

EFFECTO DEL CONTENIDO DE SODIO EN LA OBTENCIÓN DE Na^+ - β -ALÚMINA UTILIZANDO EL MÉTODO DE PRECURSOR POLIMÉRICO

THE EFFECT OF THE CONTENT OF SODIUM IN THE OBTAINING OF Na^+ - β -ALÚMINA UTILIZED THE POLYMERIC PRECURSOR METHOD

VANESSA RUIZ

*Universidad del Cauca, Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC),
cvruiz@unicauca.edu.co*

JORGE RODRIGUEZ

Universidad del Cauca, Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), jnpaez@unicauca.edu.co

Recibido para revisar junio 8 de 2009, aceptado septiembre 7 de 2009, versión final octubre 13 de 2009

RESUMEN: En este trabajo se muestran los resultados obtenidos al emplear el método de precursor polimérico (Pechini) para sintetizar polvos cerámicos de Na^+ - β -alúmina, utilizando sales inorgánicas, tomando como parámetro de estudio la cantidad inicial del precursor de sodio y su efecto sobre la fase cristalina obtenida al final del proceso. Los polvos fueron caracterizados utilizando espectroscopia Infrarroja (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Se encontró que el efecto de la cantidad de sodio inicial en la muestra es determinante en la naturaleza del producto final obtenido. Utilizando la cantidad estequiométrica de NaOH requerida, para la obtención del compuesto $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, se obtuvo al final del proceso (1450°C) α -alúmina y β -alúmina y/o $\text{Na}_2\text{Al}_{2x}\text{O}_{3x-1}$ en muestras tratadas térmicamente entre 1000°C y 1350°C . Cuando se uso una mayor cantidad de NaOH, muestra no estequiométrica, se obtuvo un sólido con el compuesto $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ como fase mayoritaria.

PALABRAS CLAVE: Na^+ - β -alúmina, síntesis, precursor polimérico, estequiometría, caracterización.

ABSTRACT: In this work was utilized the Polymeric Precursor method to synthesis ceramic powders of Na^+ - β -alúmina. We were interested in determinate the initial quantity from sodium precursor and its effect on crystalline phase obtained. Powders obtained were characterized using Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The effect of the initial quantity of sodium in the sample was very important in the nature of the final product. If we used one stoichiometric quantity of NaOH, to obtain $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ compound, we obtained α -alúmina as finish product (1450°C). On the other hand, β -alúmina and/or $\text{Na}_2\text{Al}_{2x}\text{O}_{3x-1}$ were obtained in samples treated thermalment from 1000°C to 1350°C . When we used a higher quantity of NaOH, sample non-stoichiometric, a solid with $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ as majority phase was obtained.

KEYWORDS: Na^+ - β -alúmina, stoichiometric, non-stoichiometric, polymeric precursor.

1. INTRODUCCION

Las cerámicas de Na^+ - β -alúmina, sistema binario $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, son una familia de óxidos que exhiben conductividad iónica rápida. Esta

propiedad hace que el material sea uno de los mejores electrolitos sólidos conocidos y por eso se considera adecuado su uso en modernos dispositivos electrónicos tales como: baterías secundarias, celdas de combustible, convertidores

termoeléctricos, sensores, etc [1,2]. Es un buen candidato como electrólito sólido debido a su alta estabilidad química y física [3,4].

La Na^+ - β -alúmina, $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, tiene una estructura hexagonal constituida por dos bloques tipo espinela, estrechamente empaquetados y una capa de conducción poco empaquetada de iones oxígeno y sodio. Los bloques tipo espinela están separados de la capa de conducción y el enlace entre los bloques y la capa, se da a través de puentes que establecen los iones oxígeno [5]. El transporte de carga ocurre a lo largo de los planos bidimensionales de conducción que están ocupados parcialmente por iones Na. Los valores de energía de activación, para el transporte de iones en los planos de conducción, es baja, entre 0.12 y 0.27 eV, debido al movimiento correlacionado de los pares de Na^+ intersticiales en lugar del mecanismo estándar de vacancias [1].

Con relación a su obtención, la síntesis convencional de Na^+ - β -alúmina se realiza utilizando reacción en estado sólido de la α -alúmina con el Na_2CO_3 y una pequeña cantidad de MgO y/o Li_2O como estabilizadores. Otros métodos no convencionales se han utilizado para obtener este compuesto, destacándose entre ellas [1,2,6]: hidrólisis de alcóxidos (sol-gel), co-precipitación y combustión, principalmente. Aunque el método de síntesis por combustión permitió obtener una sola fase del material, a baja temperatura (500°C), fue necesario realizarle al producto un tratamiento a altas temperatura (1600°C) para obtener la β -alúmina de interés [6]. Las otras rutas químicas, sol-gel y co-precipitación, se han utilizado para obtener una sola fase del material pero se requieren prolongados tratamientos térmicos, varias horas, a temperaturas que exceden los 1500°C para obtener la fase de interés. Para la mayoría de las aplicaciones, la fase pura de β -alúmina compactada, en la forma deseada, se sinteriza para obtener materiales con alta densidad. Es bien conocido que la β -alúmina sintetizada por el método convencional no densifica bien a temperaturas por debajo de 1577°C [6]. Una alta temperatura de sinterización puede ocasionar una pérdida de sodio lo que generaría una variación en la composición de la muestra y por lo tanto una disminución de la conductividad eléctrica en el

sólido sinterizado, condición que se debe tener en cuenta cuando se utilice la β -alúmina como electrólito sólido [6].

El método de síntesis utilizado en este trabajo, para obtener la Na^+ - β -alúmina, fue el denominado precursor polimérico (Pechini) [7] y se estudio el efecto de la cantidad inicial de precursor de sodio (NaOH) sobre la naturaleza de la fase cristalina del producto final. Los polvos obtenidos se caracterizaron utilizando diferentes técnica (DRX, FTIR y MEB) y se logró determinar que para un tratamiento térmico a 1450°C , para la muestra no estequiométrica con mayor cantidad de NaOH que el requerido para obtener $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, se obtuvo como fase cristalina mayoritaria Na^+ - β -alúmina, mientras que para la muestra estequiométrica, cantidad de NaOH adecuada para obtener el $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ y tratada a la misma temperatura, se obtuvo α -alúmina. Este resultado indica que la cantidad de sodio presente en las muestras tiene gran importancia sobre las fases cristalinas que se forman en el producto final.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de Na^+ - β -alúmina por el método de precursor polimérico

Inicialmente se peso 62.18 g de etilenglicol (Fisher Chemicals) que posteriormente se calentó a 70°C y al que se le adicionó, lentamente, 52,14 g de ácido cítrico (Merck 99.5%), manteniendo constante la temperatura del sistema a 70°C y agitando continuamente hasta obtener una mezcla homogénea y transparente. Posteriormente, se pesaron 0.7593 g de hidróxido de sodio (NaOH -Mallinckrodt 98.7%) y 1.9743 g de nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Merck 95%) que se adicionaron a la mezcla de etilenglicol y ácido cítrico; estas cantidades adicionadas conducirían a la obtención de una muestra no estequiométrica. Para la muestra estequiométrica se adicionó, a la mezcla inicial de ácido cítrico y etilenglicol, 36.7110 g de nitrato de aluminio y 0.3424 g de hidróxido de Sodio, cantidades que garantizarían la obtención de $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ estequiométrico.

Cuando la mezcla precursores - etilenglicol y ácido cítrico se torno totalmente transparente, el

sistema se puso a enfriar. Luego se adicionó, lentamente, el hidróxido de amonio (NH_4OH -Mallinckrodt 28%), mientras la mezcla se agitaba continuamente, y hasta que el sistema alcanzó un pH de aproximadamente 5. El sistema se calentó a 120°C , en continua agitación, hasta que se formó una resina de color negro. Esta resina se trató térmicamente en un horno a una temperatura de 350°C por 24 horas; el sólido resultante de este proceso de pre-calcinación se maceró en un mortero de ágata y al polvo obtenido se le realizaron diferentes tratamientos térmicos y su correspondiente caracterización.

2.2 Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos

Los polvos obtenidos, utilizando el método de precursor polimérico, se caracterizaron utilizando espectroscopia infrarroja (Termo Nicolet IR200 Spectrometer) para identificar los principales grupos funcionales existentes en las muestras, estequiométrica y no estequiométrica, y como ellos evolucionaban al ser sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

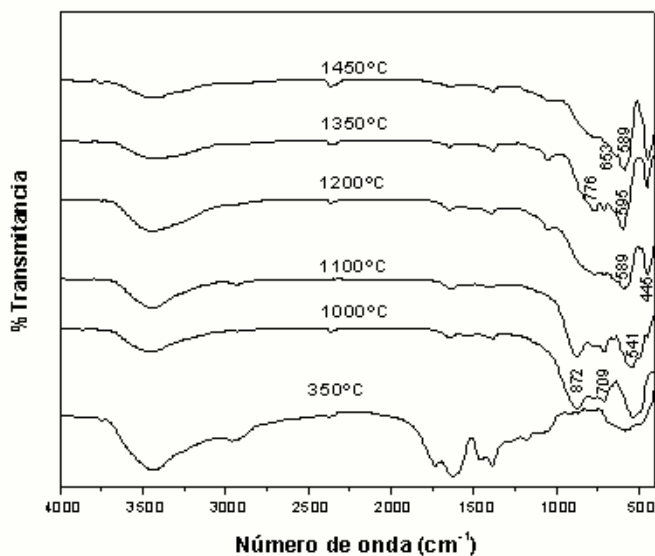
Para determinar las fases cristalinas existentes en los sólidos se utilizó difracción de rayos X (DRX) (Siemens D5000, radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.54056 \AA) en el rango de 10° a 70°) y para conocer el tamaño y morfología de las partículas de las muestras se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (JEOL 6460LV).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

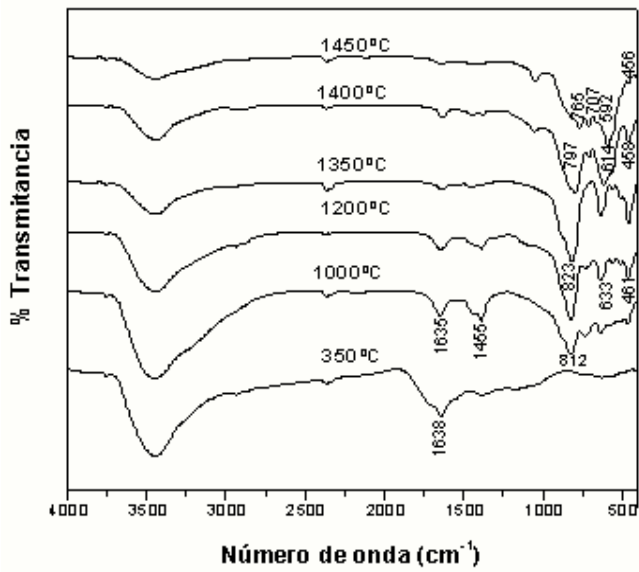
3.1 Efecto del tratamiento térmico

En la Figura 1 se muestran los espectros IR correspondientes a sólidos tratados a diferentes temperaturas, tanto para la muestra estequiométrica como para la no estequiométrica. Los espectros, Figura 1, presentan una banda a 3440 cm^{-1} que se puede asignar al modo vibracional de tensión del H-O-H, mientras que la banda a 1630 cm^{-1}

corresponde al modo de flexión del agua. La banda a 1430 cm^{-1} se puede asociar a la vibración de grupos orgánicos C-H residuales [8]. La región del espectro entre 1000 y 400 cm^{-1} es donde se encuentran los enlaces catión-oxígeno, catión-OH y catión-C; concretamente para la muestra tratada a 1450°C , muestra no estequiométrica (Figura 2(a)), las bandas ubicadas en esta región corresponden al espectro característico de la Na^+ - β -alúmina [1]. Se observa una banda a 1050 cm^{-1} que corresponde a la vibración de flexión de Al-O, mientras que las bandas a 650 y 460 cm^{-1} se pueden asociar a las vibraciones de los octaedros AlO_6 ; las bandas ubicadas a 950 y 750 cm^{-1} corresponderían a los tetraedros AlO_4 [9]. La banda ubicada entre 460 y 450 cm^{-1} , una banda de poca intensidad en el espectro de la muestra tratada a 1450°C , se podría asociar al enlace Na-O. En el espectro de la muestra estequiométrica tratada a 1450°C , figura 2(b), la banda entre 450 y 440 cm^{-1} es una banda intensa que se puede asociar al enlace Al-O. Esta banda es evidente en los espectros desde el tratamiento térmico a 1200°C e indicaría que en la muestra existe un óxido de aluminio bien formado [10].



(b)



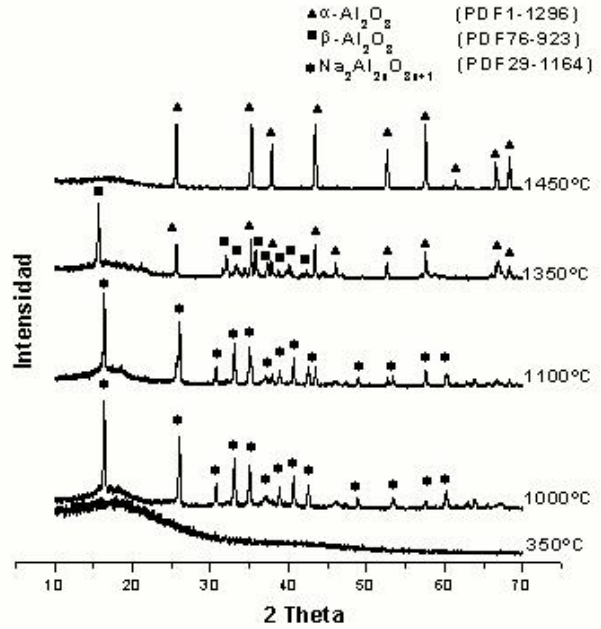
(a)

Figura 1. Espectros de Infrarrojo de los polvos cerámicos obtenidos por el método de Precursor Polimérico correspondientes a las muestras: (a) no estequiométrica y (b) estequiométrica

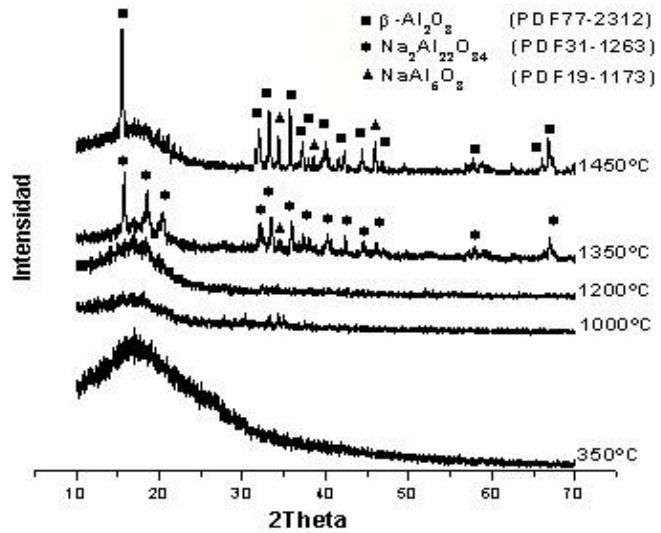
Figure 1. FTIR spectra of the ceramic powders obtained for the Polymeric Precursor method corresponding to the samples: (a) nonstoichiometric and (b) stoichiometric

Por otro lado, en la Figura 2 se muestran los difractogramas de los sólidos del sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$, tanto para la muestra no estequiométrica, Figura 2(a), como para la estequiométrica, Figura 2(b), sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

Los difractogramas de la muestra no estequiométrica, Figura 2(a), muestran que los sólidos tratados a 1000°C y 1200°C son amorfos. A la temperatura de 1350°C, en el difractograma aparecen los picos correspondientes a óxidos de sodio aluminio: $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ (PDF 31-1263) y NaAl_5O_8 (PDF 19-1173). En la muestra no estequiométrica, tratada a 1450°C, se observa que la fase cristalina más importante es la β -Alúmina (PDF 77-2312) y como fase minoritaria el óxido de sodio aluminio NaAl_5O_8 .



(b)



(a)

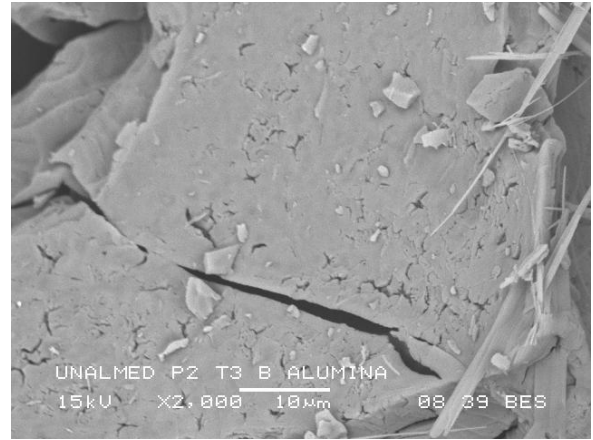
Figura 2. Difractogramas de Rayos X correspondientes a polvos cerámicos obtenidos por el método de precursor polimérico, de muestras: (a) no estequiométrica y (b) estequiométrica, tratadas a diferentes temperaturas

Figure 2. XRD spectra corresponding to ceramic powders obtained for the Polymeric Precursor method, of samples: a) nonstoichiometric and (b) stoichiometric, treated thermalment

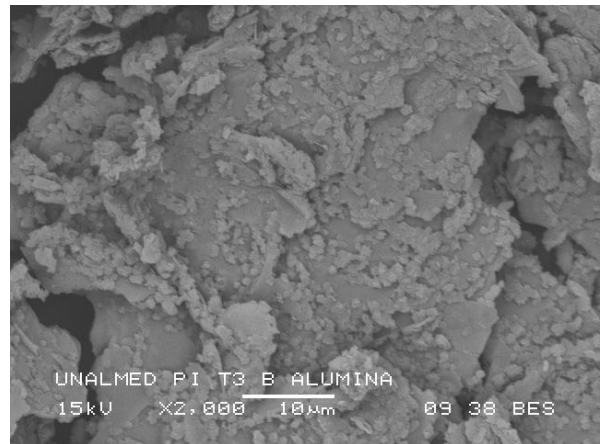
En la Figura 2(b), difractogramas de la muestra estequiométrica tratada a diferentes temperaturas, se observa que el sólido tratado a 1000°C ya está bien cristalizado, condición que no presentó la muestra no estequiométrica (Figura 2(a)). Para la muestra estequiométrica se observa que, a 1000°C y 1100°C, la fase cristalina predominante es el $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF 29-1164). Al tratar el sólido a 1350°C se observa una mezcla de fases α -alúmina y β -alúmina, mientras que para la muestra estequiométrica tratada a 1450°C predomina la fase α - Al_2O_3 . La pérdida de Na_2O , por la volatilización del sodio, pudo propiciar que el sistema adquiriera la estructura tipo corindón (α -alúmina), más que la tipo espinela de la β -alúmina, por lo que prevalecerían los enlaces del tipo Al-O favoreciendo la formación de la primera estructura que es muy estable; esta condición es justificada por los resultados del estudio de espectroscopia IR (Figura 2(b)). Para la muestra no estequiométrica, el exceso de sodio dentro del sistema propicio la formación de enlaces Na-O de tal forma que se favoreció la fase esperada, predominando la estructura espinela frente a la corindón.

3.2 Morfología y tamaño de la partícula de los polvos cerámicos obtenidos

En la Figura 3 se muestran las micrografías obtenidas con MEB de los polvos cerámicos sintetizados por el método Pechini: sólido no estequiométrico (Figura 3(a)) y sólido estequiométrico (Figura 3(b)). Las micrografías muestran un tamaño de partícula del orden micrométrico. Se observa en la muestra no estequiométrica la presencia de gran cantidad de aglomerados, por lo que el tamaño realmente debe corresponder al de las partículas secundarias y no al de las partículas primarias. Para la muestra estequiométrica, se observan superficies lisas en los aglomerados que brindan una apariencia de gran dureza; además aparecen partículas con forma de agujas.



(b)



(a)

Figura 3. Micrografías obtenidas con Microscopía Electrónica de barrido, MEB, de los polvos cerámicos sintetizados por Pechini, tratados a 1450°C durante 1 hora, de las muestras: (a) no estequiométrica y (b) estequiométrica

Figure 3. Micrographs obtained with Scanning Electron Microscopy, SEM, of the ceramic powders synthesized for Pechini, treated t at 1450°C during 1 hour, of the samples: a) nonstoichiometric and (b) stoichiometric

4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que se requiere un exceso de NaOH de partida para favorecer la presencia de Na⁺-β-alúmina (NaAl₁₁O₁₇) en el producto final.

La caracterización con espectroscopia Infrarroja permitió determinar la existencia de Na⁺-β-alúmina a 1450°C debido a la presencia de las bandas características de este compuesto en el intervalo entre 400 y 1000 cm⁻¹. La banda intensa entre 450-440 cm⁻¹, presente en las muestras estequiométricas tratadas térmicamente a 1200°C, 1350°C y 1450°C, pone en evidencia enlaces tipo Al-O que indica la formación de α-alúmina. Por otro lado, en la muestra no estequiométrica, la banda de poca intensidad entre 460 y 450 cm⁻¹ se puede asociar a la formación de enlaces Na-O y por lo tanto la presencia, como fase mayoritaria, de la β-alúmina.

La muestra no estequiométrica tratada a 1000°C es aún amorfa pero si se trata a 1350°C predomina el compuesto Na₂Al₂₂O₃₄ y a 1450°C la fase mayoritaria es la β-Alúmina. Por su parte, la muestra estequiométrica tratada térmicamente a 1000°C y 1100°C presenta, principalmente, la fase Na₂Al_{2x}O_{3x+1}, y a 1350°C una mezcla de α-alúmina y β-alúmina; finalmente, al tratar el sólido a 1450°C se obtiene α-alúmina.

Los resultados anteriores indican la importancia que tiene la cantidad de sodio presente en la muestra para la obtención de NaAl₁₁O₁₇; si hay pérdida de Na₂O, por la volatilización del sodio, se favorece la fase corindón frente a la espinela, como ocurrió con la muestra estequiométrica. Un exceso de NaOH permitió invertir la anterior condición y favorecer la estructura espinela frente a la de corindón, propiciando la obtención de Na⁺-β-alúmina.

REFERENCIAS

[1] SARTORI, S., MARTUCCI, A., MUFFATO, A. AND GUGLIELMI, M. Sol-gel synthesis of Na⁺ beta-Al₂O₃ powders, *J. Eur Cec Soc.*, 24, 911–914, 2004.

[2] JAYARAMAN, V., PERIASWAMI, G. AND KUTTY, T.R.N. Gel- to -crystallite conversion technique for the syntheses of M-β/β''-alumina (M = Li, Na, K, Rb, Ca or Eu), *Mat Res B*. 2007.

[3] SUBASRI, R., NÄFE, H. An alternative approach to characterize the equilibrium in a biphasic α-Al₂O₃/Na-β-alumina mixture as a function of sodium activity, *Elect Acta*, 48, 3535-3540, 2003.

[4] HE, G., GOTO, T., NARUSHIMA, T. AND IGUCHI, Y. Application of Sr β-alumina solid electrolyte to a CO₂ gas sensor, *Sol St Ion*. 121, 313–319, 1999.

[5] ZHANG, Y., AKASHI, T., ZHANG, B.P. AND GOTO, T. Electrical conductivity of partially ion exchanged Sr and Ba β-alumina single crystals determined by a.c. impedance spectroscopy, *Mat Let*, 60, 2834–2836 2006.

[6] SUBASRI, R., MATHEWS, T., SREEDHARAN, O.M. AND RAGHUNATHAN, V.S. Microwave processing of sodium beta alumina, *Sol St Ion.*, 158,199– 204, 2003.

[7] PECHINI, M.P. Method of preparing Lead and Alkaline-Earth titanates and Niobates and coating method using the same form a capacitor, U.S. Pat. N° 3.330.697, 1967.

[8] NAKAMOTO, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Inc., New Cork-London, 1962.

[9] SUBASRI, R., Investigations on the factors assisting a one-step synthesis cum sintering of sodium beta alumina using microwaves, *Mat Sci & Eng B*, 112, 73–78, 2004.

[10] COBO, J., VILLAQUIRAN, C.F., SCIAN, A. AND PÁEZ-RODRÍGUEZ, J.E. Síntesis de Nanopartículas de α-Al₂O₃ a partir de Al₂(SO₄)₃.18H₂O: Estudio de los mecanismos de formación de las Partículas, *Rev Lat Met y Mat*, 26 (2), 95-106, 2006.