

Propiedades de los compuestos $\text{LBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (L=Tb, Dy, Ho, Y, Er o Ln) para futuras aplicaciones en celdas de combustible

Properties of the compounds $\text{LBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ (L=Tb, Dy, Ho, Y, Er o Ln) for future applications in fuel cells

J.L. Izquierdo^{1*}, J.F. Montoya², M. Arrieta³, L. Olmos⁴

¹ Magíster en Ciencias - Física. Docente Investigador - Tecnológico Pascual Bravo

*E-mail: jorge.izquierdo@pascualbravo.edu.co

² Magíster en Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín

³ Magíster en Ingeniería - Automatización Industrial. Docente-Investigador-Tecnológico Pascual Bravo.

⁴ Magíster en Ingeniería. Docente Investigador-Tecnológico Pascual Bravo.

Recibido 20/10/11, Aceptado 15/12/2011

Abstract

$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ powders were obtained by standard solid state reaction and their structural and morphological properties carefully analyzed. The X-ray powder diffraction patterns showed reflexes corresponding to a pure hexagonal structure (space group $P6_3mc$). The lattice parameters resulted to be very close to those reported in the literature ($a=6.3065 \text{ \AA}$, $c=10.2558 \text{ \AA}$) for high-quality samples. The EDS analysis confirms that the cationic composition $\text{YBaCo}_{3.97}\text{O}_x$ is in agreement with the nominal one in the limit of experimental errors. The great affinity of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ for oxygen has been firmly established by several research groups [1-3] who demonstrated the large oxidation-reduction capabilities of material at temperatures near $350 \text{ }^\circ\text{C}$. As much as 1--1.5 extra oxygen atoms per unit formula have successfully been added to the material at ambient and high oxygen pressures, respectively. The type compound itself ($\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$) has already been considered for applications as oxygen storage material, oxygen membrane, and cathode material.

Key words: Properties estructural, Properties morfológica, DRX, Estado sólido, Oxygen storage.

Resumen

Muestra policristalina de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ fueron obtenida por reacción estándar en estado sólido y sus propiedades estructurales y morfológicas fueron estudiadas cuidadosamente. El patrón de difracción de rayos X muestra reflexiones correspondientes a una estructura hexagonal pura (space group $P6_3mc$). Los parámetros de red resultaron a estar muy cercanos a aquellos reportados en la literatura ($a=6.3065 \text{ \AA}$, $c=10.2558 \text{ \AA}$) para muestra de alta calidad. El análisis EDS confirma que la composición catiónica $\text{YBaCo}_{3.97}\text{O}_x$ está en concordancia con la nominal en el límite de error experimental. La gran afinidad de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ para oxígeno ha sido firmemente establecido por diferentes grupos de investigación [1-3] quienes demostraron la gran capacidad de oxidación-reducción del material a temperaturas cercana a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Tanto como 1--1.5 átomos de oxígeno extra por fórmula unitaria fueron satisfactoriamente adicionados al material en presiones ambiente y altas de oxígeno, respectivamente. Este mismo tipo de compuesto ($\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$) ya ha sido considerado para aplicaciones como material para almacenador de oxígeno, membranas de oxígeno, y material para cátodo.

Palabras clave: Propiedades estructurales, Propiedades morfológicas, DRX, Estado sólido, Almacenamiento de oxígeno.

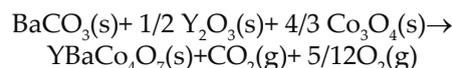
1. INTRODUCCIÓN

Recientemente, fueron reportados una nueva clase de materiales magnéticos geoméricamente frustrados con la fórmula $RBaCo_4O_7$ ($R=Y$, ion de tierra rara) [4]. La estructura cristalina de este compuesto, fue reportado por primera vez para la composición $HoBaCo_4O_7$ [5] con estructura hexagonal similar a la de $Ba_2Er_2Zn_8O_{13}$ [6]. La estructura cristalina de este compuesto comprende capas formadas por dos tipos diferentes de tetraedros cobalto-oxígeno, $(Co1)O_4$ y $(Co2)O_4$, los cuales están conectados por esquinas y caracterizados por longitudes diferentes de enlaces. Esta característica fue interpretada como aquella favoreciendo el ordenamiento real de los cationes de Co en estados de oxidación diferentes [5]. Debido al hecho que la energía del campo cristalino difiere poco de las energías de intercambio intratómico en cristales que contienen iones de Co, este último puede residir en diferentes estados de espín dependiendo de las condiciones externas reales (temperatura y presión) [7]. Por ejemplo, iones de Co^{3+} pueden existir en el estado de espín bajo (LS, $S=0$, $t_{2g}^6 e_g^0$), estado de espín intermedio (IS, $S=1$, $t_{2g}^5 e_g^1$) y estado de espín alto (HS, $S=2$, $t_{2g}^4 e_g^2$). Son precisamente los diferentes estados de espín del ion de cobalto y la estructura de capas bidimensional (2D) de las cobaltitas quienes dan cuenta de la riqueza en propiedades fisicoquímicas mostradas por esta clase de compuestos [7].

2. EXPERIMENTAL

El método convencional de reacción en estado sólido fue la primera ruta usada para la síntesis del compuesto $YBaCo_4O_7$ y compuestos homólogos. Para $YBaCo_4O_7$, una in-

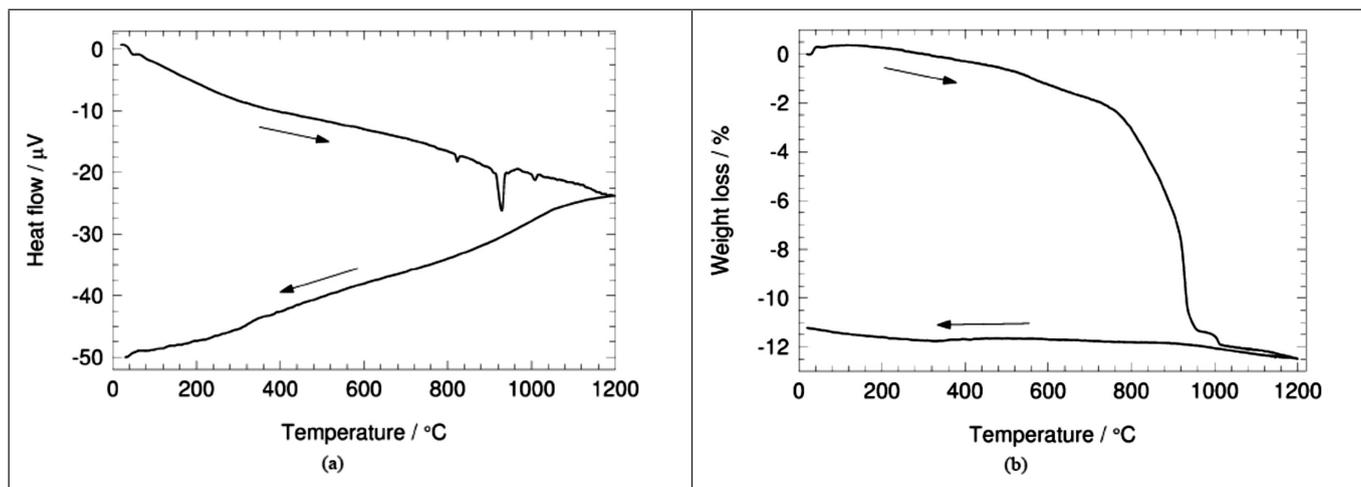
vestigación termodinámica fue dada a encontrar óptimas condiciones de síntesis [8] y los resultados de aquellas investigaciones son mostradas en la figura 1. La reacción sugerida para la obtención del compuesto $YBaCo_4O_7$ fue:



Los tres picos endotérmicos con pérdida de peso correspondiente fueron interpretados como una reducción parcial de Co_3O_4 en una temperatura de 825 °C, descomposición de $BaCO_3$ cerca a una temperatura de 930 °C, y una reducción final de Co durante la formación del producto asociado a una temperatura de 1100 °C. Un hecho presentado, el cual fue mencionado pero además no fue investigado, fue la pérdida de peso total del 11.2%, aunque el valor teórico a partir de la fórmula de arriba solo registra 9.1%. El 2% extra podría estar asociado a vacancias de oxígeno en la estructura.

El estudio del análisis térmico indica que la fase $YBaCo_4O_7$ se formará cerca a 1100 °C mediante el método convencional de reacción en estado sólido con la mezcla de los precursores Y_2O_3 , $BaCO_3$ y Co_3O_4 . Otros métodos han sido usados para aumentar la homogeneidad del producto: Karppinen *et al.* [9] usaron el método complejo gel [10] con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y Y_2O_3 , $Ba(NO_3)_2$ y $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ como materiales precursores. En este trabajo las muestras policristalinas de $YBaCo_4O_{7+\delta}$ fueron preparadas mediante reacción en estado sólido. Esta técnica se utiliza principalmente para la preparación de sólidos policristalinos en forma de polvo mediante una reacción directa de una mezcla de precursores sólidos. Para la obtención de muestras en una cantidad pequeña (unos cuantos gramos), el mezclado

Figura 1. (a) Curva DTA de la mezcla inicial (Y_2O_3 , $BaCO_3$, Co_3O_4). Las flechas indican ciclos de calentamiento y enfriamiento. (b) Curva TG de la mezcla inicial (Y_2O_3 , $BaCO_3$, Co_3O_4). Las flechas indican ciclos de calentamiento y enfriamiento [4].
Figure 1. (a) DTA-curve on starting mixture (Y_2O_3 , $BaCO_3$, Co_3O_4). Arrows indicate the heating and cooling cycle. (b) TG-curve on the starting mixture (Y_2O_3 , $BaCO_3$, Co_3O_4). Arrows indicate the heating and cooling cycle [4].



y molienda se realiza en un mortero (ágata). Para la preparación de cantidades grandes de muestras se utiliza por lo general un molino de bolas. La calcinación de la mezcla estequiométrica de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ [Y_2O_3 , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y Co_2O_3] se realizó en un horno programable MAXTHERMO MC - 2838 en atmósfera de aire. El primer tratamiento térmico fue realizado a 1000°C durante 20 h. Seguidamente se aumentó la temperatura hasta 1200°C con una tasa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y un tiempo de calcinación de 48h.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Propiedades morfológicas de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ policristalino

La figura 2 (a) muestra una micrografía SEM tomada a una muestra policristalina de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ sinterizada a 1200°C en aire por 48 h en un crisol de Pt y posteriormente enfriada lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. La inspección de esta micrografía indica que la muestra está compuesta de cristalitas hexagonales de tamaño diferente. El análisis estadístico sobre toda el área de la micrografía resultó en un tamaño medio de partícula de $4.5\ \mu\text{m}$. La figura 2 (b) muestra a su vez el espectro EDS de la misma muestra policristalina. El análisis EDS confirma que la composición catiónica $\text{YBaCo}_{3.97}\text{O}_x$ está en concordancia la fórmula nominal.

3.2 Propiedades estructurales de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ policristalino

La estructura cristalina del compuesto $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ fue estudiada por medio de difracción de rayos X convencional. Los difractogramas obtenidos fueron refinados mediante el procedimiento Rietveld, utilizando el software Maud a través de la carta cristalográfica original ICSD # 95745 [4] para el compuesto YBaCo_4O_7 (figura 3). Los resultados de este procedimiento indican que las muestras

cerámicas $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ sinterizadas usando el proceso descrito previamente, poseen estructura cristalina hexagonal (grupo espacial $\text{P6}_3\text{mc}$) con parámetros de red $a=6.3065\ \text{Å}$, $c=10.2558\ \text{Å}$, muy cercanos a los reportados en la literatura para el compuesto R-114 con simetría hexagonal [11].

4. FUTURAS APLICACIONES

El compuesto cerámico $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ además de sus interesantes propiedades eléctricas y magnéticas, las propiedades estructurales han sido consideradas también de gran interés para aplicaciones como material almacenador de oxígeno, membranas de oxígeno y material de uso para cátodo. Otra característica importante que presenta es su actividad electrocatalítica alta reportado por Tsipis *et al.* [12] y el compuesto fue probado también como cátodo de estado sólido. Los resultados fueron satisfactorios, con $30\text{-}65\ \text{S}/\text{cm}$ en $773\text{-}1073\ \text{K}$. Para examinar el material $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ como almacenador de oxígeno, la reversibilidad del oxígeno fue estudiada a temperatura constante como lo muestra la figura 5.

5. CONCLUSIONES

Muestras policristalinas de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ fueron preparadas por reacción en estado sólido y sus propiedades estructurales y morfológicas fueron estudiadas cuidadosamente. Los espectros de difracción de rayos X mostraron reflexiones correspondientes a una estructura hexagonal pura sin indicios evidentes de la presencia de una fase secundaria. La composición química de las muestras, analizada por EDS (no mostrado), resultó en una estequiometría $\text{Y}_1\text{Ba}_1\text{Co}_{3.9}\text{O}_{7+\delta}$ siendo muy próxima a la molar esperada. Adicionalmente, imágenes SEM mostraron que las muestras están compuestas de cristalitas hexagonales con un tamaño de grano promedio de $4.5\ \mu\text{m}$.

Figura 2. Imagen SEM (a) y análisis EDS (b) de una muestra policristalina de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$.
Figure 2. SEM image (a) and EDX analysis (b) of a polycrystalline sample of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$.

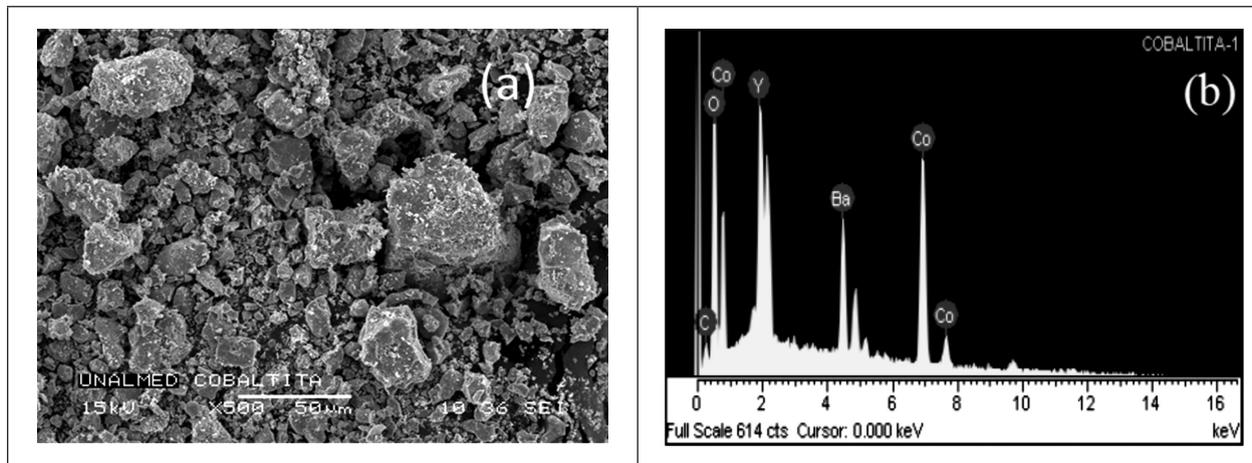


Figura 3. Patrón de refinamiento Rietveld de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$. La diferencia entre el patrón calculado y el experimental se muestra en el fondo de la figura por medio de la línea sólida. La serie de marcadores indica la posición de las reflexiones permitidas para el grupo espacial $\text{P6}_3\text{mc}$.

Figure 3. X-ray diffraction pattern of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ powder heated at 1200 °C for 48 h. The Rietveld pattern is indicated by the solid line. The difference between experimental and calculated diffraction pattern is shown at the bottom as a solid line. The raw of markers shows position of allowed reflections for space group $\text{P6}_3\text{mc}$.

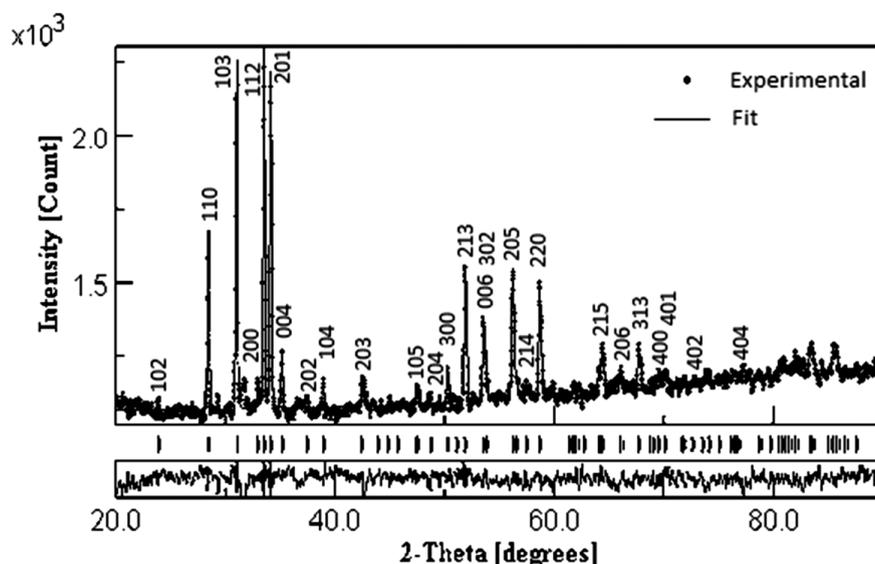
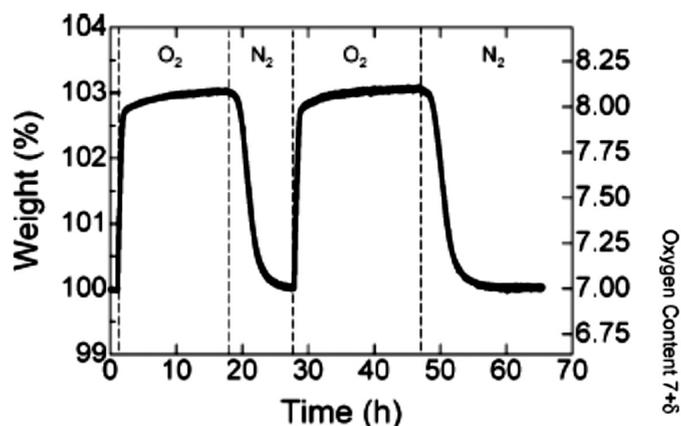


Figura 4. Curva TG isoterma registrada para $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ a 350 °C intercambiando el flujo de gas de N_2 a O_2 y vice-versa [9].

Figure 4. Isothermal TG curve recorded for $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ at 350 °C upon switching the gas flow from N_2 to O_2 and vice versa [9].



REFERENCIAS

[1] V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan, B. Raveau, *Solid State Commun.* **149** (2009) 453

[2] E. V. Tsipis, D. D. Khalyavin, S. V. Shiryaev, K. S. Re-dkina, and P. Núñez, *Mater. Chem. Phys.* **92**, 33, 2005.

[3] H. S. Hao, J. H. Cui, C. Q. Chen, L. J. Pan, J. Hu, X. Hu, *Solid State Ionics* **177** (2006) 631

[4] M. Valldor, M. Andersson, *Solid State Sci.* **4** (2002) 923.

[5] D.V. Sheptyakov, A. Podlesnyak, S.N. Barilo, S.V. Shir-yaev, D.D. Khalyavin, D.Yu. Chernyshov, N.I. Leonyuk, *PSI Sci. Rep.* **3** (2001) 64

[6] Hk. Mueller-Buschbaum, C. Rabbow, *Z. Naturforsch. B* **51** (1996) 343

[7] F. Fauth, E. Saurd, V. Caignaert, I. Merebeau, and I. Keller, *Eur. Phys. J. B* **21** (2001) 163

[8] M. Valldor, M. Andersson, *Solid State Sci.* **4** (2002) 923.

[9] M. Karpinnen, H. Yamauchi, S. Otani, T. Fujita, T. Motohashi, Y. H. Huang, M. Valkeapää, and H. Fjellvag, *Chem. Mater* **18** (2006) 490

[10] Huang Y.H., Lindén J., Yamauchi, H., Karpinnen M., *Chem. Mater.* **16** (2004) 4337

[11] Hk. Mueller-Buschbaum, C. Rabbow, *Z. Naturforsch. B* **51** (1996) 343

[12] Tsipis E. V., Kharton V.V., Frade J.R., Núñez P., *J. Solid State Electrochem* **9** (2005) 547