

## EVALUACIÓN CATALÍTICA DE ÓXIDOS POLICATIÓNICOS TIPO PEROVSKITA OBTENIDOS POR POLIMERIZACIÓN CON ÁCIDO CÍTRICO

## CATALYTIC EVALUATION OF PEROVSKITE TYPE POLICATIÓNIC OXIDES OBTAINED BY POLYMERIZATION WITH CITRIC ACID

## AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE ÓXIDOS POLICATIÓNICOS TIPO PEROVSKITAS OBTIDOS POR POLIMERIZAÇÃO COM ÁCIDO CÍTRICO

Jairo A. Gómez-Cuaspu<sup>1</sup>, Jesús S. Valencia-Ríos<sup>1</sup>

Recibido: 19/03/09 – Aceptado: 07/09/09

### RESUMEN

En este trabajo se describe la preparación de la perovskita  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ , ( $\text{LaSrCoFeO}$ ), empleando una ruta de química húmeda, mediante la polimerización con ácido cítrico, con el propósito de obtener materiales para potenciales aplicaciones electrónicas en pilas de combustible de óxido sólido (SOFC); para ello, el sólido se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y área superficial específica mediante el método BET, permitiendo determinar la formación de una fase tipo perovskita concordante con el registro JCPDS: 089-1267; la textura y el relieve encontrados son característicos del método de síntesis, confiriéndole al sólido cierto grado rugosidad. El tamaño de cristalito, calculado con el programa Scherrer Calculator, confirmó la presencia de cristalitos nanométricos, mientras que la composición global determinada mediante microanálisis de rayos X de

energía dispersiva (EDX), indicó una buena concordancia entre la composición propuesta y la obtenida. La evaluación catalítica se realizó utilizando la descomposición de peróxido de hidrógeno en medio alcalino; este procedimiento permitió determinar que la reacción es de pseudo primer orden con respecto al peróxido, suponiendo que la masa de catalizador y la concentración de la base no inciden sobre la velocidad de reacción. Las isotermas de actividad, la energía aparente de activación, y en general la actividad observada, guardan buena correspondencia con resultados obtenidos para la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre otros sólidos.

**Palabras clave:** ánodos, catálisis, compuestos de coordinación, perovskitas.

### ABSTRACT

This paper describes the preparation of the  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  perovskite ( $\text{LaSrCoFeO}$ ), using a wet chemical rou-

<sup>1</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Bogotá, Colombia. jsvalencia@unal.edu.co

te, through polymerization with citric acid, to obtain materials for potential applications like electrodes in solid oxide fuel cells (SOFC). The solid was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and specific surface area by the BET method. This allows the determination of the formation of a perovskite type phase consistent with JCPDS registration: 089-1267. The texture and relief found are characteristic of the method of synthesis, giving the strong degree of roughness. The size of crystallites, calculated with the Scherrer Calculator software confirmed the presence of nanometric crystallites. The overall composition determined by X-ray microanalysis of energy dispersive (EDX) indicated a good correlation between the proposed and obtained. The assessment was carried out using the catalytic decomposition of hydrogen peroxide in alkaline medium, revealed that the reaction is pseudo first order with respect to peroxide, assuming that the mass of catalyst and concentration of the alkali do not affect the reaction rate, isotherms activity, apparent activation energy. In general activity observed corresponds to physical adsorption process.

**Key words:** anodes, catalysis, coordination compounds, perovskites.

## RESUMO

Este estudo descreve a preparação da Perovskitas  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  (LaSr-CoFeO), utilizando uma rota química molhado, através da polimerização do ácido cítrico, a obtenção de materiais para aplicações potenciais em bateria eletrodos combustível de óxido sólido (SOFC), por esta razão, o som foi caracte-

terizado por difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação de área superficial específica por BET, permitindo determinar a formação de uma fase tipo Perovskitas coerente com JCPDS inscrições: 089-1267, textura e relevo encontrado são características do método de síntese, que o forte grau de rugosidade. O tamanho dos cristalitos, calculada com a Scherrer Calculadora confirmou a presença de agregados nanométricos, que a composição global determinada por microanálise de raios X de energia dispersiva (EDX) indicou uma boa correlação entre o proposto e obtido. A avaliação foi realizada utilizando a decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio alcalino, revelou que a reação é pseudo-primeira ordem com relação ao peróxido, supondo que a massa de catalisador e concentração da base não afeta a velocidade da reação, isothermas actividade, activação aparente da energia, e na actividade geral observada corresponde a processos de adsorção física.

**Palavras-chave:** anodes, catálise, coordenação compostos, perovskitas.

## INTRODUCCIÓN

Durante la última década, se han estudiado diversas técnicas para la síntesis de electrocerámicas que permitan conservar una elevada actividad catalítica para su aplicación en dispositivos electroquímicos de separación y reducción de oxígeno, diseño de catalizadores para reacciones de oxidación total o parcial, así como en el desarrollo de sistemas para el almacenamiento y la generación de energía (1-3). Aunque en la actualidad, el interés se ha centrado en la obtención de óxidos

basados en el sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LaSrCo), los cuales han provisto excelentes resultados en aplicaciones electrónicas, catalíticas y para el empleo catalítico en reacciones Fischer-Tropsch para la producción de gas de síntesis (4, 5), se ha encontrado que el cobalto presenta una elevada tendencia a la volatilización durante los procesos de calcinación y sinterización (6); por tal motivo, se ha tratado de sustituir total o parcialmente por elementos que eviten estas pérdidas, conservando al mismo tiempo sus excelentes propiedades catalíticas. Recientemente se ha sugerido que la cantidad de cobalto que puede sustituirse en la estructura está determinada por la naturaleza cristalina de la perovskita, así como por las temperaturas de calcinación; de esta forma, solo perovskitas ortorrómbicas con sustituciones (en la posición *B* de la estructura) menores a 0,5 y calcinadas a 750 °C, pueden conducir a la óptima generación de sitios activos metálicos; adicionalmente esta formación de sitios activos está limitada por la alta estabilidad de la estructura que puede debilitarse mediante la inserción de cationes como estroncio en la posición *A* (7, 8). En este amplio panorama, la presente investigación tiene como objetivo sintetizar un sólido con estructura tipo perovskita, basado en el sistema  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$  (LaSrCoFeO), mediante el empleo de una ruta de química húmeda que involucre la conformación de quelatos tipo citrato, bajo condiciones específicas de pH y temperatura, con el propósito de reducir las temperaturas de calcinación y evitar pérdidas de cobalto por volatilización. De igual forma, se pretende evaluar el efecto de la sustitución equimolar de cobalto por hierro en la estabilidad del sólido y en la potencial actividad cata-

lítica; para este fin se realizará la descomposición de peróxido de hidrógeno en medio alcalino para determinar la aplicabilidad del material en reacciones de transferencia de electrones.

## FASE EXPERIMENTAL

Para la síntesis del óxido de LaSrCoFeO, se emplearon los correspondientes nitratos metálicos en disoluciones 1,00 M de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99,9%,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  99,8%,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  99,98% y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  99,98%, todos de la casa Merck. De igual forma, se empleó ácido cítrico monohidratado 99,99%, Merck, que se disolvió y se ajustó a una concentración final 2,00 M. Las disoluciones precursoras de los cationes se dosificaron en un reactor de vidrio dotado de agitación magnética (150 rpm), control de temperatura y reflujo a 80 °C, durante cuatro horas. El orden de adición de los precursores fue: Sr, La, Co y Fe, establecido por sus correspondientes constantes de hidrólisis, de forma que la cantidad total de cationes en la mezcla de reacción fue de 0,01 moles. Una vez adicionados cada uno de los cationes, se procedió a dosificar la disolución de ácido cítrico en una proporción molar 2:1 en relación con la cantidad total de cationes, y se permitió el reflujo durante 30 minutos, después de los cuales, se agregó etilenglicol en una proporción molar 4:1 con respecto a la cantidad de ácido, para favorecer el desarrollo de procesos de poliesterificación (9). De esta forma, la concentración final de los cationes en disolución fue de 0,156 M para el lantano; 0,052 M para el estroncio; 0,104 M para el hierro, 0,104 M para el cobalto y 0,625 M para el ácido cítrico. La mezcla se mantuvo en reflujo

por un periodo de cuatro horas para luego proceder a la recuperación del disolvente por calentamiento a 120 °C, para obtener un líquido viscoso que se trató a 250 °C y generar precursores sólidos que se molturaron y calcinaron en crisoles de platino a 700 °C por dos horas, empleando una rampa de 50 °C hora<sup>-1</sup>, en atmósfera de aire, hasta la obtención del agregado cerámico.

La estructura cristalina (formación y pureza de fases) se evaluó mediante difracción de rayos X, en un equipo PANalytical X'pert PRO MPD, dotado con un detector Ultra-Fast X'Celerator, en disposición Bragg-Brentano, utilizando la radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$ ) sin rotación de muestra. Los difractogramas se corrieron entre 20 y 80 grados  $2\theta$  con pasos de 0,01 grados  $2\theta$ , con irradiaciones de 5 segundos por cada paso. Los resultados se analizaron y se refinaron empleando los programas X'Pert High Score<sup>®</sup> y Cellref3.0<sup>®</sup>. La morfología se estudió mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando un equipo JEOL JSM-7400F en la modalidad de barrido de emisión de campo, operado a 30 kV. La determinación del área superficial del sólido se hizo mediante el método BET, a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K. La composición química global se estableció mediante microanálisis EDX y la actividad catalítica se determinó usando la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno con pH alcalino en un reactor acondicionado para este fin, utilizando 45 mL de una disolución 1,00 M de hidróxido de potasio 99,9% Merck, 5,00 mL de una disolución valorada de peróxido de hidrógeno 1,00 M y 20 mg de catalizador previamente tamizado a malla 200 U. S. estándar en cada

caso. Los datos de velocidad instantánea se obtuvieron a partir de isothermas de evolución de la presión total del sistema en función del tiempo de reacción, con diferentes temperaturas, según el protocolo establecido por Piñeros (10).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tal como se muestra en la Figura 1, los diagramas de equilibrio (similares a diagramas de Pourbaix) de los iones precursores de los sólidos obtenidos en disolución acuosa, predicen la existencia de diferentes especies tipo citrato, hidróxido y óxido, algunas de las cuales muestran una tendencia a prevalecer en niveles específicos de pH. En especial, es claro que los citratos coexisten en el intervalo  $2,0 \leq \text{pH} \leq 5,0$ , sin embargo, es evidente que en el caso particular de los compuestos de coordinación de lantano y estroncio, dichas especies muestran ser estables a  $2,0 \leq \text{pH} \leq 9,0$  y  $5,0 \leq \text{pH} \leq 12,0$ , respectivamente; de esta forma, bajo las condiciones de síntesis planteadas en este trabajo ( $\text{pH} = 2,0$ ), se espera la presencia mayoritaria de especies tipo  $\text{La}(\text{Cit})$  y  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{Cit})^+$ . Por fuera de estos niveles de pH, tal parece que se privilegia la obtención de sustancias insolubles o no deseadas que pueden afectar la homogeneidad del medio de reacción (11, 12). Por el contrario, los cationes cobalto y hierro poseen un comportamiento diferente, toda vez que la presencia de especies tipo  $\text{CoO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  persisten en una amplia escala de pH; a pesar de ello, el predominio de las especies citrato de cobalto tiende a ser más fuerte en determinados rangos de pH, de forma que en condiciones de  $1,0 \leq \text{pH} \leq 3,0$ , prevalecen especies de tipo  $\text{Co}(\text{H}_2\text{Cit})^-$ , mientras que las de tipo

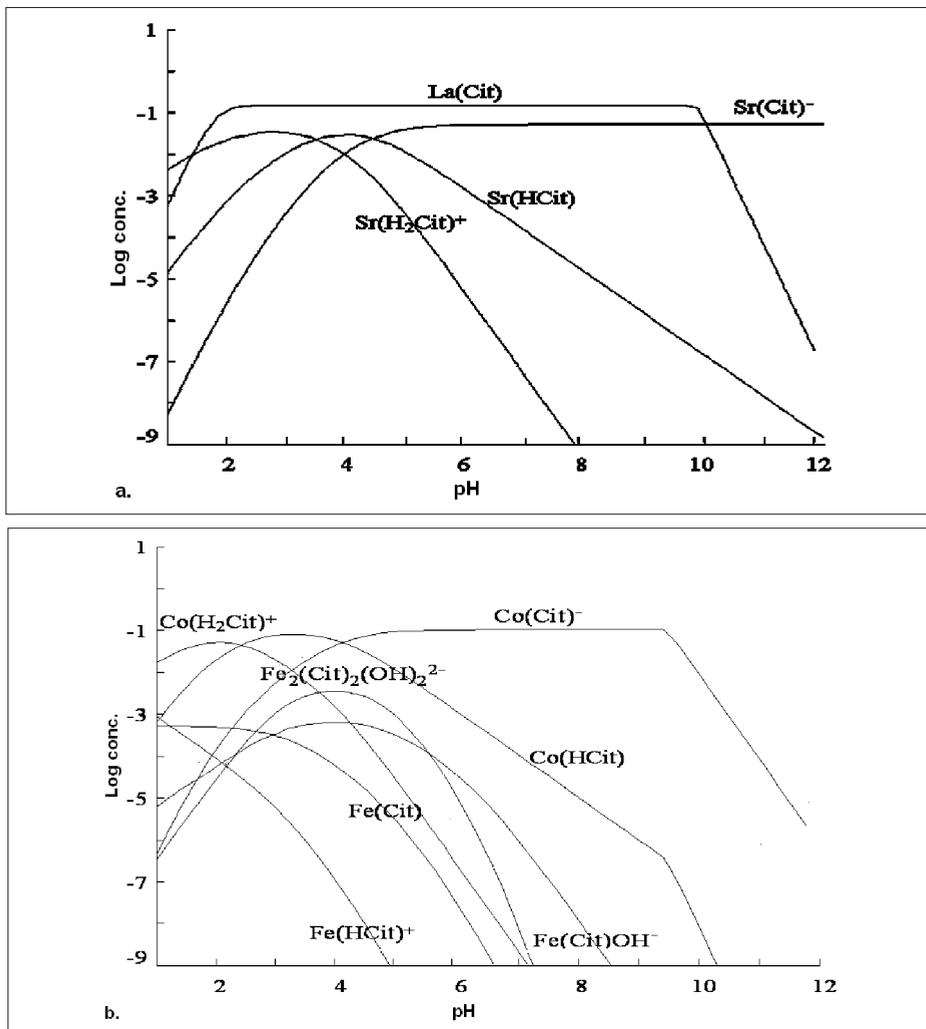


Figura 1. Diagramas de equilibrio (tipo Pourbaix) para los iones: a) La, Sr y, b) Cr, Fe, en función del pH, en presencia de iones citrato e hidroxilo. Resultados obtenidos mediante el programa Hydra-Medusa (13).

Co(HCit) y  $\text{Co(Cit)}^-$  se estabilizan en condiciones de menor acidez ( $3,0 \leq \text{pH} \leq 4,0$  y  $5,0 \leq \text{pH} \leq 9,5$  respectivamente), sugiriendo que bajo las condiciones de síntesis desarrolladas, se espera una presencia mayoritaria de  $\text{Co(H}_2\text{Cit)}^+$ . Para el caso del hierro la situación es más compleja, ya que a partir de los diagramas de la Figura 1, es predecible la formación

preferente de especies tipo  $\text{Fe(Cit)}$ , al igual que de otras especies minoritarias tipo  $\text{Fe(HCit)}^+$ ,  $\text{Fe(Cit)OH}^-$  y  $\text{Fe}_2(\text{Cit})_2(\text{OH})_2^{2-}$ , las cuales coexisten en rangos de pH muy reducidos que, por supuesto, limitan el uso de este catión en composiciones que requieren rangos de pH más amplios, lo cual conduce al establecimiento de hidróxidos y otras especies insolubles.

Cabe resaltar que bajo las condiciones de síntesis desarrolladas, los cationes  $M^{3+}$  se estabilizan principalmente en compuestos de coordinación tipo  $M(\text{Cit})$ , mientras que los iones  $M^{2+}$  conforman compuestos tipo  $M(\text{H}_2\text{Cit})^-$ , de acuerdo con la naturaleza electrónica de cada catión.

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) indicaron que el sólido cerámico  $\text{LaSrCoFeO}$  posee una distribución y tamaño de grano homogéneo, propio del método de síntesis, con orientación cristalina preferencial en el plano (112), tal como se ilustra en la Figura 2. Con esta señal de mayor intensidad, se realizó la determinación del tamaño de partícula cristalina mediante la ecuación de Debye-Scherrer, tomando como referencia el valor de ancho medio de pico observado ( $\beta$ ) y una constante de 0,89; el resultado fue un tamaño de cristal de 21 nm, consistente con la presencia de agregados nanométricos. El factor de tolerancia estructu-

ral ( $\tau$ ) para la composición estudiada, se determinó usando el programa SPuDS (14) (Structure Prediction Diagnostic Software), con lo cual se obtuvo un valor de 0,9801 a 298 K, con un índice de inestabilidad global de 0,2561 y un indicador de estabilización estructural para el sistema ortorrómbico; en otro sentido, estos análisis demostraron que a medida que se incrementa la cantidad de hierro, hasta niveles del 0,9% molar, manteniendo constante la cantidad de estroncio, se obtiene una disminución gradual del factor de tolerancia, tal como se indica en la Figura 3, hecho este que se traduce en inestabilidad estructural.

En la Figura 3 también se puede apreciar que el incremento en la cantidad de estroncio hasta niveles de 0,9% molar, provoca un aumento en la estabilidad de la estructura. Esta situación sugiere que frente al hierro, respecto a los sistemas  $\text{LaSrFeO}$  y  $\text{LaSrCoO}$ , resulta más efecti-

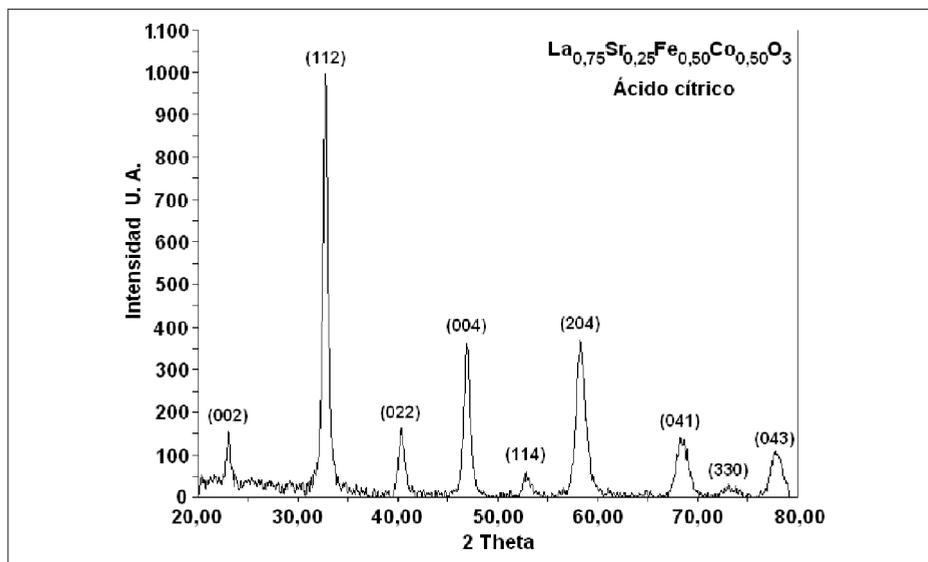
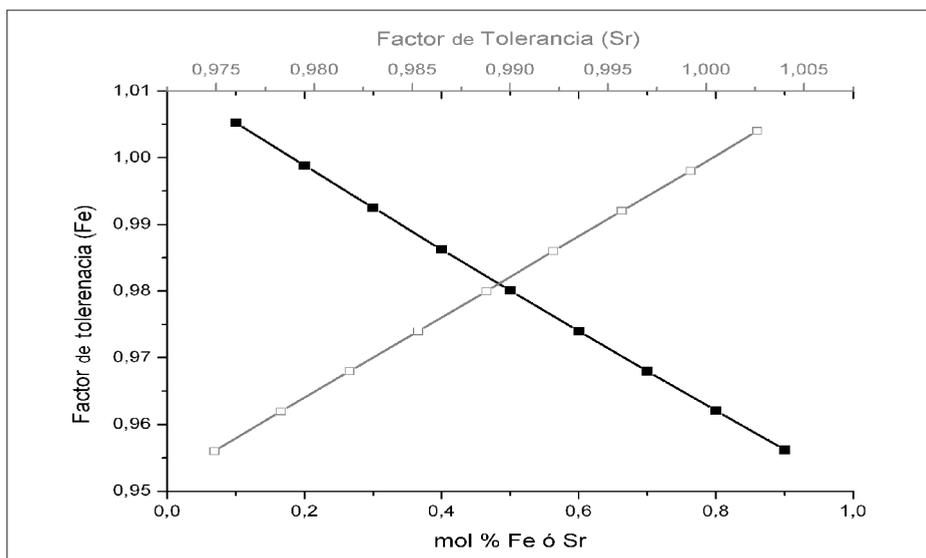


Figura 2. Patrón de difracción de rayos X de la muestra  $\text{LaSrCoFeO}$ , que indica la presencia de la fase cristalina buscada.



**Figura 3.** Evolución del factor de tolerancia, calculado mediante el programa SPuDS, a medida que varía el contenido de hierro y estroncio en la estructura del sólido LaSrCoFeO.

vo realizar sustituciones de cobalto por hierro en la posición *B* de la estructura tipo perovskita, ya que esto además de conferir estabilidad a la estructura tipo perovskita, puede involucrar la generación de sitios catalíticamente activos con respecto a la conservación de las características cristalográficas (15).

El tratamiento de los difractogramas con la ayuda del programa X'Pert High Score® y la búsqueda en las bases Powder Diffraction File (PDF) del International Centre for Diffraction Data (ICDD), sin efectuar suavizado de las señales, con el fin de evitar la pérdida de picos de interés de baja intensidad, condujo a una clasificación de fase obtenida que resultó compatible con el compuesto de referencia La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>Fe<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>, código de colección ICSD 086124, grupo espacial *Pbnm* (62), sistema cristalino ortorrómbico, con parámetros de celda  $a = 5,396 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,458 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,719 \text{ \AA}$ , densidad calcu-

lada de  $6,687 \text{ g cm}^{-3}$ , volumen de celda de  $227,34 \text{ \AA}^3$ , con tarjeta JCPDS 01-089-1267. El refinamiento e indexación de las principales líneas de difracción se realizó con el programa Cellref3.0®, bajo los parámetros anteriormente mencionados, empleando las nueve señales de mayor intensidad; así, se comprobó que existen diferencias muy pequeñas entre los parámetros de celda observados y los calculados. Adicionalmente, la variación en el volumen de celda se ajustó a una diferencia de  $0,5460 \text{ \AA}^3$  que corresponde a distorsiones generadas por el elevado grado de sustitución que introduce el catión Fe<sup>3+</sup> en la composición del sólido, como se indica en la Tabla 1. De igual forma, en la Tabla 2 se muestran las distancias interatómicas estimadas para cada uno de los componentes estructurales de la perovskita sintetizada. Estos parámetros guardan una estrecha relación con el sistema orto-

**Tabla 1.** Parámetros de celda y principales líneas indexadas, observadas y refinadas, para el compuesto LaSrCoFeO.

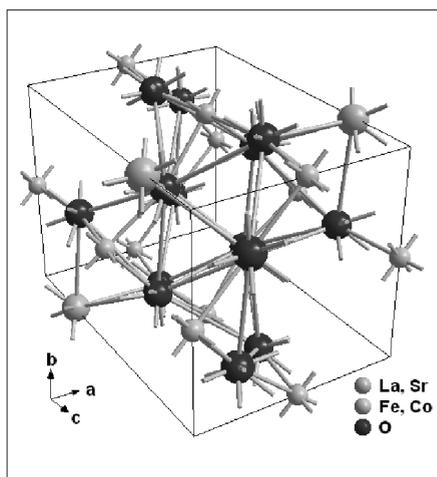
Parámetros	Inicial	Refinado	Sigmas
a	5,3960	5,4018	0,0087
b	5,4580	5,4865	0,0076
c	7,7190	7,7539	0,0084
v (Å <sup>3</sup> )	227,34	229,81	0,5460
h k l	2 Theta observado	2 Theta calculado	Sigmas
0 0 2	23,068	22,940	0,1285
0 2 0	32,772	32,644	0,1281
0 2 2	40,448	40,275	0,1730
0 0 4	46,951	46,870	0,0810
1 1 4	52,807	52,884	-0,0775
0 2 4	58,297	58,285	0,0123
0 4 0	68,287	68,398	-0,1112
4 1 1	73,217	73,206	0,0106
1 1 6	77,917	77,995	-0,0775

rómbico, deducido a partir de los datos de difracción de rayos X, cuya representación estereográfica para la celda unita-

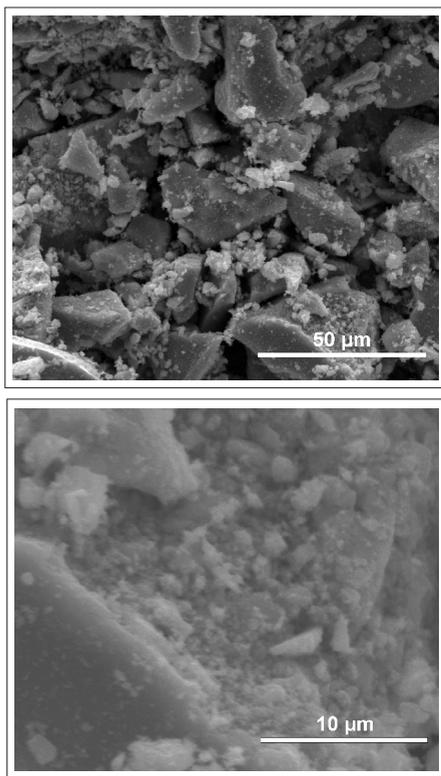
ria, obtenida mediante el programa Diamond<sup>®</sup> de Crystal Impact, se muestra en la Figura 4.

**Tabla 2.** Distancias interatómicas estimadas para cada componente del sistema LaSrCoFeO, calculadas mediante el programa Diamond<sup>®</sup> de Crystal Impact.

Átomo 1	Átomo 2	Cuenta	D 1,2 [Å]
La1   Sr1	O1	1×	2,4513
	O2   O3	2×	2,4825
Fe1   Cr1	O2   O3	2×	1,9368
	O2   O3	2×	1,9380
	O1	2×	1,9483
O1	Co1   Fe1	2×	1,9483
	La1   Sr1	1×	2,4513
O2   O3	Co1   Fe1	1×	1,9368
	Co1   Fe1	1×	1,9380
	La1   Sr1	1×	2,4825


**Figura 4.** Representación estereográfica para la celda unitaria del sistema LaSrCoFeO, obtenida mediante el programa Diamond<sup>®</sup>.

La morfología y la apariencia superficial de las partículas del sistema LaSrCoFeO se evaluaron mediante microscopía electrónica de barrido en especímenes sin recubrimiento, con diferentes magnificaciones. Algunos de estos resultados se muestran en la Figura 5. A partir de estas micrografías, es evidente que en el nivel microscópico los sólidos están conformados por agregados irregulares multipartícula, distribuidos de forma heterogénea. En principio, esta presentación guarda relación con la textura y el relieve generado en los sólidos por la salida de sustancias volátiles que se producen en virtud de la



**Figura 5.** Micrografías SEM obtenidas para el sistema LaSrCoFeO, obtenido por el método de polimerización con ácido cítrico con diferentes magnificaciones.

degradación de los componentes orgánicos durante el tratamiento térmico (secado y calcinación); adicionalmente, es notable que el material sufrió cierto grado de densificación, un hecho que favoreció la aparición de una morfología compacta, situación que aunque se vio reflejada en la intensidad de la reflexión (112), no afectó el tamaño de cristalito.

Los resultados de área superficial, obtenidos por el método BET a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, correspondieron en promedio a  $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Con respecto a un alto número de sólidos con estructura tipo perovskita y, en particular, aquellos que se preparan por el método de reacción en estado sólido, el área superficial obtenida en este trabajo para el sistema LaSrCoFeO es relativamente alta. Luego, queda demostrado que la técnica de polimerización con ácido cítrico en presencia de etilenglicol, confiere al sólido características importantes en términos de área superficial y forma de grano, características estas que lo hacen promisorio para potenciales aplicaciones catalíticas y electrocatalíticas (16).

El estudio por microscopía electrónica de barrido, se complementó con el análisis por microsonda EDX, con el fin de establecer un perfil de la composición global de los sistemas LaSrCoFeO. En términos cualitativos, se destacó que los sólidos no poseían impurezas detectables distintas del carbono (transición  $K_{\alpha}$  a 0,270 keV), cuya presencia se justifica en virtud de la naturaleza del precursor de citrato y etilenglicol; las demás líneas fueron susceptibles de identificar plenamente en la medida en que corresponden a emisiones características del lantano, el estroncio, el cobalto, el hierro y el oxígeno.

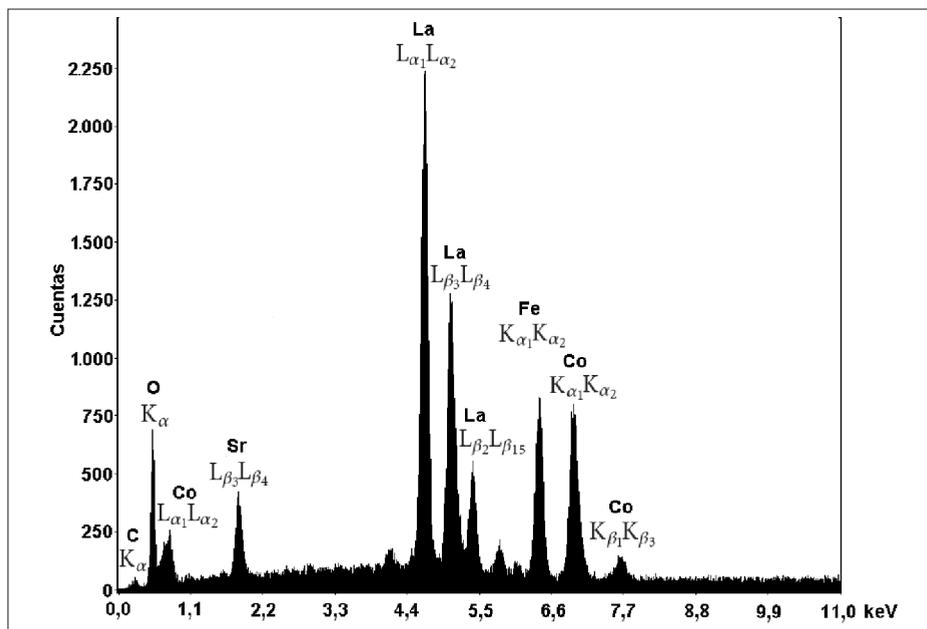


Figura 6. Espectro de fluorescencia de rayos X, obtenido por microsonda EDX, del sistema LaSrCoFeO, preparado por el método de polimerización con ácido cítrico.

no (17). En la Figura 6 se muestra un espectro de fluorescencia de rayos X que es característico de los materiales electrocerámicos obtenidos en la presente investigación.

Tal como se indica en la Tabla 3, el análisis semicuantitativo, generado con base en la información suministrada por la microsonda EDX, confirmó la existen-

cia de una buena correlación entre la composición química propuesta y la real, obtenida para el sólido cerámico.

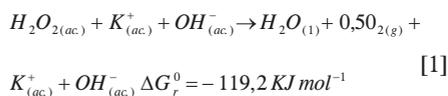
A partir de estos resultados, es evidente que existe una marcada variación con respecto al valor esperado en la composición reportada para los elementos estroncio y cobalto, cada uno con un error de 5,5% con respecto al valor previsto; para el caso

Tabla 3. Composición química elemental del sistema LaSrCoFeO preparado por el método de polimerización con ácido cítrico

Catión	Concentración prevista (%)	Concentración encontrada (%)
La <sup>3+</sup>	45,00	44,75
Sr <sup>2+</sup>	9,46	10,01
Fe <sup>3+</sup>	12,06	11,89
Co <sup>3+</sup>	12,73	12,03
O <sup>2-</sup>	20,73	16,34
Fórmula	La <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> Fe <sub>0,80</sub> Co <sub>0,20</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>0,74</sub> Sr <sub>0,26</sub> Fe <sub>0,49</sub> Co <sub>0,47</sub> O <sub>2,35</sub>

de los cationes lantano y hierro, el error no supera el 2%, debido a que estos últimos no son susceptibles de presentar pérdidas por efectos de volatilización. De esta forma, se puede establecer de manera semi-cuantitativa una composición de tipo  $\text{La}_{0,74}\text{Sr}_{0,26}\text{Fe}_{0,49}\text{Co}_{0,47}\text{O}_{2,36}$  que guarda una estrecha concordancia con la estequiometría propuesta y con el patrón de difracción de rayos X registrado en las bases de datos de la ICCD, demostrando que el método de síntesis utilizado es efectivo para la preparación del sistema  $\text{LaSrCoFeO}$  con la fase deseada y pureza requerida, en cortos periodos de tratamiento térmico (dos horas) y a temperaturas de calcinación relativamente bajas (700 °C). Adicionalmente, es evidente que el material posee una deficiencia en el número de átomos de oxígeno que sugiere la presencia de vacancias que constituyen el principal factor responsable de diversos fenómenos de conducción iónica (18).

La evaluación del sólido  $\text{LaSrCoFeO}$  frente a la descomposición de peróxido de hidrógeno en medio acuoso y alcalino, demostró cierto grado de actividad catalítica. En este sentido, la ecuación química que representa la reacción está dada por [1]:



En la práctica, el procedimiento se realizó evaluando la presión parcial del oxígeno producido durante el proceso de descomposición, a partir de la siguiente expresión:

$$P_{\text{O}_2} = P_T - P_{\text{ATM}} - P_V + P_{\text{O}_2(H)} \quad [2]$$

Donde  $P_T$  fue la presión total del sistema medida por un sensor,  $P_{\text{ATM}}$  fue la presión atmosférica,  $P_V$  fue la presión de va-

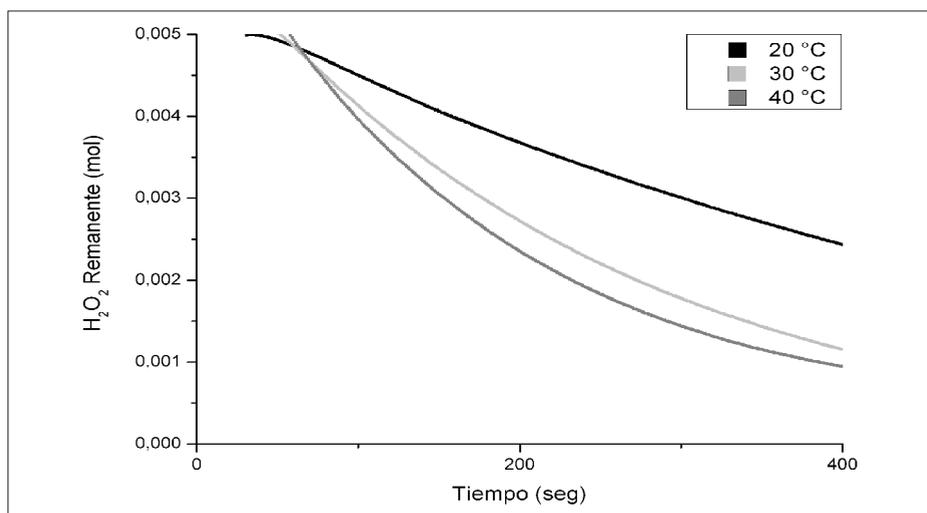
por de agua y  $P_{\text{O}_2(H)}$  correspondió a una modificación de la presión parcial del oxígeno, debido a la solubilidad de este gas con la temperatura, de acuerdo con la ley de Henry. Una vez establecida la presión de oxígeno y conociendo el volumen muerto de la celda (157,28 mL), se determinó la cantidad de moles de oxígeno producida ( $n_{\text{O}_2}$ ), empleando la ecuación de estado y suponiendo un comportamiento ideal.

$$P_{\text{O}_2} V_{\text{muerto}} = n_{\text{O}_2} RT \quad [3]$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, bastó con duplicar los datos de las moles de oxígeno obtenidas para conocer la cantidad de moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  descompuesto a medida que transcurría la reacción. Para calcular la concentración de peróxido de hidrógeno, cada valor de moles de peróxido se dividió entre 50,0, ya que este fue el volumen final de la disolución, despreciándose el volumen formado por los 20 mg de sólido añadido y considerando volúmenes aditivos.

En la Figura 7, se ilustran los perfiles de actividad, graficados como concentración remanente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en función del tiempo, obtenidos para el sistema  $\text{La}_{0,74}\text{Sr}_{0,26}\text{Fe}_{0,49}\text{Co}_{0,47}\text{O}_{2,36}$ . En primer lugar, se destaca que la actividad crece en forma proporcional con la temperatura de reacción; en el primer caso, a 20 °C, la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  alcanza valores de 90,20%; a 30 °C de 97,69% y a 40 °C del 92,98%; sin embargo, a la temperatura más alta, dada la aparente caída en la conversión, es posible que los factores de transferencia de masa ganen una importancia relativa.

En concordancia con la ecuación [1], la ley diferencial de velocidad para la des-



**Figura 7.** Perfiles de actividad en la descomposición de peróxido de hidrógeno sobre sistemas LaSrCoFeO en fase líquida.

composición del peróxido de hidrógeno puede plantearse de la siguiente forma:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_{ap} [H_2O_2]^n \quad [4]$$

Donde  $n$  es el orden de reacción y  $k_{ap}$  es una constante aparente de velocidad, que además reúne los efectos de la masa del catalizador y del álcali. Si se admite un orden de reacción unitario con respecto al peróxido de hidrógeno, es claro que una gráfica de  $-\ln[H_2O_2]_t$ , esto es, la concentración remanente de peróxido de hidrógeno, en función del tiempo debe producir una línea recta con pendiente negativa. En efecto, tal como se muestra en la Figura 8, los datos de conversión obtenidos a 20 y 30 °C, y aún a 40 °C, se ajustan a una ley de velocidad de primer orden con respecto al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### Cálculo de la constante heterogénea ( $k_{het}$ )

Sin tener en cuenta el efecto introducido por el hidróxido de potasio y la perovski-

ta, la ecuación [5] puede expresarse de la siguiente manera:

$$v = k_{hom} [H_2O_2]^n \quad [5]$$

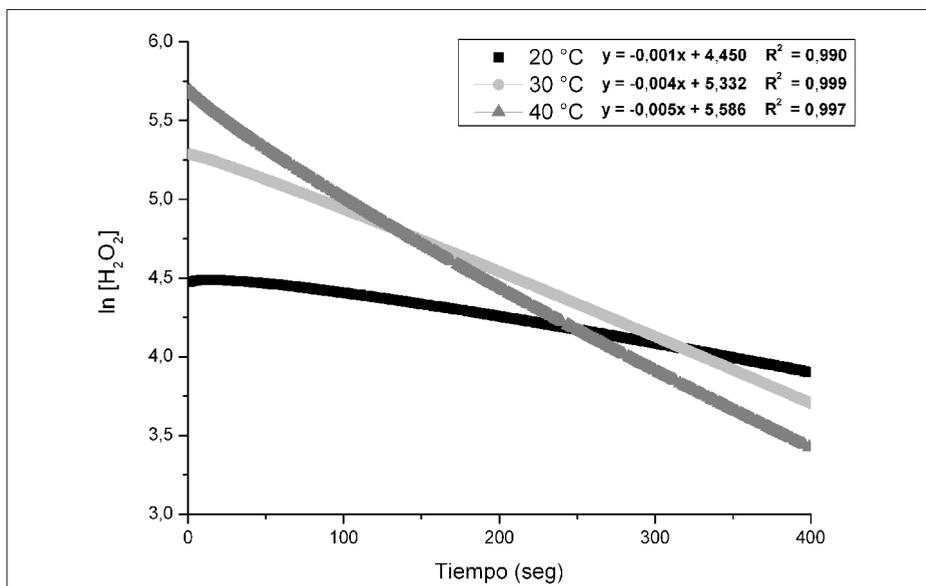
Donde  $k_{hom}$  es la constante homogénea aparente de velocidad. A partir de este hecho, es evidente que,

$$\ln v = \ln k_{hom} + n \ln [H_2O_2] \quad [6]$$

Esta expresión corresponde a una función lineal, donde  $n$  (el orden de reacción aparente) es el valor de la pendiente y  $\ln k_{hom}$  es el corte con el eje de las ordenadas. Sin embargo, teniendo en cuenta el área superficial del catalizador,  $S_{BET}$ , la masa del catalizador,  $m_{cat}$ , y el volumen de la disolución,  $V_{sol}$ , la constante de velocidad heterogénea,  $k_{het}$ , puede calcularse a partir de  $k_{hom}$  utilizando la ecuación,

$$k_{het} = \left[ \frac{V_{sol} k_{hom}}{m_{cat} S_{BET}} \right] \quad [7]$$

El área superficial del sólido LaSrCoFeO, obtenida mediante el método BET por adsorción de nitrógeno a 77 K, de-



**Figura 8.** Representación gráfica de la ley integrada de velocidad para la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre el sistema LaSrCoFeO con distintas temperaturas.

mostró que a pesar de que este tipo de perovskitas se caracterizan por presentar niveles de porosidad considerablemente bajos, el método de síntesis empleado en este trabajo confirió al material cierto tipo de morfología, rugosidad y densidad aparente, que condujeron a obtener áreas de  $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , que si bien no corresponden a valores elevados, si demuestran que se pueden generar propiedades texturales importantes que son susceptibles de mejorar.

#### Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ )

Una vez se obtuvo el valor de  $k_{het}$  para cada prueba catalítica, en función de las temperaturas de reacción, se calculó la energía de activación, de acuerdo con la ecuación (8):

$$\ln k_{het} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad [8]$$

Donde  $A$  representa el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius. En la Tabla 4 se reúnen los parámetros cinéticos así obtenidos.

Aunque la idea de dilucidar a fondo los aspectos mecanísticos y cinéticos de la reacción de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre el sólido sintetizado escapó a las intenciones de este trabajo, cabe resaltar que se han realizado numerosas investigaciones sobre el comportamiento catalítico de diferentes materiales frente a esta reacción (24). En este contexto, los mecanismos de reacción que actualmente se proponen consisten en pequeñas variantes de la secuencia inicialmente descrita por Haber-Weiss (19), en el cual intervienen tanto reacciones homogéneas como heterogéneas. A partir de estas etapas se han propuesto ecuaciones de velocidad, generalmente del tipo Langmuir-Hinshelwood, que describen el proceso de consu-

**Tabla 4.** Parámetros cinéticos de la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre el sistema LaSrCoFeO con estructura tipo perovskita.

Temperatura (°C)	<i>M<sub>cat</sub></i> (g)	<i>V<sub>sol</sub></i> (L)	Orden reacción (aparente)	<i>K<sub>hom</sub></i>	<i>K<sub>het</sub></i>	Área catalizador (m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> )	<i>E<sub>act</sub></i> (kJ mol <sup>-1</sup> )
20	0,02005	0,050	0,1	0,001	2,37×10 <sup>-4</sup>	11	63,4
30	0,02005	0,050	0,4	0,004	9,48×10 <sup>-4</sup>	11	
40	0,02007	0,050	0,6	0,005	1,18×10 <sup>-3</sup>	11	

mo del peróxido de hidrógeno. Una de tales ecuaciones es, por ejemplo, la siguiente:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{A[H_2O_2]_0}{B + C[H_2O_2]_0} \quad [9]$$

Donde *A*, *B* y *C* son términos que dependen del mecanismo considerado en cada caso.

La ecuación [9] permite explicar algunos resultados encontrados en la bibliografía y los hallazgos respecto al orden cinético observados aquí. Así, con bajas concentraciones de peróxido, el término  $C[H_2O_2]_0$  es pequeño, por lo tanto el orden parcial de la reacción respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno es unitario; sin embargo, con concentraciones suficientemente grandes, la velocidad de reacción tiende a ser independiente de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, es decir, el orden de reacción se acerca a cero.

En concordancia con algunos estudios (20), se sabe que la reducción (con hidrógeno) de oxígeno sobre ciertos catalizadores, entre los cuales se incluye el cobalto, ocurre a través de un mecanismo que involucra una transferencia electrónica que concluye en la producción de peróxido de hidrógeno. En sentido contrario, el mecanismo propuesto para la descomposición de peróxido de hidrógeno (21), se basa en un proceso cíclico en el cual se transfiere un electrón desde un sitio reducido sobre

la superficie del catalizador hasta el ion perhidroxilo, con lo que se genera un radical OH<sup>•</sup>; luego, otro electrón se transfiere desde el ion hidroperoxilo hasta un sitio oxidado sobre la superficie del catalizador, para producir el radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup>. Es por esta razón, que el potencial catalítico de ciertos sólidos, que luego se incorporan en ánodos para celdas de combustible o en sistemas de oxidación, se pueden evaluar a través de su comportamiento frente a la reacción de descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fase condensada.

En la mayoría de los trabajos consultados, el análisis cinético de la descomposición catalizada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se realiza con base en datos de velocidad inicial y bajo estas circunstancias el orden de reacción es unitario. En el presente estudio, el análisis se efectúa con datos de velocidad instantánea; se verifica entonces que en función de la naturaleza del catalizador y de la temperatura de reacción, el orden varía entre 0 y 1. De hecho, se considera que el estudio con base en velocidades iniciales ofrece ventajas frente al de cinética instantánea, ya que esta forma de análisis evita la incidencia de las diferentes especies que intervienen en cada etapa de la descomposición del peróxido, en concordancia con el mecanismo propuesto por Miller y Valentine (22). Aunque los estudios con mediciones de velocidad instantánea son escasos, las evaluaciones con velocidad inicial ofrecen ventajas en rela-

ción con la ausencia de efectos competitivos causados por la readsorción de los productos, sin embargo, requiere la ausencia de limitaciones difusionales en un sentido, mientras que en otro la cinética puede estar sujeta al alcance de la condición de estado estacionario por parte del sistema. Finalmente, es cierto que los estudios de velocidad instantánea suelen ofrecer parámetros más realistas sobre el progreso de la reacción con el tiempo y estos datos suelen ser importantes como herramientas de diseño y modelaje.

## CONCLUSIONES

Con este trabajo queda demostrado que el método de polimerización con ácido carboxílico (método del ácido cítrico) es apropiado para preparar el óxido policatiónico  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,24}\text{Fe}_{0,80}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_3$ , con estructura tipo perovskita, con alta pureza de fase, cristalizado en el sistema ortorrómbico, orientado en el plano (112) grupo espacial *Pbnm* (62), con parámetros de red  $a = 5,502 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,544 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,846 \text{ \AA}$ , densidad calculada de  $6,309 \text{ g cm}^{-3}$ , volumen de celda de  $239,33 \text{ \AA}^3$  y un tamaño de cristalito de  $350 \text{ \AA}$ . Estos hallazgos aportan información relacionada con la síntesis de materiales electrocerámicos ( $\text{LaSrCoFeO}$ ) mediante técnicas de química suave, como alternativa a los métodos de reacción en estado sólido, toda vez que las temperaturas de tratamiento térmico, de sinterización y los tiempos de residencia, disminuyen notablemente. En otro sentido, los análisis realizados confirman la obtención de un material con distribución de grano homogénea, textura rugosa y relieve, característicos de los métodos de síntesis de la ruta húmeda, mostrando que la prepara-

ción de precursores de compuestos de coordinación con ácidos policarboxílicos confiere al sólido características importantes en términos de área superficial, tamaño de cristalito y forma de grano, las cuales son particularidades que sugieren potenciales usos de estos óxidos en aplicaciones catalíticas, eléctricas y electroquímicas.

Con respecto a la prueba catalítica utilizada, se concluye que la reacción es de primer orden con respecto al peróxido de hidrógeno. En realidad, se supone que ni la masa del catalizador, ni la concentración de KOH, inciden sobre la velocidad; luego, se trata de una reacción de pseudo primer orden. Adicionalmente, la velocidad de reacción se mide con respecto a la concentración inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En diversas investigaciones relacionadas con la teoría de la velocidad de reacción se ha demostrado que el orden estimado por el método de velocidad instantánea (cinética global) difiere marcadamente del orden establecido por el método de velocidad inicial. Pero más allá de esto, la presencia de productos (oxígeno) que se adsorben o quedan ocluidos en el catalizador y de otros intermediarios que afectan la función temperatura en términos del factor de frecuencia, sugiere que también pueden existir diferencias en relación con la energía de activación. Es más, como ya se ha mencionado, la constante homogénea de reacción se transforma, en consideración de la masa del catalizador y del área superficial del mismo, en una especie de constante heterogénea que es en últimas la que permite establecer una energía aparente de activación. Aunque no se muestra con detalle, la energía aparente de activación, calculada de acuerdo con los ensayos realizados en esta investiga-

ción para la descomposición de peróxido de hidrógeno, arroja valores de  $63,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . En concordancia con la actividad observada, la energía de activación guarda buena relación con los datos obtenidos para la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre otros sólidos, como  $\text{LaNiO}_3$  (23). Finalmente, se recomienda realizar una mayor precisión relacionada con factores vinculados con la concentración de álcali, la velocidad de agitación, así como evaluar la incidencia de efectos difusionales y, en otro sentido, observar el efecto del tamaño de partícula.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó gracias al apoyo financiero de Colciencias, entidad que patrocina la investigación y el desarrollo tecnológico en Colombia, particularmente a través del proyecto "Desarrollo de componentes anódicos para celdas de combustible de óxido sólido", código 110140520196, convocatoria 405/2007.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Singhal, S. C. SOFC VII. *J. Electrochemical Soc. Proc.* 2001. **16**: 166-167.
2. Hoogers, G. (ed.). Fuel cell technology handbook. Boca Ratón, New York, Washington. D.C. Ed. Wiley. 2003.
3. Masayuki, D. SOFC System and technology. Graduate school of environment and information sciences. Yokohama National University. Japan, march, 2002.
4. Grgicak, C. M.; Green, R. G.; Du, W. F.; Giorgiw, J. B. Synthesis and characterization of NiO-YSZ anode materials: precipitation, calcination, and the effects on sintering. Ottawa, Ontario, Canadá: Department of Chemistry, University of Ottawa, 2003.
5. Dicks, A. L. Advances in catalyst for internal reforming in high temperature fuel cells. *J. Power Sources.* 1998. **71**: 111-122.
6. Singhal, S. C.; Kendal, K. High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications. New York: Elsevier Ltd. 2003.
7. Bedel, L.; Roger, A. C.; Estournès, C.; Kiennemann, A.  $\text{Co}^0$  from partial reduction of  $\text{La}(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$  perovskites for Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. Today.* 2003. **85**: 207-214.
8. Bedel, L.; Roger, A. C.; Rehspringer, J. L.; Zimmermann, Y.; Kiennemann, A.  $\text{La}_{(1-y)}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxides as catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *J. Catalysis.* 2005. **235**: 279-294.
9. Majid, A.; Tunney, J.; Argue, S.; Wang, D.; Post, M.; Margeson, J. Preparation of  $\text{SrFeO}_{2.85}$  perovskite using a citric acid assisted pechini type method. *J. Alloys Comp.* 2005. **48**: 54-58.
10. Piñeros, R. A. Contribución a la síntesis y al estudio de algunas propiedades fisicoquímicas del sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{NiO}$ . Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., 2009. p. 36-55.

11. Moon, J.; Kerchner, J. A.; Krarup, H. and Adair, J. H. Hydrothermal synthesis of ferroelectric perovskites from chemically modified titanium isopropoxide and acetate salts. *J. Mater. Res.* 1999. **14**: 19-22.
12. Kahoula, A.; Hammouchea, A.; Naámounea, F.; Chartier, P.; Poillet, G.; Koenig, J. F. Solvent effect on synthesis of perovskite type  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  and their electrochemical properties for oxygen reactions. *J. Mater. Res. Bull.* 2000. **35**: 1955-1966.
13. Puigdomenech, I. Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms Medusa. Vers. 29 Apr. 2002. Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden.
14. Lufaso, M. W.; Woodward, P. M. The prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS. *J. Acta Cryst.* 2003. **B57**: 725-738.
15. Bedel, L.; Roger, A. C.; Rehspringer, J. L.; Zimmermann, Y.; Kienemann, A.  $\text{La}_{(1-y)}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxides as catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *J. Catal.* 2005. **235**: 279-294.
16. Davies, L. E.; Bonini, N. A.; Locatelli, S.; Gonzo, E. Characterization and catalytic activity of zirconium dioxide prepared by sol gel. *J. Latin Am. Appl. Res.* 2005. **35**: 23-28.
17. Zschornack, G. Handbook of X-ray data. Berlín Heidelberg: Springer-Verlag 2007.
18. García, C. J. Síntesis de cerámicos tecnológicos mediante métodos de combustión de geles de acrilamida. Tesis Doctoral, Barcelona, febrero, 2007.
19. Petigara, B. R.; Blough, N. V.; Mignerey, A. C. Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils. *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**(4): 639-645..
20. Bockris, J. O. M.; Otagawa, T. Mechanism of oxygen evolution on perovskites. *J. Phys. Chem.* 1983. **87**(15): 2960-2962.
21. Peña, M. A.; Fierro, L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chem. Rev.* 2001. **101** (7): 1981-2017.
22. Miller, C. M.; Valentine, R. L. Mechanistic studies of surface catalyzed  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition and contaminant degradation in the presence of sand. *Water Res.* 1999. **33**: 2805-2816.
23. Alonso, J. A.; Martínez Lope, M. J.; Falcon, H.; Carbonio, R. E. On the correlation of Ni oxidation states and electronic conductivity of  $(\text{R},\text{A})\text{NiO}_{3-\delta}$  (R = lanthanides, A = alkaline earths, Th) perovskites with catalytic activity for  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. **1**: 3025-3030.
24. Wattiaux, A.; Grenier, J. C.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P. Electrolytic oxygen evolution in alkaline medium on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\alpha}$  perovskite-related ferrites. *J. Electrochem. Soc.* 1987. **134** (7): 1718-1724.