

Síntesis y caracterización de mezclas de óxidos de cobalto y titanio por aleado mecánico y SOL-GEL

R. Basurto-Sánchez¹, J. Bonifacio-Martínez, S.M Fernández-Valverde
Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca, s/n.
La Marquesa, Ocoyoacac; C.P. 52750.

Tel. (55) 53297200 al 10 ext 2278, fax 55 53297301,
correo-e; rafael.basurto@inin.gob.mx

Resumen

Las técnicas de aleado mecánico seguida por combustión y la de Sol-Gel, se utilizaron para la síntesis del CoTiO_3 . Con la primera técnica se utilizó Co_3O_4 obteniendo en un molino de bolas SPEX en atmósfera de argón, usando nitrato de cobalto y urea, la combustión se realizó a 400 y 500 ° la caracterización por difracción de rayos X mostró la obtención del óxido de valencia mixta de cobalto con tamaño de cristalito de 10 a 12.5 nm y el tamaño de partícula de 60 a 75 nm se obtuvo por SEM. Para la obtención del Co_3O_4 obtenido se mezcló con TiO_2 , en una relación en peso (1:1) y con un tiempo de molienda de 2.5 h. y la combustión a 800 °C. se logró preparar el CoTiO_3 , El óxido mixto de titanio cobalto se obtuvo además por la técnica de Sol-Gel a partir de cloruro de cobalto y propóxido de titanio en ácido acético-agua, el gel se calcinó a temperaturas de: 300, 500, 700, y 900 °C, encontrando que esta última temperatura es a la que se obtiene el compuesto con tamaño de cristalito de 50 a 75 nm.

1. Introducción

La sociedad actual demanda sistemas energéticos que presenten un daño mínimo al ambiente y a la salud, una de las propuestas más interesantes son las celdas de combustible que utilizan hidrógeno, el cual es uno de los elementos más abundantes en el Universo. En la Tierra, este elemento no se encuentra libre sino combinado con otros elementos formando hidrocarburos, agua, etc. Por lo que se convierte en una fuente de energía secundaria, la cual puede ser

aprovechada para almacenar las fuentes primarias de energía como son la eólica, solar, etc.^{1,2} la quema directa del hidrógeno produce una cierta cantidad de óxidos nitrosos, en cambio es posible utilizar celdas de combustible en las cuales por una reacción electroquímica se pueden recombinar el hidrógeno y el oxígeno produciendo agua, energía y un poco de calor.^{3,4}

Las celdas de combustible se utilizan en las naves espaciales para proporcionar energía y agua a los astronautas. Las hay

de diversos tipos y cuentan con un amplio espectro de aplicación. Éstas van desde unidades destinadas a suplir energía a equipos pequeños como celulares y computadoras, hasta grandes centrales generadoras, pasando por aplicaciones en la industria automotriz para los vehículos de emisión cero⁵, para lo cual se tienen como elección las celdas de membrana intercambiadora de protones, mejor conocida como tipo PEM por las siglas en inglés de Proton Exchange Membrane las cuales trabajan en medio ácido. Dichas celdas utilizan en su gran mayoría el platino como electrocatalizador, una alternativa viable es la utilización de celdas de combustible alcalinas las cuales no necesitan de metales nobles para su funcionamiento, en esta investigación se realiza la síntesis del óxido de cobalto de valencia mixta Co_3O_4 , y del óxido de cobalto-titanio CoTiO_3 , ambos por una técnica combinada de aleado mecánico y combustión^{6,7,8} y el óxido mixto de cobalto titanio con la finalidad de determinar posteriormente sus propiedades electroquímicas para la reacción de reducción de oxígeno en medio de hidróxido de potasio. Para el proceso de Sol-Gel se utilizó la técnica de Huo⁹.

2. Condiciones experimentales

2.1 Aleado Mecánico y combustión química por técnicas establecidas en el laboratorio.

a) Obtención del Co_3O_4

El óxido de valencia mixta de cobalto se sintetizó a partir de nitrato de cobalto y urea, en una relación molar 1:1. La mezcla de ambos compuestos se colocó en el contenedor del molino de bolas, SPEX, se agregó una relación en peso de bolas de 1:4, con bolas de 6 mm de diámetro. Se cerró el contenedor y se le introdujo argón a la presión atmosférica, los tiempos de molienda fueron de 2.5 horas y 5 horas. Al finalizar el proceso el material obtenido se separó en dos partes, ambas se sometieron a combustión química por un tiempo de 5 minutos, la primera a 400 °C y la segunda a 500 °C.

b) Obtención del CoTiO_3

El óxido de cobalto obtenido en el proceso anterior se mezcló con óxido de titanio (1:1) y urea, la relación en peso de bolas fue de 1:8, con un tiempo de molienda de 2.5 horas, parando el proceso y limpiando, todo en atmósfera de argón, a la hora de haber iniciado el proceso. Al final del proceso se sometió a combustión química, por un tiempo de 5 minutos a 800°C

Caracterización del Co_3O_4 y del CoTiO_3

2.2 Proceso Sol-Gel para CoTiO_3 .

a) Para esta técnica⁹ se emplean como precursores, cantidades equimolares de: cloruro de cobalto hexahidratado y propóxido de titanio, estabilizándolos con acetilacetona para evitar la hidrólisis del propóxido de titanio y disolviéndolo en una solución de ácido acético y agua (1:1) a temperatura ambiente y una agitación constante. Se agrega a esta solución, ácido cítrico, en una relación molar ($CA/Ti^{4+} + Co^{2+}$) de (2.5:1). Obteniendo, una solución precursora estable, de color rojo transparente con concentración de 0.05 M de Co^{2+} y Ti^{4+} respectivamente. El precursor es secado a 80 °C durante 4 horas, a 100 °C durante 10 horas, 120 °C durante 2 horas y 150 °C durante 1 hora. El color de la solución fue cambiando de rojo a rojo profundo o rojo fuerte, y negro sucesivamente. Posteriormente, el producto obtenido se llevó a calcinación a 300 °C, 500 °C, 700 °C y 900 °C, en tiempos de 3 horas para cada temperatura, obteniendo polvos de color café oscuro a negro, conforme se fue incrementando la temperatura.

La caracterización se realizó por difracción de rayos X en un Difractómetro marca Siemens D 5000, el cual utiliza la $K\alpha$ del cobre, en un intervalo de 20 a 80 grados

en geometría 2θ , a un voltaje de 35 KV y una corriente de 25 mA. La morfología del compuesto y el análisis químico se realizaron en un microscopio electrónico de barrido de alto vacío Philips XL-30 acoplado a un detector de rayos X de silicio-litio marca EDAX, que permite realizar el análisis elemental a partir de la energía de los rayos X generados en el decaimiento Auger. En el análisis se utilizó cinta de aluminio para evitar la presencia de carbón proveniente del soporte.

3.- Resultados y discusión

La figura 1, muestra las imágenes obtenida por microscopía de barrido del $CoTiO_3$, obtenido por aleado mecánico y combustión y en la figura 2 se muestran

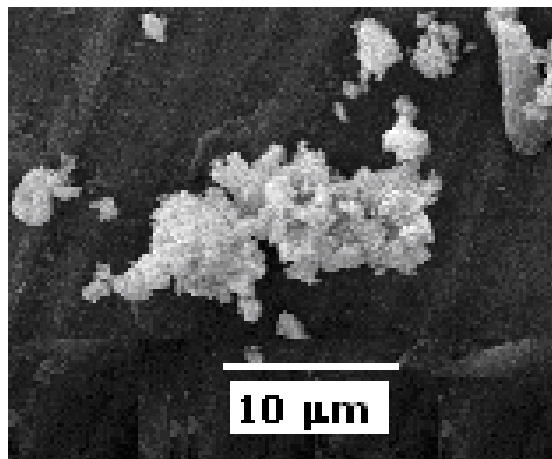
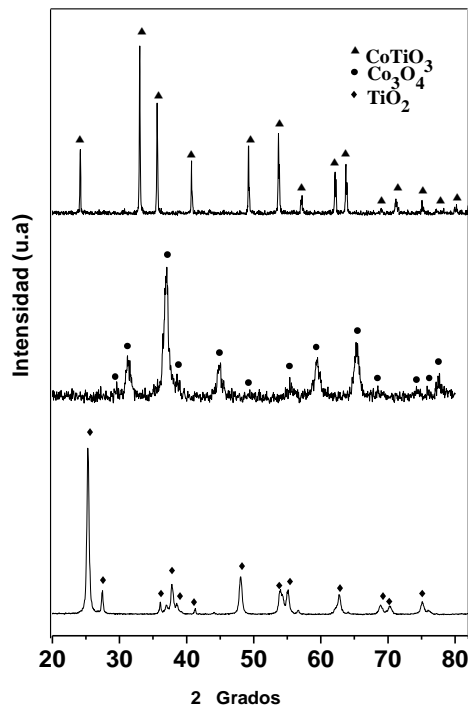


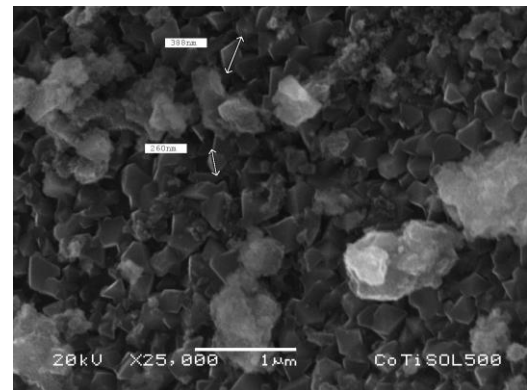
Figura 1 imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido del $CoTiO_3$ obtenido por aleado mecánico y combustión

los difractogramas de los compuestos obtenidos a partir del nitrato de cobalto y de las mezclas de este compuesto con el óxido de de titanio el espectro de en medio corresponde al Co_3O_4 la tarjeta JCPDS 42-1467 y el superior al CoTiO_3 correspondiente al patrón 01-077-1373, para comparación se muestra el espectro de difracción óxido de titanio utilizado en la síntesis.

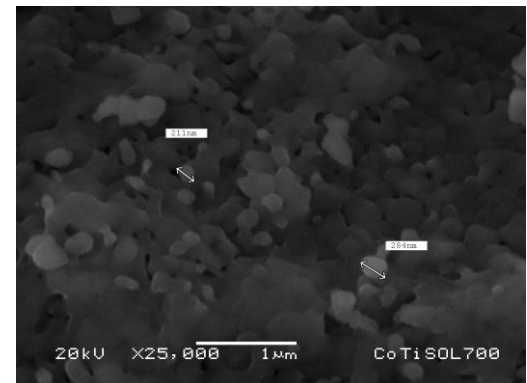


.Figura 2. Espectros de difracción de Rayos X

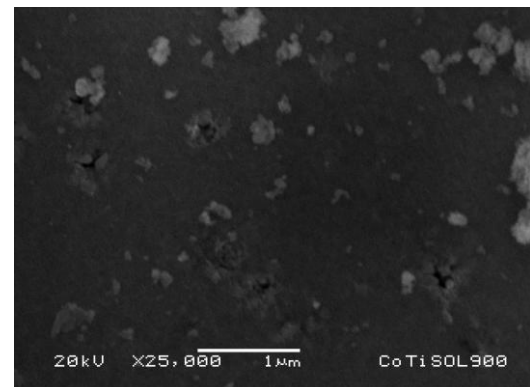
El análisis de los picos de difracción de rayos X para el CoTiO_3 mostró cristalitas de 60-75 nm.



(a)



(b)



(c)

Figura 3- Microscopías obtenidas por barrido de los compuestos sintetizados por Sol Gel y calentados a : (a) 500 °C, (b) 700 °C y (c) 900 °C

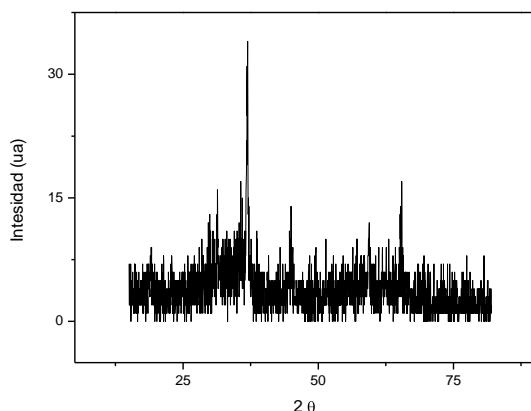


Figura4) Espectro de difracción de Rayos X del compuesto obtenido por Sol-Gel, calcinado a 500 °C, 3 hrs.

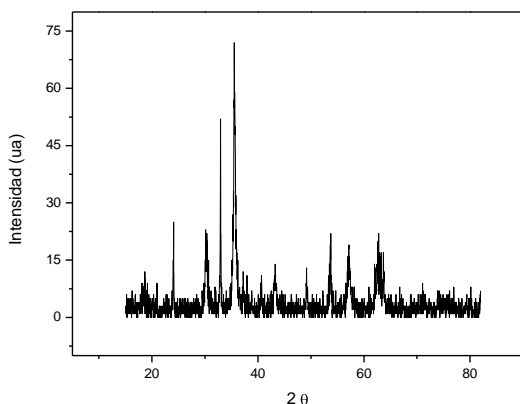


Figura 5) Espectro de difracción de Rayos X del coompuesto obtenido por Sol-Gel, calcinado a 700 °C, 3 hrs

4.- Conclusiones

La técnica de aleado mecánico modificada por combustión, permitió la obtención del óxido de valencia mixta de cobalto y de cobalto titanio, los compuestos obtenidos

por el método Sol-Gel, muestran que el óxido mixto de titanio cobalto se obtiene a los 900 grados, con una contaminación muy pequeña de otro compuesto de Co-Ti-O. por lo que se realizaran nuevas síntesis para establecer las condiciones y eliminar la impureza. El tamaño de cristal en el óxido mixto de cobalto titanio obtenido por sol gel muestra cristalitas del 50 a 75 nm.

5.- Agradecimientos

A los técnicos del Depto. de Química, a Leticia Carapia por DRX y Jorge Pérez del microscopio electrónico de bajo vacío.

Esta Investigación forma parte del proyecto CB-906 del ININ. Los autores agradecen a CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CB-2007-01-84970.

6.- Referencias

- 1- A Damjanovic, J O'M Bockris, Conway Be Eds.. "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 5, Plenum, New York, pp. 369. (1969).
- 2- S.M Fernández-Valverde., "Hydrogen as energy source to avoid enviroment pollution", *Geofísica Internacional*, 41 (2002) 223-228.
- 3-N. Alonso Vante.- *Materiales aspectos fundamentales y aplicaciones e-*

- libro.net, 1^a edición, Buenos Aires Argentina (2003).
- 4- J. M. J. L. Blomen & M. N Mugerwa., *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York and London (1993);
 - Corti R. Horacio. 2000. "*Desarrollo de celdas de combustible para generación de energía distribuida o móvil*". Comisión Nacional de Energía Atómica (Chile), 77, pp. 114-130.
 - 5- A. John Appleby. "The electrochemical engine for vehicles" *Scientific American*, July 1999. p. 56-57.
 - 6- P. D Tsokov, V. N. Blaskov, Y. Sv. Stefanov, T. M. Dodrev, Synthesis of cobalt titanates and their stability in sulphate solutions, *J. Of Intern. Research Publications*, Volume 1 (2006), 24-30.
 - 7- F. Granados-Correa, J. Bonifacio-Martínez, V.H. Lara, P. Bosch, S. Bulbulian, Cobalt sorption properties of MgO prepared by solution combustion, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4588-4694
 - 8- M.A.García Contreras Electrocatalizadores a Base de Platino, Cobalto y Niquel Preparados por Aleado Mecánico y CVD para la Reacción de Reducción de Oxígeno. Tesis Doctoral ESQUIE_IPN, 2008.
 - 9- H. Y. He. Synthesis and characterization of CoTiO₃ powders prepared via sol-gel method.. *Powder Metallurgy* 2008 VOL 51 NO 3.