



## Métodos de síntesis y caracterización de un material del tipo fosfatosilicoaluminoso

MARÍA JANETH PEREIRA<sup>1</sup>  
Universidad Simón Bolívar  
[janeth\\_pereira@yahoo.com](mailto:janeth_pereira@yahoo.com)

ROSA MARÍA RODRÍGUEZ<sup>2</sup>  
Universidad Metropolitana  
[rrodriguez@unimet.edu.ve](mailto:rrodriguez@unimet.edu.ve)

DELIA GUTIÉRREZ-CAMPOS<sup>3</sup>  
Universidad Simón Bolívar  
[dgutierrez@usb.ve](mailto:dgutierrez@usb.ve)

VALERIA LÓPEZ<sup>4</sup>  
Universidad Simón Bolívar  
[vlopez@usb.ve](mailto:vlopez@usb.ve)

Recibido: 09-05-2006  
Aceptado: 02-05-2007

- 
- <sup>1</sup> Ing de Materiales, USB, MSc en Ingeniería de Materiales, Suma Cum Laude, USB. Profesor asistente en la USB y en el IUT-RC. Investigador en Quimbiotec (IVIC) Participación en eventos nacionales (AsoVac, Congresos en Ciencias e Ingeniería de Materiales en USB, UCV, Unimet) e internacionales (ACER: Meeting and Exposition of an American Ceramic Society en Indianápolis). Publicaciones, High Tech Ceramics News, en la *Revista Latinoamericana de Materiales y Metalurgia*.
- <sup>2</sup> Lic. en Química: UCV, MSc Gerencia General: UCV. Docente en la UCV desde 1979 hasta 2004 y en la UNIMET (profesor Titular), desde 1980 hasta la fecha. Participación en eventos internacionales (ACER: Meeting and Exposition of an American Ceramic Society en Ohio, Cincinnati, Indianápolis). Publicaciones en revistas internacionales: *Materials Science*, *Materials Letters*, *High Tech Ceramics News*, en la *Revista Latinoamericana de Materiales y Metalurgia*.
- <sup>3</sup> Ing. Químico, UCV, MSc en Tecnología de Materiales. Ingeniero en Intevp. Profesor Asociado en la USB. Participación en eventos internacionales (ACER: Meeting and Exposition of an American Ceramic Society en Ohio, Cincinnati, Indianápolis). Publicaciones en revistas internacionales: *Materials Science*, *Materials Letters*, *High Tech Ceramics News*, en la *Revista Latinoamericana de Materiales y Metalurgia*.
- <sup>4</sup> Ing. de Materiales, USB, cursando estudios de postgrado en el área de Nuevas Tecnologías, Universidad de Pisa, Italia. Publicaciones en *High Tech Ceramics News*, participación en congresos nacionales AsoVac, y en la Unimet.



## Resumen

En el presente trabajo se busca establecer una metodología de síntesis para un compuesto fosfatosilicoaluminoso y la caracterización del mismo. Para alcanzar el objetivo propuesto se realizaron tres procesos de síntesis diferentes: proceso hidrotérmico, reacción en fase sólida y por vía húmeda, utilizando en cada caso diferentes tipos de precursores: óxido de silicio, sílica gel, ácido fosfórico, pentóxido de fósforo, fosfato de amonio, alúmina y gibsita. Los polvos obtenidos fueron conformados en forma de pastilla y sinterizados en atmósfera controlada. La caracterización se llevó a cabo por diferentes métodos: DRX, BET, MEB, densidad aparente por el método de Arquímedes y EEI. Los resultados obtenidos evidenciaron la coexistencia de varias fases: silicoaluminosa, fosfatosilicoaluminosa y silicofosfato, así mismo se pudo evidenciar que la sílica gel constituye el precursor más adecuado para la síntesis del material en cuestión. También se pudo apreciar que el proceso hidrotérmico fue el más ajustado para lograr el objetivo preestablecido. Se determinó además que la conducción iónica del material fue baja en comparación con los valores reportados en la literatura para otros electrolitos, esto puede atribuirse a la poca densificación que presentaron las pastillas (59%), pues la mayoría de los valores reportados de conducción iónica se reportan para compuestos con 97% de densificación. Posiblemente, al mejorar el tipo de conformado se podría incrementar la densificación y por ende la conducción iónica debería ser mayor.

**Palabras clave:** proceso hidrotérmico, polvos, fosfatosilicoaluminoso.

## Abstract

The present work establishes a methodology of synthesis of an aluminum-silicophosphate compound and its technical evaluation toward to determine the possibility of being used as a solid electrolyte for fuel cells compound. In order to reach the objective three processes of different syntheses were carried out: by reaction it in solid state, humid route and hydrothermal processes, using in each one, different precursors. The reagents used as pre-cursors were silica gel, phosphoric acid, phosphorus pentoxide, phosphate of monobasic ammonium, alumina and gibbsite. The obtained powders were conformed and sinterized. The characterization was carried out by XRD, BET, SEM, apparent density by method of Archimedes and EIE. The achieving results demonstrated the coexistence of several phases: silicaluminun, aluminumsilicophosphate and silicophosphate, thus same could be shown that silica gel constitutes an adequate pre-cursor for the syntheses, could also be appreciated hydrothermal



processes was the most adjusted one to achieve preestablished objective, finally, the tablets analyzed by impedance have an a low values in comparison to which they are reported in the literature for other electrolytes, but this can be attributed to the poor bulk density (59%), in addition to this, most of the values of ionic conduction are reported for compound with a 97% of bulk density. Possibly, to improve the conformed would be able to increase the bulk density and therefore the ionic conduction should be greater.

**Key words:** Hydrothermal processes, Powder, Aluminumsilicophosphate.

## Introducción

En los últimos años se ha presentado un gran interés por el estudio de electrolitos sólidos utilizados en las celdas de combustible de óxido sólido, conocidas como SOFC, por sus siglas en inglés. Estos materiales se caracterizan por permitir el paso de átomos cargados eléctricamente a través de su estructura, dando lugar a un transporte de cargas o corriente eléctrica, en el cual los portadores son iones  $O^{2-}$ . Esta propiedad le permite ser uno de los elementos más importantes de la celda de combustible (1, 4).

En este sentido, existe un gran interés en ampliar el campo de operaciones de los electrolitos sólidos reduciendo las temperaturas de operación y aumentando su capacidad de conducción iónica, así como también lograr un mayor entendimiento de los mecanismos que subyacen en los procesos de transporte de iones y así poder preparar materiales con mejores propiedades para su aplicación industrial.

Para lograr estos nuevos objetivos se hace necesario desarrollar electrolitos sólidos que permitan conducción iónica a temperaturas intermedias (600-800 °C), que se diferencien de los electrolitos tradicionales, tales como los de zirconia dopada con itria, los cuales operan a temperaturas cercanas a los 1000 °C. Estos compuestos presentan un mecanismo de conducción a través de vacancias, el cual al ser un mecanismo térmicamente activado, incrementa la temperatura de operación de la celda (5, 21).

Una revisión cuidadosa de bibliografía ha indicado la posibilidad de utilizar compuestos cuyos mecanismos de conducción sean diferentes a



los que presentan los electrolitos cerámicos tradicionales. Entre esos nuevos compuestos se reportan por ejemplo los piroxenos y los fosfatosilicoaluminosos, entre otros (14, 23, 24, 27).

Con base en ello se busca evaluar la posibilidad de estudiar mezclas de óxidos cerámicos, basados en fosfatosilicoaluminosos, que podrían fungir como electrolitos en celdas de combustible. Uno de los grandes retos de este tipo de materiales sería alcanzar buena conducción iónica a temperaturas intermedias. Estos electrolitos están constituidos por óxidos cuya estructura cristalina posee canales o planos de tamaño molecular a través de los cuales se podría permitir el paso de los iones de oxígeno. Algunos autores establecen que en este tipo de estructuras no hay dependencia de la temperatura de operación, es decir, que disminuiría significativamente la temperatura de operación de la celda (13, 18, 28). Entre los materiales que se han investigado en la literatura con el mecanismo de conducción iónica a través de espacios intersticiales, se puede citar la berlinita ( $\text{AlPO}_4$ ); ésta presenta una estructura abierta conformada por cavidades de dimensiones moleculares que permiten el paso de los iones de oxígeno, con una alta movilidad a temperaturas entre los 600-800 °C (18). Los canales y cavidades se forman en la estructura mediante la sustitución de algunos átomos dentro de la misma, por elementos de menor o mayor valencia. La berlinita o ( $\text{AlPO}_4$ ) se encuentra clasificada dentro de la familia de zeolitas, las cuales constituyen un amplio grupo de materiales cristalinos aluminosilicatos, silicofosfatos y fosfatosilicoaluminosos microporosos (16, 19, 22). Para caracterizar este tipo de material se ha determinado que las relaciones de Si/Al y P/Al son factor importante a la hora de evaluar sus propiedades (25). Éstas son variables durante la síntesis y deben ser cuidadosamente controladas.

Entre los materiales fosfatosilicoaluminosos microporosos obtenidos a través de estas síntesis, se encuentran los SAPO-n y el MAPO-n (31).

El presente trabajo se enfoca en el estudio de las propiedades fisicoquímicas del fosfatosilicoaluminoso SAPO-n.

El SAPO-n es un material cristalino fosfatosilicoaluminoso, presenta como fórmula molecular  $\text{H}[(\text{SiO}_2)_x (\text{AlO}_2)_y (\text{PO}_2)_z]_n \text{H}_2\text{O}$ ;  $x+y+z=1(3)$ . La



propiedad estructural más importante para que los SAPO-n sean utilizados como conductores iónicos, sería la presencia de posibles cavidades de dimensiones moleculares (3).

La síntesis del SAPO se realiza a partir de la sustitución de Si en la estructura berlinita ( $\text{AlPO}_4$ ), los átomos de Si se introducen dentro del  $\text{AlPO}_4$ -11 y tanto las posiciones de P y parte de los átomos (Al + P) son sustituidos por átomos de Si. La red queda cargada negativamente y esta carga se compensa por la formación de vacancias o por iones positivos presentes en los canales. Esto podría otorgarle al material la capacidad de ser conductor iónico (20).

## Metodología experimental

La síntesis y caracterización de los polvos se realizó en tres fases. La primera fase involucró cuatro síntesis, dos de ellas por reacción en fase sólida, variando los tipos de precursores utilizados y las temperaturas. El segundo método utilizado, vía húmeda; y la última síntesis se realizó en condiciones hidrotérmicas, de presión y temperatura. Una vez obtenidos los polvos, se procedió al conformado por medio del prensado uniaxial en seco, obteniéndose pastillas de  $2.5 \times 2.5 \times 0.3$ , las cuales fueron sometidas a un tratamiento térmico para su sintetización (segunda fase). Por último, la tercera fase consistió en la caracterización de cada uno de los polvos conformados.

## Materiales

Se utilizaron diversos materiales para la síntesis de polvos de fosfatosilicoaluminoso, los cuales se presentan en la tabla N° 1.

### *Fases del procedimiento experimental*

#### **Fase I: Síntesis de polvos fosfatosilicoaluminosos**

En la tabla N° 2 se muestran las diferentes síntesis realizadas, junto con las condiciones asociadas a cada una de ellas.

**Tabla N° 1****MATERIALES UTILIZADOS PARA LAS SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN  
DE LOS POLVOS SINTETIZADOS**

<b>Reactivos /Materiales</b>	<b>Marca</b>
Fosfato de amonio monobásico	E. Merck Darmstadt (Art 1126) 95% (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
Pentóxido de fósforo P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Riedel – Dehaen Seezel D – 3016 98%
Ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Sigma Chemical Co. 85%
Óxido de silicio (SiO <sub>2</sub> )	Movilden
Sílica gel (SiO <sub>2</sub> nH <sub>2</sub> O)	Beaker Analyzed Reagent 99% (60 – 200 Mesh)
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Sigma Aldrich 11028 (98%)
Gibbsite Al(OH) <sub>3</sub>	_____
Dietilamina	_____

**Tabla N° 2****SÍNTESIS REALIZADAS DURANTE LA EXPERIMENTACIÓN**

	<b>Síntesis 1 (SSiO)</b>	<b>Síntesis 2 (SSG)</b>	<b>Síntesis 3 (SiAl)</b>	<b>Síntesis 4 (SAPO-11)</b>
<b>Precusores</b>	(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SiO <sub>2</sub> nH <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Al(OH) <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> nH <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Al(OH) <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> nH <sub>2</sub> O C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N
<b>Método de síntesis</b>	Reacción sólido-sólido	Reacción sólido-sólido	Reacción vía húmeda	Vía hidrotérmica
<b>Tratamiento térmico (°C)</b>	Temp: 863x10h 1000x24h	Temp: 863x10h 1000x24h	Temp: 300x20h 130x12h 1000x24h	Temp: 200x24h 300x2h 550x24 1000x24h



## Síntesis por reacciones sólido-sólido

Se realizaron dos síntesis por reacción sólido-sólido. En la primera se utilizaron precursores similares a los de Krumpelt (18), tales como: óxido de silicio, alúmina, fosfato de amonio monobásico y pentóxido de fósforo, siguiendo un procedimiento parecido al patentado por Krumpelt Michel y Bloom Ira D en 1991 (18).

El primer paso de la síntesis consistió en el cálculo de las cantidades estequiométricas de los precursores que se añadieron a la mezcla. En la tabla N° 3 se presentan las cantidades (%) de cada uno de ellos. La síntesis se identificó como SSiO.

**Tabla N° 3**

### **CANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS DE LA SÍNTESIS POR REACCIÓN EN SÓLIDO 1 (SSiO) Y SÍNTESIS 2 (SSG)**

<b>Precursores</b>	<b>Cantidad (%)</b>
Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	11,3
Sílice ( $\text{SiO}_2$ ) / Sílica gel	26,7
Fosfato de amonio monobásico ( $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ )	38,3
Pentóxido de fósforo $\text{P}_2\text{O}_5$	23,7

La segunda síntesis se realizó de igual forma que la primera, con la diferencia que se utilizó como precursor de sílice, sílica gel. Esta síntesis se identificó como SSG, y los porcentajes de los materiales utilizados se presentan de igual forma en la tabla N° 3.

## Síntesis por vía húmeda

La tercera síntesis se llevó a cabo siguiendo el procedimiento desarrollado por Hirokazu Nakayama, Hiroshi Kataoka (20). El compuesto fue obtenido mediante el calentamiento y mezcla de sílica gel, gibsita y ácido



fosfórico, en una relación molar de 3:1:12 respectivamente. Las relaciones molares utilizadas fueron las establecidas previamente (20), siendo éstas consideradas las óptimas para obtener un fosfosilicoaluminoso cristalino microporoso  $AlSi_2P_3O_{13}$ . La síntesis se identificó como SiAl. Las relaciones y porcentajes que fueron utilizados se pueden observar en las tablas Nos. 4 y 5.

**Tabla N° 4**  
**Relaciones molares de los precursores utilizados**  
**en la síntesis 3 (SiAl)(20)**

<b>Relaciones molares de los precursores</b>	<b>Cantidades molares</b>
Sílica Gel ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ) / Alúmina ( $Al_2O_3$ )	Si/Al: 1.5
<u>Sílica Gel (<math>SiO_2 \cdot nH_2O</math>) + Alúmina (<math>Al_2O_3</math>)</u> Ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ )	<u>Si+Al: 1</u> P 3

**Tabla N° 5**  
**CANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS DE LA SÍNTESIS 3 SiAl**

<b>Precursores</b>	<b>Cantidad (%)</b>
Gibbsite $Al(OH)_3$	11,6
Sílica gel ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ )	13,4
Ácido Fosfórico $H_3PO_4$ (85%)	75

## Síntesis hidrotérmica

Se utilizó dietilamina ( $C_4H_{11}N$ ) como agente direccionante y se siguió el procedimiento desarrollado por Li-Jun Wang y Chan-Wen Guo (30). En la tabla 6 se presentan las cantidades en porcentaje que fueron añadidas de cada uno de los óxidos precursores para la síntesis del SAPO-11.



**Tabla N° 6**  
**CANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS DE LA SÍNTESIS**  
**POR EL MÉTODO HIDROTÉRMICO**

<b>Precusores</b>	<b>Cantidad (%)</b>
Gibsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )	12,5
Sílica gel ( $\text{SiO}_2$ )	3,2
Dietilamina	9,4
Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	17,3

### **Fase II: Conformado de los polvos y sintetización**

Una vez sintetizados y calcinados los polvos de fosfatosilicoaluminoso se procedió a la preparación de pastillas prensadas, cuya masa fue de 3 g c/u. El prensado se realizó en un equipo de hidráulica uniaxial, marca Forney N° 49190, modelo: F1-0021, capacidad 120 Ton con apreciación de 0,5 Ton. Para el prensado de las pastillas se aplicó una precarga de cinco toneladas durante 40 segundos, momento en el cual se aumentó la carga hasta llegar a 25 toneladas. Luego esta carga se mantuvo durante un período de un minuto. Las muestras conformadas fueron sometidas a un tratamiento térmico, el cual se realizó en un horno eléctrico, con controlador, en atmósfera de aire. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min, hasta llegar a una a una temperatura de 1000 °C.

### **Fase III: Caracterización de los fosfatosilicoaluminoso**

En la fase III se realizó la caracterización físico-química de los polvos sintetizados. Se realizaron ensayos de difracción de rayos-X con la finalidad de determinar las fases cristalinas presentes en los polvos tratados térmicamente. También se llevó a cabo la medición del área superficial específica por medio del método BET (Brunauer, Emmet y Teller). La morfología de los polvos y de las pastillas fue analizada por microscopía electrónica de barrido (MEB). Para la determinación de la porosidad abierta y la densidad aparente se utilizó el método de Arquímedes, con la respectiva norma ASTM.



Por último, la conducción iónica se evaluó por espectroscopía electrónica de impedancia (EEI). A continuación se reportan detalles de las técnicas llevadas a cabo en el estudio de los polvos de fosfatosilicoaluminoso obtenidos.

### **Difracción de rayos X**

El ensayo de difracción de rayos-X se realizó con una radiación  $K\alpha$  del Cu,  $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$ . La identificación de fases fue realizada por comparación con las fichas PDF-WIN (6-12).

### **Medición de la superficie específica**

La medición del área superficial se realizó utilizando el método BET (Brunauer, Emmet y Teller). El área superficial específica se determinó por adsorción de nitrógeno a 77 K de un punto BET en un analizador acelerado Micrometrics ASAP-2000 (Accelerated Surface Porosimetry System). La desgasificación se llevó a cabo a 250 y 350 °C hasta alcanzar las condiciones de operación requeridas.

### **Caracterización morfológica**

El análisis morfológico de los polvos sintetizados se realizó por medio de un microscopio electrónico de barrido (Philips Vax RD). Se analizaron muestras tanto de los polvos sintetizados, como de las pastillas con diferentes tratamientos térmicos (300, 550, 863 y 1000 °C). Las muestras fueron adheridas al portamuestra y recubiertas con platino por deposición (sputtering) para proveerle conducción eléctrica. Finalmente, se realizó el análisis visual en el microscopio y se tomaron fotomicrografías de las zonas más significativas con varios aumentos de 200, 500, 750, 1000 y 2000X.

### **Ensayo de Arquímedes**

El ensayo se realizó en cuatro muestras de cada tipo de síntesis. Se siguió la norma ASTM C373.



## Medición de la conducción iónica

Para determinar la conducción iónica se siguió el método de espectroscopía electrónica de impedancia, utilizando para ello un potenciostato marca Princeton, modelo 273A, conectado a un amplificador de señal. Se evaluó la muestra de la síntesis SiAl, a diferentes temperaturas, entre 600 y 800 °C. El ensayo se hizo bajo los siguientes parámetros: Amplitud  $\Delta V$  de  $\pm 5$  mV, rango de frecuencia entre 100 Hz-1mHz.

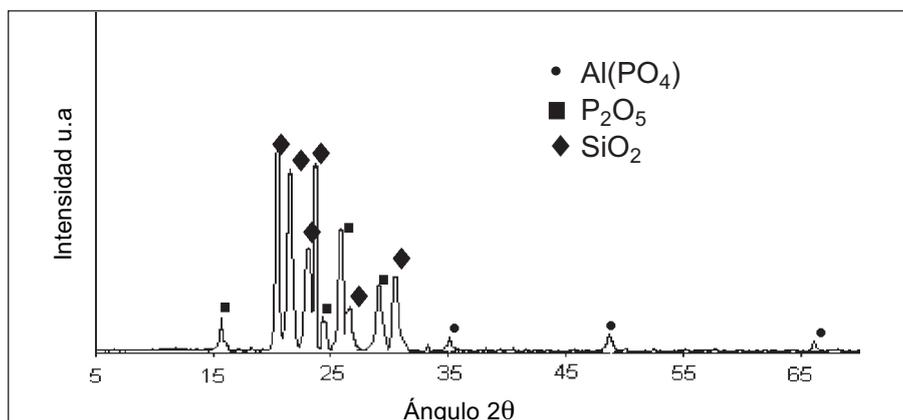
## Resultados y análisis

Se analizará en primer lugar las fases cristalinas, seguidamente se efectuará la caracterización física y morfológica de los polvos y finalmente se evaluará su conducción iónica.

### Fases presentes en los polvos (DRX)

En la Figura N° 1 se muestra el difractograma de polvos DRX, de la síntesis 1 (SSiO) tratada a 1000 °C.

Figura N° 1  
PATRÓN DE DRX DE LA MUESTRA DE SSiO A 1000 °C





Mediante la comparación con diversos patrones (6-12), se determinó que en la muestra analizada coexisten diversas fases cristalinas. También se identificaron los picos característicos de algunos compuestos precursores ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), lo cual pareciera indicar que la reacción no fue total a pesar de utilizar las cantidades estequiométricas requeridas. Se observa la formación de una fase cristalina alúminofosfato, indicando posiblemente que durante la síntesis se produjo una mayor interacción entre el fósforo y el aluminio.

El proceso de síntesis cerámico convencional (reacción sólido-sólido) es llevado a cabo mediante la mezcla íntima de polvos finos y el volumen de fase que reacciona depende directamente del tamaño y morfología de las partículas. Cuando el proceso es llevado a cabo isotérmicamente, la velocidad de formación de la zona de reacción depende de la velocidad de difusión de las especies reaccionantes (15). Específicamente, en el proceso de síntesis de los polvos  $\text{SSiO}$ , la sílice presentaba el mayor tamaño de partícula ( $200\ \mu\text{m}$ ) en comparación con el de la alúmina ( $3\ \mu\text{m}$ ), y el pentóxido de fósforo. Por tal razón, se infiere que pudo producirse una disminución de la reactividad durante el proceso de síntesis.

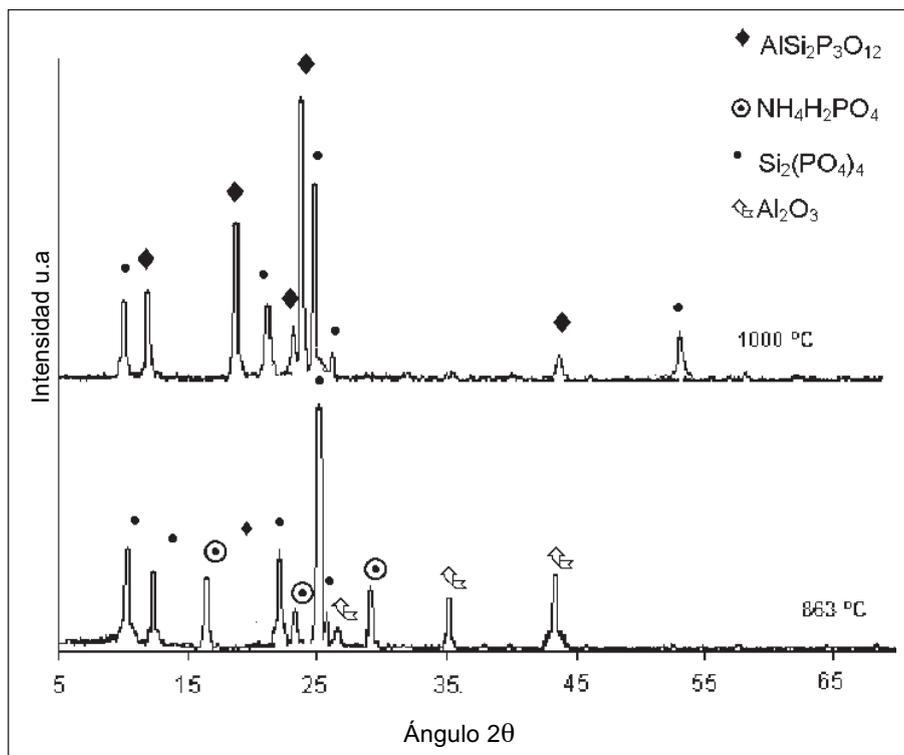
Por otra parte, en el óxido de silicio los enlaces Si-O son muy fuertes, por lo tanto difíciles de romper, lo cual se puede traducir en una limitada reactividad con los otros precursores (15). Esta, podría ser otra de las causas por las que en el difractograma se evidencian los picos representativos de  $\text{SiO}_2$  en fase tridimita, lo cual indica que no hubo interacción con los otros precursores.

El difractograma de la síntesis SSG se muestra en la figura N° 2. Se puede apreciar la evolución de las reacciones de los precursores en función de la temperatura del tratamiento térmico aplicado.

La muestra del polvo SSG a la temperatura de  $863\ ^\circ\text{C}$  presenta varios picos característicos correspondientes a la alúmina, el fosfato de amonio y una fase cristalina de silicofosfato. Esto es indicio de una reacción incompleta entre los precursores. Al aumentar la temperatura se observa que la alúmina y el fosfato monobásico de amonio, presentes a  $863\ ^\circ\text{C}$ , reaccionan con la fase cristalina silicofosfato, formando una fase fosfatosilicoaluminoso de tipo  $\text{AlSi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ . La presencia de la fase silicofosfato a  $1000\ ^\circ\text{C}$  pareciera



**Figura N° 2**  
**PATRONES DE DRX DE LAS MUESTRAS DE SSG;**  
**(a) 1000 °C Y (b) A 863 °C**

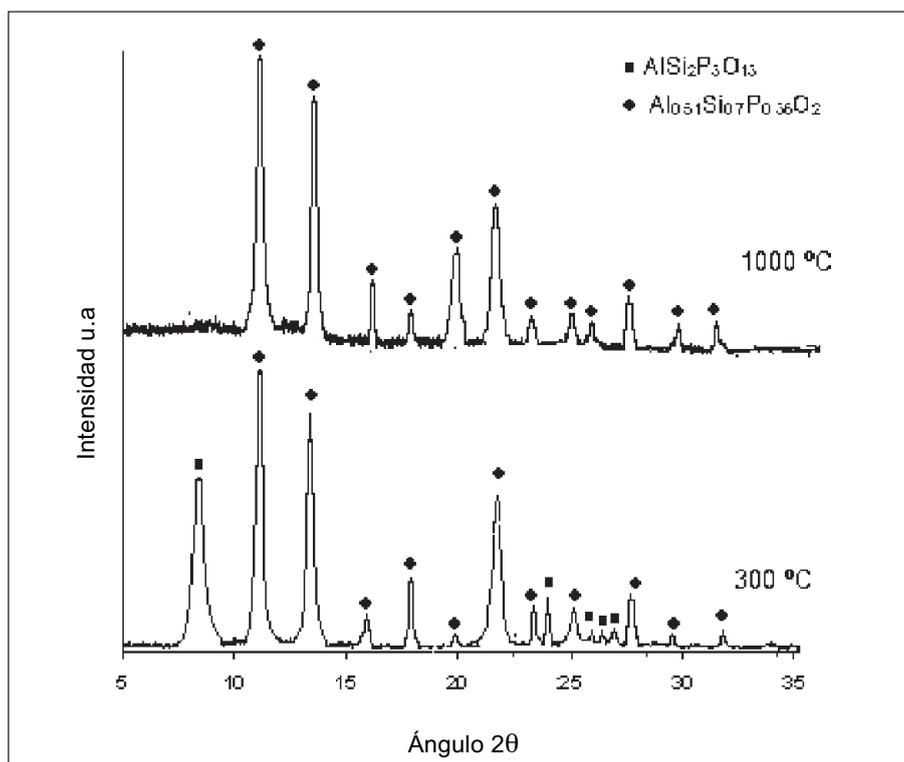


indicar que la reacción no se llevó a cabo totalmente, debido probablemente a que los mecanismos de difusión, por fluencia y disolución, no se completaron, tal vez por poca reactividad entre los precursores. Por otra parte, la bibliografía ha reportado tratamientos térmicos de seis días para la obtención de compuestos fosfatosilicoaluminoso, debido a que se requiere una mayor difusión entre los compuestos para formar la fase (18), lo cual podría indicar que el ciclo térmico empleado en esta síntesis no fue suficiente para promover la formación de un compuesto fosfatosilicoaluminoso.

Otra alternativa evaluada, para tratar de compensar la falta de tiempo de sintetización, fue realizar el tratamiento a mayor temperatura (1200 °C), para promover una mayor difusión y sintetización, resultando en la vitrificación de los polvos.

La Figura N° 3 muestra el difractograma de la síntesis 3 (SiAl), la cual fue realizada por vía húmeda y tratada térmicamente, a 300 y 1000 °C, respectivamente. Los patrones de difracción a 300 °C fueron comparados con los obtenidos por Nakayama (20), encontrándose resultados similares.

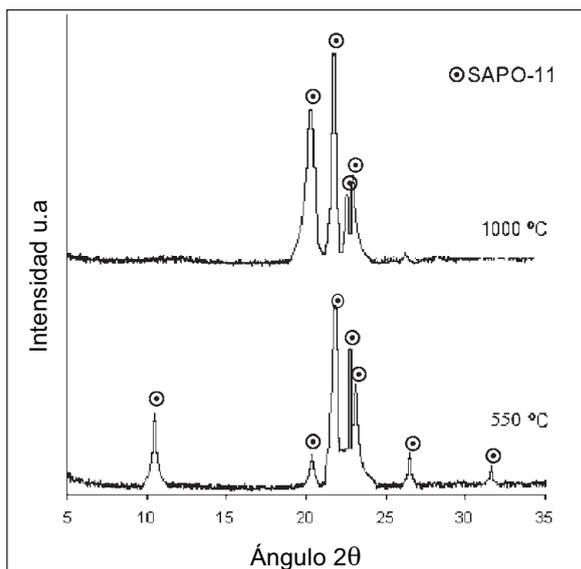
**Figura N° 3**  
**PATRONES DE DRX DE LA SÍNTESIS 3 SiAl**

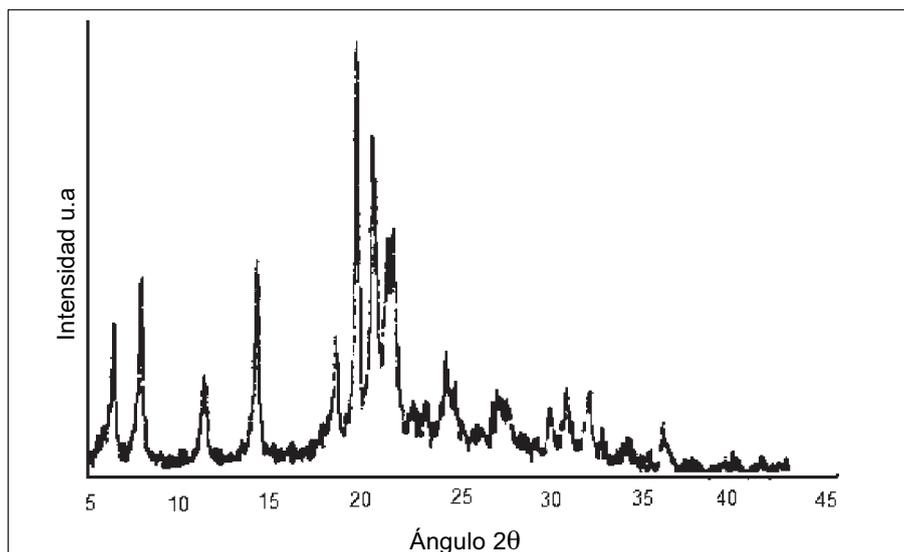


En la figura también se puede observar la presencia de otros picos de intensidad relativa, los cuales pertenecen a una fase fosfatossilicoaluminosa no-estequiométrica de tipo  $\text{Al}_{0.51}\text{Si}_{0.7}\text{P}_{0.36}\text{O}_2$ . La fase fosfatossilicoaluminosa presente a 300 °C, de tipo  $\text{AlSi}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ , no se aprecia a 1000 °C. El comportamiento del difractograma a 1000 °C, hace inferir que la fase fosfatossilicoaluminosa de tipo  $\text{Al}_{0.51}\text{Si}_{0.7}\text{P}_{0.36}\text{O}_2$  se estabiliza, y que a 300 °C se encontraba en condiciones metaestables. Se presume que durante la síntesis 3 (SiAl) se presentó una mayor disolución de los precursores durante la mezcla de los reactantes, aumentando la disociación de los precursores y favoreciendo la formación de núcleos y la cristalización dentro de la solución heterogénea (26).

Los difractogramas de los polvos obtenidos por vía hidrotérmica, a las temperaturas de 550 y 1000 °C, se muestran en la figura N° 4. Los patrones de difracción a 550 °C fueron comparados con los obtenidos por Wang y Col (30). Figura N° 5.

Figura N° 4  
PATRONES DE DRX DEL SAPO-11



**Figura N° 5****PATRÓN DE DRX DE UN FOSFOSILICOALUMINOSO TIPO SAPO-11 (26)**

La comparación indica un comportamiento ampliamente reportado (26) para los compuestos de tipo SAPO-11 a  $2\theta \approx 20-25^\circ$ . A  $1000^\circ\text{C}$  sólo se evidencian cambios en la intensidad de los picos ubicados en los ángulos  $22,82^\circ$  y  $20,44^\circ$ . Para la síntesis del SAPO-11 por vía hidrotérmica, la reacción entre los precursores pudo estar favorecida por un incremento de la solubilidad y concentraciones de los componentes en solución, debido a la presión autógena producida dentro del autoclave.

**Morfología y área superficial específica**

En la tabla N° 7 se pueden apreciar los valores de área superficial obtenidos para las muestras de fosfosilicoaluminoso SSG, SiAl y SAPO-11. No se reportaron los valores obtenidos de la síntesis SSiO, debido a que en la misma no se obtuvo una fase fosfosilicoaluminosa.

Para todos los tipos de síntesis estudiados se obtuvo el mismo comportamiento: el área superficial disminuyó con el aumento de la temperatura.

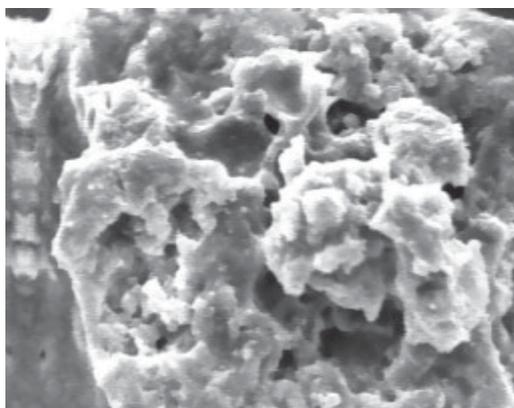


**Tabla N° 7**  
**ÁREA SUPERFICIAL DE LOS POLVOS SINTETIZADOS**  
**DE FOSFATOSILICOALUMINOSO (m<sup>2</sup>/g)**

<b>Compuesto</b>	<b>300 °C</b>	<b>550 °C</b>	<b>863 °C</b>	<b>1000 °C</b>
SSG	————	————	3.9±0.1	1.1±0.1
SAPO-11	————	184±3	————	63.4±0.4
SiAl	34±1	————	————	2.3±0.1

Este comportamiento es debido, posiblemente, al crecimiento y coalescencia de los granos durante la sintetización de los polvos. En la tabla N° 7 se observa que la superficie específica de los polvos obtenidos en la síntesis 2 (SSG) presentan la menor área específica en comparación con los obtenidos en las síntesis 3 (SiAl) y 4 (SAPO). Esto se puede deber a una gran densificación de los polvos durante el proceso de síntesis, lo cual se puede observar en la figura N° 6, donde se muestra una fotomicrografía del polvo SSG a 863 °C, donde se aprecia un conglomerado de las partículas.

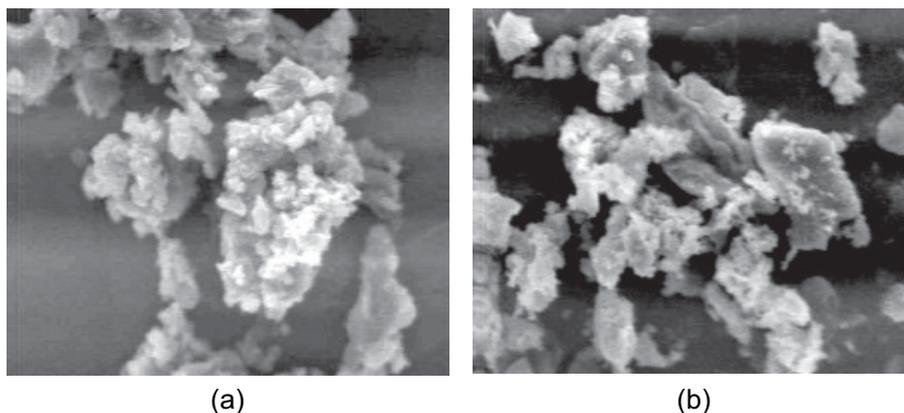
**Figura N° 6**  
**FOTOMICROGRAFÍA DE LA SÍNTESIS 2 (SSG) TRATADA**  
**A 863 °C CON UN AUMENTO DE 2000X**



El valor de superficie específica, obtenido para el SAPO-11 a 550 °C fue, en promedio, de 184 m<sup>2</sup>/g, el cual se encuentra dentro del rango obtenido por Wang (30), de 199m<sup>2</sup>/g. Sin embargo, los valores de área superficial específica obtenidos para los polvos de la síntesis 3 (SiAl) son ligeramente inferiores a los reportados por Nakayama (20). Para todas las muestras se puede observar que los valores del área superficial específica disminuyen significativamente al ser sometidas a un tratamiento térmico de 1000 °C, de lo cual se puede inferir que se obtiene una buena sintetización de los polvos. En las figuras Nos. 7 y 8 se presentan las fotomicrografías de las síntesis 3 (SiAl) y la síntesis 4 (SAPO-11) a las temperaturas de tratamiento térmico sometidas, 300° y 550 °C. Se puede apreciar partículas finas, las cuales deben su tamaño al proceso de síntesis de los polvos empleados, figuras Nos. 7 (a) y 8 (a) respectivamente.

**Figura 7**

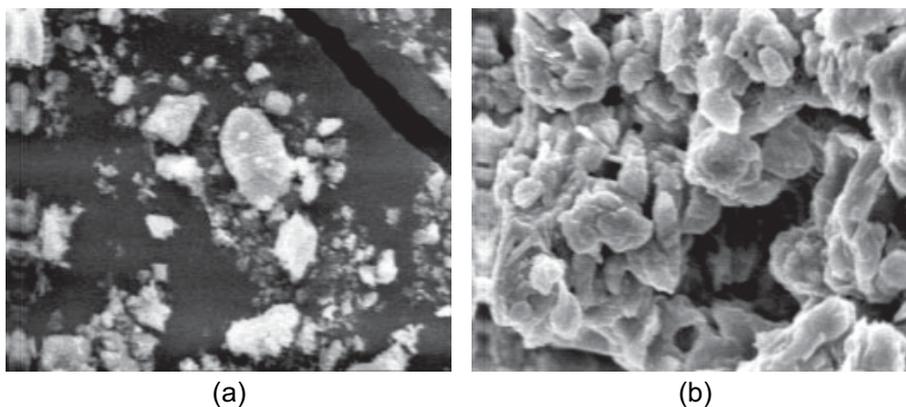
**FOTOMICROGRAFÍA DE LA SÍNTESIS 3 (SiAl)  
TRATADA A 300 °C (a) y 1000 °C (b) CON AUMENTOS DE 2000X**



Cuando se compacta un material en polvo por prensado, las partículas de polvo entran en contacto entre sí, pero, dependiendo de la presión de conformado aplicada se genera una cantidad significativa de poros entre ellas (15). Durante el proceso de sintetización los átomos difundirán hacia



**Figura N° 8**  
**FOTOMICROGRAFÍA DE LA SÍNTESIS 4 (SAPO-11) A 550 °C**  
**(a) Y 1000 °C (b) CON AUMENTO DE 2000X RESPECTIVAMENTE**



los puntos de contacto a fin de reducir la energía superficial entre las partículas, por lo que estas partículas coalescen y se aglomeran a medida que aumenta la temperatura, produciéndose una significativa disminución del área específica, tal como se puede apreciar en las figuras Nos. 7 (b) y 8 (b). Los tamaños de partículas observados en las figuras Nos. 7 y 8 pueden ser de alguna manera estimados a partir de información tomada de los resultados de área superficial específica. Suponiendo geometría esférica y tomando la densidad real de los polvos, obtenida por el ensayo de picnometría de polvos, es posible estimar un diámetro aproximado de las partículas, basados en los cálculos reportados en la literatura (17). Los diámetros calculados para las partículas primarias de fosfatossilicoaluminoso con tratamiento térmico a 300, 550, 863 y 1000 °C se pueden apreciar en la tabla N° 8.

Los valores obtenidos del tamaño de partícula se encuentran entre los intervalos reportados en varias investigaciones, así como también se verifica que los compuestos de la síntesis 3 (SiAl) y de la síntesis 4 (SAPO-11) se encuentran dentro de la clasificación de materiales microporosos de la familia de los SAPOS (26). También se puede evidenciar que el método de síntesis vía hidrotérmica proporciona un tamaño de partícula inferior al obtenido por medio de la síntesis vía húmeda.

**Tabla N° 8****DIÁMETRO DE PARTÍCULAS DE LOS POLVOS SiAl  
Y SAPO-11 A DIFERENTES TEMPERATURAS**

<b>Compuesto</b>	<b>300 °C</b>	<b>550 °C</b>	<b>863 °C</b>	<b>1000 °C</b>
SSG	————	————	5.95 $\mu$ m	20 $\mu$ m
SAPO-11	————	0.16 $\mu$ m	————	0.46 $\mu$ m
SiAl	0.64 $\mu$ m	————	————	4.98 $\mu$ m

**Conducción iónica**

En la tabla N° 9 se muestran los valores de conducción iónica asociada a la temperatura y al porcentaje de densificación, para los materiales obtenidos a partir de la síntesis SiAl.

**Tabla N° 9****CONDUCCIÓN IÓNICA PARA LOS CONFORMADOS DE LA SÍNTESIS SiAl**

<b>Síntesis</b>	<b>Cond. 600 °C (Sm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cond. 800 °C (Sm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Densif. (%)</b>
SiAl	9,3x10 <sup>-9</sup>	8,2 x10 <sup>-8</sup>	59

Los valores obtenidos son relativamente bajos, en comparación con los reportados en la literatura (29) para otros electrolitos, pero posiblemente pueda ser atribuido a la poca densificación que presentaron las pastillas analizadas (59%). Se sabe que las porosidades, tanto abiertas como cerradas, disminuyen la conducción iónica del material (17). Además, la mayoría de los valores de conducción iónica se reportan para compuestos con un 97% de densificación. La literatura refiere que existe un comportamiento casi lineal entre la densidad y la conducción iónica (2), lo cual hace inferir que si se llegase a obtener casi 90% de densificación en las pastillas, se podría presentar posiblemente una conducción de mayores órdenes de



magnitud. Sería recomendable, entonces, optimizar el tipo de conformado, para así poder obtener productos más densos que puede que redunden en una mejora de la conducción iónica.

## Conclusiones

- El óxido de silicio no es un precursor idóneo para la síntesis de un fosfatosilicoaluminoso por el método de reacción en sólido, mientras que el empleo de sílica gel como precursor del silicio permite obtener mejores resultados para la síntesis fosfatosilicoaluminoso.
- En la síntesis 3 (SiAl) coexisten dos fases fosfatosilicoaluminosa de tipo  $Al_{0.51}Si_{0.7}P_{0.36}O_2$  y  $AlSi_2P_3O_{13}$ , siendo la fase de tipo  $Al_{0.51}Si_{0.7}P_{0.36}O_2$  completamente estable a 1000 °C.
- Los polvos sintetizados en condiciones hidrotérmicas indican la formación de un compuesto fosfatosilicoaluminoso de tipo SAPO-11. Esto, aunado al hecho de que los polvos obtenidos presentaron una mayor área superficial que los polvos obtenidos por vía húmeda, señala al método de síntesis 4 como el más idóneo para sintetizar polvos de fosfatosilicoaluminoso.
- Las pastillas analizadas presentan una baja conducción iónica, asociada posiblemente al bajo porcentaje de densificación (59%), el cual a su vez depende del tipo de conformado del material.
- Sería recomendable mejorar y optimizar el método de conformado del material con el objeto de evaluar nuevamente su conducción iónica, a fin de poder establecer si es posible su utilización futura como electrolito sólido para SOFC.



## Referencias bibliográficas

- (1) BÁEZ, V.; GONZALES, W.; GONZALES, G.; APONTE, F. y RODRÍGUEZ, V. (2000). "Celdas de combustible: fuente de energía del futuro", *Visión Tecnológica*, volumen 7, número 2, pp. 91-110.
- (2) BARANOVA, E.R. y KOBELEW, V.L. (2002). "Ionic conductivity in  $(AS)_{1-x}(AgSbS_2)_x$  ( $A = Ge, Sn, Pb$ )" *Solid State Ionics*, 146, pp. 415-421.
- (3) BASAB, CH. y PULIKOTTIL, A.C. (1997). "Synthesis and characterization of mesoporous SAPO". *Chem. Commun*, pp. 911-912.
- (4) D'ELÍA, H. (2003). "Pilas de combustible".
- (5) GÓMEZ, P. (2002). "Pilas de combustible, energía sin humos". *Mundo Científico*, Número 233, p. 66.
- (6) Ficha PCPDF-WIN N° 31-0029 fosfatoaluminoso.
- (7) Ficha PCPDF-WIN N° 23-1302 pentóxido de fósforo.
- (8) Ficha PCPDF-WIN N° 14-0260 óxido de silicio.
- (9) Ficha PCPDF-WIN N° 22-1380 sílicofosfato.
- (10) Ficha PCPDF-WIN N° 37-1479 fosfato de amonio monobásico.
- (11) Ficha PCPDF-WIN N° 01-1243 alúmina.
- (12) Ficha PCPDF-WIN N° 35-0175 fosfatosilicoaluminoso.
- (13) JIE, L.; DARRYL, P. y RON, S. (2000). *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (7), pp. 1703-1708.
- (14) KAWADA, T. y YOKOKAWA, H. (1992). "Materials and Caracterization of Solid Oxide Fuel Cell". *Key Engineering Materials*. Volumen 125-126, pp. 187-248.
- (15) KINGERY, W.D. (1975). Bowen H.K. *Introduction to Ceramic*. Second Edition.
- (16) KONINGSVELD, H. (2000). *Atlas Zeolites Structure Types*, IZA Structure Commission.
- (17) KOSKELA, T. y YLIHAUTALA, M. (2001). "Microporous channel and crystalline surface effects on xenon atoms as studied by  $^{129}\text{Xe}$  in SAPO-11 and AIPO<sub>4</sub> molecular sieves". *Microporous and Mesoporous Materials*, 46, pp. 99-110.
- (18) KRUMPELT, B.; IRAN, D.; PULLOCKARAN, J.D. y MYLES, K.M. (1993) "Ionic conductors for solid oxide fuel cells". Unites state patent (5,232,794), 777955.
- (19) MEIER, W.M. y OLSON, D.H. (2000). *Baerlocher Ch. Atlas of Zeolite Structure Types*. International Zeolite Association ISBN: 0-444-50701-9.



- (20) NAKAYAMA, H. y KATAOKA, H. (2002). "Synthesis of a new template-free microporous silicoaluminophosphate ( $\text{Si}_2\text{AlP}_3\text{O}_{13}$ ) and its characterization by solid-state NMR". *Microporous and Mesoporous Materials*, 51, pp. 7-15.
- (21) OTERO, C. (2003). "Celdas de combustible".
- (22) REED, J. (1995). *Principles of Ceramics Processing*. Wiley-Interscience, pp. 519-596.
- (23) RIVERA, A. (2003). "Movilidad iónica en conductores superiónicos: movilidad local, percolación y relajación vibracional". Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Físicas Universidad Complutense de Madrid. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC).
- (24) RIVES, V. y DE LUCAS, J. (1998). "Química del estado sólido".
- (25) SHAO, X.; GO, LU (2002). "Influence of synthesis parameters on the formation of mesoporous SAPO". *Microporous and Mesoporous Materials* 55, pp. 51-62.
- (26) SINHAN, A.K. y SAINKAR, S. (1999). "An improved method for synthesis of the silicoaluminophosphate molecular sieves SAPO-5, SAPO-11 and SAPO-31", *Microporous and Mesoporous Materials*, 31, pp. 321-331.
- (27) SKINNER, S. y KILNER, J. (2003). "Oxygen ion conductors". *Materials Today*, pp. 30-37.
- (28) SKINNER, S. y KILNER, J. (2003). *Materials Today*, ISSN, 1369-7021, pp. 30-36.
- (29) WALTER, G.W. (1986). "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals". *Corrosion Science*, 26, número 9, pp. 681-703.
- (30) WANG, LI-JUN y CHANG, W. G. (2002). "Synthesis of High Si-containing SAPO 11 by post-Si method", *Chemistry Letters*, pp. 1012-1013.
- (31) WENFU, Y.,; JIHONG, YU; YI, LI y ZHAN, SHI (2002). "Synthesis y characterization of a new layered Aluminophosphate". *Journal Solid State Chemistry*, pp. 282-288.