

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE ÓXIDOS DE COBALTO Y TITANIO OBTENIDAS POR SOL-GEL Y SU RESPUESTA PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO

R. Basurto-Sanchez, 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

El CoTiO_3 se sintetizó por la técnica de Sol-Gel empleando cantidades equimolares de cloruro de cobalto hexahidratado y propóxido de titanio (estabilizándolo con acetilacetona), la mezcla se disolvió en una solución de ácido acético y agua (1:1) a temperatura ambiente y a agitación constante, se agregó ácido cítrico en una relación molar ($\text{AC}/\text{Ti}^{4+} + \text{Co}^{2+}$) de (2.5:1) obteniendo una solución precursora estable de color rojo transparente de Co^{2+} y Ti^{4+} . El precursor se secó a 80 °C durante 4 h a 100 °C, por 10 h, a 120 °C durante 2 h y 150 °C durante 1 h. El color de la solución fue cambiando de rojo a rojo profundo o rojo fuerte y negro sucesivamente. Posteriormente, el producto obtenido se calcinó a 900 °C por 3 horas. El producto se caracterizó por: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido de Bajo Vacío y la composición química se determinó con la energía de los rayos X emitidos utilizando un detector de silicio-litio. Las imágenes de microscopía muestran aglomerados porosos formados por partículas nanométricas y el análisis químico confirma la presencia de titanio, cobalto y oxígeno. El espectro de DRX confirma la cristalografía del CoTiO_3 . El desempeño electroquímico para la reacción de reducción de oxígeno (RRO), nos muestran que el CoTiO_3 sintetizado por Sol-Gel, tiene una buena actividad catalítica

Palabras clave: Sol-Gel, calcinado, combustión, titanato de cobalto.

1.- Introducción

El ambiente se ha deteriorado con la utilización de las tecnologías generadoras de energía convencionales, combustión interna, ciclo combinado que usan combustibles naturales no renovables, como el gas natural y el petróleo. Las necesidades energéticas en el mundo se han incrementado, por lo que la sociedad mundial moderna se enfrenta al enorme reto de encontrar alternativas viables para la generación de energía que no sean contaminantes, entre esas alternativas se encuentran la energía nuclear, la geotermia, la solar, la eólica, etc., en especial estas dos últimas son intermitentes y es necesario almacenarlas[1]. El hidrógeno es sin duda alguna, el vector para el aprovechamiento de esta nueva generación de fuentes energéticas.

El hidrógeno no se encuentra libre en la atmósfera, sino combinado con otros elementos formando hidrocarburos, agua, etc., de los cuales es necesario separarlo aprovechando las fuentes primarias de energía, como son la eólica, solar, etc.[2,3]. Al ser utilizado como energético, el hidrógeno al quemarlo de manera directa produce óxidos nitrosos y para evitarlos, 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 calor.[4,5]

Las celdas de combustible en la actualidad se utilizan de maneras diversas; en naves espaciales, para proporcionar energía y agua a los astronautas, en unidades destinadas a suministrar energía a equipos pequeños como teléfonos celulares y computadoras, hasta grandes centrales generadoras, pasando por aplicaciones en la industria automotriz para los vehículos de emisión cero[6]. 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 realizó la síntesis del óxido de cobalto-titanio (CoTiO_3), por la técnica de Sol-Gel y se determinó su desempeño electroquímico para la RRO en medio alcalino, KOH 0.5M.

2.- Condiciones experimentales

a) Obtención del CoTiO_3

A una solución de ácido acético y agua en una relación de 1:1, a temperatura ambiente y con agitación se le agregaron como precursores⁷ para la obtención del titanato de cobalto, cantidades equimolares de cloruro de cobalto hexahidratado y propóxido de titanio estabilizados con un poco de acetilacetona, para evitar la hidrólisis del propóxido de titanio. A esta solución se agrega ácido cítrico en una relación molar de $\text{CA}/(\text{Ti}^{4+} + \text{Co}^{2+}) = 2.5:1$, manteniendo la agitación constante. La solución obtenida fue de color rojo transparente con concentración de 0.05 M de Co^{2+} y Ti^{4+} respectivamente. La solución se calentó a 80 °C durante 4 horas, llevándola a un secado total 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 y al ir enfriándose tornó a verde oscuro.

b) Caracterización del CoTiO_3

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.

La determinación del tamaño de cristalito, se realiza seleccionando tres picos del difractograma obtenido de DRX, el ángulo 2θ y el ancho de la altura media del pico (FWHM) y aplicándolos en la ecuación de Scherrer[8];

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

c) Reacción de reducción de oxígeno.

La respuesta electroquímica para la reducción de oxígeno, se hizo utilizando una celda electroquímica de vidrio con una capacidad de 100 ml, el electrodo de referencia fue $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ y el contra electrodo una malla de platino, electrodo auxiliar (alambre de platino) y el electrodo de trabajo, para el cual se utilizó una base de acero inoxidable recubierto de nylamid como material aislante y una pasta de grafito con parafina líquida; la pasta de grafito se preparó con una relación en peso de 5 g de grafito y 3 g de parafina grado espectroscópico y se colocó aproximadamente 4/5 de la pasta en el electrodo, la parte restante se rellenó con la mezcla del óxido a evaluar en la RRO y el material de grafito, en KOH 0.5M.

Los electrodos fueron activados, previo al estudio de la RRO, con barridos de potencial en atmósfera de nitrógeno y al final se estableció su comportamiento en dicho medio. La RRO se realizó en un Potenciostato/Galvanostato Princeton Applied Research modelo 273. El desempeño del electrodo para la RRO se realizó por voltamperometría lineal, utilizando un electrodo disco rotatorio EG&G modelo 636, a velocidades de rotación de 100, 200, 400, 600 900 y 1600 rpm con velocidades de barrido de potencial de 20 mVs^{-1}

3.- Resultados y discusión

La figura 1 muestra la imagen obtenida por microscopía de barrido del CoTiO_3 , allí se observa que son aglomerados de partículas.

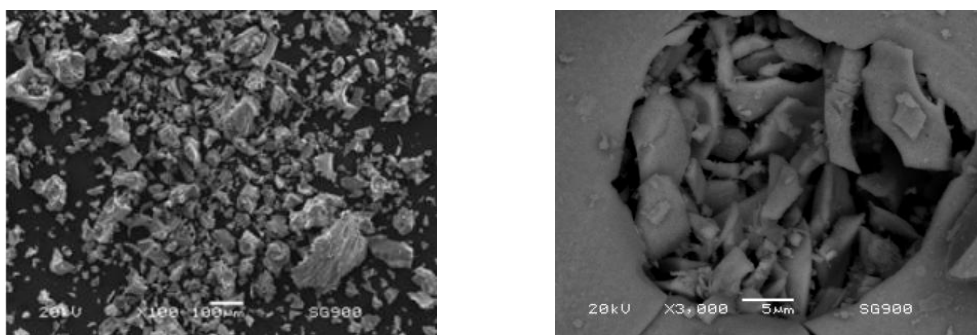


Figura 1. Micrografías del CoTiO_3

La figura 2 muestra el difractograma del CoTiO_3 (tarjeta JPDF 00-015-0866) como componente principal, calcinado a 900°C , 3 h, confirmando así que a pesar de tener aglomerados de partículas, se formó el CoTiO_3 por Sol-Gel.

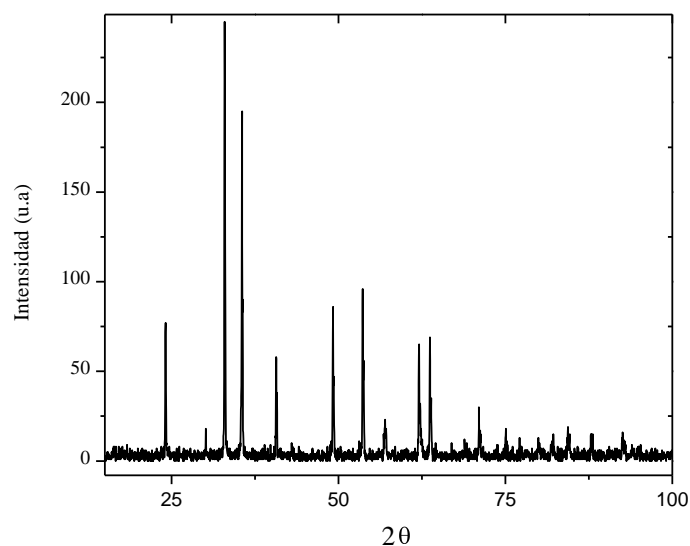


Figura 2. Espectro de difracción de Rayos X del CoTiO_3 obtenido calcinado a 900°C por 3 horas

El análisis del ancho de los picos de difracción de rayos X permitió determinar un tamaño de cristalito de aproximadamente 64 nm.

La figura 3 muestra el voltamograma cíclico de activación, del CoTiO_3 , en $\text{KOH } 0.5 \text{ M}$. Este óxido presenta respuesta para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino 0.5 M, y es estable.

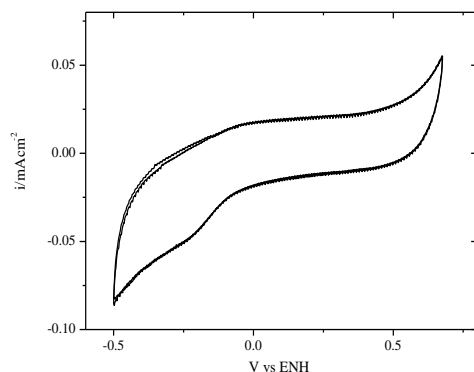


Figura 3. Voltamograma cíclico del CoTiO_3 en $\text{KOH } 0.5\text{M}$, a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1}

Para la determinación de la actividad catalítica del CoTiO_3 , el electrolito alcalino fue saturado con oxígeno durante 30 minutos y se realizó la voltametría lineal con el electrodo disco rotatorio a velocidades de 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm.

La figura 4 muestra la voltametría lineal del CoTiO_3 , a 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm, en medio alcalino KOH 0.5 M. Puede verse que la actividad mostrada por este material para la RRO es buena, siendo el valor máximo para 1600 rpm del orden de 3.8 mA cm^{-2} . La densidad de corriente está referida al área geométrica del electrodo. También se observa que la RRO inicia a un valor de potencial de 0.03 V, por lo que el sobrepotencial será de $0.401 - 0.03 = 0.371 \text{ mV}$ (0.401 V es el valor termodinámico para la RRO en medio alcalino[9]). Los valores obtenidos de densidad de corriente y sobre potencial nos muestran que el CoTiO_3 sintetizado por Sol-Gel, tiene una buena actividad catalítica, comparada con la que se han obtenido de otros materiales reportados en la literatura[10, 11, 12]

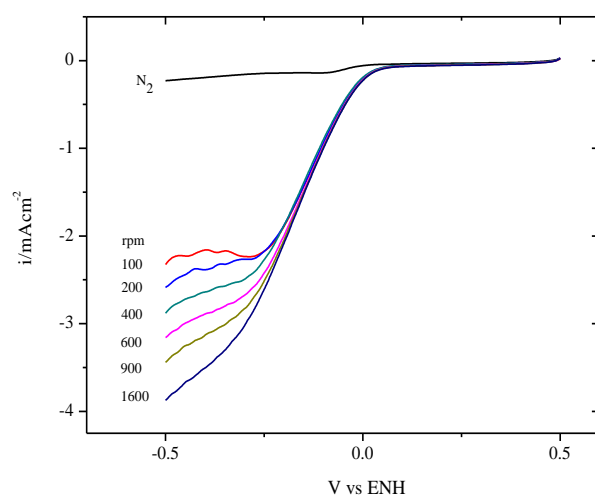


Figura 4. Curvas de polarización i vs E de la RRO del CoTiO_3 en medio de KOH 0.5M N_2 (línea base) y en oxígeno a 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm.

4.- Conclusión

La técnica Sol-Gel, modificada por combustión, permitió la obtención de los óxidos de cobalto-titanio. El tamaño de cristalito en el óxido de cobalto-titanio fue del orden de 62 nm, cuyos valores de densidad de corriente y sobre potencial obtenidos, indican que el CoTiO_3 tiene una buena actividad catalítica para la RRO en medio alcalino.

5.- Agradecimientos

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, así mismo, agradecemos a nuestros compañeros de microscopía electrónica y Difracción de Rayos X, L. Carapia y J. Pérez por el apoyo técnico proporcionado y al personal técnico del laboratorio de electroquímica, M. Villatomasa.

6.- Referencias

- [1] S.M Fernández-Valverde “Hidrógeno: Introducción a la Energía Limpia” Universidad Autónoma de la Ciudad de México, primera edición, 2009. ISBN: 978-607-7798-02-06.
- [2] A Damjanovic, J O'M Bockris, Conway Be Eds.. “*Modern Aspects of Electrochemistry*”, Vol. 5, Plenum, New York, pp. 369. (1969).
- [3] S.M Fernández-Valverde., ”Hydrogen as energy source to avoid environment pollution”, Geofísica Internacional, 41 (2002) 223-228.
- [4] N. Alonso Vante.- *Materiales aspectos fundamentales y aplicaciones* e-libro.net, 1ª edición, Buenos Aires Argentina (2003).
- [5] 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.
- [6] A. John Appleby. “The electrochemical engine for vehicles” Scientific American, July 1999. p. 56-57.
- [7] H. Y. He. Synthesis and characterisation of CoTiO_3 powders prepared via sol-gel method.. Powder Metallurgy 2008 VOL 51 NO 3.
- [8] J. Bermudez-Polonio, Métodos de difracción de RX, principios y aplicaciones. Ediciones Pirámide, Madrid, España. 1981
- [9] Year E. Electrocatalysts for O_2 reduction, Electrochim. Acta, 29, p. 1527, 1984.
- [10] Interantional Critical Tables of numerical data, physics, chemistry and technology, Vol. VII. P. 232, 1930.
- [11] Lewis G. N., Randall M. Thermodynamics and the free energy of chemical substances, McGraw-Hill, 1923.
- [12] Kinoshita K. Electrochemical Oxygen Technology, p. 42, John Wiley, 1992.