

SÍNTESIS HIDROTHERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS DE NANOPARTÍCULAS DE CIRCONA ESTABILIZADA CON CERIA

C.M. Zoilo, R. Moreno, J.C. Fariñas

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), C/ Kelsen, 5, Madrid, jcfarinas@icv.csic.es

Resumen: Se ha investigado la síntesis hidrotérmica asistida por microondas de nanopartículas de circona estabilizada con un 10 % molar de ceria. La síntesis se realizó a partir de cloruro de zirconilo octahidratado y nitrato de cerio hexahidratado, que se precipitaron con hidróxido de potasio. Se realizaron tratamientos térmicos por calcinación (400-800 °C). La caracterización de los polvos nanométricos se realizó por: XRD, HR-MET, FESEM, SSA, DTA-TG, tamaño de partícula y por determinación del potencial zeta de las suspensiones.

En el estudio se ha demostrado que a tan sólo 180 °C se obtiene polvo nanométrico con elevada cristalinidad y predominio de la fase tetragonal, a diferencia de otros procesos (liofilización, sol-gel, etc.). Se ha comprobado que la incorporación de un líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio) no ha ejercido influencia en la microestructura y morfología de los polvos obtenidos.

Palabras clave: circona, ceria, nanopartículas, síntesis, microondas, líquido iónico.

1. INTRODUCCIÓN.

La circona u óxido de circonio (ZrO_2) es una cerámica muy estudiada para múltiples aplicaciones, principalmente como componentes estructurales y funcionales debido a su dureza, ligereza, buena resistencia al desgaste y estabilidad química a altas temperaturas. Estas propiedades se ven mejoradas cuando se emplean nanopartículas de circona, afectando al rendimiento térmico, eléctrico, óptico y mecánico de los componentes cerámicos [1].

La circona puede encontrarse en tres formas alotrópicas [2] que son estables a diferentes temperaturas y presión atmosférica. Por encima de 2370 °C se encuentra la estructura cúbica, la primera transformación alotrópica ocurre a 2370 °C a la fase tetragonal y la segunda transformación la experimenta la fase tetragonal a la fase monoclinica, a 1170 °C con un aumento del volumen del 4-5%. Este aumento de volumen produce microgrietamientos en el material con fase monoclinica, que no es estable a temperatura ambiente. Para impedir las transformaciones de fase durante su enfriamiento desde altas temperaturas, la circona se utiliza estabilizada o dopada, con pequeñas cantidades de otros óxidos. La estabilización de la circona por medio de dopantes se ha encaminado a lograr que la fase tetragonal sea metaestable a temperatura ambiente, lo que le dota de propiedades únicas que lo hacen muy interesante para múltiples aplicaciones. De los óxidos investigados que estabilizan la fase tetragonal, los más empleados son la itria, la ceria, así como los óxidos de calcio y de magnesio.

Los principales tipos de cerámicas de circona estabilizada son: policristales de circona tetragonal (TZP), y circona parcialmente estabilizada (PSZ).

Algunos de los métodos de síntesis reseñados en la bibliografía son: molienda de alta energía, sol-gel,

precipitación, liofilización, síntesis hidrotérmica, etc [3-5].

Estos procedimientos, sin embargo, presentan diversos inconvenientes (complejidad, largos tiempos de reacción, impurificaciones, etc.). La síntesis hidrotérmica asistida por microondas constituye una excelente alternativa a estos métodos de preparación, ya que es una técnica que se caracteriza por su rapidez, sencillez, efectividad, versatilidad y reproducibilidad. [6] Esto se debe a que el calentamiento originado por las microondas es muy rápido, muy homogéneo y muy reproducible, lo que se traduce en una cinética de cristalización extremadamente rápida (uno o dos órdenes de magnitud respecto a la síntesis hidrotérmica convencional). El resultado es la formación de partículas nanométricas con un elevado rendimiento.

La síntesis hidrotérmica asistida por microondas se ha empleado para la preparación de diversos compuestos inorgánicos [7], pero no se ha encontrado en la bibliografía ningún trabajo sobre la preparación con esta técnica de circonas estabilizadas con ceria en fase tetragonal. Por ello, el objetivo del presente trabajo ha sido la síntesis hidrotérmica asistida por microondas de polvos nanométricos de circona estabilizada con 10% molar de ceria, tanto en ausencia como en presencia del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, así como su sinterización tanto en horno convencional como en horno de microondas.

2. EXPERIMENTAL.

Se detalla el método de síntesis desarrollado y una breve descripción del horno microondas.

2.1-Horno microondas.

El equipo utilizado es un horno microondas de la marca Milestone modelo ETHOS 1 (Advanced Microwave

Digestion Labstation, Italia), el cual se muestra en la Figura 1. Funciona con 2450 MHz, permite ajustar parámetros de reacción como la potencia, temperatura, presión y tiempo, y controla de forma automática tanto la temperatura como la presión en el interior del vaso de síntesis. El ETHOS1 está equipado con dos magnetrones, de una potencia entregada de 1500 W en incrementos de 1 vatio. El horno garantiza una distribución homogénea de microondas a lo largo de toda la cavidad, previniendo así la formación de puntos calientes y fríos localizados. Dispone de un agitador magnético y un tablero de giro en el que se pueden incluir hasta 10 vasos. La temperatura y presión máxima de los vasos es de 260 °C y 100 bares, respectivamente. Las reacciones se llevan a cabo en unos vasos sellados, con volumen de operación de 8 a 50 ml, fabricados en teflón de alta pureza (TFM).



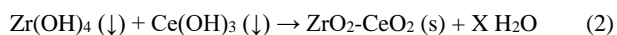
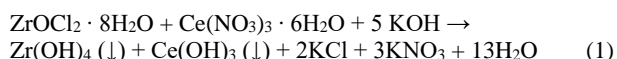
Figura 1. Horno microondas

2.2-Síntesis de circona estabilizada con ceria en ausencia de líquido iónico.

El procedimiento para realizar la síntesis hidrotérmal asistida por microondas de la circona estabilizada con un 10% molar de ceria es el siguiente:

1- Se prepara una disolución con cloruro de zirconio octahidratado y la sal hidratada que actúa como dopante, el nitrato de cerio (III) hexahidratado. Se emplean 10 ml de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (98 %, Sigma-Aldrich) 2 M y 1,1 ml de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99,999 %, Sigma-Aldrich) 2 M, cantidad que representa el 10 % en moles respecto al $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Se precipitan con hidróxido de potasio. Se obtienen los hidróxidos de circonio (IV) y cerio (III) (Reacción 1).

2- Se realiza un tratamiento térmico en el horno microondas de la suspensión, a 180°C durante 20 minutos (Reacción 2).



3- Se separan con una centrifugadora (Nüve, UN-NF800) las 2 fases obtenidas en el tratamiento térmico, para eliminar los cloruros (con nitrato de plata se comprueba si quedan en suspensión) e impurezas.

4- El polvo cerámico se seca en una estufa (Selecta) a 110 °C durante 24 h, con lo que se asegura que se ha eliminado el agua de la suspensión.

5- Se muele con un mortero de ágata para desagregar el polvo sintetizado y se tamiza usando un tamiz con un tamaño de malla de 67 μm.

6- Se realizan calcinaciones en un horno mufla a 400 °C, 600°C y 800°C (rampa de 5 °C/min, una meseta de una hora y rampa de enfriamiento). Se emplean reactivos de calidad analítica. En la Figura 2 se muestran más detalles experimentales de la preparación.

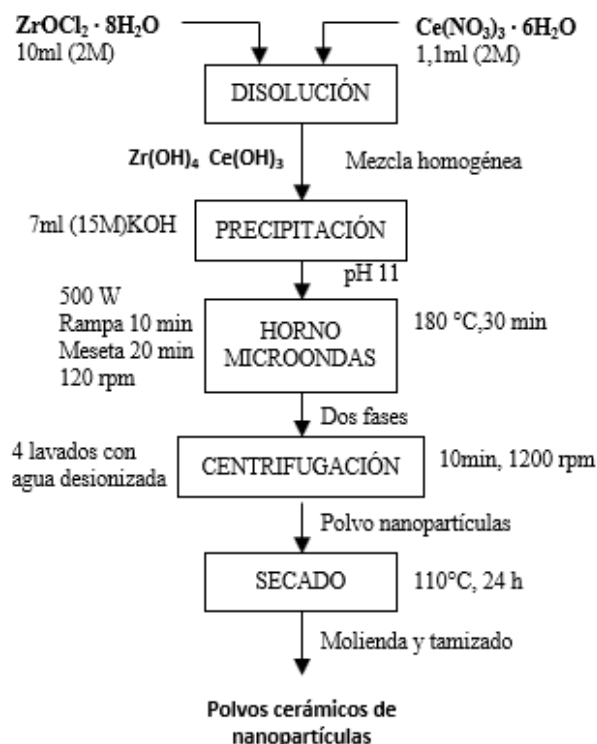


Figura 2. Síntesis hidrotérmal asistida por microondas.

2.3-Síntesis de circona estabilizada con ceria en presencia de líquido iónico.

Se emplea el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (98%, Sigma-Aldrich) en dos proporciones, una cinco (14,52 g) y la otra diez (28,46 g) veces mayor que el peso teórico obtenido de circona estabilizada con un 10 % molar de ceria, para estimar si se produce alguna diferencia en la morfología o en las fases cristalinas. El procedimiento seguido es el mismo que en las síntesis sin líquido iónico, exceptuando que previamente a la adición del KOH se deja que la suspensión de los reactivos (sales hidratadas de circona y ceria) junto con el líquido iónico se homogenice durante 15 min, habiendo precalentado el líquido iónico a 90 °C hasta su completa fusión.

2.4- Caracterización de los polvos obtenidos

Las muestras se han caracterizado mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM) y microscopía electrónica de transmisión con alta resolución (HR-TEM), y se han

determinado la distribución del tamaño de partícula y el potencial zeta (Zetasizer NanoZS, Malvern) de las suspensiones de los polvos para evaluar su estabilidad coloidal

3. RESULTADOS.

3.1-Fases cristalinas

Los difractogramas de la Figura 3 permiten distinguir la presencia de los picos correspondientes a la fase tetragonal de la circonita. Se muestran los análisis sin y con tratamiento térmico, a 400 °C, 600°C y 800 °C. Los polvos obtenidos tras la síntesis presentan ya un grado de cristalinidad similar al de los polvos tratados térmicamente.

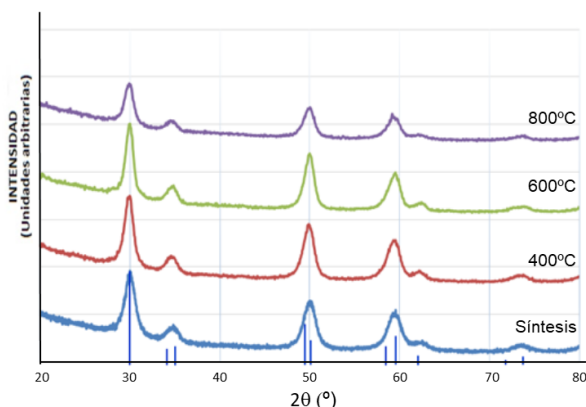


Figura 3. Difractogramas de la muestra sintetizada en ausencia de líquido iónico y calcinada a 400, 600 y 800°C con tratamientos térmicos.

Se ha comprobado también que en presencia del líquido iónico se forma la misma fase (tetragonal). Por otro lado, se calcula mediante el refinamiento Rietveld con el programa Fullproff un índice de tetragonalidad de $a/c=0,69621$ ($a/c=0,69625$ en bibliografía [8]).

3.2-Morfología.

En la micrografía obtenida por FESEM de los polvos (Figura 4) se pueden apreciar aglomerados de 150 a 250 nm y partículas con una distribución de tamaños ancha formada por nanopartículas de hasta 5-10 nm

En la microestructura tomada por HR-TEM (Figura 5) se pueden apreciar partículas altamente cristalinas con tamaños nanométricos del orden de 5 a 10 nm, y también se observa la presencia de planos cristalinos, lo cual refleja la cristalinidad alcanzada en las condiciones de síntesis determinadas.

El estudio del tamaño de partícula medido por dispersión dinámica de luz refleja que se mantiene el orden de magnitud submicrométrico con un valor de 260 nm, lo que demuestra el estado de aglomeración de los polvos cerámicos ocasionada por la alta reactividad de las

partículas nanométricas. En cuanto a la superficie específica, se ha determinado un valor de 147 m²/g.

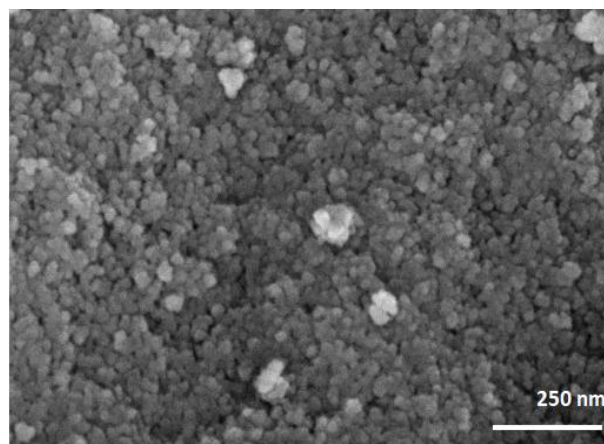


Figura 4. Micrografía FE-SEM del polvo de circonita con ceria sintetizado por microondas.

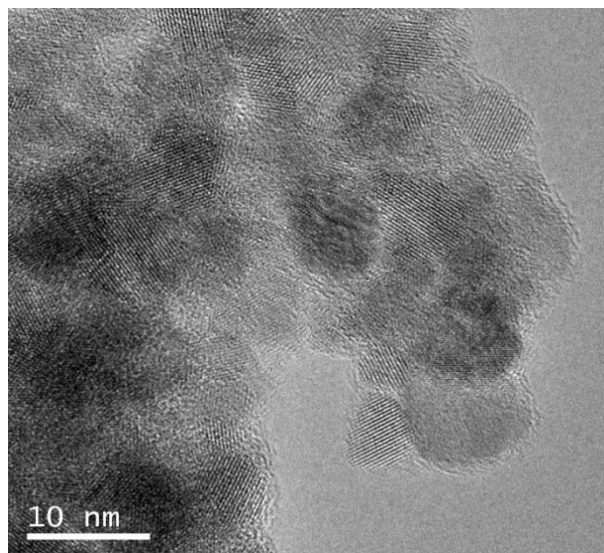


Figura 5. Micrografía HR-TEM del polvo de circonita con ceria sintetizado por microondas.

Cabe mencionar que las muestras con baja y alta concentración de líquido iónico no reflejan ningún cambio reseñable en la morfología con respecto a las muestras sin líquido iónico, habiéndose obtenido unos valores de 494 y 370 nm de tamaño de partícula y 145 y 163 m²/g de superficie específica, respectivamente.

3.3-Estabilidad coloidal.

En el estudio de la estabilidad coloidal realizado mediante medidas de potencial zeta de las suspensiones en función del pH (Figura 6) se observan valores máximos de - 35 mV en medio básico y el punto isoeléctrico tiene lugar a valores de pH comprendidos entre 6,0 y 6,5, tanto en presencia como en ausencia de líquido iónico.

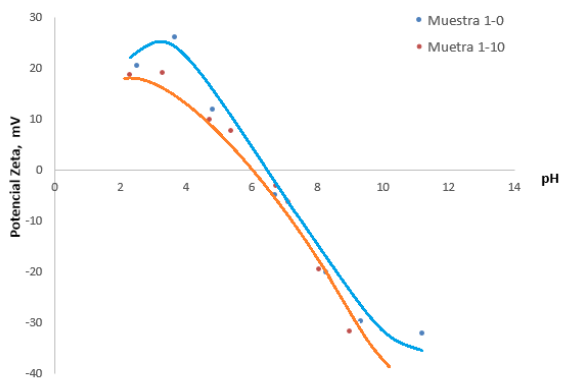


Figura 6. Variación del potencial zeta en función del pH de las suspensiones de los polvos sintetizados por microondas con y sin líquido iónico.

4. CONCLUSIONES.

El estudio realizado permite extraer las siguientes conclusiones:

- El método de síntesis hidrotérmal asistido por microondas logra estabilizar la fase tetragonal de la circona estabilizada con ceria con un 10% molar, obteniendo únicamente fase tetragonal. Este método de síntesis presenta ventajas frente a los convencionales referidas al ahorro energético, la disminución del tiempo de reacción necesario y la eficacia en la obtención de partículas de tamaño nanométrico, siendo además un método más ecológico y reproducible.
- Aunque tras la síntesis se obtiene un polvo con buena cristalinidad y fase tetragonal, conviene llevar a cabo un tratamiento de calcinación a 600 °C para con el fin de eliminar la materia orgánica residual derivada de los precursores y aditivos, según se desprende del análisis térmico diferencial y termogravimétrico.
- La síntesis por microondas permite la obtención de nanopartículas con tamaños de 5 a 10 nm, según TEM y 6,6 nm según el análisis de los espectros de DRX, aunque dada su alta reactividad se aglomera formando clusters de tamaño submicrónico.
- El líquido iónico no afecta de forma significativa a la morfología de las partículas ni a la fase cristalina, obteniéndose en su presencia igualmente la fase tetragonal de la circona estabilizada por la ceria.

5. REFERENCIAS

- [1] I. Nettleship, R. Stevens “Tetragonal zirconia polycrystal (TZP)-A review”, *Int. J. High Technol. Ceram.*, 3 (1), 1-32 (1987).
- [2] M. Ruhle, A. H. Heuer, “Phase Transformations in ZrO₂ Containing Ceramics: II, The Martensitic Reaction in t-ZrO₂”; pp. 14–32 in *Zirconia II.*, *Adv. Ceram.*, Vol 12, Edited by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1984.
- [3] T. Okubo, H. Nagamoto, “Low-temperature preparation of nanostructured zirconia and YSZ by sol-gel processing”, *J. Mater. Sci.*, 30, 749–75 (1995).

[4] B. Djuricic, S. Pickering, D. McGarry, P. Glaude, P. Tambuyser, and K. Schuster, “The properties of zirconia powders produced by homogeneous precipitation”, *Ceram. Int.*, 21, 195–206 (1995).

[5] C. Tallón, R. Moreno, M. I. Nieto, “Synthesis of ZrO₂ nanoparticles by freeze drying”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 6 (2), 324–334 (2009).

[6] S. Horikoshi, N. Serpone (eds), “Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications” Wiley, Germany, 2013.

[7] M. Benjaram, H. Lankela., K. Gunugunuri, “Synthesis of nanosized ceria-zirconia solid solutions by a rapid micro-wave-assisted combustion method”, *The Open Physical Chemistry Journal.*, 3, 24-29, 2009.

[8] A. J. Nikumbh, P. V. Adhyapak, “Formation characterization and rheological properties of zirconia and ceria-stabilized zirconia”. *Natural Science.* 2 (7), 694–706, 2010.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado a través del proyecto RTI2018-099033-B-C33 (MCIU/AEI/FEDER, UE).