γ´-Bi_2MoO_6 conductimetric sensitivity to aromatic compounds

C. M.C. Vera* y R. Aragón

Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850,

1063 Capital Federal, Argentina y

CINSO-CONICET- CITEFA,Lasalle 4397, Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina

email: cvera@fi.uba.ar

Abstract

La fase γ-Bi_2MoO_6 cataliza selectivamente la oxidación de compuestos orgánicos, intercambiando oxígeno mediante reacciones redox, que modifican su estequiometría metal-oxígeno, evidenciado por cambios de la conductividad iónica intracristalina. Aunque insensibles a alcanos, la oxidación catalítica de los grupos alquilo en compuestos aromáticos induce una reducción de la resistencia de sensores de película gruesa en un 4.5 a 17 % para concentraciones de 1000 a 2000 ppm de tolueno, que está ausente en el benceno resistente a la oxidación. En cambio, estímulos de 7200 ppm de benceno, promueven 1.3 a 1.4 % de aumento de resistencia, consistente con anclaje de defectos puntuales de oxígeno, en respuesta a la quimisorción de benceno, potencialmente útil como discriminador.

Palabras clave: molibdato de bismuto; sensores conductimétricos; compuestos aromáticos; BTX.

γ-Bi_2MoO_6 catalizes selective oxidation of organic compounds by oxygen exchange during redox reactions, which modify its metal – oxygen stoichiometry, evidenced by changes of bulk ionic conductivity. Although insensitive to alkanes, the catalytic oxidation of alkyl groups in aromatic compounds yields a decrease in the resistance of thick film sensors of 4.5 to 17%, for toluene concentrations of 1000 to 2000 ppm, at 400ºC, which is absent in oxidation resistant benzene. Instead, benzene stimuli of 7200 ppm, at 300ºC, promote a 1.3 to 1.4% resistivity increase, consistent with oxygen point defect anchoring, in response to bezene chemisorption, which is potentially useful as a discriminator.

Keywords: bismuth molybdate; conductimetric sensors; aromatic compounds; BTX.

5º Congreso Iberoamericano de Sensores
26 al 29 de setiembre de 2006
Montevideo - URUGUAY

I. Introducción

Los molibdatos de bismuto encuentran aplicación como catalizadores en la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, en la que intervienen intercambiando oxígeno de la red cristalina mediante reacciones redox[1,2]. Las variaciones de la estequiometría metal-oxígeno, se reflejan en cambios en su conductividad iónica intracristalina, por lo que pueden emplearse como sensores conductimétricos de gases activos en este tipo de reacción redox.

Se ensayó la sensibilidad de la fase γ´-Bi2MoO6 a la presencia de compuestos aromáticos (benceno y tolueno) con vistas a su aplicación como monitor del parámetro BTX.

II. Parte experimental

Se sintetizó la fase γ´-Bi2MoO6 por reacción en fase sólida de los óxidos constituyentes (Bi2O3 y MoO3 grado analítico). La mezcla estequiométrica de los óxidos prensados en forma de pastillas cilíndricas de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor, se calcinó a 900 °C, en aire, durante 6 horas. La identidad de la fase resultante se confirmó por difracción de rayos X y su morfología caracterizada por SEM, presenta un tamaño de grano promedio de 10 μm.

Los dispositivos sensores se prepararon en forma de película gruesa (Fig 1). Se emplearon sustratos de alúmina con calefactor integrado de Pt o Ag-Pd, que alcanza temperaturas de hasta 500 °C. Al dorso se depositó la fase γ-Bi2MoO6 por técnicas serigráficas, sobre electrodos interdigitados de platino. Estos dispositivos se alojaron en una celda estanca de acero inoxidable (Fig. 2) con cuatro contactos en prensa (Fig. 3).

La corriente, inducida por un potencial controlado de 50 mV, a 10 Hz, preamplificada por un convertidor I/V compensado, se midió en un amplificador “lock-in” Signal Recovery DSP 7265, para asegurar linealidad de respuesta[3].

El estímulo de aromático se obtuvo saturando por burbujeo, una corriente gaseosa (100 cm3/min) de mezclas O2/N2, controladas por caudalímetros de flujo másico MKS 1179.

ISBN: 9974-0-0337-7

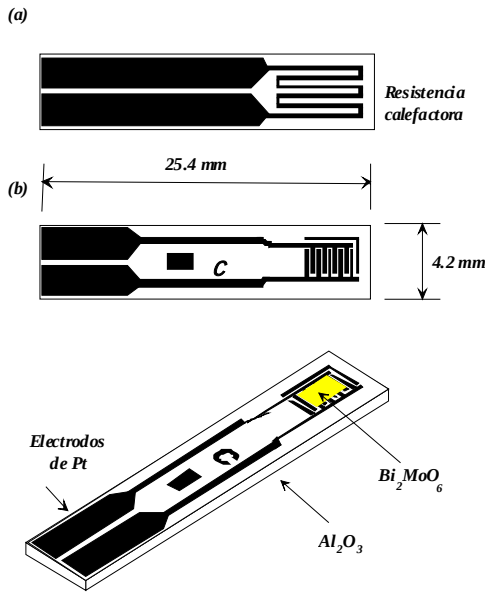

Fig. 1.-Esquema de los dispositivos de película gruesa, con electrodos interdigitados de platino y resistencia calefactora al dorso.

Fig. 2.-Celda estanca de acero inoxidable para las medidas en los dispositivos de película gruesa.

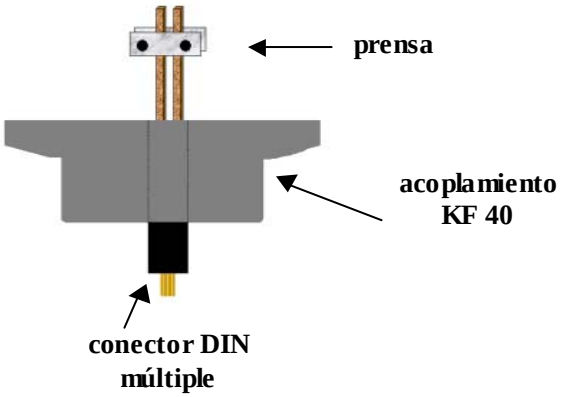

Fig. 3.-Esquema del acoplamiento de la celda y conexiones eléctricas.

III. Resultados

La dependencia de la resistencia de las películas gruesas para concentraciones de tolueno en el rango 1000-2100 ppm, se evaluó a la temperatura de 400 °C usando N2 (99.999 %) como gas portador. La resistencia disminuye en presencia de este compuesto aromático (Fig. 4) proporcionalmente a la concentración de tolueno, consistentemente con la susceptibilidad a la oxidación del grupo metilo[4]. La disminución de la resistencia se atribuye a un aumento en la concentración de vacancias de oxígeno, por consumo del oxígeno intracristalino durante la reacción redox.

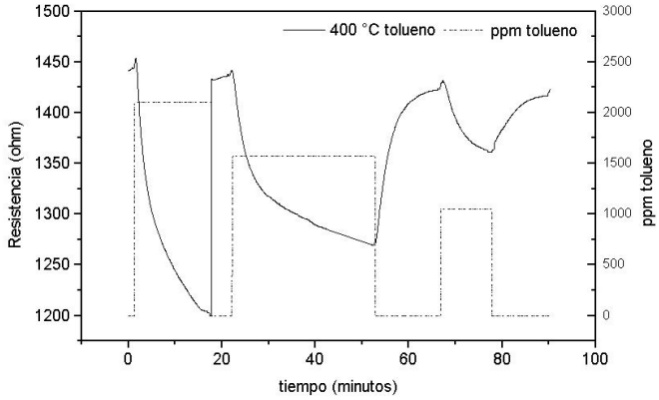

Figura 4.- Respuesta dinámica del sensor de película gruesa en presencia de tolueno, operado a 400 °C en N_2 como gas portador.

La respuesta es linealmente dependiente de la concentración (Fig. 5) y puede representarse por:

$$R(\Omega) = 1510 - 0.15C_{tolueno}(ppm) \quad (1)$$

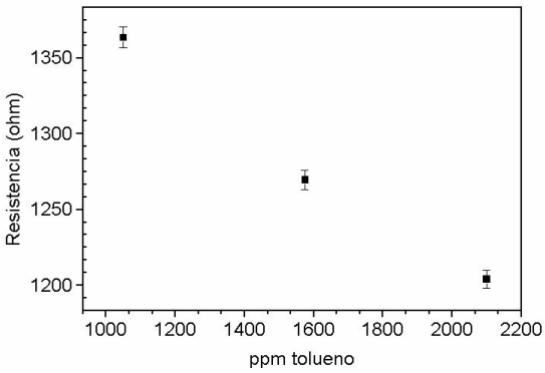

Figura 5.- Respuesta lineal de la película gruesa en presencia de tolueno.

La sensibilidad es de 4.5 a 17% para concentraciones de tolueno en el rango 1000-2100 ppm (Fig. 6).

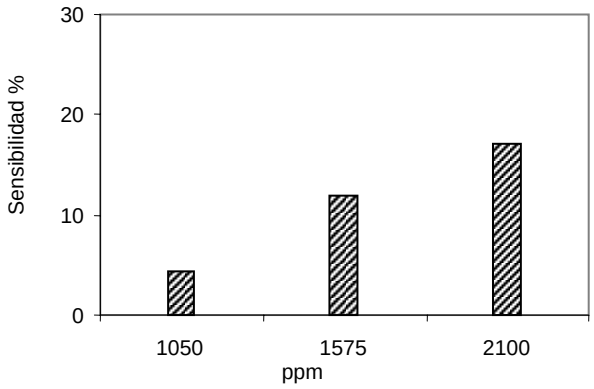

Figura 6.- Sensibilidad del sensor conductimétrico de γ-Bi_2MoO_6 a la presencia de tolueno.

La sensibilidad de películas gruesas a la presencia de benceno, a 300°C, refleja un leve aumento de la resistencia para un estímulo de 7200 ppm de benceno, de 1.3 % en presencia de un 10 % de O_2 en

el gas portador (Fig. 7) y de 1.4 % en presencia de 90 % de O_2 (Fig. 8), análogos al valor en N_2 puro. El tiempo para alcanzar el valor de estado estacionario es de aproximadamente 2 minutos. Ensayos realizados a 400 °C, no indican cambios apreciables de la sensibilidad.

La independencia de la respuesta del contenido de oxígeno en el balance portador, permite suponer que los cambios de resistencia se deben a un fenómeno de adsorción, independiente de fenómenos de oxidación-reducción, mediado por oxígeno de la red, como se verifica en el caso del tolueno, en total consistencia con la notoria estabilidad del ciclo bencénico a la oxidación.

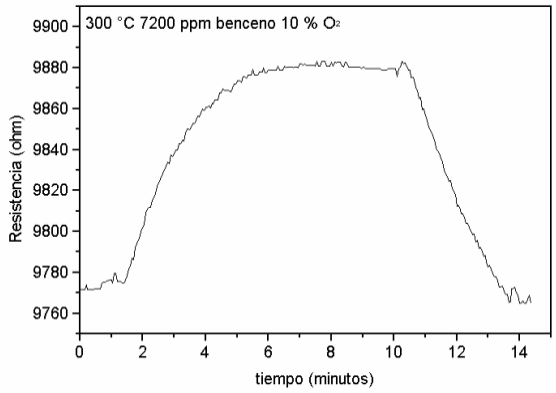

Figura 7.- Respuesta al estímulo de 7200 ppm de benceno a 300 °C con 10 % O_2 / 90 % N_2 en el gas portador.

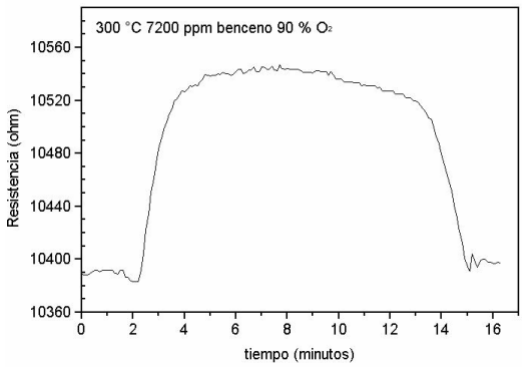

Figura 8.- Respuesta al estímulo de 7200 ppm de benceno a 300 °C con 90 % O_2 / 10 % N_2 en el gas portador.

IV. Conclusiones

La sensibilidad de la fase γ-Bi2MoO6 en su aplicación como sensor conductimétrico, depende de la naturaleza del estímulo químico, y está directamente vinculada a su poder reductor. El tolueno es capaz de reducir el molibdato de bismuto, mediado por oxígeno de la red cristalina, no así el benceno, que es resistente a la oxidación en las condiciones ensayadas. En este último caso la respuesta es inversa a la de tolueno, y la resistencia aumenta, presumiblemente por quimisorción, con potencial aplicación para discriminar contaminantes BTX.

Referencias

1. W.M.Sears, Sensors and Actuators 19 (1989) 351-370.
2. N.Hykaway,W.M.Sears, R.F.Frindt, S.R. Morrison, Sensors and Actuators 15 (1988) 105-118.
3. Vera, C.M.C., Aragón, R.; *Conductimetric response linerity in γ- Bi_2MoO_6* , Revista Mexicana de Física (en prensa) (2006).
4. K. van der Wiele, P.J. van den Berg, J. Catal. 39 (1975).