

Artículo

Síntesis y caracterización de nanomateriales basados en cobalto: Potenciales aplicaciones en conversión de energía

Autores: Fabricio Mayorga, Walter Peláez, Alejandro Menzaque, Paula Caramellino, Diego Lamas y Valeria Fuertes. INFIQC- Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, (5000) Córdoba, Argentina.*

Resumen

El objetivo de este trabajo fue sintetizar la perovskita $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$) con tamaño nanométrico, a fin de retener la fase metaestable cúbica a temperatura ambiente, un buen candidato para cátodo en SOFCs. Para ello, se utilizó el método de autocombustión, a partir de nitratos precursores ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), utilizando tres combustibles diferentes (glicina, urea y ácido cítrico con etilenglicol) en distintas relaciones combustible/acomplejante. Tratamientos térmicos posteriores son esenciales para una buena cristalización del producto final. El tamaño de cristalita calculado usando la ecuación de Debye-Scherrer está en el intervalo de 50-60 nm. El análisis termogravimétrico mostró la presencia de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (fase romboédrica). Una banda ancha a $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro infrarrojo, pudo atribuirse a la señal característica de perovskitas debida al estiramiento asimétrico Co-O de los octaedros CoO_6 .

Sin embargo, los patrones de difracción de rayos X de polvos mostraron la formación de la fase $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ y pequeñas cantidades de SrCO_3 y Co_3O_4 como fases secundarias, también corroborado por FT-IR. De estas observaciones se concluye que la perovskita romboédrica $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ es, de hecho, una mezcla de Co_3O_4 con $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$.

Aunque la fase cúbica, tecnológicamente interesante, no pudo retenerse a temperatura ambiente, la estabilización de la fase $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ conduce a nuevos desafíos: sintetizar este material en la nanoescala, con un alto grado de pureza y evaluar sus propiedades como dispositivo termoeléctrico para conversión de energía.

Palabras clave: Síntesis de Nanomateriales * Autocombustión * Conversión de Energía * Celdas de Combustible * Dispositivos Termoeléctricos

Abstract

The objective of this work was to synthesize the $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ perovskite with nanometric size, in order to retain the metastable cubic phase at room temperature, a good candidate for cathode in SOFCs. For this, the self-combustion method was used, starting from nitrate precursors, and using three different fuels (glycine, urea and citric acid with ethylene glycol) in different fuel / complexing ratios. Subsequent thermal treatments are essential for a good crystallization of the final product. The crystallite size calculated using the Debye-Scherrer equation is in the range of 50-60 nm. Thermogravimetric analysis showed the presence of $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (rhombohedral phase) and a wide band at

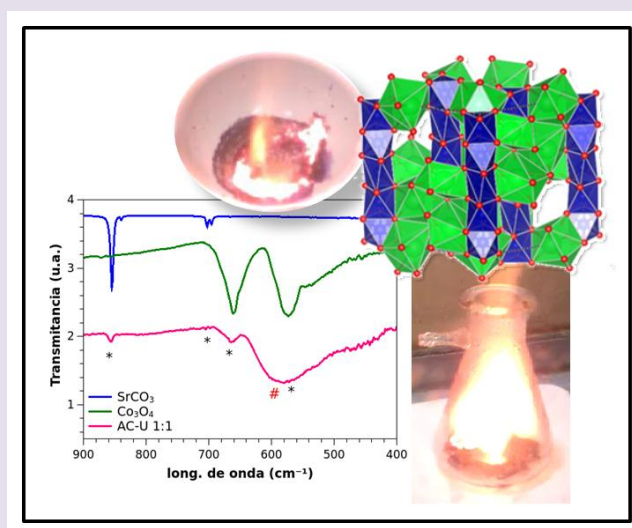
$\sim 580\text{ cm}^{-1}$ in the infrared spectrum, could be attributed to the characteristic signal of perovskites due to the Co-O asymmetric stretching of the CoO_6 octahedra.

However, the X-ray diffraction powder patterns showed $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ phase and small amounts of SrCO_3 and Co_3O_4 as secondary phases, also corroborated by FT-IR. From these observations we conclude that the rhombohedral perovskite $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ is, in fact, a mixture of Co_3O_4 with $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$.

Although the technically interesting cubic phase could not be retained at room temperature, the stabilization of the $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ phase leads to new challenges: to synthesize this material at the nanoscale with a high degree of purity and to evaluate its properties as a thermoelectric device for energy conversion.

Keywords: Nanomaterials Synthesis * Self-combustion * Energy Conversion * Fuel Cells * Thermoelectric devices

Resumen Gráfico



Introducción

Durante las últimas décadas, se han realizado diversas proyecciones sobre el inminente agotamiento de los combustibles fósiles convencionales, así como el rápido aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero. Es evidente la necesidad urgente de desarrollar tecnologías para la producción de energías renovables o sustentables que mitiguen dichos efectos. Se emplea acá el término sustentabilidad en el sentido ampliamente aceptado de lograr un equilibrio entre una especie y el entorno al cual pertenece. Paralelamente, el advenimiento de la nanociencia y la nanotecnología, y en particular el desarrollo de los nanomateriales, han tenido un crecimiento sin precedentes en los últimos años. Las aplicaciones de la nanociencia en el desarrollo de tecnologías para la producción de energías renovables son cada vez más visibles.

Se están empleando una gran variedad de nanomateriales para aplicaciones relacionadas con la energía, tales como metales, aleaciones, materiales carbonosos, óxidos semiconductores, óxidos mixtos tipo perovskita, biosilica, entre otros. Los nanomateriales se sintetizan en una gran variedad de formas, que poseen una alta relación superficie/volumen y propiedades diferenciadas del material masivo. El elevado número de átomos superficiales (altamente reactivos) en estas nanoestructuras provoca una actividad química incrementada, un marcado descenso en el punto de fusión o una

alta solubilidad, lo que ofrece una oportunidad para el desarrollo de nuevos materiales. El aprovechamiento de esta diversidad de propiedades depende en gran medida de la posibilidad de controlarlas, ya que requiere del conocimiento fundamental tanto de sus formas de preparación, como de la relación estructura-actividad a nivel atómico (1).

Particularmente, materiales nanoestructurados de interés son los que involucran los óxidos mixtos de tipo perovskita, que presentan gran potencial en la exploración de energías alternativas como materiales de electrodo en celdas de combustible y baterías, conversores termoeléctricos a altas temperaturas, piezoeléctricos y fotocatalizadores. Así, nanotubos basados en óxidos de manganeso y tierras raras, nanoalambres monocristalinos de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, y nanocubos monocristalinos de $\text{La}_{1-x}\text{BaxMnO}_3$, presentan excepcionales características para su empleo como cátodos en celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) (2,3). Por su parte, los óxidos termoeléctricos como los titanatos de estroncio sustituidos con cationes donores muestran alta conductividad eléctrica combinada con una extraordinaria tolerancia redox y estabilidad de la fase perovskita, haciéndolos posibles candidatos para componentes anódicos en SOFCs.

Los óxidos mixtos de tipo perovskita, son compuestos de fórmula general ABO_3 , donde el sitio A se ocupa por un catión grande, generalmente alcalino o alcalino térreo, y el sitio B por un catión más pequeño. Las perovskitas pueden cristalizarse bajo diferentes estructuras, siendo la cúbica la de mayor simetría. Se puede estimar la estabilidad de esta fase mediante la ecuación semiempírica del factor de tolerancia t [Ecuación 1] (4).

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(\sum v \cdot r_{A_i}) + r_O}{(\sum v \cdot r_{B_i}) + r_O} \quad [\text{Ec. 1}]$$

Donde v simboliza la atomicidad de cada ion en la fórmula; r_O , r_{A_i} y r_{B_i} representan el radio iónico del ion O^{2-} y de los iones A_i^{n+} y B_i^{n+} , respectivamente. Valores de factores de tolerancia cercanos a la unidad ($0,95 < t < 1,00$) indican la posible formación y estabilidad de la fase cúbica.

Dependiendo de la naturaleza de los iones combinados y del ordenamiento que presenten dentro de la estructura cristalina, se puede obtener una amplia variedad de compuestos que exalten diferentes propiedades, derivando en numerosas aplicaciones: ópticas, eléctricas, mecánicas, entre otras (5,6). Entre estos, la perovskita $\text{SrCo}_{3+2}\text{O}_{3-\delta}$, donde δ representa deficiencia o vacancias de oxígeno, resulta muy llamativa debido a la presencia del par $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ que ofrece al compuesto un alta conductividad eléctrica, haciéndola útil, como cátodo, en dispositivos empleados en conversión de energía. Su estructura cúbica y deficiente en oxígeno [Figura 1] es la que ofrece mayor aplicabilidad, debido a su permeabilidad al O^{2-} , alta conductividad electrónica y su estabilidad ante la oxidación y reducción (7), que la hacen de utilidad como componente de SOFCs, dispositivos que generan corriente eléctrica por la reacción entre un oxidante y un combustible, con la formación de agua como producto secundario.

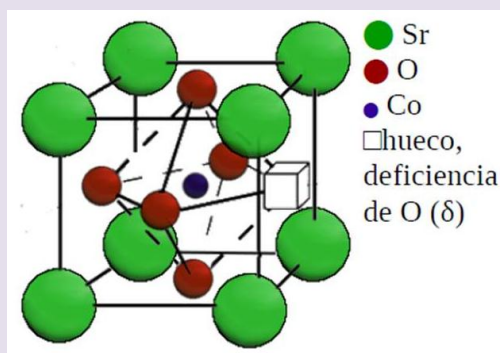
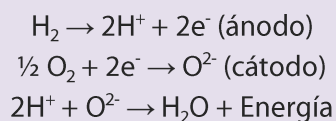


Figura 1. Celda unidad de la perovskita cúbica $SrCoO_{3-\delta}$ deficiente en oxígeno.

Las SOFCs representan un sistema conversor muy importante, debido a su limpia y eficiente generación de energía (8). Particularmente, los componentes de las SOFCs son sólidos, de muy baja emisión de sustancias contaminantes y con desechos directamente reutilizables; además, son convertidores directos de energía, permitiendo su reutilización. Por todo esto, y su bajo costo, las SOFCs presentan un recurso de alta eficiencia y son amigables con el medio ambiente. Las mismas consisten de un electrolito de óxido sólido, un ánodo y un cátodo [Figura 2] (9) y su funcionamiento se basa en la reacción entre combustible (H_2) y oxidante (O_2) que genera energía, con liberación de H_2O , mediante el proceso:



Para esto, debe permitirse un flujo de iones H^+ por el ánodo y O^{2-} por el cátodo, por lo que se requieren materiales con propiedades de conducción iónica de estos iones. Para un efectivo funcionamiento, se requiere de un electrolito denso de alta conductividad iónica y baja resistencia eléctrica, y ánodo y cátodo porosos que permitan la difusión de $H_2(g)$ y $O_2(g)$, respectivamente, estables en las condiciones de funcionamiento (entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$ para celdas de temperatura intermedia, o superior a $800\text{ }^\circ\text{C}$ para celdas de alta temperatura). En este sentido, la perovskita $SrCo_{3+2}O_{3-\delta}$ cúbica puede resultar útil tanto como ánodo y, como cátodo (10). La fase cúbica se obtiene calentando la fase romboédrica hasta $920\text{ }^\circ\text{C}$, y puede mantenerse estable a partir de los $800\text{ }^\circ\text{C}$ (fase de alta temperatura) (7). Esto requiere un funcionamiento de la celda de al menos $800\text{ }^\circ\text{C}$, lo que involucra a celdas de alta temperatura (HT-SOFCs). Sin embargo, la alta temperatura de operación, produce daños en los materiales, degradación por ciclado térmico, reacciones químicas e interdifusión en las interfaces, diferencias de coeficientes de dilatación térmica de sus componentes, demanda de materiales de interconexión de alto costo, entre otros efectos (9). En este sentido, se busca su utilización en celdas de temperatura intermedia (IT-SOFCs), que operan entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$. Por esto, es necesario obtener y estabilizar la fase cúbica $SrCo_{3+2}O_{3-\delta}$ a las temperaturas de operación de las IT-SOFCs.

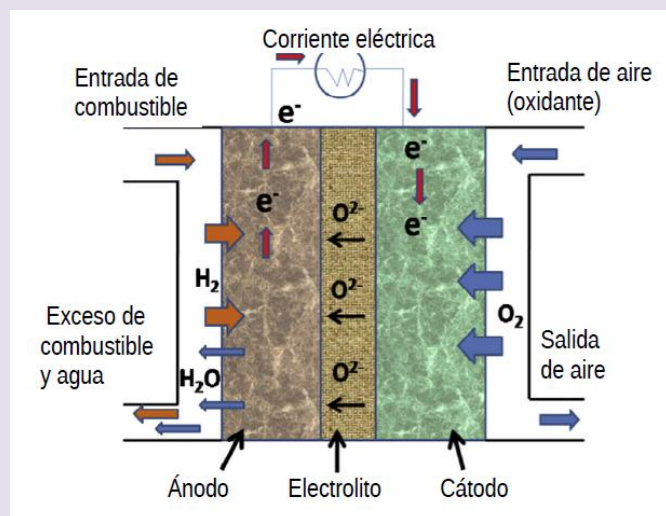


Figura 2. Esquema de una SOFC y su funcionamiento (9).

Varios antecedentes bibliográficos describen la formación de esta perovskita, cristalina y pura, a temperaturas cercanas a los 1000 °C. El principal objetivo de este trabajo consiste en obtener y estabilizar la fase de alta temperatura (cúbica) a temperaturas inferiores a 800 °C, y en lo posible, retener la misma a temperatura ambiente. La retención de la fase a temperatura ambiente sería una ventaja de estabilidad en instancias no operativas de la celda, permitiendo su conservación sin la necesidad de mantenerla con la estructura deseada a elevadas temperaturas. Para ello, se abordó el estudio sobre la formación de estructuras metaestables y se buscó la formación de la perovskita a escala nanométrica.

Entre los métodos de síntesis que permiten la obtención de perovskitas nanoparticuladas, se encuentra la autocombustión (AC) -también llamada gelificación-combustión- debido a que ha demostrado generar perovskitas nanoparticuladas de alta pureza (11-14). El método de AC consiste en la formación de un gel y la posterior combustión de nitratos de metales seleccionados con combustibles orgánicos (glicina, urea, lisina, ácido cítrico, etc). El proceso de combustión se produce por la reacción redox exotérmica entre los iones nitrato, fuertemente oxidantes, y la oxidación del combustible. La liberación de gases desintegra el gel precursor y conduce a la formación de nanomateriales con tamaño de unidad estructural básica dependiente de la velocidad de la reacción. Es principalmente útil para la síntesis de perovskitas, ya que los acomplejantes utilizados son moléculas que coordinan tanto a iones grandes como pequeños. En la Figura 3 se esquematiza, en interacción con un catión pequeño (Coll) y uno grande (SrII), la glicina, un combustible/ acomplejante muy utilizado en AC. En medio acuoso, el acomplejante reemplaza al agua en la esfera de hidratación del catión, dependiendo de la relación en concentración catión/acomplejante. La interacción puede ser con ambos iones simultáneamente, o con un ion por molécula.

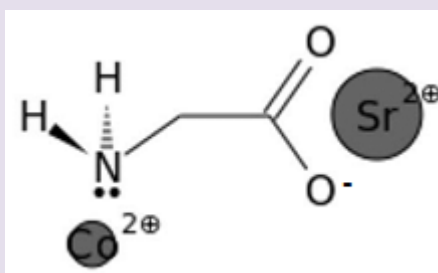
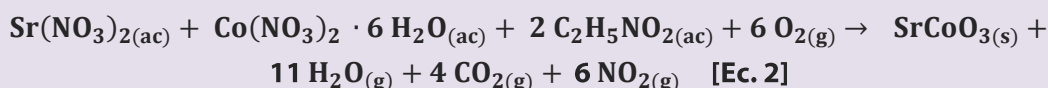


Figura 3. Glicina acomplejando simultáneamente a iones de $\text{Sr}^{2+}_{(ac)}$ y $\text{Co}^{2+}_{(ac)}$.

De lo arriba expresado se desprende que la nanotecnología puede realizar grandes y novedosos aportes a la síntesis de materiales, los cuales están siendo utilizados en dispositivos de prueba de celdas de combustible, con distintos combustibles y en diferentes condiciones de trabajo para optimizar los parámetros de operación. Avanzar en esta dirección permitirá desarrollar sistemas conversores muy eficientes, disminuyendo así los problemas ambientales vigentes.

Materiales y métodos

Todas las muestras se sintetizaron a partir de reactantes de grado analítico: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Strem Chemicals, >99%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tetrahedron, >98%), agua de calidad ultrapura (o deionizada) con resistividad de 18,2 M Ω como disolvente. Para las síntesis mediante AC se utilizaron como agentes combustible/acomplejante: glicina (Biopack, >99%), urea (Anedra, 99%) y ácido cítrico (Anedra, 100%) mezclado con etilenglicol (Dorwil, 99%). De forma general, las cantidades estequiométricas de reactivos utilizadas se calcularon para producir 300 mg ($1,54 \times 10^{-3}$ mol) de producto (SrCoO_3), de acuerdo a la ecuación química **[Ecuación 2]**, para la síntesis de una muestra en una relación estequiométrica 1:1 con glicina.



En ella puede verse que $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $\text{CO}_{2(g)}$ y $\text{NO}_{2(g)}$ constituyen los principales productos gaseosos liberados en reacciones de combustión. El óxido resultante se forma gracias a la presencia del $\text{O}_{2(g)}$ del aire.

En la **Figura 4** se muestra un esquema del procedimiento de síntesis para las muestras obtenidas por AC. La muestra se mantiene en agitación hasta la formación de un gel burbujeante, y en constante calentamiento, hasta la formación de un polvo negro.

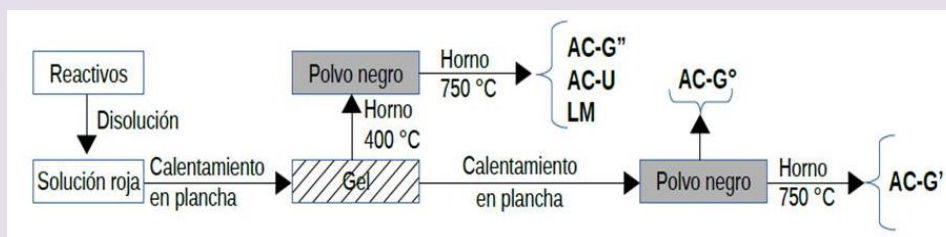


Figura 4. Esquema de las síntesis realizadas: AC-G, AC-U y LM se refiere a las muestras producidas por autocombustión con glicina, autocombustión con urea y 'liquid-mix', respectivamente, según se detalla en la **Tabla 1**.

Como primer paso, se disuelven los reactivos, el acomplejante y el combustible en 5 mL de agua, respetando las cantidades determinadas por el método de los propelantes (15), para reacciones de estequiometría 1:1 y 2:1 combustible: oxidante. Este método relaciona la capacidad reductora u oxidante de una especie con los estados de oxidación de los átomos que la componen. Se obtiene así un valor de "capacidad redox" de la molécula: valores negativos para oxidantes, y positivos para reductores. En una reacción intermolecular, la suma de las capacidades redox de las especies implicadas debe ser 0, para una reacción redox completa.

Inicialmente se realizaron reacciones de AC con glicina como combustible (AC-G), debido a su conocida eficiencia en la generación de óxidos nanoparticulados (11,13). En todos los procesos de AC, los reactivos fueron disueltos en agua dentro de una cápsula de porcelana y calentados, con agitación, en placa de calentamiento a una temperatura inferior a la de descomposición del combustible (16,17). La temperatura de la placa calefactora, junto a la cantidad utilizada de combustible, se indica en la **Tabla 1**. Algunas muestras fueron posteriormente calentadas en mufla a temperaturas comprendidas entre 600 °C y 800 °C.

	Estequiometría	AC-G	AC-U	LM	
		Glicina	Urea	Ácido cítrico	Etilenglicol
Cantidad de combustible y/o acomplejante	1:1	231,2 mg	304,9 mg	295,7 mg	57,3 L
	2:1	462,4 mg	609,8 mg	591,4 mg	114,5 L
Temp. de la placa (°C)		175 °C	175 °C	90 °C	

Tabla 1. Masa de oxidantes y combustibles utilizados en reacciones de AC y mezcla líquida (LM: liquid mix).

En adición, se realizaron AC con urea (AC-U). Este combustible es eficiente para la obtención de materiales homogéneos nanoparticulados, como se ha demostrado en trabajos previos para diversos compuestos (16-20). Se realizó también otro método de síntesis denominado mezcla líquida (usualmente llamado 'liquid-mix' por su traducción al inglés) en el que se utiliza un acomplejante y un combustible que, al mezclarse, forman un líquido que luego combustiona al aplicarse el calor necesario. Para sintetizar

la muestra por LM se utilizó ácido cítrico (HCi) como combustible y etilenglicol (EG) como acomplejante, en proporción 60/40 ya que se ha determinado que su combinación permite la formación de materiales nanoparticulados (21). La masa de los reactivos, calculada por el *método de los propelantes*, se detalla en la **Tabla 1**. Las muestras en polvo que se llevaron a mufla, fueron previamente compactadas en forma de pastilla.

Los patrones de difracción de rayos X de polvos (DRXP) de los materiales sintetizados se determinaron en el intervalo de 0° a 90° en 2θ, con un paso de 0,02° utilizando un difractómetro de rayos X PANalytical B.V., modelo Empréan, con detector PIXcel 3D. La identificación de los productos obtenidos se realizó por búsqueda de patrones de DRXP informados en la base de datos cristalográfica PDF ("Powder Diffraction Files", por sus siglas en inglés), utilizando el software HighScore (22). La cuantificación de los productos obtenidos se realizó por análisis Rietveld (23) de los patrones de DRXP, empleando para ello el programa FullProf (24) y utilizando parámetros como posiciones atómicas, métrica de la celda unidad y grupo espacial informadas en las fichas de la base de datos cristalográfica ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

El tamaño promedio de cristalita pudo estimarse empleando la ecuación semiempírica de Debye-Scherrer [**Ecuación 3**] (25), en la cual debe tenerse en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos X. Además, es necesario un tamaño de cristalita inferior a 100 nm para obtener resultados confiables a partir de esta ecuación.

$$\beta = \frac{k \lambda}{FWHM(S) \cos \theta} \quad [\text{Ec. 3}]$$

Donde β es el tamaño promedio de cristalita, k es el factor de forma del cristal y su valor suele tomarse como 0,94 (considerando partículas esféricas), λ es la longitud de onda de la radiación utilizada ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$), θ se obtiene a partir de la posición del pico de difracción y se expresa en grados, y $FWHM(S)$ es el ancho a media altura del pico de difracción de la muestra, expresado en radianes. Para calcular el ancho a la altura media del pico de difracción, se usa la fórmula: $FWHM(S) = FWHM(M) - FWHM(I)$, donde $FWHM(M)$ es el ancho a media altura del pico de difracción medido en el difractómetro y $FWHM(I)$ es la contribución del ancho a media altura originado por el instrumento, calculada mediante la función instrumental del equipo de rayos X.

Al emplear la ecuación de Debye-Scherrer en la determinación del tamaño de cristalita, se considera que el ensanchamiento del pico de difracción se debe solamente a la contribución del tamaño de cristal y al error instrumental. Es decir, el material no presenta microdeformaciones.

Las mediciones de espectroscopía FT-IR para reactivos y productos fueron efectuadas en un espectrómetro Bruker IFS-28 FT-IR, en el intervalo comprendido entre 4000-400 cm^{-1} , con resolución espectral de 2 cm^{-1} .

El análisis termogravimétrico (DTA/TGA) se realizó empleando un equipo Shimadzu DTG-60. Las mediciones se llevaron a cabo en flujo de aire hasta una temperatura de 1000 °C.

Resultados y Discusión

Las reacciones de AC, empleando glicina como combustible en relación estequiométrica 1:1 y 2:1 combustible: oxidante, evolucionaron desde una solución rosada hacia un gel azul-violáceo que luego combustiona generando un polvo negro (productos de descomposición/recombinación) con liberación de gases (principalmente $\text{CO}_{2(g)}$ y $\text{NO}_{x(g)}$). En la **Figura 5** se muestran las etapas involucradas en la síntesis de una muestra por AC. La autocombustión efectuada a partir de glicina genera llama, debido a que produce una reacción más rápida y violenta que los demás combustibles (urea, HCl/EG). Éstos sólo generan un suave quemado superficial.



Figura 5. Evolución en la síntesis de una muestra por AC con glicina.

El análisis cualitativo por DRXP de la muestra AC-G° 1:1 [ver **Figura 4**] reveló la presencia de Co_3O_4 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y SrCO_3 . El compuesto SrCO_3 , estable a temperaturas inferiores a 800 °C, es muy propenso a formarse, producto de la reacción entre iones Sr^{II} y el $\text{CO}_{2(g)}$ liberado o presente en el ambiente (17). La ausencia de la fase cúbica buscada ($\text{SrCoO}_{3-\delta}$), condujo a realizar un análisis semicuantitativo por DTA/TGA hasta 1000 °C para observar temperaturas de cambios de fase y formación de productos. En la **Figura 6** se muestran los perfiles obtenidos, correspondientes al cambio de masa porcentual (línea azul), el cambio térmico (línea roja) y la primera derivada del cambio porcentual en masa (línea verde). Se observó una pérdida neta de masa del 18,3% al aumentar la temperatura hasta 1000 °C, pero no se observaron cambios importantes en masa (<1%) al disminuir desde 1000 °C hasta temperatura ambiente (no mostrado en la figura).

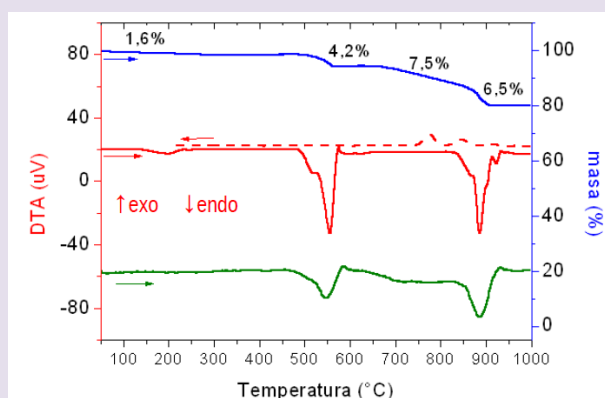


Figura 6. Análisis de la muestra AC-G° 1:1 mediante DTA/TGA.

A partir del análisis de resultados informados en bibliografía, se atribuyeron los cambios observados a los fenómenos descritos a continuación: del análisis térmico diferencial (DTA) correspondiente al aumento de temperatura (línea roja continua), se observa un pico endotérmico a 200 °C que se atribuye a la pérdida de agua, un pico endotérmico a 550 °C que tiene asociada una disminución de masa que puede atribuirse a la pérdida de residuos orgánicos y $\text{NO}_{2(g)}$ (**26**) y un pico endotérmico a ~880 °C que se atribuye a la reducción de Co_3O_4 a CoO (**27**). También puede observarse un pico endotérmico, sin cambio de masa, a 920 °C que se atribuye a una transición desde la fase romboédrica (RE) hacia la fase cúbica (C), para la perovskita $\text{SrCoO}_{3.5}$ (**7**). La disminución de masa entre 600 °C y 850 °C puede adjudicarse a una pérdida de compuestos orgánicos, principalmente carbonatos formados durante la combustión, o a nitrato de estroncio (**17,28**). Durante el enfriamiento (línea roja entrecortada), se observa un pico exotérmico a 770 °C atribuido al cambio de fases $\text{C} \rightarrow \text{RE}$ (**7**), y a 840 °C un pico exotérmico con ganancia de masa atribuido a la oxidación de CoO a Co_3O_4 . Las fases RE y C están relacionadas a cambios de temperatura, siendo la última favorecida por encima de ~900 °C, mientras que la pérdida o ganancia de oxígeno puede originar transiciones entre los polimorfos cúbico y ortorrómbico (no observado) (**29**).

Con estos resultados, se evidencia la necesidad de calentar hasta 600 °C para la eliminación de residuos orgánicos, y hasta 850 °C para la eliminación de la impureza SrCO_3 , pero no se evita la formación de Co_3O_4 o se favorece su eliminación. Un posterior calentamiento a 600 °C por 2 horas de la muestra AC-G° 1:1 generó, junto a las impurezas SrCO_3 y Co_3O_4 , la fase RE de $\text{SrCoO}_{3.5}$ en muy bajo porcentaje. Debido a que a 600 °C el SrCO_3 permanece inalterado, la única fuente posible de iones estroncio es $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ que se incorpora al Co_3O_4 , para formar la perovskita RE, estable a esa temperatura. En este sentido, la formación de SrCO_3 es condicionante en la formación de $\text{SrCoO}_{3.5}$.

Posterior calentamiento hasta 750 °C

Se sabe que el SrCO_3 se descompone a temperaturas cercanas a 800 °C (**17,28**), tal como se aprecia en el termograma medido. Basado en estudios previos (**16**), se decidió tratar térmicamente las muestras a 400 °C por 2 horas, y posteriormente a 750 °C por 10 horas, en aire. Los resultados indican la presencia de $\text{SrCoO}_{3.5}$ (RE), en mayor porcentaje que la muestra tratada a 600 °C. La perovskita $\text{SrCoO}_{3.5}$ (RE) es en realidad una mezcla de Co_3O_4 con $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ (**30**) (ficha ICSD N° 155311, grupo espacial romboédrico (R32) y parámetros de celda $a=b=9,493 \text{ \AA}$, $c=12,444 \text{ \AA}$ y $\gamma=120^\circ$). Esta estructura se presenta en la **Figura 7**. Se observa una vista poliédrica y otra de "iones y enlaces". Los octaedros azules representan los enlaces CoO_6 unidos por las caras, las esferas rojas representan los iones óxido y las esferas verdes los iones Sr^{II} .

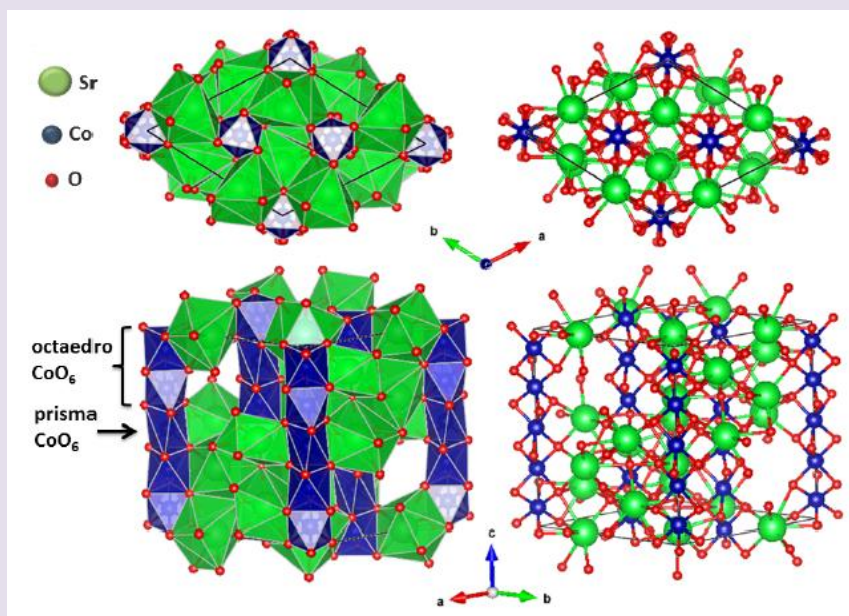


Figura 7. Representación de la estructura de $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ que contiene un arreglo en columnas de octaedros CoO_6 compartiendo caras, rodeadas por capas alternadas de iones Sr^{II} dispuestas en un patrón trigonal.

Esta estructura suele confundirse con $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (RE). Harrison et al (30) determinó a través de difracción de neutrones de polvos, que la estructura de $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ correspondía a la anteriormente descrita como la forma hexagonal a baja temperatura ($\text{SrCoO}_{3-\delta}$). Así demostró que trabajos previos habían asumido una composición errónea de esta fase, por haber descuidado la presencia de la espinela Co_3O_4 . En adición, como la relación Sr/Co en $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ no es 1:1, se segregan iones Sr^{II} como SrCO_3 . En esta estructura el estado de oxidación promedio de los iones de Co es +3,6, lo que sugiere la presencia del par $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$. La presencia de Co^{IV} es concordante al ambiente oxidante debido a la presencia de $\text{O}_{2(\text{g})}$ del aire e iones nitrato en solución. Sin embargo, para confirmar su presencia se requieren técnicas complementarias como XAS (X ray absorption spectroscopy), que es usada para la determinación de los estados de oxidación de algunos iones de metales de transición. Esta combinación de estados de oxidación ($\text{Co}^{\text{IV}}-\text{Co}^{\text{III}}$ (de alto o bajo espín)) arroja valores de t [Ecuación 1] mayores a la unidad, sugiriendo la inestabilidad de la fase cúbica. El factor de tolerancia también es un indicador de la desviación de las longitudes de enlace A-O y B-O respecto de las longitudes de enlace para una celda de simetría cúbica. Como en este caso $t > 1$, se considera que los enlaces B-O se encuentran bajo tensión y los enlaces A-O se encuentran bajo compresión. Para compensar estas fuerzas se tiene una rotación cooperativa de los octaedros BO_6 que provoca una disminución de la simetría del sistema.

Distintos combustibles

Se sabe que distintos combustibles, en distintas relaciones combustible/oxidante, modifican las temperaturas y velocidades de reacción (11,20,21). El tamaño de partícula está fuertemente influenciado por la temperatura y velocidad de combustión. Aunque una mayor velocidad de AC puede favorecer tamaños menores para sistemas similares, ya que evita la aglomeración de partículas, también puede dificultar la formación de perovskita (16,17,19).

Se emplearon diferentes acomplejantes/combustibles: glicina, urea y ácido cítrico con etilenglicol, a fin de realizar una comparación. Estos reactivos se diferencian en la velocidad y temperatura de reacción, como también en los productos de descomposición que generan (2,11,16-21). Los productos de AC se trataron térmicamente en aire a 400 °C por 1 hora seguido por 10 horas a 750 °C.

En todas las muestras se obtuvo la fase $Sr_6Co_5O_{15}$ junto a las impurezas $SrCO_3$ y Co_3O_4 . En la **Figura 8** se muestran los picos más representativos para las muestras AC-G" 1:1, AC-G" 2:1, AC-U 2:1 y LM 1:1.

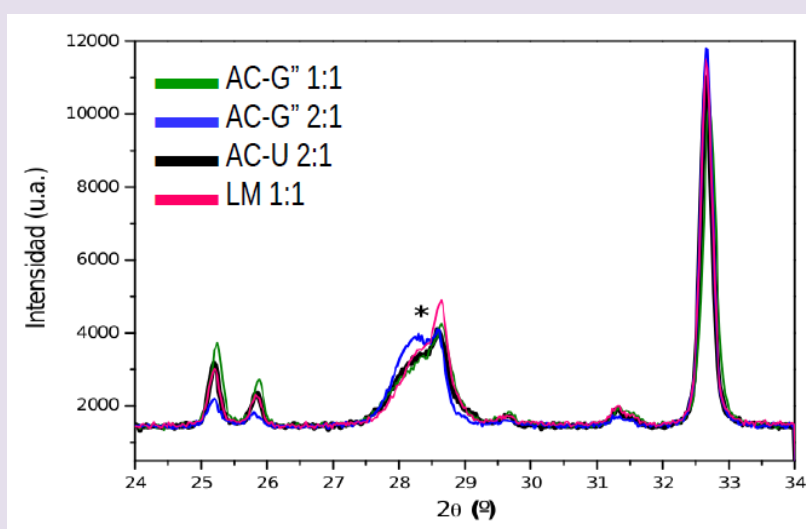


Figura 8. Patrones de DRXP para las muestras AC-G", AC-U 2:1 y LM 1:1.

Los picos a 25,2° y 25,8° en 2θ corresponden a la fase $SrCO_3$ (ficha ICSD N° 27293), la cual cristaliza bajo el sistema ortorrómbico (grupo espacial Pnma, #62), con parámetros de celda $a= 6,039 \text{ \AA}$, $b= 5,098 \text{ \AA}$ y $c= 8,405 \text{ \AA}$. El hombro a 28,3°, identificado con un asterisco (*), no pudo ser indexado y debe corresponder probablemente a algún derivado orgánico originado en las reacciones de combustión. Los picos a 28,6° y 32,6° en 2θ corresponden a la fase principal formada por $Sr_6Co_5O_{15}$ (30). A modo comparativo, se determinan los siguientes puntos en el análisis de los patrones de DRXP de la **Figura 8**:

-El patrón de DRXP correspondiente a la AC con urea en exceso (línea negra) presenta los picos correspondientes a la fase $SrCO_3$ de mayor intensidad, con respecto a los de la muestra sintetizada con urea estequiométrica, dando cuenta así de un mayor porcentaje de esta impureza.

-Los picos correspondientes a la fase SrCO_3 obtenidos en la muestra sintetizada a partir de glicina estequiométrica (curva verde) presentan aun mayor intensidad que los anteriores, disminuyendo en consecuencia el porcentaje obtenido de la fase principal.

-El patrón de DRXP de la muestra sintetizada a partir de glicina en exceso (curva azul) muestra menor y mayor proporción de SrCO_3 y $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$, respectivamente, dando un resultado equivalente al obtenido a partir de la combustión realizada con urea en relación estequiométrica. Sin embargo, puede verse incrementado significativamente el hombro a $28,3^\circ$ en 2θ (señalado con asterisco) proveniente de algún residuo orgánico que no logró quemarse, o de algún compuesto inorgánico de difícil identificación.

-El patrón de DRXP correspondiente a la muestra obtenida por combustión empleando ácido cítrico y etilenglicol (HCl/EG en relación 60/40; curva rosa) es muy similar al obtenido para urea en exceso, sobre todo en la comparación de los picos correspondientes a la fase SrCO_3 ($25,2^\circ$ y $25,8^\circ$ en 2θ).

Respecto a las muestras AC-U 1:1 y LM 2:1, se obtuvo un porcentaje de fase principal $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ más elevado. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 2**.

Muestra	Combustible	$\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ (%)	SrCO_3 (%)	Co_3O_4 (%)
AC-U 1:1	Urea	91,22(4)	8,31(8)	0,47(5)
LM 1:2	HCl/EG (60/40)	89,7(9)	9,7(6)	0,6(3)

Tabla 2. Porcentajes en masa de los productos obtenidos para AC-U 1:1 y LM 1:2. Todas las cifras son significativas, el número entre paréntesis representa el error en la última cifra significativa. Por ejemplo: $89,7(9) \equiv (89,7 \pm 0,9)$. Este número surge del ajuste del patrón experimental realizado mediante análisis Rietveld.

En la **Figura 9** se muestra el refinamiento de los patrones de DRXP de ambas muestras. El tamaño de cristalita, determinado mediante la ecuación de Debye-Scherrer, se promedió entre 50 y 60 nm. Este análisis fue hecho a partir de los picos de la fase principal $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ a $32,6^\circ$ y a $43,9^\circ$. Sin embargo, el ordenamiento aleatorio de los cristales, grados de periodicidad muy bajos, inhomogeneidad del material y la presencia de impurezas, generan picos anchos. Esto hace que el tamaño promedio calculado sea sólo una aproximación, que podría cobrar relevancia frente a una muestra más pura.

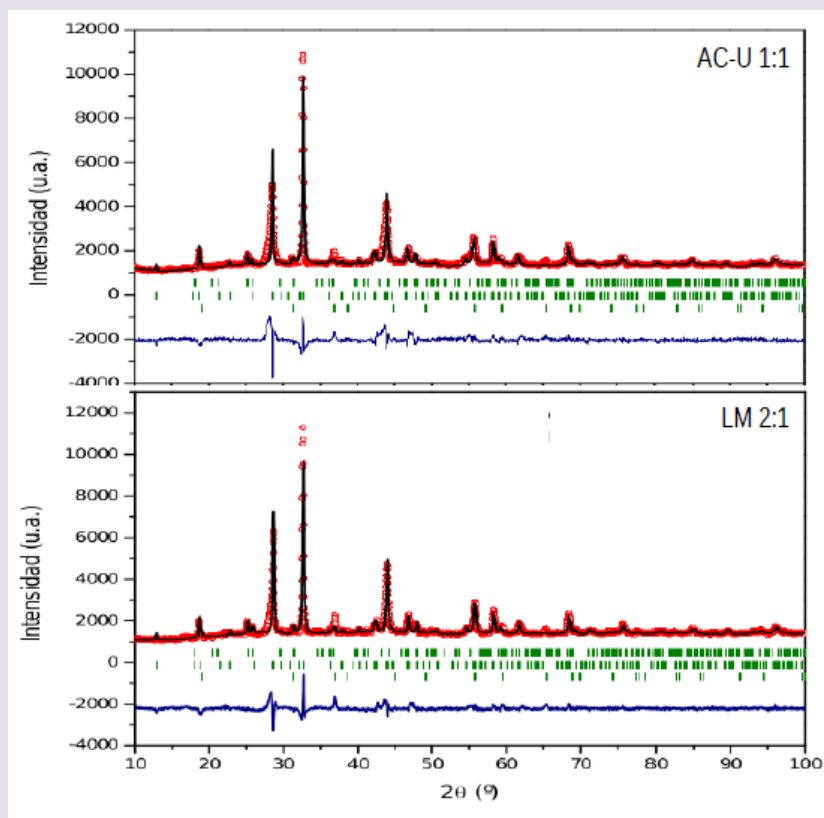


Figura 9. Refinamiento Rietveld de los patrones de DRXP de las muestras AC-U 1:1 (arriba) y LM 2:1 (abajo).

Finalmente, se procedió a realizar un análisis de FT-IR de los productos de la muestra AC-U 1:1. El espectro obtenido se muestra en la **Figura 10**, acotado entre 400 cm^{-1} y 900 cm^{-1} .

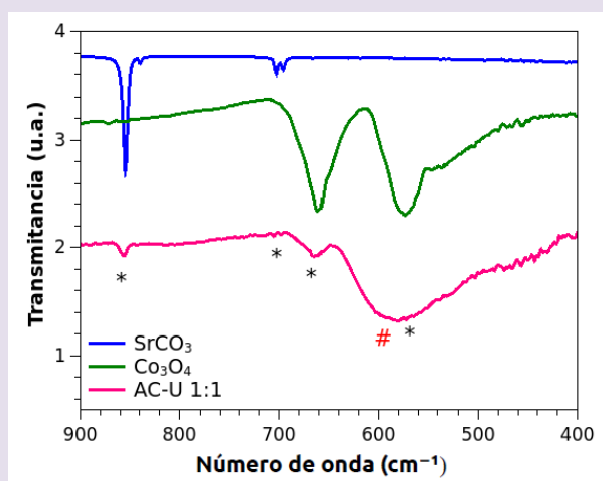


Figura 10. Espectros FT-IR para las muestras AC-U 1:1, SrCO_3 y Co_3O_4 .

Puede observarse en el producto la presencia de las impurezas SrCO_3 y Co_3O_4 , señaladas con asterisco (*), y una banda a $\sim 580\text{ cm}^{-1}$ (señalada con #) solapada con una de las

bandas del Co_3O_4 . La banda ancha a $\sim 580\text{ cm}^{-1}$ puede atribuirse a la banda característica de perovskitas (578 cm^{-1}) **(31,32)**, en este caso debido al estiramiento asimétrico Co-O de los octaedros CoO_6 de la fase $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$. Se observa una importante concentración de $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$, indicando una pureza relativamente alta.

Conclusiones

En este trabajo se adquirió experiencia sobre métodos experimentales de síntesis en nanomateriales gracias a la incorporación de técnicas de autocombustión. Se muestra un ejemplo de interés tecnológico que pretende retener una fase metaestable con aplicación para IT-SOFCs. Sin embargo, si bien se obtuvo un material de tamaño reducido (de orden nanométrico), no logró retenerse la fase cúbica $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ a temperatura ambiente mediante los métodos de síntesis empleados. Algunos autores **(7,30,33)** obtienen el producto de interés, a escala micrométrica, a partir de métodos de síntesis convencionales y realizando tratamientos térmicos superiores a los $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

El estudio de diferentes combustibles en diferentes relaciones estequiométricas, permitió dar cuenta que urea (combustible:oxidante 1:1) y HCl/EG (combustible:oxidante 2:1), conducen a la formación de la fase romboédrica $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ con buen grado de pureza ($\sim 90\%$). El tratamiento térmico fue realizado a $750\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura inferior a las informadas en bibliografía **(34)**, obteniéndose tamaños de cristalita del orden de los 50 nm .

La obtención de la fase $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ abre un nuevo panorama: este material presenta importante utilidad como dispositivo termoeléctrico a elevadas temperaturas **(35)**. Se proyecta obtener la fase nanométrica con mayor porcentaje de pureza, a fin de analizar con posterioridad su comportamiento termoeléctrico.

Agradecimientos

V.F. agradece el financiamiento otorgado por la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Córdoba (SeCyT-UNC), proyecto A 2016/17 (Res. 313/16, Res. SeCyT 366/16). Los autores agradecen al Dr. Daniel A. Vega del IFISUR-CONICET por su generosa colaboración en la medición de los patrones de DRXP, mediante un difractómetro de rayos X PANalytical Empyrean del Departamento de Física de la Materia Condensada – Gerencia Investigación y Aplicaciones CAC-CNEA.

Referencias

- (1)** Chen C., Kang Y., Huo Z., Zhu Z., Huang W., Xin H.L., Snyder J.D., Li D., Herron J.A., Mavrikakis M., Chi M., More K.L., Li Y., Markovic N.M., Somorjai G.A., Yang P., Stamenkovic V.R. Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces. *Science* (2014) 343: 1339-43.
- (2)** Aguadero A., de la Calle C., Alonso J.A., Escudero M.J., Fernández-Díaz M.T., Daza L. Structural and Electrical Characterization of the Novel $\text{SrCo}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite: Evaluation as a Solid Oxide Fuel Cell Cathode Material. *Chem. Mater.* (2007) 19 (26): 6437–6444.
- (3)** Wang F., Zhou Q., He T., Li G. y Ding H. Novel $\text{SrCo}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* (2010) 195: 3772-3778.
- (4)** Goldschmidt V., Barth T., Holmsen D., Lunde G., Zachariasen W. Geochemische Verteilungsgesetze Der Elemente; Vi. Tíber Die Krystallstrukturen Vom Rutiltypus. In mit Bemerkungen zur Geochemie Zweiwertiger und vierwertiger Element, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo I. Mat.-Naturv. Kl*; 1926.
- (5)** Pitkethly M.J. Nanomaterials – the driving force. *Materials Today* (2004) 7 (12): 20–29.
- (6)** Arivalagan K., Ravichandran S., Rangasamy K., Karthikeyan E. Nanomaterials and its Potential Applications. *International Journal of ChemTech Research* (2011) 3: 534–538.
- (7)** de la Calle C., Aguadero A., Alonso J.A., Fernández-Díaz M.T. Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from $\text{SrCoO}_{2.5}$ brownmillerite: A neutron diffraction study. *Solid State Sciences* (2008) 10: 1924–1935.
- (8)** Stambouli A.B., Traversa E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renew Sustain Energy Rev.* (2002) 6: 433–55.
- (9)** Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology a Review. *Progress in Materials Science* (2005) 72: 141–137.
- (10)** Li M., Zhou W., Zhu Z., Pac A. Recent development on perovskite-type cathode materials based on $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ parent oxide for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Chem. Eng.* (2016) 11: 370–381.
- (11)** Chick L.A., Pederson L.R., Maupin G.D., Bates J.L., Thomas L.E., Exarhos G.J. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Materials letters* (1990) 10: 6–12.
- (12)** Chick L.A., Bates J.L., Pederson L.R., Kissinger H.E. In *Solid Oxide Fuel Cells I.* ed. S. C. Singhal. The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ. PV89-11. pp. 170–179; 1989.
- (13)** Yang Y.J., Wen T-L., Tu H., Wang D.-Q., Yang J. Characteristics of lanthanum strontium chromite prepared by glycine nitrate process. *Solid State Ionics* (2000) 135: 457–479.
- (14)** da Silva A.L.A., da Conceição L., Rocco A.M., Souza M.V.M. Structural Characterization of Sr-doped LaMnO_3 and LaCrO_3 Powders Synthesized by Combustion Method. *ECS Transactions* (2009) 25 (2): 2327–2334.

- (15) Ringuedé, J.A. Labrincha, J.R. Frade. A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes. *Solid State Ionics* (2001) 141–142: 549–557.
- (16) da Conceição L., Silva A.M., Ribeiro N.F.P., Souza M.V.M. Combustion synthesis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCF) porous materials for application as cathode in IT-SOFC. *Materials Research Bulletin* (2011) 46: 308–314.
- (17) da Conceição L., Ribeiro N.F.P., Furtado J.G.M., Souza M.V.M. Effect of propellant on the combustion synthesized Sr-doped LaMnO_3 powders. *Ceramics International* (2009) 35: 1683–1687.
- (18) Nagai T., Ito W., Sakon T. Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in SrCoO_{3-d} -based mixed conductors. *Solid State Ionics* (2007) 177: 3433–3444.
- (19) da Silva A.L.A., Castro G.G.G., Souza M.V.M. Synthesis of Sr-doped LaCrO_3 powders by combustion method. *J. Therm Anal Calorim.* (2012) 109: 33–38.
- (20) Ianoş R., Păcurariu C., Lazău I., Ianoşev S., Ecsedi Z., Lasău R., Barvinschi P. Comparative study regarding the formation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ perovskite using unconventional synthesis methods. *J. Therm. Anal. Cal.* (2008) 94: 343–348.
- (21) Alves M.C., Souza S.O., Santos J.C., Souza M.J.B., Pedrosa A.M.G. Study of the influence of the synthesis conditions of the precursor polymeric method for LaNiO_3 perovskite type formation. *Cerâmica* (2011) 57: 305–309.
- (22) HighScore 3.0.2, PANalytical B.V, 2011.
- (23) Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* (1969) 2: 65.
- (24) Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B* (1993) 192: 55.
- (25) Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* (1939) 56 (10): 978–982.
- (26) Lamas D.G., Rosso A.M., Suarez Anzorena M., Bellino M.G., Fernández A., Cabezas M.D., Walsøe de Reza N.E., Craievich A.F. Congreso CONAMET/SAM; 2004.
- (27) Mohapatra M., Mishra D., Anand S., Das R.P. Aqueous reduction of cobalto-cobaltic oxides in ammoniacal medium using ammonium sulphite as the reductant. *Hydrometallurgy* (2000) 58: 193–202.
- (28) Ghosh A., Sahu A.K., Gulnar A.K., Suri A.K. Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite. *Scripta Materialia* (2005) 52: 1305–1309.
- (29) Wygant B.R., Jarvis K.A., Chemelewski W.D., Mabayoje O., Celio H., Buddie Mullins C. Structural and catalytic effects of iron-and scandium-doping on a strontium cobalt oxide electrocatalyst for water oxidation. *ACS Catal.* (2016) 6: 1122–1133.
- (30) Harrison W.T.A., Hegwood S.L., Jacobson A.J. A powder neutron diffraction determination of the structure of $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$, formerly described as the low-temperature hexagonal form of SrCoO_{3-x} . *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 1953–1954.
- (31) Pecchi G., Campos C., Pena O. Thermal stability against reduction of $\text{LaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ perovskites. *Mater. Res. Bull.* (2009) 44: 846–853.

(32) Khazaei M., Malekzadeh A., Amini F., Mortazavi Y., Khodadadi A. Effect of citric acid concentration as emulsifier on perovskite phase formation of nano-sized SrMnO_3 and SrCoO_3 samples. *Cryst. Res. Technol.* (2010) 45 (10): 1064–1068.

(33) Iwasaki K., Ito T., Matsui T., Nagasaki T., Ohta S., Koumoto K. Synthesis of an oxygen nonstoichiometric $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ phase. *Materials Research Bulletin* (2006) 41: 732–739.

(34) Takami T., Horibe M., Itoh M., Cheng J.-G. Controlling independently the electric and thermal properties by shrinking the particle size down to nanosize in quasi-one-dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ and $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$. *Phys. Rev. B* (2010) 82 (6): 085110(1)–085110(6).

(35) Wong-Ng W., Kaduk J.A., Liu G. Structure and X-ray powder reference patterns for hexagonal perovskite-related phases ($\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}$) $_5\text{Co}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$. *Powder Diffraction* (2011) 26 (1).