

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE ÓXIDOS DE COBALTO Y TITANIO POR ALEADO MECÁNICO Y SU RESPUESTA PARA LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO

R. Basurto S¹, J. Bonifacio-Martínez, S.M Fernández

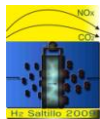
Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca, s/n. La Marquesa, Ocoyoacac; C.P. 52750.

¹Tel. (55) 53297200 al 10 ext 2260, fax 55 53297301, rafael.basurto@inin.gob.mx

RESUMEN

La síntesis de los óxidos: Co_3O_4 y CoTiO_3 se realizó por la técnica de aleado mecánico y combustión. El Co_3O_4 utilizado, se obtuvo por con un molino de bolas SPEX, utilizando nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ más urea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, en una relación molar 1:1 y una relación en peso de bolas de 1:4 con tiempos de molienda de 2.5 horas, en atmósfera de argón, al terminó del aleado el material obtenido se llevó a combustión a 400 °C y 500 °C, obteniéndose el óxido de valencia mixta de cobalto. Este material se mezcló con TiO_2 , en una relación en peso de 1:1 y se aleo mecánicamente, con una relación en peso de bolas de 1:8, por 2.5 horas de molienda en atmósfera de argón y llevándolo a combustión a 800 °C. La caracterización se hizo por:

Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido de Bajo Vacío y EDS El desempeño electroquímico se obtuvo en un Potenciostato-Galvanostato Princeton Applied Research modelo 273. Ambos materiales presentan actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino.



1.- Introducción

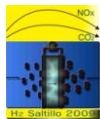
La sociedad actual demanda sistemas energéticos que presenten un daño mínimo al ambiente y a la salud, una de las propuestas mas interesantes son las celdas de combustible que utilizan hidrógeno, el cual es uno de los elementos más abundantes en el Universo. En la Tierra, este elemento no se encuentra 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 se determina su desempeño electroquímico para la reacción de reducción de oxígeno en medio de hidróxido de potasio 10M.

2.- Condiciones experimentales

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 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

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 respuesta electroquímica para la reducción de oxígeno, se hizo en una celda electroquímica de 3 electrodos: electrodo de referencia (Hg/HgO en KOH 0.5M), 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; mezclando homogéneamente una relación en peso de 5g de grafito con 3 g de parafina grado espectroscópico y se colocó aproximadamente 4/5 de la pasta en el electrodo y la parte restante se rellenó con la mezcla del óxido que se estaba evaluando a la RRO y el material de grafito.

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 reacción de reducción de oxígeno (RRO) se determinó en un Potenciostato/Galvanostato Princeton Applied Research modelo 273, utilizando una celda electroquímica de vidrio con una capacidad de 100 mL el electrodo de referencia fue $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{KOH}$ 0.5M y el contraelectrodo una malla de platino. 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 50 mVs^{-1}

3.- Resultados y discusión

La figura 1 muestra el difractograma del Co_3O_4 y allí se observa (figura 1^a) que a 2.5 h de aleado seguido por la combustión, se obtiene el compuesto de valencia mixta de cobalto y a 5 horas también, la diferencia entre ambos es el tamaño de cristal que en el primer caso es de 12.5 nm y en el segundo de 10 nm. El material obtenido de la mezcla de los óxidos de titanio y de cobalto corresponde al CoTiO_3

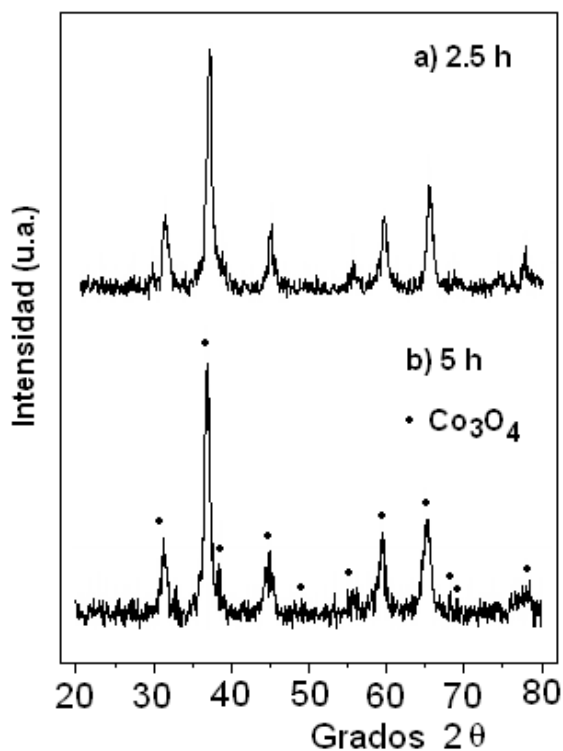


Figura 1.)Espectro de difracción de Rayos X a 2.5 horas de molienda y 400 °C de combustión b) 5 horas de molienda a 500 °C

La figura 2, muestra el difractograma del CoTiO_3 , así como el de los óxidos del cual se obtuvo, el Co_3O_4 y el TiO_2 .

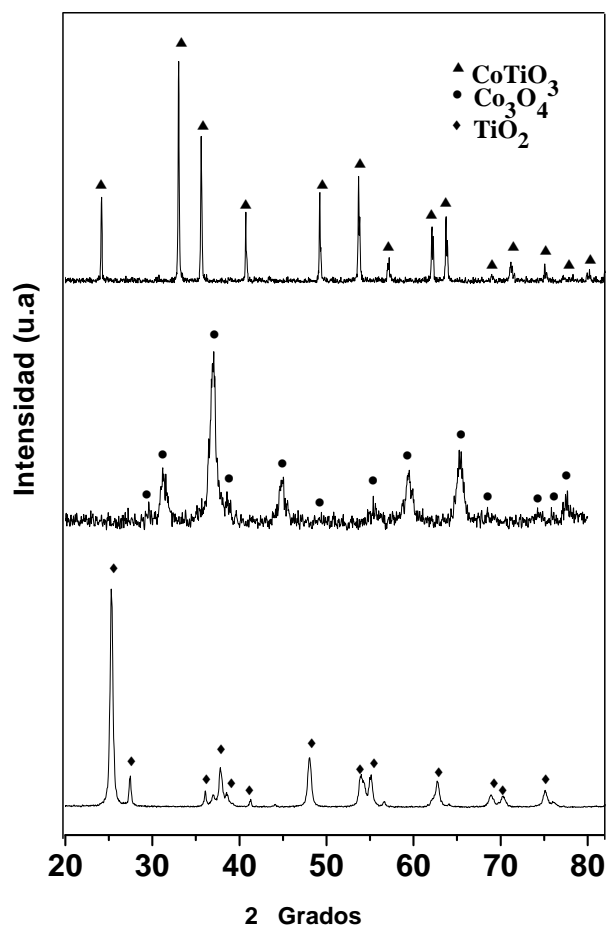


Figura 2.) Espectro de difracción de Rayos X del Co_3O_4 , del TiO_2 y del CoTiO_3 obtenido a 2.5 horas de molienda y 400 °C de combustión del CoTiO_3

La figura 3 muestra la imagen obtenida por microscopía de barrido del CoTiO_3 allí se observa que son aglomerados de partículas y la ampliación realizada en la figura 4 corresponde a uno de dichos aglomerados. El análisis de los picos de difracción de rayos X mostró cristalitas de 60-75 nm.

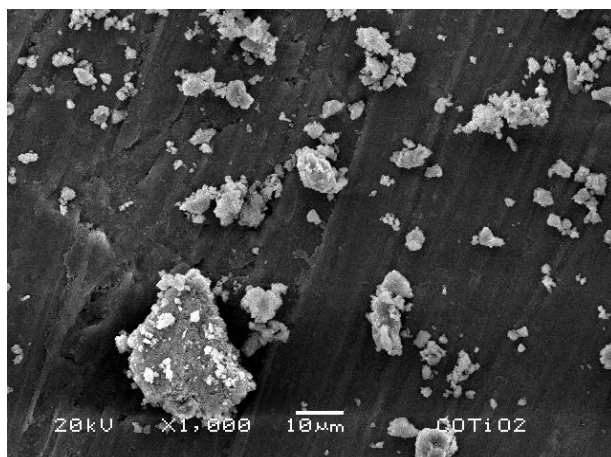


Figura 3- Microscopía del titanato de cobalto obtenido a 800 °C

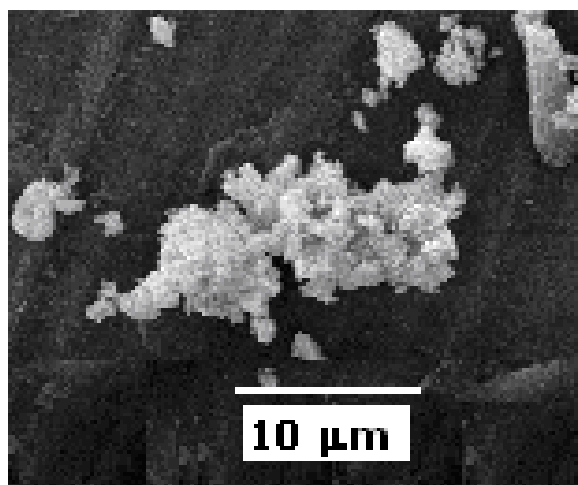


Figura 4 Amplificación de las partículas de la parte superior derecha de la microscopía

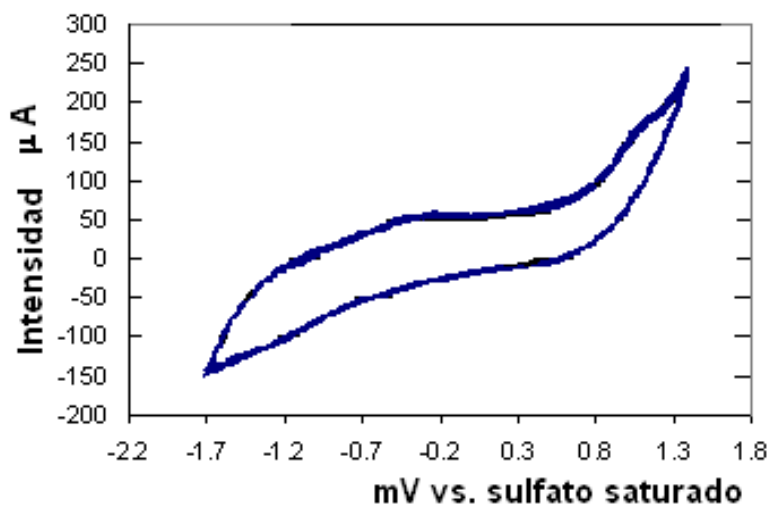


Figura 5. Voltamperometría cíclica del CoTiO_3 en medio de KOH a una velocidad de rotación de 50 mV s^{-1}

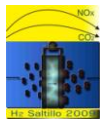
La figura 5 muestra la voltametría cíclica del CoTiO_3 . Este óxido presenta respuesta para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino, y es estable.

4.- Conclusiones

La técnica de aleado mecánico modificada por combustión, permitió la obtención de los óxidos de cobalto y de cobalto titanio. El tamaño de cristal en el compuesto de oxidación mixta de cobalto fue de 10 a 12.5 nm en cambio el óxido de cobalto titanio esta formado de cristalitos del orden de 60 a 75 nm. Ambos compuestos presentan actividad en medio alcalino para la reacción de reducción de oxígeno.

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.



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, 1ª 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-Martinez, V.H. Lara, P. Bosch, S. Bulbulian, Cobalt sorption properties of MgO prepared by solution combustion, *Applied Surface Sciencie* 254 (2008) 4588-4694.
- ⁸ F. Granados-Correa, J. Bonifacio-Martinez, J. Serrano-gómez. The ball milling effect on tribasic calcium phosphate and its chromium (VI) ion sorption propierties. *J. Chil. Chem. Soc.* 54, N° 3(2009).