

UNIVERSIDAD DE OVIEDO
FACULTAD DE GEOLOGÍA

TRABAJO FIN DE MÁSTER

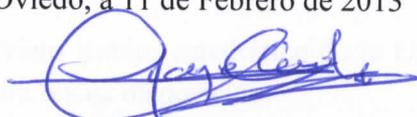
**Envejecimiento de carbonato básico de cobalto amorfo en disolución acuosa a temperatura ambiente:
un nuevo método para la cristalización de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, precursor de Co_3O_4**

JORGE GONZÁLEZ LÓPEZ

FEBRERO 2013

D. Jorge González López autor del Trabajo Fin de Máster del máster en Recursos geológicos e ingeniería geológica, con título “*Envejecimiento de carbonato básico de cobalto amorfo en disolución acuosa a temperatura ambiente: un nuevo método para la cristalización de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, precursor de Co_3O_4* ” confirma que es un trabajo original y solicita su presentación.

En Oviedo, a 11 de Febrero de 2013



Fdo. Jorge González López

La Dra María de los Ángeles Fernández González, Profesora Titular del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, certifica que ha dirigido y revisado el trabajo fin de máster ENVEJECIMIENTO DE CARBONATO BÁSICO DE COBALTO AMORFO EN DISOLUCIÓN ACUOSA A TEMPERATURA AMBIENTE: UN NUEVO MÉTODO PARA LA CRISTALIZACIÓN DE $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, PRECURSOR DE Co_3O_4 y autoriza su presentación.

En Oviedo, a 11 de Febrero de 2013



Fdo Ángeles Fernández González

Agradecimientos

Con estas palabras quiero agradecer a todas las personas que de un modo u otro me han ayudado en la elaboración de este Trabajo Fin de Máster.

Primero que nada, agradecer a la directora de mi Trabajo, Dña. María de los Ángeles Fernández González (profesora titular de la Universidad de Oviedo) por su paciencia y por dedicar gran parte de su tiempo a esta Tesis. Sin su ayuda tanto académica como científica este trabajo no podría haber sido realizado.

Muchas gracias igualmente a Dña Amalia Jiménez (profesora titular de la Universidad de Oviedo) por su inestimable colaboración y por su apoyo en el día a día de esta investigación.

Gracias a D. Manuel Prieto Rubio (catedrático de la Universidad de Oviedo) por sus consejos y su siempre buena disposición.

Quiero agradecer a mis colegas y amigos, Joana Carneiro, Iker Martínez y Francisco Canosa por su ayuda en todo este tiempo de elaboración del trabajo.

Finalmente quiero agradecer a amigos y familia por su apoyo incondicional y por sufrirme a diario, sin ellos esta tesis sería solo un sueño.

Abstract

Cobalt is trace element, but widely distributed in the earth's crust. It is considered to be a toxic and potentially carcinogenic metal and some of its isotopes are radioactive. The abnormal high concentration of Co^{2+} in surface water or in groundwater at some specific points is usually anthropogenic. The study of different cobalt carbonates precipitation may help to understand the behaviour of this ion in carbonated water contaminated with cobalt. In nature, the anhydrous Co (II) carbonate or sphaerocobaltite [CoCO_3] is formed under hydrothermal conditions, but in ambient conditions its precipitation is prevented by the precipitation of different other compounds of cobalt and by the formation of cobalt and hydroxide species .

Experimental studies, previous to this work, have shown that when Co^{2+} and CO_3^{2-} react in aqueous solution at room temperature an amorphous cobalt basic carbonate is precipitated. In the present work, it was studied the aging of this amorphous phase in the remaining aqueous solution from it was precipitated at ambient temperature and pressure. Aging periods up two months were considered. The evolution of the solid and the aqueous solution during this period has revealed that, after one week of maturation, the amorphous initial phase evolves to a crystalline cobalt carbonate hydroxide [$\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$] whose crystal structure is similar to the one of the mineral rosasite (S.G. P2₁/a). The aged solid is formed by aggregates of lamellar individuals whose size is slightly lower than one micron and their thickness is lower than 10nm. However, even for long maturation time, the solid has a poor crystallinity and it contains appreciable amount of no-structural water. In the literature, this phase is only reported to be synthesized by hydrothermal methods.

The newly formed solid $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ unknown in nature, but it has a certain technological interest because it can be a precursor of nanomaterials of cobalt oxide (Co_3O_4) that are produced by its calcination. This work also includes a study that assesses the potential and characteristics of the $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ synthesized at room temperature, as a precursor of Co_3O_4 . The product of calcination is similar to the obtained from hydrothermal $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. The small variations observed during calcination with respect to the hydrothermal precursor are due to the loss of structural water in the early stages of heating. Furthermore, due to the topotactic nature of the transformation of $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ into Co_3O_4 , the lamellar morphology of the initial phase is preserved in the final cobalt oxide.

Resumen

El cobalto es un elemento escaso, pero ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Está considerado como un metal tóxico y potencialmente carcinogénico y algunos de sus isótopos son radioactivos. La concentración anormalmente alta de Co^{2+} , en aguas superficiales o subterráneas, suele tener origen antrópico. El estudio de la precipitación de carbonatos de cobalto puede ayudar a comprender el comportamiento de este ion en aguas carbonatadas con contaminadas con cobalto. El carbonato de Co (II) anhidro o esferocobaltita [CoCO_3] precipita de forma natural en condiciones hidrotermales, pero en condiciones ambientales su precipitación se ve impedida principalmente por la formación de otros compuestos de cobalto y la formación de especies iónicas en la disolución en las que interviene el grupo hidroxilo.

Estudios de laboratorio previos a este trabajo, han mostrado que cuando el Co^{2+} reacciona con CO_3^{2-} en disolución acuosa a temperatura ambiente se forma un carbonato básico de cobalto de naturaleza amorfa. Se aborda aquí el estudio del envejecimiento de esta fase en la disolución sobrante a presión y temperatura ambiente a lo largo de dos meses. La evolución del sólido y de la disolución acuosa durante este periodo ha permitido comprobar que, tras una semana de maduración, el sólido amorfo evoluciona a carbonato hidróxido de cobalto [$\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$] cristalino, con estructura tipo rosasita (G.S. P2₁/a). La morfología de los granos que constituyen esta fase, evoluciona a medida que el sólido adquiere cristalinidad y termina formando agregados de individuos laminares de tamaño un poco inferior a una micra y grosor de 10 nanómetros. No obstante, incluso para tiempos de maduración prolongados, el sólido presenta un bajo grado de cristalinidad y una cantidad notable de agua. En la literatura científica, esta fase únicamente se ha sintetizado mediante métodos hidrotermales.

El sólido de neoformación $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ no se encuentra en la naturaleza, pero tiene un gran interés tecnológico porque puede ser a su vez, un precursor de nanomateriales del óxido de cobalto (Co_3O_4) por calcinación. En este trabajo se recoge un estudio en el que se evalúan las posibilidades del $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ sintetizado a temperatura ambiente en comparación con el procedente de síntesis hidrotermal como precursor de Co_3O_4 . El producto de la calcinación es en ambos casos similar y las pequeñas variaciones observadas durante el proceso de calcinación están relacionadas con la pérdida de agua no estructural en los primeros estados del calentamiento. Además, debido al carácter topotáctico de la transformación de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ en Co_3O_4 , la morfología en laminillas de la fase inicial se conserva en el óxido final.

Índice

1. Introducción.....	2
1.1. Antecedentes y objetivos.....	2
1.2. Estructura de la Tesis.....	5
2. Experimental.....	7
2.1. Experimentos de envejecimiento: cristalización de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$.....	7
2.2. Experimentos de calcinación.....	8
2.3. Técnicas instrumentales.....	9
2.4. Programas Informáticos.....	12
3. Resultados y Discusión.....	13
3.1. Síntesis y caracterización de carbonato hidróxido de cobalto.....	13
3.1.1. Análisis mediante difracción de rayos X.....	13
3.1.2. Análisis mediante espectroscopía IR-ATR.....	16
3.1.3. Estudio mediante Microscopía electrónica.....	19
3.2. Caracterización de la disolución acuosa.....	20
3.3. Calcinación de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ para formar Co_3O_4.....	23
3.3.1. Identificación y caracterización del producto final de la calcinación..	23
3.3.2. Estudios calorimétricos del proceso de calcinación.....	26
3.3.3. Estudio mediante Termo-difracción de rayos X de la calcinación.....	29
4. Discusión general.....	33
5. Conclusiones.....	35
6. Bibliografía.....	37

1. Introducción

1.1 Antecedentes y objetivos

El cobalto es un elemento escaso en la corteza terrestre, que únicamente representa el 0.0025% en peso de todos los elementos que la componen (Smith & Carson, 1981; Donaldson et al., 1986). Está ampliamente distribuido en cantidades traza en la litosfera y sólo hay unos pocos lugares en el mundo en los que se concentre de forma natural en un yacimiento. Entre estos lugares destaca el cinturón cuprífero africano. Los depósitos minerales con leyes de cobalto económicamente rentables son muy raros y, por esta razón, se suele obtener como subproducto en la extracción y procesado de otros metales, como el níquel y el cinc, con los que frecuentemente está asociado (IGME, 2003).

En la naturaleza no se encuentra como elemento nativo, excepto como accesorio en algunos meteoritos. Como es un elemento calcófilo, las mayores concentraciones naturales de cobalto se encuentran en rocas básicas con poca diferenciación magmática. Existen alrededor de un centenar de minerales de cobalto, pero la mayoría son muy escasos. Los más importantes son sulfuros, arseniuros o sulfo-arseniuros, como la smaltita $[\text{CoAs}_{2-3}]$ y la cobaltita $[\text{CoAsS}]$; óxidos, como la heterogenita $[\text{CoO}(\text{OH})]$ o carbonatos como la esferocobaltita $[\text{CoCO}_3]$ (IARC, 1991).

Actualmente, las mayores concentraciones de cobalto en lugares puntuales de la corteza terrestre son de origen antrópico y están ligadas a las labores de minería y procesado de este metal. Tampoco son despreciables las acumulaciones debidas a la eliminación de los residuos de productos que contienen cobalto o al uso de fertilizantes con cobalto en suelos. Hasta mediados del siglo XIX su uso en la industria fue prácticamente anecdótico, pero a partir de ese momento su explotación experimentó un impulso importante por su demanda para la fabricación de aceros. Entre los usos actuales del cobalto se pueden destacar: construcción de superaleaciones y aleaciones magnéticas especiales, catálisis en la industria química y del petróleo, fabricación de pigmentos para diferentes materiales como vidrio o cerámicas, baterías o acumuladores de tipo metal-hidruro y sensores químicos. Una mención aparte merece el uso del isótopo radiactivo ^{60}Co en medicina o control de calidad de materiales (ATSDR, 2004; IGME, 2003).

El cobalto es un metal tóxico y posiblemente carcinogénico (IARC, 1991). Además, algunos de sus isótopos, como ^{60}Co , son radioactivos. La normativa española sobre agua para el consumo humano establece que el agua potable debe contener menos de $10\mu\text{g/l}$ de cobalto. Los estados de oxidación del cobalto más frecuentes en la corteza terrestre son +2 y +3. El Co^{2+} es más soluble y por tanto el que presenta una mayor movilidad en el agua. Los factores más influyentes en la presencia del Co^{2+} en agua son el pH, las condiciones redox y la existencia de compuestos orgánicos disueltos. Así, por ejemplo, el incremento del pH facilita la incorporación de Co^{2+} en los sedimentos, mientras que en medios más ácidos, el contenido de Co^{2+} disuelto en el agua es mayor. Por otro lado, el aumento del potencial redox facilita la movilidad del cobalto bivalente y, por esta razón, el contenido de cobalto en aguas reductoras como las de pantanos o turberas es relativamente mayor que en aguas oxidantes. Además, las especies de cobalto disueltas puede combinarse con compuestos orgánicos transformándose en complejos más solubles y por tanto, más móviles.

Un aspecto crucial que debe tenerse en cuenta en cuanto a la movilidad del cobalto en el agua y sus posibilidades de incorporarse o de formar una fase sólida es la especiación. Además de los factores anteriormente mencionados, la distribución de especies con cobalto en disoluciones acuosas depende de la presencia de ciertos iones que son frecuentes en muchos medios naturales de la corteza terrestre, como Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- o SO_3^{2-} . Por ejemplo, en agua dulce pobre en carbonatos, el contenido en Co^{2+} es sensiblemente mayor que en aguas alcalinas, en las que la especie CoCO_3^0 es la dominante (Kim et al., 2006) y es más fácil que el ion Co^{2+} se inmovilice por la precipitación de hidróxidos y carbonatos de cobalto.

El estudio de la precipitación de carbonatos de cobalto adquiere en este contexto un interés particular, debido a la abundancia de carbonatos en la corteza terrestre en contacto con aguas superficiales o subterráneas que eventualmente pueden contaminarse con Co^{2+} . El carbonato de cobalto anhidro natural o esferocobaltita [CoCO_3] es un mineral escaso, de carácter hidrotermal y que normalmente aparece asociado a zonas de alteración de venas de Co-Ni. Otros metales de transición, con propiedades químicas semejantes, forman carbonatos básicos estructuralmente similares a la malaquita [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$], como por ejemplo, la nullaginita [$\text{Ni}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$] o la chukanovita [$\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$]. La

mayoría de ellos tienen carácter hidrotermal o son minerales de alteración de sulfuros o sulfosales. En algunos, aparecen dos o más cationes, como en el caso de kolwecita $[(\text{Cu},\text{Co})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$. Sin embargo, el carbonato hidróxido de cobalto $[\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ no se conoce en la naturaleza, aunque varios autores han documentado su síntesis en laboratorio.

De hecho, la cristalización de carbonatos y de hidrox-carbonatos de cobalto ha sido objeto de interés en la literatura científica del campo de ciencia de materiales, puesto que pueden ser precursores de los llamados nanomateriales de baja dimensionalidad (*low-dimensional nanomaterials*) basados en óxidos de cobalto (ver por ejemplo, Yang et al., 2011; Nassar and Ahmed, 2011 y otras referencias incluidas en estos trabajos). Estos nanomateriales tienen propiedades físicas únicas y aplicaciones en catálisis, materiales magnéticos, transporte eléctrico, sensores y como captadores de la energía solar (Tutti and Pepe, 2008; Wang et al., 2008; Yuan et al., 2003; Ando et al., 1997; Robert et al., 2005). Por ejemplo, el Co_3O_4 (estructura tipo espinela) es un semiconductor tipo P cuyos nano-cristales pueden ser utilizados en la fabricación de sensores químicos y baterías recargables de Litio-ion (Chen et al., 2008; Li et al., 2005; Geng et al., 2008). En la mayoría de los casos, estas propiedades únicas están relacionadas con morfologías específicas y por lo tanto existen un gran número de publicaciones dedicadas a la obtención de diferentes morfologías, como nanotubos, nanoplacas o nanocintas (Wang et al., 2009; Xing et al., 2008; Yu et al., 2008; Li et al., 2006). Varias sales de cobalto pueden ser precursoras del óxido Co_3O_4 , pero carbonatos y carbonatos hidróxidos son los más interesantes ya que se obtienen con facilidad (Zhao et al., 2007) y porque no producen gases tóxicos durante su calcinación (Yu et al., 2008). Además, la estructura en capas del precursor $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ favorece el desarrollo de una morfología laminar que, tras una transformación topotáctica, se mantiene aproximadamente igual en el nuevo óxido de cobalto formado (Kim et al. 1988 y McKelvy et al. 2001). En todos los trabajos experimentales documentados, la fase precursora $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ es sintetizada por métodos hidrotermales y su transformación en Co_3O_4 se obtiene por calcinación.

Este doble interés, medioambiental y tecnológico de los carbonatos de cobalto, está en la base de este trabajo experimental, que se propone un **objetivo principal**: *comprender la precipitación de carbonato de cobalto a temperatura ambiente.*

En condiciones ambientales, la precipitación de carbonatos de cobalto cristalinos a partir de sales solubles de Co^{2+} y CO_3^{2-} se ve dificultada por la formación de complejos acuosos de Co^{2+} , principalmente complejos en los que interviene el grupo OH^- . Los trabajos experimentales, como el de Barber et al., 1975 en los que se exploró la precipitación de carbonatos en disolución libre a temperatura ambiente, constatan que se obtienen fases amorfas. Katsikopoulos et al. (2008), trabajando en las mismas condiciones, determinaron que el sólido precipitado en disolución acuosa libre por mezcla de disoluciones de CoCl_2 y Na_2CO_3 es un carbonato de cobalto básico amorfo que ha de ser metaestable. *Conocer la pervivencia de este sólido en las mismas condiciones en las que precipitó o su posible transformación en una fase cristalina más estable es el objetivo específico más concreto de este trabajo.* Junto con éste, también se pretende *evaluar las posibilidades y cualidades de los carbonatos de cobalto sintetizados a temperatura ambiente, como precursores de nanomateriales de óxido de cobalto.*

Para conseguir estos objetivos, se ha hecho envejecer la fase amorfa precipitada por Katsikopoulos et al. (2008), en la disolución acuosa sobrante de la precipitación, durante dos meses a temperatura ambiente. La evolución del sólido y de la disolución han sido seguidas durante el proceso de maduración. Finalmente, se ha evaluado la idoneidad del sólido más envejecido como precursor de Co_3O_4 por calcinación y se ha estudiado cómo se produce esta calcinación.

1.2 Estructura de la Tesis

El trabajo se estructuró en cuatro capítulos:

1. La presente **Introducción**.
2. **Experimental**: se expone una descripción detallada de la metodología seguida en los experimentos de síntesis, envejecimiento y calcinación; así como las técnicas utilizadas para la caracterización de las fases sólidas obtenidas y de las disoluciones acuosas. También se informa sobre los tratamientos informáticos y el análisis de los datos.
3. **Resultados y discusión**: es el núcleo central de este trabajo, en el que se presentan y discuten los resultados de las experiencias y de los trabajos de caracterización y modelización. Este apartado se estructura en dos partes:

- En una primera, se presentan los resultados obtenidos en las experiencias de envejecimiento. Se incluye aquí la discusión de los análisis de caracterización de las fases y de la disolución acuosa de los sólidos envejecidos, prestando una atención especial al sólido final. Esta caracterización incluye aspectos estructurales, químicos y morfológicos.
- En la segunda se estudia la calcinación del sólido más envejecido y su producto final.

Se ha procurado hacer una presentación ordenada de los resultados y se ha incluido la interpretación de los mismos a medida que se van exponiendo, por lo que cada apartado aparece estructurado en varias secciones.

- 4. Discusión general:** las interpretaciones de los resultados expuestas en el apartado 3 se integran en una breve discusión general.
- 5. Conclusiones:** se exponen las principales conclusiones que pueden extraerse de este trabajo
- 6. Bibliografía**

2. Experimental

2.1. Experimentos de envejecimiento: cristalización de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

En trabajos previos a esta investigación, los experimentos de precipitación de carbonato de cobalto a partir de disoluciones acuosas a temperatura ambiente han tenido como resultado la obtención de una sustancia amorfa rica en cobalto. Sin embargo, en todos ellos el sólido se ha separado en los instantes inmediatamente posteriores a la precipitación o después de un tiempo de reacción de pocos minutos. En este trabajo, un primer grupo de experimentos ha tenido como objetivo estudiar la evolución de este sólido amorfo cuando se lo deja envejecer en la disolución acuosa a partir de la que precipita durante un tiempo de dos meses, manteniéndolo a temperatura ambiente.

Para conseguir la precipitación del amorfo de partida, se reprodujo un experimento de Katsikopoulos et al. (2008) en el que se mezclaron 50 ml de una disolución acuosa 0.05 M de Na_2CO_3 con 50 ml de otra disolución 0.05 M de CoCl_2 en un recipiente de polipropileno de 100 ml de capacidad. En la mezcla, de color morado, estos autores observaron a la aparición instantánea de un precipitado amorfo que fue identificado por espectroscopía IR, como un carbonato básico hidratado de cobalto, sin especificar su estequiometría.

A partir de este material, que se conservó en su disolución madre, se realizaron los experimentos de envejecimiento. Inmediatamente después del mezclado, se introdujo un imán teflonado en la mezcla para mantenerla en agitación constante con un agitador magnético a una velocidad de giro de aproximadamente 800 rpm. Seguidamente se colocó la tapa al reactor de polipropileno y se selló para evitar la evaporación. En estas condiciones, el sólido precipitado se mantuvo a temperatura constante de $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ en un laboratorio acondicionado para tal efecto, durante todo el tiempo que duró el experimento. Se llevaron a cabo 9 experimentos idénticos con diferentes tiempos de envejecimiento: 5 minutos, 1, 5, 24 y 48 horas y 4, 7, 30 y 60 días. Para cada uno de ellos, una vez transcurrido el tiempo de reacción, se midió el pH de la disolución y a continuación, se separó el sólido de la disolución sobrante mediante un filtro Millipore® de $0.45 \mu\text{m}$ de paso y se aclaró con agua Milli-Q® para eliminar el exceso de sales

disueltas. Los precipitados se dejaron secar a temperatura ambiente antes de prepararlos para su caracterización. Todos los reactivos utilizados fueron Panreac® de pureza analítica y los experimentos se realizaron por triplicado para verificar la reproducibilidad de los resultados.



Figura 2.1: Experimentos de envejecimiento por triplicado. El color morado es debido al ión Co^{2+} .

2.2. Experimentos de calcinación

Como se explica más adelante en el capítulo de resultados, el producto final de los experimentos de envejecimiento es un sólido identificado como $[\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$. La bibliografía científica recoge el interés de esta fase como precursora de óxidos de cobalto, que pueden obtenerse por su calcinación. Por este motivo, se ha diseñado un segundo grupo de experimentos cuyo objetivo ha sido el estudio de la calcinación y la caracterización del óxido producido.

El producto obtenido en las experiencias de envejecimiento fue calentado en atmósfera de aire hasta su calcinación. El proceso fue seguido mediante técnicas calorimétricas y mediante difracción de rayos X. El diseño de los experimentos; es decir, el rango de temperatura y la velocidad de calentamiento, se decidió en función de la técnica

utilizada. En los análisis calorimétricos (Análisis Termogravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)) el sólido se llevó desde 25°C hasta 450°C a velocidad de 10 °Cmin⁻¹. En cambio, para las medidas de los rayos X de alta temperatura (termo-DRX), el sólido se calentó de 25 a 500°C a una velocidad de 1 °Cmin⁻¹ y posteriormente se dejó a temperatura constante a 500°C durante 240 minutos para asegurar calcinación de todo el volumen de muestra. Por último, el sólido calcinado obtenido en ambos casos, se preparó para caracterizarlo mediante diversas técnicas. La descripción de estas técnicas, así como el instrumental utilizado en las mismas, se detallan en el siguiente apartado.

2.3. Técnicas instrumentales

Se han utilizado diferentes técnicas instrumentales para la identificación y caracterización de los sólidos obtenidos y para el seguimiento de los procesos de síntesis. En cuanto a la caracterización de los sólidos, las técnicas empleadas fueron: Difracción y Termo-difracción de Rayos-X, Espectroscopia de Infrarrojos de Reflectancia Total Atenuada, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión. Respecto a la caracterización de los procesos se utilizaron: pH-metría de disoluciones acuosas, Análisis Termogravimétrico con Espectrómetro de Masas acoplado, Calorimetría Diferencial de Barrido, Termo-difracción de Rayos-X.

Los productos tras distintos tiempos de envejecimiento y el producto final de las experiencias de calcinación se analizaron con **Difracción de Rayos-X (DRX)** mediante el método de polvo. Esta técnica permite identificar las fases cristalinas y aporta información sobre el grado de cristalinidad de la muestra. Para llevar a cabo el análisis, una fracción representativa del sólido fue molida en un mortero de ágata a un tamaño de partícula inferior a 5 µm. El equipo utilizado fue un difractómetro Philips X'PertPro con ánodo de Cu y radiación K α con una longitud de onda de 1.5406 Å. Los difractogramas se han obtenido haciendo barridos en un rango de 2 θ entre 5° y 80° con un paso de giro de 0.02°.

Los sólidos envejecidos en el primer grupo de experimentos, también se han analizado por **Espectroscopia de Infrarrojos de Reflectancia Total Atenuada (IR-ATR)**. En el caso de las sustancias amorfas, la información proporcionada por DRX es muy pobre,

por lo que la ayuda de esta espectroscopia ha sido fundamental para su identificación. Además de la identificación de los grupos funcionales, la técnica ha aportado información sobre su posición en la estructura de los sólidos y por tanto sobre su cristalinidad. Los análisis se hicieron en un espectrofotómetro Varian 620-IR (Golden Gate). Las características de este tipo de espectroscopía permiten hacer análisis con mínima cantidad de muestra y no se requiere ninguna preparación especial. Esta ventaja ha sido importante en este caso, dada la escasez de la muestra. A modo de referencia, se analizó también malaquita natural.

El proceso de envejecimiento se ha seguido mediante el análisis del pH de la disolución al inicio del experimento y después de los distintos tiempos de envejecimiento. Se utilizó un pH-metro Crison Basic 20 con la sonda también Crison 50 14T.

El proceso de calcinación se ha estudiado siguiendo dos vías diferentes: Análisis térmicos (**Análisis Termogravimétrico con Espectrómetro de Masas acoplado, ATG-MS** y **Calorimetría Diferencial de Barrido, CDB**) y **Difracción de Rayos-X de Alta Temperatura, Termo-DRX**. Las técnicas térmicas permiten conocer y cuantificar los eventuales cambios físicos o químicos como: transformaciones de fase, deshidrataciones, descomposiciones, etc., producidos durante el calentamiento de la muestra. Si se cuenta además, como en este caso, con un sistema acoplado al calorímetro que analice los gases que pierde la muestra durante el calentamiento, pueden interpretarse con mayor facilidad las reacciones que se producen. El estudio TG se ha realizado en un termogravímetro Mettler Toledo STARe TGA/sDTA851 al que se le ha acoplado un Espectrómetro de Masas Pfeiffer-Vacuum. Los análisis de CDB, se llevaron a cabo en un calorímetro Mettler-Toledo DSC822e. En ambos casos, el análisis se llevó cabo en el rango de temperatura entre 25°C y 450°C a una velocidad de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹ en atmosfera de aire. La masa inicial para cada muestra fue aproximadamente 10 mg y su preparación no exige más que una molienda similar a la realizada para DRX. Por esta razón, se ha utilizado el mismo sólido recuperado una vez terminado el análisis por difracción. La precisión en temperatura de la termobalanza fue de ±2 °C y la precisión en el peso de ±1 µg.

El análisis por **Termo-DRX** se utiliza en muchos casos para estudiar cambios estructurales de diferente naturaleza que se pueden producir en un sólido al aumentar la

temperatura. En este trabajo se ha diseñado el experimento de termodifracción para obtener información sobre la calcinación de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ y también para estudiar el efecto de la temperatura, tanto en la fase precursora como en el producto de esta calcinación. Las medidas fueron tomadas en un difractómetro de polvo Philips X'PertPro equipado con un detector de estado sólido PIXcel y una cámara de alta temperatura Anton Paar HTK 1200N. Los difractogramas fueron obtenidos en el rango de $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$ con un paso de giro de 0.013° . Cada diagrama se ha tomado aproximadamente a los 10 minutos del anterior.

La caracterización de la morfología, composición química y grado de cristalinidad de todos los sólidos producidos, tanto por procesos de envejecimiento como por calcinación, se llevó a cabo con **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)** y **Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**. Mediante MEB se caracterizó no sólo la morfología sino que también se determinó la composición química de los sólidos. Se utilizó un microscopio JEOL-6610LV (0.5–30 kV, resolución de 3.0 nm) con un equipo de microanálisis acoplado (INCA Energy 350) con detector Xmax 50. Todas las imágenes obtenidas han sido de electrones secundarios y el microanálisis químico se realizó en al menos diez puntos o áreas seleccionadas en cada muestra. Para preparar las muestras se seleccionaron dos pequeñas fracciones representativas de cada sólido que se pegaron cada una en un portamuestras de aluminio. La primera se utilizó para para observaciones morfológicas y se recubrió con una aleación de Au en un metalizador modelo Sputtering Balzers SCD 004. La segunda, que se utilizó para el microanálisis, se recubrió con C en un metalizador modelo Polarón CC 7650. La Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) permite observar la estructura de los minerales con una alta resolución espacial (incluso a escala atómica), así el estudio a muy pequeña escala de defectos de red cristalina, maclados, transformaciones polimórficas etc. En este trabajo se utilizó para comprobar el grado de cristalinidad de los sólidos precipitados. Se utilizó un microscopio JEOL JEM-2100 de 200 kV con una resolución espacial máxima de 2.3 \AA entre puntos.

2.4 Programas Informáticos

Se han utilizado algunos programas informáticos en la elaboración de este Trabajo Fin de Máster, la mayoría de ellos comerciales, que ayudaron significativamente en los cálculos, tratamiento de diagramas, elaboración de gráficos etc. El software es el que sigue:

X'Pert Plus 1.0: este programa se utiliza en el tratamiento de difractogramas obtenidos mediante DRX. Las utilidades de este software son variadas y en este caso fue posible tanto la identificación de la estructura de los sólidos como la asignación de índices a las reflexiones del diagrama y el refinado de los parámetros de celda.

Origin 8.0: es un software con multitud de aplicaciones para hacer cálculos matemáticos, estadísticos, gráficos etc. Se utilizó para hacer representaciones de datos numéricos obtenidos por las diferentes técnicas.

Phreeqc Interactive 2.18.3: Se trata de un programa muy completo de modelización hidrogeoquímica, transporte reactivo, difusión, geoquímica inversa etc. diseñado por Parkhurst & Appelo. En este caso en particular se utilizó para modelizar las disoluciones de partida y conocer los índices de saturación de los principales compuestos y así diseñar los experimentos a partir de los cuales precipitó la fase inicial amorfa.

Atoms v. 6.1.2: Es un software utilizado para la representación de estructuras cristalinas en 3-dimensiones. Fue útil para el estudio cristalográfico de las fases y la interpretación de las imágenes de MET.

3. Resultados y Discusión

3.1. Síntesis y caracterización de carbonato hidróxido de cobalto

En los experimentos de envejecimiento se han producido una serie de sólidos que se han caracterizado de formas diversas, como se explica en el apartado 2. Experimental. En esta caracterización, se ha prestado una atención especial al producto final, puesto que será el material de partida en la segunda serie de experimentos. Pero con los resultados que se presentan a continuación, se pretende sobre todo explicar cómo es el proceso de maduración a través de los cambios observados en los precipitados en la disolución acuosa.

Análisis mediante difracción de rayos X

La figura 3.1 muestra los diagramas de DRX de los sólidos obtenidos en los experimentos de envejecimiento. Como se puede observar, los precipitados han sufrido una evolución a lo largo de tiempo. El primer precipitado muestra un diagrama de difracción en el que no destacan reflexiones sobre el fondo, por lo que se trata de una sustancia amorfa. Esta sustancia ha de ser la que Katsikopoulos et al. (2008) identificaron como carbonato hidratado de cobalto hidratado mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojos. No hay cambios apreciables en los diagramas de polvo de los sólidos que han envejecido tiempos inferiores a una semana. Sin embargo, los sólidos recuperados después de 7 días de envejecimiento exhiben difractogramas con reflexiones que, si bien son anchas y poco intensas, destacan claramente del fondo. Este tipo de diagrama de polvo es característico de sólidos con bajo grado de cristalinidad.

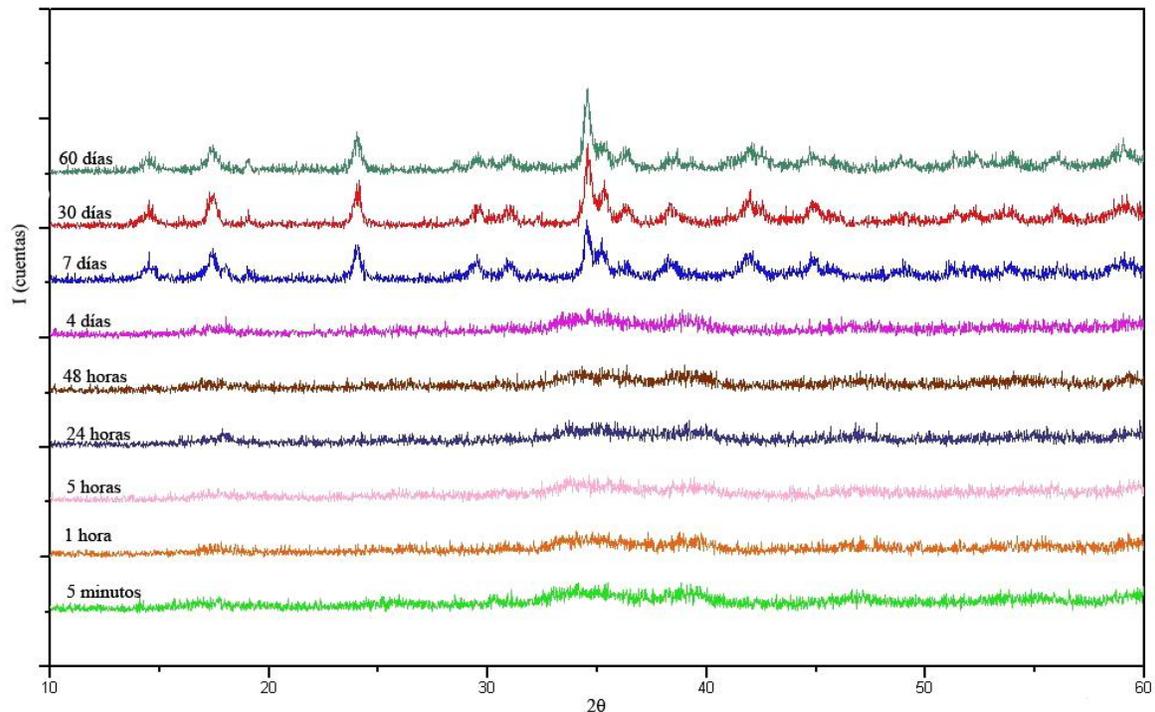


Figura 3.1. Difractogramas de los precipitados para diferentes tiempos de envejecimiento.

A pesar de la pobreza de las reflexiones, no ha resultado difícil determinar que sus posiciones se ajustan bien a las del registro 00-36-174 de la base de datos JCPDS, que corresponde al mineral Rosasita $[(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$, del grupo de la Malaquita $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$. Este buen ajuste, permite identificar la fase como carbonato hidróxido de cobalto $[\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$, isomorfo de la Rosasita y cuyos parámetros de celda son muy similares a los de este mineral. Por el momento, la base de datos JCPDS no recoge el registro de esta fase, aunque su diagrama de polvo sí ha sido publicado (Wang et al., 2010). La figura 3.2 muestra la comparación del difractograma obtenido para el sólido más envejecido y las posiciones de las reflexiones de la Rosasita de la base de datos.

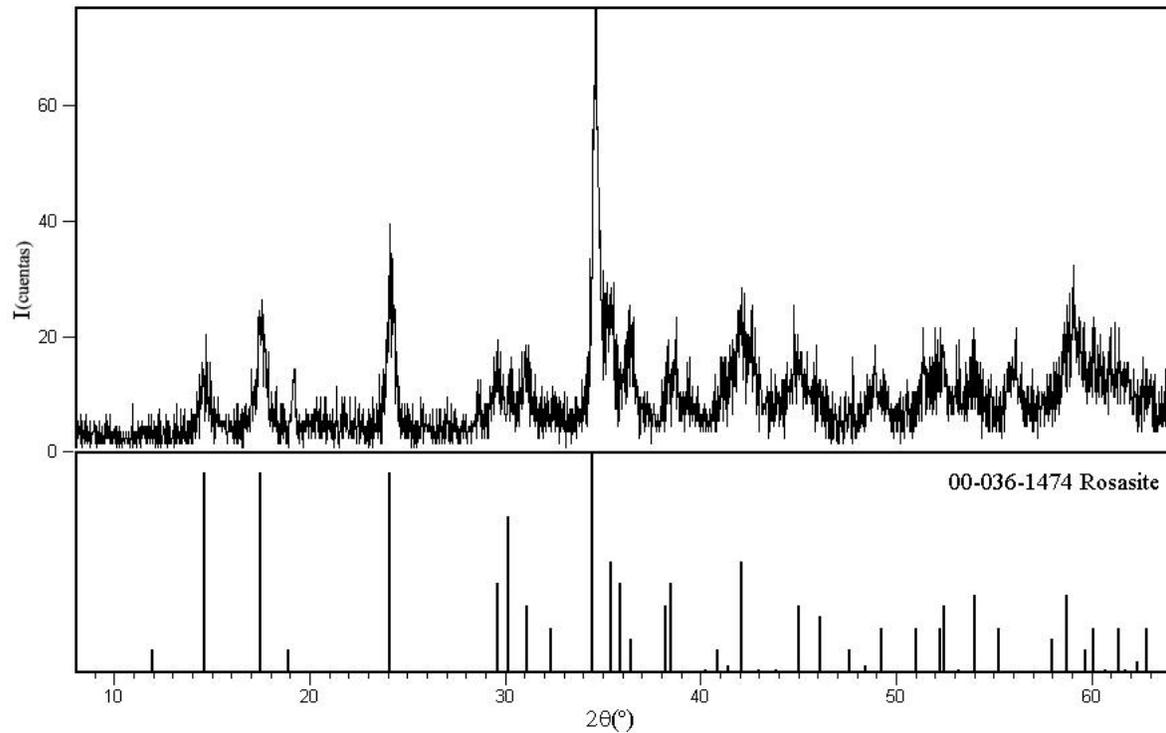


Figura 3.2. Difractograma de la muestra envejecida durante 60 días y reflexiones de la Rosasita $[(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$. El buen acuerdo entre ambas indica una estrecha similitud estructural.

Aunque los difractogramas de las muestras con tiempos de envejecimiento entre 7 y 60 días son muy similares, existen algunas diferencias que apuntan a que la muestra ha evolucionado a lo largo de este tiempo. La tabla 3.1 recoge las intensidades de la reflexión más intensa y su anchura a media altura en cada uno de los difractogramas. Como puede verse, a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento la reflexión va siendo progresivamente más intensa y estrecha. La misma tendencia ha sido observada en prácticamente todas las reflexiones de los tres diagramas de polvo.

Tiempo de envejecimiento (días)	Intensidad observada (cuentas)	(FWHM)
7	58	0.339
30	77	0.335
60	77	0.293

Tabla 3.1: Intensidad (número de cuentas) y anchura a media altera (FWHM) del pico más intenso de los difractogramas.

Esta tendencia indica que el grado de cristalinidad de la muestra aumenta con el tiempo de maduración. Aun así, el grado de cristalinidad es bajo, incluso para los precipitados obtenidos tras 60 días de envejecimiento.

El difractograma del sólido más envejecido y, por tanto, el más cristalino de los que se han obtenido, muestra las reflexiones que aparecen en la tabla 3.2. Con la ayuda del programa DicVol, integrado en *X'Pert Plus* fue posible asignar índices de Miller en una celda monoclinica a todas las reflexiones. Esta asignación de índices también está recogida en la tabla 3.2.

(hkl)	2 θ obs [°]	2 θ calc [°]	Sen2(θ)	d [Å]	(FWHM)	Iobs [cts·2 θ]
200	14.610	14.653	0.01617	6.0581	0.446	3.92
210	17.450	17.468	0.02301	5.0780	0.469	7.98
020	19.000	18.976	0.02724	4.6671	0.146	1.22
220	24.060	24.059	0.04344	3.6958	0.396	10.40
12-1	34.460	34.409	0.08774	2.6005	0.294	18.89
420	35.330	35.358	0.09208	2.5385	0.579	10.19
330	36.410	36.435	0.09760	2.4656	0.416	5.36
201	38.220	38.219	0.10718	2.3529	0.543	4.28
350	54.039	54.045	0.20638	1.6956	0.335	3.92
73-1	59.647	59.640	0.24734	1.5489	0.977	16.51
260	61.418	61.422	0.26079	1.5084	1.005	13.06
002	62.785	62.769	0.27133	1.4788	0.216	3.08

Tabla 3.2: Principales reflexiones de la fase más envejecida (más cristalina) y sus índices de Miller en el grupo espacial $P2_1/a$.

Los parámetros de celda se han determinado y refinado mediante el método de Rietveld. Los resultados obtenidos $a=12.886(6)$ Å, $b=9.346(3)$ Å, $c=3.156(1)$ Å y $\beta=110.358(6)^\circ$ son similares a los publicados por Wang et al., (2010) para esta sustancia y se aproximan mucho a los parámetros de la Rosasita. Además, la asignación de índices es coherente con el grupo espacial $P2_1/a$.

Análisis mediante espectroscopía IR-ATR

La evolución estructural de los precipitados durante el envejecimiento también se ha visto reflejada en los análisis de espectroscopía IR-ATR. El espectro a de la figura 3.3 corresponde a un sólido recogido tras 2 días de envejecimiento. Este espectro idéntico al que mostraron todas las muestras con tiempos de maduración inferiores a 7 días. El espectro b corresponde a la muestra envejecida durante 60 días y también representa a todas las muestras con tiempos de maduración superiores a 7 días. Por último, el espectro c corresponde a una malaquita natural y se muestra como referencia para la identificación de las absorciones. Sobre ellos se han etiquetado dos regiones correspondientes a absorciones debidas a los modos de vibración de tensión (ν_1) de enlaces O-H (del agua o

de los aniones hidroxilo) y de la tensión antisimétrica (μ_3) del grupo carbonato.

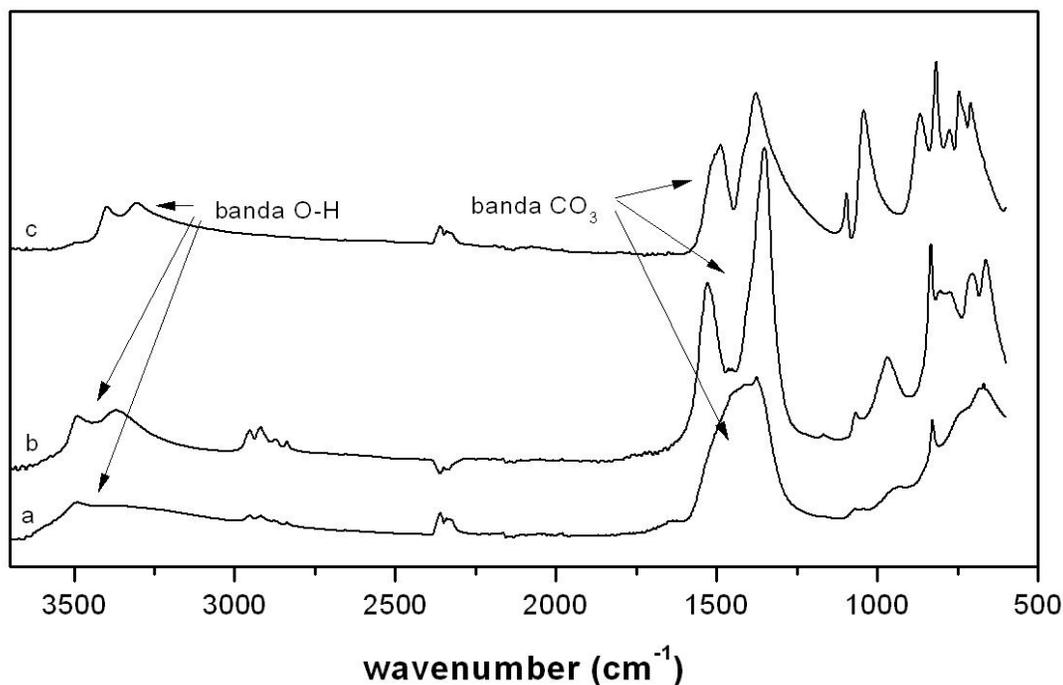


Figura 3.3: Espectros IR-ATR de las muestras antes (a) y después (b) de siete días de envejecimiento. Se muestra también el espectro de una malaquita natural (c) como referencia para la identificación de las absorciones.

Para mayor claridad, se han extraído estas dos regiones de todos los espectros de las muestras sintetizadas y se han dibujado superpuestas en la figura 3.4. En la región asignada a las vibraciones O-H, que se muestra en la figura 3.4a, las fases identificadas como amorfas mediante DRX presentan una banda ancha entre 3700 y 3000 cm^{-1} con un hombro aproximadamente a 3500 cm^{-1} . En esta región, los espectros de las fases cristalinas muestran dos bandas claramente separadas a 3480 y 3357 cm^{-1} . La separación en dos bandas también se observa en la muestra de malaquita natural, aunque en este caso aparecen para números de onda ligeramente menores. En muestras similares del grupo de la Rosasita (Frost et al., 2007), la separación de estas bandas se atribuye a la ordenación de los grupos O-H en posiciones estructurales específicas, mientras que en las fases amorfas, estas posiciones serían indistinguibles y producen una única banda de absorción más ancha. Algo similar sucede en la región correspondiente al modo de tensión asimétrica del grupo CO_3^{2-} . Para tiempos de envejecimiento por debajo de una

semana, se observa una única banda ancha de absorción entre 1600 y 1300 cm^{-1} . Esta banda se divide en dos más estrechas e intensas a 1522 y 1350 cm^{-1} para tiempos de maduración superiores. Esta separación se ha interpretado como resultado de la ordenación del anión $(\text{CO}_3)^{2-}$ en la estructura cristalina. En las fases amorfas, todos los carbonatos serían estructuralmente equivalentes y producirían una única banda de absorción en el espectro.

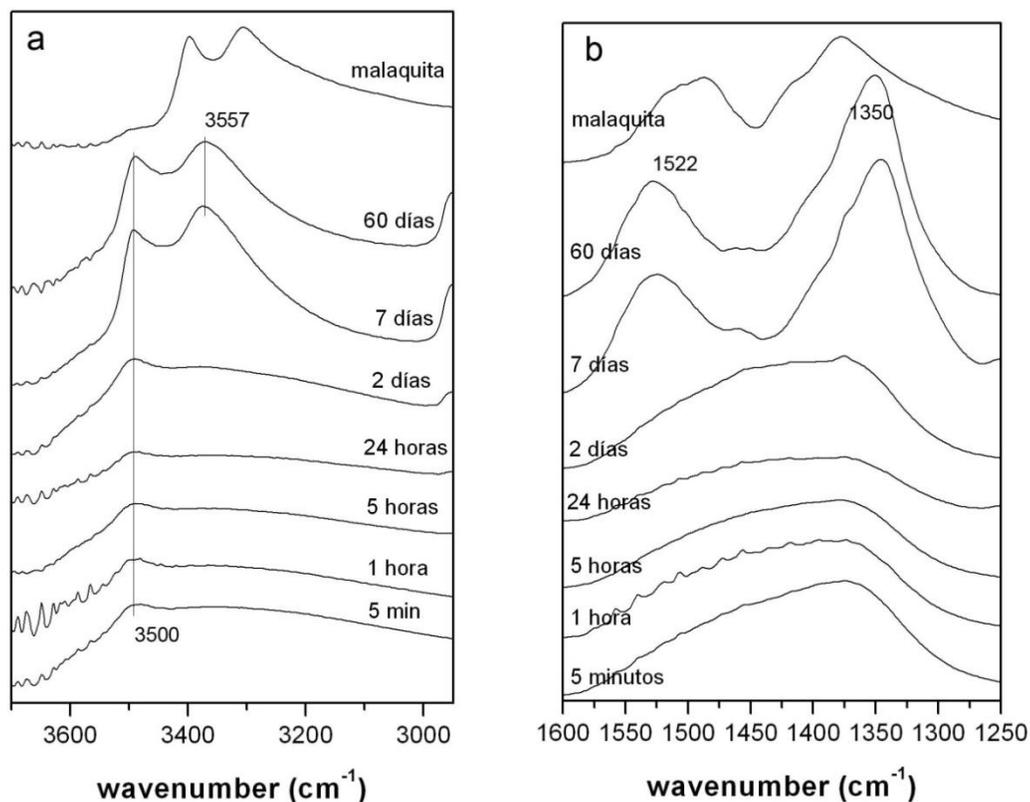


Figura 3.4: Porciones de los espectros IR de las muestras obtenidas tras distintos tiempos de envejecimiento correspondientes a la región ν_1 de los enlaces O-H (a) y a la región de la tensión antisimétrica (μ_3) del grupo carbonato (b).

Estos resultados son coherentes con lo que se deduce del análisis mediante difracción de rayos X. Las muestras se mantienen amorfas para tiempos de envejecimiento inferiores a una semana, pero a partir de este momento muestran una cierta cristalinidad.

Estudio mediante Microscopía Electrónica

La figura 3.5 muestra la morfología de los precipitados para diferentes tiempos de maduración observada con el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). En las etapas iniciales, los precipitados tienen aspecto masivo y no se aprecian granos individuales (3.5a y 3.5b). Este mismo aspecto se conserva hasta, al menos, los dos días de envejecimiento. A partir de cuatro días, pueden distinguirse algunas entidades de morfología laminar, de dimensiones nanométricas, muy envueltas en un matriz masiva (3.5c). Sin embargo, la morfología sufre un cambio notable a partir de 7 días de envejecimiento (3.6d), cuando aparecen pequeñas placas de dimensiones algo inferiores a una micra y menos de 5 nm de espesor. Frecuentemente aparecen varias placas formando un agregado. Muchas de estas laminillas de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ tienen un aspecto aproximadamente rectangular, elongadas en una dirección y con bordes aserrados. Este aspecto se mantiene hasta los sólidos más envejecidos.

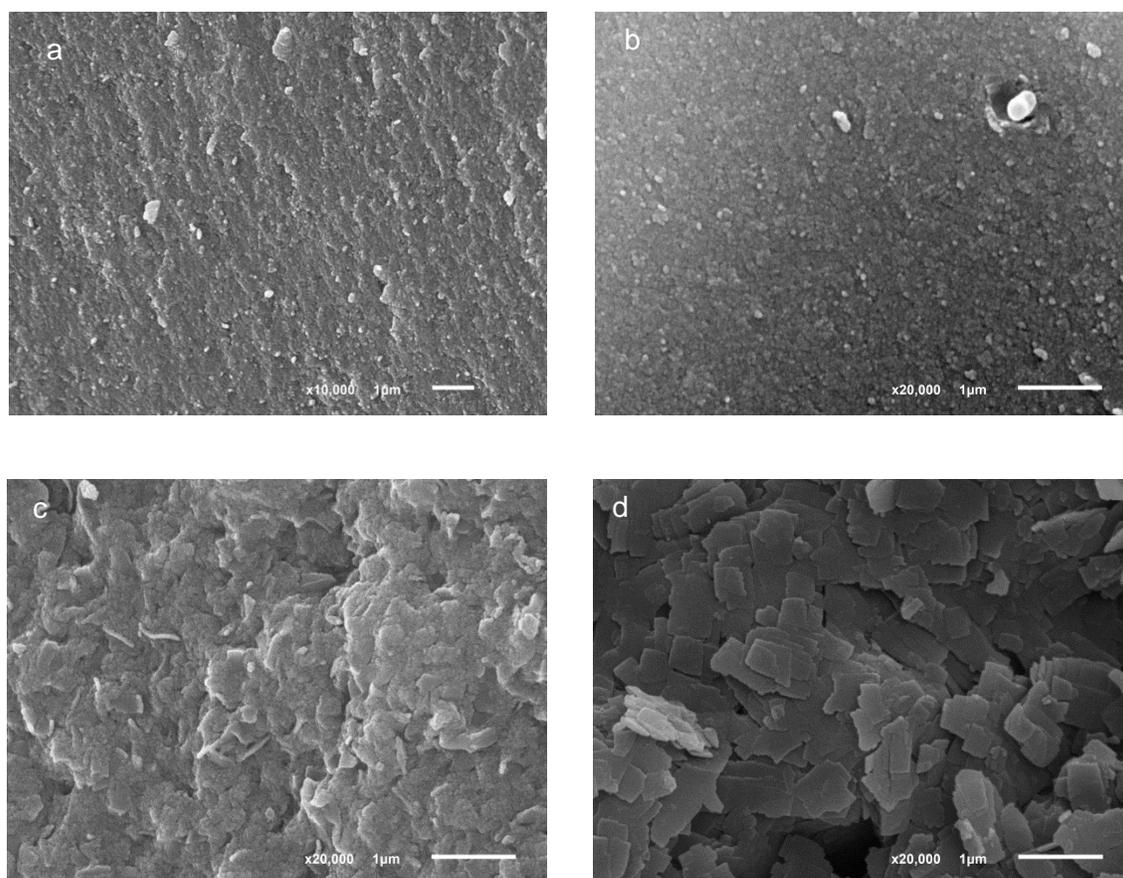


Figura 3.5: Imágenes de SEM para los precipitados tras 5 minutos (a) 5 horas (b) 4 días (c) y 30 días (d) de envejecimiento.

Este cambio morfológico coincide con las evidencias de cristalinidad de los sólidos explicadas anteriormente para tiempos de envejecimiento superiores a una semana.

En la figura 3.6 se muestra una imagen de alta resolución de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de una placa del sólido más envejecido. La naturaleza cristalina de estas placas queda también confirmada. Sin embargo, también se observa que la cristalinidad es pobre, puesto que cada cada grano individual está compuesto por nano-dominios desorientados con respecto a los que lo rodean.

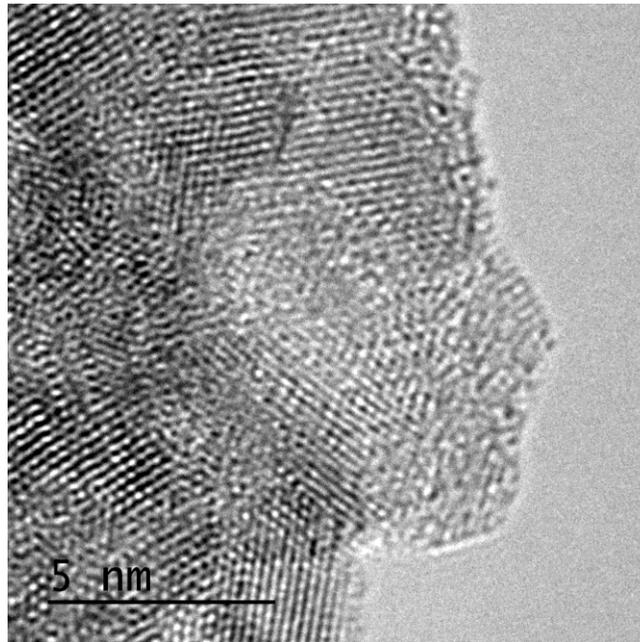


Figura 3.6: Imagen de alta resolución de MET del sólido más envejecido identificado como $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ en la que se observan nano-dominios.

3.2 Caracterización de la disolución acuosa

La modelización mediante Phreeqc de la disolución de partida, en la que se produce la precipitación inicial, indica que está sobresaturada con respecto a una serie de fases. Entre ellas, la que presenta un mayor índice de saturación es CoCO_3 (esferocobaltita). La tabla 3.3 presenta los índices de saturación de todos los sólidos que contempla la modelización, para los que el sistema está sobresaturado, junto con su quimismo.

Fase	I.S.	Quimismo
CH₄(g)	-24.25	CH ₄
Co(OH)₂	2.34	Co(OH) ₂
Co(OH)₃	-9.20	Co(OH) ₃
CO₂(g)	-3.50	CO ₂
Co₃O₄	2.92	Co ₃ O ₄
CoCl₂	-15.26	CoCl ₂
CoCl₂:6H₂O	-9.53	CoCl ₂ :6H ₂ O
CoCO₃	3.77	CoCO ₃
CoO	1.85	CoO
Halita	-4.54	NaCl
Natron	-3.81	Na ₂ CO ₃ :10H ₂ O
O₂(g)	-61.27	O ₂
Thermonatrita	-5.74	Na ₂ CO ₃ :H ₂ O

Tabla 3.3: Índices de Saturación para los sólidos que aparecen en la modelización. A su lado el quimismo de las fases.

Ninguna de estas fases se ha identificado en el precipitado inicial ni en los envejecidos. Por otra parte, la solubilidad de la fase $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, amorfa o cristalina, es desconocida y por tanto, no está incluida en la modelización. A pesar de esta deficiencia, la base de datos manejada incluye una serie importante de datos contrastados sobre las especies iónicas, que garantizan la calidad de los resultados de la modelización en cuanto a la distribución de especies en la disolución acuosa. La modelización da para la disolución inicial un valor de pH alrededor de 9. Este valor no puede ser medido experimentalmente, puesto que la precipitación es instantánea.

La disolución en la que se produce la precipitación y en la que van envejeciendo los sólidos también sufre una evolución. El cambio más evidente es consecuencia de la precipitación de sólido inicial, pero los cambios que suceden en éste durante el envejecimiento también pueden reflejarse en la disolución acuosa. El análisis químico completo de la disolución acuosa para los distintos tiempos de envejecimiento ha quedado fuera de los límites de este trabajo. Sin embargo, sí que se ha analizado cómo evoluciona el pH de las disoluciones filtradas al extraer los sólidos tras los distintos tiempos de maduración. Esta evolución del pH se muestra en la figura 3.16.

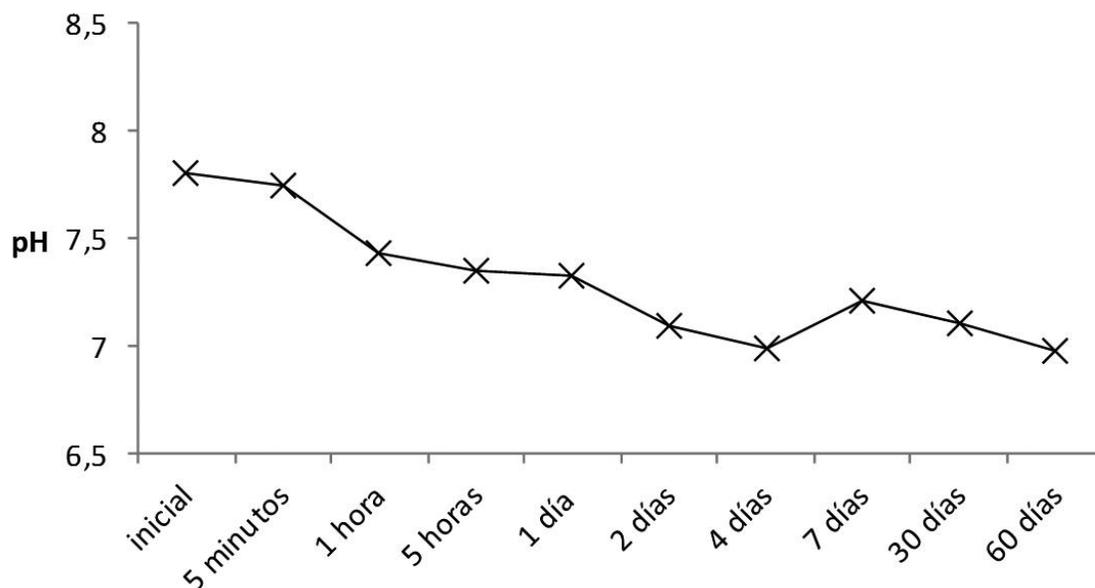


Figura 3.7: Valores del pH de la disolución sobrante para los distintos tiempos de envejecimiento.

Una vez producida la precipitación, el pH medido en la disolución sobrante es 7.8. La caída del pH, desde el valor inicial en torno a 9, se justifica por la incorporación de OH^- y CO_3^{2-} en el sólido, que enriquece a la disolución acuosa en H^+ libre. Después de este brusco descenso que se produce de manera casi inmediata, el pH sigue descendiendo lenta y gradualmente hasta alcanzar un valor 7.0 a los 4 días de envejecimiento. Durante este periodo de tiempo la disolución está aún sobresaturada y, aunque paulatinamente con mayor lentitud, la precipitación continúa. De hecho, en la disolución sobrante filtrada han aparecido nuevos precipitados en los días siguientes a su recogida.

Las disoluciones correspondientes a tiempos de maduración mayores de siete días tienen valores de pH que oscilan entre 7.0 y 7.3. En estas disoluciones no se observó la aparición de nuevos precipitados tras el filtrado. Estas pequeñas oscilaciones del pH, que no llega a estabilizarse, pueden interpretarse como consecuencia de fenómenos de disolución-recristalización de la fase amorfa precipitada, que dan como resultado un sólido más cristalino.

3.3 Calcinación de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ para formar Co_3O_4

Como se muestra en la literatura previa (Yang et al., 2011), $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ pierde CO , CO_2 y los grupos hidroxilo en forma gaseosa para transformarse en Co_3O_4 por calcinación. Este proceso implica también la oxidación parcial del cobalto del estado +2 al estado +3, puesto que en el óxido final coexisten ambos. La reacción de calcinación es la siguiente:



En todos los trabajos experimentales realizados hasta la fecha en los que se ha estudiado esta reacción, el producto inicial se obtuvo mediante síntesis hidrotermal. Aunque no se espera que la calcinación del $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ sintetizado por envejecimiento sea muy diferente, la baja cristalinidad del material de partida y su morfología laminar, pueden modificar el proceso. Por otra parte, no se conoce cuál es la evolución estructural de esta fase con la temperatura. Los resultados obtenidos en este trabajo permiten profundizar en el conocimiento de la reacción de calcinación y del producto final.

Identificación y caracterización del producto final de la calcinación

El diagrama de difracción de rayos X del producto de la calcinación se muestra en la Figura 3.8. Este diagrama ha permitido identificar la fase como el óxido de cobalto Co_3O_4 .

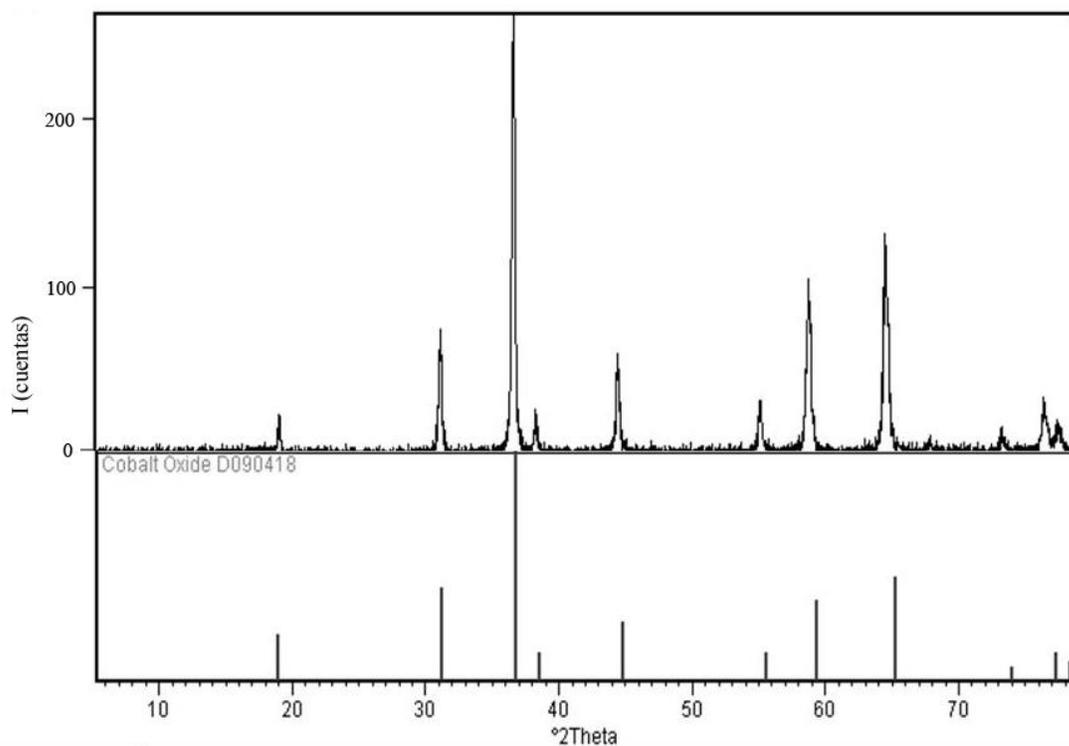


Figura 3.8: Difractograma de la muestra calcinada y reflexiones del óxido Co_3O_4 con el que se le ha identificado.

En la figura 3.9 se muestra la morfología del óxido de cobalto obtenido observada con el microscopio electrónico de barrido. Como puede apreciarse, los cristales presentan una morfología y dimensiones muy similares a las descritas para la fase de partida $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. Se trata de agregados hojosos en los que las pequeñas placas que los componen, de tamaño un poco por debajo de la micra, están elongadas y presentan un contorno irregular; más irregular incluso que en el caso del $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$.

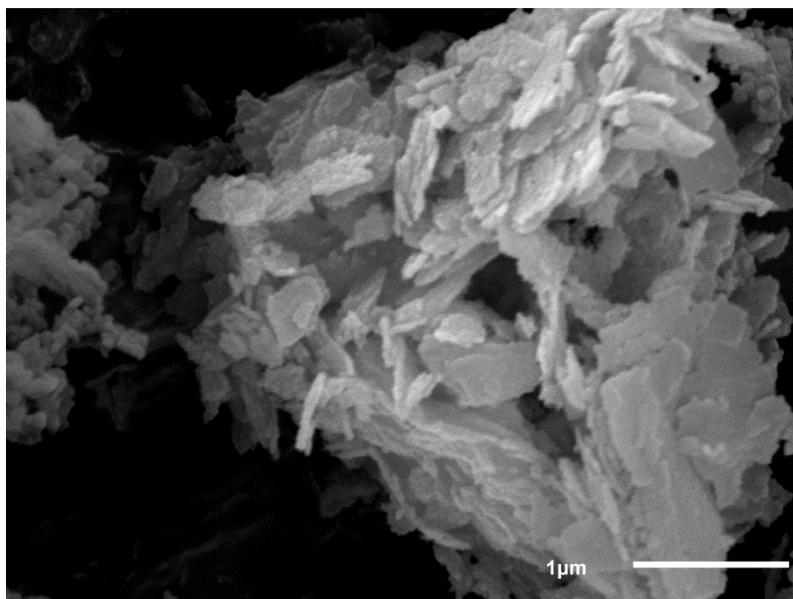


Figura 3.9: Morfología de Co_3O_4 obtenido por la calcinación de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ observada con el microscopio electrónico de barrido.

En la literatura científica se ha propuesto que la transformación de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ en Co_3O_4 por calcinación tiene carácter topotáctico (Wang et al., 2009) y justificaría la preservación de la morfología.

Las imágenes de alta resolución de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) de estas laminillas, como la que se muestra en la figura 3.10, ponen de manifiesto la estructura cristalina del óxido de cobalto. A diferencia de lo que ocurre en la fase de partida, la continuidad estructural en cada grano es notable. El grado de cristalinidad de la fase calcinada es sensiblemente mayor que la de su precursora.

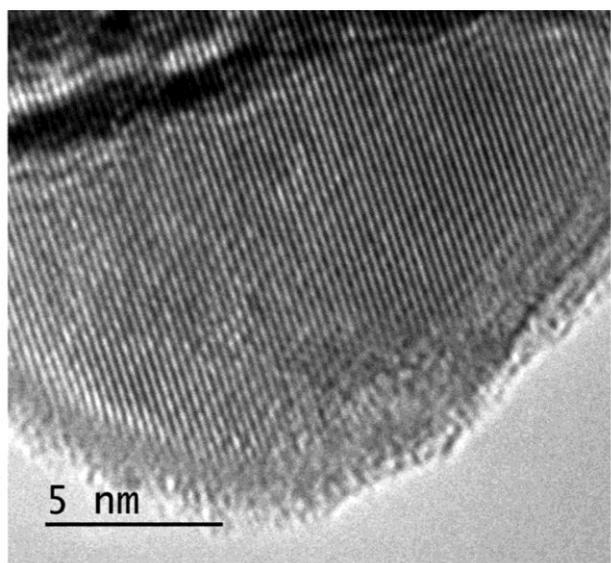


Figura 3.10: Imagen de alta resolución de MET del Co_3O_4 en la que se aprecia la cristalinidad de la muestra.

Estudios calorimétricos del proceso de calcinación

La figura 3.11 muestra los resultados del Análisis Termogravimétrico llevado a cabo en esta investigación junto con los obtenidos por Wang et al. (2009) para el mismo material pero sintetizado en condiciones hidrotermales. Las diferencias entre las dos curvas son significativas. En las muestras sintetizadas en el presente estudio a temperatura ambiente, la pérdida de peso comienza por debajo de los 90°C y continua hasta los 325°C . En los primeros estadios, la pérdida de peso es lenta y pasa progresivamente a ser más rápida, especialmente cuando se alcanzan los 280°C de temperatura. La pérdida de peso total es alrededor de un 31,5%. En la fase sintetizada por Wang et al., 2009 la pérdida de peso se produjo bruscamente alrededor de los 300°C , sin embargo no se observó pérdida de peso en el rango de temperatura de $40\text{-}280^\circ\text{C}$. El porcentaje total de pérdida final fue de 23.19% y se justifica de forma casi exacta con la pérdida simultánea de los grupos hidroxilo y la descomposición del carbonato según la reacción (1).

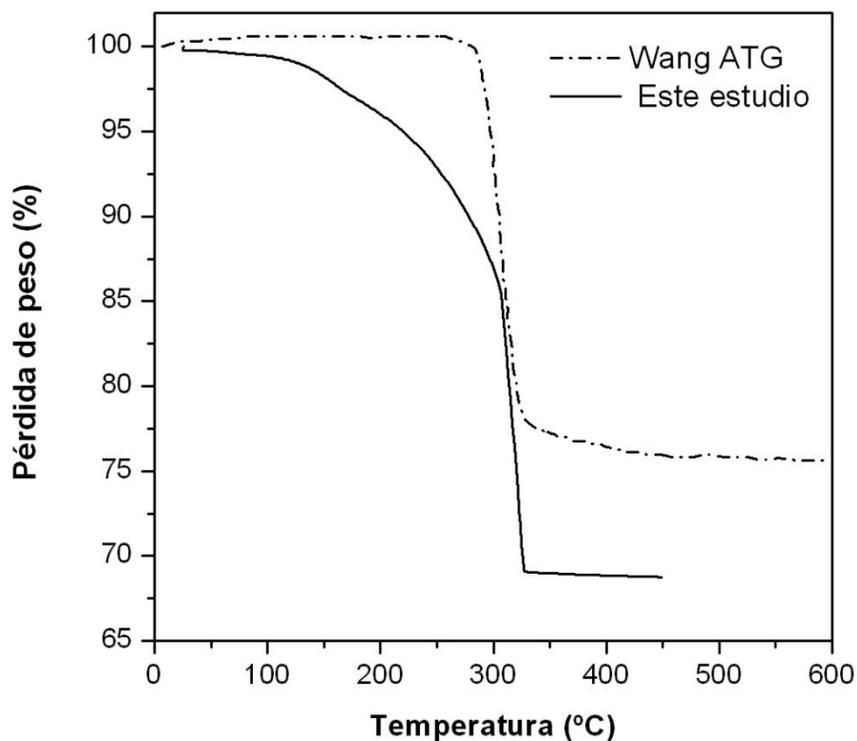


Figura 3.11: Análisis termogravimétrico de la descomposición de $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ obtenido por envejecimiento de precipitados amorfos realizado en este estudio (a) y de una muestra de la misma sustancia obtenida mediante síntesis hidrotermal por Wang et al., 2009 (b).

El análisis mediante espectrometría de masas de los gases perdidos durante la confección del diagrama termogravimétrico, ayuda a comprender las diferencias entre ambos casos y a justificar el exceso de pérdida en las muestras obtenidas en este trabajo a temperatura ambiente. La figura 3.12 muestra las emisiones correspondientes a CO-CO_2 (masa 44) y a $\text{H}_2\text{O-OH}$ (masa 18) durante el calentamiento de la muestra, superpuestas al TG. Como se puede observar, la pérdida de masa inicial, por debajo de 180°C corresponde a agua, mientras que por encima de esta temperatura, se detectan simultáneamente agua y anhídrido carbónico, siguiendo un patrón similar.

La primera pérdida de agua supone un 5% del total de la muestra, un porcentaje que coincide con el exceso observado en relación a la pérdida teórica que puede deducirse de la reacción (1). Esta primera pérdida de agua, podría corresponder a agua absorbida o incorporada entre las capas de la estructura. La presencia de este tipo de agua en minerales del grupo de la Rosasita ha sido frecuentemente documentada (Frost et al., 2007) y podría contribuir a la baja cristalinidad apreciada en las muestras.

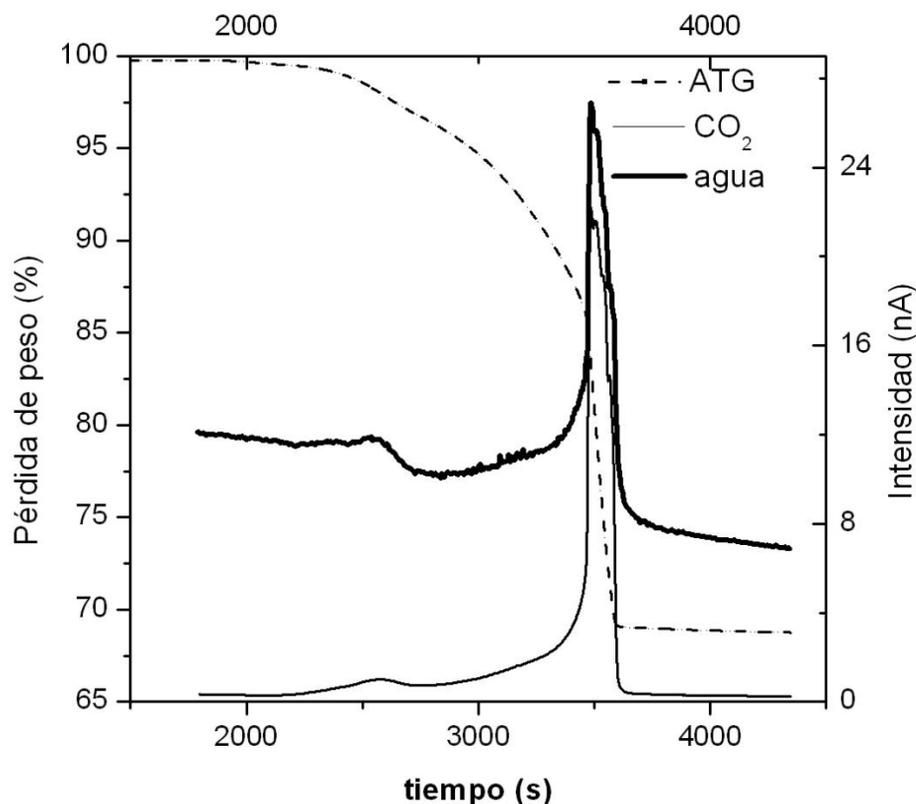


Figura 3.12: Resultados de la espectrometría de masas de los gases emitidos por la muestra durante su descomposición en el experimentos de termogravimetría.

A partir de 180°C, siguiendo la interpretación de Wang et al. (2009), la estructura se empieza descomponer liberando H₂O, CO y CO₂, que completarían el resto de la pérdida de masa. En este rango de temperatura, la pérdida es muy rápida entre los 250°C y 325°C. A partir de esta temperatura la calcinación está completada y no se observan más pérdidas de masa en el rango observado.

Los resultados del análisis de calorimetría diferencial de barrido se muestran en la figura 3.13 y son coherentes con lo observado en la termogravimetría. El rasgo más destacado es una reacción de carácter exotérmico entre 280 y 325°C correspondiente a la descomposición de la estructura. La energía obtenida por la integración del máximo correspondiente ha resultado ser de $11,32 \cdot 10^3$ mJ. La forma asimétrica del pico indica además, que la reacción termina bruscamente a los 325°C.

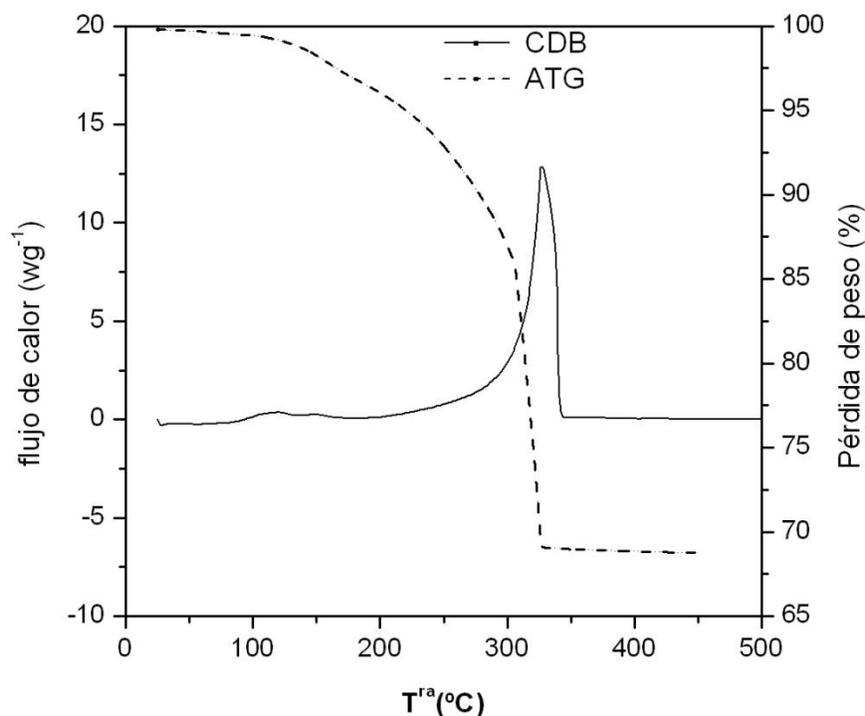


Figura 3.13: Resultado del análisis mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) en el que se observa el carácter exotérmico de la reacción de calcinación.

Estudio mediante Termo-difracción de rayos X de la calcinación

El estudio de la descomposición térmica del $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ y el comportamiento térmico de esta fase inicial y del producto de su calcinación Co_3O_4 , se ha completado mediante termo-difracción de rayos X. La figura 3.14 muestra la evolución de los diagramas de polvo con el calentamiento desde 25°C hasta 500°C. Como se puede observar, la calcinación del $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ para formar Co_3O_4 se produce bruscamente entre los 225°C y los 235°C. La gran diferencia de temperatura a la que se produce este cambio con respecto a la observada en los experimentos de termo-calorimetría es esperable y está relacionada con la menor velocidad de calentamiento para estos experimentos. Sin embargo, en ambos casos se observó que la transformación se produce rápidamente y el rango de temperaturas en el que las dos fases coexisten es muy estrecho. De hecho, a pesar de que el registro de rayos X fue continuo durante todo el proceso de calcinación, no se observó ningún difractograma en el que estén claramente presentes las reflexiones de ambas fases.

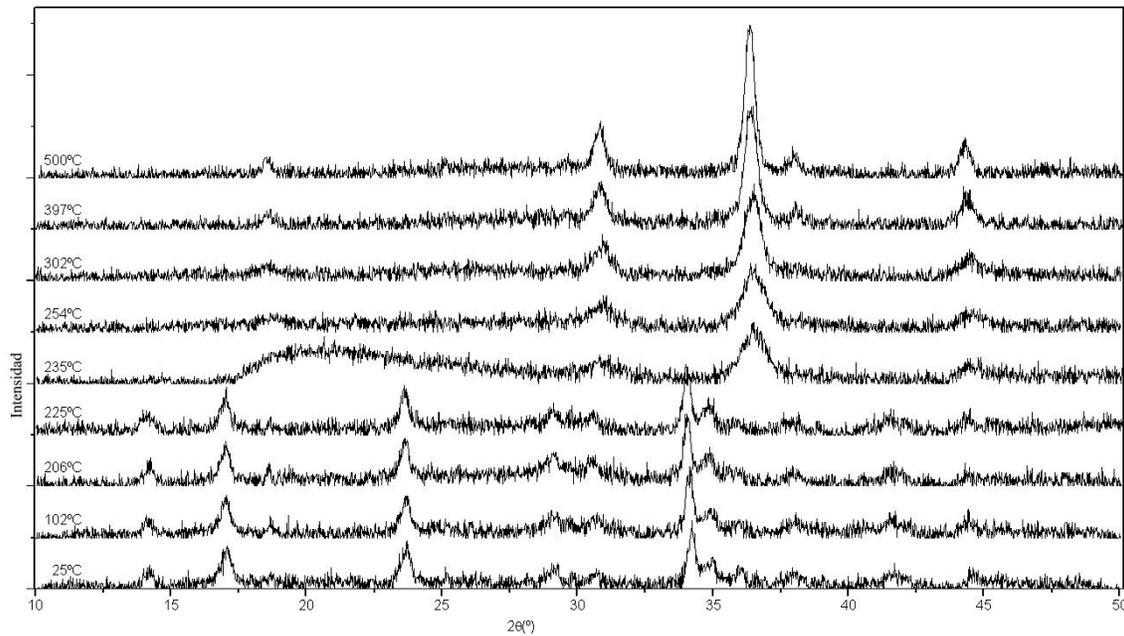


Figura 3.14: Difractogramas de los sólidos a diferentes temperaturas. La calcinación de $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ para formar Co_3O_4 se produce en el rango de 225-235°C.

A partir de los diagramas recogidos a diferentes temperaturas por debajo de la de calcinación, se deduce que la pérdida de masa detectada a temperaturas bajas en los experimentos calorimétricos, no se traduce en un cambio estructural. Sin embargo, el incremento de temperatura sí que implica una deformación en la estructura cristalina. Las figuras 3.15a y 3.15b muestran la evolución entre 25 y 230°C sufrida en la distancia entre los planos (-121) y entre los planos (210) respectivamente. Como se puede apreciar, en el caso de la familia de planos (-121) la distancia interplanar se incrementa linealmente con la temperatura en relación a la normal expansión térmica. En cambio, el incremento en la distancia entre los planos (210) es más compleja y discontinua que en el anterior caso.

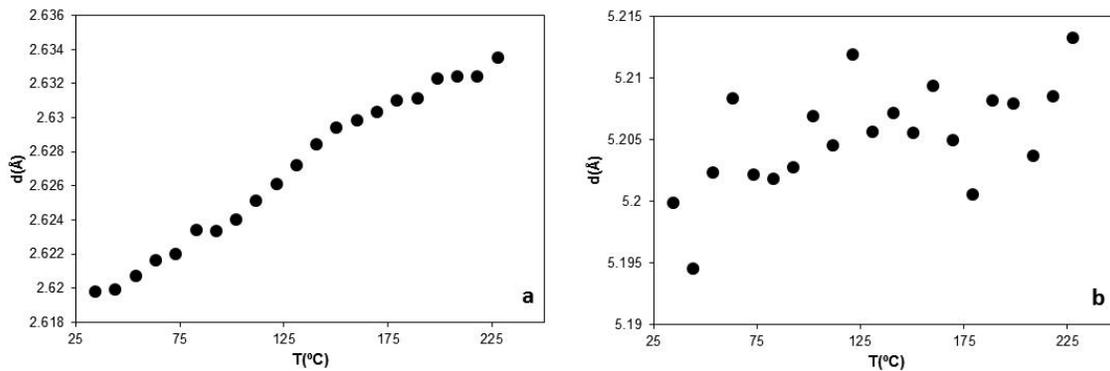


Figura 3.15: Evolución de las distancias interplanares correspondientes a las familias (-121) y (210) (a y b respectivamente) en $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ con el incremento de temperatura desde 25 hasta 225°C.

La estructura en capas según los planos (210) de esta sustancia facilita el alojamiento de moléculas de agua en posición inter-capa. La disminución de volumen derivada de la pérdida de agua junto con el aumento del volumen por expansión térmica, generan un patrón complejo para definir la relación del espaciado de los planos (210) con la temperatura, mientras que en otros planos, esta implicación es menor y siguen una evolución más sencilla en la que básicamente la distancia interplanar se incrementa con la temperatura.

Por otra parte, una vez que se ha producido la calcinación, el óxido cúbico obtenido sufre expansión con la temperatura. En la figura 3.16a se observa la evolución de la reflexión más intensa (311) del óxido desde su formación a 235°C hasta 550°C. El resto de las reflexiones siguen la misma tendencia. Además, se observa que las reflexiones aumentan su intensidad y su anchura a media altura (FWMH) disminuye. A modo de ejemplo, la figura 3.16b muestra la evolución del parámetro FWHM de la reflexión (311) con la temperatura. Este resultado indica que, la cristalinidad del sólido se incrementa al aumentar la temperatura.

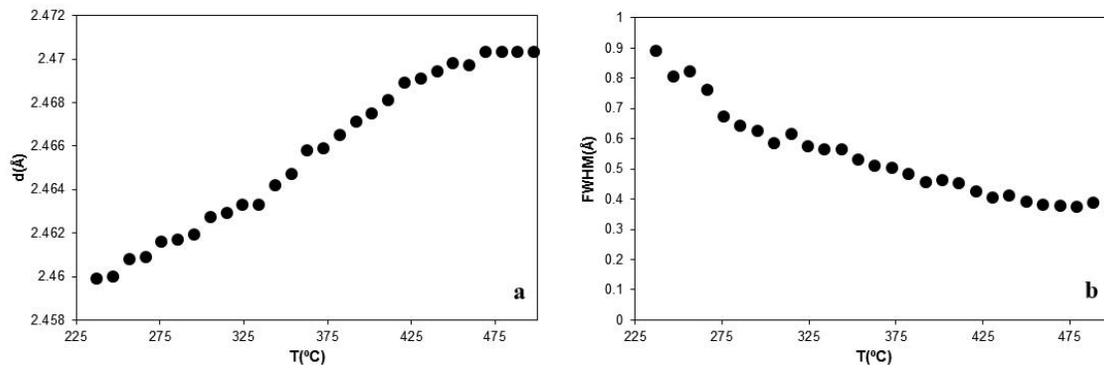


Figura 3.16: Aumento de la distancia interplanar en la familia (311) determinada mediante termodifracción de rayos X desde 235 a 500 $^{\circ}\text{C}$ (a) y disminución del parámetro FWHM de dicha reflexión 311 en ese mismo rango de temperatura (b).

4. Discusión general

Los resultados expuestos y discutidos previamente permiten comprender cómo se puede sintetizar $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ cristalino por envejecimiento de una fase precursora amorfa a temperatura ambiente. Se ha comprobado, además, que esta fase tiene interés como precursora a su vez de nano-placas de Co_3O_4 .

Cuando el carbonato hidróxido de cobalto amorfo precipitado por Katsikopoulos et al. (2008) permanece en la disolución sobrante en la que se ha formado, sufre una evolución que se ha seguido a lo largo de dos meses en este trabajo. Aunque la precipitación se produce casi instantáneamente, durante los cuatro primeros días la disolución sobrante sigue sobresaturada con respecto a la fase amorfa y la precipitación de la misma continúa a ritmo progresivamente más lento en el seno de esta disolución. Esta precipitación implica un descenso del pH desde valores iniciales en torno a 9, hasta aproximadamente 7 a una velocidad que refleja el ritmo decreciente de precipitación. Durante este tiempo, no se observan en el sólido cambios estructurales reseñables; aunque a los cuatro días, la morfología a escala sub-micrométrica de los granos que componen el precipitado se ve modificada y empiezan a mostrar un aspecto hojoso.

Después de una semana, el pH de la disolución se estabiliza, indicando posiblemente que la precipitación de la fase amorfa ha finalizado. Sin embargo, el sólido sufre a partir de este momento, una transformación importante: comienza a mostrar cierto grado de cristalinidad y es capaz de difractar los rayos X. Este carácter cristalino también se pone de manifiesto en los análisis mediante espectroscopía IR. Se ha comprobado que la cristalinidad de esta fase de neoformación aumenta progresivamente con el tiempo de envejecimiento. El sólido cristalino se ha identificado como $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ y su estructura, así como sus parámetros de celda, son muy similares a los del mineral rosasita. Esta fase no existe en la naturaleza y en el laboratorio nunca se había sintetizado a temperatura ambiente.

Los granos que componen el precipitado envejecido son laminillas de aspecto aproximadamente rectangular y contorno aserrado, cuya dimensión mayor es algo inferior a la micra y su grosor de unos 5 nm.

El grado de cristalinidad se mantiene bajo, incluso para tiempos de maduración de dos meses. Cada grano del precipitado está compuesto de nano-dominios no coherentes entre sí. Además, la estructura en capas de esta sustancia favorece la entrada de agua inter-capa en una cantidad apreciable. Este exceso de agua con respecto a la fase estequiométrica se ha podido determinar, mediante un análisis termogravimétrico, que representa hacia un 5% en peso del material. El bajo grado de cristalinidad y el alto contenido en agua no implican un comportamiento sustancialmente distinto de este material frente al calentamiento del que presenta cuando se crece en condiciones hidrotermales.

Se conoce por la literatura científica, que la fase cristalina sintetizada $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ puede ser precursora de un óxido de cobalto Co_3O_4 , con numerosas aplicaciones tecnológicas. Un procedimiento común que se usa para obtenerlo consiste en la calcinación de carbonatos de cobalto. En la calcinación del $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ sintetizado a temperatura ambiente éste se transforma topotácticamente en Co_3O_4 a temperaturas similares a las recogidas en la bibliografía para el $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ hidrotermal. Como consecuencia de la naturaleza de la transformación, la morfología de las laminillas se ve básicamente preservada en el producto de la calcinación que presenta un buen grado de cristalinidad.

5. Conclusiones

- El carbonato básico de cobalto amorfo, obtenido por precipitación a partir de soluciones acuosas de CoCl_2 y Na_2CO_3 a temperatura ambiente, es inestable y se transforma en la fase cristalina $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ por envejecimiento en la disolución acuosa a partir de la que precipita. El carácter cristalino de los sólidos envejecidos se ha confirmado mediante difracción de rayos X, espectroscopía IR-ATR y microscopía electrónica de transmisión.
- A pesar del bajo grado de cristalinidad del $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ sintetizado por envejecimiento, se ha podido identificar por difracción de rayos-X mediante el método de polvo, como una fase isoestructural del mineral Rosasita $[(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$ perteneciente al grupo espacial $\text{P2}_1/\text{a}$ y se han podido determinar y refinar sus parámetros de celda $a=12.886(6)$ Å, $b=9.346(3)$ Å, $c=3.156(1)$ Å y $\beta=110.358(6)^\circ$.
- La literatura científica previa a esta investigación aborda la síntesis de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ exclusivamente en condiciones hidrotermales. Por tanto, los procesos de envejecimiento deben tenerse en cuenta como un mecanismo capaz de producir fases para las que se han considerado únicamente síntesis o génesis de alta temperatura.
- En las condiciones exploradas en este trabajo, la transformación de la sustancia amorfa en la fase cristalina se produce transcurrida una semana de envejecimiento, lo cual indica que los procesos cinéticos juegan un papel esencial en la obtención de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ cristalino.
- La morfología de la fase cristalina obtenida es la misma en todos los experimentos. Se trata de nano-placas de aspecto aproximadamente rectangular y contorno aserrado con un espesor de unos pocos Angstroms. Cada nano-placa está compuesta de varios nanodominios que se han podido observar mediante Microscopía electrónica de Transmisión.

- La disolución acuosa en la que tiene lugar el envejecimiento también evoluciona. Una vez que tiene lugar la precipitación inicial súbita, la disolución sobrante se mantiene sobresaturada durante un periodo de tiempo en el que la fase amorfa continúa precipitando lentamente. El ritmo de la precipitación, se refleja en el ritmo de descenso de pH de la disolución acuosa que es consecuencia de la incorporación de OH^- y CO_3^{2-} en el sólido.
- Un mejor conocimiento de la evolución de la disolución acuosa y de la solubilidad de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, puede contribuir a comprender mejor el proceso de cristalización por envejecimiento.
- El $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ obtenido por envejecimiento a temperatura ambiente, puede ser precursor de Co_3O_4 por calcinación de forma similar que el obtenido por métodos hidrotermales. Además, la morfología en láminas del $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ favorece la formación de nano-placas de Co_3O_4 que son interesantes desde el punto vista tecnológico.
- La calcinación de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ obtenido por envejecimiento implica una pérdida de agua entorno a un 5% mayor que la perdida en la calcinación de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ hidrotermal. La presencia del agua inter-laminar en la estructura del sólido crecido a temperatura ambiente, puede justificar este exceso y se puede correlacionar con su bajo grado de cristalinidad.
- Durante el calentamiento de $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ la estructura cristalina sufre una ligera distorsión que se ha interpretado como consecuencia de la pérdida de agua. Sin embargo, la estructura permanece sin transformarse hasta su calcinación.
- El calentamiento del óxido Co_3O_4 obtenido por la calcinación de un precursor precipitado a temperatura ambiente implica, además de su expansión térmica una mejora en su cristalinidad.

6. Bibliografía

- Ando, M.; Kobayashi, T.; Lijima, S.; Haruta, M. (1997). Optical recognition of CO and H₂ by use of gas-sensitive Au–Co₃O₄ composite films. *Journal of Materials Chemistry* 7, 1779–1783.
- A.T.S.D.R. (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) 2004. Toxicological profile for cobalt. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Barber, D.M.; Malone, P.G.; Larson R.J. (1975). The effect of cobalt ion on nucleation of calcium-carbonate polymorphs. *Chemical Geology* 16, 239–241.
- Chen, J.M.; Hsieh, C.T.; Huang, H.W.; Huang, Y.H.; Lin, H.H.; Liu, M.H.; Liao, S.C.; Shih, H.C. (2008). Synthesis of composite nanofibers for applications in lithium batteries (Taiwan), Application: US Cont-in-part of U.S. Ser. No. 419, 167 p. 12.
- Cong, H.P. & Yu S.H. (2009). Shape Control of Cobalt Carbonate Particles by a Hydrothermal Process in a Mixed Solvent: An Efficient Precursor to Nanoporous Cobalt Oxide Architectures and Their Sensing Property. *Crystal Growth & Design* 9, 210–217.
- Donalson J.D.; Clark, S.J.; Grimes S.M. (1986). Cobalt in medicine, Agriculture, and the Environment. The monograph series. Covalt Development Institute, Guilford. 155p.
- Frost, R.L.; Wain, D.L.; Martens, W.N.; Reddy B.J. (2007). The molecular structure of selected minerals of the rosasite group – An XRD, SEM and infrared spectroscopic study. *Polyhedron* 26, 275–283.
- Geng, B.; Zhan, F.; Jiang, H.; Xing, Z.; Fang, C. (2008). Facile Production of Self-Assembly Hierarchical Dumbbell-Like. *Crystal Growth & Design* 8, 3497–3500.
- I.A.R.C. (International Agency for Research on Cancer) (1991). Chlorinated drinking water, chlorination by-products, some other halogenated compounds, cobalt and cobalt compounds. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 52. World Health Organization, Lyon. 544 p
- I.G.M.E Monografía sobre recursos minerales de cobalto en España (2003). Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España, Serie: recursos minerales, nº 4.
- Kim, M.G.; Dahmen, U.; Searcy, A.W. (1988). Shape and Size of Crystalline MgO Particles Formed by the Decomposition of Mg(OH)₂. *Journal of the American Ceramic Society* 71, 373–376.
- Kim J. H.; Gibb H.J.; Howe P.D. (2006). Concise international chemical assessment document ; 69, World Health Organization. 85 p.
- Katsikopoulos D., Fernandez-Gonzalez A, Prieto A.C. y Prieto M (2008): Co-crystallization of Co(II) with calcite: Implications for the mobility of cobalt in aqueous environments. *Chemical Geology*, 254: 87-100.

- Li, B.; Xie, Y.; Wu, C.; Li, Z.; Zhang, J. (2006). Selective synthesis of cobalt hydroxide carbonate 3D architectures and their thermal conversion to cobalt spinel 3D superstructures. *Materials Chemistry and Physics* 99 (2–3), 479–486.
- Li, L.; Chu, Y.; Liu, Y.; Song, J.; Wang, D.; Du, X. (2008). A facile hydrothermal route to synthesize novel Co_3O_4 nanoplates. *Materials Letters* 62, 1507–1510.
- Li, W.Y.; Xu, L.N.; Chen, J. (2005). Co_3O_4 Nanomaterials in Lithium-Ion Batteries and Gas Sensors. *Advanced Functional Materials* 15, 851–857.
- Mahmoudn, W.E. & Al-Agel, F.A. (2011). A novel strategy to synthesize cobalt hydroxide and Co_3O_4 nanowires. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72, 904–907.
- Mckelvy, M.J.; Sharma, R.; Chizmeshya, A.V.G.; Carpenter, R.W.; Streib, K. (2001). Magnesium Hydroxide Dehydroxylation: In Situ Nanoscale Observations of Lamellar Nucleation and Growth. *Chemistry of Materials* 13, 921–926.
- Nassar M.Y. and Ahmed I.S. (2011). Hydrothermal synthesis of cobalt carbonates using different counter ions: An efficient precursor to nano-sized cobalt oxide (Co_3O_4). *Polyhedron* 30, 2431–2437.
- Robert, R.; Romer, S.; Reller, A.; Weidenkaff, A. (2005). Nanostructured Complex Cobalt Oxides as Potential Materials for Solar Thermoelectric Power Generators. *Advanced Engineering Materials* 7–5, 303–308.
- Smith, I.C. and Carson, B.L., (eds.), (1981), Trace Metals in the Environment. Volume 6 - Cobalt, Ann Arbor: Ann Arbor Science, 1202p.
- Tuti S.; Pepe F. (2008). On the Catalytic Activity of Cobalt Oxide for the Steam Reforming of Ethanol Catalysis Letter. 122, 196–203.
- Wang, S.L.; Qian, L.Q.; Xu, H.; Lü, G.L.; Dong, W.J.; Tang, W.H. (2009). Synthesis and structural characterization of cobalt hydroxide carbonate nanorods and nanosheets. *Journal of Alloys and Compounds* 476, 739–743.
- Wang, S.L.; Lu, G.L.; Tang, W.H. (2010). Synthesis and crystal structure of $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ by Rietveld method. *POWDER DIFFRACTION* 25, S7-S10.
- Wang, Y.X.; Zhang, Y.J.; Cao, Y.M.; Lu, M.; Yang, J.H. (2008). Properties of exchange biased Co/ Co_3O_4 bilayer films. *Journal of Alloys and Compounds* 450, 128–130.
- Xing, W.; Zhuo, S; Cui, H.; Zhou, H.; Si, W.; Yuan, X.; Gao, X.; Yan, Z. (2008). Morphological control in synthesis of cobalt basic carbonate nanorods assembly. *Materials Letters* 62, 1396–1399.
- Xu, R. & Zeng, H.C. (2003). Dimensional Control of Cobalt-hydroxide-carbonate Nanorods and Their Thermal Conversion to One-Dimensional Arrays of Co_3O_4 Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* 107, 12643-12649.
- Yang, J.; Cheng, H.; Frost, R.L. (2011). Synthesis and characterisation of cobalt hydroxy carbonate $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. *Nanomaterials Spectrochimica Acta Part A* 78, 420–428.
- Yu, R.; Tao, P.; Zhou, X.; Fang, Y. (2008). Hydrothermal synthesis of cobalt-basic-carbonate nanobelts. *Journal of Alloys and Compounds* 461 (1–2), 574–578.

- Yuan, Z.; Huang, F.; Feng, C.; Sun, J.; Zhou, Y. (2003). Synthesis and electrochemical performance of nanosized Co_3O_4 . *Materials Chemistry and Physics* 79, 1–4.
- Zhang, Y.; Chen, Y.; Wang, T.; Zhou, J.; Zhao, Y. (2008). Synthesis and magnetic properties of nanoporous Co_3O_4 nanoflowers. *Microporous and Mesoporous Materials* 114, 257–261.
- Zhao, Z.; Geng, F.; Bai, J.; Cheng, H.M. (2007). Facile and Controlled Synthesis of 3D Nanorods-Based Urchinlike and Nanosheets-Based Flowerlike Cobalt Basic Salt Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*. 111–10, 3848–3852.