

## SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN DE POLVOS ULTRAFINOS DE $\text{Co}_3\text{O}_4$ PARA SUPERFICIES SELECTIVAS DE COLECTORES SOLARES

M.C. Gardey Merino<sup>(1)</sup>, R. Belda<sup>(1)</sup>, P.G. Vázquez<sup>(2)</sup> y G.E. Lascalea<sup>(3)</sup>

(1) CLIOPE - UTN - FRM.

Rodríguez 273, Ciudad de Mendoza (5500), Mendoza - Argentina.

(2) CINDECA - CONICET CCT La Plata- UNLP.

Calle 47 N° 257 (B1900AJK) La Plata, Bs. As - Argentina.

(3) LISAMEN - CCT CONICET - Mendoza

Avda. Ruiz Leal s/n, Ciudad de Mendoza (5500), Mendoza - Argentina.

E-mail (autor de contacto): mcgardey@frm.utn.edu.ar

### RESUMEN

*Para aumentar el rendimiento energético de los calefones solares se recubre al colector, parte responsable de la captación de radiación solar y de su transmisión al fluido, con un absorbedor solar. Como por ejemplo, con pinturas selectivas. El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  utilizado como pigmento en pinturas selectivas se ha obtenido por diferentes métodos, pero mediante síntesis por combustión (SCs) se han encontrado pocas referencias. Se obtuvieron polvos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por cuatro vías de combustión, utilizando ácido aspártico (Asp) y trihidroximetilaminometano (TRIS) como combustibles, con diferentes cantidades de combustible como: **1)** 0,6 moles de Asp/moles de Co, **2)** 3 moles de Asp./moles de Co, **3)** 0,4 moles de TRIS/moles de Co y **4)** 1,4 moles de TRIS/moles de Co. Por Difracción de Rayos X (DRX), se determinó la estructura cúbica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se observó la presencia de estructuras características en los aglomerados en todos los polvos obtenidos. Las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), mostraron tamaños de partícula entre 20 y 50 nm. Los tamaños de partículas obtenidos, menores a la longitud de onda ( $\lambda$ ) incidente (0,25 a  $3\mu\text{m}$ ), favorecen la absorción de la radiación solar.*

**Palabras claves:** partículas de óxido de cobalto, colectores solares, absorbedores solares, pinturas selectivas, síntesis por combustión.

### 1. INTRODUCCIÓN

El uso de energía solar para el calentamiento de agua representa una alternativa menos contaminante respecto al uso de calefones convencionales porque disminuye el costo del gas, reduciendo, además los impactos ambientales asociados (emisión de gases de efecto invernadero y agotamiento de recursos naturales). El colector es el componente del calefón solar que recibe la radiación y la transmite al fluido. Actualmente, se está investigando cómo aumentar el rendimiento energético del colector usando pinturas selectivas con alta selectividad óptica, es decir, una alta absorbancia en el espectro solar para  $\lambda$  menor a  $3\mu\text{m}$  y una baja reflectancia para  $\lambda$  mayor a  $3\mu\text{m}$ . El tipo más común de absorbedor es el tándem reflector-absorbedor, que se obtiene recubriendo un metal (de alta reflectancia en el infrarrojo) con un recubrimiento de alta absorción solar, algunos diseños para estos son recubrimientos con: semiconductores, superficies texturadas, materiales compuestos y pinturas. Las pinturas selectivas son más económicas y están compuestas por partículas uniformemente distribuidas en una matriz depositada sobre un sustrato metálico. Los coeficientes de absorción y scattering óptico de las partículas dependen de su tamaño. Se han obtenido pigmentos de  $\text{FeMnCuO}_x$  utilizando silicón como ligante, con un valor de absorbancia solar de 0,92 y una emitancia térmica de 0,13. La selectividad solar de los recubrimientos depende de la fracción de volumen de los pigmentos en la pintura y del espesor de la dispersión de las partículas en la matriz [1]. Para fabricar pinturas selectivas se han utilizado pigmentos finamente divididos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , entre ellos los pigmentos de  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  cuyas partículas son menores a  $1\mu\text{m}$  presentan una alta absorción en el espectro solar (0,25- $3\mu\text{m}$ ) [2]. Pueden fabricarse nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por métodos como sol-gel, vía de descomposición por oxalato [3] y síntesis por combustión (SCs) [4] de las cuales no se han encontrado abundantes referencias bibliográficas para la obtención del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Mediante vías de combustión es posible obtener polvos en cantidades abundantes de materiales homogéneos, ultrafinos y hasta nanoestructurados a bajo costo. En las SCs, se parte de una solución acuosa de los cationes de interés, preferiblemente nitratos, y del combustible elegido. Luego de concentrar sobre una placa calefactora a  $350^\circ\text{C}$  se produce una

combustión de la cual se obtienen cenizas que finalmente son calcinadas para obtener el producto nanocrystalino deseado [5]. Las SCs pueden realizarse con un exceso de combustible (síntesis por gelificación-combustión, SGC), mediante las cuales se han obtenido óxidos mixtos basados en  $ZrO_2$  [6]; o mediante el uso de una cantidad estequiométrica de combustible, a partir de la cual, por ejemplo, se ha obtenido  $Al_2O_3$  [7].

En este trabajo se propone el uso de dos combustibles, Trihidroximetilaminometano (TRIS) y el Ácido Aspártico (Asp) para llevar a cabo cuatro SCs:

- 1) SC de  $Co_3O_4$ , vía nitratos-Asp., estequiométrica (0,6 moles de Asp./mol de Co),
- 2) SC de  $Co_3O_4$ , vía nitratos-Asp., rica en combustible (3 moles de Asp./mol de Co),
- 3) SC de  $Co_3O_4$ , vía nitratos-TRIS, estequiométrica (0,4 moles de TRIS/mol de Co),
- 4) SC de  $Co_3O_4$ , vía nitratos-TRIS, rica en combustible (1,4 moles de TRIS/mol de Co).

La morfología de los polvos obtenidos luego de la calcinación fue relevada por SEM y TEM, la fase presente se estudió por DRX, y se evaluó, asimismo, sus propiedades texturales mediante isotermas BET. Se comparan las características de los polvos ultrafinos obtenidos en los cuatro casos con el fin de determinar qué estrategia de síntesis genera los más promisorios para su empleo en pinturas selectivas.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación se describen las síntesis realizadas, en todos los casos se emplearon reactivos p/a:

### 2-1 SC de $Co_3O_4$ , vía nitratos-Asp., estequiométrica

Se colocó en un vaso de precipitados de 1L de capacidad, 5g de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich) y 1,37 g de Asp ( $C_4H_7NO_4$ , Aldrich), se agregó  $H_2O$  (dest.) hasta completar un volumen de 250mL, obteniéndose una solución con un valor de pH=3 donde todos los reactivos resultaron disueltos. Se colocó a concentrar sobre una placa calefactora (HP) a una temperatura de 400°C. Cuando quedaba poco líquido se formó una masa espumosa y voluminosa, luego se produjo una combustión con chispas, pero sin llama, las cenizas negras obtenidas se calcinaron durante 2 h a 500°C, en un horno, al aire, obteniéndose el óxido denotado como  $Co_3O_4$ -E-ASP.

### 2-2 SC de $Co_3O_4$ , vía nitratos-Asp., rica en combustible

En un vaso de precipitado de 1L de capacidad se disolvió 3,88g de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Riedel-de Haën) en 10mL de ácido nítrico (c), se duplicó el volumen de la mezcla con  $H_2O$  (dest.) y luego se agregaron 5,33g de Asp. (Anedra) calentando suavemente hasta disolución total. El volumen de la solución se llevó a un volumen de 100mL con  $H_2O$  (dest.) y se concentró a pequeño volumen evaporando sobre HP, con el fin de acotar el contenido de nitratos. Nuevamente se completó el volumen a 100mL, con  $H_2O$  (dest.), y se neutralizó hasta pH=7, agregando  $NH_4OH$  diluido (1+1) sin presencia de precipitados. La solución precursora se concentró evaporando sobre HP a 400°C. En las etapas finales de la concentración se apagó la HP repetidas veces, para que la espuma entre en ignición pero sometida a una temperatura algo menor. Unos segundos luego de la tercera interrupción, de la espuma emergió una llama anaranjada que ocupó todo el vaso y permaneció unos pocos segundos. Las cenizas filamentosas y de un color gris oscuro resultantes, se calcinaron durante 2 h a 500°C, en un horno al aire, obteniéndose el óxido denotado como  $Co_3O_4$ -NE-ASP. La proporción molar empleada, expresada como moles de Asp./mol de Co fue de 3. Se eligió esta relación empleando el criterio del balance de la valencia oxidativa [8], tal como se detalla en un trabajo previo [9].

### 2-3 SC de $Co_3O_4$ , vía nitratos-TRIS, estequiométrica

Se colocó en un vaso de precipitados de 1L de capacidad, 5g de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich) y 0,89 g de TRIS ( $C_4H_{11}NO_3$ , Anedra) luego se agregó  $H_2O$  (dest.) hasta completar un volumen de 200mL, obteniéndose una solución con un valor de pH=7 donde todos los reactivos resultaron disueltos. Se colocó a concentrar sobre una HP a una temperatura de 400°C. Resultando de una combustión con llamas, se obtuvieron cenizas negras muy livianas que luego se calcinaron durante 2 h a 500°C, en un horno, al aire, obteniéndose el óxido denotado como  $Co_3O_4$ -E-TRIS.

### 2-4 SC de $Co_3O_4$ , vía nitratos-TRIS, rica en combustible

En un vaso de precipitado de 1L de capacidad se disolvió 5g de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich) en 10 mL de ácido nítrico (c), se llevó a un volumen de 100 mL con  $H_2O$  (dest.) y luego se concentró hasta 50mL evaporando sobre una HP, con el fin de acotar el contenido de nitratos. Se preparó una segunda solución disolviendo 2,93

g de TRIS en 100mL de H<sub>2</sub>O (dest.). Se mezclaron las dos soluciones y se completó a un volumen de 200mL con H<sub>2</sub>O (dest.) y se elevó el pH hasta pH=8, agregando NH<sub>4</sub>OH diluido (1+1), sin la presencia de precipitados. La solución precursora se concentró evaporando sobre HP a 400°C. Después de evaporarse una gran parte del líquido quedó un líquido viscoso de color violeta (gel) y aparecieron las primeras chispas. La lenta combustión, con llama, duró unos minutos, durante este proceso una masa importante de las cenizas resultò suspendida en el aire y tuvo que ser recolectada mecànicamente. Las cenizas resultantes que presentaron una morfología filamentosa fueron luego calcinadas durante 2 h a 500°C, en un horno al aire, obteniéndose el óxido denotado como Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NE-TRIS. La proporción molar empleada en esta síntesis, expresada como moles de TRIS/mol de Co fue de 1,4 [8-9].

## 2-5 Técnicas de caracterización

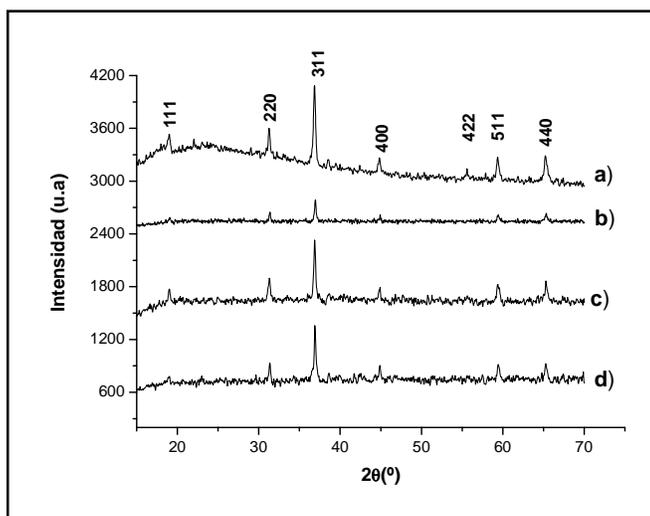
Los polvos obtenidos fueron estudiados mediante DRX para los polvos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-E-Asp y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NE-Asp se utilizó un equipo Philips modelo PW-1714 con registrador gráfico de barrido incorporado, radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5417$  Å), filtro de níquel, 30 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, con un paso de 0.02°, comprendido entre 10° y 70°. Para los polvos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-E-TRIS y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NE-TRIS se usó un equipo Rigaku modelo D-MAX IIC, radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5417$  Å), filtro de níquel, 30 mA y 35 kV y en la fuente de alta tensión, con un paso de 0,05° comprendido entre 10° y 70°.

Los polvos fueron caracterizados, asimismo, mediante SEM con un Microscopio Philips 505, y mediante TEM con un Microscopio Electrónico JEOL, modelo JEM-2010, sobre el portamuestra de rejilla se colocó una película de acetato/butirato de celulosa disuelto en acetato de etilo, y para formar agujeros se colocaron gotas de glicerina, finalmente se colocó una película de carbón para aumentar la resistencia.

Se determinaron, además, las propiedades texturales de los sólidos mediante la técnica BET con un equipo Micromeritics Accusorb 2100.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con los resultados obtenidos por DRX, se observó que todos los polvos presentan los picos pertenecientes a la fase cúbica centrada en las caras (grupo de simetría Fd3m), correspondiente al compuesto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Base de datos DRX: ICSD N° 036256). Los difractogramas de rayos X de todos los polvos obtenidos pueden observarse en la figura 1.

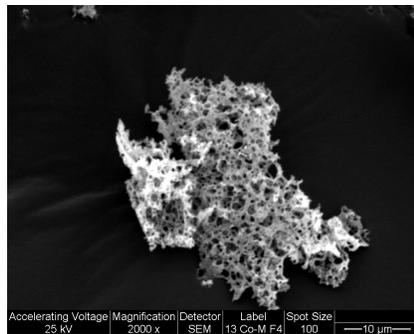


**Figura 1.** DRX: a) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-E-ASP , b) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NE-ASP, c) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-E-TRIS y d) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NE-TRIS.

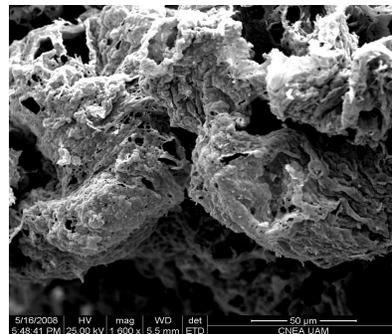
La diferencia en la altura de los picos entre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-E-ASP y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NE-ASP se debe a las diferentes velocidades de barrido empleadas (0,25 y 2°/min, respectivamente). Los DRX para Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-E-TRIS y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NE-TRIS fueron registrados a una velocidad de 3°/min. La baja velocidad de barrido para Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-E-ASP permitió observar más claramente el pico indexado como 422 a diferencia de las otras muestras en las que el pico no se resuelve. Todos los DRX presentan picos anchos, evidencia de una granulometría nanométrica como se evidenciará posteriormente con TEM.

En la figura 2 se observa una micrografía SEM de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-ASP}$  (línea de escala =  $10\mu\text{m}$ ), se observa una partícula de aglomerado formada por filamentos unidos generando estructuras poligonales. En cambio en una micrografía SEM de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NE-ASP}$  (figura 3, línea de escala =  $50\mu\text{m}$ ), se observa una morfología similar para los aglomerados pero más compacta que en  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-ASP}$ . La muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-TRIS}$  fue observada por SEM a diferentes aumentos, en la figura 4 (línea de escala =  $20\mu\text{m}$ ) también se observan filamentos unidos formando un arreglo poligonal y en la figura 5 (línea de escala =  $2\mu\text{m}$ ) se observa que la estructura posee poros de diferentes tamaños entre  $2\mu\text{m}$  y  $0,2\mu\text{m}$  aprox. Las dos síntesis estequiométricas presentan filamentos en arreglos poligonales, mientras que la síntesis rica en combustible presenta estructuras más compactas de los aglomerados.

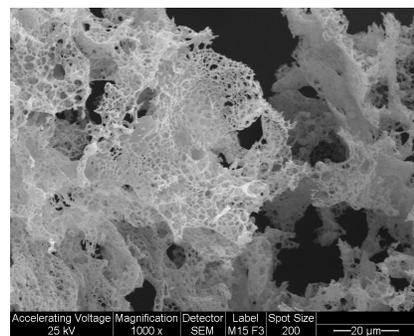
En la figura 6 se observa una micrografía TEM de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-ASP}$  (línea de escala =  $50\text{nm}$ ), en ella pueden verse partículas nanométricas aglomeradas formando un arreglo poligonal, lo que, al comparar con lo observado en la figura 2 parece indicar que esta morfología es relativamente independiente de la escala. Se observa que las nanopartículas de forma poliédrica miden  $50\text{nm}$  aprox. En la figura 7 se observa una micrografía TEM de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NE-ASP}$  (línea de escala =  $20\text{nm}$ ), en ella se observa que las partículas nanométricas se encuentran muy aglomeradas, presentándose también una constancia morfológica independiente de la escala coherente con lo observado en la figura 3. Las nanopartículas de forma poliedrica midieron entre  $20$  y  $50\text{nm}$  aprox. Así, se observa que las nanopartículas correspondientes a la síntesis estequiométrica con Asp. presentan un tamaño más regular y forman arreglos menos aglomerados que las obtenidas mediante síntesis rica en combustible con Asp., pero éstas últimas presentan un tamaño de partícula más pequeño. Ambos polvos sintetizados con Asp. presentan un tamaño de partícula menor a la longitud de onda incidente que en este caso está en el rango que abarca el espectro solar de  $0,25$  a  $3\mu\text{m}$ .



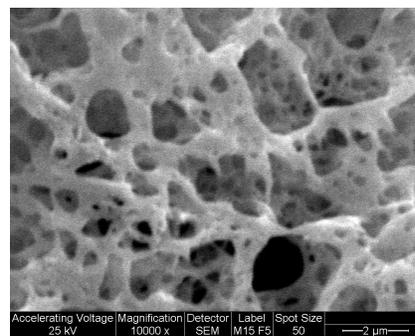
**Figura 2.** Micrografía SEM de la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-ASP}$ .



**Figura 3.** Micrografía SEM de la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NE-ASP}$ .



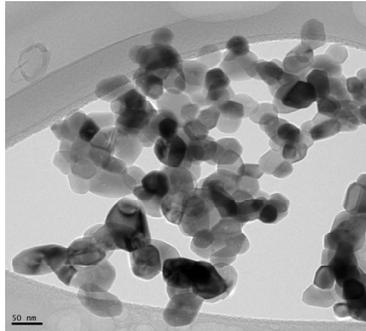
**Figura 4.** Micrografía SEM de la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-TRIS}$ .



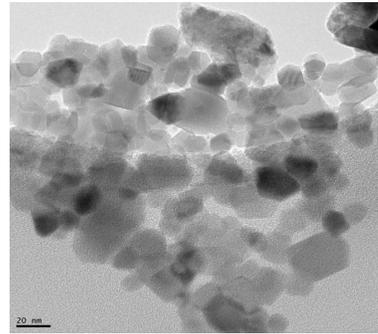
**Figura 5.** Micrografía SEM de la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-TRIS}$ .

En la tabla 1 se informan las propiedades texturales de todas las muestras obtenidas. Para el caso de las síntesis con Asp. las áreas específicas obtenidas son dispares, pero muy bajas ambas. En el caso de la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NE-ASP}$  el valor es tan bajo que podría estar dentro del error experimental de la técnica como lo demuestra la obtención de un volumen de poro negativo y un diámetro promedio de poro que puede atribuirse a la boca del poro en la superficie. Las isotermas de sorción de la misma (figura 9) presentan dos ramas muy disímiles en su recorrido lo que implicaría una adsorción-desorción en un sólido no poroso pero a su vez no uniforme en la superficie. Si bien cuando disminuye la cantidad de combustible para la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-ASP}$ , las ramas de las isotermas de sorción (figura 8) tienden a unirse, pudiendo entonces clasificar

a este sólido dentro del tipo 2 según el método BET, el volumen de poro despreciable provoca un entrecruzamiento de las ramas de las isothermas para la presión relativa con valores cercanos a 0,5.



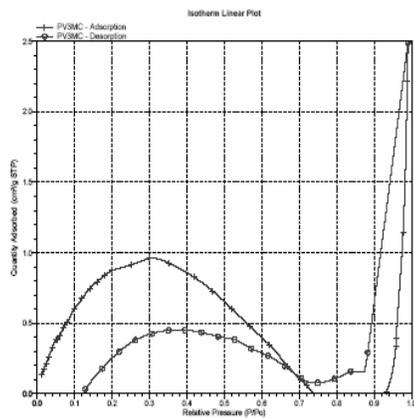
**Figura 6.** Micrografía TEM de la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-ASP}$ .



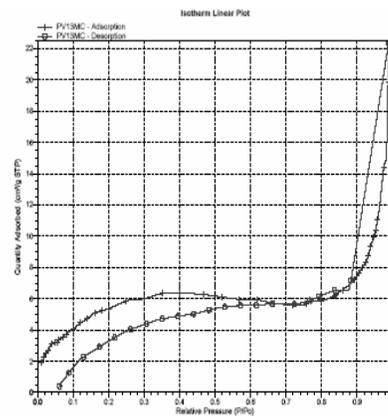
**Figura 7.** Micrografía TEM de la muestra  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NE-ASP}$ .

**Tabla 1-** Áreas específicas, diámetros de poro y volumen de poro de todos los polvos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Tipo de síntesis	Moles combustible /mol de Co	Área específica [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Diámetro de poro [ $\text{Å}$ ]	Volumen de poro [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-ASP}$	0,6	20,43	60,25	-0,004
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NE-ASP}$	3,0	4,13	33,26	-0,001
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-TRIS}$	0,4	13,80	70,17	-0,004
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NE-TRIS}$	1,4	8,91	38,82	-0,003

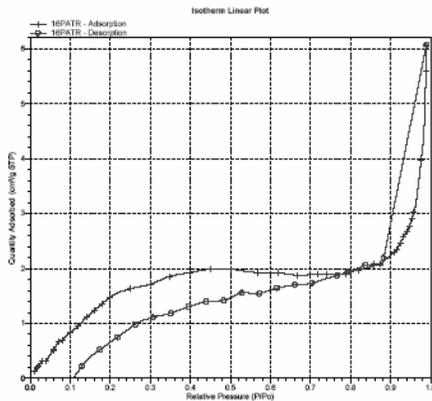


**Figura 8.** Isothermas BET de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-ASP}$ .

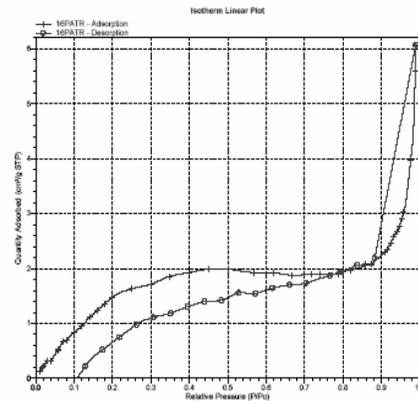


**Figura 9.** Isothermas BET de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NE-ASP}$ .

Por otro lado en el caso de las muestras sintetizadas con TRIS los efectos son similares al caso anterior, solo que en el caso de la rica en combustible la isoterma (figura 11)) presenta menos desvío que la teórica esperable (tipo2). Pareciera ser que el cambio de combustible en las condiciones de obtención del óxido de cobalto el TRIS resulta mejor que el Asp pero deberían hacerse más experiencias para llegar a esa conclusión en forma contundente. Es posible que la inexistencia de volumen poral existente en todos los polvos pueda deberse a la aglomeración presente entre las partícula de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-ASP}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NE-ASP}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-E-TRIS}$ .



**Figura 10.** Isothermas BET de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -E-TRIS.



**Figura 11.** Isothermas BET de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -NE-TRIS.

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante cuatro vías SC utilizando TRIS y Asp. como combustibles, se obtuvieron polvos nanoestructurados de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Los dos tipos de morfología observados parecen presentar independencia de escala. Las nanopartículas observadas en forma directa por TEM no dejan lugar a dudas de la naturaleza nanocrystalina de estos productos. En todos los casos, las nanopartículas son menores a la longitud de onda de la luz incidente correspondiente al espectro solar (250nm-3000nm), lo que favorece la absorción de la radiación solar. Así, todos los polvos son promisorios para utilizarse como pigmentos de pinturas selectivas en colectores solares.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ing. Edgardo Soto por la obtención de las propiedades texturales mediante la técnica BET y a la Lic. María Elena Canafoglia por su colaboración para nuestros estudios por SEM, ambos de CINDECA-CONICET CCT. Se agradece, asimismo, al Dr. J. M. Martín Martínez del Laboratorio de Adhesiones y adhesivos de la Universidad de Alicante, España, por sus excelentes micrografías TEM de nuestros materiales y al Dr. Jorge González del INTEQUI – UNSL – CONICET por su eficiente colaboración en DRX. M. C. Gardey Merino agradece a la UTN por su beca doctoral en curso.

#### REFERENCIAS

1. Tuquabo Tesfamichael, "Characterization of Selective Solar Absorbers Experimental and Theoretical Modeling"; ISSN 1104-232X. ISBN 91-554-4772-4. Sweden by University Printers, Uppsala (2000).
2. Van Buskirk. "Solar selective surfaces"; US 4310596. Jan, 12, (1982).
3. Igor Luisetto, Æ Franco Pepe, Æ Edoardo Bemporad, "Preparation and characterization of nano cobalt oxide". Journal of Nanoparticle Research Vol. 10 (2008), p. 59–67.
4. Feng Gu, Chunzhong Li, Yanjie Hu, Ling Zhang, "Synthesis and optical characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals"; Journal of Crystal Growth Vol. 304 (2007), p. 369–373.
5. G. E. Lascalea, "Obtención y propiedades de polvos nanocrystalinos y materiales cerámicos de grano submicrométrico basados en circonia"; Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales. Universidad de Gral. San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", (2004).
6. R. E. Juárez, D. G. Lamas, G. E. Lascalea and N. E. Walsöe de Reca, "Synthesis and structural properties of zirconia-based nanocrystaline powders and fine-grained ceramics"; Defect and Diffusion Forum Vols. 177-178 (1999), p. 1-26.
7. J. C. Toniolo, M. D. Lima, A. S. Takimi and C. P. Bergmann, "Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process"; Materials Research Bulletin Vol. 40 (2005), p. 561-571.
8. S. R. Jain, K. C. Adiga and V. R. Pai Verneker, "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures"; Combustion and flame Vol. 40 (1981), p. 71-79.
9. R. E. Juárez, D. G. Lamas, G. E. Lascalea and N. E. Walsöe de Reca, "Synthesis of nanocrystaline zirconia powders for TZP ceramics by a nitrate-citrate combustion route"; Journal of the European Ceramic Society, Vol. 20 (2000), p. 133-138.