



EFFECTO DEL POLIETILENGLICOL (PEG) Y LA POLIETILENIMINA (PEI) PARA LA SUSPENSIÓN DE PARTICULAS DE NiO-YSZ EN MEDIO ACUOSO

I.L. Samperio-Gómez^a, A.M. Bolarín-Miró^a, F. Sánchez-De Jesús^a, C.A. Cortés-Escobedo^b, F. Legorreta-García^a, L.E. Hernández-Cruz^a

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-AACTyM, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, e-mail: anabolarin@msn.com

^b Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN

Resumen.

En este trabajo se realizó un estudio para la formación de suspensiones de mezclas de partículas cerámicas de NiO+8YSZ en agua desionizada (AD), evaluando el efecto que tiene la presencia de agentes dispersantes del tipo polielectrolito (PE): Polietilenglicol (PEG) y Polietilenimina (PEI) sobre su comportamiento. Los resultados de este estudio serán de utilidad en la elaboración de mini-tubos cerámicos, para su aplicación como ánodos tubulares en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), mediante el método de vaciado de suspensiones. Las suspensiones se obtuvieron moliendo durante un tiempo de 3 hrs mezclas de polvos de NiO y 8YSZ con una relación de 70:30 en peso, empleando una relación polvo:agua de 1:5 en peso, en un molino de bolas de alta energía. Las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de difracción de luz láser (DLL) permitieron evaluar físicamente los polvos cerámicos de partida y después de haber sido molidos. Se empleó la técnica de potencial zeta para evaluar la interacción entre las partículas en suspensión, variando el pH de la suspensión desde 1 hasta 11. Se complementó el estudio con la inspección visual de la suspensión en función del pH. Los resultados obtenidos en MEB muestran una muy buena dispersión de las partículas de NiO y de 8YSZ, usando DLL fue posible determinar que el tamaño medio de partícula es <70 μm y los resultados de potencial Z permitieron establecer que las suspensiones con PEG y AD son estables a pH de 3, mientras que para la suspensión de PEI es estable a pH de 10, con estos resultados se puede optimizar los parámetros de vaciado.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente en la fabricación de celdas de combustible de óxidos sólidos soportadas en el ánodo, se utiliza como ánodo un cermet Ni-8YSZ, el cual se puede obtener a partir de mezclas de óxidos de estos metales y posterior reducción del NiO en atmósfera controlada (H_2). Por otro lado, uno de los principales retos en este tipo de celdas de combustible es incrementar la superficie de contacto entre el hidrógeno y el ánodo. Una forma de incrementar esta superficie es haciendo pasar el gas por el interior de tubos cuya superficie interna esté compuesta de ánodos, que sean el soporte de la celda de combustible. Esto se consigue empleando mini-tubos de NiO-8YSZ de dimensiones 100 mm de longitud x 3 mm de diámetro y 0.3 mm de espesor, los cuales son muy difíciles de procesar adecuadamente [1]. El paso de consolidación de polvos es uno de los más importantes en el procesamiento de cerámicos. El método de vaciado de suspensiones nos ayuda a obtener una estructura porosa en los cerámicos. La preparación de suspensiones con propiedades satisfactorias es una etapa fundamental en la fabricación de materiales cerámicos por esta técnica [2].

Si una suspensión cambia su carga neta superficial como resultado exclusivo de la adsorción de iones H^+ u OH^- , el pH en el que se produce el cambio de signo recibe el nombre de punto isoeléctrico (Stumm y Morgan, 1996) [3].

Para preparar las suspensiones, se deben considerar las propiedades de superficie de las partículas involucradas, en este caso, óxidos, de zirconia, itria y níquel. Algunos investigadores



como E. Djurado y E. Meunier prepararon suspensiones de TPZ a partir de mezclas de $ZrO(NO_3)$ y $Y(NO_3)$ en agua destilada [4]. D. Jing y et. al., utilizaron goma arábica como aglutinante y dispersante del YSZ en una solución de agua y etanol [5]. K. Sato y S. Ohara disolvieron $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en agua desionizada con una concentración de iones metálicos 0.2 M [6]. S. K. Pratihari y et. al., mezclaron NiO-YSZ en una solución acuosa de $SnCl_2$ y $PdCl_2$ [7].

Respecto a los agentes dispersantes, se han realizado investigaciones en torno al efecto de las propiedades surfactantes de algunos sistemas, S.S. Lukashenko y et. al., realizaron estudios sobre la influencia de la polietilimina en cationes surfactantes [8]. Z.S. Rak discutió sobre la importancia del PEG como agente dispersante [9]. R. Z. Liu y et. al., utilizaron PEG como un plastificante para darle flexibilidad a los tubos y polivinilbutil como aglutinante para darle fuerza al tubo después de que el disolvente se evapora [10].

El objetivo de este trabajo de investigación es evaluar el comportamiento de las suspensiones de óxido de níquel con circonia estabilizada con itria (NiO-8YSZ) en tres soluciones: agua desionizada (AD), AD con 1% Polietilenglicol y AD con 1% de Polietilimina, (NiO-8YSZ/AD, NiO-8YSZ/AD+PEG y NiO-8YSZ/AD+PEI), para determinar el valor de pH en el cual las suspensiones son estables.

2. EXPERIMENTACIÓN

Para realizar este estudio se utilizaron polvos de óxido de níquel y circonia estabilizada con itria, ambos de la marca sigma-aldrich con una pureza del 99.9% y 99.8% respectivamente y con un tamaño de partícula < 100 nm, también se utilizaron dos polielectrolitos (Polietilenglicol, PEG y Polietilimina, PEI) de la misma marca que los polvos.

La parte experimental se divide en 5 etapas como se muestra en la figura 1.

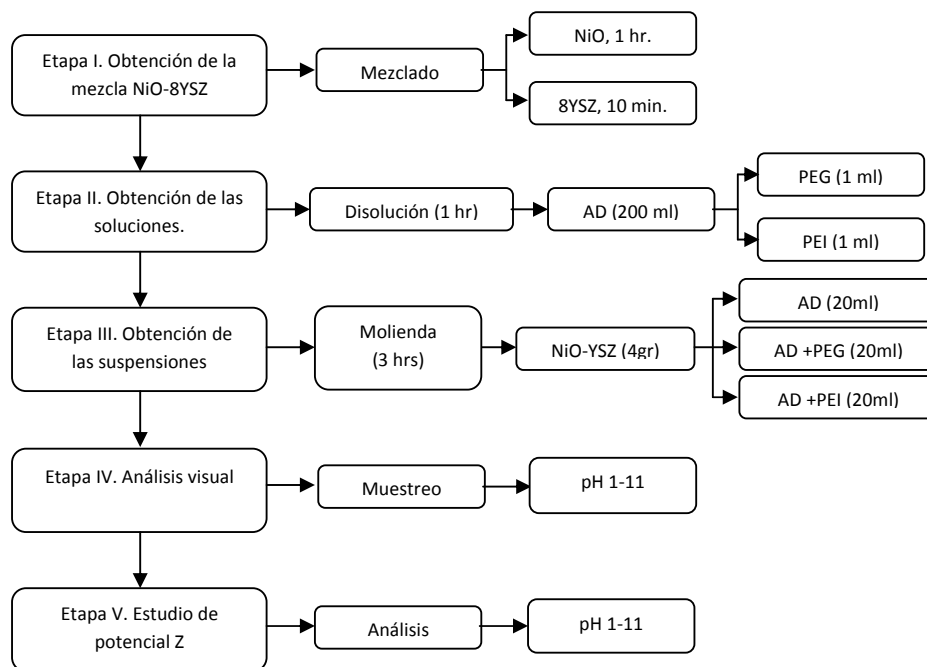


Figura 1. Método experimental.

En la figura 1 se observa que el método experimental está dividido en 5 etapas, la primera parte consiste en preparar mezclas de NiO-8YSZ en una proporción de 70-30 % en peso, para

esto se utilizó un molino de alta energía y como medios de molienda contenedores y bolas de circonia, se realizó una pre-molienda del NiO durante 1 h y después se mezcla con el 8YSZ durante 10 min. La segunda parte consiste en preparar las soluciones de AD+PEG y AD+PEI en una relación de 200:1, esto se realizó en una parrilla de agitación durante 1 h. La tercera parte consistió en preparar las tres suspensiones:

- (i) NiO-8YSZ/AD
- (ii) NiO-8YSZ/AD+PEG
- (iii) NiO-8YSZ/AD+PEI

Para obtener estas suspensiones se mezclaron en el molino 4 gr de NiO-8YSZ con 20 ml de cada solución durante 3 hrs.

La cuarta etapa fue realizar una evaluación visual de las suspensiones preparadas. El estudio consiste en tomar una muestra pequeña (3 ml) de la suspensión modificando su valor de pH desde 1 hasta 11 con la finalidad de determinar el valor de pH que hace que las partículas permanezcan en suspensión de manera estable...

La última etapa consistió en realizar estudios de potencial Z para cada una de las suspensiones a pH de 1-11 y de este modo corroborar lo mostrado en el estudio visual.

3. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados del análisis visual y los resultados de potencial Z para cada una de las suspensiones.

3.1. Análisis visual.

En las figuras 2, 3 y 4 se muestran los estudios visuales realizados a las suspensiones obtenidas.

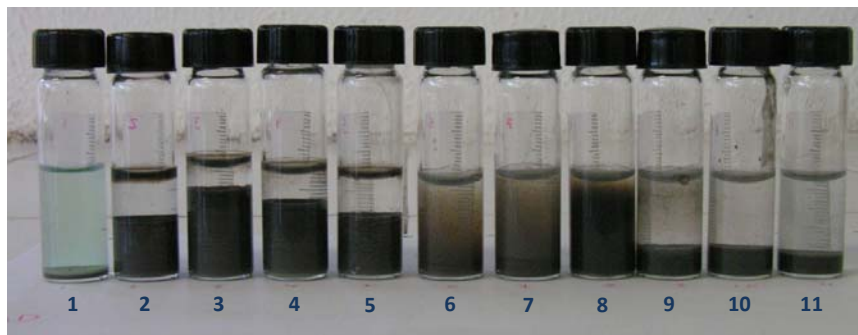


Figura 2. Suspensiones de NiO-8YSZ/AD con valores de pH desde 1 hasta 11.

En la figura 2 se muestra la suspensión de NiO-8YSZ/AD, donde se observa que después de 12 hrs la suspensión es estable a pH de 2, 3, 4 y 5, es decir, que la sedimentación es más lenta que en la suspensión de pH 1. Se puede decir que las suspensiones a pH de 6, 7 y 8 son estables pero como se puede observar una parte está suspendida y otra está sedimentada, en los demás valores de pH se observa una sedimentación de la mezcla de NiO-8YSZ. La sedimentación parcial, tal vez sea debida al comportamiento de las cargas de los óxidos NiO e 8YSZ en los valores de pH de 6, 7 y 8, a diferencia de las suspensiones a pH de 2, 3, 4 y 5, donde se observa que todas las partículas se sedimentan a la vez.



Figura 3. Suspensiones de NiO-8YSZ/AD+PEG con valores de pH, desde 1 hasta 11.

En la figura 3 podemos ver el comportamiento de las suspensiones de NiO-8YSZ/AD+PEG a valores de pH de 1 hasta 11, donde existen interacciones de tipo estérico que se relaciona con la viscosidad. En esta figura se aprecia que las suspensiones son estables a pH de 2, 3 y 4, también se visualiza que a valores de 5, 6, 7 y 8 se presentan partículas en suspensión pero a la vez hay una gran cantidad de partículas sedimentadas y a pH de 9, 10 y 11 las partículas de NiO-8YSZ se encuentran sedimentadas por lo cual las suspensiones son inestables.

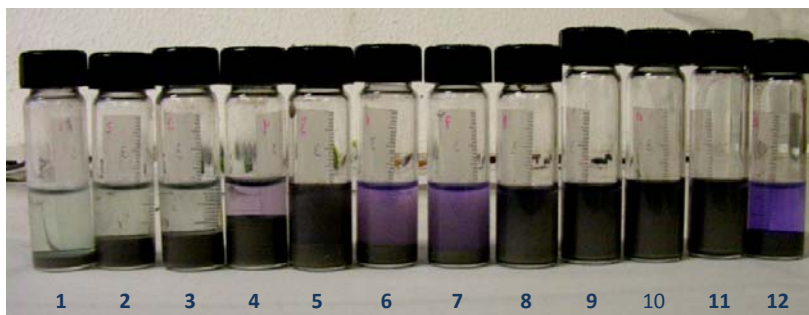


Figura 4. Suspensiones de NiO-8YSZ/AD+PEI a valores de pH de 1 hasta 12.

En la figura 4, se muestran las suspensiones de NiO-8YSZ/AD+PEI, en ellas se aprecian efectos de tipo electroestéricas, modificando las cargas (pH), pero también las propiedades tribológicas del medio. En esta figura se observa que las suspensiones presentan estabilidad con valores de pH de 8, 9, 10 y 11, podría considerarse que a pH de 5 podría ser estable, pero se presenta una parte en suspensión y otra sedimentada.

En todos los casos, a pH de 1, se observa un color verde en el sobrenadante de las suspensiones preparadas, lo que puede indicar la disociación del níquel. Pero en el caso de las suspensiones con polietilenimina, también podemos observar que las suspensiones a partir de pH 4 presentan un color morado, esto puede deberse a la oxidación del níquel, el ataque químico empieza a presentarse después de una hora.

3.2. Potencial Z.

Se realizaron estudios de potencial Z para poder determinar los valores de pH donde las suspensiones son estables esto es, de acuerdo a sus cargas, cuando el potencial Z sea diferente de cero. Mediante esta caracterización se obtiene el efecto eléctrico de las cargas del medio en la estabilidad de la suspensión.

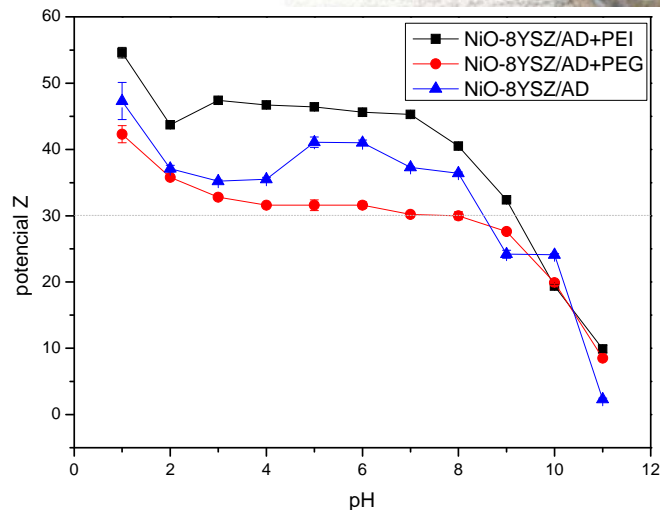


Figura 5. Gráfico de potencial Z para mezclas de NiO-8YSZ en una proporción de 70-30 respectivamente en tres soluciones (AD+PEG, AD+PEI y AD).

En la figura 5 se observa el comportamiento de la mezcla de NiO-8YSZ en tres soluciones AD+PEG, AD+PEI y AD, las primeras dos soluciones se hicieron en una proporción de 1:200. De acuerdo al manual del equipo de potencial Z de la marca Malvern Instruments por encima de 30 mV o por debajo -30 mV las suspensiones son estables, por lo tanto podemos decir que a pH de 1 hasta 8 las cargas son positivas y existe una repulsión entre ellas. Lo que hace que las partículas de NiO-8YSZ se mantengan en suspensión en las tres soluciones, esto considerando solamente la interacción de cargas.

Las suspensiones de NiO-8YSZ/AD+PEI y NiO-8YSZ/AD+PEG presentan una estabilidad a valores de pH de 3 a 7, esto se debe a que la afectación de la suspensión es de tipo electroestérica, sin embargo, en el caso de la suspensión de NiO-8YSZ/AD podemos observar que existen diferentes variaciones de las cargas por lo tanto, existen diferentes pH a los cuales la suspensión puede mantenerse estable.

En el potencial Z existen tres factores que se deben tomar en cuenta para poder interpretar lo que pasa en las suspensiones analizadas. El primero se puede deber al factor estérico donde existe un impedimento en la sedimentación de partículas, causado por la influencia de un grupo funcional de una molécula en el medio, el segundo factor es el electrostático que se refiere a las interacciones de tipo eléctricas de la superficie de las partículas y por último al efecto electroestérico que se refiere a la mezcla de los dos tipos de interacción anteriores. En el caso de la suspensión de PEI existe un efecto electroestérico, y en el caso de las suspensiones de AD y PEG se ven afectadas por los factores electrostáticos y estéricos.

4. CONCLUSIONES

Los estudios realizados muestran que existen dos tipos de interacciones entre las partículas y el medio para que se puedan obtener suspensiones estables. En el estudio visual podemos observar que las suspensiones de NiO-8YSZ/AD y NiO-8YSZ/AD+PEG tienen el mismo comportamiento y podemos apreciar que las suspensiones son estables a pH de 2, 3 y 4. También se observa que en el intervalo de pH desde 4 hasta 8 se siguen presentando partículas en suspensión pero con sedimentaciones de partículas. A diferencia de la suspensión de NiO-8YSZ/AD+PEI que presenta una estabilidad a valores de pH de 8, 9, 10 y 11, pero también presenta partículas suspendidas con sedimentaciones a valores de pH de 4 a 7. Comparándolo con el estudio de potencial Z se ve que para el caso de las suspensiones de AD y AD+PEG esto es verdad pero para el caso de la suspensión con AD+PEI es falso.



BIBLIOGRAFÍA.

1. R. Campana y et. al., "SOFC mini-tubulares basadas en YSZ", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vol. 47, 4, 2008, pp. 189-195.
2. L.B. Garrido y E.F. Aglietti, "Suspensiones concentradas de alúmina y zircón para colada en moldes de yeso", Memorias del IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y fatiga, Jornadas SAM 2000, pp. 949-956.
3. A. Vázquez González. et. al., "Determinación del punto isoeléctrico de residuos de grano fino y su potencial uso en la neutralización de aguas ácidas", Rev. de la Soc. Esp. de Mineralogía, Macla No. 9, 2008, pp. 255-256.
4. E. Djurado and E. Meunier, "Synthesis of doped and undoped nanopowder of tetragonal polycrystalline zirconia (TPZ) by Spray-Pyrolysis", Journal of Solid State Chemistry, Vol. 141, 1998, pp. 191-198.
5. D. Jing y et. al., "Preparation of YSZ solid electrolyte by slip casting and its properties", Rare Metals, Vol. 28, 4, 2009, pp. 372-377.
6. K. Sato y S. Ohara, "Synthesis of NiO/YSZ Nanocomposite particles using Co-precipitation method", Transactions of JWRI, Vol. 38, 1, 2009, pp. 85-88.
7. S. K. Pratihari y et. al., "Properties of NiO/YSZ porous cermets prepared by electroless coating technique for SOFC anode application", J Mater Sci, vol. 42, 2007, pp. 7220-7226.
8. S.S. Lukashenko y et. al., "Systems Based on the hydrophobically modified poly (ethylene imines) and surfactants: aggregation and catalysis", Colloid Journal, Vol. 70, 3, 2008, pp. 317-326.
9. Z. S. Rak, "New trends in powder injection moulding", Power Metallurgy and Ceramics, Vol. 38, 3-4, 1999, pp. 126-132.
10. R.Z. Liu y et. al., "Dip-coating and co-sintering technologies for fabricating tubular solid oxide fuel cells", J Solid State Electrochem, Vol. 13, 2009, pp. 1905-1911.