

Oxidación de metanol y monóxido de carbono sobre un electrodo óxido de vanadio/platino

Cecilia Chacón, Jairo Márquez, Olga P. Márquez, Yris Martínez y Reynaldo Ortíz*

*Laboratory of Electrochemistry, Science Faculty, University of The Andes, Building "A"
La Hechicera, Mérida 5101–Venezuela*

Recibido: 20-04-06 Aceptado: 11-05-07

Resumen

Se realizaron experimentos de voltametría cíclica (VC) sobre un electrodo de platino, en solución de vanadato de sodio disuelto en ácido perclórico, en el intervalo de potencial $-0,20\text{V}$ a $1,60\text{V}$ vs $\text{Ag} / \text{AgCl} (\text{KCl}_{\text{sat}})$. Los resultados muestran la formación de especies de vanadio sobre la superficie del electrodo; V (II), V (III), V (IV) y V (V) en el barrido anódico y V (III) y V (II) en el barrido catódico. También se define una zona de polivanadio (IV). La asignación se hizo por los valores de potencial de pico, uso del diagrama de Pourboix, resultados UV-Vis e información de la literatura. La oxidación electroquímica de CO y MeOH sobre estos electrodos, bajo ciertas condiciones, originó corrientes de oxidación más de cinco veces su valor sobre platino y esta diferencia se mantuvo a lo largo de las electrólisis. Los resultados FTIR mostraron la formación de CO_2 como producto de reacción y su formación comienza mucho más temprano sobre el electrodo modificado de platino. La microscopía electrónica de barrido (MEB) nos suministra información sobre la morfología de los depósitos, este es amorfo a bajos sobrepotenciales anódicos y su cristalinidad aumenta con el potencial, con formación de cápsulas y varillas.

Palabras clave:

Electrodo VO_x/Pt ; NaVO_3 ; oxidación de CO; oxidación de MeOH.

Methanol and carbon monoxide oxidation on a vanadium oxide / platinum electrode

Abstract

Cyclic voltammetry (CV), within the potential range -0.20V to 1.60V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl} (\text{KCl}_{\text{sat}})$, was performed on a platinum electrode in solution of sodium vanadate in perchloric acid, $(\text{NaVO}_3) / \text{HClO}_4$. Formation of V (II), V (III), V (IV) and V (V) species along the anodic potential scan, as well as V (III) and V (II) species in the cathodic region was confirmed. A voltammetric zone of polyvanadium (IV) was also defined. Assignment of peaks was done taking into account their potential values, the Pourboix diagrams, the results obtained by *in situ* UV-Visible spectroelectrochemistry and data from literature. The electrochemical oxidation of CO and MeOH on these electrodes under certain conditions was monitored, and electrochemical parameters were measured. It was found that the way the electrodes were prepared influenced dramatically its efficiency for the oxidation process. In some cases, the oxidation current was more than five times higher than the value shown on a bare platinum electrode and this difference was maintained along the electrolysis. The FTIR results showed that carbon dioxide is an important reaction product and also showed that its production started much earlier on the vanadium modified platinum electrode compared with bare platinum. The scanning electronic microscopy (SME) gave some information about the morphology of the deposits: it is amorphous in the zone of low potentials; however, when the anodic potential was increased, capsules and needles crystals were formed.

[Frame 14](#)[Frame 15](#)

Key words:

CO oxidation; MeOH oxidation, NaVO_3 ; VO_x/Pt electrode.

Introducción

El vanadio es un elemento metálico con aplicaciones en la industria metalúrgica y siderúrgica. Es muy utilizado en la producción de aceros de gran tenacidad, para la producción de herramientas especiales, duras, resistentes a altas velocidades y resistentes a la corrosión (1). También se utiliza como agente de unión para el recubrimiento de acero con titanio en barras combustible de reactores nucleares y en la fabricación de

imanes superconductores (1, 2). Este metal posee propiedades catalíticas y es muy utilizado en la industria química, en la producción de ácido sulfúrico y en la obtención de anhídrido maleico, también como aditivo en la manufactura de baterías de litio (3). Skyllas-Kazakos y colaboradores (4) diseñaron una batería redox de vanadio y su desarrollo está en progreso (5-8). El vanadio es un almacenante de hidrógeno y es interesante el estudio de sus propiedades catalíticas oxido-reductoras en compuestos orgánicos.

Nuestro país produce vanadio y en particular, este elemento se encuentra en forma abundante en los crudos pesados, donde su concentración varía entre 50 y 1000 $\mu\text{g/g}$ (9). El vanadio puede ser extraído electroquímicamente de los crudos y nuestro laboratorio ha venido adelantando estudios en este campo (10, 11).

La oxidación electroquímica de moléculas orgánicas pequeñas está siendo muy estudiada debido a su empleo como combustible en sistemas generadores de energía. El platino es el catalizador por excelencia, debido a las altas velocidades de reacción, sin embargo con frecuencia su actividad catalítica es disminuida por la quimisorción de “venenos” sobre su superficie (12, 13), por ejemplo, CO. Una manera de solucionar este problema es mediante el empleo de electrodos modificados con otros metales que presenten tolerancia o inhiban la formación de estos venenos catalíticos.

En este trabajo nos proponemos la preparación de electrodos de platino modificados con óxidos de vanadio por las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y potenciostática. Se hará una evaluación electroquímica y espectroscópica para la identificación de especies adsorbidas y por microscopía electrónica de barrido para el estudio morfológico. Algunos electrodos serán utilizados para la oxidación electroquímica de monóxido y metanol. El interés en este último caso, se ubica en el campo de las celdas de combustible, donde la celda de combustible de metanol directa está en desarrollo (14).

Materiales y Métodos

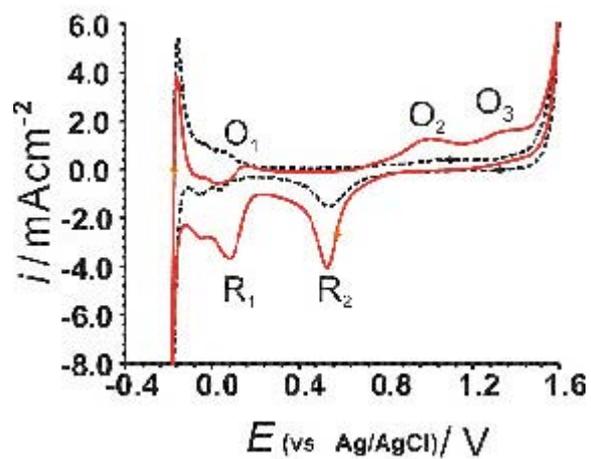
Los reactivos químicos fueron de la más alta pureza disponible en el mercado, de las casas Aldrich y Aga gas. Las soluciones se prepararon con agua ultra pura 18 MW. Los experimentos de voltametría cíclica (VC) y potenciostáticos (EP) se realizaron en atmósfera inerte, en una celda tipo H, de dos compartimientos y tres electrodos, con electrodos de trabajo de alambre de platino, 0,15 cm^2 (VC) o placa de platino, 0,40 cm^2 (EP y MEB), contraelectrodo de platino y referencia de Ag/AgCl (KCl_{sat}). En los experimentos de reflectancia especular UV-Vis., se utilizó una celda pyrex con dos ventanas ópticas “spectrosil” con ángulo $q = 45^\circ$. El haz de luz incidente se enfoca sobre la superficie especular del electrodo de trabajo y el haz reflejado se enfoca hacia el detector de arreglo de diodos. En los experimentos de reflectancia FTIR, se induce una capa delgada entre el electrodo de trabajo y la cara interna de una ventana (CaF_2) transparente a la radiación IR.

Los experimentos electroquímicos utilizaron un Potenciostato / Galvanostato Par 263 A acoplado a una microcomputadora con software “M-270” para la adquisición y procesamiento de datos. En los experimentos de electroquímica UV-Vis., in situ, se utilizó un espectrofotómetro de análisis óptico multicanal con lámpara de tungsteno Oriol 66184, acoplado a un detector con arreglo de diodos y al equipo PAR 263. En el estudio por infrarrojo se utilizó un equipo Perkin Elmer 2000 FTIR con detector MTC (semiconductor de mercurio, telurio y cadmio) enfriado con nitrógeno líquido y acoplado al PAR 263.

Se hizo una evaluación voltamétrica sobre alambre de platino, en solución de NaVO_3 10^{-4} a 10^{-1} M, en HClO_4 (0,5 M – 1,0 M), en el intervalo de potencial -0,2V a 1,6V vs Ag/AgCl (KCl_{sat}) y a diferentes velocidades de barrido. Se aplicaron pulsos de potencial a diferentes tiempos y potenciales para acumular especies de vanadio sobre la superficie de platino. La caracterización morfológica fue realizada utilizando discos de platino modificados, desmontables, lavados y secados en estufa a 40°C , las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro, por evaporación al vacío durante 30 s, para su posterior y adecuada observación al microscopio electrónico de barrido. Se utilizaron electrodos de platino y de platino modificados con especies de vanadio, en la oxidación electroquímica de monóxido de carbono y metanol. El monóxido fue previamente quimisorbido por aplicación de un potencial de -0,15 V durante 180 s, luego de lo cual se procedió a su oxidación. En los estudios de UV-Vis., in situ, se siguió un programa de escalones de potencial (100 mV) en el intervalo -0,20 V a 1,60 V (barrido anódico) y entre 1,60 V a -0,20 V (barrido catódico). Se registraron los espectros cada 100 mV y se corrigieron por sustracción del espectro referencia, tomado a -0,20 V. Los espectros FTIR in situ se tomaron en el intervalo de potencial -0,15 V a 1,00 V, con registro de espectros cada 50 mV. Previo a cada análisis se purgó el sistema de detección por aproximadamente cuatro horas con aire seco y libre de dióxido de carbono. Los análisis fueron comparados con aquellos obtenidos sobre una superficie de platino sin modificar.

Resultados y Discusión

Los resultados de la voltametría cíclica en solución de NaVO_3 10^{-2} M en HClO_4 1 M sobre platino (Figura 1), nos muestra picos bien definidos, en el segundo barrido, correspondientes a la formación de O_1 : V (II) @ V (III), O_2 : V (III) @ V (IV), O_3 : V (IV) @ V (V) en la dirección anódica y R_2 : V (V) @ V (III), R_1 : V(III) @ V(II) en la dirección catódica. A esta concentración de la sal, aún permanece la región de adsorción / desorción de hidrógeno. Esta región de hidrógeno desaparece en soluciones más concentradas (Figura 2), los picos son más pronunciados y se define una región amplia entrecruzada que se atribuye a la asociación de especies de vanadio IV. A los extremos de la voltametría se aprecian las regiones correspondientes a evolución de hidrógeno y oxígeno respectivamente.



El pico O_1 corresponde a la oxidación de cationes V (II) a V (III) según:

