

UNIDAD 8

ÓXIDOS MIXTOS DE METALES DE TRANSICIÓN

Prof. Mario Rodriguez
c. e.: mrodriguez@uncu.edu.ar

Introducción

Los óxidos metálicos forman un amplio conjunto de compuestos inorgánicos utilizados como materia prima o insumo en procesos a nivel industrial. Por ejemplo, como catalizadores de diferentes reacciones químicas a partir del intercambio electrónico producido entre la superficie de estos y los reactivos, determinado por la composición, morfología y área superficial del sólido en cuestión.

Los óxidos son clasificados a partir de su composición en:

- Binarios: oxígeno y un metal con único estado de oxidación
- Mixtos: oxígeno y más de un metal o un metal con múltiples estados de oxidación.

En los óxidos binarios, su estructura es determinada por tres factores:

- Radio iónico del catión, si éste es mucho menor que el del anión (O^{2-}), el metal se localiza en los intersticios de la estructura. En cambio, si ambos radios son similares, se presentará una estructura del tipo NaCl.
- Su carga, que determina la estequiometría del compuesto.
- Covalencia del enlace metal-oxígeno, ya que determina la disposición de los átomos de oxígeno y longitud de enlace por la presencia de hibridaciones de enlace sp^3 u otra.

La estructura de óxidos mixtos están determinados por los radios iónicos de los metales y sus respectivas cargas. Algunos, por la fuerte unión de uno de los metales con el oxígeno formando un oxoanion, por ejemplo MnO_4^- .

Estos compuestos poseen gran diversidad ya que pueden estar formados por muchas combinaciones de metales como se resume en la Tabla 1. Nos centraremos en tres de ellas.

Structure	Name	General formula (example)	Example of compounds
Fluorite-type	Scheelite	$A^{2+}B^{6+}O_4$	CaMoO ₄
		$A^{3+}B^{5+}O_4$	(BiMoV)O ₄
	Pyrochlore	$A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$	La ₂ Zr ₂ O ₇
Perovskite related	Perovskite	$A^{2+}B^{4+}O_3$	SrIrO ₃
		$A^{3+}B^{3+}O_3$	LaCoO ₃
	K ₂ NiF ₄	$A_2^{3+}B^{2+}O_4$	La ₂ NiO ₄
	Brownmillerite	$A_2^{2+}B_2^{3+}O_4$	Ca ₂ Fe ₂ O ₅
Spinel type	Spinel	$A^{2+}B_2^{3+}O_4$	CoFe ₂ O ₄
	Magnetoplumbite	$A^+B_{12}^{3+}O_{19}$	SrGa ₁₂ O ₁₉
	β-Alumina	$A^{3+}B_{11}^{3+}O_{18}$	LaFe ₁₁ O ₁₈
Corundum type	ilumenite	$A^{3+}B^{3+}O_3$	FeTiO ₃
β-Tungsten type	garnet	$A_3B_2B'_3O_{12}$	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂

Tabla 1. Estructuras típicas de óxidos mixtos.

● Óxidos metálicos y estructuras.

Una forma de diferenciar los óxidos metálicos, consiste en clasificarlos de acuerdo con el número de especies metálicas que lo forman; ejemplos: óxidos simples, NiO, RuO₂, Cr₂O₃ y óxidos mixtos (SrFeO₃, NiCo₂O₄, Cr_{0,75}Mn_{2,25}O₄, Pb₂Ru_{2-x}Pb_xO_{7-x}).

Otra forma es de acuerdo al número de especies constituyentes: binario M-O (CuO), ternario M-M'-O (MgFe₂O₄), cuaternario M-M'-M''-O (La_{0,5}Ba_{0,5}MnO₃).

La forma más usual es emplear la relación con el número de átomos de oxígeno: monóxido (CuO), dióxido (MnO₂), trióxido (Fe₂O₃).

Todas estas formas presentan dificultades en especial cuando se trata de compuestos que contienen un único metal, como Co_3O_4 , Fe_3O_4 , que no son óxidos simples, ni mezclas de éstos.

Lo más útil es clasificarlos según su estructura, ya que estructuras similares presentan características y comportamientos parecidos. Así, los óxidos más estudiados en la literatura, pueden clasificarse como perovskitas (ABO_3), espinelas (AB_2O_4) y pirocloros ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$), donde A y B son metales en coordinación tetraédrica (A) y octaédrica (B) con los oxígenos.

Perovskitas

Las perovskitas poseen fórmula general ABO_3 , donde B, es un metal pequeño con carga II, IV o V ubicado en los sitios octaédricos de la red; A, es un metal de radio grande con carga I, II o III y tiende a formar una estructura cúbica compacta con el oxígeno.

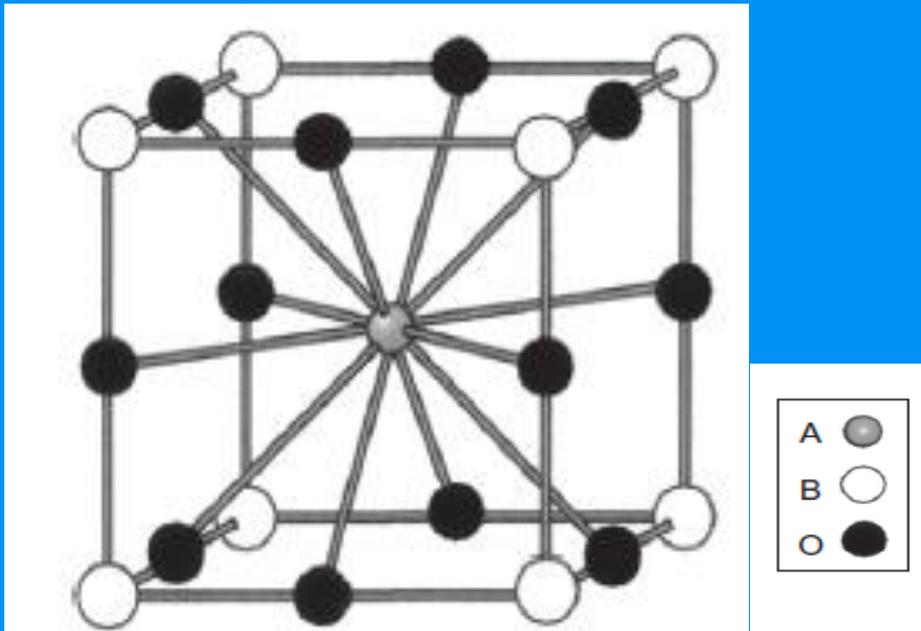


Fig. 1. Estructura de perovskita

Espinelas

La fórmula general AB_2O_4 , usualmente de cobalto o manganeso ($B = \text{Co}, \text{Mn}$). Ocasionalmente, con una estructura cúbica centrada en las caras, poseen un empaquetamiento compacto, donde A, ocupa posiciones tetraédricas, con respecto al oxígeno y B en posiciones octaédricas con éste.

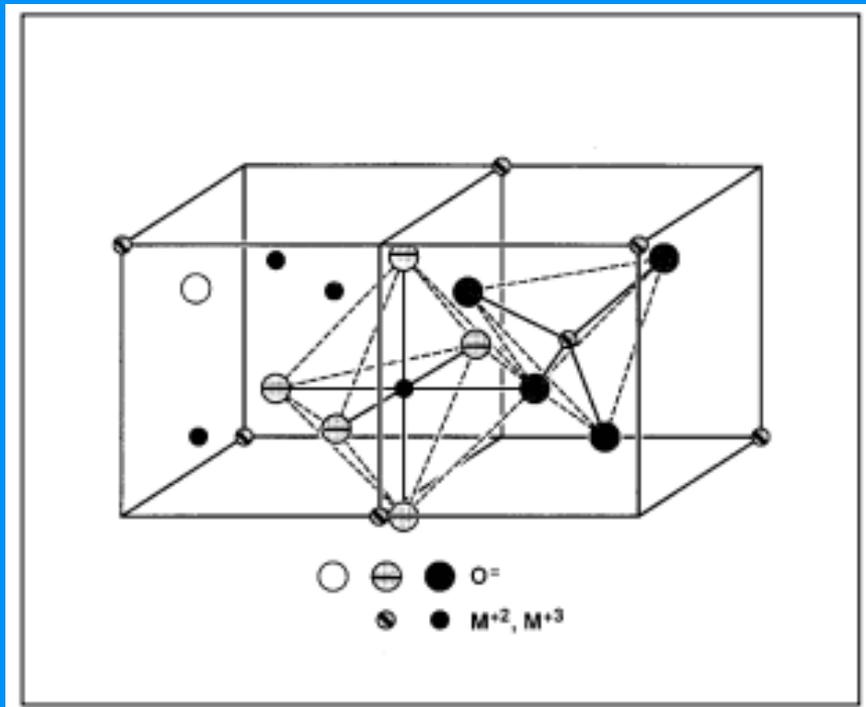


Fig. 2. Dos octantes de la estructura espinela mostrando los cationes tetraédricamente (M^{2+}) y los octaédricamente (M^{3+}) coordinados con los oxígenos.

Pirocloros

Fórmula general $A_2B_2O_7$, donde A representa a iones de gran tamaño y B son pequeños, donde los aniones O^{2-} se encuentran ubicados en los intersticios de la estructura cúbica centrada en caras.

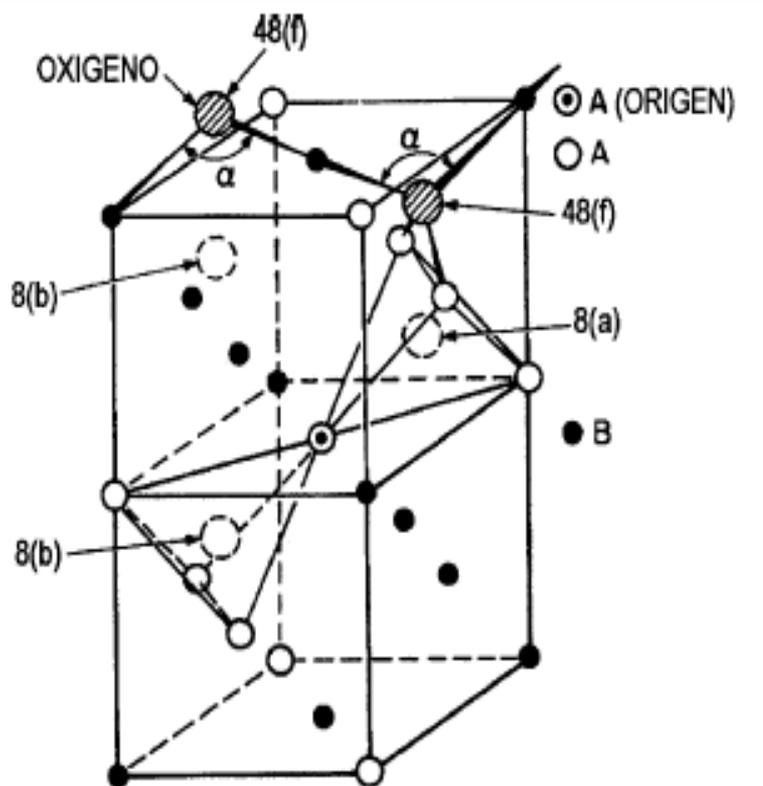


Fig. 3. Un cuarto de la celda de pirocloro

● Reacciones electrocatalíticas de interés.

La producción electrolítica de cloro y las reacciones del oxígeno corresponden a las reacciones electrocatalíticas más estudiadas sobre óxidos metálicos.

El mecanismo propuesto por Boggio, considera la superficie de un sitio M activo positivamente cargado:



Un mecanismo racional que considera los múltiples estados de oxidación disponibles con los metales de transición en especial en la superficie, considera las siguientes etapas:



Es claro que el mecanismo involucra la oxidación del óxido y que la descarga del Cl^- ocurre por intermedio de los grupos OH adsorbidos donde el pH puede ser relevante, ya que la reacción no depende apreciablemente de la naturaleza del material del electrodo.

La electro-reducción del O_2 es una reacción multi-electrónica que involucra una serie de etapas paralelas y consecutivas. Los mayores progresos para determinar el esquema mecanístico fueron logrados mediante el uso de la técnica del electrodo de disco y anillo rotatorio, (la cual permite determinar la formación de HO_2^-) y por análisis teóricos.

Se han propuestos varios esquemas para esta reacción a temperatura ambiente (Figura 4).

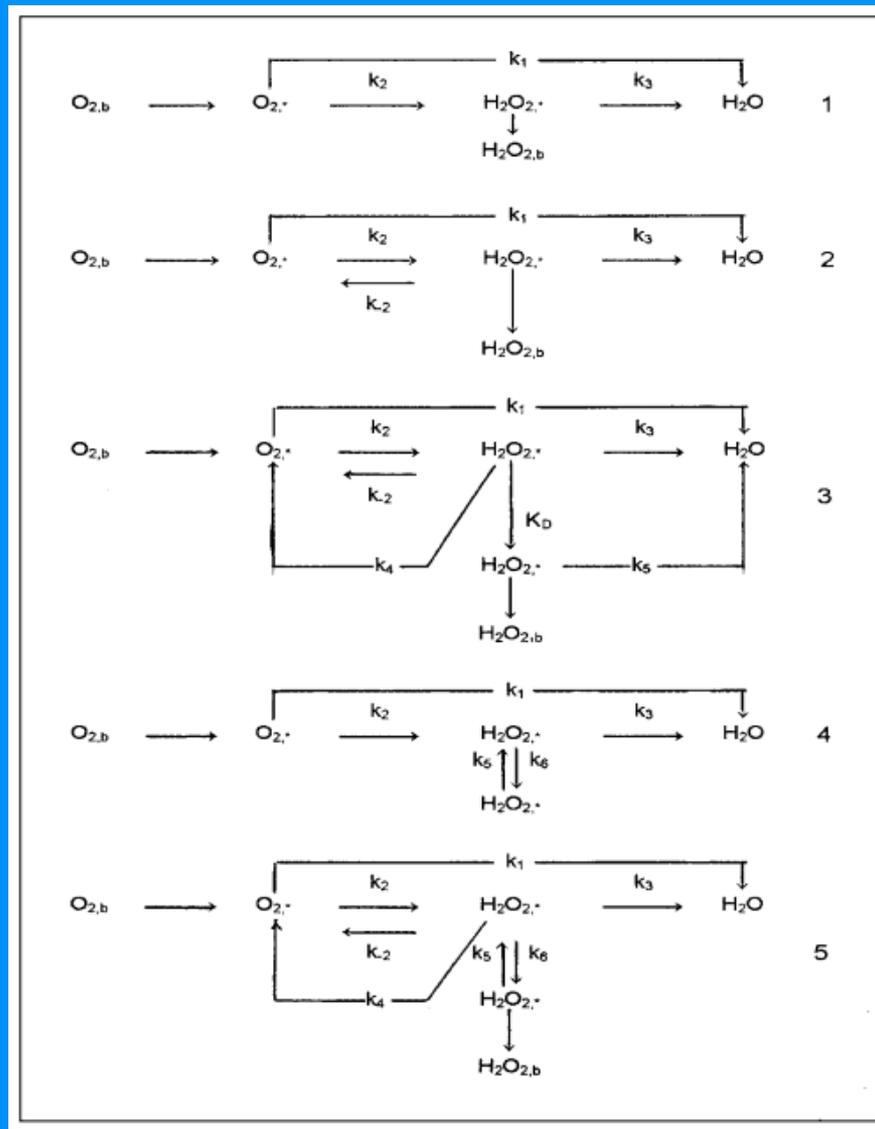
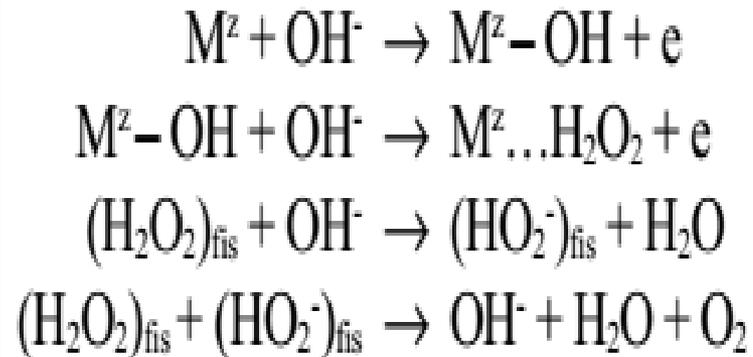


Figura 4. Esquemas del mecanismo de reducción del O_2 propuestos por: 1) Damjanovic, 2) Bagotskii, 3) Wroblowa, 4) Appleby y Savy, 5) Zurilla.

Para el caso de la reducción del O_2 , Bockris y Otagawa y Bockris trabajando con un número importante de perovskitas (a base de Ni, Co, Fe, Mn) concluyen que el camino de la reacción pasa por la formación de H_2O_2 , adsorbido físicamente sobre los sitios metálicos M del óxido, es decir:



● Síntesis de óxidos mixtos.

Existen diferentes clasificaciones para los procedimientos de síntesis utilizados en la obtención de óxidos mixtos de interés. Desde el punto de vista de la naturaleza física de los reactivos, pueden distinguirse:

- i) Reacciones sólido-sólido: cerámico, hidrotermal, de descomposición de precursores mixtos y oxidación de aleaciones.

- ii) Reacciones líquido-sólido: químicos, sol-gel, coprecipitación y acomplejamiento y físicos aerosoles, evaporación y liofilización.

- iii) Reacciones sólido-gas: descomposición de haluros volátiles y de alcóxidos volátiles.

Considerando la relación entre método de síntesis y área superficial de los óxidos (polvos), se pueden distinguir:

- i) Método en fase sólida. Particularmente útil, si los cationes presentan movilidad elevada en la red aniónica ya que genera óxidos homogéneos (a T moderadas) y de elevada área.
- ii) Descomposición térmica de hidróxidos coprecipitados. Implica elevadas temperaturas y, por lo tanto, áreas pequeñas.
- iii) Hidrólisis de compuestos organometálicos. El calentamiento a baja T permite obtener polvos de tamaño entre 5 y 10 nm.

- iv) Descomposición térmica de óxidos incipientes por liofilización en vacío. Esta técnica permite obtener óxidos de 90 m²/g (área).
- v) Método “spray-roasting”. Es una alternativa del anterior, que permite obtener partículas esféricas usando aire caliente (400°C), descomponiendo las microgotas de precursores.
- vi) Pirólisis de órgano-metálicos. Permite obtener óxidos de 100 m²/g de área.

Metodo Cerámico

Consiste en la reacción en fase sólida de precursores (óxidos simples, sales, etc.) en presencia de O_2 o de aire. Para ello, se procede a la formación de pastillas sólidas de los reactantes con la ocurrencia de un gran número de ciclos: molienda-empastillado-calcinado.

El método cerámico presenta múltiples desventajas, como: inseguridad de la obtención de productos puros, necesidad de repetir muchas veces los procesos de molienda, empastillado y pirólisis, la utilización de elevadas temperaturas de calcinación ya que aumenta la difusión iónica y prolongados tratamientos térmicos.

En general, las partículas de reactantes presentan tamaños del orden de $10\ \mu\text{m}$.

Método de Co-precipitación

Permite una buena homogenización de los precursores (disolución de sales) en las relaciones catiónicas deseadas. Generalmente, se utilizan nitratos y acetatos los cuales se mezclan con ácido oxálico-amoniaco o solución saturada de oxalato de amonio o ácido oxálico con trietilamina para la precipitación de oxalatos o se mezclan con bicarbonato de amonio, carbonato de sodio o carbonato de trietilamonio para la precipitación de carbonatos.

En este último caso, como el pH de la solución es ligeramente alcalino, también precipitan los hidróxidos.

En el caso de sólo preferir la precipitación alcalina, se usará como agente precipitante del KOH. Los co-precipitados formados son lavados con agua, luego, con acetona repetidas veces y posteriormente secados a 90°C. Se utilizan soluciones del orden de 5×10^{-3} .

El tamaño de las partículas de los oxalatos precipitados esta entre 0,3 y 0,6 μm con área específica superior a 40 m^2/g .

Además, se ha usados otros agentes precipitantes como aminas y ácido tartárico para fines similares.

Método de Crio-químicos

Las técnicas crioquímicas (“spray-freezing” y “freeze-drying”) se caracterizan por la preparación de precursores homogéneos finamente divididos (criogránulos) mediante el congelamiento rápido de microgotas dispersadas de soluciones acuosas de sales seguido de la consecuente sublimación del agua. La obtención del óxido se logra mediante un posterior tratamiento térmico de descomposición de los criogránulos liofilizados.

Con el propósito de evitar distorsiones granulométricas o de homogeneidad del producto, es necesario utilizar nitrógeno líquido o una superficie metálica enfriada con nitrógeno líquido y evitar el empleo de nitratos, ya que la formación de eutécticos de bajo punto de fusión ($\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ Tf = -43 °C) trae como consecuencia la fusión del criogránulo.

Hay que evitar cantidades superiores al 3% de agua, para impedir una gran formación de hidrato y la posterior fusión durante el tratamiento térmico, lo produciría la segregación de los componentes.

Para evitar tal fusión, es necesario usar la técnica de secado lenta (10 grados/h) en capa delgada a baja temperatura (125°C) en un flujo de argón.

También , es aconsejable utilizar una atmósfera de O₂-Ar en el tratamiento térmico final del producto, para evitar el indeseable CO₂ y la formación de carbonatos.

Esta técnica, se caracteriza por la preparación de óxidos muy homogéneos debido al elevado grado de homogeneidad logrado en el mezclado de sus componentes.

Método de Intercalación

Las reacciones de intercalación que involucran la inserción de especies huéspedes en un anfitrión sólido corresponden a rutas de químicas suaves. La intercalación de litio, ya sea química o electroquímicamente en los óxidos de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO_2 , etc., constituyen una nueva ruta de síntesis de nuevos compuestos.

Las reacciones de intercalación son por naturaleza de tipo topoquímicas. En tales reacciones, la reactividad queda controlada por la estructura cristalina existiendo una relación de orientación entre el producto obtenido y aquel que lo genera. Así ha sido posible preparar CuFeO_2 de LiFeO_2 , LiCrO_2 de NaCrO_2 , LiNbO_3 a HNbO_3 y LiTiO_3 a HTiO_3 .

Método Sol-Gel

La técnica se basa en la capacidad de acomplejamiento de cationes metálicos por hidroxiacidos (ácido cítrico). Los complejos se obtienen en caliente mezclando la solución madre (nitratos) con alcoholes polifuncionales (etilenglicol) a temperaturas de 80-140°C, incrementándose la viscosidad del “sol” debido a la formación de oligómeros por esterificación. La esterificación se produce entre los grupos carboxílicos del ácido y los grupos alcohólicos del etilenglicol.

Es posible controlar la viscosidad de la solución mediante la variación en peso de los componentes iniciales, el tiempo y la temperatura de polimerización.

En este método, de acuerdo con Pechini, se procede de la siguiente manera: se forma una mezcla de etilenglicol con ácido cítrico en la proporción 4:1 a 80°C bajo fuerte agitación. Después de 30 minutos de agitación, los nitratos metálicos se disuelven en la proporción 1:1 (citrato:cación) creándose una fuerte ebullición debido a la generación de NO_2 y agua. En los casos en que se requiere aumentar el pH a 5, se agrega amoníaco.

Una vez obtenida la esterificación (a 140°C) y la eliminación del agua, la solución se seca bajo vacío a 180°C eliminándose el exceso de etilenglicol liberado en las etapas de polimerización y oligomerización. Después de una larga calcinación (5-6 horas) se obtiene un sólido compacto. El cual, es molido y calcinado en aire a 250°C. Luego, las calcinaciones a 600 y 800°C permiten estabilizar el óxido obtenido.

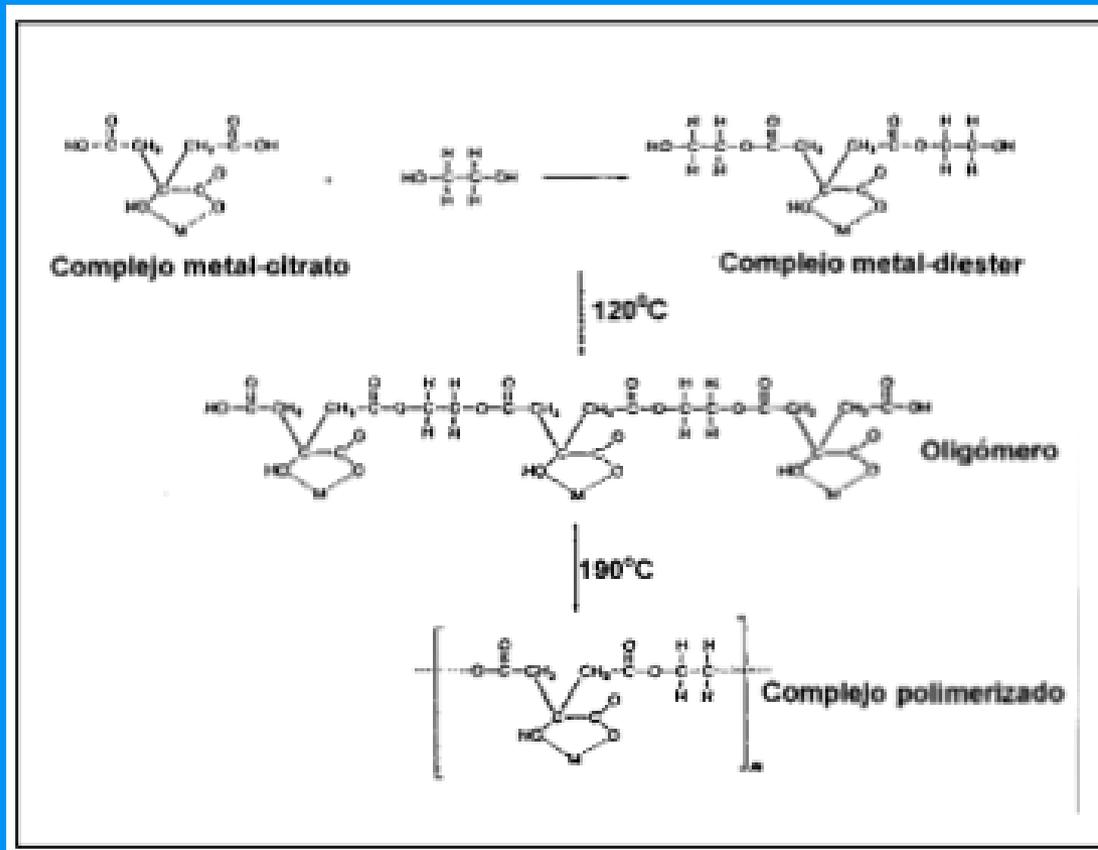


Figura 5. Esquema del proceso de síntesis vía citrato.

Método de Hidrólisis de Alcóxidos Metálicos

Esta técnica, frecuentemente clasificada como un proceso sol-gel, se basa en la hidrólisis lenta de una mezcla de soluciones de alcóxidos metálicos y permite la preparación de polvos o de filmes delgados de extremada pureza, muy homogéneos y de elevada superficie específica (con tamaños de grano $< 0.1 \mu\text{m}$). El gel es formado por un mecanismo de hidrólisis y condensación.

Ejemplos de preparación de óxidos de estructura, espinela MgAl_2O_4 por hidrólisis del isopropanolato de magnesio y aluminio $\text{MgAl}_2(\text{O-i-Pr})_8$. Perovskitas, LaNiO_3 se han sintetizado por vía ácido propiónico y málico.

Electrocatalizadores, de tipo espinelas, como Co_3O_4 y NiCo_2O_4 sintetizadas vía propionatos.

El procedimiento es el siguiente: se preparan el propionato de cobalto y de níquel por reacción entre el carbonato de cobalto anhidro (previamente sintetizado) y el carbonato básico de níquel en ácido propiónico a 140°C hasta la formación del gel que se solidifica agregando N_2 líquido. El polvo de propionato de Co-Ni, es tratado en aire a 200°C para remover el exceso de ácido propiónico, luego, se somete a molienda y se trata a 310°C por 24 h para obtener NiCo_2O_4 .

Método Electroquímicos

Consisten en oxidar un electrodo del óxido metálico simple correspondiente al óxido mixto que se desea preparar mediante técnicas de perturbación de potencial: voltametría lineal cíclica acoplada con ondas cuadradas de 100 Hz de frecuencia.

El grado de porosidad del óxido obtenido y de rugosidad de la superficie, depende del tiempo de tratamiento y del potencial aplicado. Co_3O_4 ha sido preparado mediante ambas técnicas y por ciclado de CuCo_2O_4 .

En electroquímica y electrocatálisis los métodos más comúnmente utilizados en la preparación de óxidos son: Descomposición térmica de sales (DTS) que incluye el método cerámico y cuando los óxidos de base se preparan vía descomposición de sales (DTS), Nebulización reactiva (NR), Sol-Gel (SG), Crioquímico (MC), Pulverización catódica (PC) y Electroquímico (ME). La Tabla 2 presenta las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos.

Método	Precursores	Productos y tipo de electrodo	Ventajas	Principales desventajas
DTS	Nitratos, carbonatos, oxalatos.	Polvo Electrodo en forma de pastilla o soportes metálicos recubiertos por inmersión o pintura.	Preparación simple, buena cristalización.	Partículas grandes. Depósito grueso (por pintura). Pobre control de las condiciones de preparación Tratamiento a temperaturas elevadas.
NR	Nitratos, acetatos	Filmes delgados. Electrodo en film.	Simple.	Baja reproducibilidad. Área superficial baja. Oneroso.
SG	Carboxilatos alcoholatos, propionatos, maleatos	Polvos finos. Baja dispersión de tamaños. Electrodo por inmersión o pastillas.	Baja temperatura de síntesis. Control del tamaño de partículas. Filmes homogéneos. Muy reproducible. Elevada pureza.	Difícil polimerización. Mecanismos complicados.
MC	Nitratos	Polvos homogéneos Fases puras Electrodo soportados.	Evita segregación Elevada pureza Elevada área	Descomposición en vacío Procesos largos y delicados
PC	Metales Óxidos simples	Film muy homogéneo utilizable como electrodo.	Capas delgadas conductoras.	Productos amorfos o deficitarios en oxígeno.
ME	Metales	Oxido de baja cristalinidad o amorfo. Film hidratado utilizable como electrodo.	Electrodo disponible de inmediato. No necesita tratamiento térmico.	Amorficidad del producto.

Tabla 6. Métodos de síntesis de electrodos de óxidos. Ventajas y desventajas.

De la Tabla 2 puede inferirse que, a excepción de los métodos electroquímicos y por pulverización catódica, la mayoría de las otras técnicas preparativas requieren tratar térmicamente al producto, ya sea para obtener la fase deseada o bien para su estabilización entrópica.

Los productos preparados a bajas temperaturas se caracterizan por presentar áreas superficiales relativamente elevadas, gran rugosidad, no estequiométricas y una elevada reactividad electrocatalítica. Sin embargo, presentan inestabilidad química y mecánica y requieren recocidos extremadamente largos.

● Preparación de electrodos.

En la literatura se han reportado diversas soluciones, como: óxidos en suspensión en contacto con una fase metálica conductora, impregnación en plásticos grafitados, aglomeración mediante aditivos, formación de pastillas mezcladas con grafito, depósitos sobre grafito pirolítico, polvos empastillados en parafina, etc.

Las desventajas de estas técnicas son, mal contacto eléctrico entre los granos del propio material, con los aditivos de conductividad y con el soporte metálico, lo que lleva a que cada caso requiera un estudio particular.

Un método simple, permite obtener el material directamente como electrodo, por descomposición térmica de sales sobre un soporte inerte.

El sistema puede ser monitoreado con componentes de estado sólido, lo que permite controlar el depósito secuencial de las capas de óxido y su espesor mediante un sistema automático que regula el proceso cíclico: inmersión, descomposición y enfriamiento.

El sistema próximo al actualmente utilizado, consiste en pintar con las soluciones madres un soporte de Ni o Ti en forma de rejilla, las cuales se descomponen en el interior de una mufla. Otra forma que se ha utilizado frecuentemente es aquella denominada “teflon bonding” que consiste en aglomerar el óxido con teflón. Los óxidos son semiconductores y en muchos casos es necesario el uso de aditivos de conductividad.

● Estabilidad Electroquímica

Uno de los parámetros más importantes en la elección de óxidos mixtos, lo constituye su estabilidad, ya que es necesario asegurar que el potencial de electrodo sea estable durante todo el proceso electroquímico.

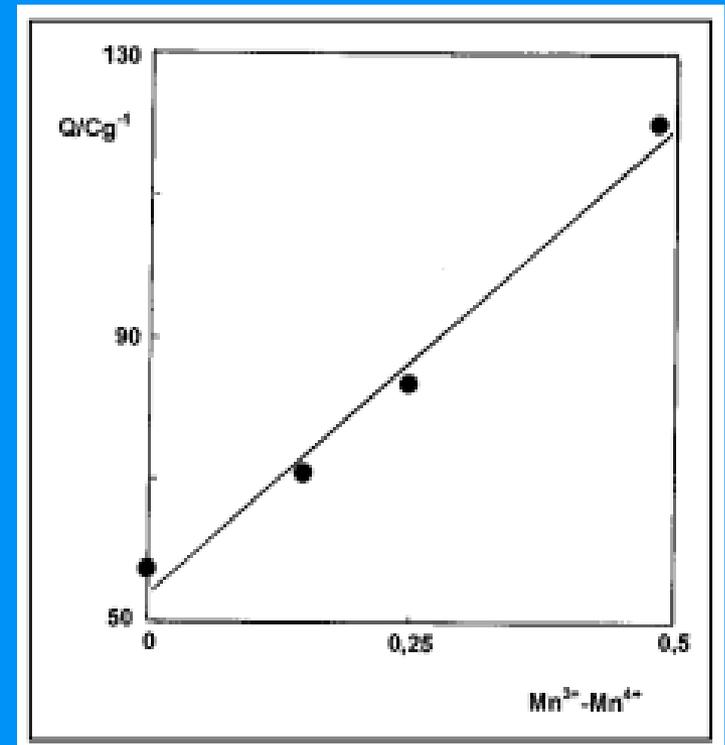
La estimación de la “durabilidad” es un dato difícil de obtener a menos que se realicen evaluaciones después de largos períodos de utilización.

Sin embargo, se dispone de ensayos acelerados que permiten evaluar la estabilidad de un material de electrodo. Su utilidad está directamente relacionada con la pérdida mecánica de la capa activa (erosión), con la formación de óxidos mal conductores derivados de la subcapa o del soporte metálico (pasivación) y con degradación del material activo debido al uso, ya sea por modificación anódica de los defectos o por la reducción catódica de la capa de óxidos.

Debido a la importancia de las reacciones electrocatalíticas que ocurren en el cátodo (p. ej., reducción del O_2), la reducción del material activo debe considerarse. Las espinelas de manganeso son compuestos muy interesantes debido al elevado potencial de reducción del Mn en medio ácido. Aunque en medio alcalino este potencial disminuye bastante. La incorporación de iones Li^+ a la estructura espinela, $Li_xZn_{1-x}Mn_2O_4$, tiene por efecto eliminar gradualmente la distorsión estructural. La reducción de la distorsión permite obtener un óxido, cuya fase cúbica presenta mayor estabilidad.

La reactividad catódica de óxidos de manganeso y cobalto $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ sintetizados a 400°C que se caracterizan por no presentar estequiometría, ha sido explicada en términos de la cantidad del par $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ presente en la estructura. En efecto, la Figura 6 muestra la relación lineal entre la carga por gramo y este parámetro.

Figura 6. Carga por unidad de masa a 10 mA de corriente impuesta versus la cantidad del par $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$.



● Electrocatalisis.

Debido a la gran cantidad de factores que pueden ser considerados como responsables de la actividad electrocatalítica es difícil obtener generalizaciones válidas.

Entre las variables experimentales se encuentran, la composición química, número de sitios activos, método de síntesis, temperatura de recocido, cristalización, defectos estructurales, conductividad, momento magnético, orden de reacción, naturaleza y concentración del electrólito, temperatura de la solución, etc.

Si se quisiera seleccionar el mejor electrocatalizador, debiera considerarse la pequeña pendiente de Tafel y la elevada densidad de corriente de intercambio. Sin embargo, ello es muy difícil, consecuencia de los distintos de métodos de síntesis utilizados por diferentes investigadores. Como ilustración, las Tablas 3 y 4 muestran los parámetros cinéticos del desprendimiento de O_2 y de reducción del O_2 sobre algunos óxidos mixtos considerando el método de síntesis y la composición como únicas variables.

Tabla 4. Parámetros cinéticos del desprendimiento de oxígeno

Óxido	Electrólito	b_1 mV/dec	Orden en OH^- o H^+	Síntesis/Ref.
Co_3O_4	KOH	42-48	1.3	DT/[8]
Co_3O_4	KOH	60	N	T/[8]
Co_3O_4 (10% Li)	KOH	60	1.76	T/[8]
Co_3O_4	KOH	63-65	1.2	SP/[99,187]
NiCo_2O_4	KOH	33-48	N	T/[8]
NiCo_2O_4	KOH	50-65	1.2	SP/[99,187]
MFe_2O_4 (M=Ni, Mg, Co)	KOH	110-115	1	DTS/[8]
$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	KOH	110	1.18	DTS/[8]
$\text{La}_{(1-x)}\text{M}_x\text{MnO}_3$ M=Ca, K, Sr.	NaOH	125-130	0.6-0.65	C/[8]
$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	KOH	130-140	1	C/[8]
LaNiO_3	KOH	40-43	0.95	C/[8]
$\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$	KOH	56-67	1.3	SP/[101] DTS/[186]

Tabla 4. Parámetros cinéticos de la reducción de oxígeno.

Óxido	Electrólito	b_1 mV/dec	Orden en OH^- o H^+	Síntesis/Ref.
Co_3O_4	KOH	70	N	DTS/[8]
Co_3O_4	KOH	60	$\frac{1}{2}$	SP/[188]
MnCo_2O_4	KOH(60 °C)	70	N	DTS/[8]
NiCo_2O_4	KOH	60-70	N	DTS/[8]
NiCo_2O_4	KOH	60	$\frac{1}{2}$	SP/[188]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	NaOH	47	N	MF/[8]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-y}$	KOH	59	N	DTS/[8]
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-y}$	KOH	74	N	DTS/[8]
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_{3-y}$	KOH	57	N	DTS/[8]
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-y}$	KOH	59	N	DTS/[8]
$\text{La Ni}_{1-x} \text{Co}_x\text{O}_3$	NaOH	47	N	MF/[8]
LaNiO_3	NaOH	47	N	DTS/[8]
$\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.2,$ $0.3, 0.4$)	KOH	65-72	1	T / [186]

● Propiedades Electrocatalíticas

Perovskitas

La particular importancia de estos compuestos radica en su uso como materiales cerámicos apropiados para las elevadas temperaturas, la posibilidad de fabricar polvos de alta área específica, que por su estructura sirven de anfitrión para la intercalación y electrocatalizador porque presenta pares rédox en su superficie.

Las perovskitas más estudiadas con fines electrocatalíticos corresponden a los sistemas manganatos ($AMnO_3$), cobaltatos ($ACoO_3$), ferratos ($AFeO_3$) con diferentes grados de sustituyentes.

Comúnmente, los sitios A son ocupados por elementos de transición interna, especialmente lantano, el cual es reemplazado parcialmente por elementos alcalino térreos (Ba, Sr y Ca). Ocasionalmente, se han preparado manganatos dopados en sitios B, con reemplazo parcial de Mn por Cr, además, de otras deficitarias en oxígeno.

La conductividad eléctrica puede variar en un rango importante como consecuencia de la variación de la estequiometría. Este parámetro es muy importante en electrocatálisis de óxidos, es linealmente dependiente de la densidad del seno de la perovskita, la cual a su vez es fuertemente dependiente del grado de sinterización del método de síntesis.

Espinelas

Los óxidos con estructura espinela más estudiados con fines electrocatalíticos son los derivados de los óxidos Co_3O_4 (cobaltitas) Mn_3O_4 (manganitas) y en menor número Fe_3O_4 (ferritas). Las reacciones electroquímicas que despiertan más interés en electrocatálisis son las de desprendimiento y reducción del oxígeno.

Uno de los factores que más influyen en la actividad electrocatalítica de las espinelas, es el área superficial de los electrodos. Esta es susceptible a ser mejorada controlando el método de síntesis. Se ha logrado aumentar en 10 veces el factor de rugosidad de cobaltitas de níquel y cobalto obtenidas por nebulización reactiva, con el agregado de un nitrato alcalino a la solución de nitratos precursores el cual no sufre descomposición térmica ni se incorpora en la red cristalina.



El comportamiento electroquímico de óxidos derivados de Co_3O_4 también ha sido investigado muy recientemente con miras a establecer su estabilidad química al someter a los electrodos a un sobrepotencial o para obtener información respecto a la distribución iónica en la red.



La determinación del área superficial ZIA en electrodos de manganitas de cobre, $\text{Cu}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ con $0 < x < 0,4$, en películas obtenidas por nebulización reactiva y en electrodos fabricados mezclando polvos de la espinela con grafito ligado con teflón, indicó que el tamaño de la partícula fluctúa entre 0,5 y 0,8 nm y el área electroquímicamente activa por unidad de masa varía entre 1.300 y 2.200 $\text{cm}^2 \text{mg}^{-1}$.



Se ha investigado la oxidación de espinelas de cobre y hierro $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ con $0 < x \leq 1$ y $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ con $\delta < 0$, sintetizadas mediante medidas térmicas, DTG y DSC. Para las espinelas estequiométricas sintetizadas, se encontró que el contenido de cobre determina el número de cationes oxidables, $1-x$, por mol de ferrita. Se observaron tres fenómenos de oxidación correspondientes a Cu^+ en sitios B (130°C), Fe^{2+} en sitios B (180°C) y Cu^+ en sitios A (240°C) en estrecha relación con la distancia catión-oxígeno de cada catión oxidable.

En las espinelas no estequiométricas, la oxidación reveló una ganancia de masa mayor que la calculada con $1-x$ correspondiente a iones cobre intersticiales cuya temperatura de oxidación ($> 3000^{\circ}\text{C}$) fue superior que la de los iones Cu^+ en sitios A.

Ferritas espinelas de manganeso ($\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$; $x = 0; 0,5; 1,0$ y $1,5$) fueron sintetizadas a 70°C por el método de precipitación, para ser utilizadas como ánodos de oxígeno. Los electrodos fueron preparados como películas sobre un substrato de níquel pintando con un pincel, seguido de un sinterizado a 400°C