

Diseño de Electro catalizadores de Platino modificados con Óxidos de Vanadio (V_2O_x) para la Cátodos de Baterías

Design of Platinum Electro catalysts modified with Vanadium Oxides (V_2O_x) for Battery Cathodes

Méndez, María^{1*}; Peña, Mariano², Briceño, Richard³, Márquez, Jairo⁴

^{1*}ULA, Facultad de Ingeniería, Escuela Ingeniería Química

²⁻³ULA, Facultad de Ingeniería, Escuela Ingeniería Mecánica

⁴ULA, Facultad de Ciencias, Laboratorio Electroquímica

*mendezme@ula.ve

Resumen

Se electrodepositaron óxidos de vanadio sobre platino expresando su cantidad como una fracción de cobertura en (μm^2 de óxido / μm^2 de superficie) determinada a partir de un analizador de imágenes acoplado a un microscopio metalográfico. Los óxidos de vanadio (verdes y rojo ladrillo) fueron obtenidos por métodos oxidativos tanto potenciodinámicamente como potenciodinámicamente. En todos los casos se consiguieron relaciones de fracción de cobertura con el tiempo del proceso. Los electrodos modificados fueron evaluados en presencia de cloruros y considerando: un electrolito saturado inicialmente con N_2 y un electrolito saturado con aire. En ambos casos, se realizaron barridos potenciodinámicos que abarcaran la evolución gaseosa (Cl_2 y O_2) y la adsorción-desorción de cloruros y oxígeno. Los catalizadores se sometieron a agotamiento por polarizaciones cíclicas y reevaluaron posteriormente. La finalidad es analizar la adsorción del oxígeno y de los cloruros para estudiar el material como un posible electrocatalizador en la reducción del oxígeno y su proposición como alternativa de componente en baterías recargables o celdas de combustible. Los electrodos modificados mostraron una gran actividad para la reducción del cloro; así como también una disminución en la adsorción del oxígeno y una estabilidad electroquímica luego del agotamiento. La electrodeposición del óxido de vanadio (IV) demostró que altas fracciones de cobertura bloqueaban la superficie restándole actividad electroquímica, mientras que en bajas proporciones le confería al electrodo un mejor desempeño; en contraposición el óxido de vanadio (V) es menos sensible al aumento de fracción de cobertura y más activos en todos los casos. El electrodo modificado podría representar una buena opción tanto para una celda de combustible, sobre todo cuando están presentes iones como los cloruros caracterizados por una alta capacidad de adsorción superficial como para un componente de baterías recargables.

Palabras Clave: electrocatalizadores, óxido de vanadio, reducción gaseosa.

Abstract

Vanadium oxides were electrodeposited on platinum expressing amount of coverage as a fraction in ($\mu m^2_{oxide} / \mu m^2_{surface}$) determined from an analyzer coupled to a metallographic microscope images. Vanadium oxides (green and red brick) were obtained by oxidative methods both as potentiodynamic and statically. In all cases relations coverage fraction of the process time were obtained. The modified electrodes were evaluated in the presence of chlorides and considering: electrolyte initially saturated with N_2 and an electrolyte saturated with air. In both cases, potentiodynamic scans to cover the gas evolution (Cl_2 and O_2) and the adsorption-desorption of oxygen was performed and chlorides. The catalysts were subjected to cyclic polarization exhaustion and then reevaluated. The purpose is to analyze the adsorption of oxygen and chlorides to study the material as a possible electro catalyst in oxygen reduction and as an alternative proposition component in rechargeable batteries or fuel cells. The modified electrode showed a high activity for the reduction of chlorine; as well as a decrease in the oxygen adsorption and electrochemical stability after exhaustion. Electro deposition of vanadium oxide (IV) showed that high surface blocked subtracting electrochemical activity, while at low ratios electrode conferred better performance; opposed vanadium oxide (V) is less sensitive to increased coverage fraction and they are most active in all cases. The modified electrode could be a good choice for a fuel cell, especially when the chloride ions present as characterized by high surface adsorption capacity as a component of a rechargeable battery.

Keywords: Electrocatalysts, vanadium oxide, gas reduction

1 Introducción

La actual demanda de catalizadores más económicos, efectivos y resistentes al envenenamiento, han motivado a los investigadores a realizar estudios enfocados a la preparación de nuevos materiales que puedan ser usados de manera eficiente en los distintos procesos químicos de vanguardia. Es ampliamente conocido el poder catalítico que caracteriza a los metales nobles (Ru, Rh, Pd, Pt, Os, e Ir) y a los metales de transición (Ti, W, Mo, Cr y V) así como también a sus respectivos óxidos, los cuales encuentran aplicaciones en electrocatalisis, fotocatalisis, dispositivos electrocrómicos y almacenes de carga, para citar algunos ejemplos (Guang-Way J, 1987).

Un caso particular que requiere el desarrollo de nuevos materiales catalizadores es la transformación de energía química en energía eléctrica, en la cual una de las etapas básicas es la reducción del comburente u oxígeno, siendo esta última, una reacción electroquímica de gran importancia industrial en los campos del desarrollo de celdas de combustibles, baterías metal – aire, cátodos despolarizadores de aire y producción de oxidantes (Li col., 1997, Y col., 2000, Takasuy col., 1996,

Chang y col., 1996). La necesidad en aumento del uso de baterías recargables para dispositivos electrónicos ha abierto las puertas a estudios incipientes con el pentóxido de vanadio (nanohilos) como componente activo del cátodo por su alta resistencia a la transferencia de carga y mejor comportamiento frente a los ciclos de carga y descarga a baja velocidad (Jayaprakash y col., 2011). En el caso de los óxidos de vanadio, el pentóxido es una de las sustancias empleadas ampliamente para reacciones redox y sirve además como material para almacenar energía química en fuentes de corriente. Algunas veces, en componentes de baterías el óxido se combina con otros materiales como el sodio metálico (Hartung y col, 2014) o grafenos oxidados (Pandey y col, 2016).

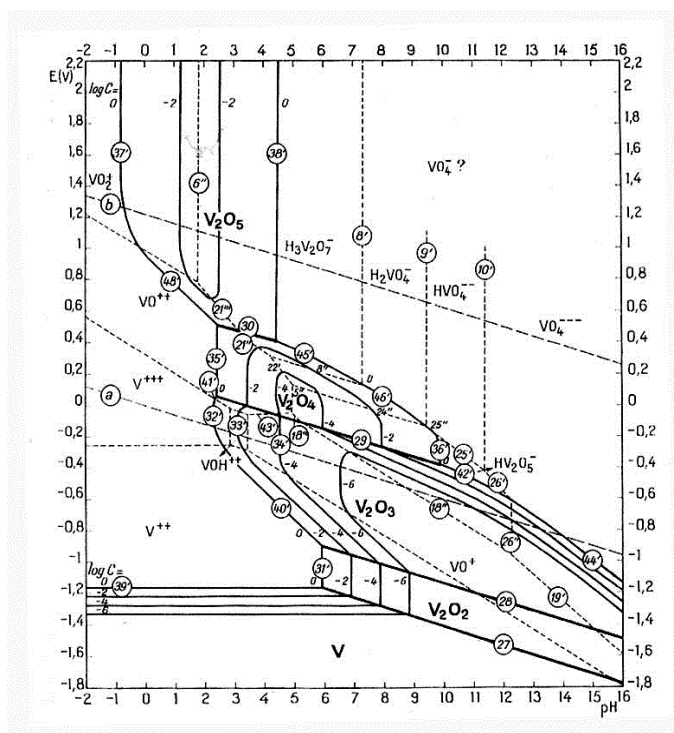


Fig. 1. Diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema vanadio-agua a 25 °C.

Entre los estudios efectuados a los nuevos catalizadores se cuenta la influencia que pueda tener sobre la reacción que se quiera catalizar la presencia de algunos iones en el medio. Tal es el caso de la adsorción de los cloruros sobre los sitios activos del catalizador, siendo de gran relevancia el efecto que estos ejercen sobre la cinética de la reducción del oxígeno.

La particularidad química de los óxidos de vanadio y de los catalizadores basados en óxidos de vanadio es consecuencia de varios factores estructurales y electrónicos. En primer lugar, estos compuestos poseen orbitales d parcialmente llenos lo cual es responsable de una amplia variedad de propiedades electrónicas magnéticas y catalíticas. Los átomos de vanadio existen en diferentes estados de oxidación formal, que van desde 2^+ hasta 5^+ . La verdadera carga iónica es menor que la predicha por el número de oxidación formal y, usualmente se determina de forma teórica o experimental. La capacidad de los átomos de vanadio de poseer múltiples estados de oxidación estable resulta en una fácil interconversión entre los óxidos de diferente estequiometría por oxidación o reducción y se cree que puede ser un factor importante en la función del óxido como catalizador selectivo. Otro factor importante es la estructura electrónica de la superficie. Los estados electrónicos de la superficie del óxido (de interés en la catálisis) existen cerca de los niveles

energéticos de Fermi (o bandas de valencia) y están además parcialmente ocupados por electrones (de forma que pueden donar o aceptar electrones de la molécula en contacto con la superficie) (Haber y col., 1997). La complejidad de la electroquímica del vanadio involucra además de los múltiples estados de oxidación, los grandes cambios que estos compuestos sufren en solución ya que existe muy poca relación entre la estructura del compuesto sólido y la de las especies disueltas (Barrado y col., 1997).

En la Fig.1 se observa que de los cuatro óxidos V_2O_2 (gris), V_2O_3 (negro), V_2O_4 (azul) y V_2O_5 (naranja); el V_2O_4 es el que posee un dominio de estabilidad en agua, superior tanto en medios oxidantes como reductores. El V_2O_2 , es inestable en presencia de agua; el V_2O_3 es estable en soluciones exentas de oxidantes y el oxígeno del aire lo transforma en V_2O_4 . El V_2O_5 , es un óxido ácido, anfótero, muy soluble en soluciones neutras, alcalinas y altamente ácidas (Pourbaix, 1963).

En la presente sección, el propósito es preparar un óxido de vanadio estable, sobre un sustrato de platino usando métodos oxidativos para tal fin. Estos métodos consisten en aplicar un pulso de potencial de valor anódico o someter el electrodo a ciclos consecutivos en la región de oxidación, posteriormente se comparan los resultados de ambos procedimientos. La elucidación aproximada de los cambios electroquímicos presentes se apoya en una serie de trabajos previos que usan electrodos de pasta de carbón embebidos con diferentes óxidos de vanadio (Barrado y col., 1997, y col., 1984, Magriy col., 1986). Con base en los antecedentes antes descritos, la finalidad de la presente investigación es hallar una técnica confiable para electrodepositar óxidos de vanadio sobre platino y posteriormente estudiar en medio ácido y en presencia de cloruros y oxígeno la adsorción y desorción del oxígeno

El principal problema a la hora de estudiar la reacción de reducción o electronización de oxígeno está en la naturaleza del sustrato empleado para tal fin, esto ocurre porque en condiciones ácidas ($pH=0$) el oxígeno comienza su reducción a potenciales que son aproximadamente 1 voltio más positivos que la reducción del hidrógeno, es decir a 1,23 V en la escala referida al electrodo normal de hidrógeno, y a esos potenciales, muchos de los posibles sustratos para la electronización del oxígeno quedan sometidos a disolución anódica (Pérez y col., 1997) De manera que si se emplea para una reacción de reducción, un material oxidado que a su vez catalice la reacción, esto podría representar una ventaja en el proceso de la reducción de oxígeno. Además la presencia de los cloruros adsorbidos resulta en una inhibición del proceso de reducción del oxígeno debido a dos efectos (I) Los cloruros adsorbidos actúan como especies bloqueadoras de los sitios activos para la adsorción de las moléculas de oxígeno y (II) Los cloruros adsorbidos afectan además el número de sitios activos requeridos para el rompimiento

de los enlaces O-O.

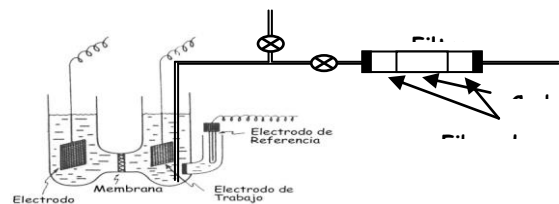


Fig.2. Esquema del sistema para la evaluación de los catalizadores en la

2 Parte experimental

Las condiciones para la deposición del óxido, fueron seleccionadas basándose en el equilibrio electroquímico del vanadio (Diagrama de Pourbaix), para encontrar el rango de pH en el cual los óxidos de vanadio buscados existieran, el resultado de tal procedimiento fue un valor de $pH \approx 1$. Las ventanas de potencial inicialmente consideradas también fueron tomadas del respectivo diagrama (Fig. 1). Para la evaluación de los electrodos se utilizaron soluciones saturadas inicialmente con nitrógeno y con aire, con la finalidad de estudiar el efecto de la ausencia y presencia de oxígeno en la solución inicial sobre los procesos de adsorción-desorción de los cloruros y el oxígeno. Como métodos electroquímicos se aplicaron la voltametría cíclica y la cronoamperometría simple (electrólisis). La voltametría cíclica es quizás la técnica electroanalítica más aplicada para el estudio de las especies electroactivas; su versatilidad ha hecho de ésta un método de estudio en los campos no sólo de la electroquímica, sino de la química orgánica, la bioquímica, entre otras. La VC es frecuentemente el primer ensayo efectuado en el estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico o la superficie de un electrodo. Complementariamente la cronoamperometría simple, consiste en la aplicación de un pulso de potencial al electrodo y el registro de la corriente resultante en función del tiempo.

La preparación de películas de óxidos metálicos por electrooxidación es un procedimiento bien conocido y usado ampliamente para obtener electrodos modificados, catalizadores, materiales resistentes a la corrosión, entre muchos otros dispositivos de utilidad técnica. Los óxidos de vanadio, a pesar de su complejo comportamiento electroquímico, son compuestos que pueden ser depositados por los métodos antes descritos. La preparación de depósitos de los diferentes óxidos de vanadio por electrodeposición, está condicionada al pH y al soluto empleado para la solución electrolítica, si el medio es ácido y se emplea un soluto generador de vanadilo, el resultado será de aquellos óxidos más estables como el pentóxido de vanadio y el tetróxido de vanadio. Con base en lo expuesto, se

preparó una solución saturada de óxido de vanadio(IV) (99,9 % AldrichChem. Co.), 0,2 mmol/l cloruro de potasio (Baker Analyzed) y 0,1 mol/l ácido clorhídrico (36,5-38% p/p, p.e.1,191 J.T. Baker Analyzed). Se emplearon electrodos de platino en forma de placa (0,5cm×0,5cm) soldados a alambres de platino de 3 cm de longitud. Los electrodos se ajustaron a un soporte de alambre de cobre mediante una unión de tornillos y fueron recubiertos por un lado y en el alambre con teflón líquido (Tangit-Henkel). Como electrodo auxiliar se usó una placa de platino. El electrodo de referencia empleado fue Ag/AgCl no comercial. Una celda de tres compartimientos se utilizó para los experimentos electroquímicos. Los ensayos fueron realizados usando un potencióstato-galvanostato EG&G PAR modelo 273. Los electrodos de trabajo fueron pulidos con alumina de 5 μ m y 0,05 μ m usando una máquina para pulir. Posteriormente fueron enjuagados con agua desionizada.

Se realizó una prueba previa para evaluar el comportamiento electroquímico de la solución electrolítica contenitiva de los iones vanadilo sobre el electrodo de platino. Este ensayo consistió en una serie de barridos cíclicos entre 1500 y -250 mV (vs: Ag/AgCl) iniciando

en 700 mV hacia direcciones catódicas; de esta manera se ubican las posibles regiones correspondientes a los óxidos para posteriormente definir la ventana de potencial más adecuada para realizar la deposición potenciodinámica. Con la ayuda de una serie de experiencias cronamperométricas se localizó el potencial óptimo para realizar una deposición potencióstática de óxido de vanadio. En cada uno de los casos se evaluó la influencia del tiempo de depósito sobre la fracción de cobertura. También se estudió la adherencia de los depósitos en base a su resistencia al lavado, verificando la variación en la cobertura cuando el electrodo es enjuagado frecuentemente. El análisis de la cobertura del electrodo se realizó con la ayuda de un microscopio metalográfico (Axiotech-Zeiss) y un analizador de imágenes (IA3001-Leco).

Para completar la evaluación de los catalizadores en la reducción del oxígeno, se prepararon una serie de electrodos modificados con óxido de vanadio sobre platino. En cada caso, se varió la cantidad de depósitos (fracción de cobertura) y la técnica de deposición. La nomenclatura usada para identificar a cada uno de ellos se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Descripción de los electrodos de platino modificados con óxidos de vanadio preparados.

Denominación del electrodo modificado	Técnica de preparación	Fracción de cobertura ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2$)
$\text{V}_2\text{O}_x - \text{Pt}$ [1]	Deposición potenciodinámica de óxido de vanadio por aplicación de voltametría cíclica entre 100 mV y 1430 mV a 40 mV/s por 35 ciclos	0,0335
$\text{V}_2\text{O}_x - \text{Pt}$ [2]	Deposición potenciodinámica de óxido de vanadio por aplicación de voltametría cíclica entre 100 mV y 1430 mV a 40 mV/s por 100 ciclos	0,1213
$\text{V}_2\text{O}_x - \text{Pt}$ [3]	Deposición potencióstática de óxidos de vanadio a 1430 mV por 2000s	0,0605
$\text{V}_2\text{O}_x - \text{Pt}$ [4]	Deposición potencióstática de óxidos de vanadio a 1430 mV por 5000s	0,0997

Cada uno de los electrodos modificados fue probado usando voltametría cíclica entre 1450 mV y 300 mV y empleando diferentes velocidades de barrido: 5, 20 y 100 mV/s, usando electrolitos saturados inicialmente con nitrógeno, en un caso, y con aire en otro. El comportamiento de cada uno de los electrodos preparados fue comparado en todos los casos con el del platino limpio. El aire fue prefiltrado antes de ser introducido en la celda mediante un lecho compuesto por una capa de carbón activo (Lab. Line-Merk, grado farmacéutico) entre dos capas de fibra de vidrio. El sistema se muestra en la Fig. 2. Las escalas de corriente, de las curvas obtenidas fueron ma-

nipuladas para suprimir el enmascaramiento de algunas señales características de interés, ocasionado por las altas corrientes iniciales y finales del ciclo de prueba. Luego del ensayo con el catalizador fresco, este fue sometido a un tren de 20 ciclos en el mismo rango de prueba a 40 mV/s, posteriormente el electrodo se probó nuevamente en las soluciones saturadas inicialmente con nitrógeno y con aire para evaluar el efecto del "agotamiento sobre el catalizador. La nomenclatura empleada para los catalizadores agotados se esquematiza en la Tabla 2:

Tabla 2. Denominación de los electrodos citados en la tabla 1 luego del proceso de agotamiento.

Denominación del electrodo modificado	Técnica de preparación
V ₂ O _x - Pt [1a]	V ₂ O _x - Pt [1] agotado
V ₂ O _x - Pt [2a]	V ₂ O _x - Pt [2] agotado
V ₂ O _x - Pt [3a]	V ₂ O _x - Pt [3] agotado
V ₂ O _x - Pt [4a]	V ₂ O _x - Pt [4] agotado

3 Resultados y Discusión

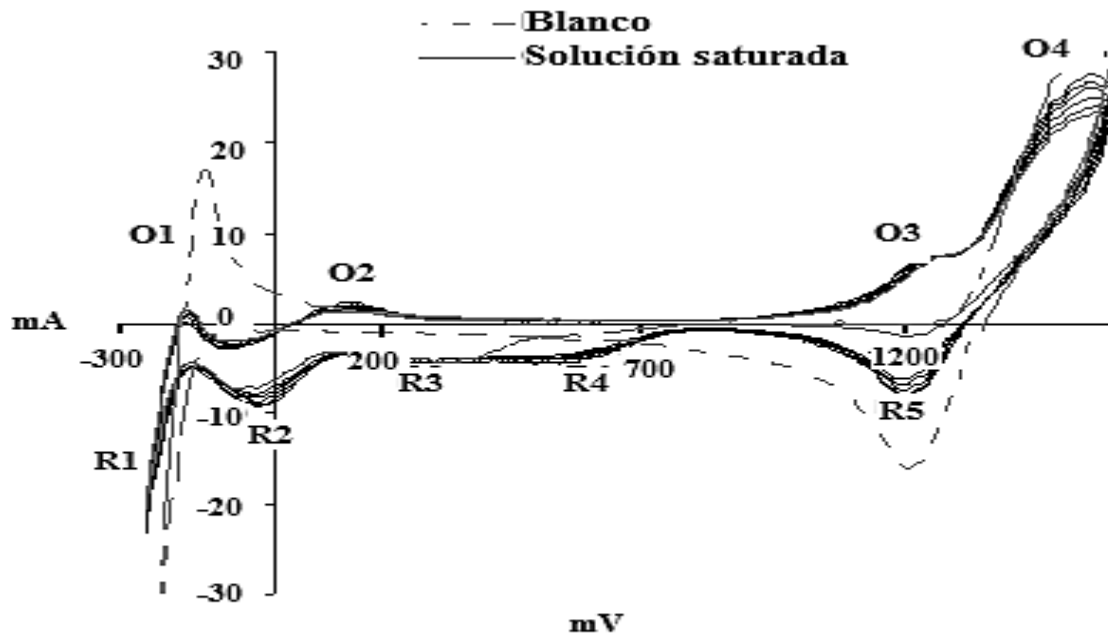
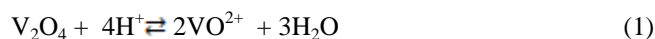


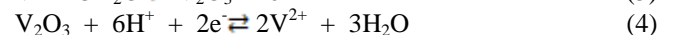
Fig. 3. Voltametría cíclica del electrodo de platino en una solución 0,2mmol/l KCl + 0,1 mmol/l HCl saturada con V₂O₄. Rango de potencial: entre 1600 y -250 mV. $v = 40$ mV/s. Número de ciclos: primeros 5.

La porción de V₂O₄ que se disuelve en la solución acuosa de pH=1, se combina con el medio según la reacción 1, apreciándose el característico color azul del vanadilo en solución acuosa ácida.

En la Fig.3 se muestra la voltametría cíclica del electrodo de platino en ausencia de vanadio (línea discontinua) y en la solución saturada con óxido de vanadio(IV). Esta experiencia fue realizada fijando como potencial inicial 700 mV, barriendo en sentido catódico hasta -250 mV, luego en sentido anódico hasta 1600 mV cerrando el recorrido en el potencial inicial. El trazado continuo (sin superposición), corresponde al primer ciclo, en él puede apreciarse una primera señal de reducción (R3) que representa la transformación de la especie V(IV) a V(III) según la ecuación (2).



La probabilidad de una transformación química del ión V³⁺ a una especie sólida por un posible aumento del pH en las cercanías del electrodo es bastante alta ecuación (3). Seguidamente, otra reducción (R2) de una transformación de V(III) sólido a V(II) se representa en la ecuación (4). El potencial teórico de dicha transformación es el que corrobora el hecho de que la especie reducida sea un sólido y no un iónya que en el primer caso ecuación (4) el potencial de reducción está cerca de -150 mV (vs. Ag/AgCl) mientras que el segundo ecuación (5) el potencial de reducción es aproximadamente 400 mV (vs. Ag/AgCl) y por último, la reacción del hidrógeno (R1).





El hecho de que la respuesta del platino en la zona correspondiente a la reacción del hidrógeno se ve alterada permite asegurar que existe un cambio superficial notorio, que sin embargo no es apreciado por el microscopio, de manera que se presume que existen capas de moléculas de V_2O_3 dispuestas a lo largo y ancho de la placa que recubren la superficie del platino, provenientes de la reacción que obedece a la ecuación (3).

En el barrido anódico, la oxidación del hidrógeno se ve suprimida predominando aún la transformación de V(III) a V(II) según la ecuación (4), a potenciales más positivos, cercanos a 200 mV se inicia la oxidación de V(II) a V(III), indicada como O2 en la figura, reacción inversa de la ecuación (4). La señal O3, representa una transformación de una especie de V(III) a V(IV) según la ecuación (6). Esto puede comprobarse, cuando la ventana de potencial es estrechada al rango de 1000 a 1600 mV, en este caso la señal O3 a 1200 mV, no se presenta, sólo existen O4 y R5, además, ninguna otra señal es definida con el tiempo.

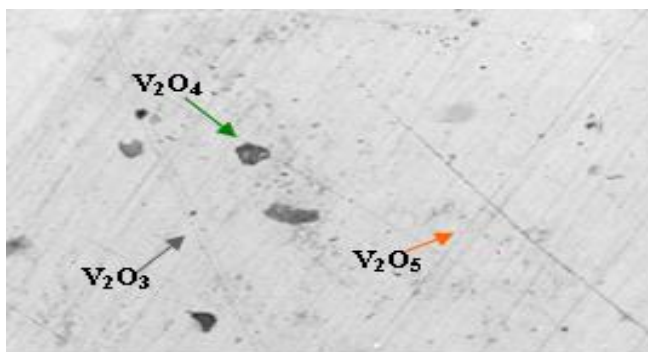
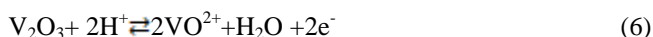
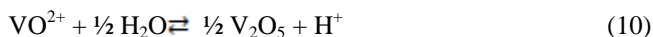
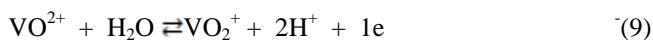
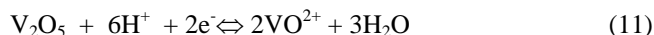


Fig. 4. Fotografía del electrodo de platino, luego de 30 ciclos a 40 mV/s, entre 1600 y -250 mV en una solución 0,2 mmol/l KCl + 0,1 mmol/l HCl saturada con V_2O_4 . Sobre ella se indican con flechas los nombres de los depósitos obtenidos según el color observado. Imagen a 100x

En la zona de O4 ocurre además de la reacción de electrólisis del agua, la oxidación de los cloruros presentes y probablemente un cambio V(IV) a V(V), ecuaciones (7), (8), (9) y (10) respectivamente.



Para las condiciones del experimento, las especies de vanadio oxidadas son iones y que seguidamente tiene lugar una deposición de naturaleza química, por la combinación del VO_2^+ con agua para dar pentóxido de vanadio (Potiron, 1999) R5 corresponde a la desorción del oxígeno y la reducción cloro generado en O4, y R4 indica la transformación de V(V) a V(IV) mostrado en la ecuación (11) (Bazarova, 1984).



Nótese que este último pico no aparece en el primer ciclo, en cuyo inicio sólo existen especies de V(IV). Ensayos precedentes indican que la especie reducida corresponde a un compuesto sólido y no uno iónico (Barrado, 1997) los óxidos de vanadio no catalizan la reducción del cloro, por lo menos cuando está presente el vanadio en la solución. Un análisis microscópico del electrodo luego de

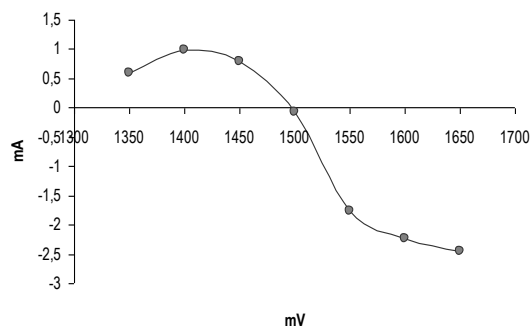


Fig. 5. Representación $(i - i_0)$ en función del potencial que muestra la transformación V(IV) a V(V). Información obtenida de las cronoamperometrías y los blancos correspondientes.

la primera prueba, muestra depósitos dispersos de color verde de gran tamaño, escasos muy oscuros y algunos muy pequeños de color rojo ladrillo, según la bibliografía, los depósitos verdes corresponden a V_2O_4 , los gris oscuro a V_2O_3 y los rojo ladrillo a V_2O_5 (Pourbaix, 1963). En la Fig. 4 se muestra una imagen tomada usando un microscopio metalográfico luego de completar 30 ciclos. Como la transformación de V(IV) a V(V), se encuentra solapada con la reacción del oxígeno y de los cloruros a potenciales mayores a 1300 mV, una serie de cronoamperometrías, dentro de un rango entre 1350 y 1650 mV permite develar la contribución de corriente de la transformación V(IV) a V(V). Para suprimir las contribuciones de la doble capa eléctrica y las corrientes provenientes de las reacciones del medio (oxígeno y el cloruro) se consideró un tiempo de 500 s como el momento en el cual el sistema alcanza la estabilidad, y se le restó al valor la corriente a este tiempo (i), el valor de la corriente del blanco para el mismo instante (i_0). Con estos datos se realizó la representación $(i - i_0)$ en función del potencial, Fig. 5. De esta figura, puede definirse la posición de la transformación V(IV) a V(V) a 1420 mV, la co-

riente va decreciendo a medida que aumenta el potencial debido a que la reactividad del electrodo que ha sido modificado por los óxidos incipientes, disminuye en comparación con la del platino limpio.

Como la finalidad de la investigación es obtener depósitos de los óxidos más estables de vanadio sobre platino, con base en la información obtenida de las experiencias anteriores pueden plantearse dos técnicas para electrodepositar dichos óxidos, la primera es una deposición potenciodinámica usando voltametría cíclica en un rango entre 1430mV y 100 mV con el objeto de obtener principalmente óxidos de vanadio (IV) y (V); una segunda técnica a emplear es la deposición potencioestática fijando 1420mV como potencial final. En ambos casos, se analizó la influencia del tiempo de deposición sobre la fracción de cobertura ($\mu\text{m}^2_{\text{deposito}}/\mu\text{m}^2_{\text{superficie}}$).

Cuando la deposición es potenciodinámica, la voltametría cíclica muestra las transformaciones de V(IV) a V(III) señal R3, luego el cambio V(III) a V(IV) en el pico O3, seguido de la oxidación V(IV) a V(V) O4 y la reducción V(V) a V(IV) en R4. La observación microscópica del electrodo modificado reveló abundantes depósitos verdes y escasos y pequeños depósitos rojo ladrillo, correspondientes a V_2O_4 y V_2O_5 respectivamente, información consistente con la estabilidad de los óxidos previamente estudiada (Privman, 1995). El efecto del número de ciclos aplicados sobre la cobertura del electrodo, demostró que la cantidad de depósitos aumentaba con el número de ciclos, pero al mismo tiempo los depósitos masivos no poseían una buena adherencia a la superficie de platino ya que buena parte del material depositado se perdía durante los lavados (manteniendo la fracción de cobertura en 0,003) o incluso dentro de la misma solución electrolítica una vez que estos alcanzan altos grados de cobertura (superiores a 0,12).

Cuando la deposición se realiza potencioestáticamente, se obtiene además del pentóxido de vanadio, algo de tetróxido de vanadio sobre la superficie del electrodo, experiencias previas han revelado que la deposición del óxido de vanadio (V) no obedece a un electrocrecimiento sino a una deposición química luego de la oxidación de una especie disuelta (Potiron y col, 1999) la deposición del óxido de vanadio (IV) también es química cuando se lleva a cabo la reacción inversa de la ecuación (1). En la Fig.6, se muestra la cronoamperometría correspondiente a la deposición potencioestática de óxidos de vanadio, las sinuosidades presentes en la curva evidencian la alteración que está sufriendo la superficie a medida que los depósitos se sitúan en ella. Conforme aumenta el tiempo de deposición, la fracción de cobertura se incrementa, en este caso los depósitos muestran también una disminución en su adherencia cuando aumenta la fracción de cobertura alcanzando un máximo de cobertura de 0,08 a los 5000 s de tratamiento y disminuyendo posteriormente hasta 0,02 resultando la adherencia de los depósitos obtenidos potenciodinámicamente aparentemente superior.

Al evaluar el platino puro como catalizador para la reducción del oxígeno, cuando la concentración inicial de oxígeno en la solución es cero (saturación previa con N_2 para desorber cualquier especie) las reacciones de evolución de oxígeno y de cloro compiten en el inicio del experimento (Señal O1 a 1450 mV) pero la primera ocurre en grado tal que sobre la superficie de platino se produce una capa de oxígeno intensamente adsorbido (Pt-O y Pt-O_2) (Pérez y col, 1997) que recubre la superficie evitando

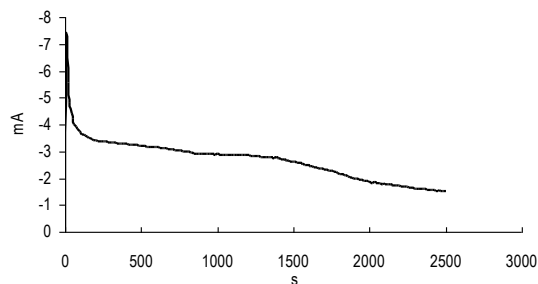


Fig. 6. Cronoamperometría del electrodo de platino en una solución 0,2mmol/l KCl + 0,1 mmol/l HCl saturada con V_2O_4 . Potencial inicial: 700mV. Potencial final: 1430mV. Duración

la adsorción de los cloruros generados durante la reacción de reducción del Cl_2 , señal R1 (Fig. 2). Seguidamente a medida que el barrido catódico progresa, el oxígeno adsorbido sobre platino se desorbe dejando la superficie de platino expuesta para que cuando se inicie la polarización anódica los cloruros se adsorban. Posteriormente a potenciales más positivos se inicia la evolución del cloro. El efecto de los cloruros sobre las señales de adsorción y desorción de oxígeno sobre platino es conocido. Los cloruros son iones con alta capacidad de adsorción que interactúan con la superficie de platino no solo por acción electrostática cuando esta está cargada positivamente, sino que también lo hacen por coordinación a través de los electrones no compartidos que poseen (Kissinger y col, 1984). Además la adsorción de cloruros sobre el platino precede a la adsorción del oxígeno forzándola a iniciarse a potenciales más positivos y disminuyendo la cantidad de Pt-O y Pt-O_2 formado (Hoare, 1967). La situación anterior representa un evento que perjudica el poder catalítico del platino para la reducción del oxígeno, debido a que experimentalmente se ha demostrado que la transformación completa de oxígeno a agua a altos potenciales tiene lugar sobre una película de oxígeno adsorbido sobre la superficie. Cuando la solución está saturada inicialmente con aire, parte del oxígeno disuelto se adsorbe superficialmente formando una capa de Pt-O de adherencia inferior a la generada electroquímicamente además de inhibir considerablemente la evolución de oxígeno. Como consecuencia la reacción predominante al inicio del ensayo es la evolución de cloro y como la capa inicial de oxígeno adsorbido es muy débil y

el generado electroquímicamente es escaso, el cloruro presente se adsorbe de manera importante sobre el platino reaccionando preferencialmente. Durante el barrido catódico, el oxígeno se desorbe y seguidamente el cloruro inicia también su desorción. Como la cantidad superficial de cloruro presente es considerable gran parte de la superficie activa del platino se encuentra bloqueada.

Debido a la importancia técnica que tiene la reacción del oxígeno para celdas de combustible y acumuladores de carga que operen en medios diversos se propuso evaluar el comportamiento de las superficies de platino modificadas con óxidos de vanadio para este fin. Una vez preparados de los electrodos según se describe en la Tabla 1. Cada uno de ellos fue probado en presencia y ausencia de oxígeno inicial en el electrolito usando una vol-

tametría cíclica a distintas velocidades de barrido y midiendo la intensidad de las corrientes de pico correspondiente a la reducción del cloro (R5 en la Fig. 2). El efecto de la velocidad de barrido sobre la intensidad de corriente para los electrodos de platino modificados con óxidos de vanadio se representa en la Fig. 7 y muestra un control predominantemente adsorptivo del cloro cuando la solución está saturada inicialmente con aire aumentando en mayor proporción de la corriente de pico con la velocidad de barrido, mientras que el control es cinético cuando la saturación inicial es hecha con nitrógeno, demostrando un incremento menor de la corriente de pico y respecto a la velocidad.

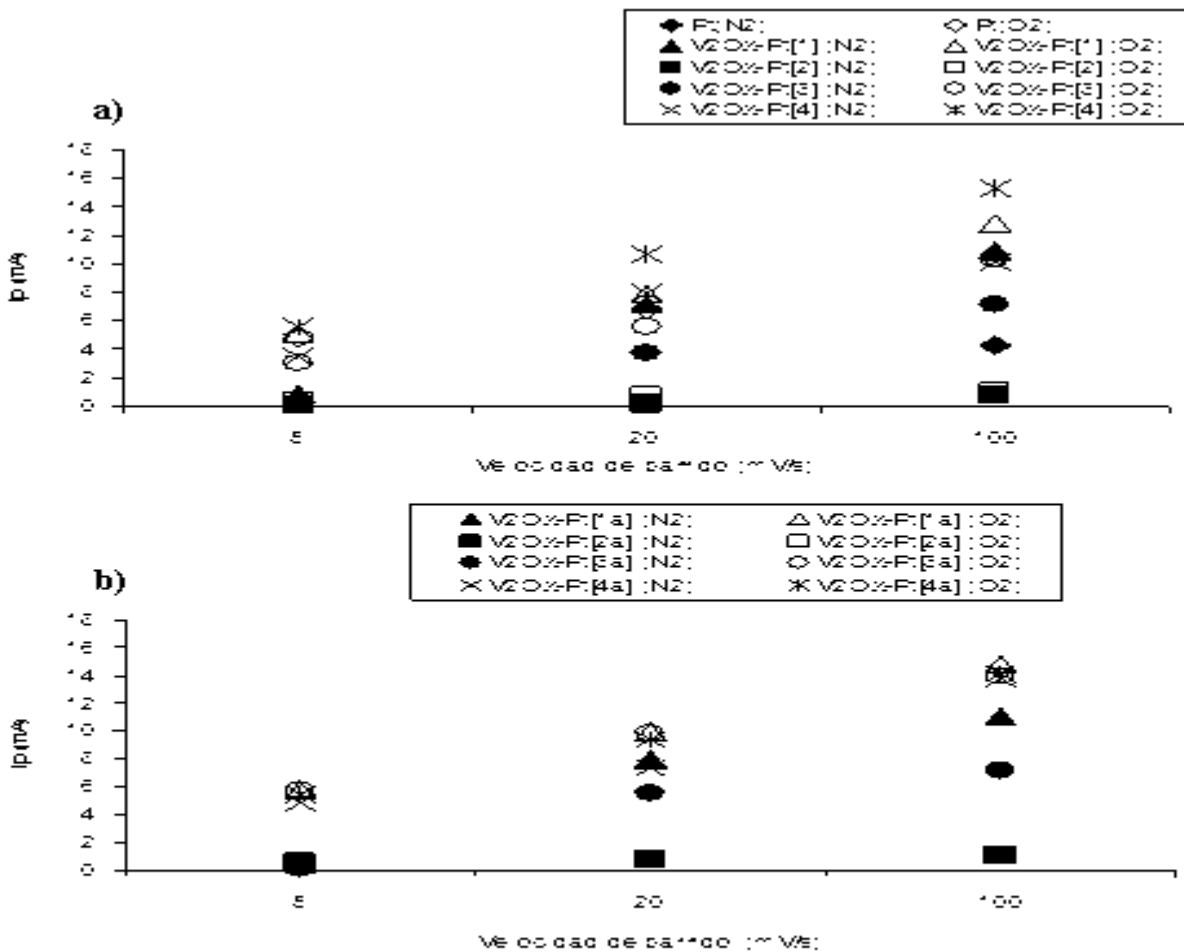


Fig. 7. Efecto de la velocidad de barrido sobre la corriente de pico catódico (ip) correspondiente a la reducción del cloro. a) Electrodos frescos, b) electrodos modificados de platino con óxidos de vanadio agotados luego de la aplicación de 20 ciclos entre 1430 y 300 mV a 40 mV/s.

En los electrodos $V_2O_x - Pt$ [1] y $V_2O_x - Pt$ [2], el óxido predominante es el tetróxido de vanadio. En el primero ($V_2O_x - Pt$ [1]), la cantidad de óxido de vanadio es menor y el comportamiento del electrodo de platino modificado es similar al de platino desde el punto de vista de la evolución gaseosa al principio y final del experimento, además de la catálisis para la reducción del cloro a 1200 mV, en este caso no se aprecia corrimiento del potencial de la señal; cuando la concentración inicial de oxígeno disuelto es nula su evolución y la formación de Pt-O y Pt-O₂ por vía electroquímica, son probablemente, fuertemente restringidas, ya que los cloruros generados se adsorben con facilidad sobre el platino libre y como consecuencia, la señal de desorción del oxígeno es de menor intensidad que la obtenida en el platino y seguidamente tiene lugar una fuerte desorción de cloruros. Cuando la solución está saturada inicialmente con aire, la evolución gaseosa es bastante intensa, al parecer los óxidos de vanadio presentes propician una fuerte adsorción del oxígeno disuelto que bloquea la superficie, evitando la adsorción de los cloruros, aunque el cloro se reduzca con facilidad, los cloruros no se adsorben. En el barrido anódico, continúa la desorción del oxígeno y las señales de adsorción de cloruros y de oxígeno no se presentan. En el segundo electrodo ($V_2O_x - Pt$ [2]), la cantidad de óxidos presentes es tal, que el mismo experimenta un bloqueo superficial para las reacciones electroquímicas al principio y al final del ensayo y las reacciones de adsorción y desorción de las especies son nulas en comparación con la respuesta correspondiente al platino y al primer electrodo; es importante hacer notar que en este caso pueden existir óxidos de vanadio a lo largo y ancho de la superficie del electrodo que no son captados por el microscopio metalográfico. En este caso la capacidad del tetróxido de vanadio para recubrir la superficie metálica con un material de menor conductividad es mayor que en cualquiera de los casos estudiados. En esta situación existe un compromiso importante entre la proporción del material conductor y el óxido para el diseño del catalizador.

En los electrodos $V_2O_x - Pt$ [3] y $V_2O_x - Pt$ [4] el óxido principal es el pentóxido de vanadio y aunque el segundo posee una fracción de cobertura superior que el primero en ambos se verifican las mismas reacciones, en este caso tampoco se aprecian desplazamientos en la señal de reducción del cloro. El óxido de vanadio (V) parece catalizar las reacciones de evolución gaseosa y la reducción del cloro ya que el ascenso de la corriente (R5 en la figura 2) al final del experimento se inicia antes que en el platino, esta propiedad aumenta al incrementarse la cantidad de pentóxido de vanadio presente. En este caso el aumento de la cantidad de óxidos de vanadio no afecta la actividad de superficie para las distintas reacciones como sucede con el electrodo $V_2O_x - Pt$ [2]. Por otro lado aunque la capacidad de carga del pentóxido de vanadio es muy buena y su conductividad eléctrica es menor

que la del metal, el aumento en la fracción de cobertura aún no compromete la actividad del catalizador.

La aplicación de los ciclos de agotamiento sobre los electrodos $V_2O_x - Pt$ [1] y $V_2O_x - Pt$ [2] parece ejercer una acción oxidativa sobre los depósitos de óxido de vanadio (V), debido a que el comportamiento del electrodo en las condiciones de estudio ya descritas para la evaluación, se asemeja al del electrodo modificado con pentóxido de vanadio original conservando su estabilidad electroquímica. Incluso el $V_2O_x - Pt$ [2] aunque con menor actividad, exhibe un notable desbloqueo y mantiene las tendencias descritas para los electrodos $V_2O_x - Pt$ [3] y $V_2O_x - Pt$ [4], en relación a la reacción de su superficie frente a los fenómenos electroquímicos de adsorción y evolución gaseosa. Este resultado es favorable cuando se propone este material como componente de una batería que se someterá a ciclos de carga y descarga (Yang y col., 2013).

En síntesis, el electrodo $V_2O_x - Pt$ [1], tiene la ventaja de favorecer la adsorción del oxígeno y controlar la de los cloruros, en comparación el electrodo $V_2O_x - Pt$ [2] que contiene una cantidad de óxidos que genera el bloqueo de la superficie reactiva (Brainina, 1984). En el caso de los electrodos modificados con óxido de vanadio (V) la cantidad de óxido presente simplemente incrementa las propiedades electrocatalíticas para la evolución de los gases y la reducción del cloro.

4 Conclusiones

A partir de una solución ácida de óxido de vanadio (IV) se pueden depositar electroquímicamente un conjunto de óxidos de este elemento con distintos estados de oxidación. Con base en las pruebas preliminares es posible determinar el rango de potenciales para obtener los óxidos más estables V_2O_4 (verde) y V_2O_5 (rojo ladrillo).

Los óxidos de vanadio pueden conseguirse mediante dos técnicas: potenciostática y potenciodinámica, ambas oxidativas, el rendimiento de estas es comparable.

Cuando la deposición es potenciostática se obtienen las dos clases de óxidos (IV) y (V), el primero proviene de una reacción química de los iones vanadilo disueltos con el medio para transformarse en óxido de vanadio (IV) sólido sobre la superficie, mientras que el pentóxido de vanadio proviene de una precipitación química precedida de la oxidación del vanadilo disuelto.

En el tratamiento potenciodinámico ocurren precipitaciones químicas y electroquímicas acompañadas de interconversiones de ambos óxidos sólidos una vez depositados.

Experimentalmente se determinó que, aunque la cantidad de óxidos obtenida aumenta a medida que el tiempo de depósito se incrementa, la adherencia de los óxidos sobre la superficie de platino disminuye a medida que las suma depositada se hace mayor, en este momento los depósitos comienzan a perderse. Esta situación es

común a las dos técnicas de deposición, aunque se presenta en mayor grado en la potenciostática, debido a que en este caso los óxidos crecen por precipitación química únicamente, mientras que el mecanismo es mixto cuando la electrodeposición es potenciodinámica.

Los electrodos de platino modificados con óxido de vanadio (IV), catalizan la evolución gaseosa y la reducción de cloro según la cantidad de óxido presente, altas fracciones de cobertura bloquean el electrodo para las reacciones antes mencionadas.

Cuando los depósitos son de pentóxido de vanadio, la evolución gaseosa y la reducción del cloro aumentan con la cantidad de óxido (por lo menos en el rango estudiado).

El comportamiento del platino con pequeñas cantidades de tetróxido de vanadio depositadas es bastante sensible a la presencia de oxígeno inicial en la solución. En ausencia de oxígeno, predomina la adsorción de los cloruros generados. En contraposición, cuando la solución inicial es saturada con aire, aunque la evolución y reducción del cloro tiene lugar, el oxígeno se adsorbe preferencialmente suprimiendo la adsorción de los cloruros.

Un incremento en la fracción de cobertura compromete en mayor grado a los catalizadores en los cuales predomina el tetróxido de vanadio que cuando está el pentóxido en mayor proporción.

Los ciclos de agotamiento, oxidan los óxidos de vanadio (IV) a óxidos de vanadio (V), puesto que las respuestas voltamétricas de la evaluaciones de los electrodos son equivalentes a las obtenidas de los electrodos modificados con el pentóxido de vanadio, manteniendo la estabilidad electroquímica, resultado útil si el material se destina como componente de una batería recargable.

La funcionalidad entre la corriente de pico catódica para la reducción del cloro y la velocidad de barrido, muestra un control adsorptivo cuando la solución está saturada inicialmente con aire, mientras que el control es cinético cuando la concentración de oxígeno inicial es cero.

La finalidad del diseño de los electrocatalizadores para esta reacción es primordialmente hallar un material que sea resistente al envenenamiento por moléculas orgánicas presentes, como metanol o monóxido de carbono, sobre todo si se trata de una celda de combustible; por ende el paso siguiente sería estudiar la reacción de reducción de oxígeno cuando estos agentes se encuentran en el medio.

Referencias

- Barrado E, Pardo R, Castrillejo Y, Vega M, 1997, Electrochemical behaviour of vanadium compounds at carbon paste electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*: Vol. 427 pp 35-42.
- Bazarova ÉV, KhodosMYa, BraininaKhZ, 1984, Electrochemical transformations of vanadium (V) oxide in a sulfuric acid médium, *Élektrokimiya* Vol. 20 N° 5, pp 609-612
- Brainina KZ, Bazarova EV, Khodos MY, 1984, Electrochemical transformations of oxygen on the surface of vanadium oxides, *Élektrokimiya* Vol. 20 N° 5, pp 613-619
- Chang ChCh, WhenTCh, 1996, Kinetics of Oxygen Reduction at IrO₂-Coated Titanium Electrode in Alkaline Solution, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 143, N° 5, pp 1485-1491.
- Guang-Way J, 1987, Thermolytic Formation of Noble Metals and Their Oxides from Chloride Precursors: A Thermal Analysis Study, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 134, N° 7, pp 1830-1835.
- Haber J, Witko M, Torkarz R, 1997, Vanadium pentoxide I. Structures and Properties, *Applied Catalysis A. General* Vol. 157 pp 3-22.
- Hartung S, Bucher N, Nair VS, Ling CY, Wang Y, Hoster HE, Srinivasan M, 2014, Sodium Vanadium Oxide: A New Material for High-Performance Symmetric Sodium-Ion Batteries, *ChemPhysChem.*, Vol.15, pp 2121–2128
- Hoare JP, 1967, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 6, Interscience, New York.
- Jayaprakash N, Das DK, Archer LA, 2011, The Rechargeable Aluminum-Ion Battery, *Chemical Communications* Vol. 47 N° 3, pp 12610-12612
- Li YJ, Chang CC, Wen TC, 1997, A mixture design approach to thermally prepared Ir–Pt–Au ternary electrodes for oxygen reduction in alkaline solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 27, N° 2, pp 227-234
- Magri E M, Vittori O, Durand B, 1986, Reactivitee electrochimique de quelques oxides de vanadium en milieu-HCl 1M, *Electrochimica Acta* Vol. 31 N° 10, pp 1335-1339.
- Pandey GP, Liu T, Brown E, Yang Y, LiY, Sun XS, Fang Y, Jun Li J, 2016, Toward highly stable solid-state unconventional thin-film battery-supercapacitor hybrid devices: Interfacing vertical core-shell array electrodes with a gel polymer electrolyte, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol 8, N° 14, pp 9200–9210
- Pérez J, Hebe M, Villullas ER, 1997, Structure of oxygen reduction on platinum single crystal electrodes in acid solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry* Vol. 435 pp 179-187.
- Potiron E, Le Gal LS, 1999, Electrochemically synthesized vanadium oxides as lithium insertion hosts, *ElectrochimicaActa* Vol 45 pp 197-214.
- Pourbaix M, 1963, Vanadium, *Atlas d'Équilibres Electrochimiques a 25°C*, Ed. Gauthier-Villars, Paris.
- Privman M, Hepel T, 1995, *Electrochemistry of vanadium electrodes Part 1. Cyclic voltammetry in aqueous so-*

lutions, Journal of Electroanalytical Chemistry Vol. 382pp137-144.

Takasu Y, Ohashi N, Zhang X, Murakami Y, Minagawa H, Sato S, Yahikozawa K, 1996, Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen, *Electrochimica Acta* Vol 41, N°16, pp 2595-2600.

Yang S, Gong Y, Liu Z, Zhan L, Hashim DP, Ma L, Vajtai R, Ajayan PM, 2013, Bottom-up Approach toward Single-Crystalline VO₂-Graphene Ribbons as Cathodes for Ultrafast Lithium Storage, *Nano Lett.*, Vol. 13, N°4, pp 1596-1601

Recibido: 10 de noviembre 2015

Aceptado: 30 de marzo 2016

María Eliana Méndez García es Profesora en el escalafón de Asociado de la Facultad de Ingeniería ULA del Departamento de Química Industrial y Aplicada desde el año 1999. La Profesora Méndez tiene nacionalidad venezolana, egresó de la Universidad de Los Andes (Venezuela) con el Título de Ingeniero Químico en 1998 y con el grado de Magister Scientiarum en Electroquímica Fundamental y Aplicada en 2003. mendezme@ula.ve

Mariano Peña Sosa es Profesor en el escalafón de Asociado de la Facultad de Ingeniería ULA del Departamento de Tecnología y Diseño desde el año 1998. El Profesor Peña tiene nacionalidad venezolana, egresó de la Universidad de Los Andes (Venezuela) con el Título de Ingeniero Mecánico en 1994 y con el grado de Magister Scientiarum en Ingeniería de Mantenimiento en 2004.

Richard Briceño es Auxiliar Docente V en de la Facultad de Ingeniería ULA de la Escuela en el Laboratorio de Metalografía y Tratamientos Térmicos desde septiembre de 1989. El TSU Briceño tiene nacionalidad venezolana, egresó con la especialidad en Metalurgia Siderúrgica en el año de 1989. Correo electrónico: rbriceno@ula.ve

Jairo Márquez P. es Profesor Jubilado en el escalafón de Titular de la Facultad de Ciencias ULA del Laboratorio de Electroquímica desde 1999. El Profesor Márquez tiene nacionalidad venezolana, egresó de la Universidad de Los Andes (Venezuela) con el Título de Licenciado en Química en 1975 y con el grado de PhD de la Universidad de Southampton Inglaterra en 1981. Correo electrónico: jamar@ula.ve

