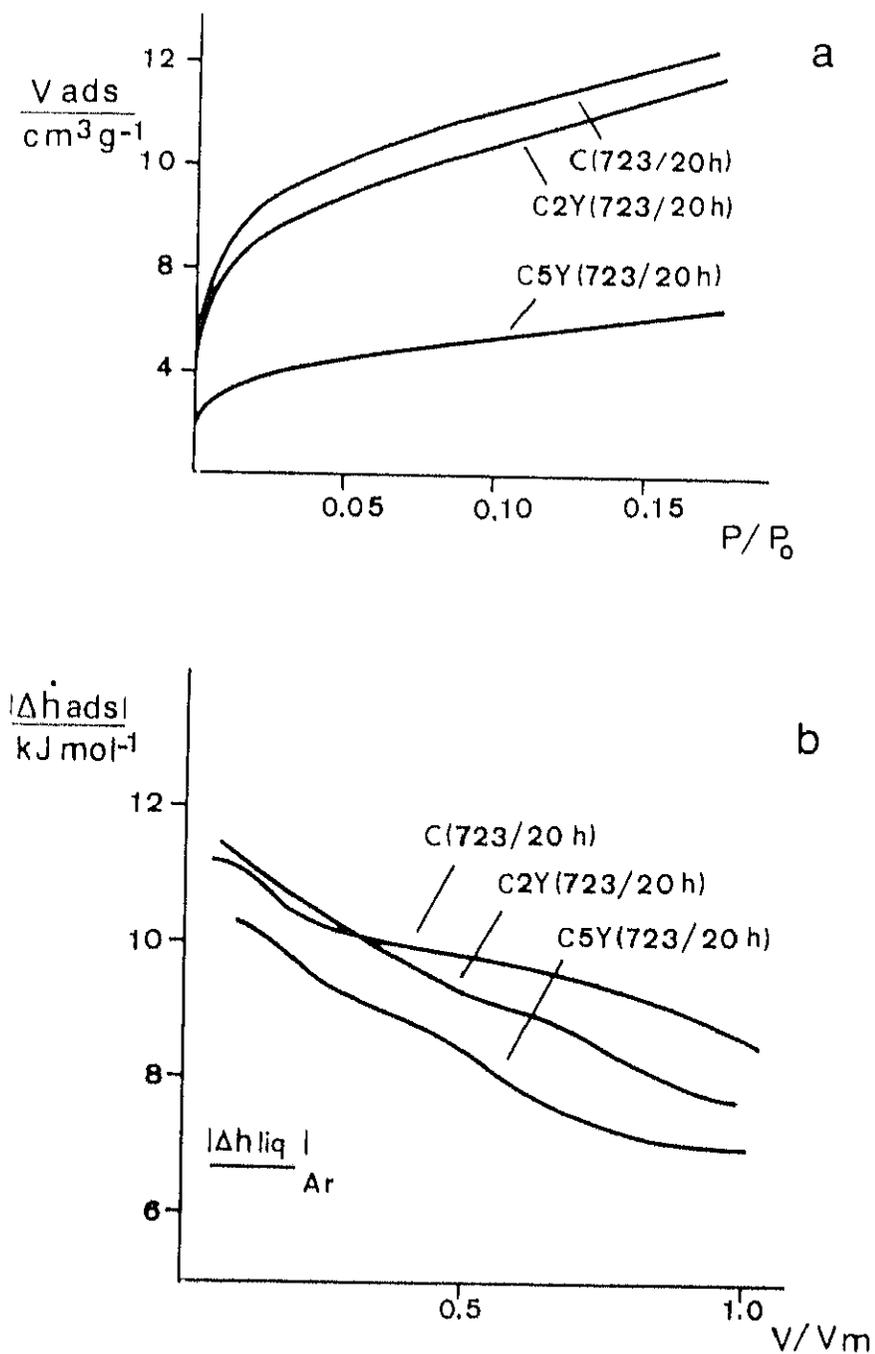


Figura IV.24. Adsorción de Ar a 77 K en las muestras obtenidas por tratamiento al aire a 723 K durante 20 horas: a) Isotermas de adsorción. b) Curvas de entalpía diferencial en función del recubrimiento.

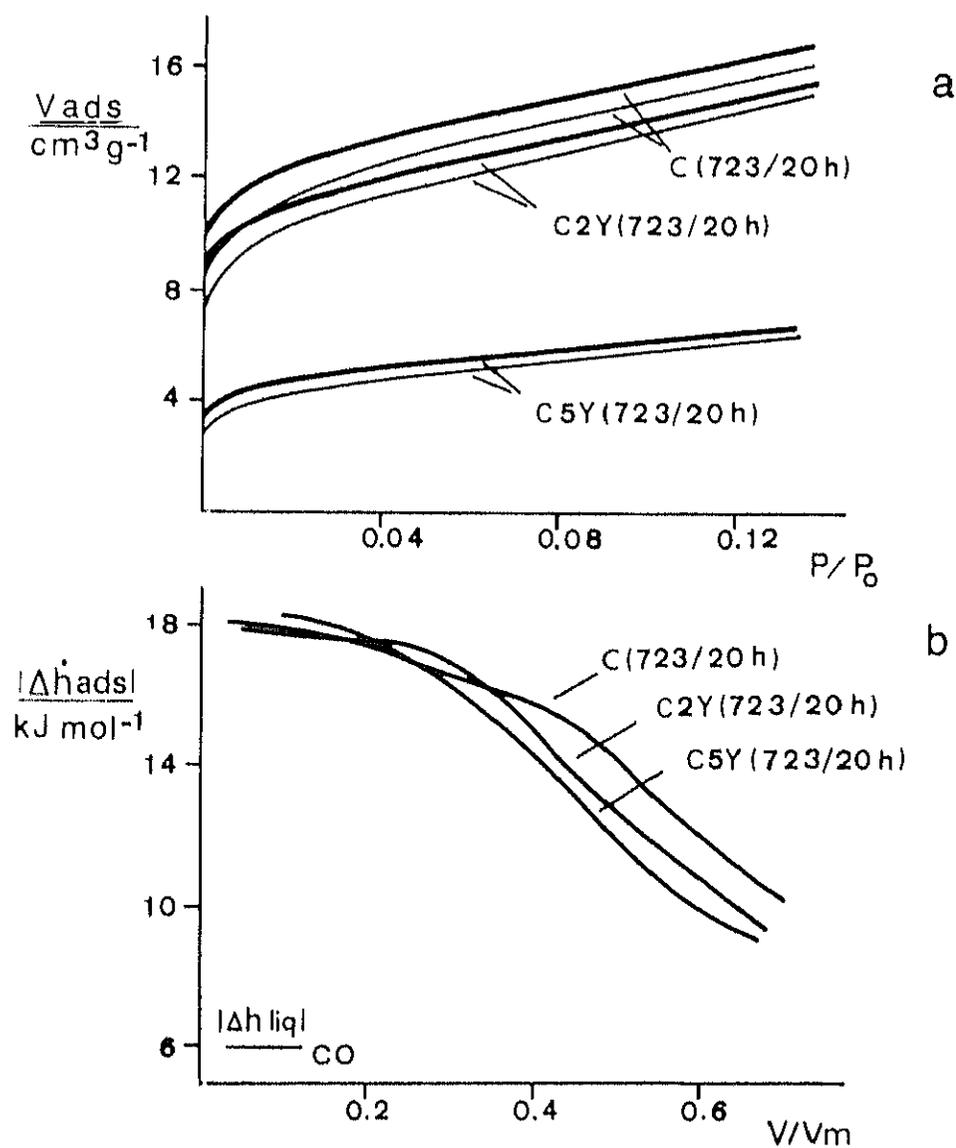


Figura IV.25. Adsorción de N_2 (—) y CO (---) a 77 K en las muestras obtenidas por tratamiento al aire a 723 K durante 20 horas: a) Isothermas de adsorción. b) Curvas de entalpía diferencial de adsorción de CO en función del recubrimiento.

En general, las isothermas que se obtienen introduciendo el adsorbible de forma continua y mediante el procedimiento convencional son coincidentes, o presentan diferencias que están dentro del error experimental. Sin embargo, las isothermas obtenidas por uno y otro método para el gel C2Y(383/6hA), conducen a valores de área BET que difieren en un 17% (Tablas II.2 y IV.5). Estas diferencias se pueden entender por el carácter microporoso de las muestras; al introducir el adsorbible de forma lenta y continua su difusión está favorecida por la energía desprendida, y si existen microporos estrechos pueden ser de esta forma más fácilmente accesibles.

Tabla IV.5. Parámetros texturales correspondientes a las muestras de la serie C, obtenidos mediante adsorción de Ar, N₂ y CO.

Muestra	Ar					N ₂			
	S _{BET}	C _{BET}	P/P _o] v _m	V _o	Sα _s	S _{BET}	C _{BET}	P/P _o] v _m	V _m ^{N₂} /V _m ^{Ar}
C(383/6hA)	226.3	57	0.1172	0.015	200.0	250	116	0.0850	0.94
C(723/20hA)	55.5	46	0.1280	0.003	49.0	68.5	47	0.1269	1.05
C(723/30dA)	24.2	82	0.0995	0.002	22.0	28.7	87	0.0967	1.01
C2Y(383/6hA)	305.6	46	0.1286	0.019	263.9	317.0	78	0.1015	0.88
C2Y(723/20hA)	52.4	40	0.1373	0.002	46.0	62.8	55	0.1186	1.04
C2Y(723/30dA)	23.7	67	0.1085	0.002	20.0	30.5	64	0.1112	1.10
C5Y(383/6hA)	266.9	53	0.1210	0.021	222.0	270.9	89	0.0960	0.86
C5Y(723/20hA)	24.0	25	0.1665	0.001	22.0	30.5	27	0.1622	1.09
CO									
	S _{BET}	C _{BET}	P/P _o] v _m		V _m ^{CO} / V _m ^{Ar}				
C(723/20hA)	70.0	70	0.1353		1.07				
C2Y(723/20hA)	66.5	45	0.1292		1.10				
C5Y(723/2hA)	30.6	32	0.1492		1.09				

V_o expresado en cm³_(liq) g⁻¹, S_{BET} y Sα_s expresados en m² g⁻¹.

En la Tabla IV.5 se observa que la relación de las capacidades de monocapa para la adsorción de N_2/Ar y CO/Ar siempre es superior a la relación de los volúmenes molares de los adsorbibles en el estado líquido (0.82 y 0.79 respectivamente) y es más alta al aumentar el tiempo de tratamiento (Tablas IV.3 y IV.5).

En la Figura IV.21b. están representadas las curvas de entalpía diferencial en función del recubrimiento para la adsorción de Ar y N_2 en los geles. La forma de las curvas que corresponden a la adsorción de Ar revela la heterogeneidad textural que presentan las tres muestras; para valores de $V/V_m \leq 0.5$, las curvas muestran un descenso continuo al aumentar el cubrimiento, y para cubrimientos más altos la caída es más suave hasta completar la monocapa. Teniendo en cuenta que los geles son esencialmente microporosos, a bajos recubrimientos debe tener lugar el llenado de los microporos más estrechos, obteniéndose los valores más altos de entalpía diferencial, y una vez que los microporos están llenos los valores de $|\Delta \dot{h}_{ads}|$ deben corresponder a la formación de una monocapa en el resto de la superficie. Aunque las interacciones adsorbato-adsorbato deben aumentar la entalpía de adsorción, la heterogeneidad textural provoca la disminución continua de $|\Delta \dot{h}_{ads}|$ hasta alcanzar el valor del calor de licuefacción del adsorbible, en las proximidades de la monocapa (27).

Con respecto a la adsorción de nitrógeno, los valores de entalpía diferencial son más altos que los correspondientes a la adsorción de argón para valores de $V/V_m \leq 0.6$ y las curvas presentan una caída más acusada. Los valores más altos para la adsorción de N_2 se deben a la mayor interacción adsorbente-adsorbato por la contribución específica, hasta que los *sitios activos* en la superficie de las muestras han sido ocupados (11, 28).

Los tres geles presentan curvas muy similares, tanto para la adsorción de N_2 como para la de Ar. Sin embargo, en relación a la textura, el gel con mayor contenido en ytrio parece presentar una mayor heterogeneidad.

La variación de entalpía diferencial en función del recubrimiento para el gel de circonia pura y las correspondientes muestras obtenidas por tratamiento al aire a 723 K, están representadas en las Figuras IV.22b-c.. En la Figura IV.22b., correspondiente a la adsorción de Ar, se observa que a bajos recubrimientos los valores más altos de entalpía diferencial corresponden al gel por su textura más microporosa. Al aumentar la temperatura (de 383 a 723 K) o el tiempo de tratamiento, la evolución en la forma de las curvas muestra que la superficie se va haciendo menos heterogénea. Las curvas correspondientes a las muestras obtenidas a 723 K son muy parecidas en forma, aunque los valores de entalpía diferencial para un mismo valor de cubrimiento disminuyen al aumentar el tiempo de tratamiento. En ambos casos pueden diferenciarse dos zonas, una primera zona a bajos recubrimientos que debe corresponder, como en el gel, a la adsorción en los microporos más estrechos y una segunda zona en el rango $0.35 \leq V/V_m \leq 0.8$, en la que los valores de $|\Delta \dot{h}_{ads}|$ varían muy poco, indicativo de una cierta homogeneidad superficial. Resultados análogos se obtuvieron para las muestras dopadas obtenidas en las mismas condiciones.

En el caso de la adsorción de nitrógeno (Figura IV.22c.), los valores de entalpía diferencial a bajos recubrimientos son más altos que los correspondientes a la adsorción de argón, como consecuencia de la interacción específica.

En la Figura IV.23b. están representadas las curvas de entalpía diferencial para la adsorción de Ar, N₂ y CO en la muestra C2Y(723/20hA). Para recubrimientos menores de 0.6-0.7, los valores más altos de entalpía diferencial corresponden a la adsorción de CO y los más bajos a la adsorción de Ar, de acuerdo con la polaridad molecular que presentan los adsorbatos. Para la adsorción de CO se observa un tramo casi horizontal a valores de $V/V_m \leq 0.3$, que indica una cierta homogeneidad superficial a bajos cubrimientos. Resultados similares se obtuvieron para las muestras C(723/20hA) y C5Y(723/20hA).

En la Figura IV.24b. se han representado conjuntamente las curvas de entalpía diferencial de adsorción de argón para las muestras de circonia pura y dopada obtenidas por tratamiento al aire a 723 K durante 20 horas. Al aumentar el contenido en ytrio de la muestra las curvas de entalpía diferencial caen más rápidamente, lo que sugiere como en los

geles una mayor heterogeneidad superficial. Las curvas de entalpía diferencial de adsorción de N_2 en las tres muestras (no representadas en la figura), son muy similares. En la Figura IV.25b. están representadas las curvas de entalpía diferencial correspondientes a la adsorción de CO en estas mismas muestras. A bajos cubrimientos las curvas muestran valores de entalpía diferencial semejantes, pero la disminución de $|\Delta h_{ads}^{\circ}|$ se observa a cubrimientos menores al aumentar el contenido en ytrio de la muestra.

Los resultados del estudio comparado de la adsorción de N_2 y Ar muestran que:

- i) La utilización de nitrógeno o argón conduce a resultados análogos en lo que se refiere a la evolución de la textura en función del tratamiento de las muestras, aunque los valores de S_{BET} , S_p y V_p obtenidos a partir de los datos de adsorción de N_2 son más altos (Tabla IV.3).
- ii) Los geles de partida presentan textura semejante aunque ligeramente más heterogénea al aumentar el contenido en ytrio (Figura IV.21); en los tres casos, deben presentar poros con una gran variedad de tamaños desde microporos de anchura menor que 0.5 nm hasta el rango de los mesoporos, aunque la mayor parte de la superficie corresponde a poros con radios $0.5 \leq r_p \leq 1.7$ nm (Tabla IV.4 y Figura IV.20).
- iii) En el tratamiento al aire a 723 K, tanto en la circonia pura como en las muestras dopadas, disminuye el porcentaje de superficie en poros de radio $0.5 \leq r_p \leq 1.7$ nm y se desarrolla mesoporosidad, manteniéndose una cierta contribución de poros con $r_p \leq 0.5$ nm. Al mismo tiempo, la disminución en la entalpía de adsorción a bajos cubrimientos y la evolución en la forma de las curvas (Figura IV.22b., pg. 155), indican la pérdida de microporosidad y la aparición de una cierta homogeneidad superficial.

-
- iv) En los tratamientos a vacío y en CRTA, el desarrollo de la mesoporosidad ocurre en menor extensión que en el tratamiento al aire y la proporción de superficie en los microporos más estrechos es mayor (Figura IV.20).
- v) Para las mismas condiciones de tratamiento, las muestras dopadas presentan mesoporosidad menos desarrollada (Figura IV.20). Al mismo tiempo, las curvas de entalpía diferencial muestran, como en los geles, mayor heterogeneidad textural (Figura IV.24b.).
- vi) En las muestras de circonia pura y dopada tratadas en las mismas condiciones, la magnitud de la interacción de nitrógeno (y monóxido de carbono) con la superficie es semejante. Sin embargo, en la circonia pura, los sitios polares parecen estar implicados en la interacción en un rango mayor de cubrimientos.

IV. 3. DISCUSIÓN

Las diferencias que se observan frecuentemente en los parámetros texturales obtenidos mediante adsorción de N_2 y Ar se han atribuido a diferentes causas, pero generalmente se acepta que se deben a la diferente fortaleza de la interacción adsorbente-adsorbato (14, 15). La utilización de Ar conlleva, en primer lugar, la incertidumbre acerca del estado de referencia para la fase adsorbida (29), lo que da lugar a posibles errores en el espesor estadístico de una monocapa, la tensión superficial del adsorbato y el área media ocupada por una molécula adsorbida. Además, la fortaleza de la interacción del argon con superficies no microporosas, relativamente baja, hace que a veces sea difícil decidir el valor preciso de la capacidad de la monocapa (30).

Por otra parte, la molécula de N_2 que da lugar a adsorción específica interaccionando fuertemente con los grupos polares de la superficie, parece orientarse de forma que el área ocupada por una molécula en la fase adsorbida es menor que el que corresponde a un empaquetamiento de moléculas adsorbidas semejante al del líquido (0.162 nm^2). Esto da lugar a que la concentración de nitrógeno en la monocapa sea superior a la capacidad real y, por tanto, a áreas BET por exceso (15, 31).

Nuestros resultados muestran el carácter específico de la adsorción de N_2 (y CO) en estas muestras, por la disposición relativa de las isotermas en la zona de bajas presiones (Figuras IV.15 y IV.21-23). Como consecuencia, la relación de las capacidades aparentes de monocapa, $V_m^{N_2} / V_m^{Ar}$ (y V_m^{CO} / V_m^{Ar}) es, en todos los casos, superior a la de los volúmenes molares de los adsorbibles en estado líquido. Además, esta relación es más alta en las muestras que presentan menor contribución de microporos (Figuras IV.3-6), ya que la diferente orientación de las moléculas en el interior de los poros influye poco en su volumen una vez que éstos están llenos. El mismo efecto se observa en las curvas de área y volumen acumulado (Figura IV.16). La disposición relativa de las curvas muestra que la diferencia en las áreas (o volúmenes) determinadas con N_2 y Ar son menores a medida que aumenta la presión relativa; esto sugiere que en la zona de bajas presiones, la superficie se ocupa con una mayor concentración de adsorbato y a presiones relativas menores cuando se adsorbe nitrógeno.

Sin embargo, independientemente de la fortaleza de la interacción, cuando los poros están llenos el volumen de líquido debe ser el mismo para ambos adsorbatos; por tanto, los valores de V_T determinados con N_2 y Ar, que incluyen el llenado de la mayor parte de los poros, son semejantes (Tabla IV.3) y las diferencias en los valores de V_T se deben, probablemente, a la adsorción en la superficie externa. No obstante, y a pesar de las discrepancias en los valores de los parámetros texturales, ambos adsorbatos permiten seguir la evolución de la textura en términos comparativos y, de hecho, el nitrógeno sigue siendo el adsorbato recomendado para el análisis de la mesoporosidad (1). Sin embargo, la influencia de la interacción específica en la región de la monocapa puede complicar, en muchos casos, el análisis correcto de la microporosidad. Por tanto, la contribución de los microporos más estrechos al área aparente total se ha estimado a partir de los datos de adsorción de argón.

En el análisis de las isothermas α , en la región de bajas presiones, se ha tomado como referencia un mecanismo de llenado de microporos que implica la sucesión de procesos elementales (32). Es generalmente aceptado que el parámetro que caracteriza la adsorción en microporos es el volumen de microporos y no su superficie, ya que en el interior de un poro de dimensiones conmensurables con la dimensión molecular del adsorbato, los procesos de cubrimiento de la superficie y ocupación del volumen accesible son, conceptualmente, indistinguibles (33). Además, desde el punto de vista experimental, no se han podido separar las contribuciones de superficie y volumen a la adsorción total. Por tanto, la adsorción en sólidos microporosos se asocia a un mecanismo de llenado de microporos, y la aplicación de métodos para la determinación de áreas superficiales conduce a valores de áreas equivalentes (1).

Por otra parte, se tiene evidencia experimental de que el llenado de microporos debe incluir, al menos, dos procesos que pueden diferenciarse por la fortaleza de la interacción gas-sólido (19, 34); de acuerdo con esto, se han propuesto los procesos denominados llenado primario y secundario (35, Apéndice I) que operarían en función de la relación diámetro de poro/dimensión molecular del adsorbato. Sin embargo, estos procesos no están completamente entendidos, sobre todo en lo que se refiere al llenado secundario cooperativo, ya que sería necesario poder describirlos en función de etapas elementales que

puedan ser diferenciadas experimentalmente. En este sentido, y aunque es conveniente sustituir la idea de superficie de microporos por la de su volumen, no se puede excluir que el llenado ocurra mediante la formación de monocapa-multicapa en la interfase, aunque el volumen total de microporos esté incluido en esta interfase (33) y el espesor de la multicapa esté limitado por la anchura del capilar (22). De esta forma, el mecanismo de llenado podría incluir los tres procesos elementales (A, B, C) representados en la Figura IV.26a. (32). El proceso A coincide con el llenado primario y da lugar a la formación de una monocapa en poros de dimensiones moleculares y, por tanto, a un considerable aumento del calor de adsorción. Los procesos B y C corresponderían al llenado secundario y consisten en la formación de monocapa y multicapa respectivamente.

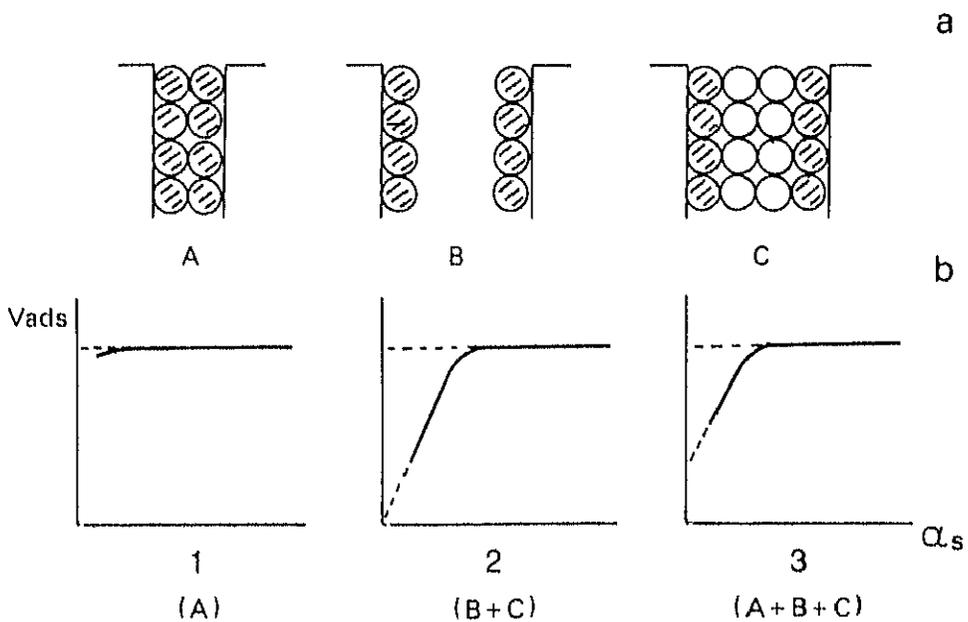


Figura IV.26. a) Posibles mecanismos de llenado de microporos (32). b) Isotermas α_s que se pueden asociar a los procesos que se indican.

Resultados experimentales de adsorción de N_2 y Ar en carbones microporosos (22) están de acuerdo con este mecanismo que, probablemente, podría también explicar los obtenidos con otros sistemas, si se dispone de datos suficientemente detallados en la región de bajas presiones. En nuestra opinión, si realmente ocurre la formación de monocapa-multicapa en el interior de los microporos, se deben obtener isothermas α_s , semejantes a las que se muestran en la Figura IV.26b., que corresponderían a los procesos elementales que deben operar en función de la distribución de radios. Las isothermas 1 y 2 se deben obtener cuando el sólido contiene únicamente microporos capaces de dar lugar al llenado primario o secundario respectivamente, y la isoterma 3, cuando ocurren ambos procesos. En la isoterma 2 el tramo recto, que puede ser extrapolado al origen, representa la formación de monocapa-multicapa en microporos suficientemente anchos, y se extiende en presiones relativas en la medida en que estos poros sigan siendo accesibles. Si el sólido contiene además microporos estrechos que se llenan a presiones relativas muy bajas, la extrapolación a $\alpha_s = 0$ debe dar ordenada no nula y el tramo recto representa la formación de monocapa-multicapa en el resto de la superficie (isoterma 3). Las isothermas 1 y 2 coinciden con las propuestas con anterioridad (35), pero la segunda de ellas fue interpretada suponiendo que el proceso de llenado secundario no implica etapas elementales.

Las isothermas α_s experimentales correspondientes a sólidos fundamentalmente microporosos, en general, pueden asociarse a uno de estos casos (21, 34, 36), aunque el tramo recto puede extenderse en un margen pequeño de presiones relativas en función de la distribución de radios.

Por otra parte, frecuentemente se observan desviaciones en la zona de bajas presiones ($\alpha_s \leq 0.3$) en el sentido de un incremento en el volumen adsorbido (11, 22, 37); se ha sugerido que este tipo de desviaciones puede ocurrir por el incremento del potencial de adsorción en microporos estrechos (22). Sin embargo, en las isothermas α_s de la Figura IV.18b., el tramo lineal se extiende hasta la región de la multicapa y una vez extrapolado pasa por el origen. Esto indica adsorción multilaminar en toda la superficie, y no sería posible en microporos de dimensiones moleculares, que son los que pueden aumentar apreciablemente el potencial de adsorción. Además, en todos los casos

(Figuras IV.18a-b.), las desviaciones se extienden hasta presiones relativamente altas ($P/P_0 \cong 0.1$). Estas desviaciones se pueden deber en principio a efectos cooperativos; en microporos suficientemente anchos como para acomodar varias capas de moléculas de adsorbato, y una vez formada una monocapa sobre la pared (proceso B en la Figura IV.26a.), la interacción con las moléculas adsorbidas puede favorecer la entrada de otras moléculas de adsorbato, modificando el mecanismo de formación de la multicapa y aumentando la cantidad adsorbida (23, Apéndice I). Este efecto cooperativo podría ocurrir en microporos de anchura entre 2 y 5 veces el diámetro de la molécula de adsorbato y se tiene evidencia experimental de que debe ocurrir en cierta medida (34).

Por otra parte, si la porosidad es accesible a través de estrechamientos, éstos pueden comportarse como microporos en el comienzo de la adsorción, aumentando la cantidad adsorbida y bloqueando inicialmente la entrada de adsorbible (6). A medida que las moléculas difunden hacia el interior del poro, es posible la formación de monocapa-multicapa en toda la superficie, excepto en los microporos más estrechos ya saturados. De esta forma, se observaría un tramo recto en las isothermas α_s que al ser extrapolado debe pasar por el origen si el sólido no contiene microporos de dimensiones moleculares.

Las isothermas α_s correspondientes a la adsorción de Ar en las muestras estudiadas, se han asignado a los tipos 2 ó 3 de la Figura IV.26b.; en cada caso, a partir de la ordenada y la pendiente del tramo recto en la región de la monocapa-multicapa, se han calculado los valores del volumen correspondiente a los microporos más estrechos (V_0) y el área del resto de la superficie ($S\alpha_s$). Estos resultados, junto con los correspondientes valores de S_{BET} y S_p , se han utilizado para estimar la proporción de superficie en cada grupo de poros, como se muestra en la Figura IV.20.

El conjunto de resultados que se recoge en las Figuras IV.10, IV.11 y IV.20 muestra que en el tratamiento de los geles a vacío y en CRTA, la pérdida de área superficial se debe fundamentalmente a la disminución del volumen de microporos sin desarrollo apreciable de mesoporosidad. La disminución del volumen de microporos en el tratamiento a vacío, en este rango de temperaturas, está de acuerdo con los resultados obtenidos en otros

trabajos (38-40) y se ha interpretado como el resultado de la contracción de la textura durante la deshidratación (28, 39) o por la reorganización estructural en el proceso de cristalización (40).

Por otra parte, en el tratamiento prolongado al aire a 723 K, tanto en la circonia pura como en las muestras dopadas se produce también disminución de la microporosidad (Figura IV.13, Tabla IV.5), que debe afectar a los microporos más estrechos, como se deduce de la disminución de la entalpía diferencial de adsorción a bajos recubrimientos (Figura IV.22b. y pg. 155). Además, se desarrolla mesoporosidad, probablemente por un ensanchamiento o coalescencia de poros de menor tamaño. Sin embargo, en los geles dopados se produce una mayor pérdida de área superficial (Figura IV.9a.) y menor desarrollo de la mesoporosidad que en la circonia pura tratada en las mismas condiciones de forma que para cualquiera de las condiciones de tratamiento investigadas, las muestras dopadas contienen mayor porcentaje de superficie en poros menores de 1.7 nm de radio (Figura IV.13 y IV.20). Por tanto, aunque la pérdida de la capacidad de adsorción se debe en parte al desarrollo de mesoporosidad, como en la circonia pura, la eliminación de microporos estrechos se da en mayor extensión en las muestras dopadas (Tabla IV.5).

Por otra parte, las curvas de entalpía derivada en las muestras tratadas durante 20 horas y 30 días (Figuras IV.22b. y IV.24b.) muestran una cierta homogeneidad en la textura que se manifiesta por la pequeña variación de la entalpía derivada a medida que progresa la adsorción. Este efecto, se observa en un margen mayor de recubrimientos para la muestra de circonia pura tratada 20 horas ($V/V_m \cong 0.35-0.8$, Figura IV.22b.) y para las muestras dopadas aparece a valores más bajos de entalpía y en un margen estrecho de recubrimientos (Figura IV.24b.). Por tanto, la homogeneidad textural parece estar relacionada con la mesoporosidad, ya que ocurre en mayor extensión en las muestras más mesoporosas, pero los valores de entalpía derivada son demasiado altos para que se puedan atribuir a la adsorción en mesoporos.

A la vista de estos resultados, se ha hecho una estimación de la distribución de tamaños de poros a partir de las curvas de entalpía derivada de adsorción, y utilizando datos

bibliográficos obtenidos con tamices moleculares y otros sólidos en los que la anchura de los poros es conocida (18, 41-48). En la Figura IV.27 se representan los valores de entalpía diferencial neta de adsorción de argón ($|\Delta h_{ads}^* - \Delta h_{liq}|$) en función de la relación d_p/d_c para diferentes sólidos; Δh_{liq} y d_c son la entalpía de vaporización y el diámetro cinético del adsorbible respectivamente, y d_p es el diámetro de poro.

Para cada una de las muestras estudiadas, se han determinado las distribuciones de entalpía diferencial de adsorción de argón [$\Delta(V/V_m) / \Delta(|\Delta h_{ads}^*|)$] y se han representado en función de la entalpía diferencial neta [$|\Delta h_{ads}^* - \Delta h_{liq}|$] en las Figuras IV.28 y IV.29. En las representaciones se han incluido los rangos de radio de poro estimados a partir de los valores de entalpía diferencial neta para cada una de las muestras y los datos de la Figura IV.27. Los valores de Δh_{liq} y d_c correspondientes al Ar están recogidos en el Apéndice II.

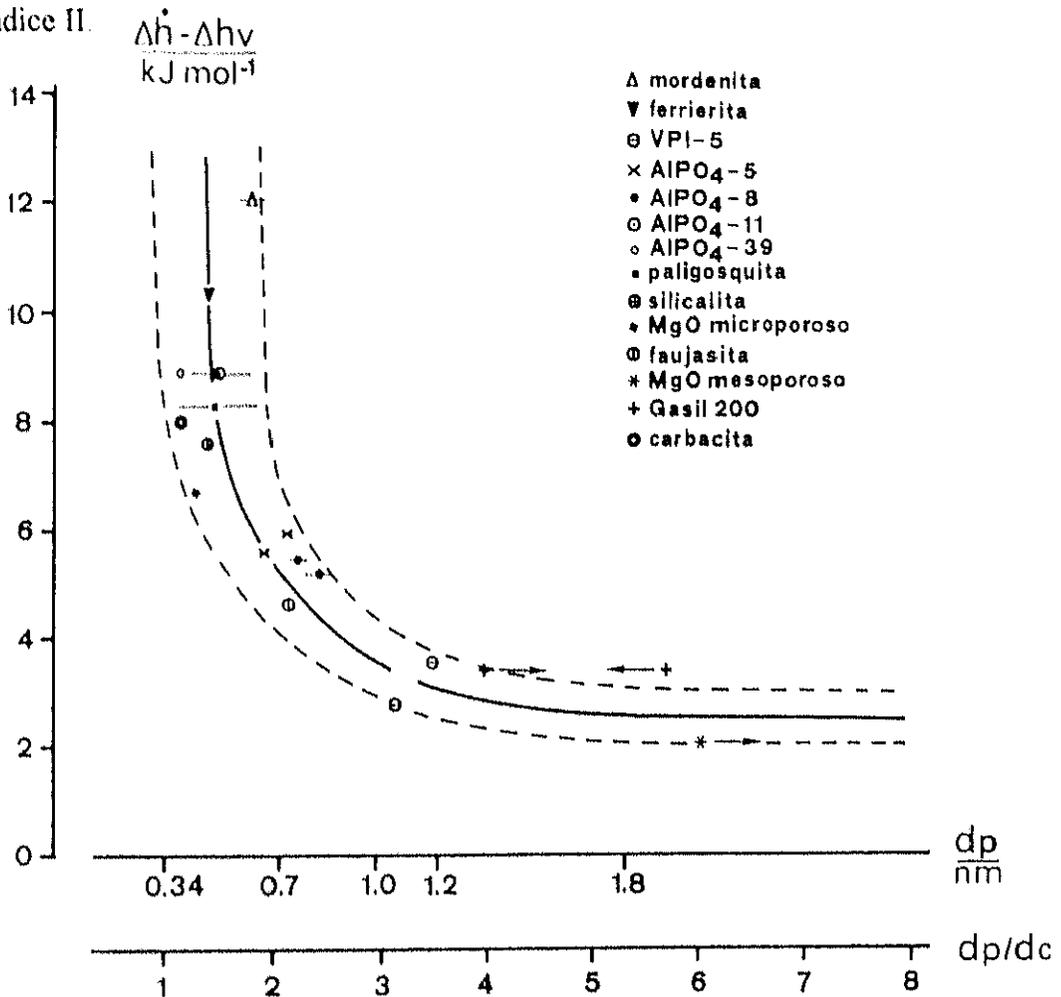


Figura IV.27. Entalpía diferencial neta de adsorción de Ar frente a la relación d_p/d_c para diferentes sólidos (18, 41-48).

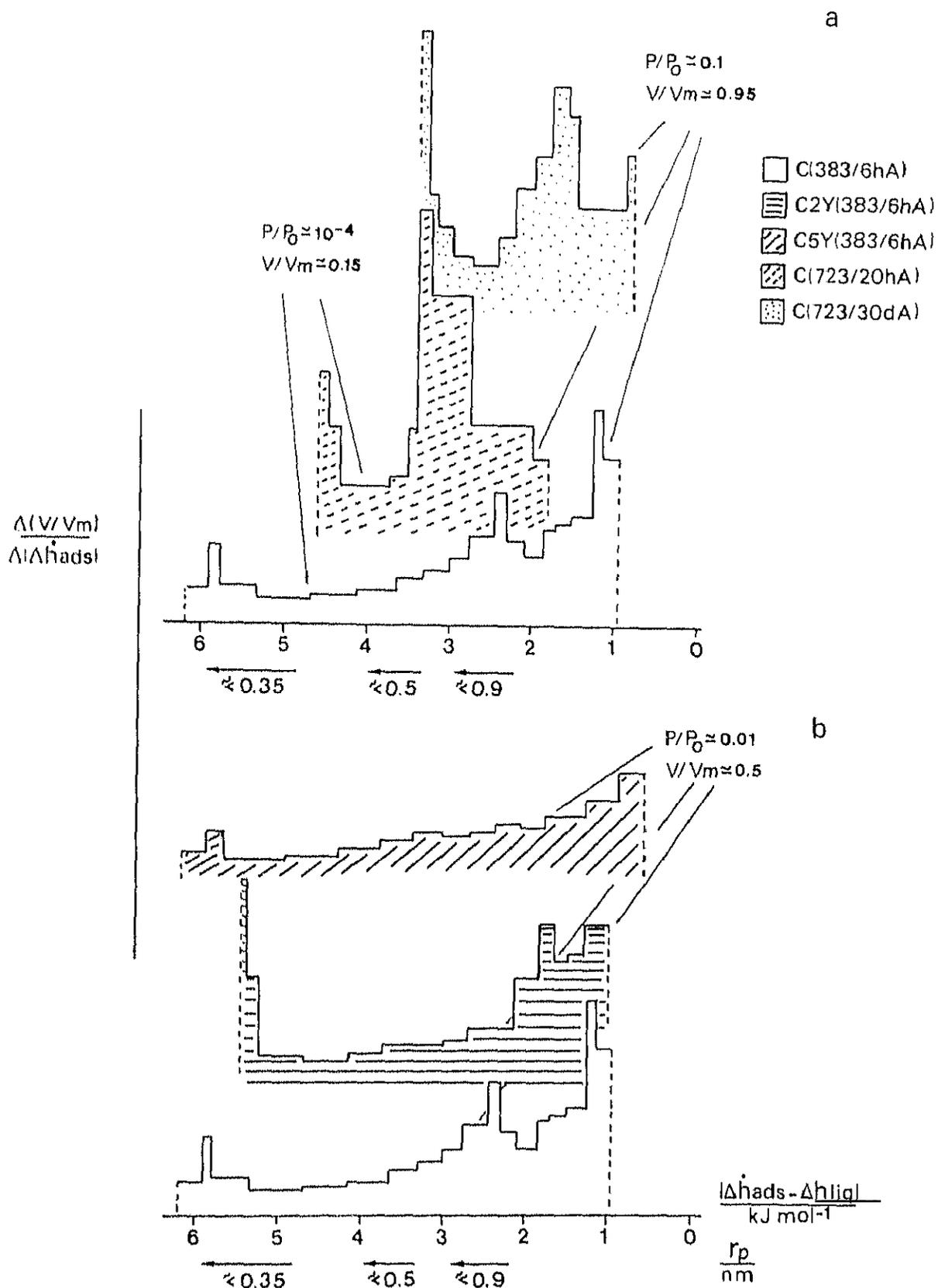


Figura IV.28. Distribuciones de entalpía diferencial neta de adsorción de Ar correspondientes a las muestras que se indican.

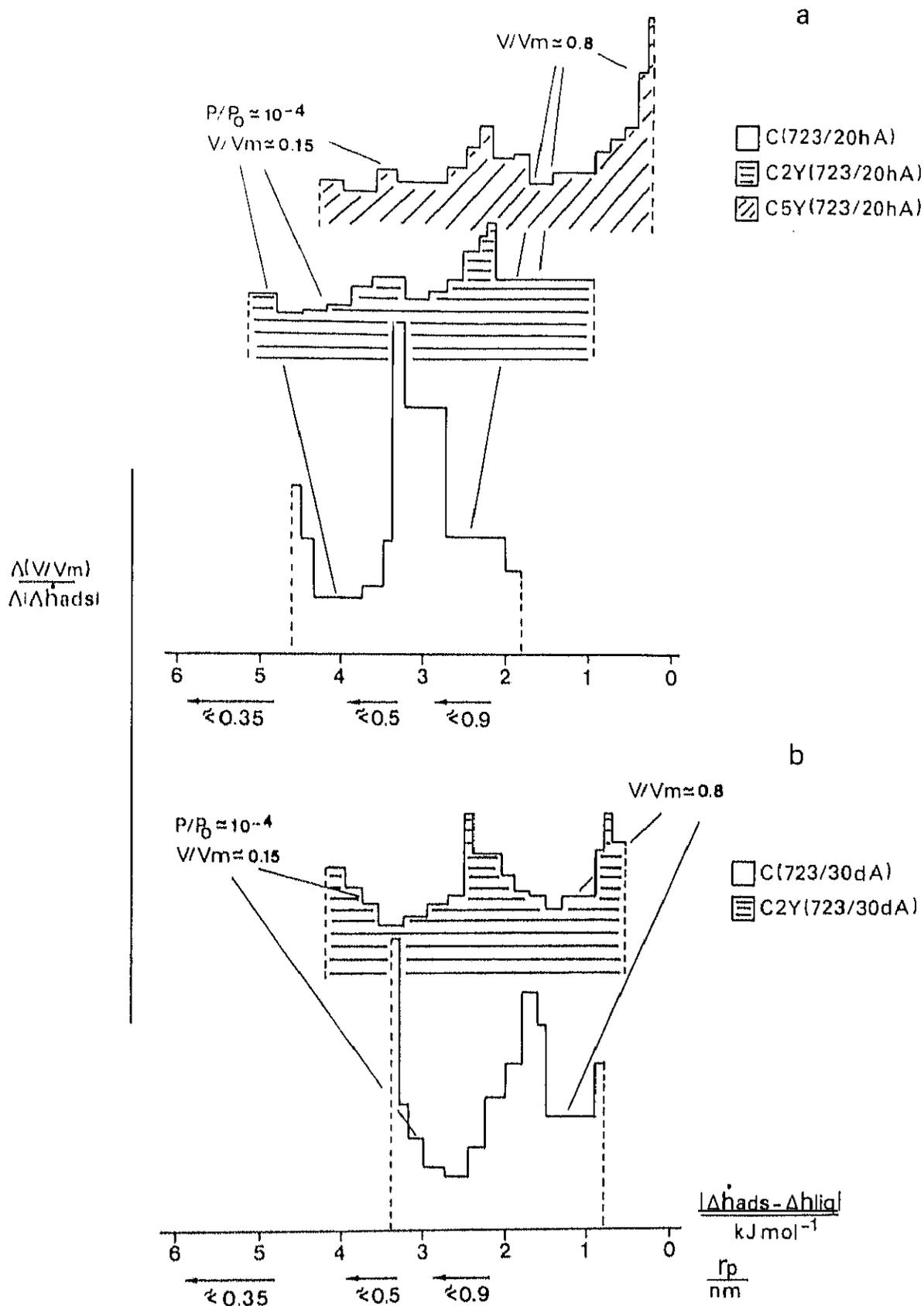


Figura IV.29. Distribuciones de entalpía diferencial neta de adsorción de Ar correspondientes a las muestras que se indican.

Tanto en la circonia pura como en las muestras dopadas, los valores más altos de entalpía diferencial a bajos recubrimientos en los geles (Figuras IV.21b. y IV.22b.) se deben a la adsorción en microporos de tamaño molecular ($r_p \leq 0.35$ nm) (Figura IV.28b.). Estos microporos deben ser eliminados en parte durante el tratamiento a 723 K (Figura IV.28a.), aunque debe quedar una microporosidad residual ($r_p \leq 0.5$ nm) aun después de 30 días de tratamiento (Figuras IV.28a. y IV.29), que probablemente se elimina a temperaturas superiores.

Por otra parte, el máximo que aparece en la distribución correspondiente a la muestra de circonia pura tratada 20 horas, podría corresponder a la adsorción en microporos secundarios y/o mesoporos estrechos por un proceso cooperativo, de acuerdo con los valores de entalpía neta ($3.5-2$ kJ mol⁻¹) y presión relativa ($\cong 10^{-3}-10^{-1}$). Esta interpretación justificaría que se encuentren desviaciones en la zona de bajas presiones de las isothermas α_s . Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados de la Figura IV.20, la mayor parte de la superficie, del orden del 70%, debe estar en mesoporos con radio mayor de 1.7 nm y, por tanto, el proceso que da lugar al máximo debe incluir el recubrimiento de las paredes de los mesoporos. Parece más probable que la aparente homogeneidad textural se deba a la adsorción en estrechamientos, que pueden ser entradas o conexiones entre poros de mayor radio y que se deben ensanchar al progresar el tratamiento térmico (muestra C(723/30dA) en la Figura IV.28a.). Las moléculas adsorbidas en los estrechamientos, difunden hacia el interior del poro a medida que la adsorción progresa, y permiten que otras moléculas se adsorban de forma que la entalpía derivada permanece casi constante en un amplio rango de recubrimiento. Esta interpretación permite explicar también las desviaciones observadas en las isothermas α_s .

El proceso de adsorción en estrechamientos debe ocurrir también en el gel y en las muestras dopadas, aunque en menor extensión. Para las mismas condiciones de tratamiento, en las muestras dopadas, a pesar de que la mesoporosidad está menos desarrollada, se cubre mayor porcentaje de superficie a valores de entalpía más bajos; esta diferencia es más clara en las muestras tratadas durante 20 horas.

Por tanto, en el proceso por el que se genera mesoporosidad, los mesoporos deben quedar interconectados por vías más estrechas de forma que se origina una textura porosa con una distribución amplia de radios, pero con vías de acceso más estrechas y radio más homogéneo. En las muestras dopadas, la evolución de la textura con el tratamiento térmico es análoga a la que se observa en la circonia no dopada pero, además del menor desarrollo de la mesoporosidad los poros parecen estar menos interconectados.

Estos resultados pueden interpretarse teniendo en cuenta los procesos de deshidratación y crecimiento de las partículas durante el tratamiento térmico, así como las propiedades de las partículas elementales que forman el gel precursor (Capítulo V).

Por otra parte, se ha estimado la contribución específica a la adsorción total a partir de los valores de entalpía diferencial neta obtenidos con Ar, N₂ y CO a recubrimiento cero, y teniendo en cuenta la interacción que darían cada una de estas moléculas de adsorbato con la microporosidad en función de sus correspondientes diámetros cinéticos. A partir de las curvas de entalpía diferencial de adsorción de argon se han obtenido los valores de $|\Delta h_{ads} - \Delta h_{liq}|$ a $V/V_m = 0$ y utilizando los datos de la curva representada en la Figura IV.27, se ha estimado para cada muestra el diámetro mínimo de poro (d_p). En la Figura IV.30a. se han representado los valores de entalpía diferencial neta de adsorción de N₂ y CO a recubrimiento cero, en función de la relación d_p/d_c . En esta figura se ha incluido la curva correspondiente a la adsorción de Ar, que representa la contribución de la microporosidad al calor de adsorción. Los valores de entalpía de vaporización y diámetro cinético para N₂ y CO están recogidos en el Apéndice II.

En la Figura IV.30a. se observa que la contribución específica en la adsorción de N₂ es de 4-2.5 kJ mol⁻¹ (excepto para la muestra C(723/30dA) que es del orden de 5 kJ mol⁻¹). Estos resultados están de acuerdo con los encontrados para sílices hidroxiladas (14). La interacción específica medida con CO para las muestras tratadas durante 20 horas, es 7-6 kJ mol⁻¹.

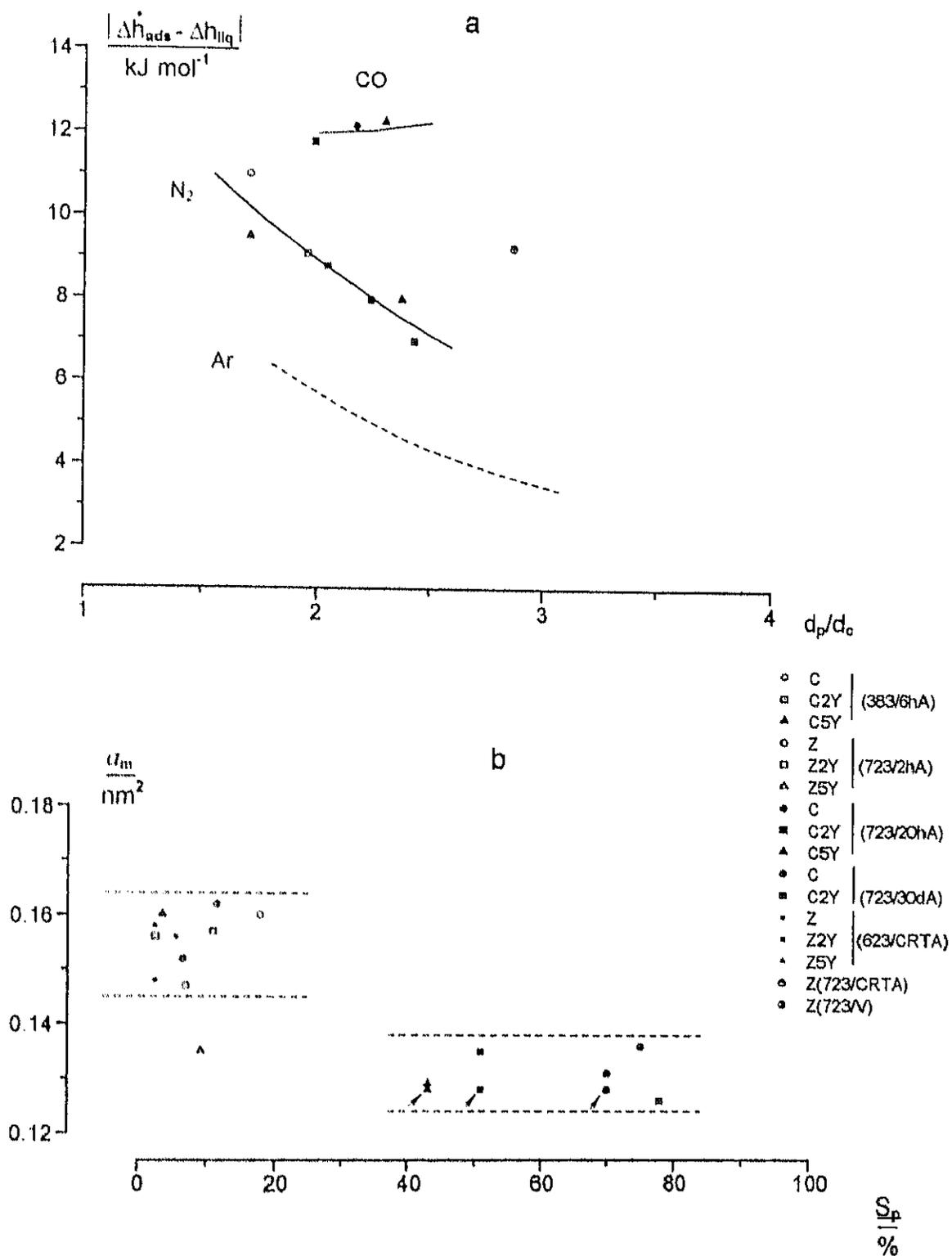


Figura IV.30. a) Entalpia diferencial neta de adsorción de N₂ y CO frente a la relación d_p/d_c . b) Área media ocupada por una molécula de N₂ y CO en una monocapa completa, en función del porcentaje de superficie en poros con $r_p \geq 1.7$ nm.

A la vista de estos resultados, se ha tomado como referencia para cada muestra el valor de área BET obtenido con Ar, y se han calculado los valores de área media que deben ocupar las moléculas de N₂ y CO adsorbidas, para obtener volúmenes de monocapa equivalentes para los tres adsorbatos. Los resultados obtenidos se han representado frente al porcentaje de superficie en poros con $r_p \geq 1.7$ nm (Figura IV.30b.); los resultados correspondientes a la adsorción de CO se indican con flechas. En esta figura se observa que en las muestras esencialmente microporosas, el área media que ocupa una molécula de nitrógeno adsorbida oscila entre 0.145 y 0.162 nm²; en los sólidos con mayor contribución de mesoporosidad, los valores de α_m (entre 0.125 y 0.135 nm²) están de acuerdo con los que se obtienen para N₂ y CO adsorbidos en la superficie hidroxilada de vidrio mesoporoso Vycor (49).

En la circonia y circonias dopadas, los grupos de la superficie capaces de dar lugar a interacción específica con N₂ y CO pueden ser grupos OH⁻ o átomos metálicos, Zr (IV), Y(III) y posiblemente Zr(III). A medida que se eliminan los grupos OH⁻ superficiales con el tratamiento térmico, se favorece la formación de Zr(IV) (e Y(III)) con deficiencia en la coordinación y la concentración de estas especies depende, además, de la morfología, textura y grado de ordenación en la muestra (50, 51). En las muestras estudiadas, tratadas a 723 K, la superficie debe estar parcialmente hidroxilada y tanto los grupos OH⁻ como los átomos metálicos deben contribuir a la interacción específica.

IV.4. BIBLIOGRAFÍA

- (1)a. IUPAC Recommendation, *Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems*, K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska; *Pure Applied Chem.*, **57** (4), (1985), 603.
- b. IUPAC (Technical Report), *Recommendation for the Characterization of Porous Solids*, J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D.H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger; *Pure Appl. Chem.*, **66** (8), (1994), 1739.
- (2) S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **62**, (1940), 1723.
- (3) J.H. De Boer, B.C. Lippens; *J. Catal.*, **3**, (1964), 38.
- (4) J.H. De Boer, A. Van Den Heuvel, B.G. Linsen; *J. Catal.*, **3**, (1964), 268.
- (5) J.C.P. Broekhoff, J.H. De Boer; *J. Catal.*, **10**, (1968), 153.
- (6) D.H. Everett; en "Characterization of Porous Solids", Eds. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli, Soc. Chem. Ind., London, 1979, p.253.
- (7) G.D. Halsey; *J. Chem. Phys.*, **16**, (1948), 931.
- (8) J.C.P. Broekhoff, J.H. De Boer; *J. Catal.*, **9**, (1967), 15.
- (9) S.J. Gregg, K.S.W. Sing; en "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2ª Edc. Academic Press, London, 1982, p.126.
- (10) J.D. Carruthers, P.A. Cutting, R.E. Day, M.R. Harris, S.A. Mitchell, K.S.W. Sing; *Chem. Ind. (London)*, (1968), 1772.
- (11) J.D. Carruthers, D.A. Payne, K.S.W. Sing, L.J. Strykev; *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, (1971), 205.
- (12) A. Lecloux, J.P. Pirard, *J. Colloid Interface Sci.*, **70** (2), (1979), 265.
- (13) G.L. Gaines; *J. Phys. Chem.*, **62**, (1958), 1526.
G.G. Litvan; *Canad. J. Chem.*, **44**, (1966), 2671.
- (14) J. Rouquerol, F. Rouquerol, C. Pérès, Y. Grillet, M. Boudellal, en "Characterization of Porous Solids", Eds. S.J. Gregg, K.S.W. Sing and H.F. Stoeckli, Soc. Chem. Ind., London, 1979, p.107.
- (15) D.A. Payne, K.S.W. Sing, D.H. Turk; *J. Colloid Interface Sci.*, **43** (2), (1973), 287.

- (16) J.L. Soto, P.W. Fisher, A.J. Gressner, A.L. Myers; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77**, (1981), 157.
- (17) D. Atkinson, G. Kurthoys; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77**, (1981), 897.
- (18) P.J. Anderson, R.F. Orlock; *Trans Faraday Soc.*, **65**, (1969), 251.
- (19) D.H. Everett, J.C. Powl; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **72** (3), (1976), 619.
- (20) M.M. Dubinin, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **9**, (1955), 101.
- (21) D. Atkinson, A.I. McLeod, K.S.W. Sing; *J. Chim. Phys.*, **81**, (1984), 791.
- (22) K. Kaneko, C. Ishii; *Colloids and Surfaces*, **67**, (1992), 203.
- (23) Referencia (9), p. 242.
- (24) B.C. Lippens, J.H. De Boer; *J. Catal.*, **4**, (1965), 319.
- (25) C.E. Brown, P.G. Hall; *Trans. Faraday Soc.*, **67**, (1971), 3558.
- (26) N.K. Nair, A.W. Adamson; *J. Phys. Chem.*, **74** (10), (1970), 2229.
- (27) K.S.W. Sing, V.R. Ramakrishna; en "Thermochimie", Eds. C.N.R.S., París, 1972, p.435.
- (28) M.J. Torralvo, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol; *J. Chim. Phys.*, **77** (2), (1980), 125.
- (29) Referencia (9), p. 74.
- (30) A.L. McClellan, H.F. Harnsberger; *J. Colloid Interf. Sci.*, **23**, (1967), 577.
- (31) J. Rouquerol, F. Rouquerol; Y. Grillet, M.J. Torralvo; en "Fundamentals of Adsorption", Eds. A.L. Myres, G. Belfort, *Engineering Foundation*, New York, 1984, 501.
- (32) K. Kakei, S. Ozeki, T. Suzuki, K. Kaneko; en "Characterization of Porous Solids II", Eds. F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 62, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 429.
- (33) M.M. Dubinin; *J. Colloid Interf. Sci.*, **23**, (1967), 487.
- (34) D. Atkinson, P.J.M. Carrott, Y. Grillet, J. Rouquerol, K.S.W. Sing; en "Fundamentals of Adsorption", Eds. A.I. Liapis, D.H. Everett, K.S.W. Sing, *Engineering Foundation*, New York.
- (35) P.J.M. Carrott, K.S.W. Sing; en "Characterization of Porous Solids", Eds. K.K. Unger, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, H. Kral, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol 39, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 77.

- (36) P.J.M. Carrott, R.A. Roberts, K.S.W. Sing; en "Characterization of Porous Solids", Eds. K.K. Unger, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, H. Kral, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 39, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 89.
- (37) K. Kaneko, C. Ishii, T. Rybolt; en "Characterization of Porous Solids III", Eds. J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 87, Elsevier, Amsterdam, 1994, p. 583.
- (38) C. Otero-Areán, M.A. Villa-García, J.M. Fernández-Colinas; *Mater. Chem. Phys.*, **13**, (1985), 163.
- (39) M.J. Torralvo-Fernández, M.A. Alario-Franco; *J. Colloid Interf. Sci.*, **77**, (1980), 29.
- (40) F.G.R. Gimblett, A.A. Rahman, K.S.W. Sing; *J. Colloid Interf. Sci.*, **84**, (1981), 337.
- (41) R.M. Barrer; *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, (1966), 415.
- (42) T. Takaishi, A. Yusa, F. Amakasu; *Trans. Faraday Soc.*, **67**, (1971), 3565.
- (43) F. Rouquerol, S. Partyka, J. Rouquerol; en "Thermochimie", Eds. C.N.R.S., Paris, 1972, p. 547.
- (44) Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol; *Rev. Gén. Therm. Fr.*, **171**, (1976), 237.
- (45) I. Derycke, J.P. Vigneron, Ph. Lambin, A.A. Lucas, E.G. Derouane; *J. Chem. Phys.*, **94** (6), (1991), 4622.
- (46) J.M. Cases, Y. Grillet, M. François, L. Michot, F. Villieras, J. Yvon; *Clays Clay Minerals*, **39** (2), (1991), 191.
- (47) H. Reichert, W. Schmidt, Y. Grillet, P. Llewellyn, J. Rouquerol, K. Unger; en "Characterization of Porous Solids III", Eds. J. Rouquerol, F. Rodríguez - Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 87, Elsevier, Amsterdam, 1994, p. 517.
- (48) Y. Grillet, P.L. Llewellyn, H. Reichert, J.P. Coulomb, N. Pellenq, J. Rouquerol; en "Characterization of Porous Solids III", Eds. J. Rouquerol, F. Rodríguez - Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 87, Elsevier, Amsterdam, 1994, p. 525.
- (49) M.J. Torralvo, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol; en "IUPAC Symposium on the Characterization of Porous Solids", Marsella, Mayo, 1993, P.73.
- (50) V. Bolis, C. Morterra, M. Volante, L. Orto, B. Fubini; *Langmuir*, **6**, (1990), 695.
- (51) C. Morterra, G. Cerrato, V. Bolis, C. Lanberti, L. Ferroni, L. Montanaro; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91** (1), (1995), 113.

V. DISCUSIÓN GENERAL

V.1. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y EVOLUCIÓN DE LA TEXTURA

V.2. BIBLIOGRAFÍA

V.1. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y EVOLUCIÓN DE LA TEXTURA

La estructura porosa de los geles precipitados viene determinada por la distribución de tamaños de las partículas primarias, su coordinación, grado de unión en los agregados e incluye además la porosidad intraparticular. Estas características dependen de la velocidad de polimerización de los tetrámeros en la disolución y de la concentración de grupos OH⁻ al final de la precipitación, y se modifican durante el lavado y con el tratamiento posterior (1-4). En general, el tratamiento térmico de los geles provoca la degradación de la textura, pero las características de los materiales que se obtienen dependen de las condiciones de preparación y tratamiento.

En los geles precipitados hasta valores altos de pH, a menos que la adición de álcali se realice de forma suficientemente lenta, la hidrólisis tiene lugar en gran extensión y la unión entre tetrámeros ocurre al azar. En estas condiciones, se forman polímeros de tamaño heterogéneo, en los que existen numerosas pero pequeñas regiones ordenadas separadas por zonas desordenadas y espacios vacíos (poros intraparticulares) (1, 5). La superficie de estas partículas primarias, está más o menos cargada negativamente en función de que el pH final de precipitación esté más o menos alejado del que corresponde al punto isoelectrico (2).

Para valores de pH superiores al punto isoelectrico las partículas cargadas, que poseen una doble capa catiónica, se agregan al sedimentar a través de moléculas de agua que forman puentes de hidrógeno con los grupos OH⁻ superficiales (6). Por el carácter direccional, la formación de los puentes de hidrógeno limita el empaquetamiento de las partículas en los agregados, y quedan huecos vacíos de forma y tamaño heterogéneo que forman una red de poros interparticulares (7-9).

Si el pH final de precipitación es próximo al del punto isoelectrico, las partículas primarias están menos cargadas y se agregan más fácilmente antes de sedimentar. Cuando sedimentan, forman agregados de gran tamaño en los que cada partícula está rodeada de

otras muchas, pero de forma débil, ya que la baja carga superficial limita la formación de enlaces de hidrógeno (10).

Durante el tratamiento térmico, el proceso de oxolación a partir de los grupos OH puente, intra e interparticulares, produce aglomerados duros por la fortaleza de los enlaces Zr-O-Zr (11). En estos aglomerados la disposición y grado de soldadura de las partículas, así como la porosidad interparticular, dependen en gran medida de la concentración de grupos OH superficiales.

De los resultados obtenidos en la caracterización textural de las muestras, se deduce que el tratamiento de los geles de circonia y circonia dopada hasta 623 y 723 K, da lugar a la disminución del área superficial y del volumen de poros, como consecuencia de la pérdida de microporosidad y del aumento del radio medio de los mesoporos. El ensanchamiento de poros es más importante al progresar el tratamiento al aire a 723 K (Figura IV.20), mientras que cuando la deshidratación tiene lugar a vacío, el principal efecto es la pérdida de volumen de microporos (Figuras IV.15c. y IV.20).

La evolución en las características de la textura en los materiales preparados, se puede atribuir a los efectos de la deshidratación y cristalización de los geles precursores y al crecimiento de las partículas con el tratamiento térmico.

A partir de datos estructurales, se han encontrado evidencias que permiten describir el proceso de deshidratación mediante tres etapas: i) eliminación de agua y grupos OH terminales, ii) eliminación de agua interna y grupos OH no puente y iii) oxolación a partir de grupos OH puente, eliminación de agua y grupos OH residuales y cristalización (12). Estas etapas deben ocurrir simultáneamente al menos en cierta extensión, ya que las curvas de análisis termogravimétrico muestran una pérdida de masa continua entre la temperatura ambiente y la cristalización. Sin embargo, en la primera etapa se debe eliminar fundamentalmente agua fisisorbida y la unida por enlace de hidrógeno a los grupos OH superficiales; este proceso que ocurre a temperaturas relativamente bajas, debe dar lugar al vaciado de los poros y, al mismo tiempo, a la soldadura de partículas por la

formación de puentes de hidrógeno entre los grupos OH⁻ superficiales. Al progresar la deshidratación, la eliminación de agua coordinada aumenta la microporosidad (13), pero la condensación de grupos OH⁻ terminales debe provocar la soldadura de partículas y el estrechamiento y/o cerrado de poros.

Estos procesos, deben ser responsables de la pérdida de área superficial y volumen de poros que se observa generalmente al progresar el tratamiento térmico y previo a la cristalización del gel. En la última etapa de la deshidratación, tiene lugar el proceso de oxolación a partir de los grupos OH⁻ puente, y con la cristalización se elimina microporosidad por la reorganización estructural (13). Además, durante el proceso de deshidratación, la salida de las especies volátiles puede abrir nuevas vías, romper aglomerados y ensanchar la porosidad, y este efecto debe ser más acusado cuando la presión de vapor de agua dentro de las partículas y/o los aglomerados es más alta. De acuerdo con esto, el ensanchamiento de poros debe ser un efecto más importante cuando el tratamiento se realiza al aire y puede explicar que, en estas condiciones, se obtengan aglomerados menos densos (Figuras IV.1 y IV.2) y con porosidad más abierta (Figura IV.17).

En los materiales cristalinos y hasta temperaturas del orden de 1000-1200 K, los cambios texturales (aumento del radio de mesoporos y disminución del área superficial) se han atribuido fundamentalmente a tres causas que están relacionadas: i) crecimiento de las partículas, ii) transiciones de fase y iii) aglomeración (14). En este rango de temperaturas, el principal mecanismo de transporte de masa es la difusión en superficie y da lugar al crecimiento y coalescencia de las partículas. Este proceso está favorecido cuando entre las partículas aglomeradas existen cuellos que las unen (14, 15), es decir, en los aglomerados duros que se forman en el proceso de oxolación. Como se produce también la coalescencia de los poros, a medida que las partículas crecen se ensancha la porosidad como se observa en el tratamiento prolongado al aire a 723 K (Figura IV.7). Además, el crecimiento de los cristales provoca las transiciones de fase y esto, a su vez, produce cambios en la textura ya que durante la reorganización de la estructura se facilita la movilidad de los átomos.

De acuerdo con esto, con la adición de Y_2O_3 se podría esperar una mayor estabilidad textural, ya que el crecimiento de los cristales se ve inhibido y las transformaciones de fase están sensiblemente retardadas. En este sentido, se ha citado la preparación de muestras de circonia dopada con bajos contenidos en ytrio, en las que la textura se ve menos afectada por el tratamiento térmico que la circonia pura (16-18). Sin embargo, nuestros resultados muestran que a pesar de que los geles de circonia dopada poseen características texturales y capacidad de adsorción semejantes al de circonia pura, presentan menor estabilidad textural. En cualquiera de las condiciones de tratamiento investigadas, las muestras dopadas presentan estructura mesoporosa menos desarrollada de acuerdo con el menor coeficiente de difusión al introducir Y(III), pero al mismo tiempo, poseen menor área superficial y menor volumen de poros (Figura IV.13 y Tablas IV.1 y IV.2). Además, la degradación de la textura ocurre en mayor extensión cuando el tratamiento se realiza a vacío o en CRTA, es decir, en los tratamientos que favorecen la contracción y el cerrado de la porosidad.

Estos resultados sugieren que la diferencia en la estabilidad térmica de los geles se debe a la forma de agregación-aglomeración de las partículas, bien durante el tratamiento térmico o en el proceso de precipitación. Aunque no es fácil establecer claramente todos los factores que determinan la forma y fortaleza del empaquetamiento de las partículas primarias en el gel, deben estar relacionados en buena medida con la carga superficial. En este sentido, es conocido que se mejora la sinterización si los geles precursores se lavan con alcohol; el alcohol adsorbido en la superficie evita la formación de puentes de hidrógeno entre las partículas del precipitado y, por tanto, la formación de agregados duros durante el proceso de oxidación (8, 9).

Tanto la circonia como la ytria y las circonias dopadas, tienen puntos isoeléctricos diferentes en función de las condiciones de preparación (19, 20), pero para condiciones de preparación semejantes, el punto isoeléctrico de la ytria hidratada ($\cong 8.9$) es más alto que el de la circonia hidratada ($\cong 6.7$) por tener mayor carácter básico (21, 22). En los geles de circonia dopada con ytria, el Y(III) debe estar distribuido en el interior y superficie de las partículas (23), y probablemente en la superficie esté en mayor concentración (24) ya que el Y(III) puede actuar en la doble capa compensando la carga (25). Por tanto, los puntos

isoelectrónicos son más bajos que los de la ytria pero más altos que los de la circonia, preparados en condiciones semejantes (23).

En este trabajo, el pH final de precipitación de los geles (≈ 10) debe ser más alto que los puntos isoelectrónicos tanto de la circonia pura como de los geles dopados, pero más próximo a los de estos últimos. Por tanto, en los geles dopados las partículas primarias, que tendrían menor carga superficial que en la circonia no dopada, se agregarían de forma más débil al estar limitada la formación de enlaces de hidrógeno mediante grupos OH^- superficiales. En los agregados, las partículas tendrían pocos puntos de soldadura entre ellas y, por tanto, se empaquetarían con números de coordinación altos. Durante la deshidratación se formarían aglomerados densos, quedando numerosos pero pequeños poros interparticulares, que no impedirían la contracción progresiva de la textura; al progresar el tratamiento térmico, el crecimiento de las partículas, aunque en menor extensión que en la circonia pura, produciría el desarrollo progresivo de la mesoporosidad. De acuerdo con esto, los resultados del análisis morfológico (Figuras IV.1 y IV.2) muestran que en cualquiera de las condiciones de tratamiento investigadas, las muestras dopadas están formadas por aglomerados más densos y menos interconectados.

De estos resultados se puede deducir, que la evolución en la textura de los materiales cristalinos está controlada, en gran medida, por la difusión superficial que da lugar al crecimiento de las partículas y, por tanto, cambios texturales y transiciones de fase están relacionados. Sin embargo, los materiales de circonia obtenidos a partir de geles precursores son porosos (frecuentemente microporosos) y la degradación de la textura se debe en parte a la pérdida de porosidad, que ocurre a temperaturas relativamente bajas durante la deshidratación. La contracción de la textura con la pérdida de área superficial, ocurre como consecuencia de la condensación de los grupos OH^- intra e interparticulares y no implica largos caminos de difusión para los átomos, de forma que la inhibición de la difusión al introducir ytrio no evita el colapso de la textura.

Por otra parte, aunque con la adición de Y_2O_3 se limita el crecimiento de las partículas, la pérdida de superficie por la eliminación de la porosidad debe dar lugar a la

disminución de la energía superficial, a menos que, con el tratamiento térmico la superficie sea progresivamente más energética. En este sentido, los resultados calorimétricos muestran que en las condiciones de tratamiento investigadas, la superficie de la circonia pura y dopada es energéticamente muy semejante. Por tanto, y con respecto a la circonia no dopada, el término de energía superficial debería favorecer la estabilidad de la forma monoclinica. Probablemente, la variación en la energía libre de las fases que se produce al introducir el dopante, hace disminuir suficientemente la energía superficial crítica, de forma que se retrasan las transiciones de fase a pesar de la pérdida de superficie. Además, la energía libre asociada a tensiones que se pueden producir durante el tratamiento térmico, o factores cinéticos, pueden contribuir también a la retención de las fases de alta simetría.

V.2. BIBLIOGRAFÍA

- (1) A. Clearfield; *Pure Appl. Chem.*, **14**, (1964), 91.
- (2) H.T. Rijnten; en "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", Ed. B.G. Linsen, Academic Press, London, 1970, p. 315.
- (3) M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, S.I. Passagio, N.E. Figliolia, G. Rigotti; *J. Mater. Sci.*, **20**, (1985), 4601.
- (4) A. Clearfield; *J. Mater. Res.*, **5** (1), (1990), 161.
- (5) G.T. Mamott, P. Barnes, S.E. Tarling, S.L. Jones, C.J. Norman; *J. Mater. Sci.*, **26**, (1991), 4054.
- (6) R. Yu. Sheinfain, O.P. Stas', T.F. Makovskaya, V.G. Il'in; *Kolloid. Zh.*, **36** (6), (1974), 1082 (Traducción inglesa).
- (7) E. Crucean, B. Rand; *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **78**, (1979), 58.
- (8) K. Haberko; *Ceramurgia International*, **5** (4), (1979), 148.
- (9) J.L. Shi; *J. Solid State Chem.*, **95**, (1991), 412.
- (10) J. Livage, J. Lemerle; *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **12**, (1982), 103.
- (11) T. Sato, K. Dosaka, T. Yoshioka, A. Okuwaki; *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, (1992), 552.
- (12) X. Turrillas, P. Barnes, D. Gascoigne, J.C. Turner, S.L. Jones, C.J. Norman, C.F. Pygall, A.J. Dent; *Radiat. Phys. Chem.*, **45** (3), (1995), 491.
- (13) F.G.R. Gimblett, A.A. Rahman, K.S.W. Sing; *J. Colloid Interf. Sci.*, **84**, (1981), 337.
- (14) P.D.L. Mercera, J.g. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross; *Appl. Catal.*, **57**, (1990), 127.
- (15) K.R. Venkatachari, D. Huang, S.P. Ostrander, W.A. Schulze, G.C. Stangle; *J. Mater. Res.*, **10** (3), (1995), 756.
- (16) P. Turlier, J. A. Dalmon, G.A. Martin, P. Vergnon; *Appl. Catal.*, **29**, (1987), 305.
- (17) P.D.L. Mercera, J.g. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross; *Appl. Catal.*, **71**, (1991), 363.
- (18) P.D.L. Mercera, J.g. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross; *Appl. Catal.*, **78**, (1991), 79.
- (19) IUPAC Recommendations, *Electrified Interfaces in Aqueous Dispersions of Solids*, J. Lyklema; *Pure Appl. Chem.*, **63**, (1991), 895.

-
- (20) M. Schultz, St. Grimm, W. Burckhardt; *Solid States Ionics*, **63-65**, (1993), 18.
 - (21) J.P. Brunelle; *Pure Appl. Chem.*, **50**, (1978), 1211.
 - (22) G.A. Parks; *Chem. Rev.*; **65**, (1965), 177.
 - (23) M. Kagawa, M. Omori, Y. Syono, Y. Imamura, S. Usui; *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, (9) (1987), C-212.
 - (24) D. Huang, K.R. Venkatachari, G.C. Stangle; *J. Mater. Res.*, **10** (3), (1995), 762.
 - (25) J.C. Fariñas, R. Moreno, J. Requena, J.S. Moya; *Mater. Sci. Eng. A*, **109**, (1989), 97.

VI. CONCLUSIONES

En la memoria se presentan los resultados obtenidos en el estudio de las muestras de circonia y circonia dopada, obtenidas en diferentes condiciones a partir de geles precursores. La evolución de las fases cristalinas presentes y de las propiedades texturales en función de la temperatura, la atmósfera y el tiempo de tratamiento, permiten extraer las siguientes conclusiones.

- Tanto la circonia pura como la dopada con 2 y 5 mol% de Y_2O_3 , cristalizan durante el tratamiento térmico en la forma cúbica del ZrO_2 , probablemente por un mecanismo topotáctico a partir de los geles amorfos.

- En la circonia no dopada, la forma cúbica está presente junto con otras fases, después de tratamiento prolongado al aire a 723 y 1073 K, y a vacío hasta 1373 K con periodos de tratamiento isoterma a 1073 y 1173 K. La retención de la forma cúbica en estas condiciones se debe probablemente a la energía asociada a tensiones, que pueden producirse como consecuencia de la transformación tetragonal \rightarrow monoclinica. Las tensiones generadas, que en parte se eliminan dando lugar a maclas, deben ser responsables también de la deformación romboédrica observada en muchos cristales.

- En la circonia pura, la fase de simetría monoclinica se observa en pequeña proporción después de 20 horas de tratamiento al aire a 723 K y después del tratamiento a vacío hasta 1273 K y posterior enfriamiento. Esta fase, no se ha observado en la muestra dopada con 5 mol% de Y_2O_3 después de los tratamientos al aire y a vacío a 1573 K. Tanto en la circonia pura como en las muestras dopadas, la transformación en la forma monoclinica debe estar condicionada en gran medida por la energía superficial y la energía asociada a tensiones. Por la variación en la energía libre de las fases que se produce al introducir Y_2O_3 , debe disminuir la energía superficial crítica de forma que en las muestras dopadas se retienen las fases de alta simetría fuera de su dominio de estabilidad a pesar de la pérdida de superficie.

- Los geles de circonia pura y dopada presentan textura semejante; en los tres casos, el rango de radios de poros se extiende desde microporos de tamaño molecular (≤ 0.35 nm), hasta mesoporos estrechos, aunque la mayor parte de la superficie corresponde a poros con radio $0.5 \leq r_p \leq 1.7$ nm.

- La pérdida de área BET que se produce durante el tratamiento térmico a 723 K, se debe fundamentalmente a la pérdida de superficie en poros con $0.5 \leq r_p \leq 1.7$ nm y la eliminación de los microporos más estrechos; de forma que el tratamiento prolongado conduce, tanto en la circonia como en la circonia dopada, a materiales fundamentalmente mesoporosos. La degradación de la textura debe ser consecuencia de la condensación de grupos OH y eliminación de especies volátiles durante la deshidratación, y el crecimiento de las partículas mediante difusión superficial.

- En los tratamientos a vacío y en CRTA, la pérdida de superficie se debe a la disminución del volumen de microporos sin desarrollo apreciable de mesoporosidad. En estas condiciones, la menor presión de vapor de agua en el interior de las partículas y/o los agregados, con respecto a los tratamientos al aire, debe favorecer la contracción de la textura.

- Para cualquiera de las condiciones de tratamiento investigadas, la pérdida de área BET es mayor al aumentar el contenido en Y_2O_3 ; al mismo tiempo, las muestras dopadas presentan menor volumen de poros y mayor contribución de poros con radio $r_p \leq 1.7$ nm al área total. La menor estabilidad textural de las muestras dopadas se derivan, probablemente, de las características del gel precursor, precipitado hasta un valor de pH más próximo al punto isoeléctrico que en el gel de circonia pura; el empaquetamiento de las partículas con números de coordinación altos debe dar lugar, durante el tratamiento térmico, a aglomerados densos pero de escasa fortaleza y con numerosos pero pequeños poros interparticulares. De esta forma, se debe favorecer la contracción progresiva de la textura y la pérdida de superficie, a pesar del crecimiento más lento de las partículas con respecto a la circonia no dopada.

- En lo que se refiere a la textura, la superficie de las muestras de circonia pura y dopada es energéticamente equivalente, aunque algo más heterogénea en las muestras dopadas. También es semejante la magnitud de la interacción específica con N_2 y CO ; sin embargo, los sitios polares de la superficie (grupos OH y átomos metálicos con baja coordinación) parecen estar en mayor proporción en las muestras de circonia pura.

A. APÉNDICES

A.I. APÉNDICE I

A.II. APÉNDICE II

A.III. APÉNDICE III

A.IV. LISTA DE PUBLICACIONES

A.I. APÉNDICE I

A.I.1. TERMINOLOGÍA Y DEFINICIONES DE USO GENERAL EN LA CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS POROSOS

A.I.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN FÍSICA

A.I.2.1. Modelo de Gibbs. Isotermas de Adsorción

A.I.2.2. Volumetría de Adsorción

A.I.2.3. Microcalorimetría de Adsorción a Baja Temperatura

A.I.3. ANÁLISIS DE LAS ISOTERMAS

A.I.3.1. Introducción

A.I.3.2. Método BET

A.I.3.3. Método α_s

A.I.3.4. Método Pierce

A.I.4. NOMENCLATURA UTILIZADA EN ESTE TRABAJO

A.I.5. BIBLIOGRAFÍA

A.I.1. TERMINOLOGÍA Y DEFINICIONES DE USO GENERAL EN LA CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS POROSOS

Las definiciones que se dan a continuación son las recomendadas por la Comisión de Química de Superficies y Coloides (incluida Catálisis) de la I.U.P.A.C. (1).

Absorción→ Las moléculas de *adsorbible* atraviesan la capa superficial y penetran en el seno del sólido. Cuando la distinción entre absorción y *adsorción* no está clara, se habla de *sorción* que abarca ambos términos.

Adsorbato→ Sustancia retenida en la superficie de un sólido adsorbente.

Adsorbente→ Fase volúmica (el sólido) que presenta una interfase en la cual se produce la adsorción de uno o varios constituyentes de la fase con la cual está en contacto.

Adsorbible→ Sustancia en la fase fluida capaz de ser adsorbida.

Adsorción→ Enriquecimiento en uno o más componentes de una capa interfacial. En este caso el término desorción denota el proceso opuesto, en el que la cantidad adsorbida disminuye.

Adsorción Física→ Fenómeno de adsorción en el que sólo intervienen fuerzas intermoleculares (o *Fisisorción*) de la misma naturaleza que las fuerzas responsables de la condensación de vapores y las desviaciones de la idealidad de los gases. Es un proceso exotérmico y espontáneo.

Adsorción Química→ Fenómeno de adsorción en el que se acepta la formación de un enlace (o *Quimisorción*) químico entre los átomos de la superficie del adsorbente y los átomos o moléculas adsorbidas.

Adsorción en monocapa→ Todas las moléculas adsorbidas están en contacto con la capa superficial del adsorbente.

Adsorción en multicapa→ Formación de una capa adsorbida cuyo espesor es al menos igual al espesor de dos moléculas de adsorbato, de modo que no todas las moléculas están en contacto con la capa superficial del adsorbente.

Aglomerado→ Conjunto de partículas rígidamente unidas.

Agregado→ Conjunto de partículas débilmente adheridas.

Área BET→ Área superficial determinada por el método BET, utilizando un determinado adsorbato que debe ser indicado.

Área BET Equivalente→ Se utiliza cuando el adsorbente es microporoso. Representa el área que resultaría si la cantidad de adsorbato necesaria para llenar los microporos se extendiera en una monocapa de moléculas en empaquetamiento compacto.

Área Superficial Específica→ Área superficial del adsorbente, expresada en m^2 , referido a la (o Superficie Específica) unidad de masa de éste. Se puede calcular a partir de la capacidad de la monocapa, si se conoce el área que ocupa una molécula de adsorbato en una monocapa completa.

Capacidad de la monocapa→ Cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con (o volumen de monocapa) una monocapa completa de moléculas.

Capacidad aparente de la monocapa→ Se utiliza cuando el adsorbato llena un cierto volumen de microporos.

Capa Superficial o Interfacial→ Región del espacio entre dos fases volúmicas adyacentes que presentan propiedades diferentes.

Condensación Capilar→ Condensación del adsorbible en el interior de los poros a una presión inferior a la de su presión de saturación para la temperatura considerada y que se separa de la fase gaseosa con la formación de un menisco líquido.

Espacio de adsorción→ Región de la capa interfacial en la que se puede producir el enriquecimiento del adsorbible.

Interfase→ Superficie de separación entre dos fases volúmicas.

Isoterma de adsorción→ Relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas.

Macroporos→ Poros cuya anchura es mayor que 50 nm.

Mesoporos→ Poros cuya anchura está comprendida entre 2 nm y 50 nm.

Microporos→ Poros cuya anchura es inferior a 2 nm.

Morfología→ Aspecto exterior del sólido.

Poro→ Cavidad existente en un grano o partícula de materia (poro intragranular). Puede ser abierto, si se comunica con la superficie de la partícula, o bien cerrado en caso contrario. El espacio vacío que queda entre granos se denomina *hueco* o *poro intergranular*.

Porosidad de una Partícula→ Relación entre el volumen de los poros abiertos y el volumen total de la partícula.

Porosidad del Polvo→ Relación entre el volumen de los huecos más el volumen de los poros abiertos y el volumen total ocupado por el polvo.

Recubrimiento Superficial→ Relación entre la cantidad de sustancia adsorbida y la capacidad de la monocapa.

Sólidos Divididos→ Sólidos constituidos por un gran número de pequeñas partículas.

Sólidos Porosos→ Sólidos cuya superficie presenta numerosas irregularidades denominadas poros.

Superficie Externa→ Envoltente geométrica de las partículas discretas o aglomeradas; es difícil definirla con precisión ya que las superficies sólidas raramente son lisas a escala atómica. Por conveniencia se suele considerar como superficie externa aquella que incluye todas las prominencias y la superficie de las grietas que son más anchas que profundas.

Superficie Interna→ Comprende las paredes de todas las grietas, poros y cavidades que sean más profundas que anchas y que sean accesibles al adsorbible. En la práctica es probable que la distinción dependa de los métodos de estimación y de la naturaleza de la distribución de tamaños de poro.

Tamaño de poro (generalmente anchura)→ Distancia entre dos paredes opuestas del poro.

Textura→ Geometría de las partículas y de los poros en un grano de materia porosa o dividida.

Volumen de poros→ El volumen de los poros, obtenido por un determinado método que debe ser indicado.

Volumen aparente de microporos→ Volumen de adsorbato que ocupa el volumen de microporos, suponiendo un empaquetamiento de moléculas de adsorbato semejante al del adsorbato líquido

A.1.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN FÍSICA

Consideremos un sistema constituido por dos fases supuestas homogéneas, a condición de que se encuentren suficientemente alejadas, separadas por una zona de contacto o interfase que, observada a escala microscópica, se caracteriza por una transición gradual de composición y propiedades. Para indicar el enriquecimiento en uno o más componentes de la capa interfacial se utiliza el término *adsorción* (1, 2).

Si nos referimos en concreto a un sistema sólido-gas, un átomo situado en la superficie del sólido se distingue de un átomo situado en el interior porque, cualquiera que sea la naturaleza de las fuerzas a las que está sometido, la resultante es distinta de cero. Ya que todo proceso capaz de rebajar la energía libre superficial se produce espontáneamente, la adsorción de un gas por un sólido es un proceso espontáneo que ocurre siempre que un gas *-adsorbible-* se pone en contacto con la superficie de un sólido *-adsorbente-* y tiende a minimizar la tensión superficial del sólido. Las fuerzas responsables del proceso son fuerzas atractivas de dispersión y, en ocasiones, fuerzas electrostáticas (de polarización, ión-dipolo o ión-quadrupolo) en función de la naturaleza del adsorbente y el adsorbible.

La utilización de la adsorción de gases en la caracterización de sólidos requiere la determinación experimental de magnitudes características del proceso que puedan ser relacionadas con propiedades de la superficie: *cantidad de adsorbible retenida en la superficie y energía desprendida en el proceso.*

La capa interfacial, en la que se acumula el adsorbible es de espesor indeterminado y comprende la *capa superficial* o superficie del sólido y el *espacio de adsorción*, en el que la concentración del gas disminuye al aumentar la distancia a la superficie; además, hay que considerar también la posibilidad de que el gas puede penetrar en la masa del sólido. Por tanto, la determinación experimental de la cantidad adsorbida en la superficie requiere hacer simplificaciones que permitan definir de una forma sencilla los estados de equilibrio antes y después de la adsorción.

A.I.2.1. Modelo de Gibbs. Isotermas de Adsorción

Cualquier situación de equilibrio en el proceso de adsorción se puede representar según el esquema de la Figura A.I.1.

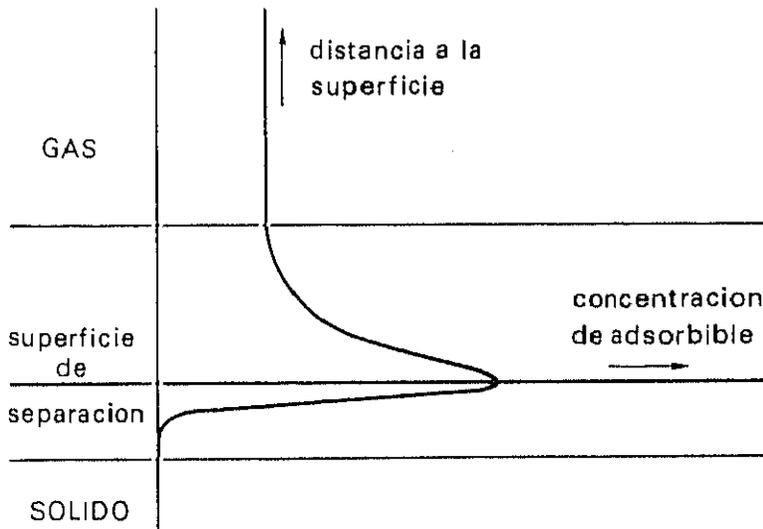


Figura A.I.1. Representación esquemática del proceso de adsorción: variación de la concentración de la sustancia adsorbible en función de la distancia a la superficie del adsorbente.

El adsorbible, que constituye inicialmente la fase gas, una vez que se alcanza el equilibrio de adsorción se encuentra distribuido entre la fase gas, el sólido y la interfase. Esto se puede representar mediante la expresión:

$$n = v^g c^g + v^s c^s + v^i c^i$$

siendo,

n : moles de adsorbible en fase gas antes de la adsorción.

v^g, v^s, v^i : volúmenes accesibles al adsorbible en la fase gas, en el sólido y en la interfase respectivamente.

c^g, c^s, c^i : concentraciones del adsorbible en la fase gas, en el sólido y en la interfase respectivamente.

Experimentalmente se ha observado, que la cantidad de adsorbible que se retira de la fase gaseosa durante la adsorción es proporcional al área del adsorbente; por tanto, puede considerarse que la cantidad de gas que penetra en el sólido y el espesor de la interfase son despreciables. El modelo de superficie de Gibbs (3) supone una superficie geométrica única -*superficie de separación*- entre las dos fases supuestas homogéneas, y define así un sistema de referencia en el que la adsorción se limita a un espacio bidimensional. La cantidad de adsorbible retenido en la superficie -*cantidad adsorbida*- se puede calcular por diferencia entre las cantidades de adsorbible en fase gas antes de la adsorción y una vez alcanzado el estado de equilibrio:

$$n^a = n - n^b$$

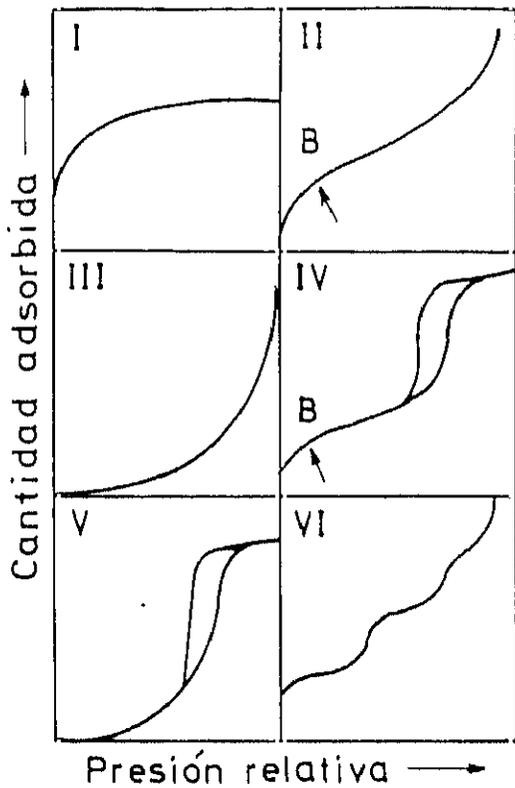
siendo,

n^a : moles de adsorbato (gas adsorbido) en el equilibrio.

n : moles de adsorbible en la fase gas antes de la adsorción.

n^b : moles de adsorbible en la fase gas a la presión de equilibrio.

El estado adsorbido es intermedio entre el estado gas y un estado condensado sólido o líquido; sus propiedades dependen de las de las fases adyacentes y, para una temperatura determinada, la cantidad adsorbida cuando se alcanza el equilibrio depende de la masa de sólido y de la presión de la fase gas. El conjunto de los estados de equilibrio correspondientes a diferentes valores de la presión de equilibrio (entre cero y la presión de saturación del adsorbible a la temperatura considerada) constituyen la *isoterma de adsorción*. La cantidad adsorbida se suele expresar en moles o en cm^3 (c.n.) de adsorbible por gramo de adsorbente y la presión de equilibrio como presión relativa P/P_0 , siendo P la presión de equilibrio y P_0 la presión de saturación del adsorbible a la temperatura de la adsorción. La Figura A.I.2 muestra los seis tipos de isotermas asociados cada uno de ellos a un tipo de textura en el sólido (1, 4).



- Tipo I: sólidos microporosos,
 $d \leq 2 \text{ nm}$ (d : anchura del poro).
- Tipo II: sólidos no porosos.
- Tipo IV: sólidos mesoporosos,
 $2 \leq d \leq 50 \text{ nm}$.
- Tipo III y V: sólidos no porosos
y mesoporosos respectivamente
en los que las interacciones
adsorbente-adsorbato son débiles.
- Tipo VI: superficies homogéneas
de sólidos no porosos.

Figura A.I.2. Tipos de isothermas de fisisorción (1).

En función de la textura del sólido, los procesos de adsorción y desorción (proceso contrario a la adsorción) pueden no coincidir, lo que dar lugar a fenómenos de histéresis (Sección A.I.3.1.).

La determinación de las isothermas de adsorción-desorción se puede realizar mediante diferentes procedimientos (1, 5); los más usuales son:

-Métodos Volumétricos, que se basan en el cálculo de la cantidad de adsorbible en fase gas antes y después de la adsorción, a partir de los valores medidos de la presión de equilibrio y del volumen accesible a la fase gaseosa.

-Métodos Gravimétricos, en los que la magnitud que se determina experimentalmente es la masa retenida por el adsorbente para cada presión de equilibrio.

A.I.2.2. Volumetría de Adsorción

La determinación volumétrica de la cantidad adsorbida puede hacerse mediante procedimientos estáticos o dinámicos. En el primer caso *-técnica volumétrica convencional-* se introduce una cantidad conocida del gas adsorbible en un volumen cerrado que incluye el adsorbente, mantenido a temperatura constante. A medida que la adsorción progresa, la presión en el volumen cerrado disminuye hasta alcanzar el valor que corresponde al equilibrio. La cantidad adsorbida a la presión de equilibrio, viene dada por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la que ocupa el volumen cerrado (incluyendo el espacio en torno al adsorbente) a la presión de equilibrio. El volumen geométrico accesible a la fase gaseosa antes y después de la adsorción se determina previamente por calibrado, y los valores de la presión y volumen de gas en condiciones normales se corrigen teniendo en cuenta los efectos de transpiración térmica y no idealidad del gas respectivamente. La isoterma de adsorción se obtiene punto a punto, introduciendo cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente y el procedimiento inverso permite obtener la isoterma de desorción.

Las isotermas de adsorción pueden determinarse también mediante *volumetría continua*, introduciendo el adsorbible a velocidad constante y suficientemente lenta como para que el sistema se encuentre en todo momento en condiciones de cuasi-equilibrio (1, 6). Mediante el registro continuo de la presión y conocidos, mediante calibrado, la velocidad de introducción del adsorbible y el volumen accesible a la fase gaseosa, se obtiene la cantidad adsorbida correspondiente a cada presión de equilibrio. El caudal de adsorbible adecuado para cada sistema adsorbible-adsorbente se debe determinar experimentalmente y debe estar en un intervalo en el que al variar el caudal no se modifique la isoterma.

Del análisis de las isotermas de adsorción (Sección A.I.3.), puede obtenerse información acerca de la extensión y naturaleza de la superficie del adsorbente, así como de la porosidad, si los gases o vapores adsorbibles se seleccionan adecuadamente. Sin embargo, un análisis más preciso de la heterogeneidad superficial, tanto en lo que se refiere a las propiedades químicas de la superficie como a la textura, requiere que se consideren los aspectos energéticos del proceso (7). La obtención de magnitudes termodinámicas de adsorción, se puede hacer considerando la

influencia de la temperatura en la cantidad adsorbida, mediante la determinación de isotermas a diferentes temperaturas *-métodos isostéricos-* (8, 9), o bien, utilizando el efecto de la adsorción en la temperatura del sistema *-métodos calorimétricos-* (8). En este último caso, se puede medir el calor acumulado en el sistema *-calorimetría adiabática-* o el calor intercambiado entre el sistema y el exterior *-calorimetría isoterma-* durante el proceso .

A.I.2.3. Microcalorimetría de Adsorción a Baja Temperatura

El método calorimétrico isoterma permite detectar efectos térmicos de pequeña magnitud (del orden de 100 mJ), por lo que es posible el estudio de interacciones adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato siempre que la medida experimental de flujo térmico, $\phi = dQ/dt$, pueda relacionarse sin ambigüedad con magnitudes termodinámicas (7, 8, 10-14). Para ello, es preciso definir las condiciones en que se realiza el proceso:

- sistema en estudio,
- transformación que se produce, definida por los estados inicial y final,
- intercambio energético entre el sistema y el exterior durante la transformación.

En la Figura A.I.3 se muestra un esquema representativo de una experiencia calorimétrica de adsorción isoterma.

El sistema está constituido por el volumen de portamuestras en el calorímetro (V_c), la masa de sólido (m_s) y una determinada cantidad de gas adsorbible; el medio exterior es un calorímetro isoterma.

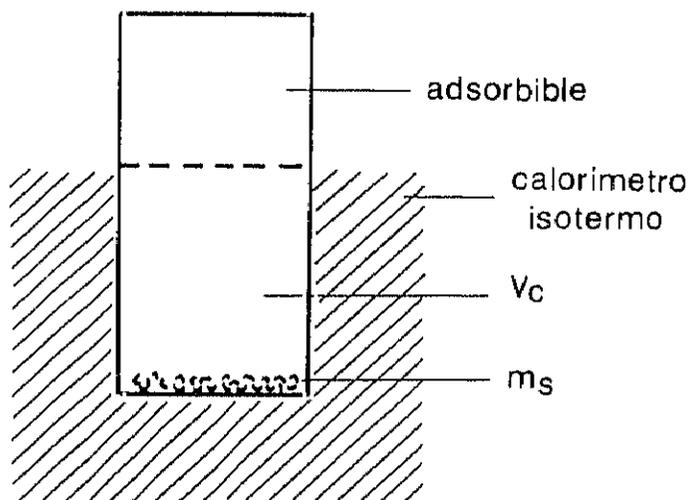


Figura A.I.3. Representación esquemática del conjunto sistema-exterior en una experiencia calorimétrica de adsorción.

Cuando se introduce en el sistema una cierta cantidad de gas (dn), la transformación ocurre entre dos estados de equilibrio:

	Estado Inicial	Estado Final
Temperatura	T	T
Volumen	V_c	V_c
Presión de equilibrio*	P	$P + dP$
Moles de adsorbible	$n = n^a + n^g$	$n + dn$
Moles de adsorbible en fase gas	n^g	$n^g + dn^g$
Moles de adsorbible en la fase adsorbida	n^a	$n^a + dn^a$

(*): El sólido puede haber adsorbido ya una cierta cantidad de gas n^a .

y el sistema intercambia con el exterior materia (dn), trabajo (dW) y calor (dQ).

El gas adsorbible que entra en el sistema (dn), en parte es adsorbido (dn^a) y, en parte, queda en fase gas (dn^g) produciendo un aumento de presión (dP).

dW es el trabajo suministrado al sistema debido a la compresión del gas que se introduce, y se puede expresar como:

$$dW = R T dn^a + V_c dP$$

dQ es el calor experimental (dQ_{exp}) que incluye el calor de compresión del gas:

$$(dQ_{comp} = - dW).$$

La variación de energía interna del sistema en la transformación viene dada por:

$$dU = u^g (dn^a + dn^g) + dW + dQ_{exp}$$

$$dU = u^g (dn^a + dn^g) + R T dn^a + V_c dP + dQ_{exp} \quad [1]$$

u^g es la *energía interna molar* del gas a la temperatura T.

Por otra parte, si se supone que las propiedades del adsorbente no varían entre dos estados de adsorción, la variación de la energía interna se debe únicamente al adsorbible:

$$\begin{aligned} dU &= dU^g + dU^a \\ dU &= (\delta U^g / \delta n^g) dn^g + (\delta U^a / \delta n^a) dn^a \\ dU &= u^g dn^g + (\delta[n^a \bar{u}^a]_{T, A_s} / \delta n^a) dn^a \end{aligned} \quad [2]$$

siendo,

U^g : energía interna del gas a la temperatura T.

U^a, \bar{u}^a : energía integral y energía integral molar media de la fase adsorbida, respectivamente;

\bar{u}^a incluye una media de los estados de adsorción.

A_s : área superficial del adsorbente.

Igualando las expresiones [1] y [2] se obtiene:

$$[(\delta[n^a \bar{u}^a]_{T, A_s} / \delta n^a) - u^g] dn^a = R T dn^a + V_c dP + dQ_{\text{exp}} \quad [3]$$

Considerando que $\delta[n^a \bar{u}^a]_{T, A_s} / \delta n^a = \hat{u}^a$, la ecuación [3] puede expresarse como:

$$[\hat{u}^a - u^g] = RT + V_c (dP / dn^a) + dQ_{\text{exp}} / dn^a \quad [4]$$

\hat{u}^a es la energía derivada de la fase adsorbida y el primer término de la ecuación [4] es la energía derivada de adsorción ($\Delta \hat{u}_{\text{ads}}$).

$$\begin{aligned} \Delta \hat{u}_{\text{ads}} &= \hat{u}^a - u^g \\ \Delta \hat{u}_{\text{ads}} &= R T + V_c dP / dn^a + dQ_{\text{exp}} / dn^a \end{aligned}$$

Por integración de la ecuación [3] en el intervalo:

$$\Delta n^a = n^a + dn^a - n^a$$

se obtiene una expresión para la energía integral de adsorción (ΔU_{ads}),

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{ads}} &= n^a \Delta \bar{u}_{\text{ads}} \\ n^a \Delta \bar{u}_{\text{ads}} &= n^a (\bar{u}^a - u^g) \\ n^a \Delta \bar{u}_{\text{ads}} &= n^a R T + V_c \Delta P + Q_{\text{exp}} \end{aligned}$$

$\Delta \bar{u}_{\text{ads}}$: energía integral molar media de adsorción.

$$n^a \cong \Delta n^a$$

Si la fase adsorbida se limita a un espacio bidimensional, según el modelo de Gibbs, su volumen se puede considerar nulo y por tanto se puede escribir:

$$H^a = U^a + (P V)^a$$

$$H^a = U^a$$

$$\bar{h}^a = \bar{u}^a$$

H^a , \bar{h}^a : entalpía integral y entalpía integral molar media de la fase adsorbida, respectivamente.

A partir de la ecuación [3], que se puede escribir como:

$$[(\delta[n^a \bar{u}^a])_{T,As} / \delta n^a - u^g - R T] dn^a = dQ_{exp} + V_c dP$$

se obtienen las expresiones que relacionan la entalpía integral de adsorción (ΔH_{ads}) y la entalpía derivada de adsorción ($\Delta \dot{h}_{ads}$) con los datos experimentales:

$$\Delta H_{ads} = n^a \Delta \bar{h}_{ads}$$

$$n^a \Delta \bar{h}_{ads} = n^a (\bar{h}^a - h^g)$$

$$\Delta \bar{h}_{ads} = (Q_{exp} + V_c \Delta P) / n^a \quad [5]$$

$\Delta \bar{h}_{ads}$, h^g : entalpía integral molar media de adsorción y entalpía molar del gas respectivamente.

$$\Delta \dot{h}_{ads} = \dot{h}^a - h^g$$

$$\Delta \dot{h}_{ads} = (dQ_{exp}/dn^a) + V_c (dP/dn^a) \quad [6]$$

\dot{h}^a : entalpía derivada de la fase adsorbida.

La determinación experimental de las entalpías de adsorción se puede hacer: i) utilizando el calorímetro como integrador del flujo térmico, ii) registrando el flujo de calor que se desprende en cada instante (15).

En el primer caso, para cada dosis del gas adsorbible introducida en el portamuestras, se registra el flujo térmico (ϕ) en función del tiempo y una vez alcanzado el equilibrio, Q_{exp} se evalúa por integración del área bajo la curva $\phi = f(t)$ entre los instantes t_1 y t_2 (Figura A.I.4a.). La cantidad adsorbida, n^a , se calcula como se indicó anteriormente (ver sección A.I.2.2.), por

diferencia en la cantidad de adsorbible en fase gas antes y después de la adsorción, conociendo la presión de equilibrio y el volumen accesible a la fase gaseosa. El volumen calorimétrico (V_c) se determina por calibrado.

$$Q_{\text{exp}} = \int_0^{n^a} \phi \, dn^a = \int_0^t \phi \, dt$$

La entalpía integral molar se obtiene mediante la ecuación [5] y representa una media de la variación de entalpía que tiene lugar en el proceso por el que se adsorben n^a moles de adsorbible; corresponde por tanto a una media de los estados de adsorción.

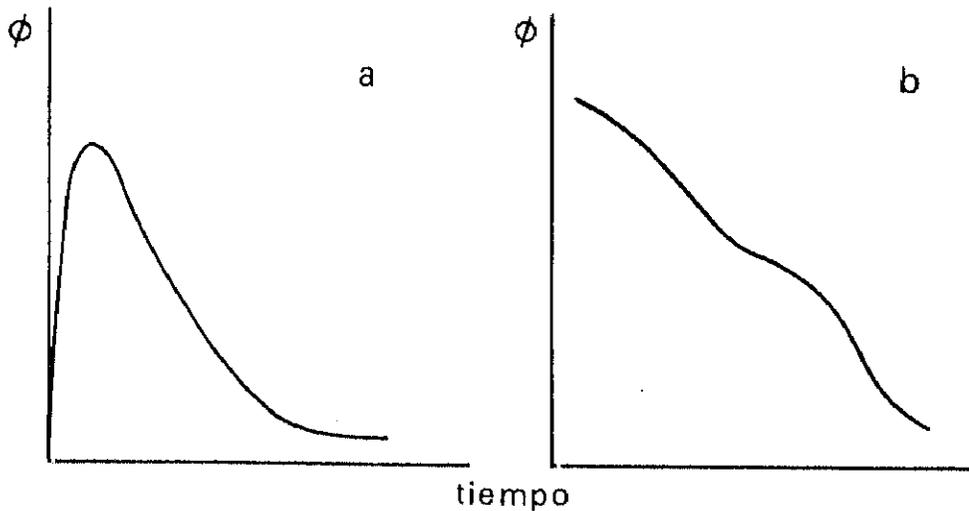


Figura A.I.4. Representaciones del flujo térmico en función del tiempo cuando: a) el microcalorímetro se utiliza como integrador, b) se registra el flujo de calor desprendido en cada instante.

Por otra parte, si el adsorbible se introduce de forma continua y se registra la presión de la fase gaseosa dentro del sistema y el flujo térmico en función del tiempo (Figura A.I.4b), se puede seguir la variación de la entalpía de adsorción a condición de que el sistema se encuentre en cada instante en condiciones de equilibrio:

$$dQ_{\text{exp}}/dt = \phi$$

$$dP/dn^a = dP/dt + dt/dn^a$$

$$dt/dn^a = 1/D^a$$

$$D^a = D^o - [(V^g/RT) dP/dt]$$

D^a : caudal adsorbible, es la fracción del caudal que se introduce que es adsorbido.

D^o : caudal de gas que se introduce; se determina previamente por calibrado.

V^g : volumen accesible a la fase gaseosa que se determina previamente por calibrado.

Sustituyendo en la ecuación [6] se obtiene la expresión:

$$\Delta \dot{h}_{ads} = 1 / D^a [(\phi + V_c dP/dt)]$$

que permite obtener la entalpia derivada de adsorción en función de la cantidad adsorbida. Generalmente, los valores de $\Delta \dot{h}_{ads}$ se refieren a un mol de adsorbato y se representan en función del cubrimiento de la superficie o bien de la presión de equilibrio.

A.I.3. ANÁLISIS DE LAS ISOTERMAS

A.I.3.1. Introducción

Debido a la complejidad de las interfases reales sólido-gas y de los diferentes mecanismos que pueden contribuir a la fisisorción, ninguna de las teorías que se han propuesto es capaz de proporcionar una descripción matemática de una isoterma experimental en el rango completo de presiones relativas.

Es generalmente aceptado que para presiones relativas entre 0 y 1, pueden tener lugar tres tipos de procesos relacionados con la adsorción del gas (1):

- a) llenado de microporos,
- b) formación de una monocapa y posteriormente una multicapa en el resto de la superficie,
- c) condensación capilar en los poros suficientemente grandes.

Además parece probable que existan dos mecanismos diferentes de llenado de microporos, que pueden operar a valores de P/P_0 inferiores al que corresponde al inicio de la condensación capilar. El primero (llenado primario), implica la entrada de moléculas en poros muy estrechos (anchura del orden de una o dos veces el tamaño de la molécula de adsorbato) y tiene lugar a presiones relativas muy bajas ($10^{-5} \leq P/P_0 \leq 0.01$). El llenado de los microporos de mayor tamaño (anchura del orden de 2 a 5 veces el diámetro molecular del adsorbato) tiene lugar a presiones relativas más altas ($0.01 \leq P/P_0 \leq 0.2$). Aunque en estos microporos capaces de albergar varias capas de moléculas de adsorbato (microporos secundarios) el mecanismo de fisorción no está completamente establecido, se cree que implica interacciones cooperativas adsorbato-adsorbato en el interior de los capilares (1, 16, 17).

Dependiendo del sistema concreto sólido-gas, tienen lugar uno o varios de estos procesos que, al menos en parte, pueden ocurrir simultáneamente.

Sólidos No-Porosos

El caso más sencillo lo constituyen los sistemas sólido no poroso-gas; en ellos solo tienen lugar los procesos de formación de monocapa y multicapa, y la curva de desorción de la isoterma coincide con la de adsorción dentro del error experimental. Las isothermas de adsorción para estos sólidos se ajustan al Tipo II de la clasificación de la IUPAC (Sección A.I.2.2.).

Sólidos Mesoporosos

En orden creciente de complejidad, el caso siguiente lo constituyen los sólidos mesoporosos. En ellos tiene lugar el mecanismo (b), por el cual las paredes de los mesoporos se tapizan con una multicapa de adsorbato de un determinado espesor, que es función de la presión de equilibrio. Una vez que la presión de equilibrio ha alcanzado un valor adecuado, el mecanismo que opera es el de condensación capilar mediante el cual ocurre el llenado de los mesoporos; la condensación ocurre a un valor de la presión que depende del radio del capilar (poro ya tapizado) y que es inferior a la de saturación a la

temperatura considerada si el condensado y el gas están separados por un menisco cóncavo. En el proceso de desorción, las moléculas se separan espontáneamente del interior del líquido al disminuir la presión, ya que están menos atraídas que en las proximidades de las paredes de los poros y no sufren la atracción del adsorbente. La ecuación de Kelvin, en su forma más general, relaciona las dimensiones del capilar con el valor de P/P_0 al cual dicho capilar se llena o se vacía (18):

$$dV_p/dS_p = - (v\gamma\cos\phi) / (RTL\ln P/P_0)$$

V_p : volumen del capilar.

S_p : superficie de las paredes del capilar.

v : volumen molar del adsorbible en estado líquido.

γ : tensión superficial del adsorbible.

ϕ : ángulo de contacto entre el menisco líquido y la multicapa adsorbida sobre la pared del poro.

T : temperatura de la experiencia en K.

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

En función de la geometría de los poros, el menisco líquido durante la adsorción y la desorción puede tener diferente forma; esto da lugar a que los valores de P/P_0 a los que un poro se llena y se vacía no coincidan, apareciendo entonces un *ciclo de histéresis* en la isoterma de adsorción-desorción. Asumiendo un modelo de poros cilíndricos abiertos por los dos extremos, el menisco durante la adsorción tiene forma cilíndrica, mientras que durante la desorción el menisco es hemisférico; en cada caso, la ecuación de Kelvin puede expresarse como:

$$\ln (P/P_0)_{\text{ads}} = - (v\gamma\cos\phi) / (r_k RT)$$

$$\ln (P/P_0)_{\text{des}} = - (2v\gamma\cos\phi) / (r_k RT)$$

$$r_p = r_k + t$$

r_k : radio de Kelvin, corresponde al radio del capilar.

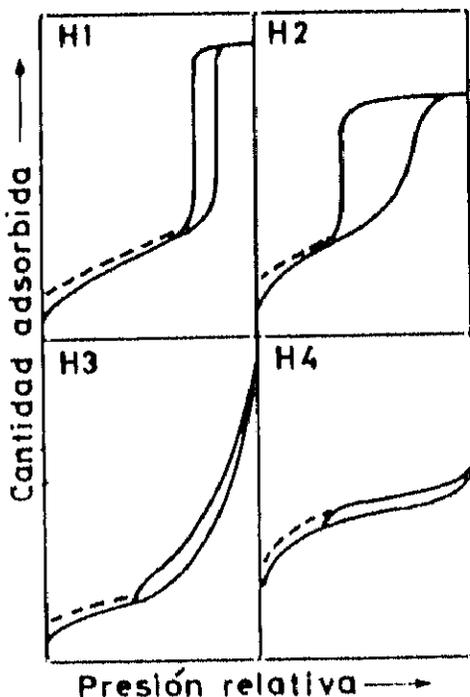
r_p : radio de poro.

t : espesor estadístico de la multicapa.

El espesor t se obtiene a partir de la isoterma de un sólido de referencia por la expresión: $t = n \cdot \sigma$, siendo n el número de capas moleculares adsorbidas y σ el espesor promedio de una monocapa. Los valores de n se calculan a partir de la relación entre la cantidad adsorbida por el sólido de referencia a cada presión relativa y la capacidad de la monocapa.

El ángulo de contacto ϕ no es posible determinarlo directamente cuando el líquido está en capilares con dimensiones en el rango de los mesoporos y, generalmente, en la aplicación de la ecuación de Kelvin se supone igual a cero.

Los ciclos de histéresis que se obtienen experimentalmente en función de la textura del sólido, son semejantes a alguno de los cuatro tipos característicos según la clasificación de la IUPAC (1), que se muestran en la Figura A.I.5.



-Tipo H1: asociado a materiales porosos constituidos por aglomerados de partículas semejantes a esferas de tamaño casi uniforme y dispuestas de forma regular.

-Tipo H2: asociado a materiales que presentan poros con estrechamientos o bien poros interconectados.

-Tipo H3: asociado a agregados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendija.

-Tipo H4: se asocia frecuentemente a poros estrechos en forma de rendija, aunque el carácter Tipo I de la isoterma indica la existencia de microporosidad.

Figura A.I.5. Tipos de ciclos de histéresis.

En muchos sistemas, especialmente en los que contienen microporos, puede observarse *histéresis a baja presión* (líneas de trazos en la Figura A.I.5), que se asocia con el hinchamiento de una estructura no rígida, con la retención irreversible de moléculas en poros o en entradas de poros de aproximadamente la misma anchura de la molécula de adsorbato, y, en algunos casos, con una interacción química del adsorbato con el adsorbente.

Sólidos Microporosos

El mayor grado de complejidad lo presentan los sólidos microporosos, ya que al estar muy próximas las paredes del poro se produce un marcado incremento del potencial de adsorción en el interior del mismo (19, 20). En estos casos el proceso que ocurre es el llenado de microporos y la isoterma de adsorción es Tipo I. Si además el adsorbente presenta poros de mayor tamaño, la isoterma será una combinación del Tipo I y cualquier otro tipo en función de la forma de los poros y la distribución de radios. Por tanto, una vez que los microporos están llenos tienen lugar los procesos de formación de multicapa en el resto de la superficie y de condensación capilar en mesoporos.

En la práctica, para realizar el análisis de las isotermas experimentales correspondientes a sólidos no-porosos y mesoporosos, se pueden aplicar ecuaciones semiempíricas, cuya forma matemática depende del tipo de isoterma así como del intervalo de presiones relativas a analizar; por ejemplo el modelo BET (21) para determinar el área BET del adsorbente o los métodos de Pierce (22), Cranston e Inkley (23) ó Broekhoff (24), entre otros, para determinar el volumen de poros y distribución de tamaños de poro. Otro procedimiento, que es fundamentalmente empírico, hace uso de isotermas de adsorción obtenidas con materiales de referencia no porosos previamente seleccionados, que posean una química superficial similar a la del material en estudio (método t (25, 26) o método α_s (27)); estos métodos permiten evaluar el área externa y poner de manifiesto la existencia de porosidad.

En lo referente a sólidos microporosos, la aplicación de ecuaciones como las de Langmuir (28) o BET conducen a valores del área BET equivalente, y además, como la información que se tiene acerca del mecanismo de adsorción física en microporos es

insuficiente, los métodos para determinar distribuciones de tamaños han tenido una utilidad muy limitada. En este sentido, los métodos basados en la comparación de parámetros energéticos determinados experimentalmente, con potenciales de interacción intermoleculares calculados en función de la anchura del capilar, parecen ser una aproximación útil aunque no son aplicables de forma general en este momento (20, 29, 30). En este tipo de sólidos, es posible determinar el volumen aparente de microporos, bien mediante ecuaciones como la de Dubinin-Radushkevich (31, 32), o utilizando métodos como la comparación con un adsorbente no poroso (33), preadsorción (34, 35) o sustracción de isothermas (36). Por otra parte, es posible obtener información acerca del tamaño y forma de los microporos utilizando el adsorbible como sonda molecular (1, 37, 38).

A.1.3.2. Método B.E.T.

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (21) es probablemente el procedimiento estándar más ampliamente usado para la determinación del área superficial de materiales finamente divididos y porosos, a pesar de la simplicidad del modelo en que se basa.

Este modelo es una extensión del tratamiento de Langmuir de la adsorción monomolecular a la adsorción multimolecular. Se desarrolla sobre la base de una superficie formada por una serie de *sitios* posibles de adsorción, energéticamente equivalentes, siendo cada molécula de la primera capa un posible sitio para la formación de la segunda capa y así sucesivamente. En cada capa existe un equilibrio dinámico, es decir, el número de moléculas que pasan a la fase gas por unidad de tiempo es igual al número de ellas que condensan en la capa inmediata inferior. La energía de adsorción de las moléculas de la primera capa puede tomar cualquier valor, mientras que para las moléculas en capas superiores se considera constante e igual al calor de condensación del adsorbato. El resultado es una disposición sobre la superficie de sitios ocupados con diferente número de moléculas de espesor, que no interaccionan lateralmente y cuya distribución es tal que la energía del sistema es mínima.

La ecuación BET se suele aplicar en su forma lineal:

$$P / [n^a(P_o - P)] = [1 / (n_m^a C)] + [(C-1) / (n_m^a C)] \cdot P/P_o$$

donde,

n^a : Cantidad adsorbida a la presión relativa P/P_o , expresada en moles o cm^3 de gas en condiciones normales por gramo de adsorbente.

n_m^a : Capacidad de la monocapa (o volumen de monocapa). En sólidos microporosos es la capacidad aparente de la monocapa.

P : Presión del adsorbible en el equilibrio.

P_o : Presión de saturación a la temperatura de la experiencia.

C : Constante que se relaciona exponencialmente con la entalpía de adsorción de la primera capa adsorbida. En la práctica el valor de C sólo proporciona una indicación acerca de la magnitud de la energía de interacción adsorbente-adsorbato (1).

La aplicación de la ecuación BET requiere una relación lineal en la representación de $P/[n^a(P_o-P)]$ frente a P/P_o en un cierto margen de presiones relativas. El rango de linealidad sólo abarca una parte limitada de la isoterma, generalmente dentro del intervalo $0.05 < P/P_o < 0.3$. Este tramo lineal, que debe determinarse experimentalmente, se desplaza hacia presiones relativas más bajas cuanto más altas son las energías de adsorción, especialmente si la superficie es energéticamente homogénea. De estas representaciones se obtienen el valor de la constante C y de la capacidad de monocapa y, a partir de ésta se calcula el *área superficial* (área BET) mediante la ecuación:

$$S_{\text{BET}} = n_m^a \cdot a_m \cdot L$$

siendo,

S_{BET} : área BET, expresada en m^2 por gramo de adsorbente.

a_m : área media ocupada por la molécula de adsorbato en la monocapa completa, a la temperatura de la experiencia.

L : número de Avogadro.

Cuando este método se aplica a sólidos que contienen microporos los resultados de S_{BET} no tienen el significado de un área superficial; en estos casos, como no es posible dar un significado preciso a esta magnitud, se debe usar el término *área BET equivalente*.

A.1.3.3. Método α_s

Este procedimiento empírico fue propuesto por Sing (27), como una modificación del método t desarrollado por Lippens y DeBoer (25). Se basa en la comparación de los datos de adsorción del material en estudio, con los de una sustancia de referencia no porosa que posea las mismas propiedades de superficie.

La isoterma α_s correspondiente al material de referencia no poroso se construye representando la cantidad adsorbida (n) para cada presión relativa, frente a la adsorción reducida (α_s), definida como:

$$\alpha_s = (n / n_s)_{\text{ref}}$$

donde n_s es la cantidad adsorbida por el material de referencia a una presión relativa fija. Sing (27) ha indicado la conveniencia de hacer $\alpha_s = 1$ para $P/P_0 = 0.4$.

La isoterma α_s para la muestra en estudio, se obtiene representando la cantidad adsorbida a cada valor de P/P_0 frente a los correspondientes valores de α_s del material de referencia. Cualquier diferencia en la forma de la isoterma correspondiente a la muestra en estudio con respecto a la isoterma estándar, se detecta como una desviación de la linealidad en la representación α_s . Estas desviaciones pueden explicarse en términos de llenado de microporos, si las desviaciones ocurren en la zona de bajas presiones, o bien en términos de condensación capilar en mesoporos cuando las desviaciones tienen lugar en la zona de formación de la multicapa.

Para que los resultados obtenidos al aplicar este método reflejen realmente las características de la textura del sólido, hay que elegir adecuadamente el material de referencia. Si bien cada sistema requiere el empleo de un determinado tipo de sólido de referencia semejante en propiedades físicas y químicas, es general el uso como sustancias de referencia algunos tipos de alúminas y sílices no porosas. En estos sólidos, el adsorbato (generalmente N_2 a 77 K) parece formar una monocapa bien definida en la que el empaquetamiento es semejante al del adsorbible líquido a la temperatura de la experiencia y, por tanto, la superficie se puede medir con cierto grado de confianza.

A partir de la pendiente de la región lineal de la representación α_s de la muestra en estudio y por comparación con la correspondiente a la de la muestra patrón, se calcula el valor del área superficial, S_{os} , según la expresión:

$$S_r/m_r = S_{\text{os}}/m$$

$$S_{\text{os}} = S_r \cdot m/m_r$$

donde,

S_r : área superficial del material de referencia.

m_r : pendiente de la representación α_s del material de referencia.

m : pendiente de la representación α_s de la muestra en estudio.

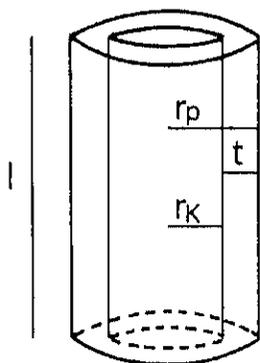
S_{os} no incluye el área correspondiente a los poros que están llenos cuando se inicia el tramo lineal. Por extrapolación a $\alpha_s = 0$ de la región lineal de las representaciones α_s , se puede determinar el volumen de poros (V_o) que es el volumen aparente de microporos cuando el sólido es únicamente microporoso. V_o se expresa como volumen de adsorbato líquido (o de gas en condiciones normales). V_o y S_{os} se refieren a un gramo de adsorbente.

A.I.3.4. Método Pierce

El análisis de las isotermas de fisisorción ofrece un medio de estimación de la distribución del tamaño de poros en el rango de los mesoporos. En la práctica todos los cálculos se basan en la aceptación de que el adsorbato condensa como un líquido dentro de los poros (condensación capilar).

El método Pierce (22) es uno de los métodos clásicos que hacen uso de la ecuación de Kelvin suponiendo un modelo de poros cilíndricos (Sección A.I.3.1.). En la aplicación del método, se supone que los incrementos de volumen desorbido (ΔV , leídos de la isoterma a intervalos convenientes de P/P_o) se deben a la desorción del adsorbato condensado en el interior de los capilares (ΔV_k) y a la desorción del adsorbato que tapiza las paredes de los poros (ΔV_{ap}). Para cada decremento de volumen y utilizando la ecuación de Kelvin y el espesor estadístico, se puede determinar el radio de poro medio. Utilizando argumentos puramente geométricos, se

pueden obtener las expresiones que permiten determinar en cada intervalo el volumen desorbido del interior del poro y el correspondiente a la desorción desde la pared, teniendo en cuenta que el cálculo comienza a un valor de P/P_0 para el cual todos los poros están llenos; por tanto, en el primer punto $\Delta V_{ap} = 0$.



$$\Delta V = \Delta V_k + \Delta V_{ap}$$

$$r_k = - (2\gamma \cos\phi) / (\ln(P/P_0) RT)$$

$$r_p = r_k + t$$

$$\Delta V_p = \Delta V_k \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k} \right)^2$$

$$\Delta S_p = \Delta V_p / \bar{r}_p$$

$$\Delta V_{ap} = \Delta t \cdot \Sigma(\Delta S_p)$$

donde,

\bar{r}_k : radio de Kelvin medio.

\bar{r}_p : radio de poro medio.

Δt : incremento del espesor de la capa adsorbida en el intervalo de presiones relativas considerado.

ΔS_p : área de las paredes de los poros que progresivamente queda libre de adsorbato; se expresa en m^2 por gramo de adsorbente.

ΔV , ΔV_k , ΔV_{ap} , ΔV_p se expresan en cm^3 de gas en condiciones normales.

A partir de estos datos y por un proceso acumulativo, se obtiene el volumen total ($\Sigma(\Delta V_p)$) y el área total ($\Sigma(\Delta S_p)$) correspondientes a mesoporos. Las curvas de distribución de radios se construyen representando los valores de $(\Delta V_p / \Delta \bar{r}_p)$ frente a \bar{r}_p . Los cálculos se pueden aplicar tanto a la rama de adsorción como a la de desorción, en función del tipo de ciclo de histéresis (1).

Las limitaciones en la aplicación del método son esencialmente las que se derivan de la incertidumbre en el valor del espesor t , y de la validez de la ecuación de Kelvin cuando el tamaño de los capilares es demasiado pequeño como para considerar constante la densidad y la tensión superficial del adsorbato condensado a la temperatura de la experiencia (39).

A.I.4. NOMENCLATURA UTILIZADA EN ESTE TRABAJO

C_{BET} → Constante BET.

$\Delta \dot{h}_{\text{ads}}$ → Entalpía derivada de adsorción referida a un mol de adsorbato.

P → Presión de equilibrio.

P_0 → Presión de saturación del adsorbible a la temperatura de la experiencia.

P/P_0 → Presión relativa del adsorbible.

$P/P_0 \downarrow_{V_m}$ → Presión relativa correspondiente a la monocapa.

\bar{r}_p → Radio medio de poro.

$r_p (\text{max})$ → Radio de poro más frecuente.

S_{BET} → Área BET equivalente, referida a un gramo de adsorbente. En el texto se utiliza el término área BET.

S_{mp} → Superficie equivalente en poros de radio $r_p \leq 1.7$ nm.

S_p → Área acumulada correspondiente a poros con radios $1.7 \text{ nm} \leq r_p \leq 15$ nm, referida a un gramo de adsorbente.

S_{os} → Área superficial, excluida la correspondiente a microporos con $r_p \leq 0.54$ nm, referida a un gramo de adsorbente.

Δh_{liq} → Energía de liquefacción del adsorbible, referida a un mol.

V_{ads}, V → Cantidad adsorbida (volumen de gas en condiciones normales por gramo de adsorbente).

V_m → Capacidad aparente de la monocapa (volumen de gas en condiciones normales por gramo de adsorbente).

V/V_m → Fracción de monocapa recubierta.

V_p → Volumen de poros con radios $1.7 \text{ nm} \leq r_p \leq 15$ nm (expresado como volumen de adsorbato líquido por gramo de adsorbente).

V_0 → Volumen aparente de microporos con $r_p \leq 0.5$ nm (expresado como volumen de adsorbato líquido por gramo de adsorbente).

A.I.5. BIBLIOGRAFÍA

- (1)a. IUPAC Recommendation, *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems*, K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska; *Pure Applied Chem.*, **57** (4), (1985), 603.
- b. IUPAC Technical Report, *Recommendations for the Characterization of Porous Solids*, J.Rouquerol, D.Avnir, C.W.Fairbridge, D.H.Everett, J.H.Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger; *Pure Applied Chem.*, **66** (8), (1994), 1739.
- (2) J.Fripiat, J.Chaussidon, A.Jelli; en "Chimie-Physique des Phénomènes de Surface. Applications aux Oxydes et aux Silicates", Ed. Masson et C^{ie}, París, 1971, p.16.
- (3) J.W. Gibbs; *Collected Works*. New York, (1928), p.219. (Citado por F. Rouquerol, referencia (12)).
- (4) S.Brunauer, L.S.Deming, W.S.Deming, E.Teller; *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, (1940), 1723.
- (5) S.J. Gregg, K.S.W. Sing; en "Adsorption, Surface Area and Porosity", Ed. Academic Press, London, 1967, p.308.
- (6) Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol; *J. Chim. Phys.*, **2**, (1977), 179 y **7-8**, (1977), 778.
- (7) D.H. Everett; *Trans. Faraday Soc.*, **46**, (1950), 453-9, 942-69.
- (8) T.L. Hill; *J. Chem. Phys.*, **17**, (1949), 520.
- (9) Yun-Yang Huang; *J. Catal.*, **25**, (1972), 131.
- (10) R.J. Tykodi; *J.Chem.Phys.*, **22**, (1954), 1647.
- (11) C. Létouart, F. Rouquerol, J. Rouquerol; *J. Chim. Phys.*, **70**, (1973), 559.
- (12) F. Rouquerol; *Thermodynamique de l'Adsorption: Problèmes Posés par le Passage des Données Experimentales (Calorimétrie en Particulier) aux Fonctions Thermodynamiques*, II Konferencja Kalorymetrii Y Analizy Termicznej, Zakopane, 1976, Polska Akademia Nauk Instytut Chemi I Fizycanej.
- (13) F. Rouquerol, J. Rouquerol, D.H. Everett; *Thermochimica Acta*, **41**, (1980), 311.
- (14) G. Della Gatta, en "International Summer School of Calorimetry and Thermal Analysis", Belgirate (Italy), 1984.
- (15) J. Rouquerol; en "Thermochimie", Marseille, (1971). París, Ed. C.N.R.S. (1972), (Colloq. Internat. C.N.R.S. N° 201), p.537.
- (16) S.J. Gregg, K.S.W. Sing; en "Adsorption, Surface Area and Porosity", Ed. Academic Press, London, 1982, p.242.

-
- (17) K.S.W. Sing; en "Characterization of Porous Solids II", Eds. F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 62, Elsevier, Amsterdam, 1991, p.3.
- (18) Referencia (5), p.137.
- (19) N.S. Gurfein, D.P. Dobychin, L.S. Koplienko; *Russ. J. Phys. Chem.*, **44**, (1970), 411.
- (20) D.H. Everett, J.C. Powl; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **72**, (1976), 619.
- (21) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, (1938), 309.
- (22) C. Pierce; *J. Phys. Chem.*, **57**, (1953), 149.
- (23) R.W. Cranston, F.A. Inkley; en "Advances in Catalysis", vol. 9, Academic Press, London, 1957, p. 143.
- (24) J.C.P. Broekhoff, J.H. De Boer; *J. Catal.*, **10**, (1968), 153.
- (25) B.C. Lippens, J.H. De Boer; *J. Catal.*, **4**, (1965), 319.
- (26) J.H. De Boer, B.G. Linsen, Th.J. Osinga; *J. Catal.*, **4**, (1965), 643.
- (27) K.S.W. Sing; *J. Chem. and Ind.*, (1968), 1528.
- (28) Referencia (16), p. 197.
- (29) B. McEnaney; *Carbon*, **25**, (1987), 69.
- (30) D. Nicholson; en "Characterization of Porous Solids II", Eds. F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 62, Elsevier, Amsterdam, 1991, p.11.
- (31) M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich; *Proc. Acad. Sci. USSR*, **55**, (1947), 331.
- (32) M.M. Dubinin; *Russ. J. Phys. Chem.*, **39**, (1965), 697.
- (33) K. Kaneko, C. Ishii, T. Rybolt; en "Characterization of Porous Solids III", Eds. J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 87, Elsevier, Amsterdam, 1994, p.583.
- (34) S.J. Gregg, J.F. Langford; *Trans. Faraday Soc.*, **65**, (1969), 1394.
- (35) A. Linares-Solano, J.D. López-González, J.M. Martín-Martínez, F. Rodríguez-Reinoso; *Ads. Sci. Techn.*, **1**, (1984), 123.
- (36) S. Ali, B. McEnaney; *J. Colloid Interf. Sci.*, **107**, (1985), 355.
- (37) S.S. Barton, F.G. Beswick, B.H. Harrison; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **68**, (1972), 1647.

-
- (38) Y. Grillet, M. François, M.J. Torralvo, A. Guerrero, T. Siemieniowska, K. Tomkow, J. Kaczmarzyk, A. Albinia, en "Characterization of Porous Solids I", Eds. K.K. Unger, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, H. Kral, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 39, Elsevier, Amsterdam, 1988, p.483.
- (39) J.C.P. Broekhoff, J.H. DeBoer; *J. Catal.*, **10**, (1968), 153.

A.II. APÉNDICE II

A.II.1. VALORES DE LAS CONSTANTES Y PARÁMETROS UTILIZADOS

A.II.1.1. Determinación de la Temperatura de la Experiencia y de la Presión de Saturación del Adsorbible.

A.II.1.2. Corrección de la No Idealidad de los Gases.

A.II.1.3. Parámetros Utilizados en el Análisis de las Isotermas.

A.II.2. BIBLIOGRAFÍA

A.II.1. VALORES DE LAS CONSTANTES Y PARÁMETROS UTILIZADOS

A.II.1.1. Determinación de la Temperatura de la Experiencia y de la Presión de Saturación del Adsorbible

La temperatura del baño criogénico en el que está sumergido el portamuestras durante la experiencia, se ha determinado a partir de la presión leída en un termómetro de oxígeno y utilizando la ecuación:

$$\log P = A - [B / (273.1 + t)] \quad [1]$$

P: Presión del gas.

t: Temperatura expresada en ° C.

La ecuación [1] se ha utilizado también para determinar la presión de saturación del adsorbible a la temperatura de la experiencia. En la Tabla A.II.1 se recogen los valores de las constantes A y B para cada uno de los gases utilizados.

Tabla A.II.1. Valores de las constantes que aparecen en la ecuación [1].

Gas	A	B	Referencia
Ar	7.5741	408.151	(1)
N ₂	6.86606	308.365	(2)
O ₂	6.98983	370.757	(2)
CO	6.976	331.869	(1)

A.II.1.2. Corrección de la No Idealidad de los Gases

La corrección de la no idealidad se realiza en el volumen del portamuestra no ocupado por el sólido (V_p) a cada valor de presión de equilibrio (P), usando la expresión:

$$V_{pc} = V_p (1 + \alpha P)$$

El valor de α es característico de cada gas a una temperatura determinada (3) y se deduce a partir del porcentaje de desviación del comportamiento ideal referido a 760 mm, asumiendo que varía de forma lineal con la presión. En la Tabla A.II.2 se recogen los valores de α para cada uno de los adsorbibles utilizados.

Tabla A.II.2. Valores del factor α para Ar, N₂ y CO.

Parámetro	Ar	N ₂	CO
α (a 77 K)	$11.4 \cdot 10^{-5}$	$6.57 \cdot 10^{-5}$	$6.57 \cdot 10^{-5}$

A.II.1.3. Parámetros Utilizados en el Análisis de las Isotermas

En la Tabla A.II.3 están recogidos, para cada uno de los adsorbibles utilizados, los valores (generalmente aceptados a 77 K) del área media ocupada por la molécula de adsorbato en una monocapa completa (a_m), volumen molar (v), densidades del gas y del líquido (ρ_{gas} , ρ_{liq}), tensión superficial (γ) y espesor promedio de una monocapa (σ). También han sido incluidos los valores de dimensión molecular (d_m), diámetro cinético (d_c), momentos cuadrupolar (Q) y dipolar (μ) y la entalpía de licuefacción (Δh_{liq}).

Tabla A.II.3. Parámetros característicos de los adsorbibles utilizados.

Parámetro	Ar	N ₂	CO	Referencia
α_m (nm ² .molc ⁻¹)	0.138	0.162	0.162	(4-6, 13)
v (cm ³ . mol ⁻¹)	28.03 ^a	34.68	35.31 ^a	(7)
ρ_{gas} (g. l ⁻¹)	1.784	1.2506	1.250	(1)
ρ_{liq} (g. cm ⁻³)	1.427	0.8081	0.793	(8, 9, 1)
γ (mN. m ⁻¹)	15.6 ^b	8.88		(10, 7)
σ (nm) ^c	0.337	0.354	0.362	(11, 12)
d_m (nm)	0.384	0.30-0.41	0.37-0.42	(13)
d_c (nm)	0.34	0.3-0.37 (0.364)	0.376	(13, 14-16) (13, 15)
Q	-	4.3	1.33	(17, 18)
($\cdot 10^{-40}$ C.m ²)		5.0	12.3	(16)
μ	-	-	0.37	(1, 18)
($\cdot 10^{-30}$ C.m)			0.39	(16)
Δh_{liq} (kJ.mol ⁻¹)	6.7	5.6	6.0	(9, 18)

^a: Calculados a partir de la densidad del líquido a 77 K.

^b: Valor obtenido al extrapolar a la temperatura de 77 K el valor de la tensión superficial del Ar líquido a 85 K.

^c: Calculados a partir de la densidad del líquido a 77 K suponiendo un empaquetamiento hexagonal compacto de las moléculas de adsorbato.

A.II.2. BIBLIOGRAFÍA

- (1) "C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics", p.D-212, CRC Press Inc., 67 th, Edc. 2ª reimpresión (1986).
- (2) "International Critical Tables", III, p.219, McGraw-Hill Book Co, Inc.; 1ª Ed. 6ª reimpresión (1928).
- (3) P.H. Emmett, S. Brunauer; J. Amer. Chem. Soc., **59**, (1937), 1553.
- (4) A.L. McClellan, H.F. Harnsberger; J. Colloid Interf. Sci., **23**, (1967), 577.
- (5) R.S.H. Mikhail, S. Brunauer; J. Colloid Interf. Sci.; **52** (3), (1975), 572.
- (6) S.J. Gregg, K.S.W. Sing; en "Adsorption, Surface Area and Porosity", Ed. Academic Press, London, 1982, p.73.
- (7) Referencia (6), p.166.
- (8) D. Dollimore, G.R. Heal; Surf. Techn., **6**, (1978), 231.
- (9) J.M. Cases, Y. Grillet, M. François, L. Michot, F. Villiéras, J. Ivon; Clays Clay Minerals, **39** (2), (1991), 191.
- (10) M. Boudellal, Thèse, Université de Provence, Francia, 1979.
- (11) B.G. Lippens, B.G. Linsen, J.H. De Boer; J. Catal., **3**, (1964), 32.
- (12) S.J. Gregg, K.S.W. Sing; en "Adsorption, Surface Area and Porosity", Ed. Academic Press, London, 1967, p.157.
- (13) P.L. Walker Jr., L.G. Austin, S.P. Nandi; en "Chemistry and Physics of Carbon", Ed. P.L. Walker, Marcel Dekker, New York, 1966, p.257. (Citado por S.J. Gregg, M.M. Tayyab; J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **74** (2), (1978), 348).
- (14) D.H. Everett, J.C. Powi; J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **72** (3), (1976), 619.
- (15) R.M. Barrer, en "The Structure and Properties of Porous Materials", Eds. D.H. Everett, F.S. Stone, Butterworths, London, 1958, p.12.
- (16) Y. Grillet, P. L. Llewellyn, H. Reichert, J. P. Coulomb, N. Pellenq, J. Rouquerol; en "Characterization of Porous Solids III", J. Rouquerol, F. Rodriguez - Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 87, Elsevier, 1994, p.525.
- (17) N. Dupont-Pavlovsky, J. Bastick; Bulletin de la Société Chimique de France, **1**, (1970), 24.
- (18) N.K. Nair, A.W. Adamson; J. Phys. Chem., **74** (10), (1970), 2229.

A.III. APÉNDICE III

**A.III.1. ESPACIADOS CRISTALOGRAFICOS CALCULADOS Y RELACIÓN DE
PARÁMETROS DE LAS CELDAS HEXAGONAL Y ROMBOÉDRICA**

A.III.2. BIBLIOGRAFÍA

A.III.1. ESPACIADOS CRISTALOGRAFICOS CALCULADOS Y RELACION DE PARÁMETROS DE LAS CELDAS HEXAGONAL Y ROMBOÉDRICA

Los valores de los espaciados d_{hkl} calculados para la celda romboédrica de parámetros reticulares $a_r = 0.361$ nm y $\alpha = 54.5^\circ$, están recogidos en la Tabla A.III.1, junto con los correspondientes valores de 2θ . La relación de parámetros de las celdas considerando ejes hexagonales y romboédricos es (1-3):

$$a_h = a_r [2(1 - \cos \alpha)]^{1/2}; \quad c_h = a_r [3(1 + 2 \cos \alpha)]^{1/2}; \quad \sin(\alpha/2) = 3 / [2 [3 + (c_h / a_h)^2]^{1/2}]$$

de donde los parámetros correspondientes a la celda hexagonal son:

$$a_h = 0.331 \text{ nm}; \quad c_h = 0.919 \text{ nm}$$

En la Tabla A.III.1. se han incluido los índices hkl equivalentes en las celdas cúbica, hexagonal y romboédrica.

Tabla A.III.1. Índices hkl, espaciados cristalográficos y valores de 2θ calculados.

(hkl) _o	(hkl) _h	(hkl) _r	d_{hkl} (nm)	2θ (°)
111	003	111	0.3064	29.143
	101	100	0.2733	32.763
200	012	110	0.2430	36.992
220	104	211	0.1792	50.956
	110	1-10	0.1653	55.601
311	015	221	0.1547	59.780
	113	210	0.1455	64.001
	021	11-1	0.1414	66.055
222	006	222	0.1532	60.421
	202	200	0.1367	68.675
400	024	220	0.1215	78.763
331	107	322	0.1194	80.460
	205	311	0.1130	86.085
	211	20-1	0.1075	91.670
420	116	321	0.1124	86.643
	122	21-1	0.1053	94.094
422	018	332	0.1066	92.594
	214	310	0.0979	103.897
	300	2-1-1	0.0954	107.768

A.III.2. BIBLIOGRAFÍA

- (1) O. Greis; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **430**, (1977), 175.
- (2) "International Tables for Crystallography", Vol. A; D. Reidel Publishing Company, Holanda, 1983.
- (3) A.G. Jackson; "Handbook of Crystallography", Springer-Verlag, New York, 1991.

A.IV. LISTA DE PUBLICACIONES

A.IV. LISTA DE PUBLICACIONES

Las publicaciones originadas por el trabajo presentado en esta memoria se listan a continuación.

- (1) M.R. Álvarez, M.J. Torralvo, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol.
"Microcalorimetric Study of Argon, Nitrogen and Carbon Monoxide Adsorption on Crystalline Zirconia".
Journal of Thermal Analysis, **38**, (1992), 603-609.

- (2) M.R. Álvarez, M.J. Torralvo.
"Textural Characterization of Zirconia and Ytria -Doped Zirconia Powders".
Colloids and Surface A, **83**, (1994), 175-182.

- (3) M.R. Álvarez, M.J. Torralvo, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol.
"Adsorption Properties of Crystalline Zirconia and Ytria-Doped Zirconia".
En "Characterization of Porous Solids III". J.Rouquerol, F.Rodríguez-Reinoso, K.S.W.Sing and K.K.Unger Eds., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 87, Elsevier, Amsterdam, 1994, pag. 293-300.

- (4) M.R. Álvarez, M.J. Torralvo.
"Textural Evolution of Zirconia and Ytria-Doped Zirconia on Thermal Treatment Under Different Conditions".
Colloids and Surface A, **113**, (1996), 165-174.