

ESTUDIO DE REDUCIBILIDAD DE ESPINELAS $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$

Gómez Largo, Paula^{1,2}; Barroso, María Martha¹; Barbero Bibiana^{1,2}

¹Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL-CONICET.

²Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL.

E-mail: gl.paulam@gmail.com

Introducción

Los óxidos mixtos de cobalto y hierro con estructura espinela tienen una gran variedad de aplicaciones gracias a sus propiedades catalíticas y magnéticas^{1,2}. En este trabajo, se prepararon óxidos $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 1, 1.5$ y 2). Los sólidos obtenidos se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y se estudió la reducibilidad mediante reducción térmica programada (RTP).

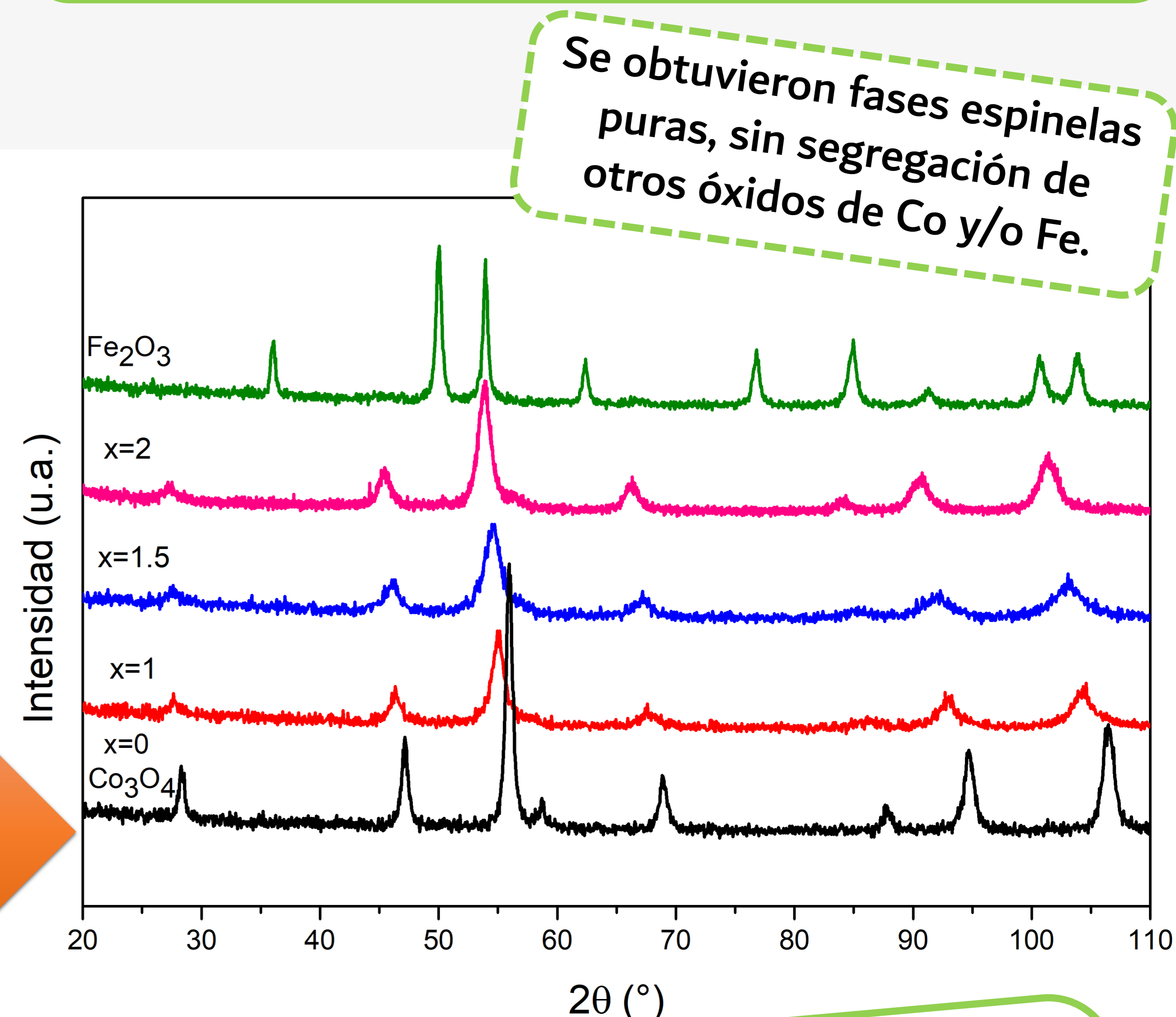
Síntesis de los materiales

Se empleó el método del citrato partiendo de los nitratos metálicos y ácido cítrico de alta pureza. Soluciones acuosas de los reactivos se mezclaron bajo agitación constante para promover la formación de quelatos metálicos. Luego, el líquido se concentró en rotavapor hasta obtener un gel viscoso, el cual se secó a 70°C en estufa de vacío hasta la obtención de soufflés. Finalmente, los precursores se calcinaron a 400°C .



Difracción de rayos X

Se usó un difractómetro Rigaku con radiación de Cr ($K\alpha$ 2.29 \AA) con filtro de vanadio.



Según bases de datos:

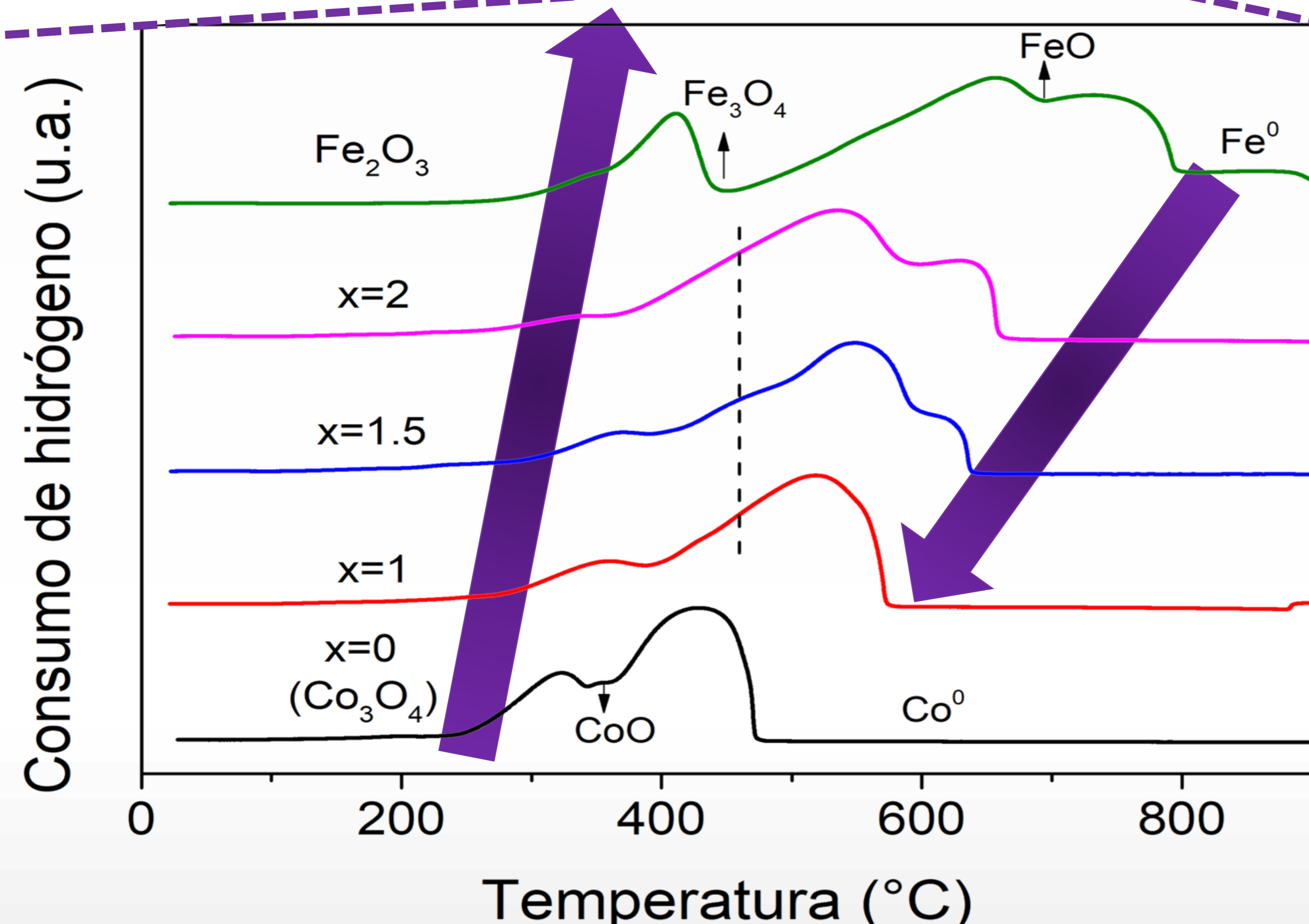
- $x = 0$ es Co_3O_4 (PDF 42-1467)
- $x = 1$ es FeCo_2O_4 (COD 153-3163)
- $x = 2$ es CoFe_2O_4 (PDF 22-1086).
- $x = 1.5$ no se encuentra en la base de datos. Se trataría de $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$.

Estudio de reducibilidad

Se realizaron mediciones de RTP en un equipo convencional de flujo usando un reactor tubular de cuarzo, a través del cual circuló una mezcla reductora $5\% \text{H}_2/\text{N}_2$ con un flujo de $30\text{mL}/\text{min}$. La temperatura se incrementó desde ambiente hasta 900°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se usó un detector TCD en línea para monitorear la concentración de H_2 a la salida del reactor.

La incorporación de Fe en $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ dificulta la reducibilidad (reducción a mayor temperatura) en comparación a Co_3O_4 .

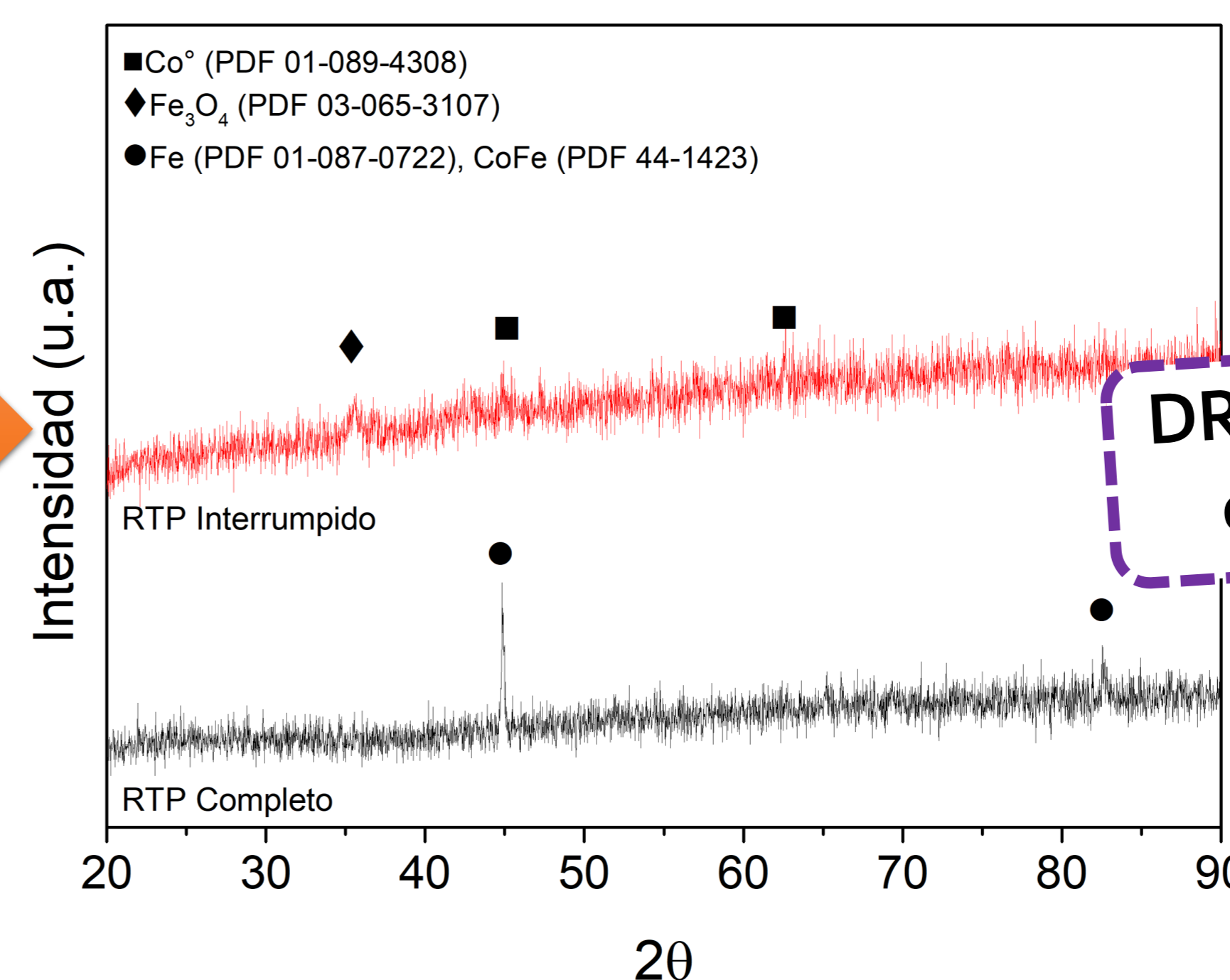
El hierro se reduce completamente a Fe^0 a menor temperatura que en FeO_x .



Propuesta de etapas de reducción

- $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4 + y\text{H}_2 \rightarrow (x/3)\text{Fe}_3\text{O}_4 + (3-x)\text{Co}^0 + y\text{H}_2\text{O}$
- $(x/3)\text{Fe}_3\text{O}_4 + (x/3)\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Co}^0} \text{FeO} + (x/3)\text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Co}^0} \text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{O}$

Co^0 cataliza la reducción de FeO_x



DRX confirma intermediarios del proceso de reducción

Conclusiones

La estructura espinela Co_3O_4 es capaz de incorporar Fe y eso afecta su reducibilidad. Durante la reducción de los óxidos mixtos $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ se forma Co^0 , y éste cataliza la reducción del Fe_3O_4 a Fe^0 .

Referencias

- Senthil V.P. et al., Chem. Phys. Lett., 2018, 695, 19–23.
- Chen Y. et al., J. Fuel Chem. Technol., 2017, 45(9), 1082-1087.