

Tesis de Posgrado

Estudio teórico-experimental de la adsorción y electrooxidación de monóxido de carbono sobre metales nobles

Aldabe, Sara Alfonsina Dora

1982

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Aldabe, Sara Alfonsina Dora. (1982). Estudio teórico-experimental de la adsorción y electrooxidación de monóxido de carbono sobre metales nobles. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1711_Aldabe.pdf

Cita tipo Chicago:

Aldabe, Sara Alfonsina Dora. "Estudio teórico-experimental de la adsorción y electrooxidación de monóxido de carbono sobre metales nobles". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1982.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1711_Aldabe.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO TEORICO-EXPERIMENTAL DE LA ADSORCION Y ELECTROOXIDACION
DE MONOXIDO DE CARBONO SOBRE METALES NOBLES

Sara Alfonsina Dora Aldabe

1982

Este trabajo fue realizado bajo la dirección del Prof.Dr. Alejandro Jorge Arvía en la División Electroquímica del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) y se pone a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA) a fin de optar al título de doctor en Química (orientación química-física).

Mi sincero agradecimiento al Dr.A.J.Arvía y a la Dra.N.R. de Tacconi por su disposición, guía y estímulos; a los Dres.D.Posadas y R. O.Lezna, por sus fructíferos comentarios; a mis compañeros de la División Electroquímica y al personal técnico y administrativo del INIFTA, por la valiosa ayuda que me brindaron y al CONICET, por el apoyo económico otorgado a través de sus becas.

a Andrés
a Gabriel

"He comprobado que si no hubiera traído hijos al mundo
nunca me habría consolado de no haber realizado una
experiencia tan sorprendente cuando pude hacerlo "

Irene Joliot-Curie

III.5-	Sistema de termostatación	35
III.6-	Dispositivos electrónicos	35
III.6.1-	Potenciostato	35
III.6.2-	Llave de corte	36
III.6.3-	Generador de funciones de potencial	37
III.7-	Dispositivos para el registro	38
III.7.1-	Registrador X-Y	38
III.7.2-	Osciloscopio y cámara fotográfica	39
III.7.3-	Registrador de transitorios	39
III.8-	Método de medida	39
III.9-	Integración de las curvas experimentales	41

CAPITULO IV

ANALISIS TEORICO DE LAS CURVAS CORRIENTE-POTENCIAL Y DE LOS PARAMETROS QUE DE ELLAS SE OBTIENEN

I.V.1-	Simulación de voltamperogramas: caso de una única especie adsorbida	42
IV.1.1-	Condiciones de Langmuir	42;
IV.1.2-	Desviaciones de la isoterma de Langmuir	48
IV.2-	Simulación de voltamperogramas: caso de dos especies adsorbidas	54
IV.2.1-	Caso en que las especies adsorbidas ocupan un sitio por molécula	55
IV.2.2-	Caso en que las especies adsorbidas ocupan más de un sitio por molécula	56
IV.3-	Consecuencia de las interacciones adsorbato-adsorbato en el espectro de desorción electroquímico	58
IV.4-	Curvas cinéticas de adsorción para el caso de dos especies coadsorbidas con interconversión de una en otra	63
IV.5-	Conclusiones	66

CAPITULO V

CARACTERISTICAS DE LA ADSORCION Y ELECTROOXIDACION DE CO SOBRE ELECTRODOS DE PLATINO POLICRISTALINO

V.1-	Respuesta potenciodinámica de la interfase Pt/solución ácida/N ₂	69
V.2-	Respuesta potenciodinámica de la interfase Pt/HClO ₄ 1M/CO	72
V.2.1-	Resultados experimentales	72
V.2.2-	Discusión de los resultados	80
V.3-	Análisis de la cinética de adsorción y electrooxidación de monóxido de carbono sobre electrodos de platino policristalino	84
V.3.1-	Resultados experimentales	84
V.3.2-	Discusión de los resultados	88

CAPITULO VI	
INFLUENCIA DE ALGUNAS VARIABLES EXTERNAS EN LA CINETICA DE ADSORCION Y ELECTROOXIDACION DE CO SOBRE PLATINO	
VI.1- Efecto de la temperatura	97
VI.1.1- Resultados experimentales	98
VI.1.2- Discusión de los resultados	100
VI.2- Efecto de la composición del electrolito	103
VI.2.1- Resultados experimentales	104
VI.2.2- Discusión de los resultados	113
VI.3- Efecto de las superficies envejecidas	118
VI.3.1- Clasificación de los procesos de envejecimiento	119
VI.3.2- Resultados experimentales	122
VI.3.3- Discusión de los resultados	125
CAPITULO VII	
ESTUDIO DE LAS INTERFASES Pt/HClO ₄ 1M/N ₂ y Pt/HClO ₄ 1M/CO EN CONDICIONES DE CIRCUITO ABIERTO	
VII.1- Resultados experimentales	128
VII.1.1- Transitorios potencial-tiempo	129
VII.1.2- Voltamperogramas registrados después de la apertura del circuito	131
VII.2- Discusión de los resultados	137
VII.2.1- Disolución de la película de óxido: interfase Pt/HClO ₄ 1M/N ₂	137
VII.2.2- Disolución de la película de óxido: interfase Pt/HClO ₄ 1M/CO	142
VII.2.3- Adsorción de CO en condiciones de circuito abierto	145
CAPITULO VIII	
ELECTROOXIDACION DE MONOXIDO DE CARBONO SOBRE RODIO POLICRISTALINO EN SOLUCION ACIDA	
VIII.1- Respuesta potenciodinámica del rodio en solución ácida	150
VIII.1- Análisis de la interfase Rh/HClO ₄ 1M/CO mediante perturbaciones potenciodinámicas	151
VIII.1.1- Resultados experimentales	151
VIII.2.2- Discusión de los resultados	159
VIII.3- Electrooxidación de CO sobre Rh oxidado	162
VIII.3.1- Resultados experimentales	162
VIII.3.2- Discusión de los resultados	166

CAPITULO IX
CONCLUSIONES

IX.1- Electrooxidación de CO sobre platino	168
IX.1.1- Adsorción de CO sobre platino	168
IX.1.2- Oxidación de CO preadsorbido	170
IX.1.3- Reducción del óxido electroformado en presencia de CO	170
IX.2- Electrooxidación de CO sobre electrodos de Rh	171
IX.3- Comentario acerca de la adsorción y electrooxidación de CO sobre superficies envejecidas	172

APENDICE
METODOS NUMERICOS PARA LA RESOLUCION DE ECUACIONES DIFERENCIALES

A.1- Método de los incrementos finitos	173
A.2- Método de Runge-Kutta	173
REFERENCIAS	175

INTRODUCCION

Durante un proceso electrocatalítico ocurren una serie de reacciones elementales tales como adsorción del reactivo, combinaciones químicas, transferencia de carga y desorción del producto. El mecanismo seguido depende tanto de la reacción global como de la naturaleza de la interfase electrodo/medio iónico.

La elección de un electrocatalizador involucra un compromiso entre su costo y su efectividad. Para metales del grupo de transición se ha encontrado que, si la densidad de estados superficiales es alta, el enlace quimisorbtivo es fuerte y por lo tanto, baja la actividad catalítica¹. En el otro extremo, una baja densidad de estados implica poca capacidad de unión. Luego, una actividad catalítica alta sólo será posible cuando el catalizador tenga una densidad de estados intermedia y, en consecuencia, forme enlaces quimisorbtivos moderadamente fuertes. Es por esto que, dentro de los elementos del grupo de transición, los considerados metales nobles, Pt, Au, Rh, etc., en general ofrecen las mejores propiedades catalíticas y electrocatalíticas y su efectividad para ciertas reacciones, muchas veces justifica su alto costo.

El pre-tratamiento del electrodo ya sea por métodos químicos, electroquímicos o mecánicos, introduce cambios en el estado de la superficie provocando disolución, facetado, incremento del área real, etc. y, aún en el caso de monocristales, modificaciones cristalográficas²⁻⁷. A diferencia de los sistemas gas-sólido, la presencia del medio iónico impide determinar in situ la geometría de la superficie por lo cual no se puede asegurar que, experiencias realizadas por diferentes investigadores sean comparables.

En catálisis heterogénea la superficie del catalizador se halla limpia o cubierta por las especies en estudio. A diferencia de ésta, la electrocatálisis, por realizarse en un medio conductor impone que, dependiendo del potencial y del electrolito, la superficie se halle cubierta por distintas especies. Así, para Pt o Rh sumergidos en un electrolito acuoso, a potenciales más anódicos que el correspondiente a la descarga de hidrógeno se encuentran fracciones de hasta una monocapa de ad-átomos de hidrógeno mientras que, para potenciales menores que el asociado con la descarga de oxígeno, puede llegar a formarse más de una monocapa de ad-átomos de oxígeno. El oxígeno atómico forma con el metal óxidos superficiales cuya estequiometría depende del potencial^{8,9}.

Por su importancia en el desarrollo de las celdas de combustibles y por ser, pese a su complejidad, una reacción sencilla, el problema de la descarga de hidrógeno y por consiguiente, la formación de la monocapa de ad-átomos de hidrógeno ha sido extensivamente estudiada tanto sobre Pt como Rh¹⁰⁻¹⁶. Los resultados revelan que el hidrógeno se adsorbe sobre el metal con diferentes energías que definen múltiples estados de adsorción. Dependiendo de la perturbación impuesta a la interfase¹⁵, de la composición de la solución^{13,16} y de la orientación cristalográfica^{6,10}, prevalece en la superficie uno u otro estado.

Recién en los últimos años, se ha avanzado cualitativamente en el conocimiento de la electroformación y electroreducción de óxidos superficiales sobre Pt, tanto en medio acuoso como fundido²¹⁻²³, y sobre Rh^{20,24-26} en medio acuoso. La información acumulada indica que, en determinadas condiciones de perturbación, se obtienen óxidos superficiales de mayor energía que corresponden a una estabilización o envejecimiento de la película formada^{27,28}. Los fenómenos de envejecimiento están asociados con una reestructuración de la superficie que provoca el debilitamiento de enlaces superficiales y por consiguiente, puede haber una penetración de las especies oxigenadas por debajo de la capa superficial las cuales, al reducirse, provocan una redistribución de los sitios de adsorción.

Para analizar las propiedades electrocatalíticas de estas nuevas superficies, se buscó una reacción electrocatalítica que involucrara a una molécula pequeña y reactiva y que presentara un esquema global simple y conocido. Con este objetivo, se eligió la oxidación de monóxido de carbono.

La investigación de las características de la oxidación de monóxido de carbono en soluciones acuosas es de interés por varias razones: i) el CO puede ser considerado como un hidrocarburo simple en un estado parcialmente oxidado y, por lo tanto, puede ser tomado como modelo para la oxidación de hidrocarburos más complejos; ii) el monóxido de carbono actúa como veneno catalítico para la oxidación de hidrógeno producido a partir de hidrocarburos y iii) la cinética de adsorción de CO sobre la superficie del electrodo provee información acerca del grado y forma de adsorción esperados para los productos de la electrooxidación de hidrocarburos.

La adsorción y oxidación de CO ha sido extensamente estudiada en fase gaseosa sobre la mayoría de los metales de transición, especialmente Pt²⁹⁻³⁵ y Rh³⁶⁻⁴⁰ y, aunque las interfases correspondientes a la catálisis heterogénea y a la electrocatálisis no son estrictamente comparables, la amplia información obtenida para la primera provee una base teórica para la segunda.

Si bien la bibliografía concerniente a la electrooxidación de CO sobre Pt es amplia, tal como lo presentan las revisiones efectuadas por Randin⁴¹ y Breiter^{42,43}, los resultados obtenidos por distintos autores no son comparables. Por otra parte, de la electrooxidación de CO sobre Rh sólo se encuentran pocos trabajos en la literatura^{42,43}. Esto planteaba un nuevo problema: era necesario conocer cuáles eran los procesos de sorción del CO sobre superficies limpias o cubiertas por óxidos no envejecidos para poder sacar conclusiones acerca de los mismos procesos con superficies envejecidas. Es así que con este trabajo se ha intentado profundizar en el conocimiento de las interfases Pt/electrolito ácido acuoso/CO y Rh/electrolito ácido acuoso/CO, sin pretender con ello dar por cerrado el tema.

La obtención de una información sistemática hace necesario variar gran número de parámetros externos. De ellos, se eligió, aparte de las variables eléctricas o temporales, la composición de la solución, la temperatura y el estado energético de la superficie, si bien este último no es fácilmente cuantizable. El parámetro temperatura fue elegido con el objetivo de obtener datos cuantitativos de energías de activación. La composición de la solución modifica tanto la concentración como el tipo de aniones presentes así como el pH. De esta manera fue posible investigar si la reacción se veía afectada por una redistribución de sitios de adsorción debida al bloqueo de algunos de ellos por los distintos aniones, tal como sucede en la electroformación de los óxidos superficiales⁴⁶.

Para correlacionar los resultados con los modelos propuestos, dada la complejidad de los mismos, fue necesario recurrir a la simulación de curvas experimentales con el convencimiento de que, lejos de obtener datos cuantitativos aceptables, sólo se hacía una aproximación cualitativa a la descripción del sistema. La base teórica de los modelos empleados para reproducir las curvas experimentales, tomada de la descripción de sistemas gas-sólido, se presenta en el capítulo I.

El estudio de intermediarios adsorbidos producidos en una reacción electroquímica requiere el empleo de técnicas de relajación. Los fundamentos de los métodos empleados en este trabajo se exponen en el capítulo II y la descripción de los dispositivos experimentales se realiza en detalle en el capítulo III.

Para la simulación de curvas experimentales es necesario proponer un mecanismo para el proceso así como tener en cuenta los factores que los desvían de las condiciones ideales. Así, en el capítulo IV se describen algunas de las situaciones relacionadas con la reacción en estudio.

En el capítulo V se propone un modelo para la adsorción y electrooxidación de CO

sobre Pt que es analizado luego, en función de los cambios en las variables externas, en el capítulo VI. En el capítulo VII se presenta el problema de la disolución, en condiciones de circuito abierto, de la película de óxido electroformada sobre Pt y el comportamiento de esta interfase, en presencia de CO, en idénticas condiciones experimentales. Por último, en el capítulo VIII se analiza, siempre con técnicas potenciodinámicas, el comportamiento de la interfase Rh/HClO₄ 1M/CO y se establecen comparaciones acerca de las propiedades electrocatalíticas de Pt y Rh.

En los capítulos V a VIII, los resultados experimentales son discutidos e interpretados mediante modelos mecanísticos sencillos y en el capítulo IX se expone una síntesis de las principales conclusiones que se desprenden de toda la información presentada.

CAPITULO I

DESCRIPCION DEL SISTEMA ADSORBATO-ADSORBENTE

I.1- FUERZAS DE ADSORCION

Las fuerzas cohesivas de un sólido y las fuerzas de adsorción no difieren, en principio, de las fuerzas que se ejercen entre átomos libres y moléculas. Todas las fuerzas entre partículas tienen un origen común en las interacciones electromagnéticas entre núcleos y electrones. Estas fuerzas pueden ser débiles, del tipo Van der Waals, con las cuales no hay transferencia de carga ni se comparten electrones. Estos últimos alcanzan una nueva distribución de equilibrio pero permanecen con la partícula que entró en interacción con el sólido. Este fenómeno se denomina adsorción física. Las fuerzas de interacción pueden ser más fuertes y conducir a una transferencia de electrones o a compartirlos entre ambas especies. En este caso la molécula se halla unida a la superficie por solapamiento de uno o más de sus orbitales y el fenómeno se denomina quimisorción.

La adsorción física presupone que la superficie del adsorbente no se perturba y que su única función es la de proveer un campo de potencial para el adsorbato, el cual es tratado como una fase termodinámica separada. En la quimisorción, la superficie y el adsorbato son considerados como una nueva entidad química.

El concepto de unión quimisorptiva se ha ido desarrollando con la metodología habitual: de lo más simple a lo más complejo. Los primeros trabajos consideraron que un átomo simple reaccionaba con un único átomo superficial formando uniones iónicas o covalentes, en analogía con las moléculas diatómicas. Sobre esta base, se estimó la fuerza del enlace usando la aproximación de Pauling⁴⁷ o cálculos cuánticos⁴⁸ que podían incluir superficies heteropolares⁴⁹ o defectos de red⁵⁰. También se intentó correlacionar los orbitales d vacíos (o estados vacíos en la banda d) en los metales de transición con la capacidad quimisorptiva de los mismos.

Las superficies reales presentan varias complejidades que, hasta el presente, no han sido incorporadas en las teorías, problema que se hace extensivo al enlace quimisorptivo. Las superficies sólidas, no necesariamente están en equilibrio sino que se hallan "congeladas" en estados de no-equilibrio. Además, tienen perturbaciones e irregularidades que distan mucho de los ordenamientos uniformes que suponen los estudios teóricos. Estas dos últimas características proveen un espectro de energías para los sitios de adsorción y una distribución geográfica arbitraria de los mismos. Así, pueden tenerse si-

tios drásticamente diferentes tales como vacancias y átomos o iones intersticiales. Las superficies pueden ser completamente reconstruidas por el proceso de quimisorción tal como ocurre en la quimisorción disociativa de oxígeno sobre metales de transición⁵¹ donde los átomos metálicos se reordenan drásticamente por interacción con el adsorbato de manera tal que la superficie deja de ser un arreglo de átomos metálicos con átomos de oxígeno sobre ellos y pasa a ser una mezcla de ambos. Por último, las partículas quimisorbidas pueden interactuar entre sí provocando cambios en la unión con el metal⁵². Estos hechos dificultan la elaboración de un modelo global que describa completamente las propiedades del sistema adsorbato-adsorbente.

En general, el método empleado para explicar las propiedades del sistema quimisorativo en equilibrio sobre la superficie de un monocristal consta de los siguientes pasos⁵³:

- i) Una evaluación de la energía del estado fundamental para una única partícula que interactúa con la superficie, $U_n(r_j)$ en función de las coordenadas de todos los átomos de la superficie del adsorbato, en la aproximación de Born-Oppenheimer. En principio, no siempre pueden tomarse como fijas las coordenadas de los átomos superficiales ya que la superficie puede reconstruirse.
- ii) Un análisis de los efectos de interacción entre partículas adsorbidas.
- iii) Una combinación apropiada de (i) y (ii) mediante los métodos de la mecánica estadística.

Una aproximación al problema consiste en desdoblar el sistema en coordenadas que se mantienen fijas y un pequeño número de coordenadas, de las llamadas "coordenadas de reacción" las cuales varían durante el proceso de adsorción. Esta situación puede describirse mediante el diagrama de potencial unidimensional propuesto por Lennard-Jones⁵⁴ para la adsorción disociativa de una molécula diatómica que se aproxima a un cierto punto de la superficie, a lo largo de un línea perpendicular al plano superficial (Fig.I-1)

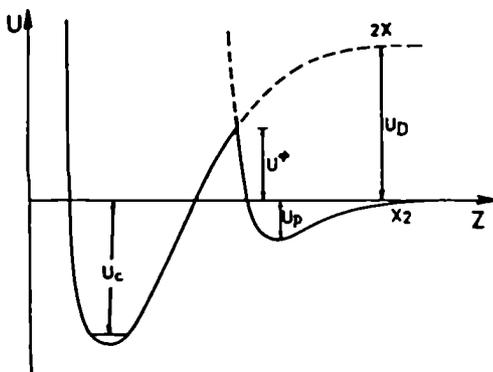


FIG.I.1.- Diagrama de energía potencial para la quimisorción disociativa de una molécula diatómica.

La curva de energía potencial para la interacción de la especie molecular X_2 presenta un mínimo relativo, U_F , debido a la adsorción física. Si la molécula se disocia en fase gaseosa y ambos átomos se dirigen hacia la superficie, la curva de energía potencial exhibe un mínimo profundo, U_C , en la proximidad de la superficie, debido a la formación del enlace quimisorbtivo. Una molécula diatómica que reaccione adiabáticamente con la superficie seguirá la línea llena en el diagrama de potencial resultante de las dos curvas de potencial. La altura de la barrera en el punto de intersección determinará la energía de activación, $U^\#$, para la adsorción disociativa.

Una superficie monocristalina presenta una estructura bidimensional periódica y, por consiguiente, U_C variará periódicamente puesto que la energía de unión es una función de la ubicación de la partícula adsorbida dentro de la celda unitaria de la red del sustrato. Esta situación se esquematiza en la figura I-2 para una orientación cristalográfica dada.

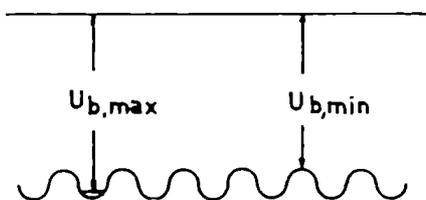


FIG. I.2.- Variación periódica del potencial de una partícula adsorbida a lo largo de la dirección superficial. $U_b = \frac{1}{2} (U_C + U_D)$ es la energía del enlace quimisorbtivo.

La variación $U_{b,max} - U_{b,min} = U_d^\#$ es, en general, considerablemente menor que $U_{b,min}$ y es la energía de activación para la difusión superficial en esta dirección. Se pueden distinguir dos casos:

i) $U_d^\# < kT$, en cuyo caso, la adsorción es no localizada y las partículas adsorbidas se mueven sobre la superficie pudiendo ser consideradas como un gas bidimensional.

ii) $U_d^\# > kT$ que corresponde a una adsorción localizada. Los grados de libertad translacional de la partícula adsorbida se transforman en modos de vibración centrados en el mínimo de energía potencial ("sitios de adsorción"). En este caso, la difusión superficial se lleva a cabo mediante saltos desde un mínimo de potencial a otro vecino.

En una buena aproximación, puede suponerse que las partículas adsorbidas ocupan los nodos de una red bidimensional que tiene las propiedades de simetría del sustrato. Si $U_d^\# \gg kT$ la frecuencia de salto es muy pequeña y la capa adsorbida es prácticamente inmóvil, con lo cual, para un cubrimiento dado, no se alcanza la configuración de equilibrio en un tiempo razonable. Esta configuración de equilibrio estará determinada por la interacción entre partículas adsorbidas.

I.2- INTERACCIONES ENTRE PARTICULAS ADSORBIDAS

En primera aproximación, las interacciones entre partículas adsorbidas impiden que haya más de una por sitio; esto equivale a un potencial de esferas duras y es la base de la isoterma de adsorción de Langmuir. Un modelo más sofisticado considera un potencial de interacción de pares entre las partículas adsorbidas tal como se muestra en la figura I.3a.

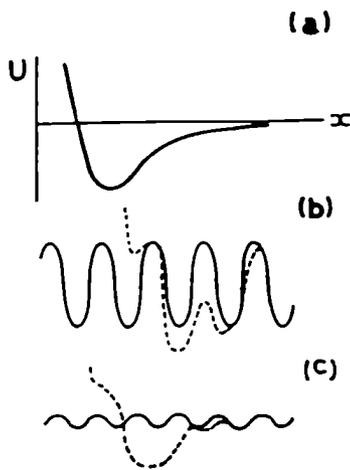


FIG.I.3- (a) Potencial de interacción entre las partículas adsorbidas en función de la distancia.

(b) y(c): Modulación del potencial de una partícula aislada (línea llena) por el potencial de interacción (a) para dar un potencial efectivo (línea punteada) característico de un gas reticular (b) y de configuraciones de adsorbato incoherentes (c).

(La línea llena representa el potencial a-priori de una única partícula)

Las interacciones pueden ser atractivas o repulsivas y, como consecuencia de éstas una partícula adsorbida modifica el potencial que "ve" una segunda partícula ubicada en una posición vecina y vice-versa. Así, desde el punto de vista energético, la superficie deja de ser uniforme. Las interacciones pueden ser analizadas como perturbaciones del potencial adsorbato-adsorbente tal como se muestra en la figura I.3.

I.2.1- Interacciones dipolo-dipolo

La quimisorción involucra especies diferentes (los átomos superficiales y el adsorbato) luego, no se espera que haya una unión perfectamente covalente. El momento dipolar efectivo, μ , del adsorbato puede ser calculado fácilmente midiendo el cambio en la función trabajo, $\Delta\phi$ ⁵⁵:

$$\Delta\phi = 4\pi n_s \mu \quad \text{I.1}$$

donde n_s es el cubrimiento expresado en partículas/cm² y $\Delta\phi$ y μ están expresados en unidades electrostáticas. Además, el momento dipolar está relacionado con el espesor efectivo de la capa dipolar, d :

$$\mu = ed \quad \text{I.2}$$

Para estimar d , se toma la componente de la unión perpendicular a la superficie⁵⁶ lo cual no deja de ser cuestionable ya que en general los centros de carga no necesariamente coinciden con los núcleos atómicos.

La aparición de esta capa dipolar sobre la superficie trae como consecuencia una interacción repulsiva entre pares de partículas adsorbidas, con un potencial que depende de la distancia entre las mismas, r :

$$U(r) = \frac{\mu^2}{r^3} \quad \text{I.3}$$

La energía de interacción total será función del número de partículas adsorbidas:

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n_s} u(r) \quad \text{I.4}$$

Evaluando la suma I.3 sobre todos los dipolos que interactúan por unidad de área, resulta ser⁵⁷

$$U(r) = \frac{1}{2} n_s^{5/2} \mu^2 \xi \quad \text{I.5}$$

donde ξ es un factor que varía muy poco y sólo depende del arreglo geométrico de los adsorbidos. Usualmente, $\xi = 9$ con lo cual la interacción repulsiva por partícula adsorbida será:

$$w \sim 4.5 n_s^{3/2} \mu^2 \quad \text{I.6}$$

La magnitud de w ⁵⁸, para el sistema CO-Pd(111) con $n_s = 10^{15} \text{cm}^{-2}$ es de 0.14 kcal/mol. Este efecto puede provocar una disminución continua de la entalpía de adsorción, Δh_{ad} con el aumento del cubrimiento y, se supone que esta magnitud es proporcional a la variación de la función trabajo, $\Delta\phi$

$$\Delta h_{ad} = \frac{\Delta\phi}{2} \quad \text{I.7}$$

Según Boudart⁵⁵ el factor 0.5 proviene de considerar que se ha formado una unión covalente y que por consiguiente, los electrones del metal se desplazan hacia un punto intermedio entre el metal y la región donde su densidad de carga es mayor después de formada la unión covalente. Sin embargo, se ha demostrado⁵⁶ que, aún para la adsorción de metales alcalinos sobre Ni, la fracción de carga transferida no excede el 11% lo cual es cualitativamente explicado en términos de dipolos mutuamente destructivos.

La mutua despolarización de los dipolos lleva a una variación no lineal del cambio en la función trabajo con el cubrimiento⁵⁷

$$\Delta\phi = \frac{4\pi\mu_0 n_s}{1 + q\alpha n_s^{5/2}} \quad \text{I.8}$$

donde μ_0 es el momento dipolar cuando $n_s \rightarrow 0$ y α la polarizabilidad.

I.2.2- Solapamiento de orbitales

Las moléculas quimisorbidas pueden tener un cierto grado de valencia no saturada, razón por la cual las partículas pueden interactuar entre sí formando uniones químicas por solapamiento de orbitales. Este es uno de los pilares de la catálisis heterogénea.

Las interacciones directas entre adsorbatos debidas al solapamiento de los orbitales dependen de la geometría y de la población del orbital y tendrá una componente análoga a la de las interacciones entre moléculas libres estables. Estas interacciones son fuertemente repulsivas en una escala de corto alcance y serán limitantes de la distancia mínima posible entre las moléculas adsorbidas y, por lo tanto, del grado de cubrimiento máximo.

Las interacciones entre adsorbatos, para sistemas que exhiben adsorción física, considerando a la fase adsorbida como un gas reticular han sido ampliamente estudiadas y las bases generales del método pueden ser aplicables para capas quimisorbidas⁵³. Para ello se supone⁵⁹ que la energía de interacción entre partículas adsorbidas puede descomponerse en dos términos: una energía repulsiva de discos duros, u_{hd} , para los pares de átomos que están separados por una distancia menor que σ y un término atractivo, u_{at} para pares más distantes:

$$u(r^*) = u_{hd}(r^*) + u_{at}(r^*) \quad \text{I.9}$$

donde se define, la distancia reducida, $r^* = r / \sigma$. La energía de discos duros se puede definir como:

$$\begin{aligned} u_{hd} &= +\infty & r^* < 1 \\ &= 0 & r^* > 1 \end{aligned} \quad \text{I.10}$$

Para analizar la dependencia que tendrá la entalpía de adsorción con el grado de cubrimiento es necesario calcular la integral de configuración para el sistema de N partículas en dos dimensiones, Z_N^{2D} , ya que

$$h_{ad} = k \left(\frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial N \partial (1/T)} \right)_{V,A,N} \quad \text{I.11}$$

siendo A el área total, V el volumen del gas y N el número de partículas adsorbidas.

En dos dimensiones, la integral de configuración es:

$$Z_N^{2D} = \frac{1}{A^N} \int_A \dots \int_A \exp \left[- \sum_i u(r_{ij}^*) / kT \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad \text{I.12}$$

Escribiendo el factor de Boltzman que aparece en la integral como:

$$\exp\left(-u_{(r^*)}/kT\right) = \exp\left(-u_{hd}/kT\right) \left\{ 1 - \frac{u_{at}(r^*)}{kT} + \frac{1}{2} \frac{u_{at}(r^*)^2}{kT} + \dots \right\} \quad \text{I.13}$$

la ecuación I.12 se reescribe como:

$$Z_N^{2D} = \frac{1}{A^N} \int_A \dots \int_A \exp\left[-\sum u_{hd}(r^*)/kT\right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\ - \frac{N(N-1)}{2A^N kT} \int_A \dots \int_A u_{at}(r^*) \exp\left[-\sum u_{hd}(r^*)/kT\right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad \text{I.14}$$

El factor de Boltzman para discos duros es nulo cuando los discos se solapan y coincide con la unidad cuando esto no ocurre. En consecuencia, el valor de la integral que depende sólo de este potencial es independiente de la temperatura.

Haciendo uso de la función de correlación para el sistema de discos duros, $g_{hd}(r^*)$ la expresión I.14 resulta ser:

$$Z_N^{2D} = \frac{1}{A^N} \int_A \dots \int_A \exp\left[-\sum u_{hd}(r^*)/kT\right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\ \times \left[1 - \frac{N^2}{2AkT} \int u_{at}(r^*) g_{hd}(r^*) d\vec{r} \right] \quad \text{I.15}$$

Luego, tomando el logaritmo de Z_N^{2D} (ya que este es el que se emplea para evaluar los parámetros termodinámicos) y, haciendo las aproximaciones convenientes, se obtiene:

$$\ln Z_N^{2D} = \ln Z_N^{hd} - \frac{N^2}{2AkT} \int u_{at}(r^*) g_{hd}(r^*) d\vec{r} \quad \text{I.16}$$

donde se ha definido a Z_N^{hd} como la integral de configuración para el sistema de discos duros. El segundo término de la ec. I.16 coincide con la energía asociada a las interacciones laterales, E_{lat} , de los $N^2/2$ pares de moléculas que interactúan, luego:

$$E_{lat} = \frac{N}{2A} \int u_{at}(r^*) g_{hd}(r^*) d\vec{r} \quad \text{I.17}$$

La evaluación de Z_N^{hd} se ha hecho por distintos métodos (Monte Carlo, Coeficientes del Virial, etc.) y una de las aproximaciones usuales consiste en suponer que cada molécula tiene sólo una cierta área libre, a_1 , sobre la superficie. Como la integral de configuración Z_N^{hd} es esencialmente el área libre para el sistema de N discos duros, puede escribirse;

$$Z_N^{hd} = \left(\frac{a_1}{A}\right)^N \quad \text{I.18}$$

La magnitud a_1 se obtiene considerando que el área disponible para cada molécula corresponde a la diferencia entre el área total, A y la co-área de todas las moléculas que se hallan sobre la superficie, Na_m :

$$\frac{a_1}{A} = 1 - \frac{N}{A} a_m \quad \text{I.19}$$

Si para $u_{at}(r^*)$ se toma un potencial de Lennard-Jones truncado (Fig.I.4),

$$u_{at}(r) = 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{I.20}$$

la energía asociada con la interacción de pares será, por la ecuación I.17, teniendo en cuenta que,

$$g_{hd}(r^*) = \begin{cases} 0 & r^* < 1 \\ 1 & r^* > 1 \end{cases} \quad \text{I.21}$$

$$\begin{aligned} E_{lat} &= \frac{N^2 \sigma^2}{2A} \int_1^{\infty} u_{at}(r^*) g_{hd}(r^*) 2\pi r^{*2} dr^* \\ &= - \frac{N^2 \epsilon_{LJ}}{A} \left(\frac{\pi \sigma^2}{4} \right) \left(\frac{12}{5} \right) \end{aligned} \quad \text{I.22}$$

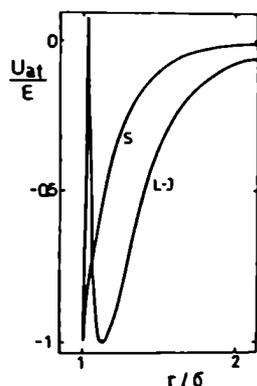


FIG.I.4.- Diagrama de los potenciales de Lennard-Jones truncado(L-J) y de Sutherland(S)

Para analizar la influencia del término E_{lat} en la entalpía de adsorción, es necesario conocer cómo varía dicho término con el número de partículas adsorbidas, N :

$$\frac{\partial E_{lat}}{\partial N} = - \frac{24}{5} \frac{N \epsilon_{LJ}}{A} \frac{\pi \sigma^2}{4} \quad \text{I.23}$$

Definiendo el grado de cubrimiento de la superficie, θ , como el área que ocupan

las N partículas sobre la superficie y, suponiendo a las moléculas esféricas, será:

$$\theta = \frac{N\pi\sigma^2}{4A} \quad \text{I.24}$$

y por lo tanto,

$$\frac{\partial E_{lat}}{\partial N} = -\frac{24}{5} \epsilon_{LJ} \epsilon \quad \text{I.25}$$

Introduciendo este resultado en la ecuación I.11 y teniendo en cuenta que Z_N^{hd} es independiente de la temperatura, resulta ser:

$$H_{ad} = N_a h_{ad} = -L \frac{\partial E_{lat}}{\partial N} \quad \text{I.26}$$

$$= \frac{24}{5} \epsilon_{LJ} \theta L \quad \text{I.26}$$

donde L es el número de Avogadro.

De igual modo, empleando un potencial de Sutherland (Fig. I.4) también se predice una variación lineal del calor de adsorción con el grado de cubrimiento.

Los parámetros del potencial de Lennard-Jones, ϵ_{LJ} y σ , no son exactamente iguales a los de fase gaseosa. Probablemente, ϵ_{LJ} sea menor⁶⁰ y σ sea mayor⁶¹.

Este tipo de interacciones han sido evidenciadas para altos cubrimientos en la adsorción de CO sobre metales del grupo de transición y, en ese caso, la molécula de CO adsorbida se ve ligeramente más "grande" que en la fase gaseosa⁶². Esto se debe, probablemente a que los orbitales 2π del CO están parcialmente ocupados cuando éste se halla sobre la superficie mientras que los mismos están desocupados en fase gaseosa y por consiguiente, la extensión de la molécula es menor en el caso del gas. Como consecuencia de lo anterior, el CO adsorbido interactúa a distancias mayores que en fase gaseosa.

El tratamiento presentado provee una de las posibles descripciones que explican la dependencia lineal del calor de adsorción con el grado de cubrimiento de la superficie. Otros autores han desarrollado modelos con los cuales pueden obtenerse otro tipo de dependencia.

Si se considera que la disminución del calor de adsorción es debida únicamente a repulsiones entre los vecinos más próximos, del tipo ion-ion o dipolo-dipolo se encuentra una variación lineal de esta magnitud con $\theta^{1/2}$ y $\theta^{3/2}$ respectivamente⁶³. Estas relaciones se obtienen si no se considera a la superficie como discreta sino que, la distancia r entre moléculas adsorbidas varía en forma continua con el grado de cubrimiento. También se puede considerar que, a altos cubrimientos, las moléculas de adsorbato están fuerza-

das a estar próximas entre sí y las fuerzas de "London" se tornan importantes. Esto agregaría un término atractivo proporcional a ϕ^3 .

Steele⁶⁴ propone como descripción más fina un desarrollo en serie de la función de correlación:

$$g_{hd}(r^*) = g_{hd}^0(r^*) + g_{hd}^1(r^*) + \dots \quad \text{I.27}$$

donde g_{hd} coincide con la ecuación I.21 y g_{hd}^0 es:

$$\begin{aligned} g_{hd}(r^*) &= 0 && r^* > 2 \text{ o } r^* < 1 \\ &= 4\pi \left[\pi - 2\text{sen}^{-1}(r^*/2) - (r^*/2)(4 - r^{*2})^{1/2} \right] && \text{I.28} \end{aligned}$$

Con esto,

$$H_{ad} = L\epsilon_{LJ} (4.8\theta + 5.76\theta^2) \quad \text{I.29}$$

y la concordancia con los resultados experimentales mejora en un 40% con respecto a la expresión I.26.

I.2.3- Interacciones indirectas

La interacción entre adsorbatos en un espacio libre disminuye rápidamente con la distancia de separación entre ellos (que es del orden de una unión química). Según Grimley⁶⁵, salvo en este corto rango de interacción directa, los adsorbatos interactúan indirectamente por mezcla con las funciones de onda electrónicas del sólido. Según este modelo se concluye que:

- i) las interacciones tienen carácter oscilatorio: pueden ser tanto atractivas como repulsivas.
- ii) sus valores son de un orden de magnitud menor que la fuerza del enlace quimisorbitivo.
- iii) decaen a valores menores que kT para distancias del orden de 2 o 3 espaciamentos de red.

Estas interacciones han sido estudiadas cuantitativamente por simulación de los datos experimentales de LEED para ad-átomos de oxígeno sobre W(211)⁶⁶.

En el caso de la admisión de una especie en una superficie pre-cubierta por otra, pueden hallarse variaciones de signo opuesto en la energía de desorción de la especie pre-adsorbida⁶⁷. Un ejemplo interesante es la adsorción de CO sobre Ni(111) previamente cubierto por oxígeno: la energía de ionización del nivel 4σ del CO aumenta alrededor de

0.3 eV con respecto a la obtenida para la adsorción de CO sobre la superficie limpia⁶⁸. El orbital 4σ no está involucrado en la unión quimisorbtiva sino que se halla localizado en el átomo de oxígeno que apunta hacia afuera de la superficie y hay una transferencia parcial de carga desde este nivel, a través de la molécula de CO y del sustrato hacia el átomo de oxígeno adsorbido en el sitio vecino, tal como se esquematiza en la figura I.5. En este caso, la energía de desorción del CO disminuye unas 3kcal/mol.

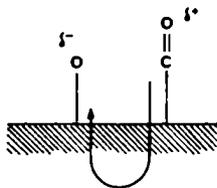


FIG.I.5.- Modelo para la transferencia parcial de carga para O y CO coadsorbidos sobre Ni(111)⁵³

I.3- FASES ADSORBIDAS ORDENADAS

El modelo descrito anteriormente para explicar desviaciones de la isoterma de Langmuir (que supone constante la energía de adsorción) fue obtenido suponiendo que las partículas ocupan los puntos de una red bidimensional con igual probabilidad. Con esto, se espera obtener una capa adsorbida con estructura 1×1 para $\theta = 1$, mientras que para $\theta < 1$, la distribución al azar de las partículas sobre los puntos de la red no debería conducir a ningún ordenamiento particular. Los diagramas obtenidos por difracción de electrones de baja energía (LEED) indican que las estructuras ordenadas de ad-átomos sobre una superficie, para cubrimientos menores que la monocapa, son más una regla que una excepción. Obviamente, esto es una consecuencia de la existencia de potenciales de interacción como los mostrados en la Fig.I.3. Se tendrán entonces dos situaciones diferentes:

- i) la distancia de aproximación entre los vecinos más próximos está gobernada por el potencial de interacción entre los mismos y no por la periodicidad de la red (Fig.I.3.c) con lo cual no se obtienen estructuras ordenadas.
- ii) la ubicación de las partículas adsorbidas queda determinada por la periodicidad de la red, obteniéndose estructuras ordenadas. El sistema se describe con el modelo del gas reticular antes mencionado.

Si la capa adsorbida está compuesta por dos especies, A y B, es necesario considerar las energías de interacción, u_{AA} , u_{BB} y u_{AB} con lo cual, la magnitud y el signo de $\Delta u = u_{AA} + u_{BB} - 2u_{AB}$ determinarán la forma del diagrama de fases. En este caso se distinguen dos casos límites:

- i) $\Delta u \gg kT$: se forma una fase regular mixta (adsorción cooperativa) con la aparición de nuevas periodicidades superficiales. Las energías de adsorción efectivas de A y B

se alterarán y lo mismo ocurrirá con sus respectivos momentos dipolares. Un ejemplo de esto es el sistema $O + CO / Ni(111)^{68}$ mencionado antes..

ii) $u \gg kT$: ambas especies son "inmiscibles" y coexisten en la superficie en dominios separados (adsorción competitiva). En este caso, sólo estarán influenciados por la segunda especie las partículas adsorbidas en los bordes de cada región.

I.4- ADSORCION IDEAL SOBRE UNA SUPERFICIE HETEROGENEA

Otra de las características de los sistemas reales adsorbato-adsorbente es que la superficie no es perfectamente homogénea sino que está formada por sitios que pueden agruparse en distintas clases.

Sea entonces, la energía de adsorción de una molécula sobre un sitio tipo M, $\epsilon_{(M)}$ y la fracción de sitios del tipo M, $f_{(M)}$. En esta aproximación puede entonces suponerse que el potencial de interacción gas-sólido para un sitio puede escribirse como

$$u(r) = \epsilon_{(M)} + \delta u(r) \quad I.30$$

donde $\delta u(r)$ es la variación de energía para una partícula que se mueve alrededor del sitio de adsorción.

En este caso, la integral de configuración para una única partícula será:

$$Z_1 = \int_V \sum_M B f_{(M)} \exp \{ -\epsilon_{(M)}/kT \} \exp \{ -\delta u(r)/kT \} d\vec{r} \quad I.31$$

donde la integral se extiende sobre el volumen v que ocupa una única molécula adsorbida y B representa el número total de sitios disponibles. La expresión I.31 para Z_1 puede separarse en dos partes; una dependiente de la distribución de sitios y otra que es función de las coordenadas de posición.

Usualmente se define el volumen asociado con un sitio libre, v_f como:

$$v_f = \int_{v_s} \exp \{ -\delta u(r)/kT \} d\vec{r} \quad I.32$$

con esta consideración, el parámetro Z_1 se reescribe como:

$$Z_1 = B v_f \sum_M f_{(M)} \exp \left[-\epsilon_{(M)}/kT \right] \quad I.33$$

Las fracciones $f_{(M)}$ caracterizan parcialmente el grado de heterogeneidad y es más conveniente trabajar con una distribución de sitios que sea función de la energía. Esta distribución puede ser representada como una función continua de ϵ , $f(\epsilon)$, de manera

tal que $f_{(\epsilon)} d\epsilon$ representa la fracción de superficie con energías entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$. Con estas consideraciones la ecuación I.33 toma la forma:

$$Z_1 = Bv_f \int \exp(-\epsilon/kT) f_{(\epsilon)} d\epsilon \quad \text{I.34}$$

En este desarrollo se ha supuesto que las partículas adsorbidas no interactúan entre sí luego,

$$Z_N = \int_v \dots \int \exp \left[- \sum_{i=1}^N u_{(r_i)}/kT \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

$$(Z_1)^N \quad \text{I.35}$$

y la entalpía molar de adsorción se obtiene reemplazando esta expresión en I.11:

$$h_{ad} = R \left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial (1/T)} \right) - N_a \frac{\int \epsilon \exp(-\epsilon/kT) f_{(\epsilon)} d\epsilon}{\int \exp(-\epsilon/kT) f_{(\epsilon)} d\epsilon}$$

$$R \left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial (1/T)} \right) - N_a \langle \epsilon \rangle \quad \text{I.36}$$

Aquí $\langle \epsilon \rangle$ representa la energía potencial promedio de un átomo aislado sobre una superficie heterogénea. El rango de integración de I.35 y I.38 debe ser tal que las energías de un sitio, ϵ , sean siempre negativas (estas energías representan un mínimo de energía y por lo tanto si son positivas dejarán de ser un mínimo). Otra restricción física es que estas energías no pueden ser infinitas, con lo cual el límite superior deberá coincidir con algún valor finito. Pese a esto, por conveniencia matemática, se toman las integrales de $-\infty$ a $+\infty$ o entre 0 y $+\infty$.

Según cual sea la forma elegida para $f_{(\epsilon)}$ será la dependencia que tendrá $\langle \epsilon \rangle$ con el número de partículas adsorbidas, obteniéndose, en general, que dicha variación es lineal o logarítmica.

I.5- APLICABILIDAD DE LOS MODELOS DE ADSORCION A LOS SISTEMAS ELECTROQUIMICOS

La observación experimental consistente en una disminución del calor de adsorción con el aumento del cubrimiento de la superficie puede ser explicada por diferentes modelos. En fase gaseosa y sobre superficies monocristalinas es posible, dentro de un cierto margen de error, discernir qué modelo es el que representa a un sistema particular. En ese medio, se pueden realizar varias experiencias complementarias que permiten conocer la estructura de la fase adsorbida, la cantidad que desorbe a una cierta temperatura, la frecuencia de vibración de los enlaces moleculares, etc.

Al estudiar una interfase electrodo-solución, la presencia de un medio conductor

impone condiciones muy diferentes. La adsorción de las distintas especies ya no se lleva a cabo sobre una superficie "limpia" sino que ésta se halla cubierta por moléculas del solvente, aniones y cationes. Luego, en sistemas acuosos, el proceso de adsorción corresponde a una reacción de reemplazo sobre la superficie⁶⁹. Si bien ambas interfases no son estrictamente comparables y, además la presencia del electrolito impide el uso de técnicas que permitan visualizar estructuras sobre la superficie, se puede suponer que las bases físicas que representan el sistema adsorbato-adsorbente son las mismas en ambos medios.

La falta de información acerca de la estructura de la fase adsorbida, aún empleando electrodos monocristalinos no permite separar ninguno de los modelos que explican la disminución del calor de adsorción con el grado de cubrimiento. En general, sólo se puede verificar una relación empírica. Para sistemas que presentan en ambas interfases una disminución lineal del calor de adsorción con el grado de cubrimiento (como es el caso de H_2 sobre los metales del grupo del platino) el parámetro de proporcionalidad correspondiente al medio electrolítico es unas 10 veces menor y este efecto es atribuido a la presencia del solvente.⁷⁰

CAPITULO II

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE INTERMEDIARIOS ADSORBIDOS

II.1- VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN DE ELECTRODO

La velocidad de los procesos heterogéneos es función de la energía de adsorción y de la concentración de las especies reaccionantes. Otro parámetro fundamental es la energía de activación de la reacción, que depende de la naturaleza de los reactivos y de las propiedades físico-químicas de la superficie del catalizador, tales como la función trabajo, concentración de defectos superficiales, distribución de energía de los sitios de adsorción, etc. Además, la presencia de intermediarios adsorbidos o de productos de la reacción puede actuar promoviendo o inhibiendo la reacción global.

La expresión que vincula la velocidad de la reacción con los parámetros anteriores es, según la teoría de las velocidades absolutas⁷¹:

$$\vec{v} = \kappa C \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^{\ddagger\circ}/RT) \quad \text{II.1}$$

donde C es la concentración del reactivo, κ es el coeficiente de transmisión (usualmente $\kappa = 1$) y $\Delta G^{\ddagger\circ}$ es la energía de activación standard. k , T y h tienen su significado habitual.

Un proceso electrocatalítico es un proceso heterogéneo en el cual se lleva a cabo una transferencia de carga. En este caso, la energía de activación es proporcional a una cierta fracción, β ($0 < \beta < 1$), de la diferencia de potencial electrodo-solución⁷²:

$$\Delta G^{\ddagger\circ} = \Delta G_q^{\ddagger\circ} + n\beta FE \quad \text{II.2}$$

siendo $\Delta G_q^{\ddagger\circ}$ la energía de activación química standard, n el número de electrones que se transfieren y E el potencial de la interfase. Con esto, la velocidad de la reacción es:

$$\begin{aligned} \vec{v} &= C \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_q^{\ddagger\circ}/RT) \exp(-n\beta FE/RT) \\ &= \frac{\vec{i}}{nF} \end{aligned} \quad \text{II.3}$$

luego, aparece un nuevo parámetro que influye en la velocidad de reacción que es la diferencia de potencial electrodo-solución. Este grado de libertad adicional, que puede ser fácilmente controlado, es una de las principales ventajas de las técnicas electroquí-

micas.

En las reacciones de electrodo, los intermediarios pueden aparecer únicamente en etapas de transferencia de carga o bien en reacciones de quimisorción (disociativas o no) seguidas o acopladas con una etapa de transferencia de carga.

Los métodos disponibles para el estudio de procesos de sorción en fase gaseosa, basados en el pasaje de radiación a través de la interfase, no pueden ser empleados en presencia de una fase líquida. Sólo técnicas radiativas que involucran longitudes de onda cercanas al visible, tales como la elipsometría o la reflectancia, pueden ser usadas para estudiar los procesos que tienen lugar en la interfase electrodo-solución.

II.2- FUNDAMENTOS DE LOS METODOS ELECTROQUIMICOS

La velocidad de una reacción de transferencia de carga es proporcional a la corriente generada por ese flujo de electrones y por lo tanto, puede medirse directamente y hasta valores muy pequeños, con una precisión adecuada. Esto permite minimizar el tamaño de la muestra, aún para superficies metálicas pulidas, lo cual es muy ventajoso.

La metodología de las técnicas electroquímicas consiste en evaluar la carga involucrada en los procesos faradaicos que ocurren sobre el electrodo y que conducen a la formación o remoción de capas superficiales que, en general, no superan a la monocapa.

Estos procesos superficiales están limitados, química y electroquímicamente, por la cantidad de materia que interactúa con o sobre el catalizador y por lo tanto, los métodos empleados para estudiarlos deben ser transitorios. Para ello, es necesario apartar la reacción del equilibrio o del estado estacionario con un pulso impuesto al sistema, para que éste luego evolucione hacia un nuevo estado estacionario. Se analiza entonces la respuesta a este pulso en función del tiempo y de allí se obtiene la información cinética de los procesos que tienen lugar sobre la superficie del electrodo.

La magnitud de la carga, q , necesaria para alcanzar un determinado grado de cubrimiento, θ , es proporcional al mismo⁷⁰:

$$q = Q \theta \quad \text{II.4}$$

siendo Q la carga necesaria para completar una monocapa.

La variación de la carga q con la diferencia de potencial de la interfase representa un valor de capacidad, C_{ad} , denominada pseudo-capacidad de adsorción:

$$C_{ad} = \frac{dq}{dE} = Q \frac{d\theta}{dE} \quad \text{II.5}$$

Este parámetro, definido y medido como una capacidad, se origina por un proceso de transferencia de carga (faradaico) a través de la interfase y no por un almacenamiento de cargas a ambos lados de la interfase, tal como ocurre en un electrodo idealmente polarizado⁷² (no faradaico). De allí el nombre de pseudo-capacidad, que la diferencia de la capacidad de la doble-capa, C_{dc} ⁷³, y del concepto electrostático de un capacitor.

La representación eléctrica equivalente de un electrodo idealmente polarizado consiste en un acoplamiento de capacidades que representan a la capa difusa y las capas externa e interna de Helmholtz. En una reacción de transferencia de carga que no involucra intermediarios adsorbidos, la corriente tendrá una componente asociada con los cambios estructurales de la interfase por modificación del exceso de carga en la superficie, análoga a la corriente de carga o descarga de un capacitor. Asimismo, hay otra componente que representa el flujo de electrones debido a la reacción de transferencia de carga. Estos dos procesos ocurren en paralelo y se pueden representar por un circuito equivalente como el de la figura II.1

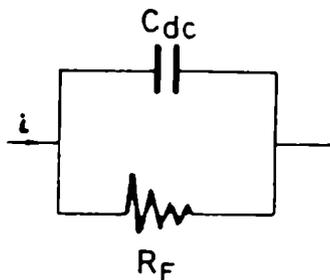


FIG.II.1.- Circuito equivalente para una reacción de transferencia de carga sin intermediarios adsorbidos.

Al estar presente cierta concentración de intermediarios adsorbidos, la corriente no involucrada en el reordenamiento de la doble capa tendrá ahora una componente capacitiva asociada con la pseudo-capacidad de adsorción, C_{ad} , que debe estar en paralelo con los otros componentes del circuito equivalente (Fig.II.2).

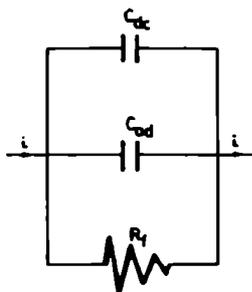


FIG.II.2.- Circuito equivalente para una reacción de transferencia de carga que involucra intermediarios adsorbidos.

Para la evaluación cuantitativa de los procesos superficiales relacionados con el mecanismo de una reacción, es necesario separar las componentes faradaicas y no faradaicas en la señal que corresponde a la respuesta global del sistema, ya sea ésta de corriente o de potencial.

Por estar asociados con movimientos de carga de corto alcance, los procesos no faradaicos ocurren en tiempos menores que 10^{-6} o 10^{-7} segundos⁷⁴. La determinación de los mismos deberá hacerse en tiempos muy cortos o con técnicas de alta frecuencia. Las técnicas electroquímicas que se emplean para obtener información acerca de los procesos faradaicos tienen acoplada la respuesta de la carga y descarga de la doble capa y proveen una información global del comportamiento de ésta, en el rango de potencial para el cual no hay transferencia de carga.

Las principales técnicas empleadas para el estudio electroquímico de los procesos superficiales que tienen lugar en la interfase electrodo-solución se resumen en la tabla II.1. Allí se presentan los distintos métodos, la perturbación empleada, el transitorio registrado y la información que de éste se obtiene, sólo para el caso más simple de cada técnica. Todas ellas admiten variaciones más o menos sofisticadas, ya sea por aplicaciones repetitivas de la perturbación (por ejemplo, los métodos de doble pulso) o por superposición de una modulación de la misma (voltametría modulada, electrorreflexión modulada).

La información cinética que puede extraerse de la voltametría cíclica así como de las curvas de evolución libre del potencial se expondrá a continuación, para diversos mecanismos e isothermas de adsorción, en virtud de que son los métodos empleados en el presente trabajo.

II.3-DESCRIPCIÓN GENERAL DEL METODO DE BARRIDO LINEAL DE POTENCIAL

El método de barrido lineal de potencial fue propuesto por Sevcik⁷⁵ como técnica polarográfica rápida. Delahay⁷⁶ desarrolló la teoría para procesos controlados total o parcialmente por difusión, que fuera extendido por Nicholson y Shain⁷⁷ para reacciones controladas por difusión con un paso de transferencia de carga o con reacciones químicas acopladas. Will y Knorr⁷⁸, aplicaron esta técnica para estudiar procesos de adsorción con transferencia de carga cuando la cinética es controlada por la electronación/ de-electronación de las especies y no por el transporte de los reactivos en la solución y la reacción se limita a la formación o remoción de una monocapa de especies adsorbidas sobre la superficie.

TABLA II.1.1.- ALGUNOS METODOS PARA ESTUDIAR PROCESOS SUPERFICIALES EN EL ELECTRODO

METODO	PERTURBACION	TRANSITORIO REGISTRADO	INFORMACION OBTENIDA
Galvanostático	Escalón controlado de corriente	Potencial - tiempo	Carga y cubrimiento en función del potencial o del tiempo. No permite identificar la naturaleza de las partículas adsorbidas.
Galvanostático diferencial	Igual que el anterior pero con salida electrónica diferencial.	Simultáneamente potencial-tiempo y dE/dt - tiempo	Carga y cubrimiento en función del potencial o del tiempo. Permite resolver diferentes intermediarios adsorbidos.
Evolución de potencial a circuito abierto.	Apertura del circuito después de polarizar el electrodo.	Potencial - tiempo	Pseudocapacidad de adsorción. Provee información complementaria a la obtenida por polarización directa.
Potenciostático	Escalón de potencial.	Corriente - tiempo	Carga y cubrimiento por integración del transiente. Es apropiado para estudiar mecanismos de nucleación.
Voltimetría cíclica	Barrido lineal de potencial: $E = E_0 + vt$ $v = dE/dt$	Corriente - tiempo o corriente-potencial en forma cíclica.	Carga y cubrimiento por integración del transitorio en un rango de potencial. Excelente resolución de procesos superficiales sucesivos.
Impedancia Faradaica	Señal alterna: $E = E_0 + \text{sen} \omega t$	Respuesta periódica $I-t$ en el plano complejo.	C_{ad} o C_{ad} según la frecuencia empleada. Interpretación teórica muy complicada.
Espectroscopía de masa electroquímica	BLP con $3 \text{sv} \times 50 \text{mV/s}$ electrodo poroso acoplado a UHV, cámara de ionización y a un espectrómetro de masa.	Determinación simultánea I-E y cantidad CO_2 generado sobre el electrodo.	Determinación directa in situ de la cantidad de CO_2 adsorbida o desorbida, acoplada con la información electroquímica. ¹³ Detecta hasta 10^{13} moléculas de CO_2 . Es útil para el estudio de espesores del orden de la monocapa.
Elipsometría	Trasiente eléctrico acoplado con luz elípticamente polarizada.	Corriente-potencial. Variación de fase y amplitud de la luz.	Espesor e índice de refracción de una película transparente depositada sobre un sustrato cuyas constantes ópticas son conocidas.
Electroreflectancia.	Trasiente eléctrico acoplado con luz linealmente polarizada.	Cambios relativos de la reflectancia de la superficie en función de E y λ .	Determinación simultánea del cubrimiento y la estructura de la especie adsorbida.

II.3.1- Forma de la perturbación potencial-tiempo

Como ya se ha dicho, la perturbación consiste en aplicar al electrodo una señal de potencial que varía linealmente con el tiempo. La señal aplicada se describe matemáticamente:

$$E = E_i + vt \quad 0 < t < \lambda \quad \text{II.6.a}$$

$$E = E_i + 2v\lambda - vt \quad t > \lambda \quad \text{II.6.b}$$

si se considera que el barrido inicial es en sentido anódico. E_i representa el potencial al cual se comienza a barrer con velocidad v , y λ es el tiempo transcurrido entre el inicio y la inversión del barrido. Simultáneamente con la aplicación de la perturbación, se registra la respuesta de corriente en función del potencial. Estos registros corriente-potencial se denominan "voltagramas" o "voltamperogramas". En la figura II.3 se muestran esquemáticamente la variación de la corriente con el tiempo para un electrodo de platino en solución ácida.

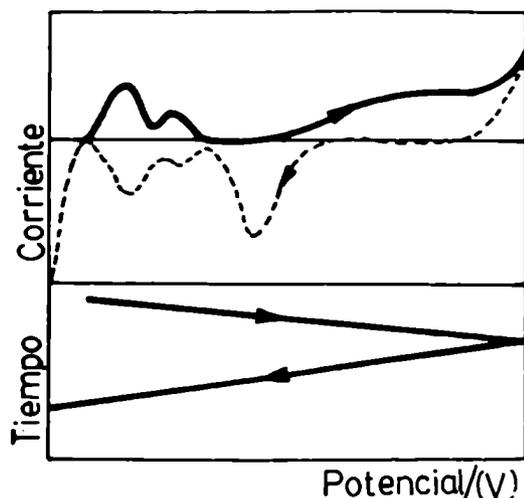


FIG. II.3.- Respuesta en corriente asociada a un barrido de potencial triangular (BTP)

De las tres variables involucradas (V, t, i) sólo una de ellas actúa como variable independiente ya que se regula externamente la relación entre potencial y tiempo, representada por:

$$v = \frac{dE}{dt} \quad \text{II.7}$$

Según Bockris⁷⁹, la densidad de corriente en los diagramas corriente-potencial es análoga a la intensidad de absorción o emisión de fotones en los espectros IR y en base a esto halla una correlación entre el peso individual de un proceso catódico con la espectroscopía de absorción y de uno anódico, con la espectroscopía de emisión.

Los voltogramas son realmente espectros de los procesos que ocurren en la superficie del electrodo, en función de sus cambios relativos de energía libre⁸² puesto que la distinción de procesos que ocurren en una escala de potencial es equivalente a la resolución de los mismos en una escala de energía libre, ya que ambas variables están linealmente vinculadas. En este sentido, se puede decir que la voltametría es una técnica análoga a la espectroscopía de desorción térmica^{80,81}, en la cual se realiza un barrido lineal de la temperatura, con la ventaja adicional que, si la adsorción es con transferencia de carga, también puede obtenerse el espectro de adsorción. Esto ha permitido emplear la teoría desarrollada para interpretar los espectros de desorción térmica en el análisis de las curvas corriente-potencial.

II.3.2- Determinación del cubrimiento y la pseudocapacidad de adsorción a partir de los voltamperogramas.

Sea un proceso simple de adsorción con transferencia de carga, representado por la reacción:



la corriente asociada con los dos procesos posibles es, según la ecuación II.3:

$$\vec{i} = Fk_1 (1 - \theta_A) C_{A^-} \exp \left[\beta FE/RT \right] \quad \text{II.8}$$

$$\overleftarrow{i} = Fk_{-1} \theta_A \exp \left[-(1 - \beta) FE/RT \right] \quad \text{II.9}$$

donde ahora la concentración de los reactivos para la reacción directa, es equivalente al producto de la concentración de la especie que se adsorbe y la concentración de sitios libres en la superficie del metal mientras que, para la reacción inversa, coincide con la fracción de superficie cubierta, θ_A . Las constantes de velocidad k_1 y k_{-1} incluyen la parte química de la energía de activación así como los términos pre-exponenciales que no dependen de la concentración de especies reactivas.

Dado que el potencial es una función del tiempo, la corriente también lo será, con lo cual es posible, para todo tiempo t , la determinación de la corriente neta, $i = i(t)$.

Uno de los parámetros que se obtiene de los voltamperogramas es el grado de cubrimiento alcanzado por la especie A, θ_A . Para ello se emplea la ecuación II.4, recordando que la densidad de corriente faradaica es el flujo de carga producido por la reacción;

$$i_F = \frac{dq}{dt} = Q \frac{d\theta_A}{dt} \quad \text{II.10}$$

luego,

$$\Theta_A = \int (i_F/Q) dt \quad \text{II.11}$$

Introduciendo en (II.11) la velocidad de barrido (II.7), se tiene,

$$\Theta_A = \int (i_F/vQ) dE \quad \text{II.12}$$

o bien, para el caso en que la especie A se desorbe a partir de un cierto cubrimiento inicial, $(\Theta_A)_0$:

$$\Theta_A = (\Theta_A)_0 - \int (i_F/vQ) dE \quad \text{II.13}$$

Por otra parte, el flujo total de carga se puede expresar como:

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dE} \frac{dE}{dt} = v \frac{dq}{dE} \quad \text{II.14}$$

de donde resulta:

$$i = Cv \quad \text{II.15}$$

donde C es la capacidad asociada con el proceso electroquímico y representa la suma de las dos componentes capacitivas de la figura II.2:

$$C = C_{dc} + C_{ad} \quad \text{II.16}$$

luego,

$$i = vC_{dc} + vC_{ad} \quad \text{II.17}$$

o bien, usando la expresión de C_{ad} (II.5), en función de Θ_A ,

$$i = vC_{dc} + vQ \frac{d\Theta_A}{dE} \quad \text{II.18}$$

El primer término de la ec. II.17 corresponde a la corriente, i_{dc} , asociada con la carga y descarga de la doble capa mientras que el segundo término da cuenta de la corriente, i_F , debida a los procesos faradaicos. Si se supone que la corriente i_{dc} es constante a lo largo de todo el rango de potencial en el cual se efectúa el barrido, la expresión II.17 provee una forma diferencial ($d\Theta_A / dE$) de la isoterma electroquímica para la adsorción de la especie A.

El perfil potenciodinámico permite conocer las variaciones de la pseudocapacidad de adsorción con el potencial a velocidad de barrido constante, tal como se deduce de las ecuaciones II.14 a II.18. Por consiguiente, las curvas C_{ad} -E son equivalentes a las curvas corriente-potencial y los picos de corriente, resultantes de la aplicación de un barrido de potencial, se conocen como picos pseudocapacitivos. Estos picos aparecen en la zona de potencial correspondiente a la formación o eliminación del interme-

diario adsorbido. Su forma, altura y ubicación en la escala de potencial dependen del mecanismo por el cual se forma o se elimina el intermediario.

II.3.3- Factores que distorsionan las curvas potenciodinámicas

i) resistencia ohmica

La falta de compensación de la caída ohmica existente entre el electrodo de trabajo y el de referencia produce una disminución de la altura del pico de corriente, un ensanchamiento del mismo y su desplazamiento hacia mayores valores de potencial⁸³. Estos efectos son más importantes cuando se trabaja con altas velocidades de barrido o con soluciones de baja conductividad así como también, cuando se acumulan sobre la superficie especies no conductoras

ii) impurezas en la solución electrolítica

La presencia de impurezas orgánicas provoca alteraciones importantes en los perfiles corriente-potencial debido a su adsorción, especialmente en el rango de potenciales en que no hay electroadsorción/electrodesorción de ad-átomos de H y O.

En general, cuando se usan drogas de alta pureza, el principal foco de impurezas está en el agua utilizada para la preparación de soluciones. Se adopta como criterio de pureza de la misma la comparación de un perfil potenciodinámico de Pt en H_2SO_4 1N, tomado como patrón⁸⁴. En estas condiciones, las impurezas orgánicas provocan la disminución de los picos de adsorción y desorción de hidrógeno debido a que bloquean sitios de adsorción. Asimismo, las etapas iniciales de la electroadsorción de oxígeno se ven inhibidas y aparecen corrientes faradaicas en la región de potencial correspondiente a la doble capa eléctrica.

II.4- DESCRIPCIÓN GENERAL DEL MÉTODO DE EVOLUCIÓN LIBRE DE POTENCIAL

Este método, que sólo se emplea como técnica complementaria, es un caso particular del método galvanostático⁷⁰ en el cual, luego de polarizar el electrodo, el circuito se abre, es decir, se le envía un pulso de corriente nula. Bajo estas condiciones el sistema evoluciona hacia un potencial de reposo que puede o no coincidir con el de equilibrio. La forma típica de un transitorio E-t luego de una polarización anódica es la de la figura II.4.

Tomando como circuito equivalente de los procesos de electrodo el de la fig. II.2, la región I corresponde a la descarga de la doble capa. En la región II, C_{ad} toma valores apreciables y la disminución de potencial es lenta debido a que la reacción procede en condiciones de quasi-equilibrio. Una vez agotada la especie, el potencial

decae nuevamente al que corresponde al equilibrio de un nuevo proceso pseudocapacitivo (región IV) y así sucesivamente hasta que se alcanza el potencial de reposo del sistema en la región V.

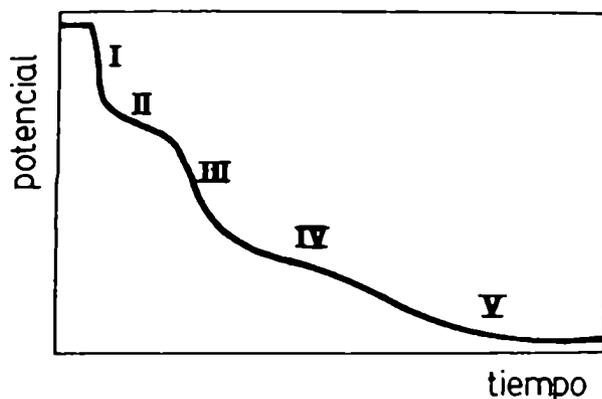


FIG.II.4.- Evolución del potencial to abierto.

En un transitorio galvanostático, la densidad de corriente total, i , se emplea en la carga de la doble capa (i_{dc}), en cambiar la concentración de equilibrio de las especies que se descargan (i_{ad}) y en alguna reacción de electrodo (i_E):

$$i = i_{dc} + i_{ad} + i_E \quad \text{II.19}$$

donde,

$$i_{dc} = C_{dc} \frac{dE}{dt} \quad i_{ad} = C_{ad}(E) \frac{dE}{dt} \quad \text{II.20}$$

Bockris y Kita⁸³ analizaron la forma de las ecuaciones correspondientes a un proceso de adsorción dependiente del potencial:



para el cual, en condiciones de quasi-equilibrio se cumple que:

$$\bar{k}_A (1 - \theta_A) C_{A^+} \exp \left[-\beta F(E - E_{eq})/RT \right] = \bar{k}_A \theta_A \exp \left[(1 - \beta) F(E - E_{eq})/RT \right] \quad \text{II.21}$$

donde E_{eq} es el potencial de equilibrio para la reacción en cuestión. Con esto puede obtenerse θ_A ,

$$\theta_A = \frac{K_A \exp \left[F(E - E_{eq})/RT \right]}{1 + \frac{K_A}{C_{A^+}} \exp \left[F(E - E_{eq})/RT \right]} \quad \text{II.23}$$

donde K_A es \bar{k}_A^+ / \bar{k}_A . Derivando esta última expresión con respecto a E se encuentra:

$$C_{ad}(E) = Q \frac{d\theta_A}{dE} = \frac{QF}{RT} \frac{K_A}{C_{A^+}} \frac{\exp[F(E - E_{eq})/RT]}{\{1 + \frac{K_A}{C_{A^+}} \exp[F(E - E_{eq})/RT]\}^2} \quad \text{II.24}$$

Introduciendo esta última expresión en II.21 y teniendo en cuenta que, en este caso, $i = 0$, se obtiene la relación E-t buscada:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{-i_E}{C_{dc} + \frac{QF}{RT} \frac{K_A}{C_{A^+}} \frac{\exp[F(E - E_{eq})/RT]}{\{1 + \frac{K_A}{C_{A^+}} \exp[F(E - E_{eq})/RT]\}^2}} \quad \text{II.25}$$

La determinación de la corriente i_E puede no ser sencilla. Esta corriente está vinculada con la resistencia R_F (Fig.II.2) y, en analogía con los circuitos eléctricos,

$$i_E = \frac{E}{R_F} \quad \text{II.26}$$

El potencial puede expresarse como el asociado a la descarga de un capacitor a través de una resistencia:

$$E = E_0 e^{-t/\tau} \quad \text{II.27}$$

donde τ es:

$$\tau = RC_T + R(C_{dc} + C_{ad}) \quad \text{II.28}$$

y, derivando la ecuación II.27 respecto al tiempo,

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{\tau} E_0 e^{-t/\tau} = \frac{E}{\tau} \quad \text{II.29}$$

se puede obtener el valor de τ de la pendiente del transitorio E-t en la región I (Fig. II.4) para $t \rightarrow 0$. Como en esta región, $C_{ad} \rightarrow 0$ y $C = C_{dc}$, conociendo a esta última, puede obtenerse R_F y, por II.25, a partir de la pendiente de la región II se calcula el valor de K_A .

II.5- VENTAJAS DEL EMPLEO DE LA VOLTAMETRIA CICLICA

La posibilidad que ofrece esta técnica de variar la velocidad de barrido hace que, según cual sea la reacción en estudio, ésta puede ser analizada en condiciones de quasi-equilibrio (velocidades lentas) o transitorias (velocidades altas).

El método de BTP permite también diferenciar claramente si el proceso de adsorción está controlado por difusión o por transferencia de carga a partir de la relación entre el cubrimiento y la velocidad de barrido. Un control difusional implica una variación lineal del cubrimiento con $v^{1/2}$ 77 mientras que, si el paso determinante de la velocidad es la transferencia de carga, hay una relación lineal entre el cubrimiento y la velocidad de barrido⁸⁶.

Puede resultar conveniente combinar barridos lineales de potencial con otras señales. Algunas combinaciones posibles son:

i) Potenciostatización seguida de BLP

Resulta interesante, especialmente cuando se estudian procesos de electrodo vinculados con la desorción de una o más especies, variar el cubrimiento de las mismas. Para ello se antepone al BLP, o al BTP, un cierto tiempo t_{ad} durante el cual el potencial del electrodo se mantiene constante. Con esto, variaciones de t_{ad} introducen modificaciones en el cubrimiento inicial de la especie a desorber electroquímicamente y así, a partir de la carga puesta en juego en la región de potencial en que la especie se desorbe, puede obtenerse información acerca de la cinética de adsorción siempre y cuando la desorción siga un mecanismo global simple.

En el caso de la mayoría de las sustancias orgánicas, t_{ad} está vinculado con el tiempo de adsorción de la misma y por lo tanto, es necesario que la velocidad del BLP posterior sea suficientemente rápida de manera tal que se pueda asegurar que la sustancia sólo se ha adsorbido durante el tiempo de potenciostatización. Para la elección de la velocidad del BLP, se toma como criterio que las curvas corriente-potencial obtenidas en presencia y en ausencia de la sustancia que se estudia coincidan cuando $t_{ad} \rightarrow 0$.

En general, cuando el potencial correspondiente al tiempo de espera es suficientemente anódico, pero sin llegar a la zona de desprendimiento de oxígeno, el metal, que ya ha formado una cierta cantidad de óxido superficial, continúa la formación del mismo. Así, pueden formarse sub-monocapas o multicapas de óxido o bien redistribuirse las especies formando estructuras de mayor energía o "envejecidas"^{17,23,24}.

ii) Evolución de potencial a circuito abierto seguida de un BLP

Esta combinación es particularmente útil cuando se quiere conocer la cantidad de sustancia adsorbida o desorbida durante el tiempo en que el sistema permanece a circuito abierto. Mediante un llave de corte electrónica de respuesta rápida es posible conectar o desconectar el BLP cuando el barrido pasa por un determinado potencial. De este modo, el voltamperograma representa la respuesta electroquímica de las especies presentes después de la evolución de potencial.

CAPITULO III

ARREGLO EXPERIMENTAL EMPLEADO

III.1- CELDA DE MEDIDA

Las experiencias fueron realizadas con una celda de vidrio Pyrex (Fig.III.1), provista de una camisa del mismo material que permite la termostatación del sistema por circulación de líquido a través de la misma. El cabezal de la celda se ajusta por medio de una junta esmerilada y contiene los esmeriles necesarios para introducir un burbujeador para N_2 , otro para CO , los electrodos de trabajo y auxiliar y una trampa para la salida de los gases.

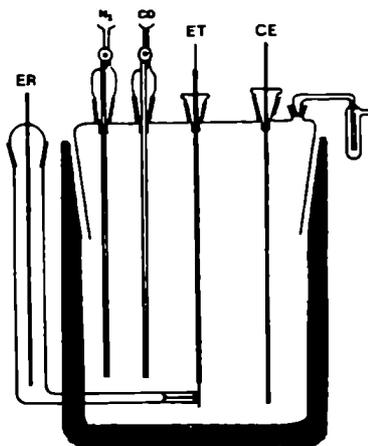


FIG.III.1.- Esquema de una celda de medida.

Los burbujeadores, fabricados también en vidrio Pyrex permiten, por medio de una llave de Teflon de tres vías, que el gas burbujee en la solución o bien que ésta se mantenga en la atmósfera del gas, asegurando así la saturación de la misma.

El electrodo de referencia es alojado en un compartimiento separado que se comunica con la celda a través de un capilar de Luggin-Haber, al extremo del cual se coloca el electrodo de trabajo. Este capilar cumple funciones de punta de prueba y permite que se genere una superficie isopotencial entre el interior y el extremo del capilar, minimizando así la caída ohmica existente entre la punta del capilar y el electrodo de trabajo.

jo. La separación entre estos dos elementos debe estar en el orden del doble del diámetro del capilar. Si la distancia entre ambos es menor que este valor, pueden producirse efectos de apantallamiento de la superficie ocasionando una inhomogeneidad local en la distribución de la corriente y del potencial. Por otra parte, cuanto mayor es la distancia entre estos dos elementos, mayor es la caída ohmica.

Otro tipo de celda empleada (Fig.III.2) fue una de tres compartimientos. Esta, también fabricada en vidrio Pyrex, tiene al contraelectrodo alojado en un compartimiento separado por una llave de vidrio del que contiene al electrodo de trabajo. Esta celda fue usada para comprobar que la respuesta obtenida no se debe a la difusión de productos formados en el electrodo auxiliar hacia el seno de la solución. La celda de tres compartimientos no fue empleada en todas las experiencias pues presenta dos grandes desventajas: requiere un gran volumen de solución y no puede usarse para experiencias de alta velocidad debido a la resistencia que introduce la llave que separa los compartimientos.

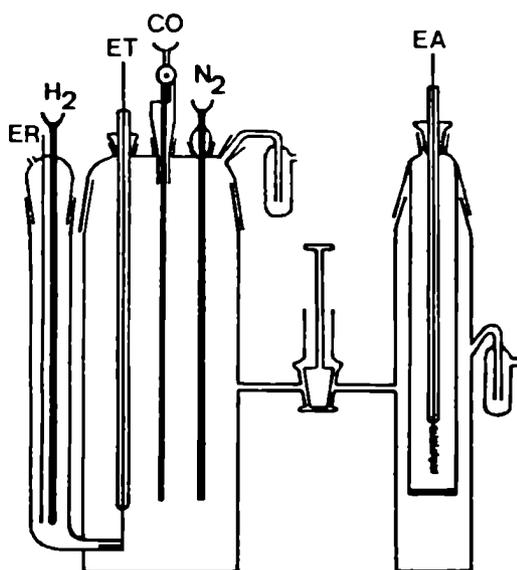


FIG.III.2.-Esquema de celda de tres compartimientos

III.2- ELECTRODOS

III.2.1- Electrodo de trabajo.

Este consiste en un alambre del catalizador que se estudia montado sobre vidrio blando y ajustado al cabezal de la celda con un adaptador cónico de Teflon que se ajusta al esmeril correspondiente. El empleo de vidrio blando permite una mejor adherencia entre el metal y dicho material impidiendo las filtraciones de la solución.

Los metales usados fueron Pt y Rh, ambos Johnson-Matthey, espectroscópicamente puros, de 0.5 y 1 mm de diámetro respectivamente.

La limpieza de los mismos se realiza mediante un pulido mecánico con alúmina y posterior inmersión en ácido sulfúrico concentrado, caliente, durante 30 minutos. A continuación se los enjuaga repetidas veces con agua tri-distilada. Una vez que el electrodo está limpio, en las experiencias posteriores se lo enjuaga solamente con agua trides- tilada y se lo guarda de un día para otro en una vaina de vidrio Pyrex perfectamente limpia.

III.2.2- Electrodo auxiliar.

En el trabajo con Pt se emplearon dos tipos diferentes de contraelectrodos, obteniéndose idénticos resultados:

i) un alambre de platino de área tres veces mayor que la correspondiente al electrodo de trabajo montado, como éste, en vidrio blando y metido en una vaina que contiene una placa de vidrio sinterizado en el extremo inferior.

ii) una varilla de carbón vítreo montada en Teflon donde el contacto se realiza por medio de un resorte y una bolilla tal como puede verse en la figura III.3.

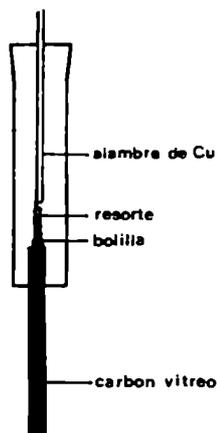


FIG.III.3.- Esquema del contraelectrodo de carbón vítreo

Para el trabajo con electrodos de Rh, el contraelectrodo consistió en un alambre del mismo metal.

III.2.3-Electrodos de referencia

Inicialmente se trabajó con un electrodo reversible de hidrógeno fabricado en el laboratorio con un alambre de platino platinado a partir de una solución de ácido cloroplatínico⁸⁷. el cual, una vez alojado en el compartimiento de la celda era sometido a un permanente burbujeo de hidrógeno.

Este electrodo de referencia fue reemplazado por uno de mercurio-sulfato mercurioso, también fabricado en el laboratorio⁸⁷, que tiene la ventaja de no introducir oscilaciones en el sistema por el burbujeo de gases.

III.3- DROGAS

Las drogas empleadas para preparar las distintas soluciones fueron de calidad pro-análisis (Merck). Las diluciones se realizaron con agua tridestilada, cumpliendo con los requisitos de pureza habituales en este tipo de métodos⁸⁴.

Las soluciones de HClO_4 fueron hechas con droga Suprapure (Merck) y en este caso, tanto la preparación de la solución como el llenado de la celda se realiza en atmósfera de nitrógeno.

Para el electrodo de referencia reversible de hidrógeno se empleó H_2 especial (La Oxígena, pureza 99.995%, impurezas presentes: oxígeno y agua en cantidades menores que 5 vpm).

Como atmósfera inerte se empleó nitrógeno (la Oxígena, calidad N-4, pureza 99.998% impurezas: oxígeno y agua en cantidades menores que 5 vpm) al cual se le eliminó el oxígeno presente por circulación a través de un tren purificador⁸⁸. El gas pasa por una trampa sumergida en aire líquido y luego por una solución de sulfato crómico que contiene granallas de Zn amalgamadas. En presencia de oxígeno, el par redox actúa sobre éste reduciéndolo. El gas pasa luego por una trampa de ácido sulfúrico concentrado y finalmente por una de agua tridestilada.

El monóxido de carbono se sintetizó en el laboratorio por reacción entre ácidos fórmico y sulfúrico⁸⁹, ambos de calidad p.a. (Merck).

III.4- ELIMINACION DE MATERIA ORGANICA

La experimentación con electrodos de alta actividad catalítica requiere que se minimicen las impurezas presentes ya que éstas pueden adsorberse sobre la superficie y dar una respuesta similar a la de los fenómenos que se estudian o distorsionarla.

Para eliminar esta contaminación del material de vidrio, éste se limpia con solución alcalina de K_2MnO_4 caliente, lavándolo luego con solución ácida de H_2O_2 y finalmente con mezcla sulfonítrica caliente. Una vez enjuagado el material con agua tridestilada, se lo expone a vapores de la misma en un equipo diseñado para tal fin.

Para el transporte de gases hacia la celda se emplean tubos espiralados de cobre que se ajustan a los burbujeadores por medio de un juego de esmeriles esféricos. Este sistema elimina cualquier posibilidad de contaminación debida a la volatilización de fracciones de bajo peso molecular de los polímeros con los cuales se fabrican las manijas que usualmente se emplean para tal fin.

III.5- SISTEMA DE TERMOSTATIZACION

Se empleó un termostato-criostato marca Edmund Buhler que, provisto de una doble bomba impelente-aspirante, permite la recirculación externa del líquido de termostatización. Para el trabajo a temperaturas mayores que la ambiente se usó como líquido de recirculación agua destilada y, para temperaturas menores que ésta, etanol.

III.6- DISPOSITIVOS ELECTRONICOS

III.6.1- Potenciostato

Este dispositivo electrónico permite controlar externamente la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y referencia, variando la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el auxiliar^{90,91}. Un esquema de los componentes de la celda y las resistencias entre ellos se presenta en la figura III.4.

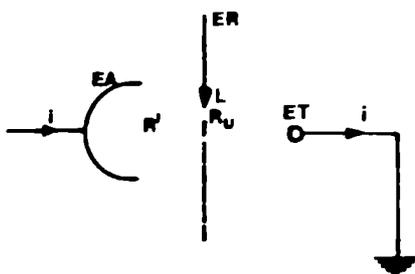


FIG.III.4.- Esquema de celda de tres electrodos L:capilar de Luggin-Haber;EA:electrodo auxiliar ER:electrodo de referencia;ET:electrodo de trabajo;R':resistencia entre L y EA;R_U:resistencia entre L y ET.

Ignorando los elementos capacitivos, la resistencia total de la celda es:

$$R_T = R_U + R' + R_F \quad \text{III.1}$$

donde R_U es la resistencia entre el electrodo de trabajo y el extremo del capilar de Luggin-Haber; R' es la resistencia entre el mismo capilar y el electrodo auxiliar y R_F es la resistencia faradaica debida al proceso de transferencia de carga que tiene lugar en la interfase electrodo de trabajo-solución.

La diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia será:

$$E_{T,R} = E_T - iR_U - E_R \quad \text{III.2}$$

siendo E_T y E_R los potenciales de los electrodos de trabajo y referencia medidos respecto a tierra. Como el electrodo de trabajo se mantiene al potencial de tierra mediante un seguidor de corriente (Fig.III.5), la expresión anterior se reduce a:

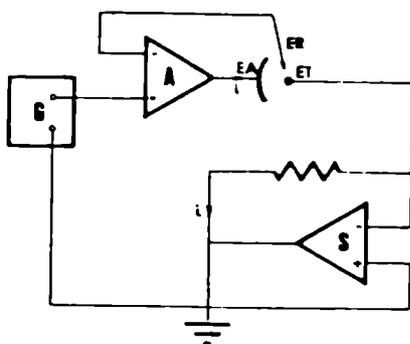


FIG.III.5.- Esquema de un potenciostato simple. S: seguidor de corriente;G: generador de funciones de potencial;A: amplificador diferencial.

$$E_{TR} = -iR_u - E_R \quad \text{III.3}$$

y, mediante el amplificador diferencial A (Fig.III.5) la corriente de salida, i se ajusta automáticamente de manera tal que,

$$E_i = iR_u + E_{ref} \quad \text{III.4}$$

El potencial de entrada, E_i puede variar de acuerdo a cualquier programa que le suministre el generador de funciones de potencial, G, dentro de los límites de respuesta del potenciostato.

Como el potencial controlado tiene una contribución (iR_u) debida a la resistencia finita de la solución, será necesario compensar este término para controlar únicamente la caída de potencial en la interfase electrodo de trabajo-solución.

En este trabajo se empleó un potenciostato rápido Tacussel (Type PIT-20 2x) con tiempo de respuesta de 2×10^{-7} seg. El potencial máximo de salida es de $\pm 20V$ y la corriente máxima, 2A. La caída ohmica se corrigió con un compensador de caída ohmica, también marca Tacussel, Type CDC0 y una caja externa de resistencias Honeywell.

Algunas experiencias se realizaron con un potenciostato LyP Electrónica M2 cuyo tiempo de respuesta es 3×10^{-6} seg. La tensión de referencia interna máxima es $\pm 3V$ y la externa, $\pm 4V$. Este potenciostato posee resistencias para compensar la caída ohmica, entre 10 y 100 $k\Omega$ a fondo de escala.

III.6.2- Llave de corte

Esta llave, construida en el laboratorio, es intercalada entre el potenciostato y el electrodo de trabajo. Para su construcción se empleó un relevador de mercurio Western Electric y el circuito se alimenta por una pila de 45 V. El tiempo de respuesta de la llave es del orden de 10^{-10} seg.

III.6.3- Generador de funciones de potencial.

El potencial aplicado al sistema es suministrado por medio de un generador de funciones de potencial. Este potencial es una función temporal únicamente si su variación con el tiempo es mucho menor que el tiempo de respuesta del potencióstato.

La función de potencial puede descomponerse en fragmentos tales que la relación potencial-tiempo, dE/dt , sea constante, siendo dicha magnitud la velocidad de barrido de potencial, v . En este trabajo se han empleado distintos tipos de programas potencial-tiempo (Fig.III.6) dependiendo de la información requerida en cada caso.

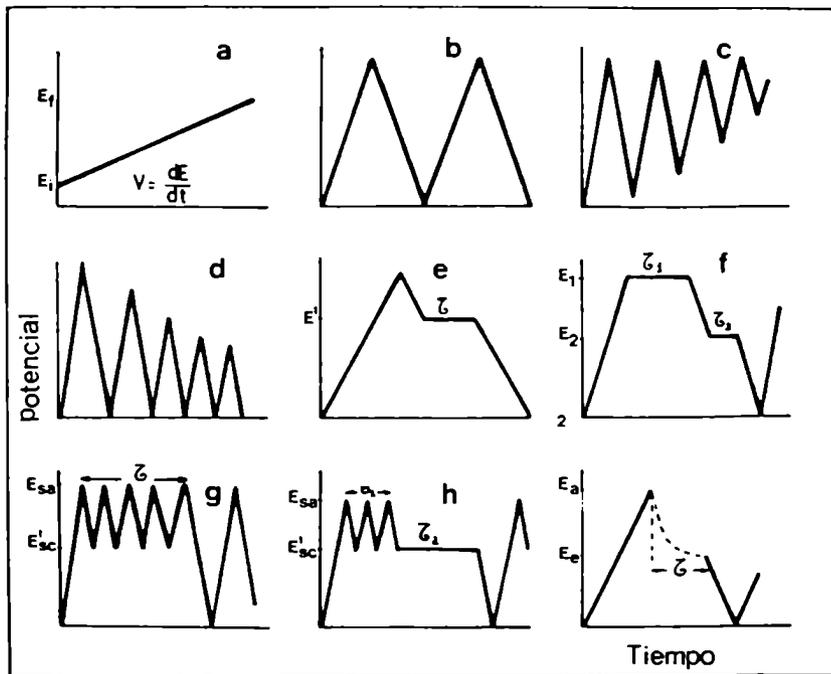


FIG.III.6.- Esquema de distintos programas de perturbación potencial-tiempo.

La figura III.6,a muestra el programa E-t para un único barrido de potencial entre E_i y E_f . El barrido de potencial puede aplicarse en forma cíclica, ya sea con un único ciclo o como ciclos repetitivos (Fig.III.6,b). En ciclos repetitivos puede mantenerse constante la velocidad de barrido, variándose la amplitud por modificación del potencial del extremo catódico (Fig.III.6,c) o del extremo anódico (Fig.III.6,d).

En la perturbación de la figura III.6,e, se intercala en la rampa un segmento de pendiente nula en el cual se mantiene constante el potencial E' durante un tiempo τ . Puede realizarse una combinación de varios segmentos de potencial constante con otros de potencial variable (Fig.III.6,f).

Otro tipo de perturbación consiste en realizar, durante un tiempo τ , una serie de

barridos de potencial de menor amplitud entre el extremo anódico, $E_{s,a}$ y un potencial de corte, $E'_{s,c}$ (Fig.III.6,g) y este programa puede combinarse con un segmento de velocidad nula (Fig.III.6,h). También puede estudiarse la respuesta a una señal como la de la figura III.6,j, donde al alcanzarse el potencial $E_{s,a}$, se abre el circuito con una llave de corte, dejando evolucionar libremente el potencial durante un cierto tiempo τ después del cual se realiza nuevamente un BLP.

La implementación experimental de este tipo de señales se logró con un "Générateur de Signaux Arbitraires Tacussel (Type G.S.A.T.P.)" el cual consta con ocho paneles colocados en cajas intercambiables, cada uno de los cuales representa un segmento del programa a usar. Con este generador de señales de potencial se pueden obtener señales triangulares formadas por segmentos múltiples cuyas pendientes se ajustan individualmente y señales rectangulares formadas por segmentos múltiples de pendiente nula. Estas formas de señales corresponden a dos modos diferentes de operación. Las señales triangulares son producidas por integración de una corriente que cambia con el valor de potencial hasta que se alcanza un potencial prefijado y se produce el cambio de segmento. Las señales rectangulares son generadas por un amplificador que transforma una corriente en potencial.

Para cualquier segmento puede ajustarse el nivel y la duración y por lo tanto los programas pueden emitirse en un único ciclo o en forma repetitiva. El equipo permite trabajar en un rango de velocidades comprendidas entre 10^{-3} y 10^5 V/seg. y la duración de los segmentos de pendiente nula varía entre 10^{-4} y 10^4 seg. El máximo potencial de salida es 20V.

Este generador de señales permite el trabajo con un número menor de paneles. Para ello se sustituyen aquellos que no van a emplearse por otros que tienen la propiedad de completar el circuito sin introducir señales parásitas en la transición del control de un panel a otro.

III.7- DISPOSITIVOS PARA EL REGISTRO

Dependiendo de la velocidad y de la complejidad de la señal de perturbación empleadas la respuesta del sistema puede registrarse por medio de un registrador X-Y, un osciloscopio o un registrador de transitorios.

III.7.1- Registrador X-Y.

Los perfiles corriente-potencial barridos a velocidades menores que 0.5V/seg. fueron registrados mediante un registrador Omhigraphic, "Huston Instruments" cuya exactitud es $\pm 0.2\%$ y su linealidad, $\pm 0.1\%$. La aceleración de la pluma es mayor que 2500cm/s^2 .

El eje X puede gobernarse con un módulo con base tiempo de manera de poder también realizarse registros Y-t.

III.7.2- Osciloscopio y cámara fotográfica

En las experiencias de alta velocidad de barrido, el registro se hizo mediante un osciloscopio marca Tecktronix, tipo 502A de doble haz. El aparato cuenta con placas que permiten deflechar horizontalmente uno de los puntos sobre la pantalla lo que lo transforma en un trazador X-Y de simple haz. La sensibilidad de este equipo va desde 0.1mV/cm hasta 20mv/cm en ambos ejes. El aparato también permite su utilización como dispositivo con velocidades de barrido comprendidas entre 1 μ s/cm y 5s/cm.

Los registros se fotografiaron con una cámara "J. Laugham Thompson Ltd" con control manual, usando película Isopan-ISS (Agfa-Gevaert) de 21 Din.

III.7.3- Registrador de transitorios

Para algunas experiencias a alta velocidad se empleó un registrador de transitorios PAR 4101 que permite la acumulación de datos en 1024 posiciones de memoria y con una velocidad de barrido máxima de 50 μ s por punto.

Este dispositivo permite hacer luego registros corriente-tiempo en el registrador Y-t a una velocidad conveniente para el uso del mismo.

La máxima sensibilidad del aparato es ± 100 mV y con máxima atenuación, ± 10 V. El equipo posee un filtro pasa bajos de 6dB por octava para reducir las componentes de entrada de alta frecuencia.

Este equipo no es tan versátil como un osciloscopio y por lo tanto no puede ser empleado para programas potencial-tiempo muy complejos. No obstante, es particularmente útil cuando se desea integrar las áreas que encierran las curvas corriente-potencial ya que permite el registro en un tamaño apropiado, minimizándose así el error en la determinación de las mismas.

III.8- METODO DE MEDIDA

Dependiendo de la velocidad de barrido, y por lo tanto, del dispositivo empleado para el registro se emplearon dos circuitos de medida diferentes.

i) Circuito 1:

Tanto en las experiencias realizadas a bajas velocidades de barrido como en aquellas en que el registro se hizo con osciloscopio se empleó el potencióstato Tacussel antes mencionado. En este caso, la respuesta en corriente es medida a través de una resistencia patrón intercalada en la conexión del potencióstato al contraelectrodo.

El potencial fue medido directamente de la salida del generador de funciones de potencial a excepción del caso en que se registra la evolución libre de potencial para el cual se mide directamente de los bornes de los electrodos de trabajo y referencia. El circuito de medida se presenta en la figura III.7.

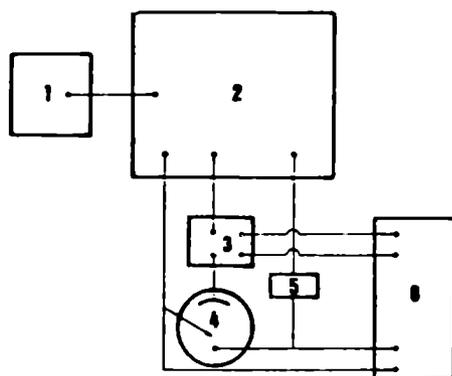


FIG.III.7.- Circuito 1.

- 1-Generador de funciones de potencial
- 2- Potenciostato
- 3- Caja de resistencias
- 4- Celda de medida
- 5- Llave de corte
- 6- Registrador X-Y u osciloscopio

ii) Circuito 2:

Las experiencias registradas con el registrador de transitorios se hicieron usando el potenciostato LyP y el circuito de medida es el de la figura III.8. En este caso la corriente se lee en el registrador Y-t después de haber sido acumulada en los 1024 puntos del registrador de transitorios. El uso de este dispositivo no permite el uso del potenciostato Tacussel pues este tiene salida de corriente en forma diferencial. En este circuito, el osciloscopio es usado en el modo Y-t y sirve para sincronizar el inicio de la acumulación de datos en el registrador de transitorios.

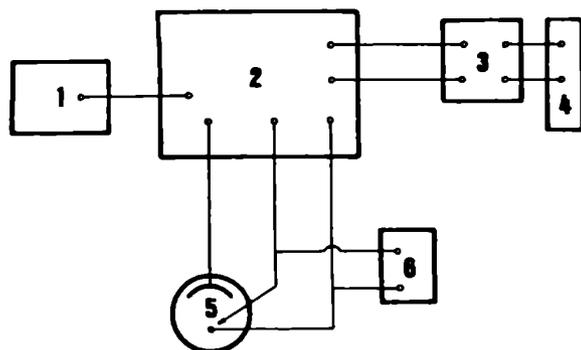


FIG.III.8.- Circuito 2

- 1- Generador de funciones de potencial
- 2- Potenciostato
- 3- Registrador de transitorios
- 4- Registrador Y-t
- 5- Celda de medida
- 6- Osciloscopio

III.9- INTEGRACION DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES

En los casos en que interesaba conocer la carga debida a la adsorción o desorción de las distintas especies se integraron las curvas voltamétricas en el rango de potencial apropiado para cada caso.

El método de integración consiste en leer las coordenadas de puntos sucesivos para integrar numéricamente la curva obtenida según la ecuación⁹²:

$$\int_a^b s(x) dx = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{2} (x_{i+1} - x_i)(y_i + y_{i+1})$$
$$\sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{24} (x_{i+1} - x_i)^3 [s''(x_i) + s''(x_{i+1})] \quad \text{III.5}$$

En cada intervalo (x_i, x_{i+1}) la función $s(x)$ es un polinomio de tercer grado y su derivada segunda, $s''(x)$ es lineal siendo, por lo tanto, exacta la regla de Simpson en dicho intervalo.

Para llevar a cabo este cálculo, se utilizó una calculadora Hewlett-Packard 9825A con registrador acoplado. Los valores (x,y) que definen cada punto son entrados en el programa cuya salida proporciona el valor de la integral III.5 y el gráfico de la función integrada. Esto último permite comprobar que el gráfico de la función $s(x)$ coincide exactamente con la curva experimental que se integra.

CAPITULO IV

ANALISIS TEORICO DE LAS CURVAS CORRIENTE-POTENCIAL Y DE LOS PARAMETROS QUE DE ELLAS SE OBTIENEN

Los voltamperogramas obtenidos experimentalmente pueden simularse mediante modelos que dan cuenta de los procesos químicos y electroquímicos que tienen lugar en la superficie del electrodo así como de las interacciones entre los intermediarios formados. En general se encuentran modelos mecanísticos relativamente sencillos que reproducen los resultados en forma aceptable. Sin embargo, la interpretación sería más real si se planteara una continuidad de estados entre reactivos y productos. En estas condiciones, las ecuaciones matemáticas que representan a la reacción en estudio contienen gran número de parámetros de ajuste con lo cual la simulación pierde sentido.

Los modelos propuestos hasta el presente para representar los perfiles corriente-potencial son exclusivamente mecanísticos, es decir, se proponen una serie de pasos que conducen a la formación de distintos intermediarios hasta la formación del producto. Como muchos de estos intermediarios permanecen sobre la superficie del catalizador, normalmente se introducen términos que dan cuenta de las interacciones entre éstos o de la heterogeneidad superficial, que modifican la energía de activación involucrada en cada paso. La superficie del catalizador es considerada como inerte; no se toman en cuenta las modificaciones que sufre por la presencia de una capa adsorbida, las cuales pueden ser muy importantes y dar origen a superficies reconstruidas diferentes a la inicial.

La validez de las técnicas de simulación es, pues, limitada. Sólo permiten una aproximación cualitativa al problema en estudio ya que pueden existir varios conjuntos de parámetros ajustables que reproduzcan la misma solución.

IV.1- SIMULACION DE VOLTAMPEROGRAMAS: CASO DE UNA UNICA ESPECIE ADSORBIDA.

IV.1.1- Condiciones de Langmuir.

Este modelo es el más simple y fue desarrollado por Gileadi y Srinivasan⁸⁶ para una reacción del tipo:



Las condiciones de Langmuir imponen una dependencia de la energía libre para la

adsorción con el grado de cubrimiento lo cual simplifica notablemente el desarrollo matemático del problema.

IV.1.1.a- Las hipótesis del modelo

Las suposiciones para este caso son⁸⁶:

- la reacción en ambas direcciones está controlada por el paso de transferencia de carga y no hay ninguna contribución difusional.
- la especie adsorbida A sólo puede desorberse por ionización según la reacción IV.I en el rango de potencial adecuado.
- la concentración de reactivos en el plano externo de Helmholtz es unitaria e independiente de la diferencia de potencial metal-solución, razón por la cual se omitirá este término.
- se desprecian los efectos de la doble capa difusa con lo cual, la caída de potencial a través de la capa de Helmholtz coincide con el potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el de referencia a menos de una constante.
- en el rango de potencial en que tiene lugar la adsorción de A, $i_{dc} \ll i_F$ luego, es

$$i_F \quad \text{IV.1}$$

IV.1.1.b- Forma del perfil corriente-potencial

Los casos límites, que permiten un análisis sencillo, dependen de la relación entre las velocidades directa (v_1) e inversa (v_{-1}). Si $v_1 \approx v_{-1}$, la reacción IV.I se encuentra en un estado de quasi-equilibrio. Si, en cambio, $v_1/v_{-1} \gg 1$, el proceso es irreversible y sólo se considera la mayor de las velocidades.

En todos los casos se parte de considerar que, en el instante t , la densidad de corriente neta será:

$$i_F = \vec{i} - \overleftarrow{i} \quad \text{IV.2}$$

que, según las ecuaciones II.8 y II.9 puede expresarse:

$$i_F = k_1 (1 - \theta_A) \exp(\beta FE/RT) - k_{-1} \theta_A \exp -(1 - \beta) FE/RT \quad \text{IV.3}$$

donde k_1 y k_{-1} agrupan los términos pre-exponenciales independientes del grado de cubrimiento que aparecen en las ecuaciones II.8 y II.9 y se definen como constantes específicas de velocidad cuando la diferencia de potencial de la interfase es nula. Las mismas tienen unidades de mA/cm^2 .

La forma de la curva corriente-tiempo (o potencial) para todo el rango deseado se obtiene resolviendo la ecuación diferencial que resulta al igualar II.10 con IV.3, que proporciona además la curva correspondiente a la variación del cubrimiento con el poten

cial, es decir, la isoterma de adsorción. El problema se resuelve con cualquiera de los métodos numéricos desarrollados en el Apéndice A. Las curvas anódica y catódica correspondientes al mecanismo IV.I se muestran en la figura IV.1 donde se ha representado directamente la pseudocapacidad de adsorción para distintas velocidades de barrido.

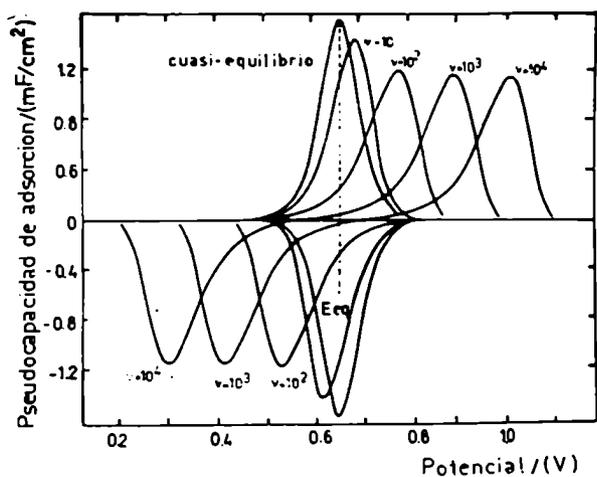


FIG.IV.1.- Voltagramas teóricos correspondientes al mecanismo IV.I para distintas velocidades de barrido²³. $k_1 = 10 \text{ mA/cm}^2$; $k_{-1} = 10 \text{ mA/cm}^2$
 $\beta = 0.5$; $Q = 0.16 \text{ mC/cm}^2$; $RT/F = 25 \text{ mV}$

IV.1.1.c- Casos límites

Las condiciones límite de reversibilidad o irreversibilidad del proceso dependen de la velocidad de barrido. Si ésta es suficientemente lenta, el sistema ajusta su cubrimiento al correspondiente al equilibrio para cada potencial por lo tanto, la perturbación potenciodinámica no llega a apartar al sistema de su estado de equilibrio. Por otra parte, si la velocidad es suficientemente alta, para cada potencial se habrá alcanzado un cubrimiento determinado en condiciones de total irreversibilidad.

Caso reversible

Cuando la reacción IV.I está en un estado de quasi-equilibrio, se encuentra una expresión analítica para la relación corriente-potencial y corriente-cubrimiento:

$$\frac{QFK_1}{RT} \frac{\exp(-EF/RT)}{K_1 + \exp(-EF/RT)} v \quad \text{IV.4.a}$$

$$i = \frac{QF}{RT} v \theta_A (1 - \theta_A) \quad \text{IV.4.b}$$

donde K_1 relaciona las constantes de velocidad k_1 y k_{-1} :

$$K_1 = k_1/k_{-1} \quad \text{IV.5}$$

En este caso, el potencial, la altura y el cubrimiento correspondientes al máximo del pico pseudocapacitivo se obtienen planteando la condición de máximo:

$$\left. \frac{di}{dE} \right)_{i_M, E_M, \theta_M} = 0 \quad \text{IV.5}$$

$$E_M = \frac{RT}{F} \ln K_j \quad \text{IV.7}$$

$$i_M = \frac{QF}{4RT} v \quad \text{IV.8}$$

$$\theta_M = 0.5 \quad \text{IV.9}$$

Luego, si el proceso analizado experimentalmente es reversible en un cierto rango de velocidades, se deberá observar que el pico pseudocapacitivo crece en forma proporcional al aumento de la velocidad sin desplazarse a lo largo del eje de potencial.

Caso irreversible

Si en el mecanismo IV.1 las condiciones impuestas son tales que se puede despreciar la reacción inversa, la relación explícita corriente-potencial es más compleja que para el caso anterior pero igualmente analítica⁸⁶.

$$\ln i_M = \ln k_1 - k_1 \frac{RT}{Qv\beta F} \exp(\beta E_i / RT) \{ \exp[\beta(E - E_i)F/RT] - 1 \} + \frac{\beta FE}{RT} \quad \text{IV.10}$$

donde E_i surge de emplear la ecuación II.6.a en la deducción.

La ecuación IV.10 predice una relación de Tafel cuando el segundo término de la expresión de la derecha es despreciable frente al tercero. Además, cuando el término $\{ \exp[\beta(E - E_i)F/RT] - 1 \}$ admite un desarrollo en serie de potencias, se obtienen rectas de Tafel cuya pendiente depende de la velocidad de barrido.

Para este caso, los parámetros correspondientes al máximo son:

$$i_M = \frac{1}{e} \frac{Q\beta F}{RT} v \quad \text{IV.11}$$

y, si se considera que $(k_1 RT / Q\beta v F) \exp(\beta E_i F / RT) \ll 1$,

$$E_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{Q F}{k_1 RT} + \frac{RT}{\beta F} \ln v \quad \text{IV.12}$$

$$1 - \theta_M = \frac{1}{e} \quad \text{IV.13.a}$$

o bien,

$$\theta_M = 0.63 \quad \text{IV.13.b}$$

Nuevamente hay una proporcionalidad entre la altura de pico y la velocidad de barrido mientras que el máximo se desplaza en la escala de potencial con una ley que depende linealmente con $\ln v$.

Resumiendo, para un proceso reversible, a medida que el potencial progresa, de acuerdo con la relación IV.3, la corriente que circula se emplea en ajustar el cubrimiento a sus valores de equilibrio para cada potencial⁹³. Este ajuste del cubrimiento es reversible, dentro de los límites de significación experimentales, siempre que \bar{i} y \bar{i} se incrementen de igual modo al aumentar la velocidad. Cuando una de las reacciones comien

ce a dominar sobre la otra, habrá un desplazamiento del pico de corriente hacia valores de potencial más anódicos, hasta converger a una dependencia lineal con $\ln v$ (ec.IV.12) cuando la velocidad de barrido es suficientemente alta y puede despreciarse la reacción inversa. Esta situación se muestra gráficamente en la figura IV.2, para distintos valores de k_1 y k_{-1} .

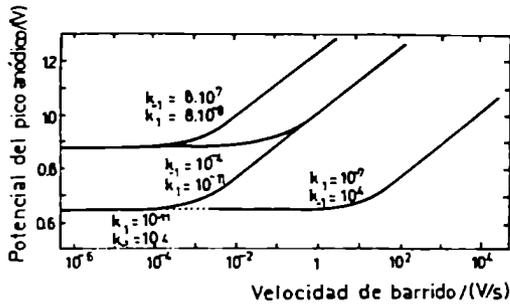


FIG.IV.2.- Variación del potencial de pico con la velocidad de barrido para distintos valores de k_1 y k_{-1} ²³

IV.1.1.d- Influencia de los distintos parámetros de ajuste en la forma del perfil potenciodinámico.

Los parámetros ajustables que incluye este modelo son: las constantes de velocidad, k_1 y k_{-1} , la densidad de carga necesaria para formar una monocapa, Q , y el factor de simetría, β . A continuación se analizará cómo afecta cada una de estas magnitudes la forma del voltamperograma, así como la posición y altura del pico de corriente y la ley de corrimiento con la velocidad de barrido.

*Constantes de velocidad, k_1 y k_{-1}

El potencial de pico en condiciones de equilibrio, E_{eq} , se obtiene igualando las ecuaciones II.8 y II.9 para $\theta_A = 0.5$ que es el cubrimiento que corresponde al máximo del pico (ec.IV.9):

$$k_1 \exp\{\beta FE_{eq}/RT\} = k_{-1} \exp\{-(1 - \beta)FE_{eq}/RT\} \quad \text{IV.14}$$

luego,

$$E_{eq} = (RT/F) \ln(k_1/k_{-1}) = -(RT/F) \ln K_1 \quad \text{II.15}$$

La ecuación IV.3 puede expresarse en términos de E_{eq} :

$$Q \frac{d\theta_A}{dt} = K_0 (1 - \theta_A) \exp\{\beta F(E - E_{eq})/RT\} - \theta_A \exp\{-(1 - \beta)F(E - E_{eq})/RT\} \quad \text{IV.16}$$

con

$$K_0 = k_1 \exp(\beta FE_{eq}/RT) = k_{-1} \exp\{-(1 - \beta)FE_{eq}/RT\} \quad \text{IV.17}$$

La constante K_0 es equivalente a una corriente de intercambio. Con esto se ha transformado la ecuación de velocidad dependiente de k_1 y k_{-1} en otra que es función de los parámetros K_0 y E_{eq} .

La forma del perfil corriente-potencial no dependerá del valor de E_{eq} ya que este parámetro sólo fija la zona, en la escala de potencial, donde se manifiesta la respuesta pseudocapacitiva. Cuanto mayor es el valor de K_0 , el sistema es más reversible y por consiguiente, será necesario aplicar altas velocidades de barrido para observar un corrimiento del pico en la escala de potencial.

*Densidad de carga correspondiente a una monocapa, Q

Cuando la reacción puede considerarse en quasi equilibrio, por las ecuaciones IV.7 y IV.8, el valor de Q actúa como factor de escala en la altura del pico y no tiene ninguna incidencia en la posición del mismo en la escala de potencial. Si en cambio, el proceso es totalmente irreversible, Q no afectará la ley de corrimiento del pico con la velocidad pero sí su ubicación en la escala de potencial (ec.IV.12). Tal como es en el caso reversible, la altura del pico resulta proporcional a Q . La figura IV.3 muestra el efecto de una variación de Q para un comportamiento algo irreversible. El aumento de Q modifica fundamentalmente el contorno correspondiente a la finalización del barrido, desplazando el potencial del pico hacia valores más anódicos.

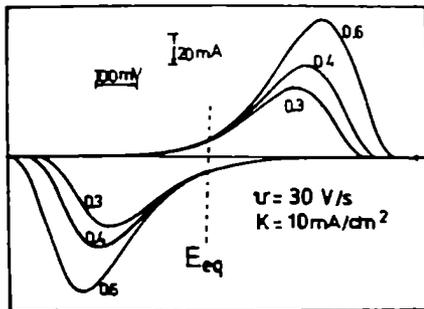


FIG.IV.3.- Voltagramas teóricos para el mecanismo IV.1 para distintos valores de Q (en mC/cm^2) $\beta = 0.5$, $RT/F = 44mV$, $v = 30V/seg.$ $K_0 = 10mA/cm^2$

Cabe destacar que, para un mismo sistema, la carga necesaria para formar una monocapa, Q , es una función del área del electrodo y por lo tanto involucra a la rugosidad del mismo.

*Factor de simetría, β

Las ecuaciones IV.7 y IV.8 indican que, para el caso reversible, ni la altura del pico ni su posición en la escala de potencial se verán afectadas por variaciones en el factor de simetría. Por el contrario, en la aproximación de Tafel, un aumento en el valor de β lleva a un cambio proporcional en la altura del pico (ec.IV.11). La ley de corrimiento del pico con la velocidad también se altera (ec.IV.12) y los picos son más anchos cuanto mayor es β debido al término $1/\beta$ que aparece en IV.12. La figura IV.4 muestra la respuesta correspondiente al mecanismo IV.1 para distintos valores de β .

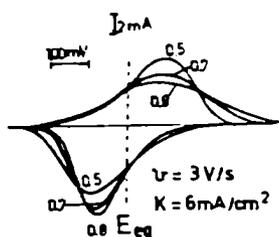


FIG. IV.4.- Voltagramas teóricos para el mecanismo IV.1 para distintos valores de β^{23} .

$RT/F = 44\text{mV}$, $v = 3\text{V/seg.}$, $K_0 = 6\text{mA/cm}^2$, $Q = 4\text{mC/cm}^2$

Según el potencial sea menor o mayor que E_{eq} , el aumento de β tendrá efectos opuestos en la velocidad de la reacción anódica. Para potenciales negativos respecto al de equilibrio, un aumento de β equivale a un aumento de la energía libre de activación y en consecuencia, tanto la velocidad de reacción como la corriente serán menores.

IV.1.2- Desviaciones de la isoterma de Langmuir

En el capítulo I se han descrito varios modelos que explican la variación del calor de adsorción con el grado de cubrimiento. A continuación se expondrá cómo afecta esta consideración el perfil de las curvas corriente-potencial. En este tratamiento se su pondrá en todo momento que la entalpía y la energía libre de adsorción son equivalentes y por lo tanto se desprecian los posibles cambios de la entropía de adsorción con el grado de cubrimiento.

IV.1.2.a- Energía de adsorción y energía de activación para la adsorción

Puede considerarse que la energía de adsorción decrece linealmente con θ :

$$\Delta\bar{G}^\circ_{(\theta)} = \Delta\bar{G}^\circ_{(0)} - fRT\theta \quad \text{IV.18}$$

siendo $\Delta\bar{G}^\circ_{(0)}$ la energía libre standard cuando el cubrimiento es nulo y

$$f = -(1/RT) \frac{d(\Delta\bar{G}^\circ_{(\theta)})}{d\theta} \quad \text{IV.19}$$

El parámetro f es conocido como parámetro de Temkin. Valores positivos de f indican que, cuando el efecto predominante es el de interacciones laterales (Capítulo 1.2) hay repul siones entre las moléculas adsorbidas mientras que, valores de f negativos indican una atracción entre las partículas de la fase adsorbida. En este último caso es posible la formación de una fase ordenada.

Según Temkin⁹⁵, la energía libre de activación se incrementa en una cierta fracción α ($0 \leq \alpha \leq 1$) al pasar de un cubrimiento dado a otro mayor. Esto puede verse gráficamente⁹⁵ en la figura IV.5 donde se representa la energía de una molécula en función de la distancia entre la misma y la superficie.

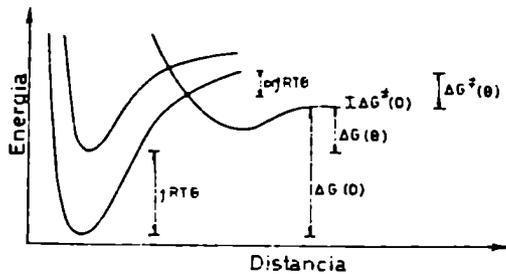


FIG. IV.5.- Variación de la energía libre de adsorción y de activación para la adsorción con el cubrimiento.

La curva A corresponde a la interacción de una molécula con la superficie en ausencia de unión química entre ambos mientras que la curva B representa la energía de una molécula químicamente ligada a la superficie cuando ésta se halla totalmente descubierta. El punto de intersección entre estas curvas representa la altura de la barrera de energía para la adsorción o energía libre de activación, $\Delta\bar{G}_0^\ddagger$, cuando $\theta = 0$. La curva C representa la misma situación que la curva B pero cuando la molécula se adsorbe sobre una superficie que posee un cierto cubrimiento θ ; la energía de adsorción ha disminuido en $fRT\theta$ y la intersección de las curvas A y C determina una nueva energía libre de activación que difiere de la anterior en $\alpha fRT\theta$.

Suponiendo que esta consideración es válida independientemente de la ley que si el calor de adsorción con el cubrimiento, se tendrá:

$$\Delta\bar{G}_{(\theta)}^\circ = \Delta\bar{G}_0^\circ - RTg(\theta) \quad \text{IV.20.a}$$

y por lo tanto, para la barrera de activación,

$$\Delta\bar{G}_{(\theta)}^\ddagger = \Delta\bar{G}_0^\ddagger + \alpha RTg(\theta) \quad \text{IV.20.b}$$

con esto, la ecuación II.2 se reescribe, para el mecanismo IV.I,

$$\Delta\bar{G}_{(\theta)}^\ddagger = \Delta\bar{G}_{q,0}^\ddagger - \beta FE + \alpha RTg(\theta) \quad \text{IV.21.a}$$

donde ahora $\Delta\bar{G}_{q,0}^\ddagger$ es la contribución de la energía libre de activación que no depende del potencial cuando el cubrimiento es nulo. En las ecuaciones IV.18 a IV.21 se ha incluido el factor RT de manera tal que los parámetros f y $g(\theta)$ sean adimensionales. Análogamente, para la reacción inversa,

$$\Delta\bar{G}_{(\theta)}^\ddagger = \Delta\bar{G}_{q,0}^\ddagger + (1 - \beta)FE - (1 - \alpha)RTg(\theta) \quad \text{IV.21.b}$$

Las ecuaciones IV.21 agregan un término en la expresión de la corriente IV.3,

$$i_F = k_1(1 - \theta_A)\exp(\beta FE/RT)\exp(-\alpha g(\theta)) - k_{-1}\theta_A\exp\{-(1 - \beta)FE/RT\}\exp\{(1 - \alpha)g(\theta)\} \quad \text{IV.22}$$

Según cual sea la forma impuesta a $g(\theta)$ se obtienen distintos perfiles corriente-potencial. Antes de analizar las modificaciones que sufren los voltamperogramas se analizarán las expresiones correspondientes a los casos límites.

IV.1.2.b.- Casos límites

Caso reversible

Con el mismo procedimiento que se emplea en la deducción del caso langmuiriano se obtiene⁹⁷:

$$\frac{\theta_A}{1 - \theta_A} = K_1 \exp(FE/RT - g(\theta)) \quad \text{IV.23}$$

luego,

$$E = (RT/F) \ln \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} + (RT/F)g(\theta) - \ln K_1 \quad \text{IV.24}$$

con lo cual se obtiene la expresión para la pseudocapacidad de adsorción

$$\frac{Q}{C_{ad}} = \frac{dE}{d\theta_A} = \frac{(RT/F)}{\theta_A(1 - \theta_A)} + (RT/F)g'(\theta) \quad \text{IV.25}$$

donde $g'(\theta)$ indica la derivada de $g(\theta)$ respecto de θ_A . El primer término de la derecha de IV.25 es exactamente la inversa de C_{ad} obtenida en el caso anterior (ec.IV.5), razón por la cual puede considerarse que la pseudocapacidad de adsorción tiene dos contribuciones⁹⁶: una tipo Langmuir, C_L , y otra que proviene de tener en cuenta cualquiera de los modelos descritos en el capítulo I, C_D , siendo entonces la pseudocapacidad total la que resulta de sumar ambas contribuciones en serie:

$$\frac{1}{C_{ad}} = \frac{1}{C_L} + \frac{1}{C_D} \quad \text{IV.26}$$

Caso irreversible

Hale y Greef⁹⁷ desarrollaron un modelo para el mecanismo IV.I en condiciones de total irreversibilidad sobre la base del formalismo de Gileadi y Srinivasan incluyendo el término $g(\theta)$ que tiene en cuenta la desviación del caso ideal. En este caso, la ecuación IV.22 se simplifica a :

$$i = k_1(1 - \theta_A) \exp\{(\beta FE/RT) - \alpha g(\theta)\} \quad \text{IV.26}$$

El significado físico de los parámetros que se incluyen en IV.26 se aclara mediante el empleo de las siguientes expresiones adimensionales:

$$C = C_{ad}(RT/\beta FQ) \quad \text{IV.27.a}$$

$$f(\theta) = -\alpha g(\theta) \quad \text{IV.27.b}$$

$$E' = V - \ln B \quad \text{IV.27.c}$$

$$V = \beta FE/RT \quad \text{IV.27.d}$$

$$B = \beta FQv/k_1 RT \quad \text{IV.27.e}$$

en términos de estos parámetros,

$$C = (1 - \theta_A) \exp(E' + f(\theta)) = \frac{d\theta_A}{dE} \quad \text{IV.28}$$

lo que indica que la forma de la curva corriente-potencial contiene la información correspondiente a $f(\theta)$ y es prácticamente independiente de la constante de velocidad k_1 , la velocidad de barrido y el factor de simetría. Las variaciones en estos parámetros, que aparecen en la expresión IV.27.e, sólo provocan un desplazamiento de la región de potencial en la cual la pseudocapacidad toma valores apreciables⁹⁷. De la ecuación IV.28 se obtiene:

$$\exp(E') = I(\theta) \quad \text{IV.29}$$

donde,

$$I(\theta) = \int_0^\theta \frac{\exp(-f(\theta))}{1 - \theta} d\theta \quad \text{IV.30}$$

con estas últimas expresiones, IV.28 se reescribe:

$$C = (1 - \theta) \exp(f(\theta)) I(\theta) \quad \text{IV.31}$$

IV.1.2.c- Perfiles corriente-potencial para $g(\theta)$ lineal con θ

Esta situación corresponde a una variación de la energía libre de activación con el grado de cubrimiento que, para la reacción IV.I puede ser representada por:

$$\Delta G^\ddagger(\theta) = \Delta G^\ddagger(\theta) + \alpha f RT \theta_A \quad \text{IV.32}$$

Las variaciones impuestas por el parámetro f al integrar la ecuación IV.25, no alteran la simetría de la curva C_{ad} vs. θ obtenidas para el caso reversible (Fig.IV.6). Al aumentar el valor de f las curvas mantienen el máximo para $\theta = 0.5$ pero se achatan.

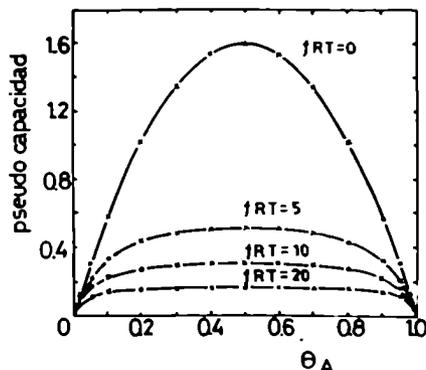


FIG.IV.6.- Variación de C_{ad} con θ_A para distintos valores de f ⁹⁶ (ec.IV.25)

Por otra parte, en la relación entre C_{ad} y el potencial (Fig.IV.7), al aumentar el parámetro f , el pico pseudocapacitivo es más bajo y se desplaza hacia valores de potencial más anódicos. Además, la región de potencial para la cual C_{ad} toma valores significativos es más estrecha cuanto menor es el valor de f .

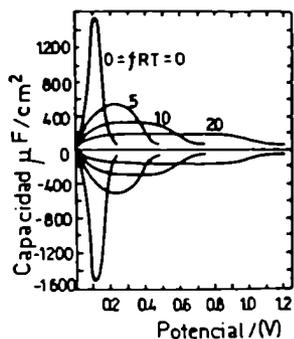


FIG.IV.7.- Variación de C_{ad} con el potencial para distintos valores de f ⁹⁶ (ec.IV.24).

Siempre para el caso reversible, al representar la relación cubrimiento-potencial (Fig.IV.8) se observa que, cuando $\theta_A \rightarrow 0$ o cuando $\theta_A \rightarrow 1$, el término de Langmuir, $\theta_A / 1 - \theta_A$ es importante y modela la forma de las curvas en dicha región de cubrimiento.

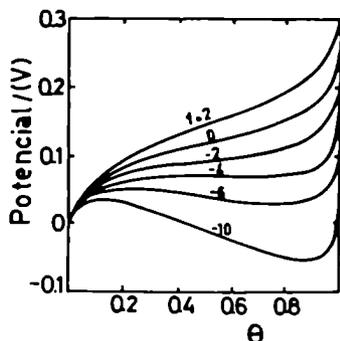


FIG.IV.8.- Variación del cubrimiento con el potencial para distintos valores de f ⁷⁰.

El análisis de la ecuación IV.25 en el punto correspondiente al máximo del pico pseudocapacitivo ($\theta = 0.5$) indica que para valores de f menores que -4 la isoterma de adsorción presenta un punto de inflexión⁷⁰. En este caso, valores de cubrimiento próximos a 0.5 representan estados metaestables y, en un estrecho rango de potencial, el cubrimiento cambia rápidamente de valores cercanos a 0.1 a valores próximos a 0.9. Esta situación, en fase gaseosa, indica una transición de fase: hay un ordenamiento repentino cuando se alcanza $\theta = 0.5$ tal como se analizó en el capítulo I. Aunque esto sucediera en una interfase electrodo-solución, la situación se apartaría del caso ideal debido a los efectos de heterogeneidad superficial⁹⁸. Por otra parte, la adsorción de especies sobre el electrodo compite con la de las moléculas del solvente y el parámetro f puede ser la resultante de múltiples interacciones. Es prácticamente imposible discernir cual de estos efectos predomina ya que el electrolito impide tener una imagen de la fase ad

sorbida como la que se obtiene, por ejemplo, por LEED en fase gaseosa.

Al representar una reacción como la IV.I cuando se supone válida la ecuación IV.26 (caso irreversible) si se toma a $g(\theta)$ como una función lineal con θ el comportamiento de las curvas C_{ad} vs. potencial para distintos valores de f es similar al de la figura IV.7 (Fig.IV.9).

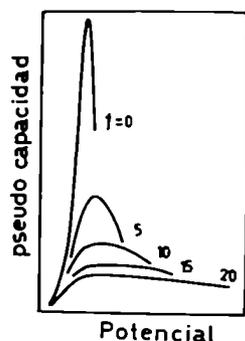


FIG.IV.9.- Variación de C_{ad} con el potencial para distintos valores de f ⁹⁷(ec.IV.31).

En este caso, las expresiones para la altura y el potencial en que se ubica el pico pseudocapacitivo son:

$$i_M = \frac{QBFv}{RT} \frac{1 - \theta_M}{1 + (1 - \theta_M)\alpha f} \quad \text{IV.33}$$

$$E_M = \frac{RT}{BF} \ln \frac{QBFv/k_1 RT}{1 + (1 - \theta_M)\alpha f} + \alpha f \theta_M \quad \text{IV.34}$$

La expresión para θ_M no tiene solución analítica pero debe satisfacer la igualdad

$$\int_0^{\theta_M} \frac{\exp(\alpha f \theta)}{1 - \theta} d\theta = \frac{\exp(\alpha f \theta_M)}{1 + (1 - \theta_M)\alpha f} \quad \text{IV.35}$$

La ecuación anterior muestra que θ_M no depende de la velocidad de barrido por lo cual se mantienen las relaciones lineales entre i_M y v (ec.IV.33) y entre E_M y $\ln v$ (ec.IV.34).

IV.1.2.d- Forma de los perfiles corriente-potencial para $g(\theta)$ un polinomio en θ

Hale y Greef⁹⁷ propusieron una expresión para $g(\theta)$ con forma polinómica:

$$g(\theta) = f_1 \theta + \frac{f_2 \theta^2}{2i} + \frac{f_3 \theta^3}{3i} \quad \text{IV.36}$$

con lo cual el espectro potenciodinámico puede presentar multiplicidad de picos (Fig.IV.10). Las variaciones de f_1 modifican ambos picos (Fig.IV.10.a); su aumento disminuye la relación entre el primero y el segundo y ensancha la región de potencial en

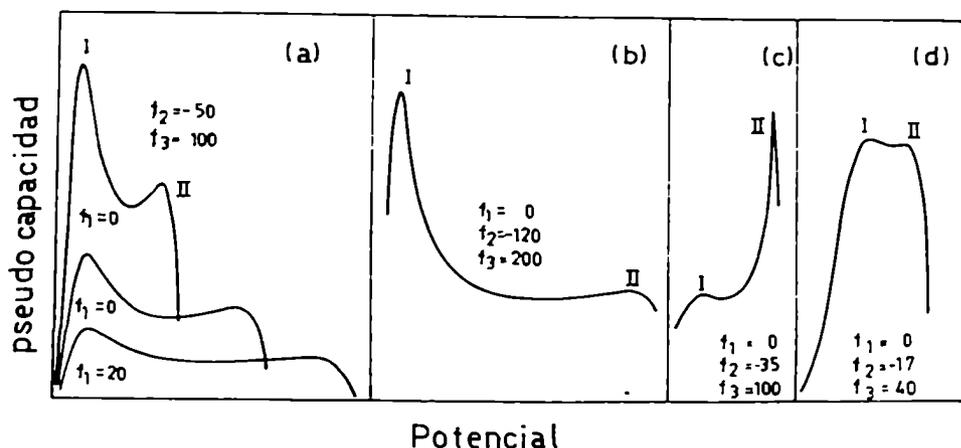


FIG.IV.10.- Curvas C_{ad} vs. potencial para el mecanismo IV.I en condiciones irreversibles y $g_{(\theta)}$ como IV.36. Efecto de los parámetros f_1, f_2, f_3 ⁹⁷.

la cual aparecen, si bien el pico I permanece al mismo potencial. Las variaciones de f_2 y f_3 son más pronunciadas (Fig.IV.10.b) y el cociente f_2/f_3 es el que determina la relación de altura de los dos picos así como el ancho de la región de potencial donde la capacidad toma valores apreciables.

La expresión para $g_{(\theta)}$ IV.36, físicamente no es muy consistente ya que da gran peso a las interacciones de orden superior al primero para obtener un desdoblamiento de picos. No obstante, puede tener alguna semejanza con la ecuación I.28.

La multiplicidad de picos también puede ser atribuida a la existencia de dos clases de sitios de adsorción, independientes, cada uno de los cuales tiene un comportamiento langmuiriano⁹⁷.

IV.2- SIMULACION DE VOLTAMPEROGRAMAS: CASO DE DOS ESPECIES ADSORBIDAS

En los sistemas reales, especialmente en el caso de una interfase sólido-líquido, siempre se encuentra más de una especie adsorbida sobre la superficie ya que la presencia del electrolito impone al menos la coadsorción con las moléculas del solvente. Para sistemas en los cuales la energía de adsorción varía linealmente con el grado de cubrimiento es necesario ahora, especificar la causa de esta variación en la expresión de la energía de adsorción de cada especie j en función de las restantes, por alguno de los modelos expuestos en el capítulo I.

Para una superficie con heterogeneidad intrínseca pero sin especificidad de sitios, la energía libre de adsorción de la especie j depende del número de sitios remanentes cuando ésta se halla cubierta por un fracción $\theta_T = \sum_j \theta_j$ ⁹⁶.

$$\Delta \bar{G}_j = \Delta \bar{G}_j(\theta) - f_j RT \theta_T$$

Los valores de f definen la distribución de energía de los sitios con el grado de cubrimiento. Para cada adsorbato j habrá un r_j que está asociado con la diferencia de electronegatividades entre los sitios correspondientes a cada especie adsorbida.

Por otra parte, si se considera que hay especificidad de sitios, la capa adsorbida es tratada como una mezcla de superficies, con propiedades independientes para cada especie. La energía libre de adsorción se escribe entonces,

$$\Delta \bar{G}_j = \Delta \bar{G}_j(o) - f_j \theta_j RT \quad \text{IV.38}$$

Si en cambio, se supone que el origen de la variación de la energía libre de adsorción con el grado de cubrimiento es debido a interacciones entre las partículas adsorbidas, la expresión para la especie j es:

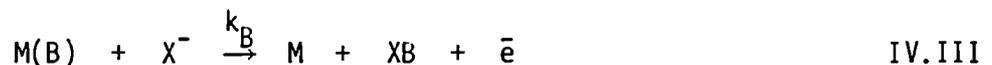
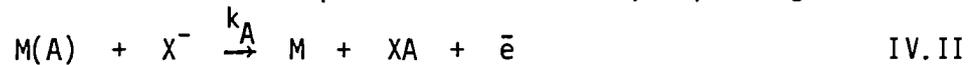
$$\Delta \bar{G}_j = \Delta \bar{G}_j(o) - RT \sum_j f_j \theta_j \quad \text{IV.39}$$

y aunque la energía libre de adsorción, $\Delta \bar{G}_j$, de cada especie puede ser diferente, la variación de ésta con el cubrimiento de la superficie es la misma ya que todas las especies contribuyen simultáneamente a un potencial superficial común.

En la práctica, dado que hay varios parámetros de ajuste, es difícil discernir qué modelo representa al sistema en estudio, razón por la cual, en este trabajo se ha considerado a priori que la expresión que vincula a la energía libre de adsorción con el grado de cubrimiento de la superficie es la IV.39. Esta suposición se basa fundamentalmente en las consideraciones del capítulo I según las cuales los efectos de interacciones (de cualquier tipo) son predominantes aún en el caso de adsorción sobre superficies heterogéneas.

IV.2.1- Caso en que las especies adsorbidas ocupan un sitio por molécula

Para la electrodesorción de dos especies coadsorbidas, A y B según un mecanismo:



donde X^- es alguna especie presente en el electrolito que contribuye a la reacción, las ecuaciones cinéticas para una desorción irreversible son:

$$-\frac{d\theta_A}{dt} = k_A \theta_A C_{X^-} \exp(\beta FE/RT) \exp\{-(1-\alpha)g(\theta)\} \quad \text{IV.40.a}$$

$$-\frac{d\theta_B}{dt} = k_B \theta_B C_{X^-} \exp(\beta FE/RT) \exp\{-(1-\alpha)h(\theta)\} \quad \text{IV.40.b}$$

Las funciones $g(\theta)$ y $h(\theta)$ representan la variación del calor de adsorción con el grado de cubrimiento y, en el caso concreto en que se adopta el modelo de interacciones

$$g(\theta) = h(\theta) = f_A^{\theta} + f_B^{\theta} \quad \text{IV.41}$$

Las curvas corriente-potencial presentarán, en estas condiciones, dos máximos que estarán más o menos separados según cuales sean los valores relativos de k_A y k_B .

IV.2.2- Caso en que las especies adsorbidas ocupan más de un sitio por molécula

Supongase que dos especies, A y B pueden ser coadsorbidas sobre una superficie y que la especie A ocupa dos sitios vecinos mientras que la especie B sólo uno. Las reacciones correspondientes al proceso de adsorción son:



Dado que, para cada especie j , ΔG_j representa la energía necesaria para transferir un mol de la especie j desde el seno de la solución hasta el catalizador y que,

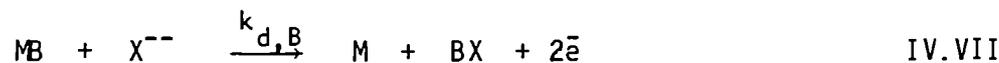
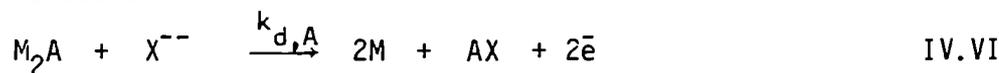
$$\theta_A = \frac{\text{N}^\circ \text{de sitios ocupados por A}}{\text{N}^\circ \text{de sitios totales}} = \frac{2 \times \text{N}^\circ \text{de moléculas de A adsorbidas}}{\text{N}^\circ \text{de sitios totales}} \quad \text{IV.42}$$

será necesario incluir un factor 1/2 en el término que da cuenta de la contribución de interacciones de la especie A luego,

$$\Delta \bar{G}_A = \Delta \bar{G}_{A(o)} - RT \frac{f_A^{\theta_A}}{2} - RT f_B^{\theta_B} \quad \text{IV.42.a}$$

$$\Delta \bar{G}_B = \Delta \bar{G}_{B(o)} - RT \frac{f_A^{\theta_A}}{2} - RT f_B^{\theta_B} \quad \text{IV.42.b}$$

Una vez adsorbidas las especies A y B, éstas pueden desorberse en un cierto rango de potencial mediante un mecanismo global que involucre, por ejemplo, la circulación de dos electrones por molécula:



Las constantes $k_{d,A}$ y $k_{d,B}$ están referidas al paso determinante de la velocidad. Si las constantes de velocidad correspondientes a los pasos elementales del mecanismo propuesto son muy próximas entre sí, no se puede definir a un paso como el determinante de la velocidad y la respuesta corriente-potencial se obtiene con una pendiente de Tafel de $2BF/RT$. La forma de la curva I/E corresponde, en este caso, a un pico muy agudo.

Las ecuaciones de velocidad correspondientes a las reacciones anteriores cuando A y B coexisten sobre la superficie y la desorción de A está controlada por la transferencia de un electrón mientras que para la desorción de B las constantes de velocidad

de los pasos elementales de transferencia electrónica, son de un orden similar son:

$$-\frac{d\theta_A}{dt} = k_{d,A} \theta_A \exp(\beta FE/RT) \exp\left\{-(1-\alpha)\left(\frac{f_{A,A}}{2} + f_{B,B}\right)\right\} \quad \text{IV.44.a}$$

$$-\frac{d\theta_B}{dt} = k_{d,B} \theta_B \exp(2\beta FE/RT) \exp\left\{-(1-\alpha)\left(\frac{f_{A,A}}{2} + f_{B,B}\right)\right\} \quad \text{IV.44.b}$$

La relación corriente-potencial se obtiene integrando numéricamente estas ecuaciones (Apéndice A.1), haciendo uso de las relaciones II.6.a y II.10 (Fig.IV.11). Los valores de los distintos parámetros de ajuste se presentan en la tabla IV.1.

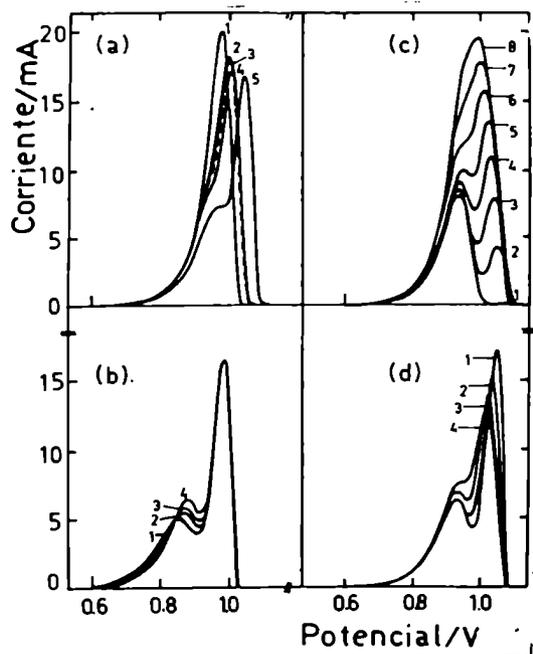


FIG.IV 11.- Voltagramas teóricos para la desorción de dos especies según las reacciones IV.VI y IV.VII (ec.IV.44) $v=10\text{V/s}$; $E_i=0.6\text{V}$; área del electrodo: 0.66cm^2 ; $\Delta t=5 \times 10^{-4}\text{seg}$.

Al aumentar la relación $k_{d,A}/k_{d,B}$ (Fig.IV.11.a) aumenta la resolución de los dos picos, cada uno de los cuales está asociado con la desorción de una especie mientras que, cuanto mayor es el cubrimiento inicial de la especie B, la resolución tiende a perderse (Fig.IV.11.b). Tanto para la especie A como para la B, los valores positivos de f ensanchan el pico de corriente mientras que aquellos que son menores que cero producen el efecto inverso (Fig.IV.11.c y .d). Este efecto es consistente con el significado físico del parámetro f ya que, cuando $f < 0$, predomina el efecto de las atracciones de corto o de largo alcance que genera estructuras superficiales más ligadas y por lo tanto la desorción se realiza a potenciales mayores y en un rango más estrecho de energía (o potencial).

TABLA IV.1.- PARAMETROS DE AJUSTE CORRESPONDIENTES A LA FIGURA IV.11

CURVA N°	θ_A inicial	θ_B inicial	f_A	f_B	$k_{d,A}$ (mA/cm ²)	$k_{d,B}$ (mA/cm ²)
a 1	0.24	0.39	2	0	7.5×10^{-7}	1.5×10^{-15}
a 2	0.24	0.39	2	0	7.5×10^{-7}	7.5×10^{-16}
a 3	0.24	0.39	2	0	7.5×10^{-7}	4.5×10^{-16}
a 4	0.24	0.39	2	0	7.5×10^{-7}	3.0×10^{-16}
a 5	0.24	0.39	2	0	7.5×10^{-7}	1.5×10^{-16}
b 1	0.30	0	2	-2	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-15}
b 2	0.30	0.10	2	-2	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-15}
b 3	0.30	0.20	2	-2	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-15}
b 4	0.30	0.30	2	-2	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-15}
b 5	0.30	0.40	2	-2	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-15}
b 6	0.30	0.50	2	-2	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-15}
b 7	0.30	0.60	2	-2	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-15}
b 8	0.30	0.70	2	-2	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-15}
c 1	0.24	0.39	1	0	3.0×10^{-6}	1.5×10^{-15}
c 2	0.24	0.39	0	0	3.0×10^{-6}	1.5×10^{-15}
c 3	0.24	0.39	-1	0	3.0×10^{-6}	1.5×10^{-15}
c 4	0.24	0.39	-2	0	3.0×10^{-6}	1.5×10^{-15}
d 1	0.24	0.39	-2	0	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-16}
d 2	0.24	0.39	-2	-1	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-16}
d 3	0.24	0.39	-2	-2	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-16}
d 4	0.24	0.39	-2	-3	1.2×10^{-6}	1.5×10^{-16}

IV.3- CONSECUENCIA DE LAS INTERACCIONES ADSORBATO-ADSORBATO EN EL ESPECTRO DE DESORCION ELECTROQUIMICO

Al realizar espectros de desorción térmica en fase gaseosa es común atribuir la multiplicidad de picos a cambios en la energía de adsorción debido a las interacciones entre adsorbatos con un potencial U y no a la existencia de distintos estados ligantes. Correlacionando estos espectros con las imágenes obtenidas por LEED, para bajos cubrimientos, se tiene un único pico en el espectro de desorción y, cuando $\theta \geq 0.5$ comienza a crecer un segundo pico a temperaturas menores⁹⁹.

Para la desorción térmica, se considera que en un proceso de primer orden, según la teoría de las velocidades absolutas,

$$-\frac{d\theta}{dt} = \frac{kT}{h} \theta \frac{g^*}{g} \quad \text{IV.45}$$

donde g^* y g son las funciones de partición apropiadas para el estado activado y las partículas adsorbidas, respectivamente.

Usualmente, el cociente de las funciones de partición se toma como la unidad. Esta suposición puede justificarse en ausencia de interacciones y para adsorbatos y com-

plejos activados inmóviles¹⁰⁰. Toya¹⁰¹ sugiere reemplazar este cociente por las funciones de partición q^* y q asociadas con las interacciones adsorbato-adsorbato suponiendo que los términos remanentes de g^* y g , luego de separar q^* y q son iguales. Con esta consideración, IV.45 se reescribe:

$$-\frac{d\theta}{dt} = \frac{kT}{h} \theta \frac{q^*}{q} \exp(-U_0/kT) \quad \text{IV.46}$$

donde se ha separado el término $\exp(-U_0/kT)$ del cociente de las funciones de partición el cual está asociado con la diferencia de los ceros de energía del complejo activado y de las partículas adsorbidas, U_0 , en ausencia de interacciones. El valor de U_0 entra como parámetro de ajuste en la evaluación de IV.46. Las funciones de partición q^* y q se obtienen con el modelo del gas reticular.

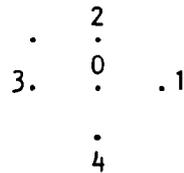
Las hipótesis de trabajo son:

- las partículas adsorbidas están localizadas en un arreglo bidimensional de sitios superficiales.
- cada sitio es simple y puede estar vacío u ocupado por una partícula simple.
- la interacción entre partículas localizadas en sitios vecinos se representa con una energía V ($V > 0$ para interacciones repulsivas). El complejo activado interactúa con las partículas adsorbidas en sitios vecinos con una energía V^* .
- se desprecian las interacciones de orden superior al primero.
- durante la desorción se supone que la migración superficial es suficientemente rápida como para que se alcance el equilibrio termodinámico.
- en la función de partición del sistema se desprecian los estados excitados.

Para evaluar q^* y q se emplea el método de Bethe-Peierls¹⁰² que considera una colonia de sitios elegida al azar en la red total. Se escribe entonces la gran función de partición que tiene en cuenta, explícitamente, las interacciones entre sitios vecinos dentro de la colonia y que incluye un parámetro de campo promedio para aproximar las interacciones entre los sitios de la colonia y los restantes de la red. Este parámetro se determina por el requerimiento de autoconsistencia, por el cual la probabilidad independiente de que un sitio cualquiera de la colonia esté ocupado es θ . La elección de la colonia debe contemplar la introducción explícita de V y V^* y que q y q^* puedan expresarse en función de θ , T y V .

Para una desorción de primer orden se supone que el complejo activado se forma a partir de una partícula adsorbida en un sitio simple con lo cual la colonia puede representarse por un sitio central rodeado por sus vecinos más próximos. Para un retículo

cuadrado esto es una colonia de 5 sitios:



En este caso la gran función de partición es:

$$\Xi = \sum_{n_0, n_1, \dots, n_4} \eta^{n_0(n_1+n_2+n_3+n_4)} \xi^{n_1+n_2+n_3+n_4} \lambda^{n_0+n_1+n_2+n_3+n_4} \quad \text{IV.47}$$

donde n_i es el número de ocupación del i -ésimo sitio ($n_i=0,1$);

$\eta = \exp(-V/RT)$ toma en cuenta las interacciones entre vecinos de la colonia

$\xi = \exp(-\bar{V}/RT)$ siendo $\bar{V}_{(\theta)}$ la interacción promedio de los sitios 1,2,3,4 con sus ve cinos fuera de la colonia

$\lambda = \exp(-\mu/kT)$ es la actividad absoluta que toma en cuenta el cambio del potencial químico μ con el número de sitios ocupados en una dada configuración.

Conviene definir:

$$\epsilon = \lambda \xi \quad \text{IV.48}$$

y reescribir IV.47:

$$\Xi = \lambda^{n_0} \eta^{n_0(n_1+n_2+n_3+n_4)} \epsilon^{n_1+n_2+n_3+n_4} = \lambda(1+\eta\epsilon)^4 + (1+\epsilon)^4 \quad \text{IV.49}$$

La dependencia de λ y ϵ con θ se determina por la condición de autoconsistencia.

La probabilidad de que el sitio 0 esté ocupado es:

$$\Xi_{(n_0=1)} / \Xi = \frac{\sum \{\lambda(\eta\epsilon)^{n_1+n_2+n_3+n_4}\}}{\Xi} = \theta \quad \text{IV.50}$$

luego,

$$\theta = \frac{\lambda(1+\eta\epsilon)^4}{\Xi} \quad \text{IV.51}$$

Análogamente, la probabilidad de que el sitio 1 esté ocupado es:

$$\Xi_{(n_1=1)} / \Xi = \frac{\sum \{\lambda \eta^{n_0} \eta^{n_0(1+n_2+n_3+n_4)} \epsilon^{(1+n_2+n_3+n_4)}\}}{\Xi} = \theta \quad \text{IV.52}$$

y por lo tanto,

$$\theta = \frac{\lambda \eta \epsilon (1+\eta\epsilon)^3 + \epsilon(1+\epsilon)^3}{\Xi} \quad \text{IV.53}$$

igualando IV.51 y IV.53,

$$\lambda = \frac{\epsilon(1+\epsilon)^3}{(1+\eta\epsilon)^3} \quad \text{IV.54}$$

y sustituyendo λ en IV.51, usando IV.49 se despeja:

$$\theta = \frac{(1+\eta\epsilon)}{1+2\epsilon+\eta\epsilon^2} \quad \text{IV.55}$$

$$\epsilon = \frac{(2\theta-1) + \{1-4\theta(1-\theta)(1-\eta)\}^{1/2}}{2\eta(1-\theta)} \quad \text{IV.56}$$

La función de partición para el sitio 0 ocupado por una partícula es:

$$q = \Xi_{(n_0=1)} = \lambda(1 + n\epsilon)^4 \quad \text{IV.57}$$

y, para el sitio 0 ocupado por el complejo activado,

$$q^* = \Xi_{(n_0=1)}^* \sum \lambda(\eta^*\epsilon)^{n_1+n_2+n_3+n_4} = \lambda(1 + \eta^*\epsilon)^4 \quad \text{IV.58}$$

donde $\eta^* = \exp(-V^*/RT)$ y V^* es el potencial de interacción de pares entre el complejo activado y las partículas adsorbidas en los sitios 1,2,3 y 4.

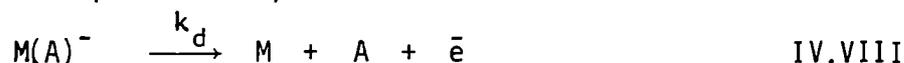
La sustitución de las expresiones para q y q^* en la ecuación IV.46 da la velocidad de desorción:

$$-\frac{d\theta}{dt} = \frac{kT}{h} \theta \frac{1 + \eta^*\epsilon^4}{1 + n\epsilon} \exp(-U_0/RT) \quad \text{IV.59}$$

que, reemplazando ϵ por IV.53 resulta:

$$-\frac{d\theta}{dt} = \frac{kT}{h} \theta \left[\frac{1 + \frac{\eta^*}{n} \left\{ \frac{(2\theta - 1) + [1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - \eta)]^{1/2}}{2(1 - \theta)} \right\}}{1 + \frac{(2\theta - 1) + [1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - \eta)]^{1/2}}{2(1 - \theta)}} \right]^4 \exp(-U_0/RT) \quad \text{IV.60}$$

Considerando que la energía de activación a cubrimiento nulo, U_0 , es función del potencial del electrodo, E (ec.II.2), la ecuación que vincula corriente y potencial para una desorción irreversible representada por:



es, en términos de θ y E ,

$$i = Q \left(-\frac{d\theta}{dt}\right) = Qk_d \theta \exp\left[\frac{1 + \eta^*\epsilon^4}{1 + n\epsilon}\right]^4 \exp(\beta FE/RT) \quad \text{IV.61}$$

Integrando numéricamente la ecuación IV.60 (Apéndice A), recordando II.6.a, se obtienen los valores instantáneos de θ que permiten calcular la relación corriente-potencial que se presenta en la figura IV.12. Los valores de V y V^* correspondientes a cada curva se encuentran en la Tabla IV.2.

TABLA IV.2.- VALORES DE V Y V^* CORRESPONDIENTES A LA FIGURA IV.12

CURVA N°	1	2	3	4	5
V (kcal/mol)	0	8.7	10.35	10.35	16.1
V^* (kcal/mol)	0	0	0	2	5.6

El aumento de la energía de interacción entre adsorbatos, V , desplaza el máximo de la curva hacia potenciales más negativos ya que, como consecuencia de las repulsiones entre partículas la desorción se ve favorecida y por lo tanto se requiere menor energía. El factor que determina principalmente la altura y el desdoblamiento de los picos es la diferencia ($V - V^*$) entre las energías de interacción del par adsorbato-adsorba

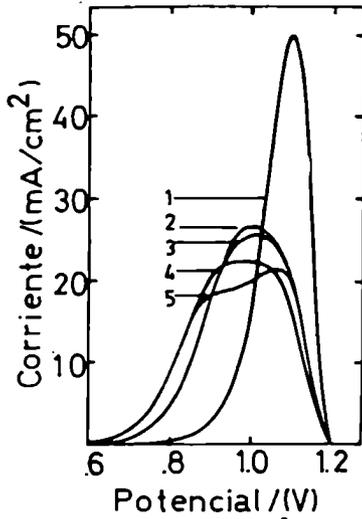


FIG.IV.12.- Curvas corriente-potencial obtenidas considerando interacciones entre adsorbatos según la aproximación de Bethe (ec.IV.61). Efecto de V y V^* (tabla IV.2). $T=298K$; $k_d=10^{-10}s^{-1}$. $v= 10V/s$. θ inicial=0.8

to y del par adsorbato-complejo activado.

En la figura IV.13 se ve que, tal como se obtiene en los espectros de desorción térmica⁹⁹, el pico que aparece a potenciales más anódicos no se desplaza con el aumento del cubrimiento inicial de la especie que se desorbe, así como su altura crece hasta que se alcanza la mitad de una monocapa. Cuando el cubrimiento inicial de la superficie supera este valor comienza a crecer un pico a potenciales menores que es consecuencia de las interacciones entre las partículas adsorbidas y por lo tanto, al incrementarse aún más la concentración superficial del adsorbato, este pico crece en altura y se desplaza hacia potenciales menores.

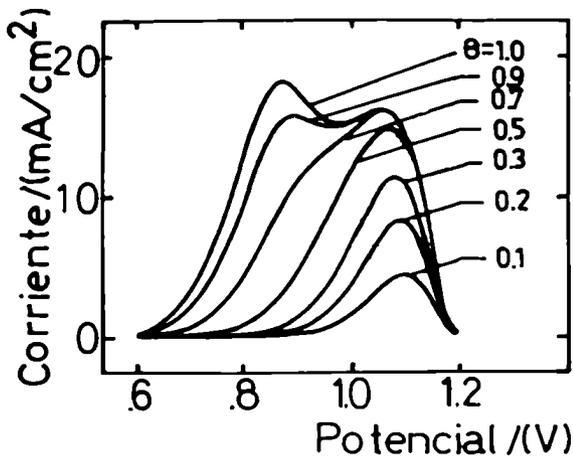
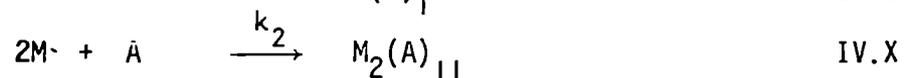
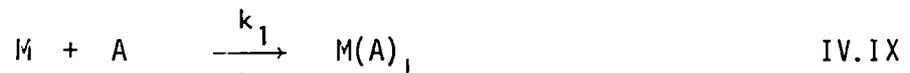


FIG.IV.13.- Curvas corriente-potencial obtenidas considerando interacciones entre adsorbatos según la aproximación de Bethe (ec.IV.61). Efecto del cubrimiento inicial. $V=16.1kcal/mol$; $V^*=5.6kcal/mol$, los restantes parámetros coinciden con la Fig.IV.12.

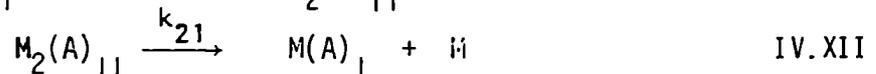
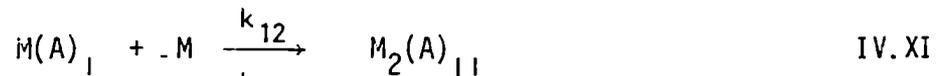
IV.4- CURVAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN PARA EL CASO DE DOS ESPECIES COADSORBIDAS CON INTERCONVERSIÓN DE UNA EN OTRA

Experimentalmente, es posible construir curvas cinéticas de adsorción para una especie determinada a potencial constante (Capítulo II.5). La relación entre el cubrimiento alcanzado y el tiempo de adsorción puede no ser sencilla e incluir varios pasos elementales. A continuación se analizará el caso de una especie A que puede adsorberse en dos formas diferentes, $(A)_I$ y $(A)_{II}$, donde la especie $(A)_I$ ocupa un sitio superficial por molécula mientras que cada molécula de la especie $(A)_{II}$ ocupa dos sitios adyacentes.

Con estas hipótesis, el proceso de adsorción puede esquematizarse de la siguiente manera:



pero si se considera que además, existe interconversión entre ambas especies, deben incluirse las siguientes reacciones:



Las constantes k_1, k_2, k_{12} y k_{21} están vinculadas con la energía libre de activación correspondiente a cada paso:

$$k_i = A \exp(-\Delta G_i^\# / RT) \quad \text{IV. 62}$$

La interconversión de especies puede llevarse a cabo por dos caminos diferentes; por una isomerización o por un salto de la molécula adsorbida en un sitio tipo I a uno tipo II. Físicamente, la diferencia entre ambos procesos se vincula con la dependencia de la velocidad de la reacción de interconversión con la fracción de sitios libres correspondientes al producto.

Las ecuaciones de velocidad para el mecanismo de isomerización son:

$$\frac{d\theta_A^I}{dt} = k_1(1 - \theta_A^I - \theta_A^{II}) + k_{21}\theta_A^{II} - k_{12}\theta_A^I \quad \text{IV. 63.a}$$

$$\frac{d\theta_A^{II}}{dt} = k_2(1 - \theta_A^I - \theta_A^{II}) + k_{12}\theta_A^I - k_{21}\theta_A^{II} \quad \text{IV. 63.b}$$

donde los términos correspondientes a la interconversión dependen sólo del cubrimiento del reactivo.

Por otra parte, si la interconversión se lleva a cabo por un salto de un sitio de una clase a otro,

$$\frac{d\theta_A^I}{dt} = k_1(1 - \theta_A^I - \theta_A^{II}) + k_{21}\theta_A^{II}(1 - \theta_A^I) - k_{12}\theta_A^I(1 - \theta_A^{II}) \quad \text{IV.64.a}$$

$$\frac{d\theta_A^{II}}{dt} = k_2(1 - \theta_A^I - \theta_A^{II}) - k_{21}\theta_A^{II}(1 - \theta_A^I) + k_{12}\theta_A^I(1 - \theta_A^{II}) \quad \text{IV.64.b}$$

Para este caso, los términos que dan cuenta de la interconversión dependen tanto del cubrimiento del reactivo como de la fracción de superficie aún no cubierta por el producto.

En ambos casos el cubrimiento total de la superficie es:

$$\theta = \theta_A^I + \theta_A^{II} \quad \text{IV.65}$$

y la velocidad con que la superficie es cubierta:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{d\theta_A^I}{dt} + \frac{d\theta_A^{II}}{dt} \quad \text{IV.66}$$

La energía libre de activación, en general, es función del grado de cubrimiento (ec.IV.39) y, para el paso de interconversión IV.XII

$$\frac{\Delta G_{21}^\#}{RT} = \frac{\Delta G_{21}^\#(0)}{RT} + 2\alpha g(\theta) + (1 - \alpha)g(\theta) \quad \text{IV.67}$$

que, en el caso especial en que se toma $\alpha = 0.5$ (barrera simétrica) es:

$$\frac{\Delta G_{21}^\#}{RT} = \frac{\Delta G_{21}^\#(0)}{RT} - \frac{g(\theta)}{2} \quad \text{IV.68}$$

y el mismo razonamiento es válido para el paso IV.XI

Para hallar la expresión para $g(\theta)$ se toman en cuenta las mismas consideraciones de la sección IV.2.2 con lo cual la energía libre de adsorción para cada especie tiene la forma de la ecuación IV.42.

Es interesante notar que si la interconversión de especies no involucrara un cambio en el número de sitios ocupados, para el caso en que se considera $\alpha = 0.5$, la energía de activación de dicho paso resultaría ser independiente del cubrimiento de la superficie.

La relación cubrimiento-tiempo de adsorción para cada especie se obtiene integrando las ecuaciones IV.63 o IV.64 teniendo en cuenta IV.62, IV.42 o IV.68. La comparación de ambos mecanismos se presenta en las figuras IV.14 y IV.15. En las mismas se ha considerado que el paso IV.XI está energéticamente impedido ($k_{12}=0$) y se ha supuesto que cada especie sigue una isoterma de Langmuir ($f_I=f_{II}=0$). Los valores de los distintos parámetros ajustables se encuentran en la Tabla IV.3.

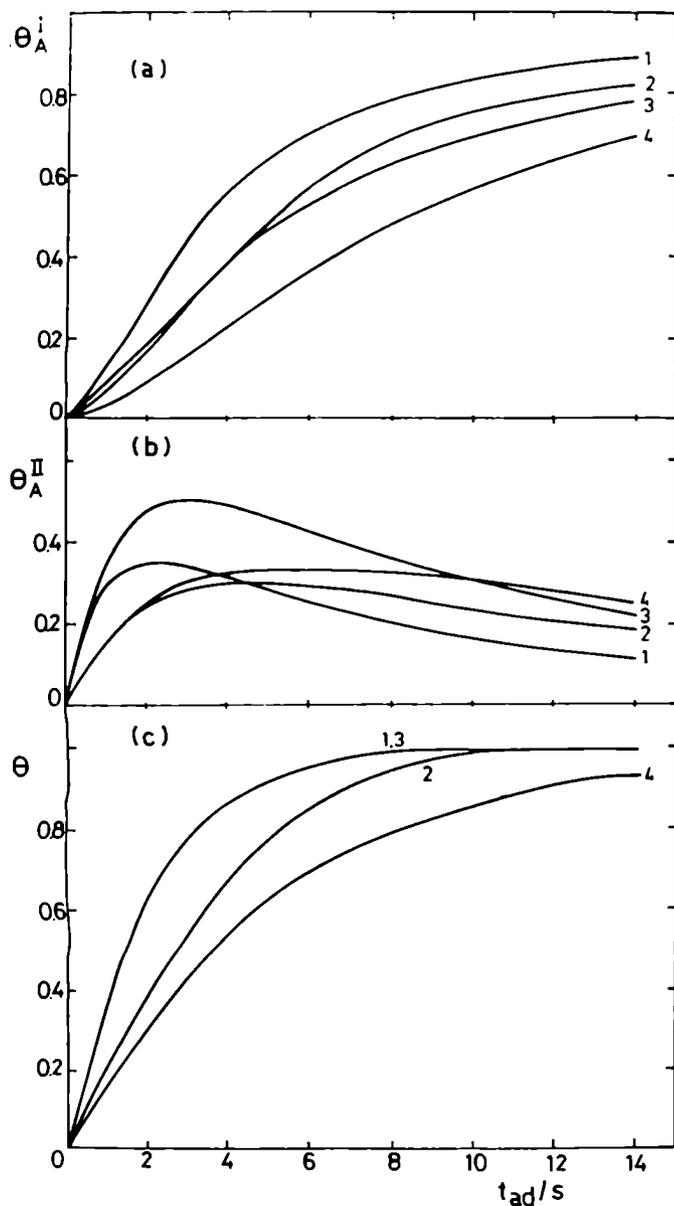


FIG. IV.14.- Curvas teóricas para la adsorción de A, para las distintas especies presentes en la superficie, según el mecanismo IV. IX-IV. XII cuando la interconversión es por salto de un sitio a otro (ec IV.64). $f_I = f_{II} = 0$. Los restantes parámetros de ajuste se hallan en la tabla IV.3.
 a) θ_A^I ; b) θ_A^{II} ; c) $\theta = \theta_A^I + \theta_A^{II}$

TABLA IV.3.- PARAMETROS DE AJUSTE CORRESPONDIENTES A LAS FIGURAS IV.14 Y IV.15

figura IV.14				figura IV.15			
CURVA N°	k_2/s^{-1}	k_1/s^{-1}	k_{21}/s^{-1}	CURVA N°	k_2/s^{-1}	k_1/s^{-1}	k_{21}/s^{-1}
1	5×10^{-1}	5×10^{-7}	7×10^{-1}	1	5×10^{-1}	5×10^{-7}	7×10^{-1}
2	2×10^{-1}	5×10^{-2}	3×10^{-1}	2	5×10^{-1}	5×10^{-2}	3×10^{-1}
3	5×10^{-1}	5×10^{-7}	3×10^{-1}	3	5×10^{-1}	5×10^{-7}	3×10^{-1}
4	2×10^{-1}	5×10^{-7}	3×10^{-1}	4	3×10^{-1}	5×10^{-7}	3×10^{-1}

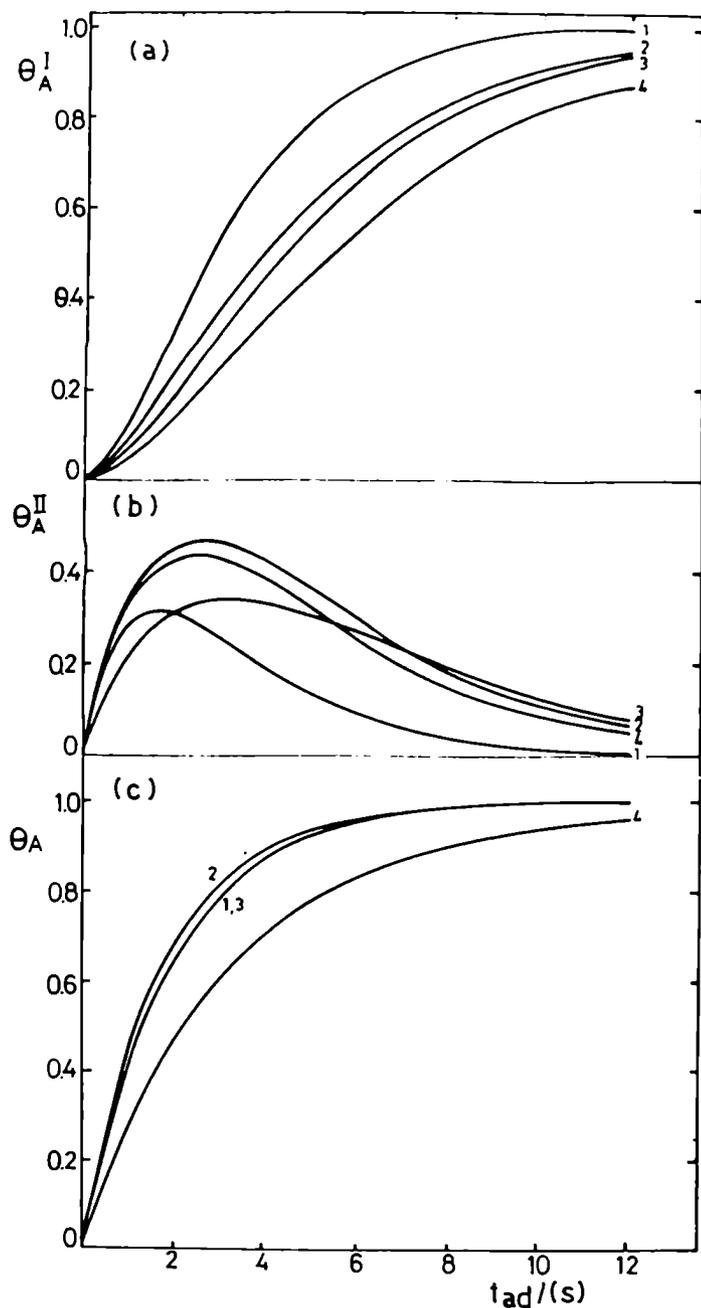


FIG.IV.15.- Curvas teóricas para la adsorción de A, para las distintas especies presentes en la superficie, según el mecanismo IV.IX-IV.XII cuando la interconversión es por isomerización (ec.IV.63). $f_I = f_{II} = 0$. Los restantes parámetros de ajuste se encuentran en la tabla IV.3

a) θ_A^I ; b) θ_A^{II} ; c) $\theta = \theta_A^I + \theta_A^{II}$

El mismo juego de parámetros produce mayor cubrimiento de la superficie, a un tiempo dado, para el mecanismo de isomerización, porque en este caso no hay restricción en la interconversión por la cantidad de superficie libre correspondiente a la especie $(A)_I$. Esta es la causa por la cual el cubrimiento de la especie $(A)_{II}$ disminuye más rápidamente al mismo tiempo que el de la especie $(A)_I$ aumenta más rápidamente para el

mecanismo de isomerización.

La inclusión de parámetros de Temkin (Fig.IV.16) tiene un efecto similar en ambos casos: al aumentar las repulsiones para la especie $(A)_{II}$ disminuye el cubrimiento inicial de la misma al tiempo que se favorece la reacción IV.XII mientras que, el aumento de f_I retrasa dicha reacción produciéndose una acumulación de la especie $(A)_I$.

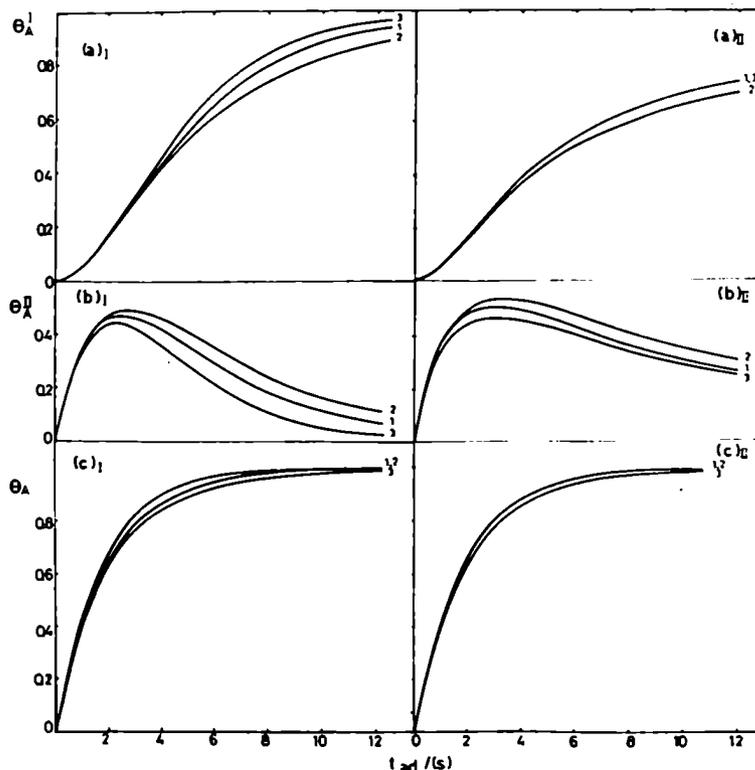


FIG.IV.16.- Curvas teóricas correspondientes a la adsorción de una especie A, para las distintas especies presentes sobre la superficie, según el mecanismo IV.IX-IV.XII cuando la interconversión es por salto de un sitio a otro (I) o por isomerización (II). Efecto de los parámetros de Temkin. $k_1 = 5 \times 10^{-7} s^{-1}$; $k_2 = 5 \times 10^{-1} s^{-1}$; $k_{21} = 3 \times 10^{-1} s^{-1}$. Curva 1: $f_I = f_{II} = 0$; Curva 2: $f_I = 1, f_{II} = 0$; Curva 3: $f_I = 0, f_{II} = 1$. a) cubrimiento de $(A)_I$; b) cubrimiento de $(A)_{II}$; c) cubrimiento total.

IV.5- CONCLUSIONES

La elucidación de un mecanismo de sorción por métodos de simulación no es concluyente a menos que el ajuste pueda hacerse tan fino como se quiera y represente fielmente la totalidad de los resultados experimentales. Aún cuando se restringen los valores de los parámetros de ajuste a un rango razonable y se encuentre un conjunto de los mis-

mos que reproduzca datos experimentales es posible, matemáticamente, encontrar otro con junto con las mismas cualidades. Los métodos de simulación sólo permiten proponer, en primera instancia, un mecanismo y comprobar cualitativamente que éste representa a un sistema en estudio pero de ningún modo es posible obtener resultados cuantitativos.

Los modelos expuestos para representar la desorción electroquímica de especies pre-adsorbidas sobre el electrodo indican que es posible explicar una multiplicidad de picos en el espectro anódico como consecuencia de interacciones adsorbato-adsorbato para una única especie adsorbida o bien, mediante la existencia de múltiples estados de ad sorción. Las características generales de los espectros electroquímicos difieren en estos casos en su variación con el grado de cubrimiento de la superficie.

Para una multiplicidad de picos originada por interacciones entre partículas adsorbidas de una única especie, a cubrimientos menores que 0.5 se obtiene un único pico mientras que para valores mayores comienza a crecer un nuevo pico a potenciales más ca tódicos (Fig.IV.13). Por otra parte, la suposición de una especificidad de sitios sigue una ley con el cubrimiento que depende de los valores relativos de éstos para cada espe cie presente. Muchas veces, estas especies difieren entre sí en las características del enlace metal-adsorbato produciéndose estructuras superficiales distintas.

La combinación de técnicas potencioestáticas y potenciodinámicas permite, cuando se estudia la adsorción de compuestos orgánicos, obtener relaciones cubrimiento-tiempo para los mismos. Estas moléculas pueden presentar distintas estructuras superficiales cuya proporción puede variar con el cubrimiento y por lo tanto con el tiempo de adsor ción, a través de reacciones superficiales análogas a la IV,XI o IV,XII. Así, la cinéti ca de adsorción puede reproducirse, para cada especie adsorbida, por algún modelo que involucre una capa adsorbida localizada (ec.IV.63) o móvil (ec.IV.64). En estos casos, la inclusión de parámetros de Temkin dificulta la elección del mecanismo pues ambos pue den reproducir los resultados experimentales satisfactoriamente (Fig.IV.16).

CAPITULO V

CARACTERISTICAS DE LA ADSORCION Y ELECTROOXIDACION DE CO

SOBRE ELECTRODOS DE PLATINO POLICRISTALINO

El problema de la adsorción y oxidación de monóxido de carbono sobre electrodos de platino ha sido objeto de numerosas publicaciones, tal como puede verse en las últimas revisiones del tema realizadas por Randin⁴¹ y Breiter^{42,43}. Para determinar la cantidad de CO adsorbido a partir de la carga necesaria para su oxidación a CO₂ se han empleado métodos voltamétricos¹⁰³⁻¹⁰⁹, galvanostáticos¹¹⁰⁻¹¹⁴ y radioactivos^{115,116}. Recientemente, el empleo de técnicas de espectrometría de masas ha permitido determinar la intensidad de CO₂ electrogenerado en función del potencial^{117,118}. Los resultados presentados por los distintos autores, así como la interpretación de los mismos, son a menudo contradictorios. La dificultad para correlacionar los datos electroquímicos concernientes a la electrooxidación de CO sobre platino se debe a que los datos obtenidos por técnicas transitorias diferentes no son estrictamente comparables.

Para evaluar las propiedades electrocatalíticas del platino, no sólo es necesario obtener los parámetros cinéticos correspondientes a la oxidación de CO sino también, determinar el rol que juega en la reacción el óxido formado sobre la superficie del catalizador, así como las características de la adsorción de CO sobre el electrodo.

Por otra parte, la adsorción y oxidación de CO en fase gaseosa ha sido investigada desde los comienzos del desarrollo teórico y experimental de la catálisis²⁹⁻³⁵. Datos recientes, referentes al proceso de adsorción sobre superficies mono y policristalinas de platino, obtenidos con técnicas de desorción térmica, LEED y mediciones de la función trabajo, han sido interpretados en términos de la existencia de dos formas de CO adsorbido sobre el metal que ocupan distinto número de sitios y corresponden a estructuras tipo puente y lineal. Si bien ambas interfases no son estrictamente comparables, es de esperar que la adsorción de CO sobre electrodos de platino, en soluciones ácidas acuosas, también involucre un proceso de adsorción relativamente complejo.

En soluciones acuosas saturadas con CO, Gilman¹⁰⁴ estima que un 30% del monóxido de carbono se halla adsorbido en la forma puente, a 30°C y Brumer y Ford¹¹¹ sugieren que, a 40°C, sólo el 23% se halla ocupando dos sitios adyacentes. Por otra parte, Warner

y Shuldiner¹¹⁰ indican que la superficie se halla completamente cubierta por la forma lineal a 25°C. Sobre platino platinado, Fasman y col.^{119,120} encuentran adsorción física de CO a 10°C en solución de H₂SO₄ 1N y quimisorción del mismo entre 50°C y 70°C. Asimismo, Breiter¹¹² encuentra que el CO se adsorbe en condiciones de circuito abierto en dos formas diferentes que se oxidan en distintas regiones de potencial. Stonehart^{107,108} interpreta la adsorción de CO sobre platino proponiendo la existencia de un "monóxido de carbono monohidratado" que se forma a partir de un sitio cubierto por CO, adsorbido en la forma lineal y otro, adyacente, ocupado por una molécula de agua coadsorbida.

Algunos autores han propuesto la formación del compuesto "CO₂ reducido", por reacción entre CO adsorbido e hidrógeno^{113,121-123}. Sin embargo, la existencia de este último, intermediario de la reducción de CO₂, es dudosa.

El mecanismo de electrooxidación de CO pre-adsorbido ha sido interpretado de diferentes maneras. Gilman¹⁰⁶ postula que la oxidación de CO procede por un mecanismo de "par reactivo" en el cual, el paso determinante de la velocidad, es la reacción entre una molécula de CO y una molécula de agua, ambas adsorbidas en sitios adyacentes. Asimismo, discute algunas sofisticaciones en términos de un proceso de nucleación según el cual los "pares reactivos" se forman entre "clusters" de CO y "clusters" de sitios libres. Mc Callum y Pletcher¹²⁴ encuentran que este mecanismo concuerda con los datos experimentales obtenidos de transitorios i-t. Un mecanismo alternativo es el propuesto por Warner y Shuldiner¹¹⁰, según el cual, la oxidación del metal es un pre-requisito para la electrooxidación del CO adsorbido. Ninguno de estos modelos explica la dependencia con el pH encontrada por Breiter¹¹², quien sugiere que el paso determinante de la velocidad es una reacción química entre el CO adsorbido y radicales OH adsorbidos, suponiendo una superficie heterogénea en el concepto de Temkin.

La oxidación electrocatalítica de CO sobre electrodos de platino policristalino revela ser un proceso complejo que involucra la participación de varias especies superficiales cuya distribución de cubrimiento y características electroquímicas dependen marcadamente de la cantidad y estructura de las especies óxido presentes en la superficie. En este marco, es de esperar que el proceso esté influido por la adsorción de los aniones que componen el electrolito así como por el envejecimiento de la capa de óxido formada sobre el electrocatalizador.

V.1- RESPUESTA POTENCIODINAMICA DE LA INTERFASE Pt/solución ácida/N₂

Los electrodos de metales nobles reaccionan con agua produciendo, según el potencial al cual son sometidos, especies superficiales que contienen hidrógeno y oxígeno¹⁹²⁰. Para comprender cualquier reacción electrocatalítica que se lleva a cabo en tales inter

fases, es necesario conocer los procesos de electroadsorción/electrodesorción de hidrógeno y oxígeno en ausencia de los reactivos y analizar luego, en presencia de los mismos, las modificaciones que sufren dichos procesos.

La voltametría cíclica permite obtener los "espectros electroquímicos" de los distintos sistemas. Así, a medida que el potencial cambia de una región donde no hay adsorción a otra donde sí la hay, fluye una corriente debida a la transferencia de carga involucrada en los procesos de electroadsorción. En la figura V.1 se muestra un voltamperograma convencional para electrodos de Pt policristalino, en solución de HClO_4 1M. Las corrientes registradas son consecuencia de la ruptura de las moléculas de agua a subpotenciales para formar especies hidrógeno y oxígeno sobre la superficie del electrodo.

Las cargas $(Q_c)_H$ y $(Q_a)_H$ están asociadas con la electroadsorción y electrodesorción de ad-átomos de hidrógeno, respectivamente. Las cargas $(Q_a)_O$ y $(Q_c)_O$ corresponden a los procesos equivalentes para los ad-átomos de oxígeno. La corriente registrada entre la región de potencial correspondiente a los procesos de electroadsorción de H y O es pequeña y se debe a la carga de la doble capa. Usualmente, a esta región de potencial, caracterizada por un valor de corriente constante, se la denomina "región de doble capa".

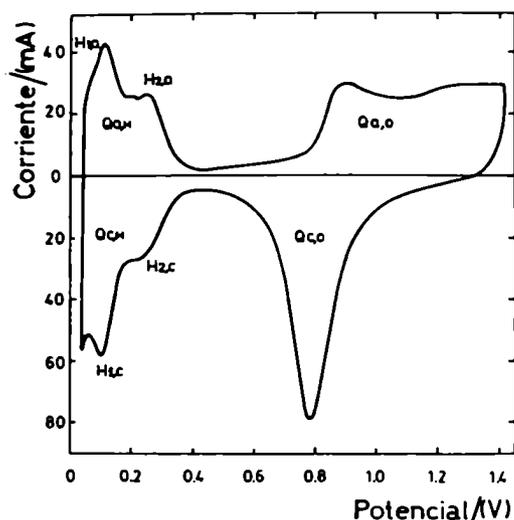


FIG.V.1.- Voltamperograma convencional para la interfase Pt/ HClO_4 1M/ N_2 , a 25°C. $v=0.1\text{V/s}$.

En el caso de la adsorción de oxígeno en la interfase metal/gas, el adsorbato utiliza el orden impuesto por la red metálica para adsorberse en estructuras bidimensionales ordenadas que pueden ser iguales o no a la del sustrato. Por otra parte, el adsorbato puede modificar la estructura superficial del sustrato, tal como sucede en la adsorción de oxígeno sobre la cara (110) del platino¹²⁵. Como regla general, aquellas superficies que al estar descubiertas, presentan la estructura del seno del metal, no son modificadas por la presencia del adsorbato. A diferencia de éstas, las que al estar des

cubiertas, exhiben una contracción de la longitud de enlace cuando se pasa del seno hacia la superficie, muestran un incremento de la distancia entre átomos superficiales en presencia del adsorbato. En este último caso, se propone la existencia de una reestructuración superficial provocada por el adsorbato, quien utiliza el exceso de carga electrónica localizada (responsable de la disminución del enlace metálico en la superficie) para quimiadsorberse.

Para la interfase metal noble/electrolito acuoso, la formación de una película de óxido no puede interpretarse directamente a través de las reglas generales de la interfase Pt/O₂, ya que el sistema está complicado por la presencia de la fase líquida. Sin embargo, se ha intentado explicar el proceso de oxidación de electrodos de metales nobles con la metodología empleada para la interfase metal/gas. Así, Conway y col!²⁶, proponen que las especies que contienen oxígeno se van formando sobre la superficie metálica en estructuras bidimensionales ordenadas, determinadas por la orientación cristalográfica superficial. Modelos tan simples no permiten interpretar gran parte de las evidencias experimentales, pues éstas involucran un proceso de oxidación superficial mucho más complejo.

El aumento progresivo de la oxidación de la superficie conduce a que dicho proceso sea cada vez más irreversible, en el sentido de requerir un potencial más catódico para reducir la película de óxido. En el caso del platino, los primeros estadios de la formación de óxido, correspondientes a un cubrimiento de un 15% de la monocapa, constituyen un proceso reversible¹²⁶. La posterior irreversibilidad del proceso se explica en términos de la formación de una estructura superficial ordenada, termodinámicamente más estable que la quimisorbida. En consecuencia, se produce una histéresis entre la formación y la reducción del óxido superficial.

El proceso de electroadsorción y electrodesorción de hidrógeno sobre platino, es reversible, como se manifiesta a partir de la simetría de las curvas transitorias con respecto al eje de potencial (Fig.V.1). Tanto en monocristales como en policristales de platino, se observan al menos dos picos de corriente anódica y dos de corriente catódica. En soluciones diluídas de H₂SO₄ de alta pureza se distinguen hasta cinco picos de corriente dentro de la zona de potencial de los átomos de hidrógeno adsorbidos¹¹.

La multiplicidad de picos en el espectro electroquímico correspondiente a la zona de potencial en la cual tienen lugar los procesos de sorción de los ad-átomos de hidrógeno, ha sido explicada en términos de varias formas de hidrógeno adsorbido, en analogía con los procesos que tienen lugar en la interfase metal/H₂. Para esta última, los espectros de desorción térmica muestran la existencia de hasta 5 formas de hidrógeno ad

sorbido^{127,128}, una de las cuales permite que el hidrógeno se acomode en los intersticios de los átomos del metal¹²⁷ mientras que las restantes están asociadas con formas puente o lineal, tanto para el hidrógeno atómico como para el molecular. Así, se asocia con el pico que aparece a potenciales más catódicos (H_1) una forma de hidrógeno débilmente adsorbida mientras que, el pico que aparece a potenciales más anódicos (H_2) correspondería a un hidrógeno fuertemente adsorbido.

Estudios realizados con monocristales de platino^{6,11}, indican que la proporción de hidrógeno unido fuerte y débilmente varía considerablemente con la dirección cristalográfica. Otro factor que influye en esta proporción, así como en la cantidad de picos que se observan en el espectro anódico, es la composición de la solución. En general, los cationes bloquean los sitios disponibles para la adsorción de hidrógeno¹¹⁻¹³ mientras que, los aniones coadsorbidos, provocan cambios en la estructura electrónica de la superficie y dentro de la doble capa compacta^{11,13,16}

V.2- RESPUESTA POTENCIODINAMICA DE LA INTERFASE Pt/HClO₄1M/CO

Un análisis cualitativo de los procesos que tienen lugar en la interfase Pt/solución ácida/CO(1atm) se puede realizar convenientemente a bajas velocidades de barrido. La elección del electrolito es de suma importancia ya que se busca minimizar las interacciones con los aniones presentes en la interfase, de manera tal de evitar el enmascaramiento de los procesos que tienen lugar sobre la superficie del electrodo. En este caso, se empleó una solución de HClO₄1M debido a que el anión ClO₄⁻ se adsorbe débilmente sobre Pt¹³ y, por ser un ácido monoprótico, se tiene certeza de la existencia de una única clase de anión en la interfase.

V.2.1- Resultados experimentales

La figura V.2 muestra el perfil convencional corriente-potencial registrado, luego de mantener la interfase a circuito abierto durante 20min en la solución saturada con CO a 1atm, con un barrido de potencial triangular repetitivo a 0.1V/s. La figura incluye, para su comparación, el voltograma obtenido en las mismas condiciones para el electrolito saturado con N₂.

En presencia de CO se registra, entre 0.82V y 1.04V, un pico de corriente anódica, muy agudo, que es asociado con la electrooxidación de CO y que solapa la porción de corriente anódica correspondiente a la formación de los primeros estadios del óxido superficial. El registro coincide con el informado por otros autores en condiciones de perturbación semejantes^{121,124}. La presencia de CO produce una marcada disminución de

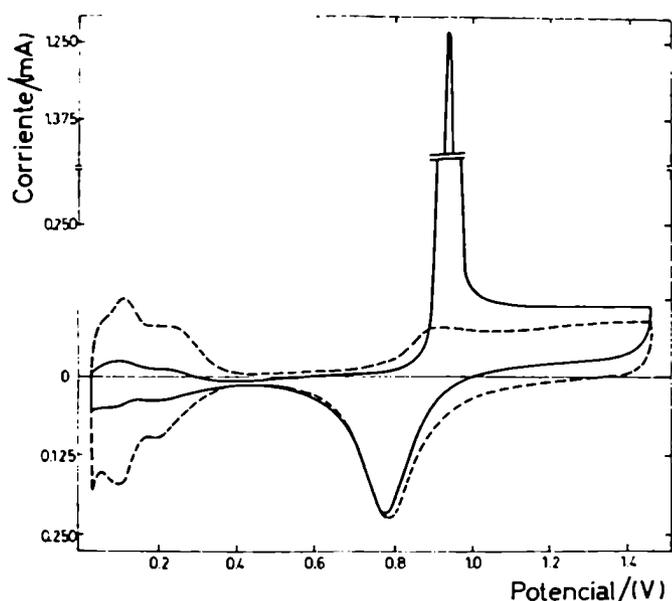


FIG.V.2.- Respuesta potenciodinámica del sistema Pt/HClO₄ 1M a 25°C, cuando el electrolito se halla saturado con N₂ (----) y con CO (1 atm)(—) v=0.1 V/s.

la carga asociada con los ad-átomos de hidrógeno y sólo hay una ligera modificación del voltamperograma en la región de potencial en la cual tienen lugar los procesos de sorción de los ad-átomos de oxígeno. Esta última se manifiesta, principalmente, por el atraso en la formación de los primeros estados de óxido y por un exceso de corriente anódica a potenciales mayores que 1.0V.

La figura V.3 muestra el perfil potenciodinámico obtenido con un incremento progresivo del potencial de corte catódico ($E'_{s,c}$). Del programa potencial-tiempo representado en la misma figura sólo se registra la parte correspondiente al trazo lleno. La parte representada con trazo discontinuo, que corresponde a una sucesión de BPTR entre $E_{s,c}$ y $E_{s,a}$ a 100V/s durante 2min, fue incorporada al programa de perturbación con el objetivo de iniciar cada registro con una superficie libre de CO adsorbido. La figura V.4 ha sido obtenida en las mismas condiciones experimentales que la anterior, pero el rango de potencial barrido cubre sólo la región de electrodesorción de la monocapa de oxígeno. Se observa en ambas figuras que, a medida que $E'_{s,c}$ toma valores más catódicos y, por lo tanto, se incrementa la fracción de superficie limpia, comienza a crecer un pico a $\sim 0.8V$ que alcanza un valor máximo de corriente para $E'_{s,c} = 0.68V$. Para este mismo valor de potencial de corte catódico, comienza a crecer un segundo pico, a $\sim 0.87V$. En los siguientes desplazamientos de $E'_{s,c}$ hacia valores más catódicos, el pico ubicado a 0.8V (pico I) disminuye su altura y, simultáneamente, el pico ubicado a potenciales más anódicos (pico II) crece hasta coincidir con el convencional presentado en la figura V.2.

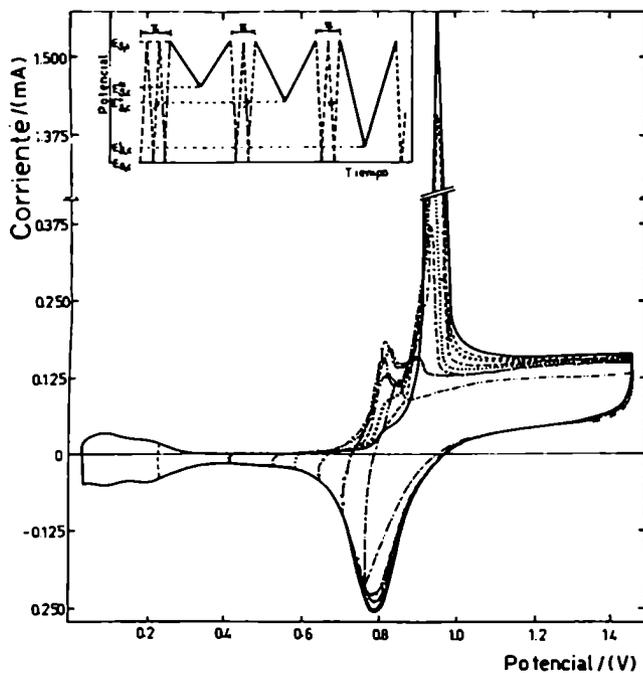


FIG.V.3.- Perfiles potenciodinámicos correspondientes al sistema $\text{Pt}/\text{HClO}_4\text{ 1M}/\text{CO}$, registrados a 0.1V/s con el programa de perturbación de la izquierda, según los detalles expuestos en el texto. ($-\cdots-$) $E'_{S,C}=0.77\text{V}$; ($-xx-$) $E'_{S,C}=0.71\text{V}$; ($-o-$) $E'_{S,C}=0.65\text{V}$; ($\cdots\cdots$) $E'_{S,C}=0.59\text{V}$; ($-x-$) $E'_{S,C}=0.53\text{V}$; (ooo) $E'_{S,C}=0.41\text{V}$; ($---$) $E'_{S,C}=0.23\text{V}$; ($---$) $E'_{S,C}=0.04\text{V}$.

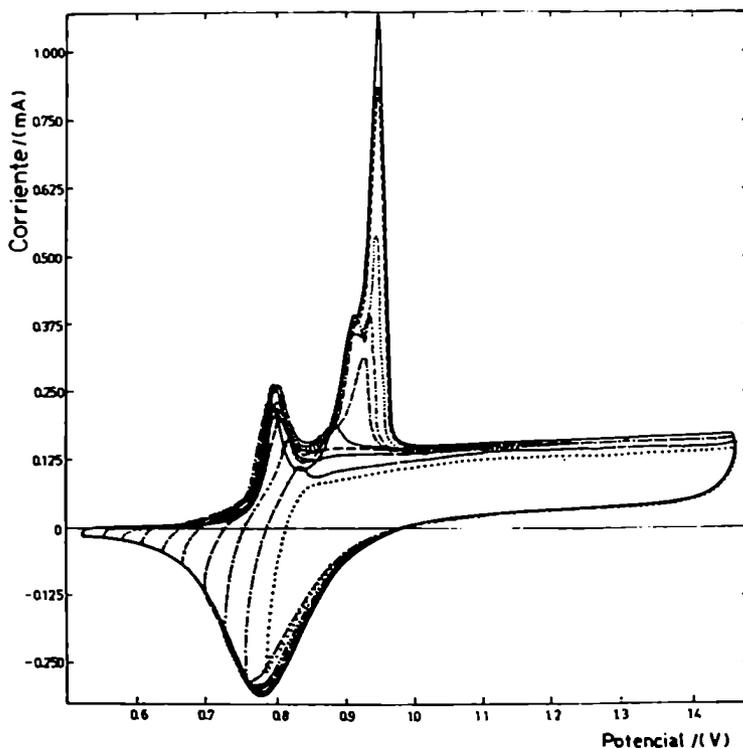


FIG.V.4.- Perfiles potenciodinámicos obtenidos en idénticas condiciones que los de la Fig.V.3, en el rango de potencial correspondiente a la reducción del óxido. (ooo) $E'_{S,C}=0.80\text{V}$; ($-o-$) $E'_{S,C}=0.77\text{V}$; ($-xx-$) $E'_{S,C}=0.74\text{V}$; ($---$) $E'_{S,C}=0.71\text{V}$; ($-x-$) $E'_{S,C}=0.68\text{V}$; ($-\cdots-$) $E'_{S,C}=0.65\text{V}$; ($---$) $E'_{S,C}=0.62\text{V}$; ($\cdots\cdots$) $E'_{S,C}=0.59\text{V}$; ($---$) $E'_{S,C}=0.56\text{V}$; ($---$) $E'_{S,C}=0.53\text{V}$.

Las características del perfil potenciodinámico, obtenido entre 0.02V y 1.68V para una solución de HClO_4 1M saturada con N_2 , son las mismas ya sea que el potencial de corte anódico, $E_{s,a}$, se desplace gradualmente hacia valores más anódicos o más catódicos en cada ciclo (Fig.V.5). Esto indica que las reacciones que tienen lugar en esta interfase son suficientemente rápidas por lo cual, a una velocidad de barrido de 0.4V/s, el comportamiento electroquímico del sistema es independiente de su historia previa. La misma experiencia, realizada con el electrolito saturado con CO arroja resultados completamente distintos (Fig.V.6).

La oxidación de CO sólo ocurre cuando $E_{s,a} > 0.75\text{V}$ (Fig.V.6). Para valores de $E_{s,a}$ menores que este último, el CO permanece adsorbido sobre la superficie, inhibiendo la adsorción de hidrógeno.

A medida que $E_{s,a}$ disminuye (Fig.V.6.a) el pico ubicado a potenciales más anódicos crece mientras que el pico I permanece inalterado. Cuando $E_{s,a}$ alcanza el valor de 0.87V, se observa un punto de cruce entre las ramas ascendente y descendente, a $\sim 0.9\text{V}$ y comienza a disminuir bruscamente la carga relacionada con la electrodesorción de ad-átomos de oxígeno. Por otra parte, partiendo de una superficie cubierta por CO, al aumentar el valor de $E_{s,a}$ (Fig.V.6.b), no se observa más que pequeños valores de corriente hasta que

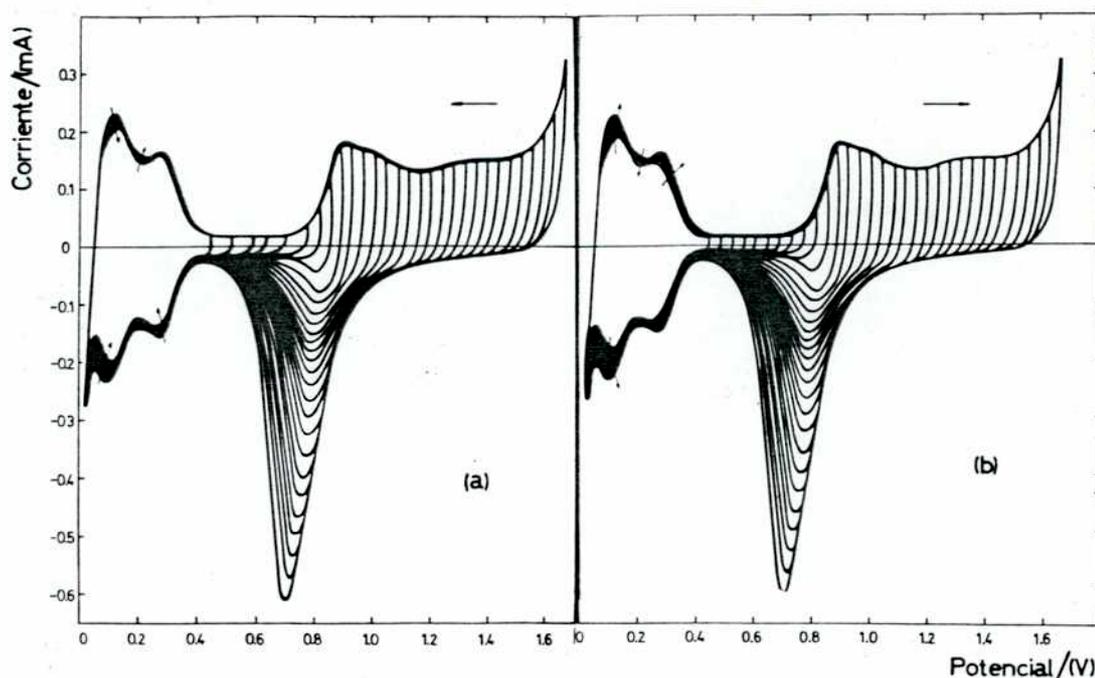


FIG.V.5.- Perfiles potenciodinámicos de Pt policristalino en HClO_4 1M registrados a 0.4V/s para una solución saturada con N_2 . (a) $E_{s,a}$ aumenta gradualmente; (b) $E_{s,a}$ disminuye gradualmente.

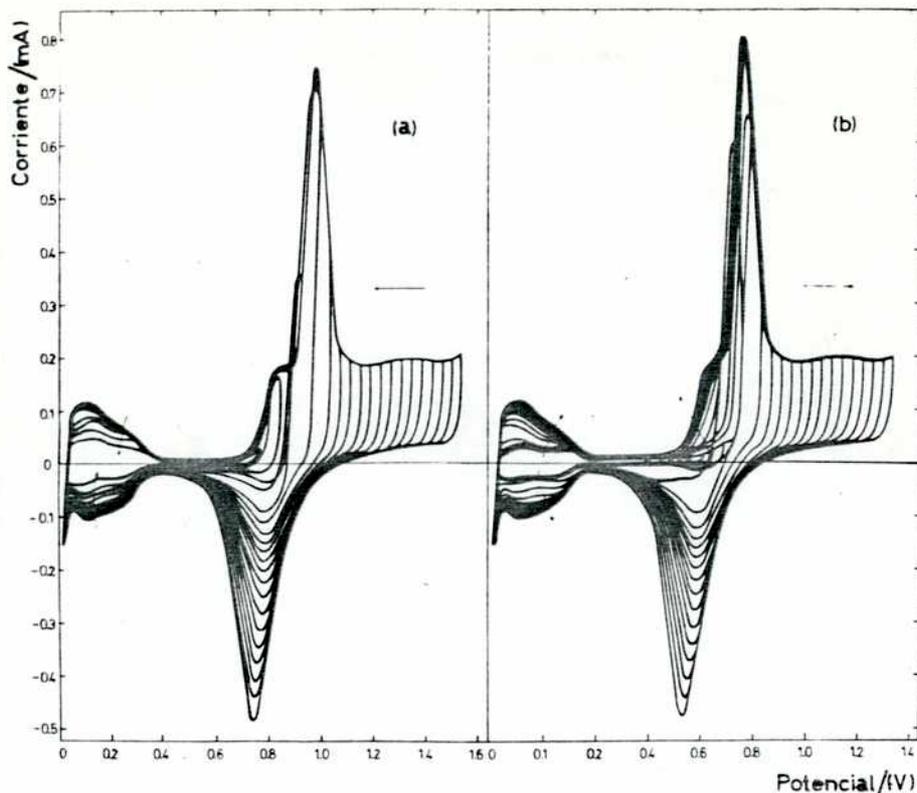


FIG.V.6.- Perfiles potenciodinámicos de Pt policristalino en HClO_4 1M, registrados a 0.4V/s para una solución saturada con CO (1atm). (a) $E_{s,a}$ aumenta gradualmente; (b) $E_{s,a}$ disminuye gradualmente.

$E_{s,a} > 0.98\text{V}$, indicando que el proceso de formación de los primeros estadios de óxido superficial se encuentra inhibido. Cuando $E_{s,a} = 0.98\text{V}$, hay un brusco aumento de la corriente anódica hasta un valor máximo de 0.59mA, que se obtiene a 0.96V, es decir, después de iniciado el barrido en la dirección catódica. Para este valor de potencial de corte anódico, aparecen dos picos de reducción de las especies oxidadas, a $\sim 0.8\text{V}$ y a $\sim 0.65\text{V}$, siendo la carga catódica mucho menor que la obtenida, para el mismo valor de $E_{s,a}$, en la figura V.6.a. Los incrementos posteriores de $E_{s,a}$ tienden a recuperar el perfil obtenido en la figura V.6.a. El brusco cambio que se observa en el pico de electroreducción de las especies óxido para $E_{s,a} < 1.01\text{V}$ se hace evidente si se grafica la altura de dicho pico, corregida por la contribución de la doble capa, en función de $E_{s,a}$ (Fig.V.7), para las dos soluciones electrolíticas. Para $E_{s,a}$ mayor que 1.15V, las cuatro curvas son coincidentes la curva obtenida para la situación presentada en la figura V.6.b decae bruscamente a $\sim 0.93\text{V}$ mientras que, la obtenida para el caso del electrolito saturado con CO, al aumentar progresivamente el potencial de corte anódico presenta un salto más pronunciado a $\sim 1.0\text{V}$.

Combinando los programas de perturbación empleados para la obtención de los registros de las figuras V.3 a V.6 se puede analizar, cualitativamente, el papel que desempe-

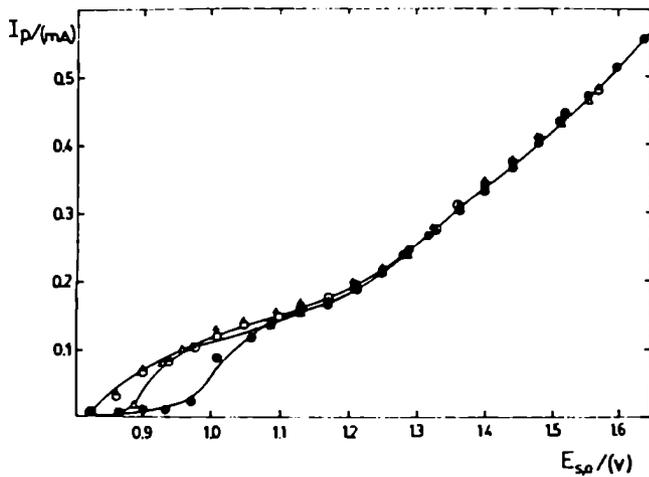


FIG.V.7.- Gráficos de la altura del pico de corriente de electroreducción de óxido en función de $E_{s,a}$. Solución saturada con N_2 : (o) $E_{s,a}$ aumenta gradualmente; (Δ) $E_{s,a}$ disminuye gradualmente. Solución saturada con CO: (\bullet) $E_{s,a}$ aumenta gradualmente; (Δ) $E_{s,a}$ disminuye gradualmente. Los datos salen de las figuras V.5 y V.6.

ña el óxido en la adsorción de CO. La figura V.8 muestra los perfiles potenciodinámicos obtenidos cuando, luego de realizar barridos de potencial entre $E_{s,c} = 0.02V$ y $E_{s,a} = 1.6V$ durante 2 min, a $0.1V/s$, se cambia el potencial de corte anódico hasta $E'_{s,a}$ y el correspondiente al extremo catódico hasta $E'_{s,c} = 0.59V$, registrándose el ciclo marcado con trazo continuo en el programa potencial-tiempo que se incluye en la misma figura. El incremento del potencial de corte anódico, al mismo tiempo que provoca un aumento de la cantidad de óxido electroformado, produce una distribución de los picos de oxidación de CO diferente. Para bajos cubrimientos de óxido, predomina el pico I mientras que, para valores de $E'_{s,a}$ más anódicos se observa el efecto inverso.

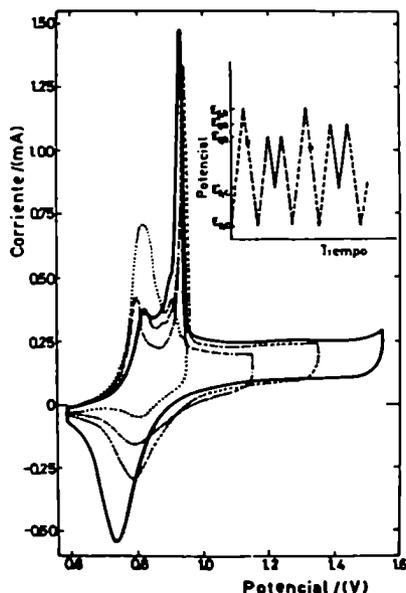


FIG.V.8.- Perfiles potenciodinámicos registrados a $0.1V/s$ según el programa de perturbación de la derecha para la interfase Pt/ $HClO_4$ 1M/CO(1atm).

Otro tipo de experiencias consiste en modificar la velocidad de barrido de potencial de manera de identificar procesos controlados por difusión de los reactivos hacia el electrodo. La figura V.9 muestra voltamperogramas registrados luego de efectuar un barrido de potencial triangular repetitivo entre $E_{s,c}$ y $E_{s,a}$ durante 20min con el electrolito saturado con CO. Para altas velocidades (Fig.V.9.e;V.9.f) el voltamperograma obtenido en estas condiciones coincide exactamente con el blanco en toda la región

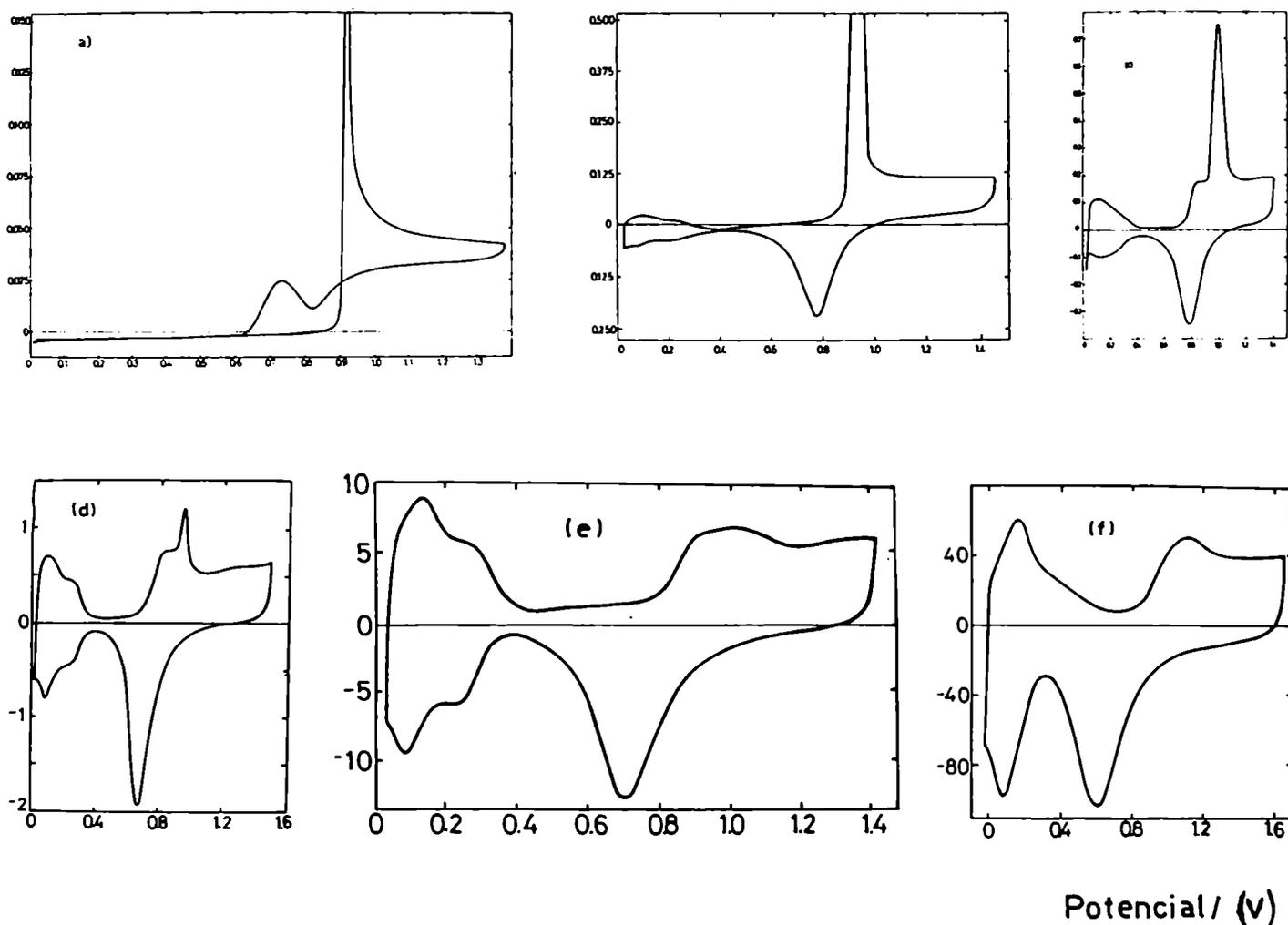


FIG V.9.- Perfiles potenciodinámicos correspondientes a la interfase Pt/HClO₄/CO(1atm) registrados a 0.01V/s (a); 0.1V/s (b); 0.4V/s (c); 1V/s (d); 10V/s (e); 100V/s (f). El registro se realiza después de ciclar el electrodo en atmósfera de CO durante 20min.

de potencial: no se observa modificación alguna en el espectro de electroadsorción de los ad-átomos de hidrógeno ni en la región correspondiente a las especies que contienen oxígeno. Luego, a esta velocidad de barrido, el CO no alcanza a adsorberse sobre la superficie en cantidad apreciable.

A medida que la velocidad disminuye, el CO es adsorbido durante el barrido de potencial y el espectro anódico presenta dos picos para velocidades comprendidas entre 0.1V/s y 1V/s y un único pico cuando la velocidad es menor o igual que 0.1V/s. También se observa, con la disminución de la velocidad de barrido, un decrecimiento de los picos de corriente en la región de hidrógeno. La corriente anódica registrada entre 1.0V y $E_{s,a}$ difiere con respecto a la del blanco cuando $v \leq 1V/s$, efecto que es más notable cuanto menor es la velocidad. El valor del potencial para el cual, durante el barrido catódico se registra corriente nula, se desplaza hacia valores más negativos al disminuir la velocidad de barrido, indicando que la oxidación de CO continúa durante el barrido catódico.

Las experiencias anteriormente descritas indicarían que la multiplicidad de picos obtenida en el espectro anódico está asociada con diferentes estados de adsorción de las especies presentes sobre la superficie. La presencia de una u otra especie parecería depender, fundamentalmente, de la cantidad de monóxido de carbono presente.

Si bien el perfil convencional de la figura V.2 coincide con el obtenido por otros autores en condiciones experimentales similares, se encontró que, en ningún caso, se reproducía la respuesta potenciodinámica de la interfase Pt/solución ácida/CO obtenida por algunos investigadores mediante la técnica de "washing"^{108,118}. Según este procedimiento, se mantiene fijo el potencial del electrodo, inmerso en una solución saturada con CO, durante un cierto tiempo; luego se burbujea vigorosamente un gas inerte (Ar, N₂) y finalmente se realiza el registro. En estos casos, el primer ciclo muestra un pico ubicado a potenciales para los cuales aún no se ha formado una apreciable cantidad de óxido.

Para resolver esta discrepancia, una vez saturada la solución con CO se registró el perfil potenciodinámico a 0.1V/s entre $E_{s,c} = -0.65V$ y $E_{s,a} = 0.80V$, medidos respecto al electrodo de Hg/Hg₂SO₄. A continuación se burbujeó N₂ dentro de la solución, manteniendo el ciclado entre los potenciales mencionados. Previo a cada registro, el burbujeo de N₂ era interrumpido durante 30s. Los resultados presentados en la figura V.10 muestran que, a medida que disminuye la cantidad de CO presente en la solución, comienza a aparecer un pico ubicado a potenciales más negativos que el convencional. Cuanto menor es la concentración de CO en el electrolito, este pico disminuye su altura y continúa

desplazándose hacia potenciales más catódicos.

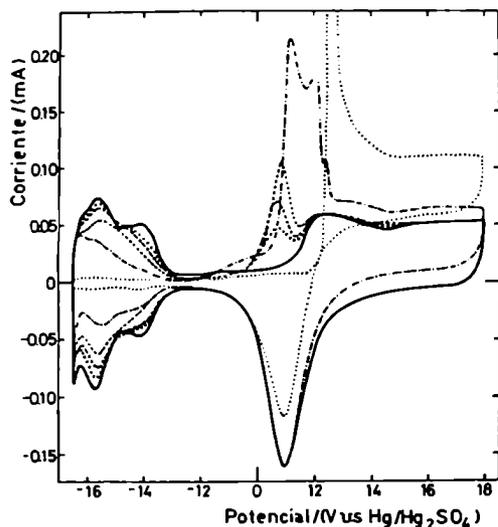


FIG.V.10.- Voltamperogramas registrados a 0.1V/s para el sistema Pt/HClO₄ 1M cuando en el electrolito saturado con CO (.....) se burbujea N₂, manteniendo el ciclado a 0.1V/s, durante 5min (-.-); 10min (---); 15min (-x-); 20 min (xxx); 30min (—).

V.2.2- Discusión de los resultados

La unión de una molécula de CO con un átomo de un metal de transición formando, un enlace quimisorbtivo o un complejo tipo carbonilo, se realiza por la donación del par aislado de electrones, que se halla sobre el átomo de C, hacia los orbitales d, vacíos, del átomo metálico. La capacidad donora (basicidad de Lewis) del CO es muy pequeña y la estabilización de la unión metal-carbono se alcanza por una retrodonación de electrones desde los orbitales d llenos del metal hacia los orbitales vacantes antiligantes π^* de la molécula de CO¹³³. Un esquema simple de esta situación se presenta en la figura V.11.

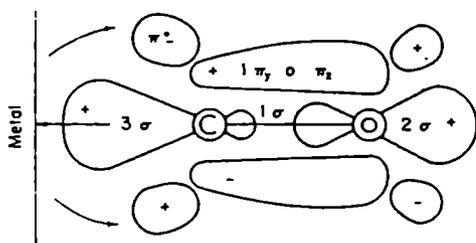


FIG.V.11.- Descripción de orbitales moleculares de la molécula de CO en estado gaseoso. Las flechas indican las posibles interacciones electrónicas durante la adsorción sobre un metal de transición¹³³.

Ambos mecanismos, donación y retrodonación, se favorecen mutuamente de un modo sinérgico. La retrodonación aumenta la densidad de electrones en las proximidades del átomo de carbono, promoviendo un incremento en la donación hacia el metal lo cual, a su vez refuerza la retrodonación. La capacidad de enlace entre una molécula de CO y el metal depende de la disponibilidad de orbitales d (tanto vacíos como llenos) con simetría y e

nergías correctos. Estas condiciones se favorecen energéticamente más rápido cuando se forman complejos carbonilos puente, es decir, cuando se solapan los orbitales del CO con los orbitales d de dos átomos metálicos.

Este modelo, aceptado para describir el enlace metal-CO en los complejos metal-carbonilo, puede ser empleado para la descripción del enlace quimisorbtivo. Para ello se considera, en lugar de un átomo aislado con sus orbitales d localizados, la banda electrónica del seno del metal.

El CO, adsorbido sobre metales de transición, presenta una banda intensa de absorción IR en la región entre 2100 y 1700cm^{-1} , asociada con la vibración del estiramiento de la unión carbono-oxígeno. Esta frecuencia de vibración es menor que la observada para el CO gaseoso (2143cm^{-1}), tal como se predice por la descripción de orbitales moleculares. En ciertas condiciones aparecen dos bandas en el espectro IR con frecuencias por encima y por debajo de 2000cm^{-1} ³². La banda encontrada por debajo de esta frecuencia sugiere, para los complejos metal-carbonilo, que el CO actúa como un ligando en puente. En base a esto, Eischens y Pliskin³² asignaron a esta banda una estructura similar, en la que el CO está ligado a dos átomos metálicos adyacentes y, a la banda encontrada a frecuencias mayores que 2000cm^{-1} , una especie superficial lineal del tipo carbonilo monodentado. La evidencia más clara de la presencia de CO unido en forma lineal y puente sobre Pt(111) está en los datos de Hopster e Ibach¹³⁴, obtenidos con técnicas LEED y de Ertl y col.³¹, mediante XPS. De ellos se desprende que la especie puente presenta una energía de enlace menor que la lineal. Asimismo, la especie lineal tiene un pequeño momento dipolar positivo mientras que, la especie puente tiene un momento dipolar prácticamente nulo²².

La información presentada no permite obtener resultados cuantitativos para el proceso de adsorción y electrooxidación de CO ya que no es posible medir, en estas experiencias, la cantidad de monóxido de carbono adsorbido. Por otra parte, la readsorción de CO, que tiene lugar a bajas velocidades de barrido, impide comparar las relaciones entre las cargas anódica y catódica del voltamperograma registrado en atmósfera de CO con las del blanco.

El aumento progresivo del potencial de corte catódico hacia valores más negativos (Figs.V.3 y V.4) provee una fracción de superficie limpia cada vez mayor ya que aumenta la cantidad de óxido que se reduce en el transcurso del barrido catódico y, simultáneamente, al extenderse el barrido, aumenta el tiempo durante el cual puede adsorberse el

CO. Luego, a medida que $E'_{s,c}$ se desplaza hacia valores más catódicos, aumenta el cubrimiento superficial de las especies CO.

La multiplicidad de picos observada en el espectro anódico puede asociarse con múltiples estados para la adsorción de CO. De las figuras V.3, V.4 y V.10 se puede inferir que, para bajos cubrimientos de CO, predomina la especie que se electrooxida a potenciales más catódicos y, por lo tanto, más débilmente ligada a la superficie. En cambio, para altos cubrimientos de CO, predomina una segunda especie, más fuertemente ligada y que por lo tanto requiere para su oxidación un potencial mayor.

Cuando la superficie se halla totalmente cubierta por CO, la formación de los primeros estados de las especies oxidadas de la superficie se ve inhibida (Figs. V.6 y V.7) registrándose corriente catódica sólo cuando, en el barrido anódico anterior, se registra una corriente anódica significativa. La electrooxidación de CO adsorbido requiere, en estas condiciones, un sobrepotencial mayor. Esto indicaría que la reacción de oxidación involucra algún intermediario de la oxidación de la superficie. Por la misma razón, no se observa corriente anódica para potenciales menores que 0.62V (Figs. V.7 y V.9) y, en la región de potencial comprendida entre $E_{s,c}$ y éste último valor, sólo tiene lugar la adsorción de CO hasta valores de cubrimiento próximos a la monocapa ya que prácticamente todos los sitios disponibles para la adsorción de hidrógeno han sido bloqueados.

El exceso de corriente anódica obtenido a 1.3V para la solución saturada con CO tiene una dependencia lineal con $v^{1/2}$ (Fig. V.12). Esto confirma que el proceso que tiene lugar en presencia de CO en la región de potencial comprendida entre 1.0V y $E_{s,a}$ está controlado por difusión. Stonehart¹²⁹, usando un electrodo de disco rotatorio, llega a la misma conclusión y calcula el coeficiente de difusión del CO, $D_{CO} = 1.46 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Asimismo, Gilman¹⁰³ encuentra que, para velocidades de barrido mayores que 5V/s, la contribución difusional es despreciable, lo cual concuerda con las experiencias presenta-

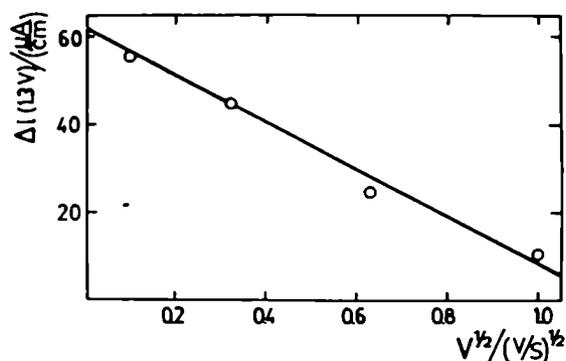
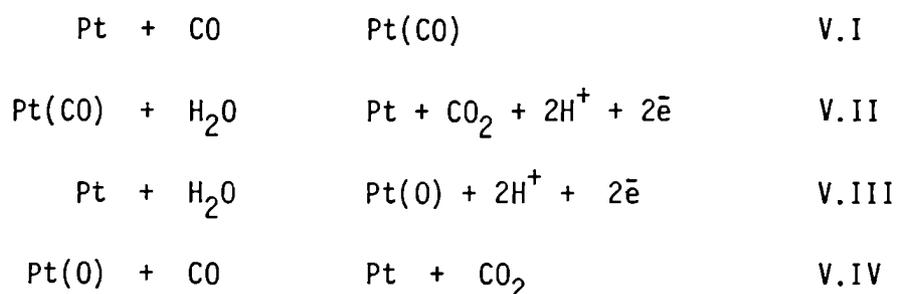


FIG. V.12.- Relación entre la diferencia de corriente anódica, leída en presencia y en ausencia de CO a 1.3V, con la velocidad de barrido.

das en la figura V.9.

Dado que, para potenciales mayores que 1.0V ya se ha formado una apreciable cantidad de óxido (Fig.V.8), es de esperar que la reacción responsable del incremento de corriente anódica a bajas velocidades de barrido, involucre a los ad-átomos de oxígeno. En base a estos resultados, pueden proponerse las siguientes reacciones globales:



La reacción V.I corresponde a la adsorción de CO y predomina a potenciales menores que 0.62V aunque no puede descartarse que ocurra en todo el rango de potencial analizado. La reacción V.II corresponde a la electrooxidación del CO pre-adsorbido y el mecanismo por el cual esta reacción se lleva a cabo puede involucrar la formación de intermediarios de la oxidación de la superficie, Pt(OH) o Pt(O). Los sitios liberados por la oxidación del CO intervienen luego en la electroformación de la película de óxido según la reacción V.III. Esta secuencia predomina entre 0.6V y 1.0V. Para potenciales suficientemente anódicos, la oxidación de CO procede por reducción del óxido superficial (reacción V.IV) el cual se regenera electroquímicamente por la reacción V.III. Así, el monóxido de carbono se comporta, en esta región de potencial, como una especie electroinactiva.

La adsorción y electrooxidación de CO constituyen procesos complejos en los cuales el óxido juega un rol importante. En el proceso de electrooxidación, las distintas especies superficiales aparecerían involucradas como intermediarios. En cuanto al proceso de adsorción, por un lado hay un bloqueo de los sitios superficiales por especies tipo Pt(O) pero, por otra parte, las características de la superficie limpia son diferentes según cual sea la cantidad de óxido electroformado previo a su reducción. Este último hecho puede ser consecuencia de algún tipo de reestructuración superficial que conduce a superficies energéticamente distintas y, por lo tanto, se encuentran diferencias en la relación entre los picos asociados con la electrooxidación de las múltiples formas de CO adsorbido.

V.3- ANALISIS DE LA CINETICA DE ADSORCION Y ELECTROOXIDACION DE MONOXIDO DE CARBONO SOBRE ELECTRODOS DE PLATINO POLICRISTALINO

Las especies orgánicas, tales como monóxido de carbono, metanol y ácido fórmico se adsorben irreversiblemente sobre los metales nobles por lo cual, el adsorbato sólo puede ser removido de la superficie por oxidación del mismo. Esta interesante propiedad permite obtener, simultáneamente, datos acerca de adsorción y electrooxidación de la especie en cuestión.

Con la elección de un programa de perturbación adecuado y, cuando la molécula que se adsorbe es suficientemente pequeña como para que no existan impedimentos estéricos, es posible conocer la fracción de superficie cubierta por la misma. Por otra parte, la carga puesta en juego para su electrooxidación permite estimar el número de moléculas adsorbidas y la combinación de estos resultados, provee información acerca del número de sitios que ocupan las especies orgánicas adsorbidas.

A continuación se propone un modelo que permite explicar la multiplicidad de picos del perfil potenciodinámico anódico, relacionado con la electrooxidación de CO, basado en la existencia de dos formas de CO adsorbido sobre la superficie.

V.3.1- Resultados experimentales

La obtención de datos cuantitativos sólo es posible para velocidades de barrido suficientemente altas, a las cuales, la cantidad de reactivo que se adsorbe durante el mismo es despreciable. Para tal efecto se empleó un esquema de perturbación análogo al de la figura III.6.e, con una velocidad de barrido de 10V/s. El segmento con velocidad nula, incluido en el barrido catódico cuando éste alcanza el potencial E_{ad} , permite que durante el tiempo t_{ad} el reactivo difunda desde el seno de la solución y se adsorba sobre el metal. La figura V.13 muestra algunos voltamperogramas obtenidos para diferentes tiempos de adsorción t_{ad} al mismo potencial, $E_{ad} = 0.39V$, después del cual se realiza un BPT en sentido catódico de manera tal de cubrir el rango de potencial correspondiente a la región de ad-átomos de hidrógeno. Las experiencias se realizaron para valores de E_{ad} comprendidos entre 0.1V y 0.7V, con el objetivo de analizar la dependencia del proceso de adsorción con el potencial (Fig.V.14). A menos que la adsorción se realice sobre una superficie parcialmente cubierta por óxido, no parecería haber una influencia neta del potencial en el proceso de adsorción. Cuando el potencial E_{ad} es suficientemente anódico, el perfil potenciodinámico muestra, en el barrido catódico posterior a t_{ad} una apreciable cantidad de óxido superficial para valores de $t_{ad} < 2.5s$.

En todos los casos, se observa que la corriente de carga de la doble capa, regis-

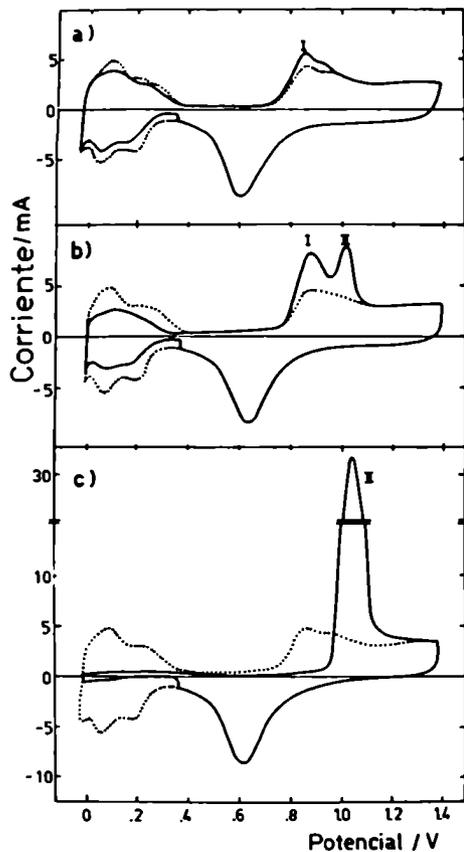
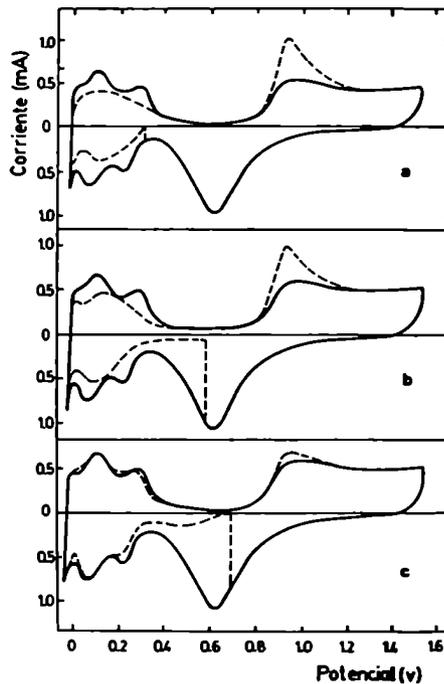


FIG.V.14.- Perfiles potenciodinámicos obtenidos a 10V/s luego de la adsorción de CO durante 1.9s a $E_{ad} = 0.31V$ (a); $0.59V$ (b) y $0.69V$ (c).

FIG.V.13.- Perfiles potenciodinámicos obtenidos a 10V/s luego de la adsorción de CO a $E_{ad} = 0.39V$ para valores de t_{ad} de 0.11s (a); 1.1s (b) y 11s (c). La línea llena corresponde al perfil registrado en atmósfera de N_2



trada cuando el electrodo se halle cubierto con CO, decrece proporcionalmente con el grado de cubrimiento del mismo, y llega a ser alrededor de la mitad de la corriente registrada para la misma experiencia realizada en atmósfera de N_2 ¹³⁰.

El perfil anódico corriente-potencial depende marcadamente de t_{ad} (Fig.V.13). El mismo muestra dos picos de corriente anódica entre 0.8 V y 1.1V, rango de potencial en el cual también tienen lugar los procesos de electroadsorción de ad-átomos de oxígeno. Los picos I y II están asociados con la electrooxidación de las especies CO adsorbidas.

El CO, como la mayoría de las sustancias orgánicas, se adsorbe más fuertemente que el hidrógeno, al cual desplaza de la superficie. Una excursión de potencial en la región de hidrógeno, no afecta el cubrimiento de la capa orgánica adsorbida y permite que el CO se adsorba sobre los sitios no ocupados por el H. Luego, la codeposición de H provee un método para determinar el número de sitios ocupados por la sustancia orgánica^{42,131}. En la figura V.13 se observa que, a medida que t_{ad} aumenta, las cargas anódica y catódica relacionadas con los ad-átomos de hidrógeno disminuyen y simultáneamente, se incrementa la carga anódica relacionada con la electrooxidación de CO.

La mejor definición de la multiplicidad de picos en el espectro potenciodinámico anódico se obtiene para tiempos de adsorción intermedios, en concordancia con lo expuesto en la sección anterior. El pico I se ubica alrededor de 0.85 V mientras que el pico II está centrado cerca de 1.05 V. El cambio en la altura de los picos de corriente anódica I y II con t_{ad} (Fig.V.15) muestra que el pico I alcanza un valor máximo para $t_{ad} \sim 2s$ y, con el aumento del tiempo de adsorción, disminuye hasta valores próximos a cero. Asimismo, el pico II inicialmente crece en forma lineal con t_{ad} y alcanza un valor límite para tiempos de adsorción largos.

Una vez que el CO se ha adsorbido, el perfil potenciodinámico registrado en la región de potencial en que tiene lugar la electrooxidación del mismo es independiente, a esta velocidad de barrido, del paso por la región de potencial en la cual tienen lugar los procesos de adsorción de hidrógeno (Fig.V.16). Estos resultados, según los cuales no se observa reducción de CO cuando tiene lugar la electroadsorción de hidrógeno, concuerdan con los hallados previamente por Gilman¹⁰⁴ y con los obtenidos más recientemente por Wolter y col.¹¹⁸ mediante el empleo de técnicas de espectrometría de masas. Por otra parte, Brumer y Cahill¹²³ sugieren que la interacción H-CO es repulsiva por encima de 0.15 V (ERH) y, por lo tanto, no hay interacciones netas para potenciales menores que dicho valor.

La carga obtenida por integración del perfil corriente-potencial entre 0.6 V y $E_{s,a}$ (Q_A) involucra la suma de la carga relacionada con la electrooxidación del CO ad-

FIG.V.15.- Dependencia de la altura de los picos de corriente anódica con el tiempo de adsorción t_{ad} . (o) pico I; (o) pico II. Datos obtenidos de voltamperogramas registrados como en la figura V.13.

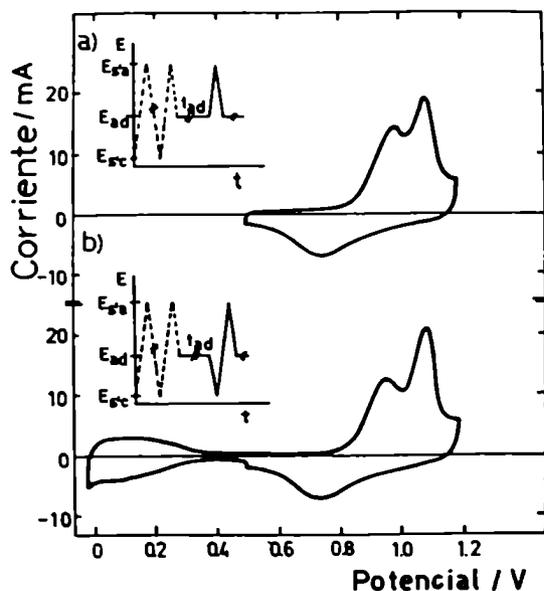
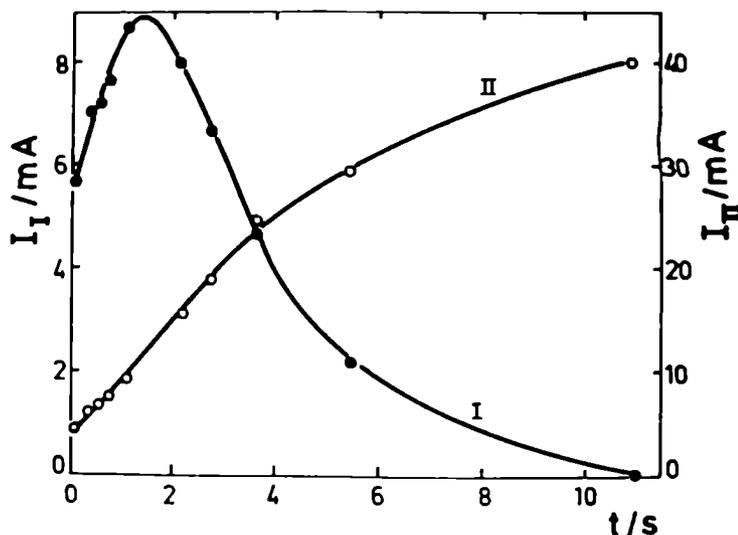


FIG.V.16.- Voltamperogramas registrados a 10 V/s luego de la adsorción de CO a $E_{ad} = 0.5$ V y $t_{ad} = 3$ s. (a) Después de t_{ad} el barrido de potencial se efectúa en dirección hacia $E_{s,a}$ (b) Después de t_{ad} el barrido de potencial se efectúa con dirección hacia $E_{s,c}$.

sorbido, Q_{CO} , y la correspondiente a la electroformación de ad-átomos de oxígeno, Q_{ox} :

$$Q_A = Q_{CO}^T + Q_{ox} \quad V.1$$

Dado que el pico de electroreducción de las especies óxido es invariante, ya sea $t_{ad} = 0$ o $t_{ad} \neq 0$, puede suponerse que Q_{ox} es constante y su valor coincide con el de la carga anódica puesta en juego entre 0.6V y $E_{s,a}$ para $t_{ad} = 0$ (Q_A^0). Luego, Q_{CO}^T se expresa:

$$Q_{CO}^T = \nu_A \quad \nu_A^\circ \quad V.2$$

Por otra parte, la carga relacionada con los ad-átomos de hidrógeno (Q_H) se obtiene integrando el perfil anódico entre 0.0V y 0.45V. La misma corresponde a la desorción de una monocapa de ad-átomos de hidrógeno^{6,108} cuando $t_{ad}=0$ (Q_H°). Todas las cargas han sido evaluadas con la corrección correspondiente por efectos de la doble capa.

V.3.2.- Discusión de los resultados

La multiplicidad de picos de corriente anódica, relacionados con la electrooxidación de CO adsorbido, indica la existencia de al menos dos especies CO adsorbidas sobre platino, energéticamente distinguibles. Por analogía con los resultados obtenidos para la adsorción de CO sobre platino en fase gaseosa³¹⁻³³, puede suponerse que las dos especies corresponden a una estructura tipo puente, $(CO)_B$ que involucra dos sitios superficiales adyacentes y a otra estructura, lineal, $(CO)_L$, en la cual una molécula de CO ocupa un único sitio de la superficie. Ambas configuraciones pueden esquematizarse:



Cuando $t_{ad} \rightarrow 0$, predomina la especie asociada al pico I y se cumple que:

$$Q_H^\circ = Q_H + Q_{CO}^T \quad V.3$$

mientras que, cuando $t_{ad} \rightarrow \infty$, predomina la especie asociada al pico II, cumpliéndose:

$$2Q_H^\circ \approx Q_{CO}^T \quad V.4$$

Estas dos condiciones indican que el pico I se asociaría con una forma puente, que requiere dos sitios superficiales adyacentes mientras que, el pico II estaría vinculado con la especie lineal.

El grado de cubrimiento de cada una de estas especies puede calcularse a partir de las cargas Q_{CO}^T , Q_H y Q_H° ¹⁰³⁻¹⁰⁶. Sea, S_T el número total de sitios disponibles sobre la superficie del catalizador. Como el cubrimiento por ad-átomos de hidrógeno, obtenido cuando $t_{ad}=0$, corresponde a una monocapa, el número de sitios ocupados por los ad-átomos de H en tales condiciones (S_H°) representa el total de sitios disponibles. Luego, para $t_{ad} \neq 0$ se cumple:

$$S_T = S_H + S_B + S_L = S_H^\circ \quad V.5$$

donde S_B y S_L representan los sitios ocupados por las especies puente y lineal, respectivamente y S_H el número de sitios ocupados por ad-átomos de H coadsorbidos con las mismas. La ecuación anterior sólo es válida si se supone que todos los sitios disponibles para la adsorción de hidrógeno lo son para las especies $(CO)_B$ y $(CO)_L$.

La carga, Q_i , requerida para electr oxidar a la especie i adsorbida sobre el electrodo es:

$$Q_i = n_i F S_i \quad V.6$$

donde S_i es el número de sitios ocupados por la especie i y n_i , el número de electrones, por sitio de adsorción, que es puesto en juego en la reacción electroquímica. En el presente caso,

$$\begin{aligned} n_i = 1 & \quad i = H, (CO)_B \\ n_i = 2 & \quad i = (CO)_L \end{aligned} \quad V.7$$

Luego, de V.5 y V.6, se obtiene el grado de cubrimiento e las especies $(CO)_B$ y $(CO)_L$:

$$\theta_{CO}^B = \frac{2Q_H^\circ - 2Q_H - Q_{CO}^T}{Q_H^\circ} \quad V.8$$

$$\theta_{CO}^L = \frac{Q_{CO}^T + Q_H - Q_H^\circ}{2Q_H^\circ} \quad V.9$$

y por lo tanto, el grado de cubrimiento de la superficie por CO es:

$$\theta_{CO}^B + \theta_{CO}^L = \theta_{CO}^T = 1 - \theta_H \quad V.10$$

La determinación del valor de θ_{CO}^B y θ_{CO}^L involucra la integración de cuatro curvas, cada una de las cuales se realiza con un error de, aproximadamente, un 1%. Un cálculo sencillo de propagación lineal de errores indica que el error de cada una de estas magnitudes es: $\epsilon(\theta_{CO}^B) = 15\%$; $\epsilon(\theta_{CO}^L) = 10\%$; $\epsilon(\theta_{CO}^T) = 2\% = \epsilon(\theta_H)$.

Sobre la base de las ecuaciones V.8 a V.10 se puede evaluar la dependencia del cubrimiento de cada especie con el tiempo de adsorción t_{ad} , a potencial constante. (Fig. V.17).

El cambio del potencial E_{ad} no afecta la adsorción global de CO (Fig.V.18) ni el de las especies puente y lineal (Fig.V.19), cuando la adsorción se realiza entre 0.1V y 0.6V. La independencia del cubrimiento de cada especie con el potencial, para potenciales menores que 0.6V indica que la interacción Pt-CO es de naturaleza química y no involucra transferencia de carga. Cuando $E_{ad} \geq 0.6V$ hay una competencia entre este proceso y los relacionados con los ad-átomos de oxígeno.

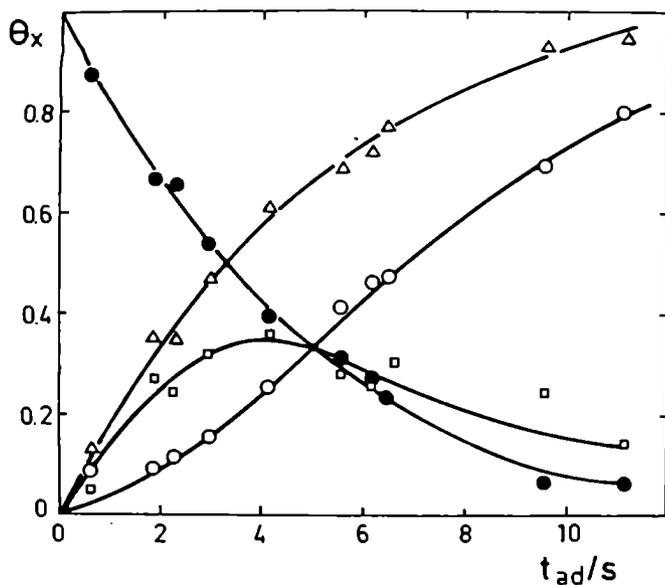
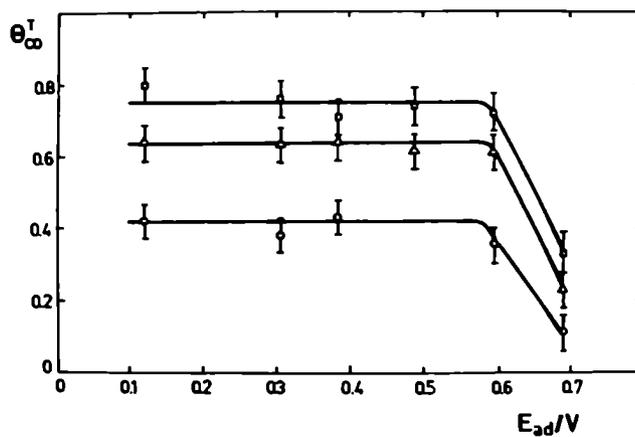


FIG.V.17.- Dependencia del grado de cubrimiento por las distintas especies presentes sobre la superficie con t_{ad} . $E_{ad} = 0.59V$.
 (●) $X=H$; (□) $X=(CO)_B$; (○) $X=(CO)_L$; (Δ) $X=(CO)_T$.

FIG.V.18.- Influencia del potencial de adsorción en el cubrimiento total de CO. (□) $t_{ad}=6.2s$; (Δ) $t_{ad}=4.2s$; (○) $t_{ad}=1.9s$.



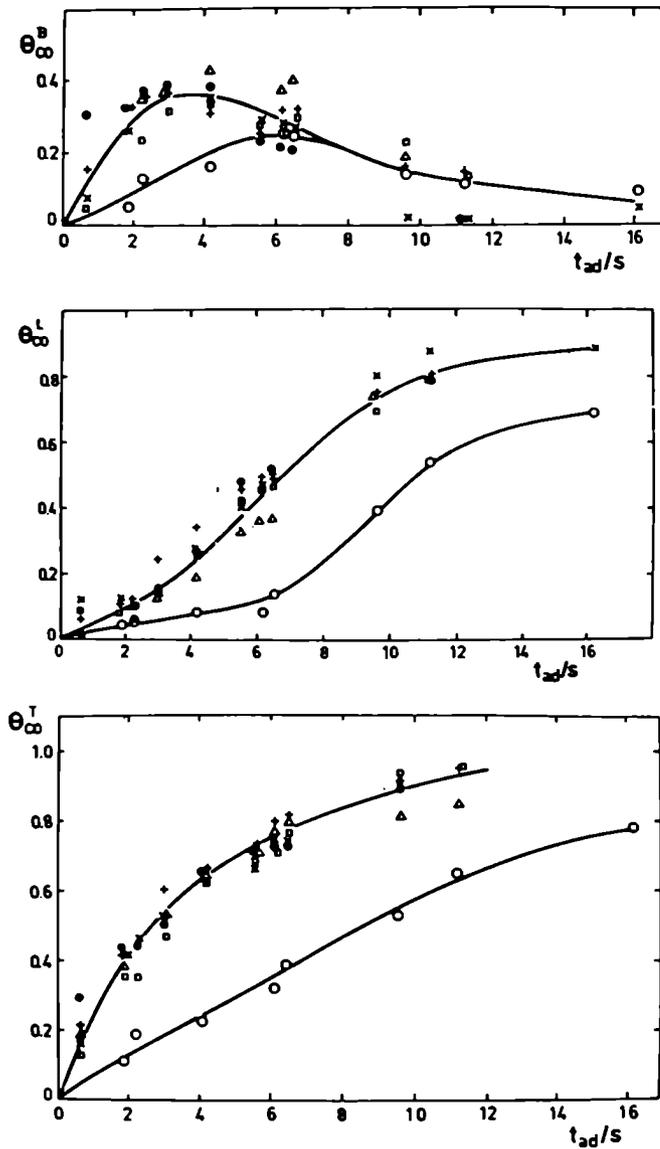
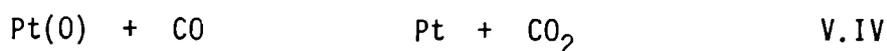
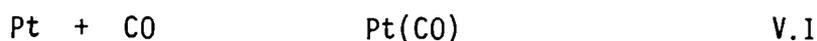
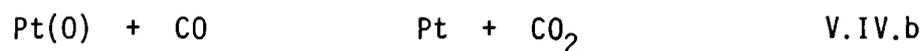
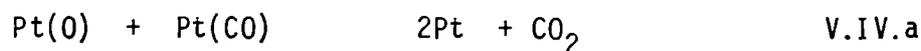


FIG.V.19.- Dependencia del cubrimiento de las especies $(CO)_B$ (a); $(CO)_L$ (b); $(CO)_T$ (c) con t_{ad} para distintos E_{ad} . (+) $E_{ad} = 0.12V$; (x) $E_{ad} = 0.3V$; (●) $E_{ad} = 0.38V$; (Δ) $E_{ad} = 0.49V$; (\square) $E_{ad} = 0.59V$; (o) $E_{ad} = 0.69V$.

Para tiempos de adsorción relativamente pequeños, permanece sobre la superficie una cantidad de óxido apreciable que es registrada en el barrido catódico posterior a la adsorción de CO (Fig.V.14) por lo tanto, la velocidad inicial de adsorción de CO, que es proporcional al grado de superficie limpia, disminuye. Por otra parte, resultados obtenidos para la interfase Pt/CO(gas) indican que la adsorción irreversible de CO tiene lugar sólo si el cubrimiento por ad-átomos de oxígeno es $\leq 0.03^{132}$ ya que, si se supera este valor, se favorece la reacción entre el oxígeno quimisorbido y el CO. Así, en presencia de superficies parcialmente cubiertas por óxido, hay una competencia entre las reacciones:



donde la reacción V.IV puede involucrar al CO ya sea quimisorbido o en un estado precursor físicamente adsorbido:



siendo insuficientes las evidencias experimentales hasta ahora expuestas para dilucidar el mecanismo que sigue esta reacción.

Demostrada la existencia de dos formas de CO adsorbidas que ocupan distinto número de sitios, es necesario comprobar que, efectivamente, la multiplicidad de picos obtenida en el espectro anódico corresponde a la desorción de distintas especies superficiales. La electrodesorción de CO constituye un proceso irreversible; luego, si se desprecian, en primera aproximación, efectos de interacciones entre partículas adsorbidas así como cualquier contribución debida a la heterogeneidad superficial, puede relacionarse la altura de cada pico con el cubrimiento inicial de la especie asociada al mismo, según los lineamientos presentados en la sección IV.1.1. Así, la corriente asociada con la electrooxidación de la especie j,

$$i_j = Qk_j \theta_j \exp(\beta F E / RT) \quad \text{V.11}$$

alcanza el máximo valor:

$$i_{j,M} = (\beta F v Q / RT) \theta_{j,M} \quad \text{V.12}$$

Para cubrimientos iniciales que difieren de la monocapa, la ecuación IV.13 se reescribe:

$$\theta_{j,M} = \theta_j^\circ / e \quad \text{V.13}$$

donde θ_j° corresponde al cubrimiento inicial de la especie que se desorbe electroquímicamente.

La figura V.20 muestra la relación entre el máximo de corriente de cada pico y el correspondiente cubrimiento, calculado para las especies puente y lineal. El ajuste de los puntos a una dependencia lineal da valores de pendiente de 31mA/cm^2 para la especie $(\text{CO})_B$ y 60mA/cm^2 para la estructura $(\text{CO})_L$. Teniendo en cuenta que la reacción total de oxidación de CO a CO_2 involucra dos electrones por molécula, la relación entre los valores de pendiente indica que, si para la especie lineal hay una transferencia de $2e^-$ por sitio de adsorción, para la especie asociada al pico I sólo se transfiere un electrón por sitio.

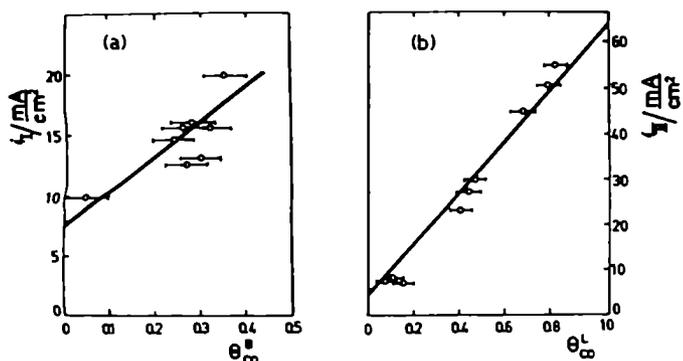
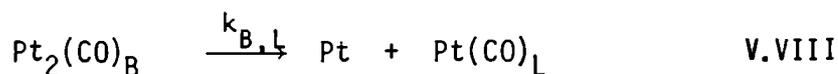
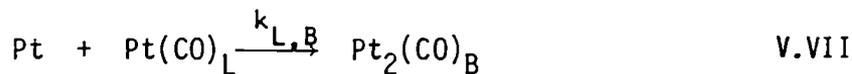
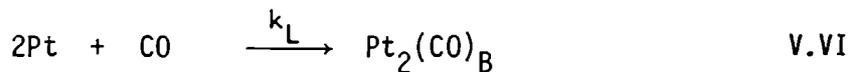
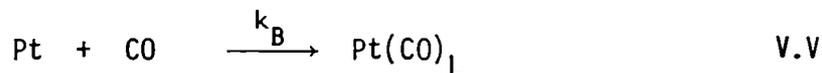


FIG.V.20.- Dependencia de la altura de los picos de corriente anódica I (a) y II (b) con θ_{CO}^B y θ_{CO}^L respectivamente.

La correlación lineal de la relación $i-\theta$ no es muy buena. Probablemente esto se deba a que se ha supuesto una aproximación de primer orden, correspondiente a un proceso superficial en condiciones de Langmuir.

Las especies propuestas y su evolución con t_{ad} permiten simular la cinética del proceso de adsorción con un modelo similar al propuesto en la sección IV.4. Las ecuaciones formales para este modelo mecanístico son:



La velocidad con que θ_{CO}^B y θ_{CO}^L cambian con el tiempo se expresa mediante ecuaciones idénticas a las IV.63 IV.64:

$$\frac{d\theta_{CO}^B}{dt} = k_B (1 - \theta_{CO}^B - \theta_{CO}^L) \exp(-\alpha g(\theta)) - k_{BL} \theta_{CO}^B (1 - \theta_{CO}^L) \exp(\alpha g(\theta)) \quad V.14.a$$

$$\frac{d\theta_{CO}^L}{dt} = k_L (1 - \theta_{CO}^B - \theta_{CO}^L) \exp(-\alpha g(\theta)) + k_{BL} \theta_{CO}^B (1 - \theta_{CO}^L) \exp(\alpha g(\theta)) \quad V.14.b$$

y por lo tanto,

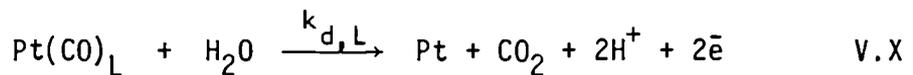
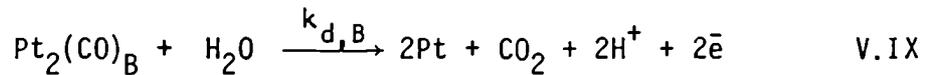
$$\frac{d\theta_{CO}^T}{dt} = (k_B + k_L) (1 - \theta_{CO}^B - \theta_{CO}^L) \exp(-\alpha g(\theta)) \quad V.14.c$$

donde $g(\theta)$ tiene la expresión, según la ecuación IV.42:

$$g(\theta) = \frac{f_B \theta_{CO}^B}{2} + f_L \theta_{CO}^L \quad V.15$$

Así, se obtiene un buen ajuste de los resultados experimentales cuando se incluyen parámetros de Temkin que dan cuenta de las interacciones laterales entre las especies adsorbidas así como de los efectos de heterogeneidad superficial. Los datos de la figura V.19 se reproducen satisfactoriamente cuando $k_B = 4 \times 10^{-1} s^{-1}$; $k_L = 5 \times 10^{-7} s^{-1}$; $k_{BL} = 3 \times 10^{-1} s^{-1}$; $k_{LB} = 0$; $f_B = 2$; $f_L = -3$ (Fig.V.21).

La reacción global de electrooxidación de las especies $(CO)_B$ y $(CO)_L$ es:



Con este esquema, la corriente de electrooxidación, I , corresponde a la suma de las corrientes relacionadas con las reacciones V.IX y V.X:

$$I = I_B + I_L \quad V.16$$

donde la corriente I_j es:

$$I_j = A Q (-d\theta_j / dt) \quad V.17$$

siendo A el área real del electrodo. Las ecuaciones que representan la velocidad de desorción de las especies $(CO)_B$ y $(CO)_L$ son idénticas a las IV.44:

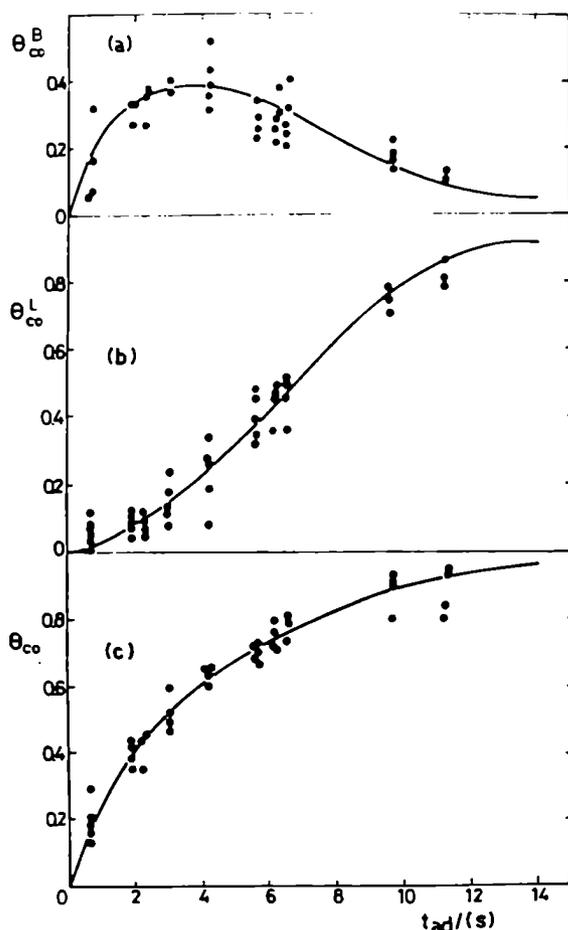


FIG.V.21.- Simulación de los datos de la figura V.19 (puntos marcados) por las ecuaciones V.14. $k_B=4 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$; $k_L=5 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$; $k_{BL}=3 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$; $f_B=2$; $f_L=-3$.

$$-\frac{d\theta_{CO}^B}{dt} = k_{d,B} \theta_{CO}^B \exp\{\beta F(E_i + vt)/RT\} \exp\{-(1 - \alpha) \left(\frac{f_B \theta_{CO}^B}{2} + f_L \theta_{CO}^L \right)\} \quad \text{V.18.a}$$

$$-\frac{d\theta_{CO}^L}{dt} = k_{d,L} \theta_{CO}^L \exp\{2\beta F(E_i + vt)/RT\} \exp\{-(1 - \alpha) \left(\frac{f_B \theta_{CO}^B}{2} + f_L \theta_{CO}^L \right)\} \quad \text{V.18.b}$$

La resolución de estas ecuaciones para los valores iniciales de θ_{CO}^B y θ_{CO}^L obtenidos de la relación experimental $\theta-t_{ad}$ permite reproducir teóricamente el perfil corriente-potencial asociado con la multiplicidad de picos (Fig.V.22) para un dado conjunto de parámetros. El ajuste falla, fundamentalmente, en el lado de los potenciales negativos lo cual sugiere que el modelo es razonablemente bueno cuando el cubrimiento de la superficie por las distintas especies CO toma valores intermedios.

La iniciación del proceso de electrooxidación involucra, aparentemente, un período de inducción necesario para que las partículas intervinientes tomen la configuración apropiada para que la reacción se lleve a cabo. Esta hipótesis, que no ha sido incluida

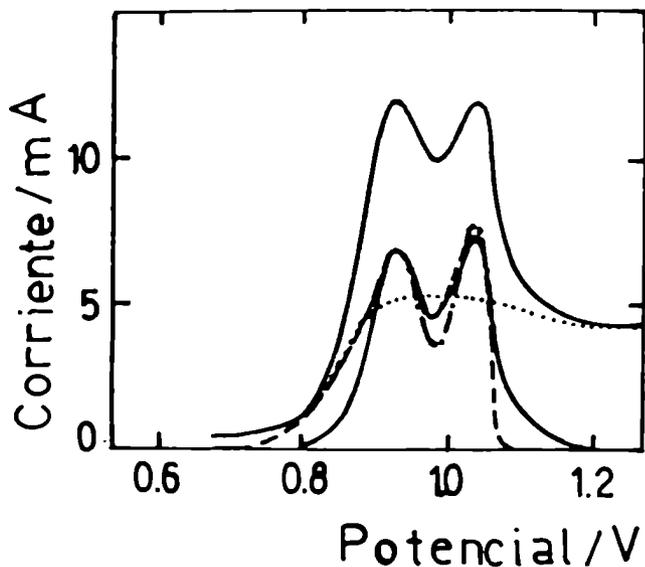
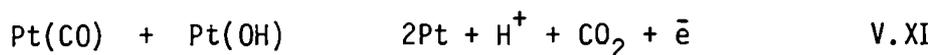


FIG.V.22.- Simulación del perfil potenciodinámico correspondiente a la electrooxidación de CO según las ecuaciones V.16-V.18. $v = 10\text{V/s}$; $A = 0.66\text{cm}^2$. $\theta_{\text{CO}}^{\text{B}}$ inicial = 0.25; $\theta_{\text{CO}}^{\text{L}}$ inicial = 0.20. Perfil experimental: sin CO (.....); con CO (—). Perfil teórico: $\Delta t = 5 \times 10^{-4}\text{s}$; $k_{\text{d,B}} = 2.9 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$; $k_{\text{d,L}} = 3.6 \times 10^{-16}\text{s}^{-1}$. (---) $f_{\text{B}} = 2$ y $f_{\text{L}} = -2$; (- · -) $f_{\text{B}} = 2$ y $f_{\text{L}} = -3$.

en el modelo, es consistente con observaciones según las cuales, la oxidación de moléculas de CO que no están en sitios adyacentes a sitios libres está completamente impedida¹⁰⁵. Por otra parte, cuando sólo una pequeña fracción de los sitios superficiales está involucrada en la reacción de electrooxidación del CO adsorbido, el perfil potenciodinámico depende principalmente del proceso de electroadsorción de ad-átomos de oxígeno. Este último proceso, de naturaleza compleja^{22,23,27}, tampoco ha sido incluido en la descripción del esquema de reacción. Estas discrepancias no impiden calcular el valor de las constantes específicas de velocidad, correspondientes a la electrodesorción de las especies $(\text{CO})_{\text{B}}$ y $(\text{CO})_{\text{L}}$, $k_{\text{d,B}} = 1.2 \times 10^{-6}\text{mA/cm}^2$ y $k_{\text{d,L}} = 1.5 \times 10^{-16}\text{mA/cm}^2$, respectivamente.

Si bien el trabajo computacional permite ajustar una teoría a los datos experimentales este, en sí mismo, no constituye una prueba contundente; el ajuste, probablemente pueda realizarse con otro juego de parámetros. Esta es la razón fundamental por la cual el modelo no incluye ninguna consideración acerca de la interacción de las especies CO con las asociadas a la oxidación de la superficie, Pt(OH) y Pt(O), pues de hacerlo, el número de parámetros de ajuste crece demasiado y la simulación pierde valor. Por otra parte, las ecuaciones V.18 también simulan el caso de una reacción superficial



seguida por la oxidación de los sitios libres de platino.

CAPITULO VI

INFLUENCIA DE ALGUNAS VARIABLES EXTERNAS

EN LA CINETICA DE ADSORCION Y ELECTROOXIDACION DE CO SOBRE PLATINO

Ante una modificación en las condiciones de trabajo, los cambios que se manifiestan a través del perfil potenciodinámico en la cinética de adsorción y electrooxidación de CO sobre platino policristalino, pueden ser consecuencia de alteraciones producidas a ambos lados de la interfase. Del lado del metal, puede existir una redistribución de la energía de los sitios de adsorción mientras que, del lado de la solución puede haber variaciones en la concentración de las especies presentes. Una disminución de la concentración de CO en la interfase se manifestará, a tiempo de adsorción constante, en un cubrimiento menor que dependerá de la isoterma de adsorción. Por otra parte, un cambio en la concentración de aniones en la doble capa altera, en forma global, las interacciones entre los intermediarios adsorbidos y puede modificar la cantidad de sitios disponibles, por bloqueo de los mismos.

Para evaluar la magnitud de estos efectos se realizaron experiencias en las cuales, con la metodología del capítulo anterior, se analizó sistemáticamente el efecto de la temperatura, de la composición del electrolito y las modificaciones superficiales producidas por envejecimiento de la película de óxido.

VI.1- EFECTO DE LA TEMPERATURA

En cualquier sistema fisico-químico, un incremento de la temperatura involucra un aumento del número de colisiones entre las partículas que lo componen y de la velocidad de las mismas. Del lado de la solución, es de esperar una disminución de la solubilidad del gas y un aumento del coeficiente de difusión del CO en el electrolito siendo este último efecto de menor importancia respecto al primero. Por otra parte, disminuye la probabilidad de que una molécula de CO que colisiona con un átomo de la red metálica quede enlazada al mismo y, simultáneamente, aumenta el número de colisiones. Asimismo, las fuerzas de interacción entre moléculas adsorbidas disminuyen con el aumento de la temperatura. En todos los casos, hay una competencia entre los procesos que tienden a incrementar la velocidad de la reacción y aquellos por los cuales ésta disminuye.

VI.1.1- Resultados experimentales

Como se ha demostrado anteriormente, la adsorción de CO es independiente del potencial en el rango de 0.0 a 0.6V. En base a esto, las experiencias fueron realizadas a un único potencial de adsorción, $E_{ad} = -0.18V$ vs. Hg/Hg_2SO_4 , con el mismo programa de perturbación descrito en la sección V.2.1. La figura VI.1 muestra los voltamperogramas obtenidos a 3°C, 26°C y 45°C registrados luego de intercalar distintos tiempos de adsorción, t_{ad} , en el barrido catódico. Al disminuir la temperatura, los picos asociados con la electrooxidación de CO se ensanchan y se solapan. La altura máxima de cada pico aumenta con el incremento de la temperatura, pero, en función del tiempo de adsorción, los picos siguen una ley similar para las tres temperaturas (Fig. VI.2).

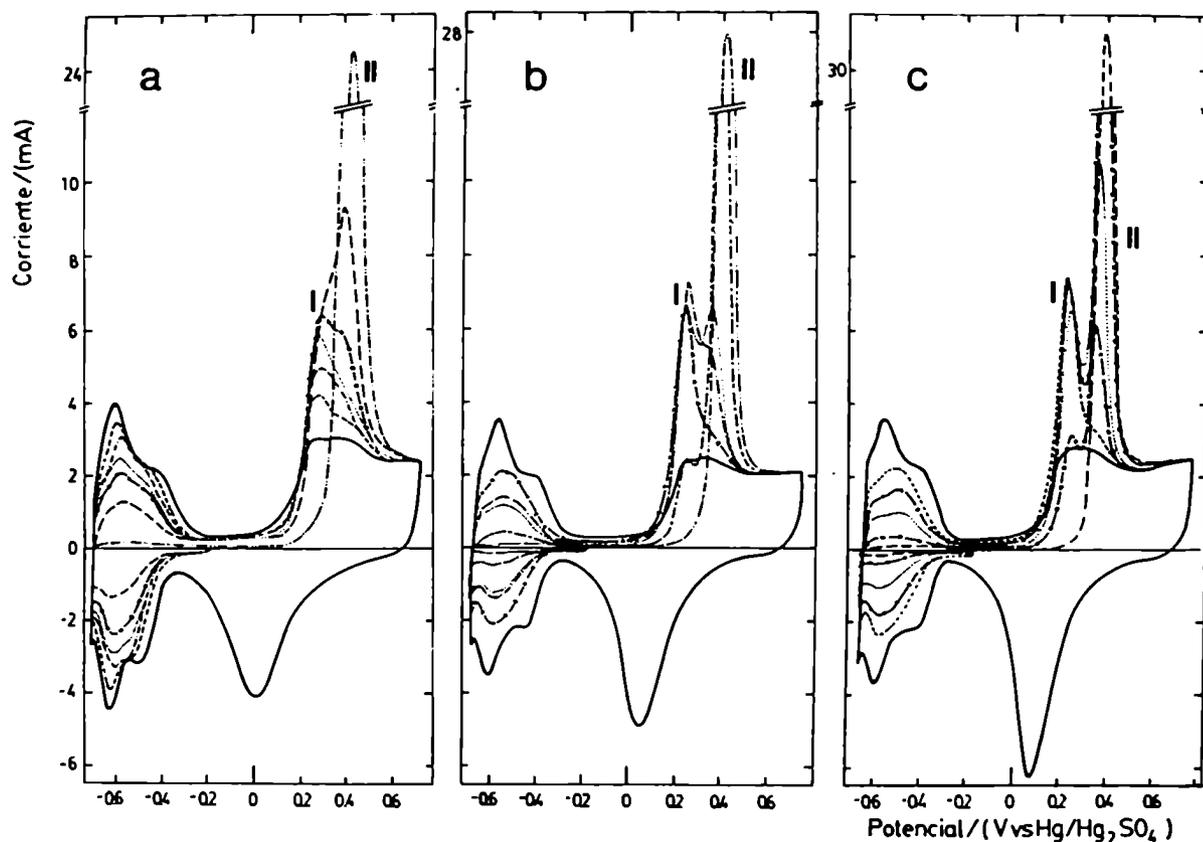


FIG.VI.1.- Perfiles potenciodinámicos registrados luego de la adsorción de CO sobre Pt en $HClO_4$ 1M durante un tiempo t_{ad} a $E_{ad} = -0.18 V$ para las temperaturas de 3°C(a); 26°C (b); 45°C(c). (—) $t_{ad} = 0$; (---) $t_{ad} = 0.78s$; (-x-x-) $t_{ad} = 1.1s$; (-·-·-) $t_{ad} = 1.6s$; (....) $t_{ad} = 2s$; (-o-o) $t_{ad} = 3s$; (- - -) $t_{ad} = 3.7s$; (- - -) $t_{ad} = 4.6s$; (-·-·-) $t_{ad} = 10s$; (- - -) $t_{ad} = 20s$.

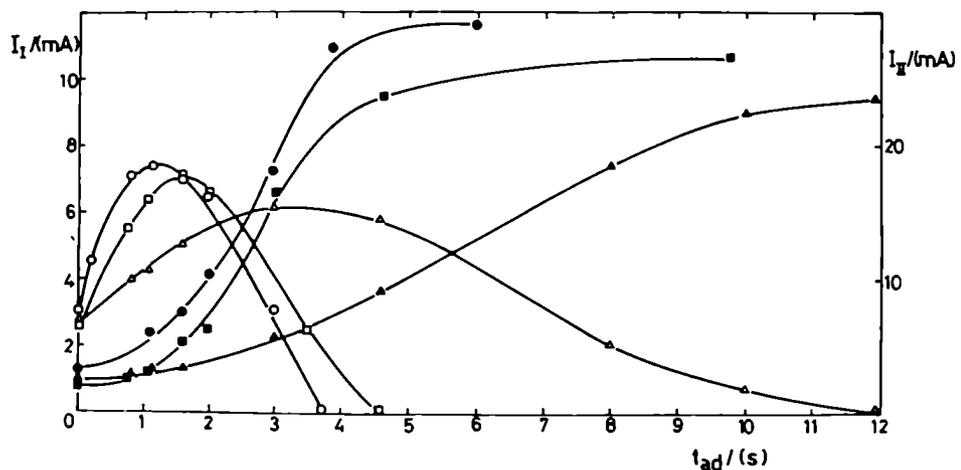


FIG.VI.2.-Dependencia de la altura de los picos de corriente anódica con t_{ad} para las temperaturas (o) 45°C; (□) 26°C y (Δ) 3°C. Los puntos vacíos corresponden al pico I (escala de la izquierda) y los puntos llenos al pico II (escala de la derecha).

El valor de t_{ad} para el cual el pico I alcanza su máximo valor es menor cuanto mayor es la temperatura y lo mismo ocurre con el tiempo necesario para alcanzar el valor límite del pico II. Asimismo, el potencial al cual se ubica cada pico se desplaza en sentido catódico cuando aumenta la temperatura.

Las curvas que representan la variación del grado de cubrimiento de cada especie en función del tiempo. (Fig.VI. 3) tienen una forma similar para las tres temperaturas estudiadas si bien, al aumentar la temperatura, el grado de cubrimiento de cada especie varía mas rápidamente con t_{ad} .

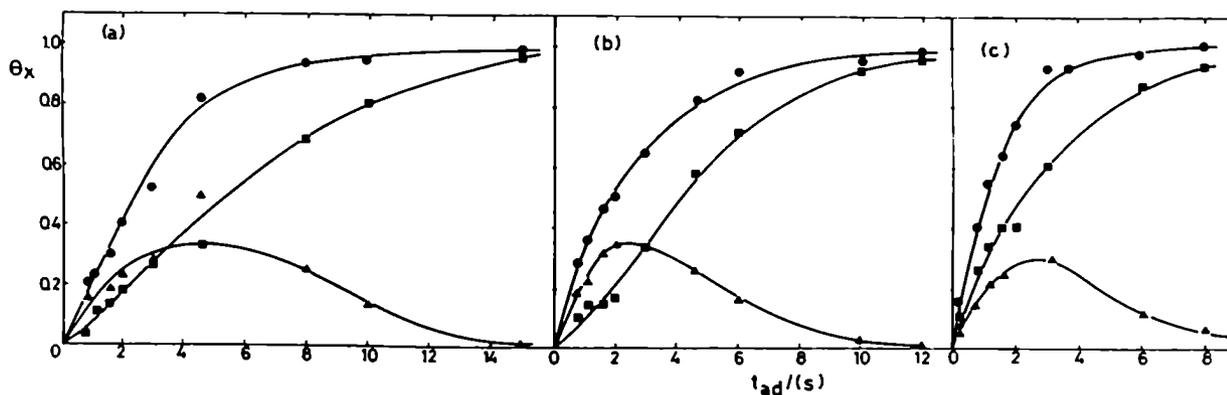


FIG.VI.3.- Variación del cubrimiento de las especies $(CO)_B$ y $(CO)_L$ con t_{ad} para 3°C (a); 26°C (b) y 45°C (c). θ_{CO}^T (●); θ_{CO}^L (■); θ_{CO}^B (▲).

VI.1.2. Discusión de los resultados.

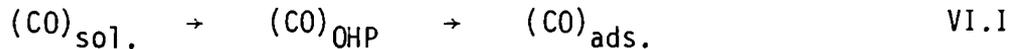
Las constantes de velocidad para reacciones químicas y electroquímicas, en general, siguen con la temperatura la ley de Arrhenius. Esto permite obtener información acerca de la energía de activación involucrada en la reacción en cuestión, suponiendo que el mecanismo permanece constante.

Los resultados presentados se refieren tanto a los procesos de adsorción como a la electrooxidación de CO sobre electrodos de platino por lo cual se analizarán ambos procesos por separado.

VI.1.2.a- Adsorción de CO

Con la disminución de la temperatura, la curva θ_{CO}^B vs t_{ad} es más ancha y la correspondiente a θ_{CO}^L crece más lentamente, sugiriendo que es menos probable que una molécula de CO adsorbida en la forma puente pase a ocupar un único sitio de la red.

La determinación de la pendiente de la curva θ_{CO}^T vs t_{ad} para $\theta_{CO}^T \rightarrow 0$ permite evaluar la constante de velocidad global correspondiente a dos pasos elementales sucesivos:



Por otra parte, de las ecuaciones V.14 cuando $\theta_{CO} \rightarrow 0$,

$$\left. \frac{d\theta_{CO}^T}{dt} \right|_{t=0} = \left. \frac{d\theta_{CO}^B}{dt} \right|_{t=0} + \left. \frac{d\theta_{CO}^L}{dt} \right|_{t=0} = k_B + k_L \approx k_B \equiv k_{ap} \quad VI.1$$

puesto que, de acuerdo con las conclusiones del capítulo V, $k_L \ll k_B$. La constante aparente k_{ap} puede suponerse que la función lineal de la concentración de CO en solución la cual, a su vez, depende de la temperatura de trabajo. Luego, se define una nueva constante de velocidad, k para cada concentración de CO, C_{CO} :

$$k = \frac{k_{ap}}{C_{CO}} \quad VI.2$$

Esta relación puede evaluarse suponiendo que la variación de la solubilidad de CO en la solución de $HClO_4$ 1M con la temperatura es idéntica a la variación de la misma en agua. Los valores de k para las tres temperaturas se presentan en la tabla VI.1.

La constante de velocidad k puede expresarse:

$$k = A \exp(-E_{ad}^{\#} / RT) \quad VI.3$$

TABLA VI.1.- VALORES DE k PARA LAS TEMPERATURAS DE TRABAJO

T/(°C)	$C_{CO} \times 10^6 / (M)^*$	$k_{ap} / (s^{-1})$	$k \times 10^{-4} / (s^{-1}M^{-1})$
3	1.94	0.261	13.4
26	1.26	0.430	34.1
45	1.00	0.840	84.0

*Datos que corresponden a la concentración de CO en agua¹³⁵

donde $E_{ad}^\#$ representa la barrera energética existente entre el estado inicial y el estado activado de mayor energía.

El valor de $E_{ad}^\#$ se obtuvo graficando $\ln k$ vs. $1/T$ (Fig.VI.4) y corresponde a una energía de activación de 32kJ/mol. Este valor es comparable al encontrado, para soluciones de ácido fosfórico, por Stonehart¹³⁰.

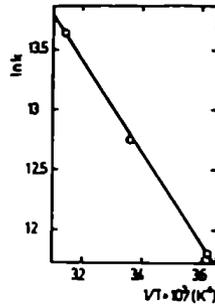


FIG.VI.4.- Gráfico de Arrhenius para la adsorción de CO. Los valores de k son los de la Tabla VI.1.

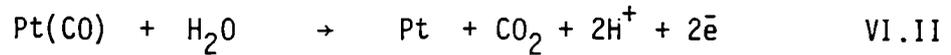
La adsorción de CO en fase gaseosa sobre superficies limpias de platino es un proceso no activado¹³⁶⁻¹³⁸. La energía de activación hallada puede considerarse como asociada a la difusión del gas hacia la interfase electrodo-solución. No obstante, la formación del enlace superficial Pt-CO puede también ser, en este caso, un proceso activado ya que la superficie del catalizador no es una superficie limpia sino que está cubierta por moléculas de solvente, aniones y cationes, a los cuales el CO debe desplazar para adsorberse.

VI.1.2.b- Electrooxidación de CO adsorbido sobre platino

La desorción de una monocapa de CO quimisorbido sobre Pt en solución 1M de HClO₄ se realiza en el rango de potencial comprendido entre 0.95 y 1.25V vs.ENH. El potencial se desplaza hacia valores más negativos con el aumento de la temperatura con un gradiente de, aproximadamente, 5.1mV/°C

A partir del corrimiento con la temperatura del pico II, en condiciones de saturación de la superficie, es posible obtener la energía de activación aparente requerida

para la electrooxidación de una monocapa de CO adsorbida. En este caso, por tratarse de una reacción irreversible, el potencial para el cual la corriente toma su máximo valor queda descrito en términos de θ_M , v y T por la ecuación IV.34. Teniendo en cuenta que la constante de velocidad para la reacción global:



$$k_d = A \exp(-\Delta G_d^\# / RT) \quad \text{VI.4}$$

se obtiene para la desorción una expresión análoga a la IV.34:

$$\frac{E_M F}{RT} = \frac{1}{n\beta} \left\{ -\alpha f \theta_M + \ln \frac{Qv n \beta F}{RT(1 + \alpha \theta_M f)} + \frac{\Delta G_d^\#}{RT} \right\} \quad \text{VI.5}$$

El parámetro de Temkin, f , puede suponerse que, en el rango de temperaturas estudiado, es independiente de la temperatura¹³⁰ y por lo tanto, los cambios en el potencial del pico II, E_M , con la temperatura reflejan los cambios en la constante de velocidad del proceso pues, por la ecuación IV.35, θ_M sólo depende de f y del cubrimiento inicial.

La energía de activación aparente para de desorción de CO se obtuvo a partir de la figura VI.6 y corresponde a un valor de 226kJ/mol si se considera $n=2$ y $\beta=0.5$. Para la electrooxidación de CO adsorbido, en la interfase Pt/H₃PO₄ 1M, Stonehart¹³⁰ encuentra una energía de activación aparente de 159kJ/mol, trabajando con presiones de CO de hasta 0.05 atm.. La discrepancia entre este valor y el obtenido a partir de la figura VI.6, seguramente se debe a la diferencia en las presiones de CO empleadas así como a que las experiencias se realizaron en distintos electrolitos y por consiguiente, las interacciones con la superficie del catalizador no necesariamente deban ser de igual magnitud.

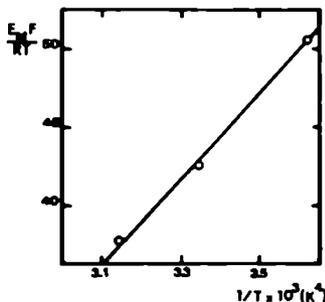


FIG.VI.6.- Relación entre $E_M F / RT$ y $1/T$. De la pendiente se obtiene una energía de activación aparente ($\theta_{\text{CO}} \rightarrow 1$) de 226kJ/mol.

En fase gaseosa, el mecanismo de producción de CO₂ involucra tanto al CO como al oxígeno como especies adsorbidas (mecanismo Langmuir-Hinshelwood), con una energía de activación de, alrededor de 32 - 100 kJ/mol^{139,140}. Si bien el mecanismo de electrooxidación de CO sobre platino seguramente involucra un paso de este tipo, debe tenerse en

cuenta que también habrá una activación para la formación de Pt(0) y que las interacciones con la fase líquida pueden modificar sustancialmente la geometría del complejo activado y, por lo tanto, el estado energético del mismo.

La teoría de Srinivasan y Gileadi⁸⁶, aún extendida a intermediarios que siguen una isoterma de Temkin, falla en la descripción de la dependencia de la altura del pico de corriente con la temperatura. En general, experimentalmente se observa que, con el incremento de la temperatura, los picos de electrodesorción de las especies adsorbidas son más estrechos y altos mientras que la teoría (eq.IV.33) predice que éstos debieran ser más bajos y anchos. Es probable que este efecto se deba a que, con el aumento de la temperatura, el parámetro de Temkin tome valores más negativos. Cualitativamente es de esperar que, con el aumento de la temperatura, aumente la interacción mutua entre las partículas adsorbidas y, simultáneamente, disminuya la fuerza del enlace con el sustrato. Una explicación cuantitativa de este fenómeno puede realizarse si se consideran las variaciones que sufre el término entrópico con el grado de cubrimiento de la superficie y con la temperatura mediante modelos estadísticos que describan tanto a la fase adsorbida como al complejo activado.

Este efecto de ensanchamiento de los picos correspondientes a procesos que involucran la electrodesorción de intermediarios ha sido observado también en el caso de la reducción de las especies óxido formadas sobre metales nobles²²; no obstante, en este trabajo, no se ha ahondado al respecto.

VI.2- EFECTO DE LA COMPOSICION DEL ELECTROLITO

Tanto los procesos de electroadsorción de hidrógeno como de oxígeno son muy sensibles a la composición iónica de la solución. En el caso del electrodo de platino, la influencia de la concentración de H_2SO_4 sobre el cubrimiento límite de oxígeno lleva a la relación Pt:O de 0.5 a 1 cuando la concentración cambia de 1M a 11M^{141,142}.

La fuerte adsorción de aniones modifica los perfiles potenciodinámicos. La influencia del anión en el rango de potenciales correspondiente a la electroadsorción de oxígeno puede explicarse en términos de un bloqueo de sitios superficiales del metal así como por la influencia electrostática que se ejerce sobre los estados iniciales del proceso de electrooxidación. En la región de potencial correspondiente a la electroadsorción de hidrógeno, la influencia aniónica parece ser más compleja^{11,13,46,143} pues, a los efectos anteriores se sumaría la influencia de una capa residual de especies oxige-

nadas fuertemente adsorbidas, presentes en la región de potencial en la que tiene lugar el proceso de adsorción de hidrógeno⁴⁶.

La dependencia del cubrimiento de la superficie correspondiente al anión, θ_{A^-} , con la concentración del mismo en solución, C_{A^-} , a potencial constante, sigue una isoterma de Temkin:

$$\theta_{A^-} = a + \frac{1}{f} \ln C_{A^-} \quad \text{VI.6}$$

Por otra parte, la velocidad de adsorción de los aniones disminuye con el tiempo y es controlada por el paso de adsorción y no por difusión. La cinética de adsorción está representada por la ecuación de Roginskii-Zel'dovich:

$$\frac{d\theta_{A^-}}{dt} = k_{\text{ads}} C_{A^-} \exp(-\alpha f_{A^-} \theta_{A^-}) \quad \text{VI.7}$$

donde k_{ads} es la constante de velocidad para el proceso de adsorción y su valor depende del potencial.

En términos generales, los procesos de adsorción y desorción de aniones son lentos, siendo necesarios unos 10 minutos para alcanzar el cubrimiento máximo de HSO_4^- sobre platino, a $E=0.5\text{V}$ (ENH), en una solución 1N de H_2SO_4 ¹⁴².

Un cambio en la composición del electrolito lleva implícito no sólo una variación de la concentración de aniones sino que también puede cambiar el pH de la solución así como los cationes presentes en la misma. A pH constante, soluciones de H_2SO_4 , Na_2SO_4 y HgSO_4 presentan características diferentes en los perfiles potenciodinámicos correspondientes a la electroadsorción de hidrógeno sobre platino¹¹. Por otra parte, a concentración de SO_4^{2-} constante, el efecto del pH en el rango de 0.3 a 2 es pequeño, probablemente debido a que el equilibrio entre HSO_4^- y SO_4^{2-} depende del pH y, por lo tanto, se tiene nuevamente una variación de la concentración de aniones. Luego, para la adsorción y desorción de hidrógeno, hay una redistribución de los estados múltiples de adsorción que depende de la adsorción iónica¹¹.

VI.2.1- Resultados experimentales

A los efectos de estudiar la influencia de la composición del electrolito en la cinética de adsorción y electrooxidación de CO sobre electrodos de platino, se realizaron experiencias con diferentes soluciones, tomando a la solución de HClO_4 1M como referencia. Se repitió el mismo esquema de perturbación del capítulo V con soluciones compuestas por diferentes concentraciones de oxianiones HSO_4^- y SO_4^{2-} (Tabla VI.2).

TABLA VI.2.- SOLUCIONES ELECTROLITICAS ESTUDIADAS

	COMPOSICION	pH	HSO_4^-	SO_4^{--}
I	H_2SO_4 0.1M	1.15	0.08	0.02
II	H_2SO_4 0.5M	0.52	0.48	0.02
III	H_2SO_4 3.7M	-1.7	2.61	1.09
IV	H_2SO_4 1.5M	0.72	1.41	0.09
V	Na_2SO_4 0.45M + H_2SO_4 0.05M	1.90	0.25	0.25

Los perfiles estabilizados obtenidos a 0.1V/s entre los potenciales de corte $E_{s,c}$ y $E_{s,a}$ (Fig.VII.7) muestran que tanto el espectro anódico como el catódico dependen de la composición del electrolito. En la región de hidrógeno, los picos anódicos y catódicos sufren desplazamientos en el eje de potencial a la vez que, cuanto mayor es la concentración de HSO_4^- , éstos se tornan más estrechos y agudos. Asimismo, con el incremento de la concentración de HSO_4^- , aparece un cuarto pico en el espectro de desorción a $\sim -0.35\text{V}$ (vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$).

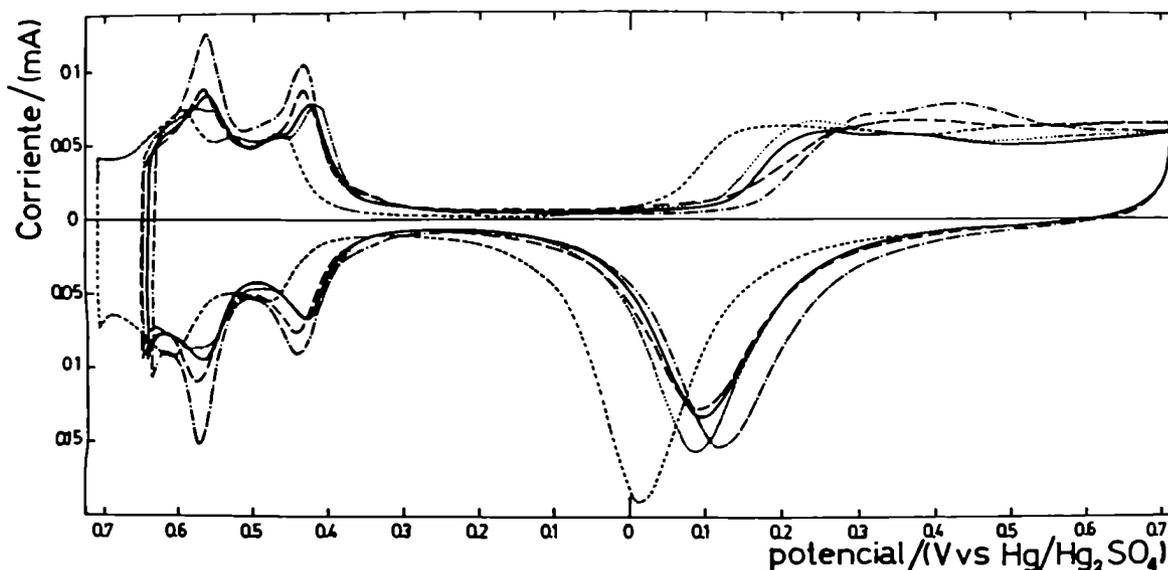


FIG.VI.7.- Voltamperogramas registrados a 0.1V/s para las soluciones de la tabla VI.2. Solución I (.....); Solución II (—); Solución III (- · -); Solución IV (- - -); Solución V (----).

El potencial al cual comienza la formación de los primeros estadios de oxidación de la superficie depende de la concentración de aniones y del pH de la solución. La di-

ferencia de potencial entre la región de los ad-átomos de hidrógeno y la formación de las especies oxidadas de la superficie se extiende a medida que aumenta la concentración de aniones.

Al realizar la misma experiencia en atmósfera de CO (Fig.VI.8), el potencial correspondiente al máximo del pico de electrooxidación de CO depende del pH de la solución y no se encuentra ninguna relación directa entre este potencial y la concentración del anión. Asimismo, se observa en la figura VI.8 que la corriente anódica registrada entre 0.3V y $E_{s,a}$ depende de la composición de la solución, indicando posibles cambios en la solubilidad o en el coeficiente de difusión del gas en el electrolito.

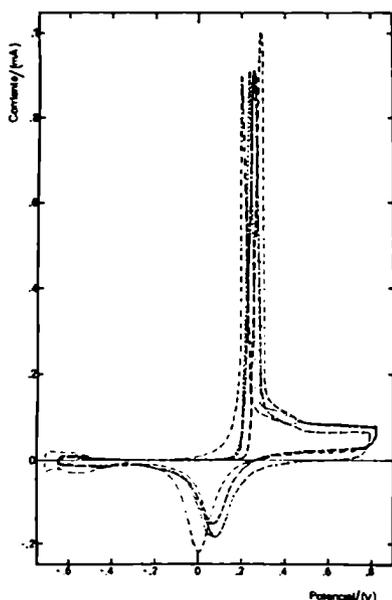


FIG.VI.8.- Voltamperogramas registrados a 0.1 V/s para las soluciones de la tabla VI.2, cuando la interfase se halla saturada con CO (1atm). Solución II (-x-); Solución III (—); Solución IV (----); Solución V (-.-).

Cuando se analizan BTP entre $E'_{s,c}$ y $E_{s,a}$, dependiendo del potencial de corte $E'_{s,c}$ y, por lo tanto, de la fracción de superficie limpia y del tiempo de contacto entre ésta y el CO, aparecen en el espectro anódico uno o dos picos, en coincidencia con lo observado para la interfase Pt/HClO₄ 1M (Figs.VI.9 a VI.13). Cuanto mayor es la concentración de aniones, los picos asociados con la electrooxidación de las especies puente y lineal aparecen más solapados. El primer pico tiene un corrimiento en potencial similar al observado para la formación de las primeras especies oxidadas de la superficie (Fig. VI.7) mientras que, la posición del pico II estaría determinada por el pH de la solución.

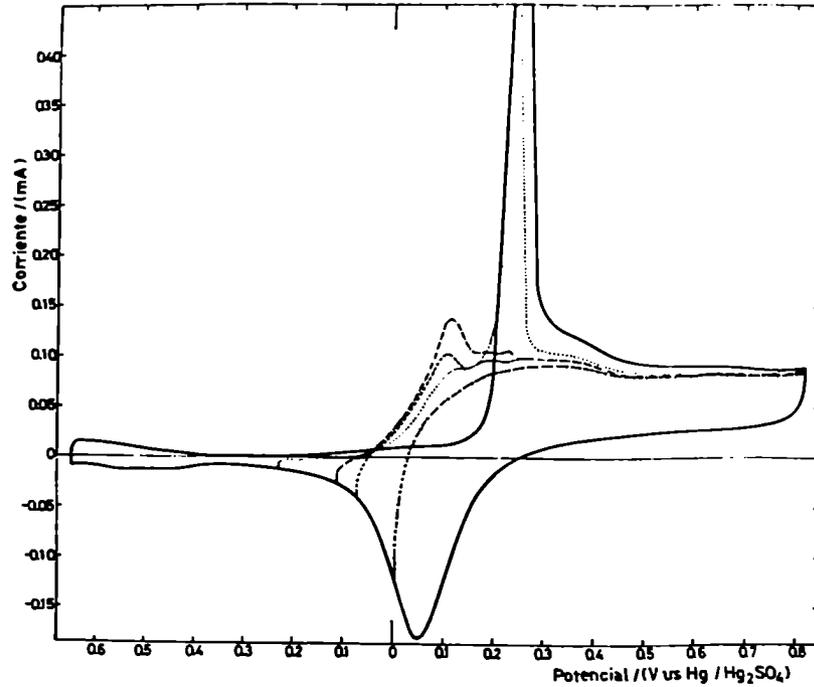


FIG.VI.9.- Perfiles potenciodinámicos registrados con el esquema de perturbación de la figura V.3, a 0.1V/s, para la interfase Pt/H₂SO₄ 0.1M/CO. (— x —) $E'_{s,c} = +5\text{mV}$; (---) $E'_{s,c} = -75\text{mV}$; (— · —) $E'_{s,c} = -110\text{mV}$; (.....) $E'_{s,c} = -225\text{mV}$.

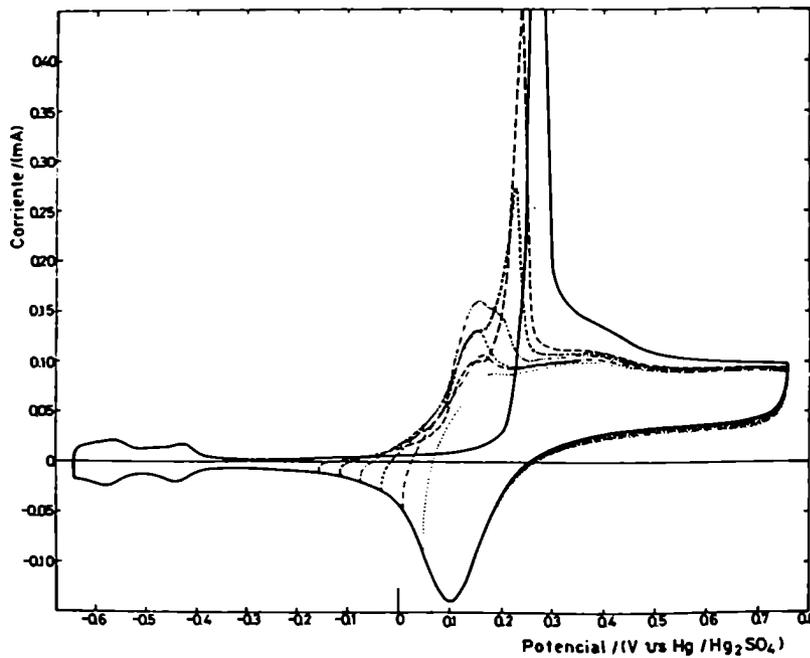


FIG.VI.10.- Perfiles potenciodinámicos registrados con el esquema de perturbación de la figura V.3, a 0.1V/s, para la interfase Pt/H₂SO₄ 0.5M/CO. (.....) $E'_{s,c} = +50\text{mV}$; (— · —) $E'_{s,c} = +10\text{mV}$; (---) $E'_{s,c} = -30\text{mV}$; (— · · —) $E'_{s,c} = -75\text{mV}$; (— x —) $E'_{s,c} = -115\text{mV}$; (— · · · —) $E'_{s,c} = -155\text{mV}$.

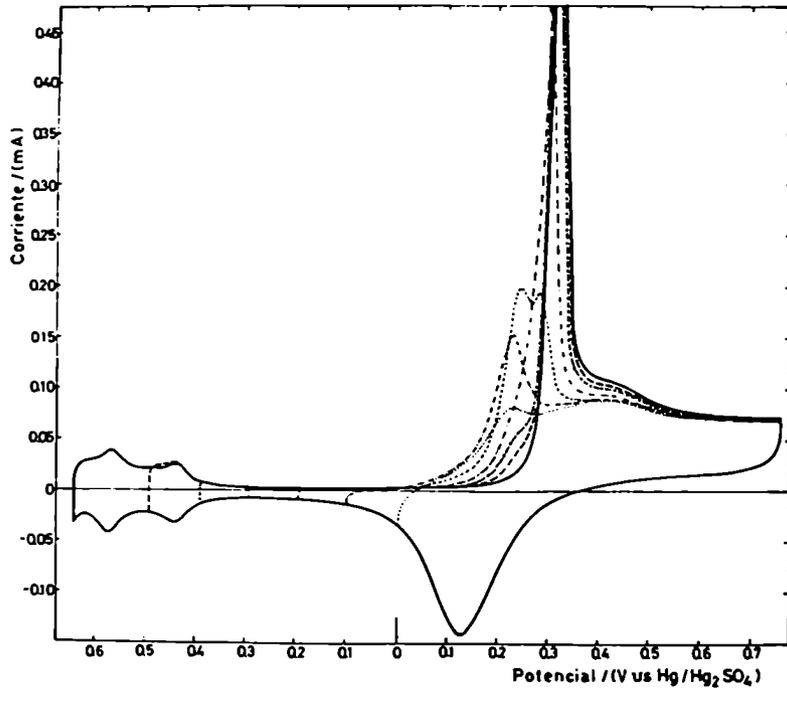


FIG.VI.11.- Perfiles potenciodinámicos registrados con el esquema de perturbación de la figura V.3, a 0.1V/s, para la interfase Pt/H₂SO₄ 3.7M/CO. (.....) $E'_{S,c} = +5\text{mV}$; (- · -) $E'_{S,c} = -95\text{mV}$; (---) $E'_{S,c} = -190\text{mV}$; (- · · -) $E'_{S,c} = -290\text{mV}$; (- x -) $E'_{S,c} = -390\text{mV}$; (- - -) $E'_{S,c} = -490\text{mV}$.

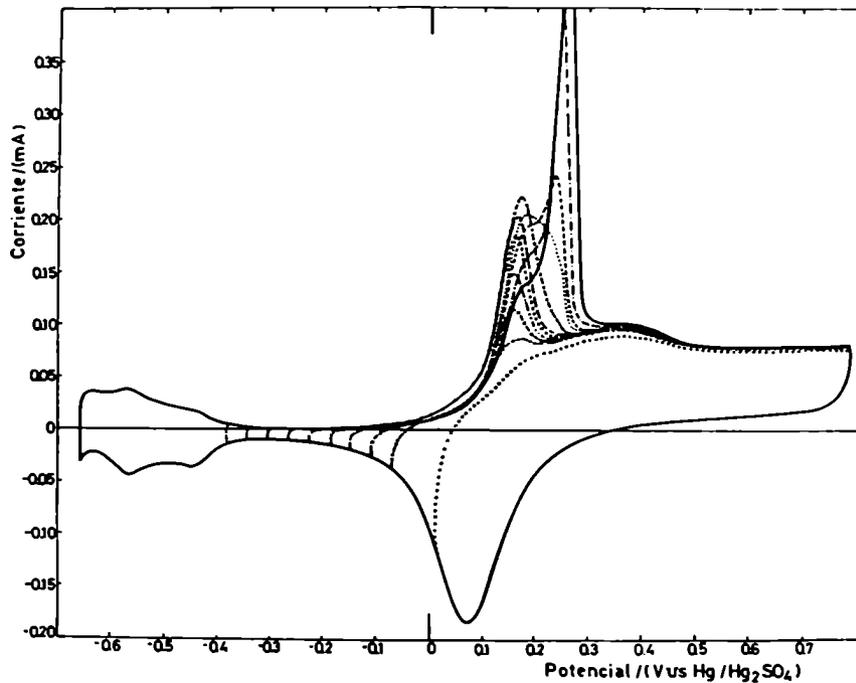


FIG.VI.12.- Perfiles potenciodinámicos registrados con el esquema de perturbación de la figura V.3, a 0.1V/s, para la interfase Pt/HKSO₄ 1.5M/CO. (.....) $E'_{S,c} = +10\text{mV}$; (-xx-) $E'_{S,c} = -70\text{mV}$; (- · -) $E'_{S,c} = -110\text{mV}$; (- · · -) $E'_{S,c} = -145\text{mV}$; (xxx) $E'_{S,c} = -180\text{mV}$; (- - -) $E'_{S,c} = -225\text{mV}$; (-x-) $E'_{S,c} = -260\text{mV}$; (····) $E'_{S,c} = -300\text{mV}$; (---) $E'_{S,c} = -340\text{mV}$; (- · -) $E'_{S,c} = -380\text{mV}$.

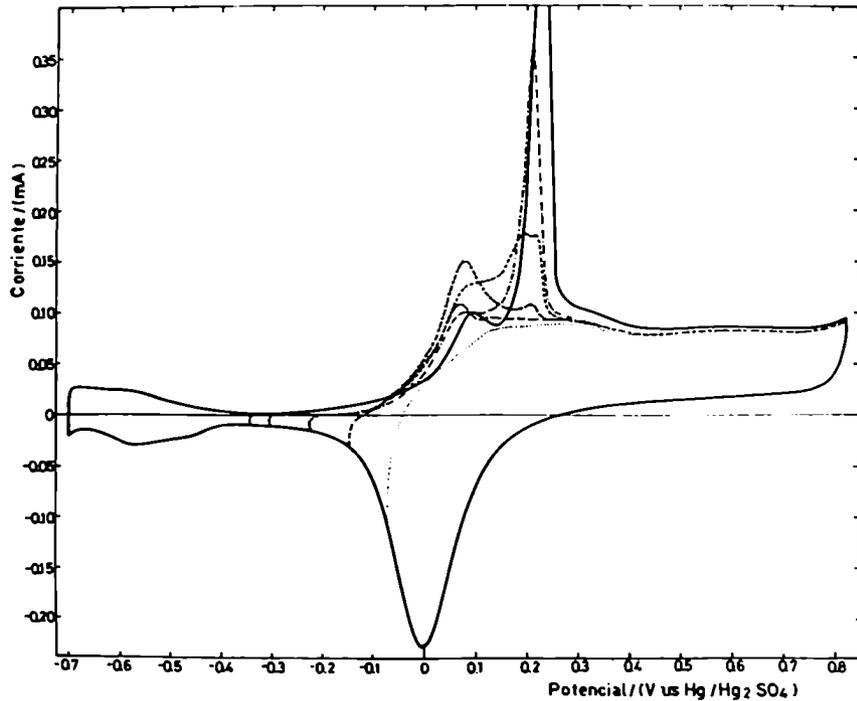


FIG.VI.13.- Perfiles potenciodinámicos registrados con el esquema de perturbación de la figura V.3, a 0.1V/s, para la interfase Pt/Na₂SO₄ 0.45M + H₂SO₄ 0.05M/CO. (.....) E'_{s,c} = -70mV; (---) E'_{s,c} = -150mV; (-x-) E'_{s,c} = -225mV; (----) E'_{s,c} = -305mV; (- · -) E'_{s,c} = -345mV.

La relación entre la altura de los picos de electrooxidación de las especies (CO)_B y (CO)_L también cambia de una solución a otra.

Para analizar los efectos de la composición del electrolito en la cinética de adsorción de CO se realizaron experiencias similares a las de la sección V.3, potenciostatazando en E_{ad} = -0.18V (vs.Hg/Hg₂SO₄). En todos los casos se mantuvo constante el potencial de corte anódico, E_{s,a}, mientras que el potencial de corte catódico, E_{s,c} fue modificado de manera tal de completar la adsorción de una monocapa de ad-átomos de hidrógeno. Los voltamperogramas obtenidos luego de potenciostatizar distintos tiempos t_{ad} al potencial E_{ad} se presentan en las figuras VI.14 a VI.18. En todos los casos se observan dos picos, asociados con la electrooxidación de las especies (CO)_B y (CO)_L. Estos picos aparecen más solapados cuanto mayor es la concentración iónica de la solución electrolítica y en ninguno de estos casos presentan la resolución encontrada para la interfase Pt/HClO₄ 1M/CO.

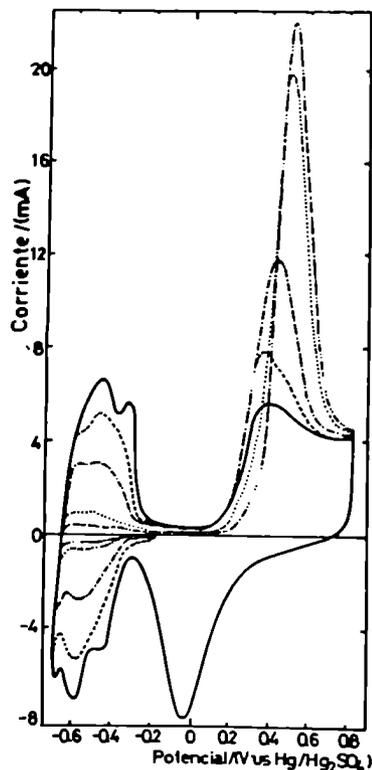


FIG.VI.14.- Perfiles potenciodinámicos registrados luego de la adsorción de CO sobre Pt en H_2SO_4 0.1M, durante un tiempo de adsorción t_{ad} a $E_{ad} = -0.18V$. $v=10V/s$. (—) $t_{ad}=0$; (---) $t_{ad}=1.3s$; (- - -) $t_{ad}=3.2s$; (.....) $t_{ad}=8s$; (- · · ·) $t_{ad}=10s$.

FIG.VI.15.-Perfiles potenciodinámicos registrados a $10V/s$ luego de la adsorción de CO sobre Pt en H_2SO_4 0.5M durante un tiempo t_{ad} a $E_{ad}=-0.18V$. (—) $t_{ad}=0$; (---) $t_{ad}=0.8s$; (- - -) $t_{ad}=3.25s$; (.....) $t_{ad}=5s$; (- · ·) $t_{ad}=10s$

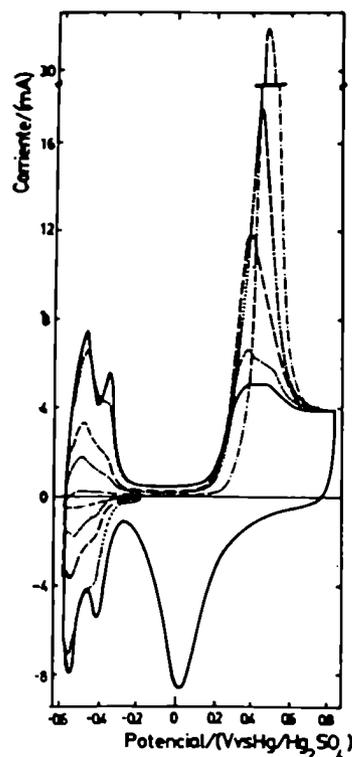


FIG.VI.16.- Perfiles potenciodinámicos registrados a 10V/s, luego de la adsorción de CO sobre Pt en H₂SO₄ 3.7M, durante un tiempo t_{ad} a E_{ad} = -0.18V. (—) t_{ad} = 0; (---) t_{ad} = 1.4s; (- · -) t_{ad} = 5s; (·····) t_{ad} = 10s; (-x-) t_{ad} = 15s.

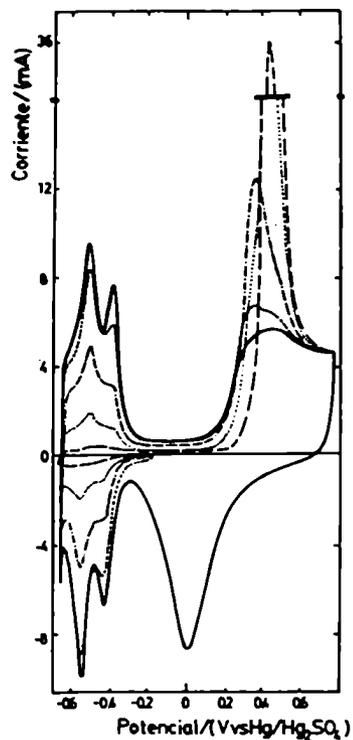
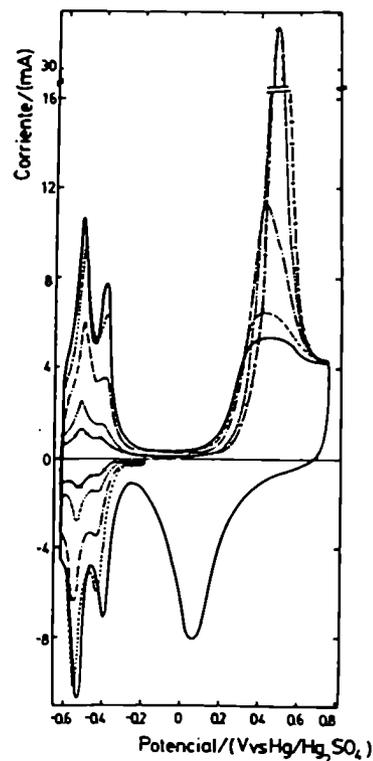


FIG. VI.17.- Perfiles potenciodinámicos registrados luego de la adsorción de CO sobre Pt en H₂SO₄ 1.5M, durante un tiempo de adsorción t_{ad} en E_{ad} = -0.18V. v=10V/s. (—) t_{ad} = 0; (---) t_{ad} = 1.4s; (- · - · -) t_{ad} = 5s; (·····) t_{ad} = 10s; (- - -) t_{ad} = 20s.

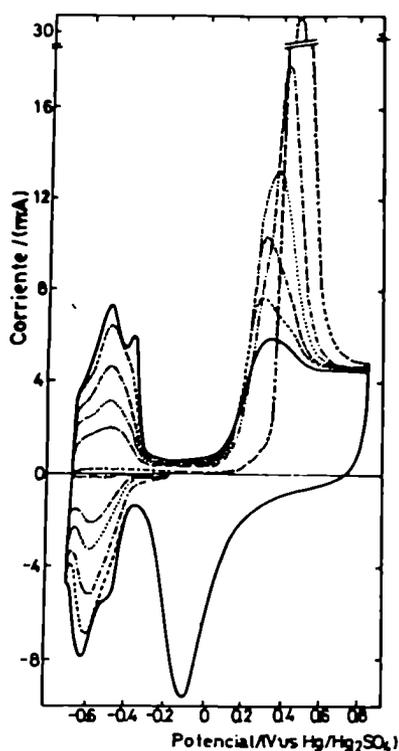


FIG.VI.18.- Perfiles potenciodinámicos registrados a 10V/s luego de la adsorción de CO sobre Pt en Na_2SO_4 0.45M + H_2SO_4 0.05M, durante un tiempo de adsorción t_{ad} en $E_{ad} = -0.18\text{V}$.
 (—) $t_{ad} = 0$; (---) $t_{ad} = 1.3\text{s}$; (-.-) $t_{ad} = 3.1\text{s}$; (...) $t_{ad} = 5\text{s}$; (-.-.-) $t_{ad} = 7\text{s}$; (-x-) $t_{ad} = 20\text{s}$.

El cálculo del cubrimiento de las especies puente y lineal (θ_{CO}^B y θ_{CO}^L) a partir de las cargas puestas en juego para la electrooxidación de CO y la electrodesorción de los ad-átomos de hidrógeno arroja resultados similares a los obtenidos cuando se empleó como electrolito una solución de HClO_4 1M (Fig.VI.19).

La variación del cubrimiento total de la superficie con t_{ad} (Fig.VI.19.a) es más rápida cuanto más diluída es la solución. Algo similar ocurre con la especie lineal (Fig.VI.19.b) mientras que, para la especie puente (Fig.VI.19.c) puede observarse que, para soluciones que presentan mayor concentración iónica, se alcanza un cubrimiento límite que no decae dentro de los tiempos de adsorción empleados.

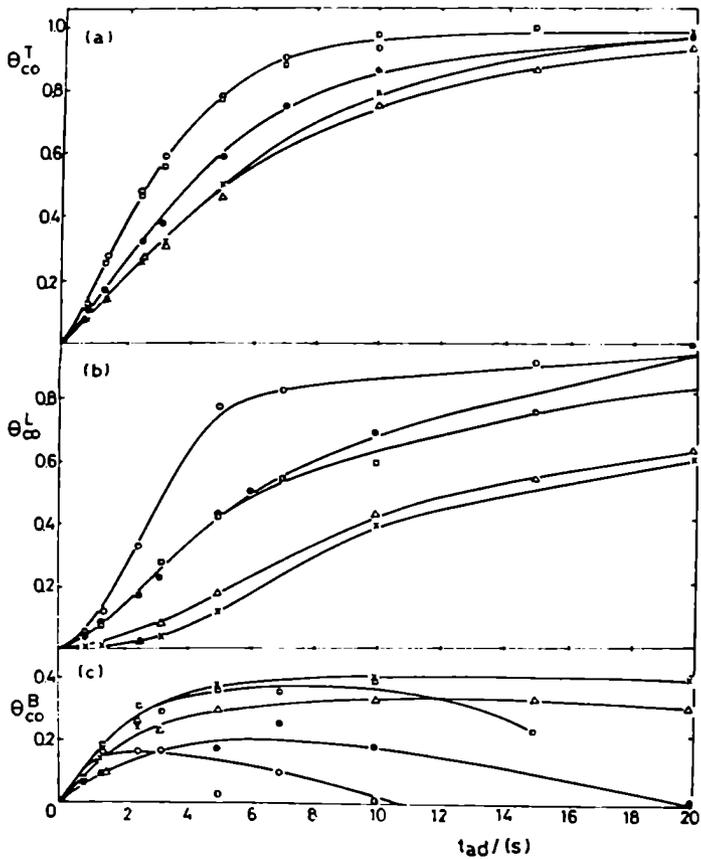


FIG.VI.19.- Variación del cubrimiento de las especies $(CO)_B$ y $(CO)_L$ con t_{ad} para las soluciones I (\square); II (\circ); III (Δ); IV (\times); V (\bullet).

VI.2.2- Discusión de los resultados

El efecto de aniones y cationes en los estados múltiplea de CO adsorbido no puede ser explicado sobre la base de un modelo simple. Se encuentran varios efectos superpuestos: bloqueo de sitios, modificaciones en la energía de adsorción de moléculas adyacentes a aniones adsorbidos, cambios en la distribución de potencial de la interfase, diferentes reestructuraciones de la superficie, etc.

Los resultados presentados permiten analizar independientemente la adsorción y la electrooxidación del CO adsorbido, si bien el segundo proceso es consecuencia del primero y, de existir una modificación global de las interacciones metal-electrolito, ambos procesos sufrirán variaciones similares.

VI.2.2.a- Adsorción

La cinética de adsorción de aniones es lenta por lo cual, es de esperar, que no haya una franca competencia entre este proceso y el de adsorción de CO que es relativamente rápido. Las curvas cinéticas obtenidas a potencial de adsorción constante (Fig.VI.19) muestran que variaciones en la concentración de HSO_4^- y SO_4^{2-} no sólo alteran la dis-

tribución de las especies $(CO)_B$ y $(CO)_L$ sino que modifican la concentración total de CO sobre la superficie. El tiempo necesario para alcanzar una monocapa de CO adsorbido varía entre 15 y 30 segundos cuando la concentración de la solución pasa de 0.1M a 3.7M.

De acuerdo con el modelo presentado en el capítulo V, cuando $t_{ad} \rightarrow 0$, se cumple:

$$\frac{d\theta_{CO}^T}{dt} = k_B + k_L \approx k_B \equiv k_{ap} \quad \text{VI.8}$$

Esta constante de velocidad aparente incluye no sólo el proceso de formación del enlace quimisorptivo sino también la difusión del gas desde el seno de la solución hasta la interfase.

La cinética de adsorción de aniones es lenta y, por lo tanto, es poco probable que éstos compitan con el CO por sitios superficiales. Por otra parte, los aniones pueden interactuar con las especies de CO adsorbidas, modificando así la energía de adsorción de éstas, especialmente en el rango de cubrimientos por CO intermedios.

Los datos de solubilidad de CO en soluciones de H_2SO_4 ¹⁴⁴ revelan una disminución de la misma con el aumento de la concentración del ácido, especialmente en el rango de concentraciones comprendido entre 0 y 5M (Fig.VI.20). En base a esto, puede definirse una nueva constante de velocidad, independiente de la concentración de CO en solución:

$$k = \frac{k_{ap}}{\alpha_{20}} \quad \text{VI.9}$$

donde α_{20} es el volumen de gas (reducido a 0°C y 760mm) que, a la temperatura del experimento, se disuelve en un volumen de solución.

La solubilidad de gases nobles en soluciones de electrolitos depende del número de vacancias libres en la estructura del solvente y, en consecuencia, disminuye al au-

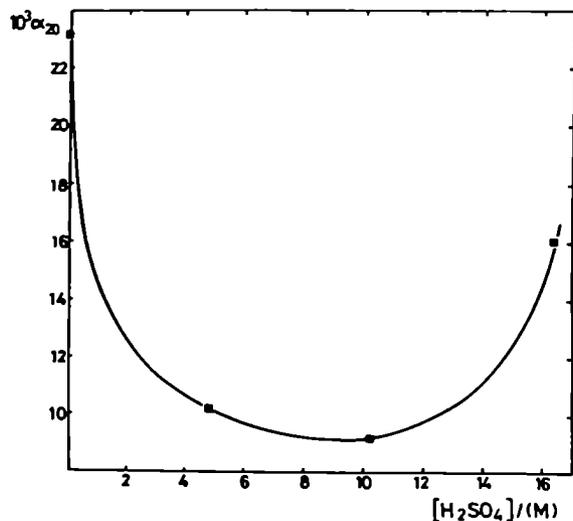


FIG.VI.20.- Variación del volumen de CO disuelto (reducido a 0°C y 760mm) en un volumen de solución, a 25°C, con la concentración de ácido sulfúrico

mentar la concentración de aniones¹⁴⁵. En base a esto, puede suponerse que la cantidad de CO presente en las soluciones que contienen Na₂SO₄ y HKSO₄ coincide con la que se encontraría en soluciones de H₂SO₄ puras de igual concentración. Tomando en cuenta esta hipótesis, es posible calcular el valor de k para todas las soluciones ensayadas (Tabla VI.3). Los valores de α₂₀ se obtuvieron a partir de la figura VI.20.

TABLA VI.3.- VALORES DE k PARA LOS DISTINTOS ELECTROLITOS

SOLUCION	$(d\theta_{CO}^T/dt)_{t_{ad}=0}/s^{-1}\dagger$	$10^3\alpha_{20}^*$	k/s^{-1}
I	0.203	21.3	9.5
II	0.190	16.2	11.7
III	0.098	10.8	9.1
IV	0.100	13.3	7.5
V	0.125	16.2	7.7

† datos que salen de la figura VI.19

* datos que salen de la figura VI.20

Dentro del estrecho rango de concentraciones empleadas, los valores de k no parecen depender de la concentración de aniones de la solución electrolítica y, la dispersión de los mismos puede atribuirse al error involucrado en la interpolación gráfica de la solubilidad del gas.

La presencia de los aniones se manifiesta a través de un cambio en la interacción global de éstos con la fase adsorbida. Así, la menor resolución de la multiplicidad de picos obtenida en el espectro anódico, que es consecuencia de la diferencia de energías de enlace quimisorptivo de las especies puente y lineal, tiene una relación directa con la concentración de aniones en la solución. La medida de la resolución del espectro anódico se realizó definiendo ΔE_p , la diferencia de potencial entre el pico I más catódico y el pico II más anódico en las experiencias realizadas a 0.1V/s (Figs.VI.9 a VI.13). Este parámetro tiene una relación lineal con la concentración de los aniones presentes en el electrolito (Fig.VI.21). La diferencia de valores obtenidos para soluciones que, con igual concentración de aniones, tienen diferente pH y diferente catión, indica que ambos factores juegan un rol en la reacción de electrooxidación, ya sea por participación directa o por modificar las propiedades de la interfase.

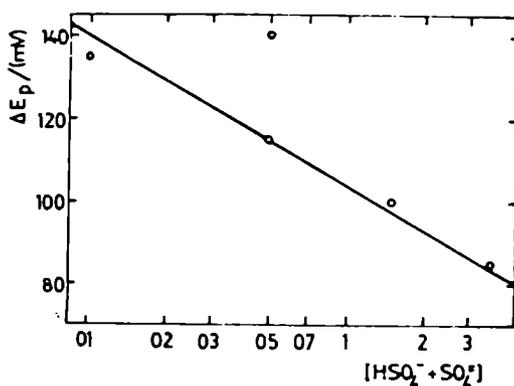
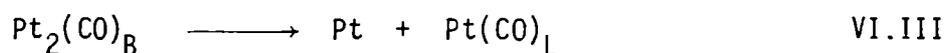


FIG.VI.21.- Relación entre la máxima diferencia de potencial entre los picos I y II, ΔE_p , con la concentración aniónica total del electrolito

El cambio que se observa en las curvas cinéticas de adsorción para las especies $(CO)_B$ y $(CO)_L$, para soluciones concentradas, sugiere que la reacción



se lleva a cabo por un mecanismo de salto (ec.IV.64) más que por uno de isomerización (ec.IV.63) ya que el primero es sensible tanto a la ocupación de sitios vecinos como a las interacciones de tipo electrostático que pueden provocar los aniones presentes en la interfase.

VI.2.2.b- Electrooxidación de CO adsorbido

Así como los aniones modifican las características del proceso de adsorción, al alterar las interacciones a ambos lados de la interfase, estas interacciones también se manifiestan en el espectro de desorción. En condiciones de cubrimiento (o carga) constante, por ejemplo, cuando la superficie se halla completamente cubierta por CO, el pico asociado con la electrooxidación de CO presenta características diferentes. Tal como ocurre con los picos de adsorción desorción de ad-átomos de hidrógeno, con el aumento de la concentración de aniones, el pico correspondiente a la electrooxidación de una monocapa de CO adsorbido se torna más alto y estrecho. (Fig.VI.22). La altura del mismo, I_p , tiene una relación logarítmica con la concentración total de aniones (Fig.VI.23) si bien, cuando se compara una solución de H_2SO_4 0.5M y una mezcla de Na_2SO_4 0.45M + H_2SO_4 0.05M, la primera presenta un valor de I_p mayor que la segunda. Este hecho puede atribuirse a cambios en la composición iónica de la solución así como a efectos de pH.

El pico asociado con la electrooxidación de la especie puente tiene un corrimiento en potencial que coincide con el corrimiento que experimenta la formación de los pri

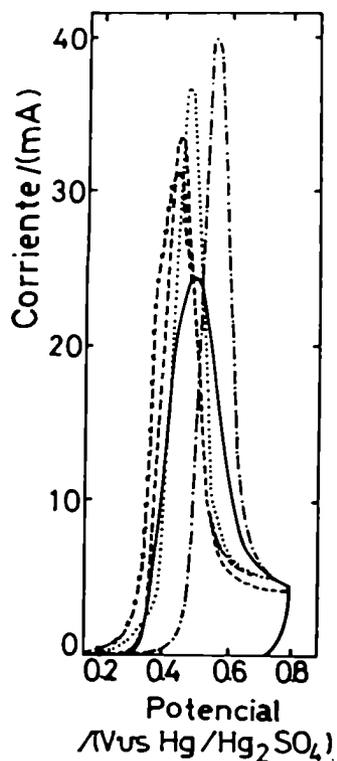
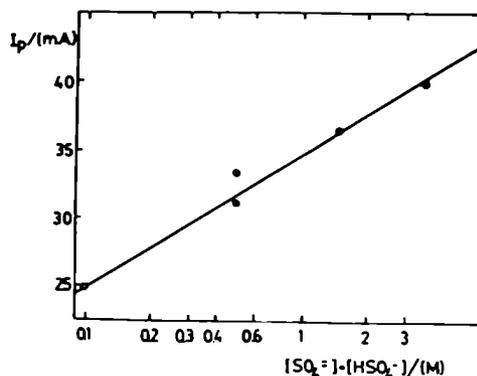


FIG.VI.22.- Comparación de los perfiles potenciodinámicos correspondientes a la electrooxidación de una monocapa de CO adsorbido sobre Pt. $v=10V/s$. (—) H_2SO_4 0.1M; (---) H_2SO_4 0.5M; (-.-.-) H_2SO_4 3.7M; (....) $HKSO_4$ 1.5M; (-x-) Na_2SO_4 0.45M + H_2SO_4 0.05M.

FIG.VI.23.- Relación entre la altura del pico de electrooxidación de una monocapa de CO adsorbido con la concentración aniónica total de la solución.



meros estadios de oxidación de la superficie, indicando que estos últimos juegan un rol preponderante en el mecanismo de oxidación. Por otra parte, el pico II, en condiciones de cubrimiento por CO en que se alcanza la monocapa, presenta un corrimiento con el potencial que guarda una relación lineal con el pH de la solución electrolítica (Fig.VI.24) con una pendiente de 29mV/unidad de pH.

Los picos I y II tienen una respuesta diferente a cambios en la composición del electrolito. Sin embargo, es arriesgado especular que tales diferencias se deben a que

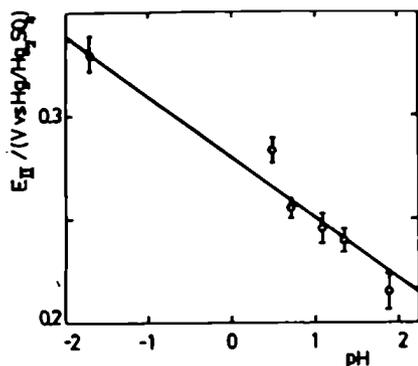
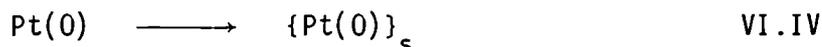


FIG.VI.24.- Relación entre el potencial del pico II y el pH de la solución.

las especies $(CO)_B$ y $(CO)_L$ involucran distintos intermediarios en su mecanismo de electrooxidación. También puede suponerse que estas especies interactúan en forma diferente con los aniones presentes en la interfase, ya sea porque éstos modifican las propiedades eléctricas de la doble capa o bien porque alteran la energía de adsorción de las especies CO adsorbidas al inducir heterogeneidad en la superficie. De igual modo, la interpretación de la pendiente obtenida en la figura VI.24 es compleja ya que no se puede separar el efecto de los aniones del de pH y, por otra parte, la correlación pobre encontrada indica que ambos efectos son importantes.

VI.3- EFECTO DE LAS SUPERFICIES ENVEJECIDAS

Los efectos de electrodo, ya sean anódicos o catódicos, involucran diversas especies reactivas e intermediarias que sufren transformaciones químicas superficiales y, ocasionalmente, procesos de disolución. Estos cambios, o procesos de envejecimiento, conducen a la obtención de una configuración más estable en la superficie del electrodo. Así, a la electroformación de óxidos superficiales le sigue un proceso químico del tipo



donde el sub-índice s se refiere al componente estabilizado sobre la superficie. Los procesos de envejecimiento se caracterizan por un desplazamiento del potencial del pico de electroreducción de las especies óxido hacia valores más catódicos.

Si bien el envejecimiento de las especies adsorbidas ocurre simultáneamente con la electroformación de las mismas, es posible promoverlo mediante una adecuada elección de la técnica de perturbación.

Para el estudio del envejecimiento de monocapas de óxido de platino, el método consiste en electroformar la película de óxido mediante un BLP anódico, luego aplicar

alguna perturbación que favorezca el proceso de envejecimiento y finalmente registrar los cambios producidos en el espectro catódico al aplicar un BLP en dicho sentido. Así, según el tipo de perturbación intermedia, se definen distintos tipos de envejecimientos: a circuito abierto, potenciostático o potenciodinámico.

VI.3.1- Clasificación de los procesos de envejecimiento

VI.3.1.a- Envejecimiento a circuito abierto

Este es el más simple de los procesos de envejecimiento y es promovido por una interrupción de la electrólisis una vez que se ha electroformado una cierta cantidad de óxido. Durante el tiempo en que el sistema no está sometido a ninguna perturbación eléctrica, el potencial evoluciona libremente, ajustándose a los valores de cubrimiento de ad-átomos de oxígeno presente sobre la superficie en cada instante. En todo momento, hay una movilidad de las especies que se encuentran a ambos lados de la interfase. Al aumentar el tiempo en que el sistema permanece con el circuito abierto (Fig.VI.25) disminuye la carga catódica y el pico de electroreducción se desplaza hacia valores más catódicos. Esto proporciona una evidencia de la existencia de procesos de disolución químicos o electroquímicos.

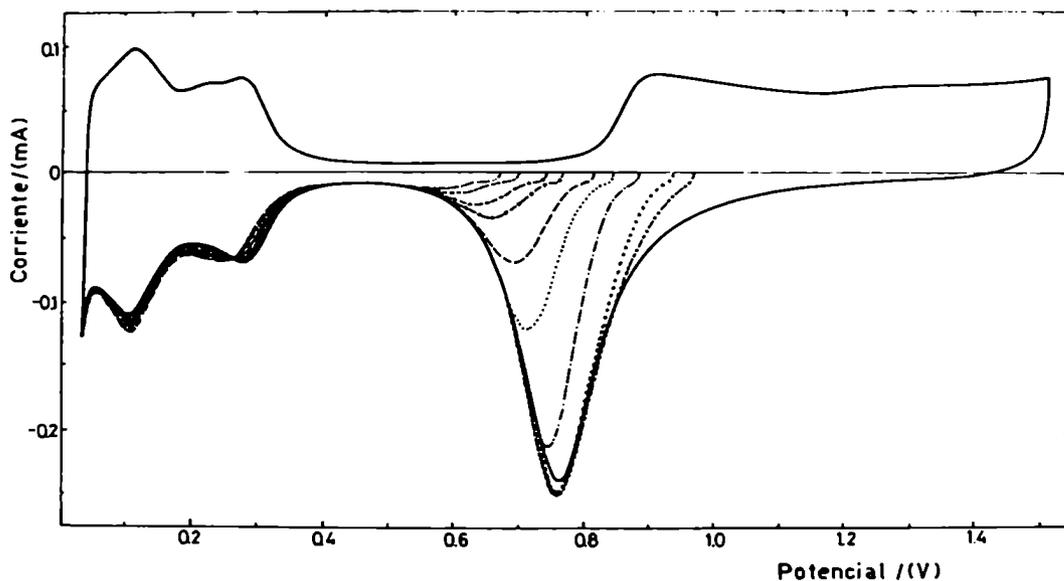


FIG.VI.25.- Perfiles potenciodinámicos obtenidos a 0.1V/s para el sistema Pt/HClO₄ 1M/N₂, luego de una evolución de potencial a circuito abierto durante un tiempo $t_e=0$ (—) $t_e=40s$ (-xx-); $t_e=57s$ (xxx); $t_e=127s$ (- . -); $t_e=188s$ (.....); $t_e=218s$ (- - -); $t_e=239s$ (- o -); $t_e=244s$ (-x-); $t_e=249s$ (---); $t_e=252s$ (- .. -).

VI.3.1.b- Envejecimiento potencioestático (EP)

En este caso, una vez electroformada la película mediante un BLP anódico extendido hasta el potencial $E_{s,a}$, se mantiene al sistema a dicho potencial durante un cierto tiempo τ_p , luego del cual se continúa con el barrido de potencial pero en dirección catódica (Fig.VI.26). Las características de este envejecimiento son diferentes a las obtenidas a circuito abierto: el potencial de electroreducción de la película envejecida se desplaza hacia potenciales más catódicos, al mismo tiempo que se produce un aumento de la carga catódica involucrada.

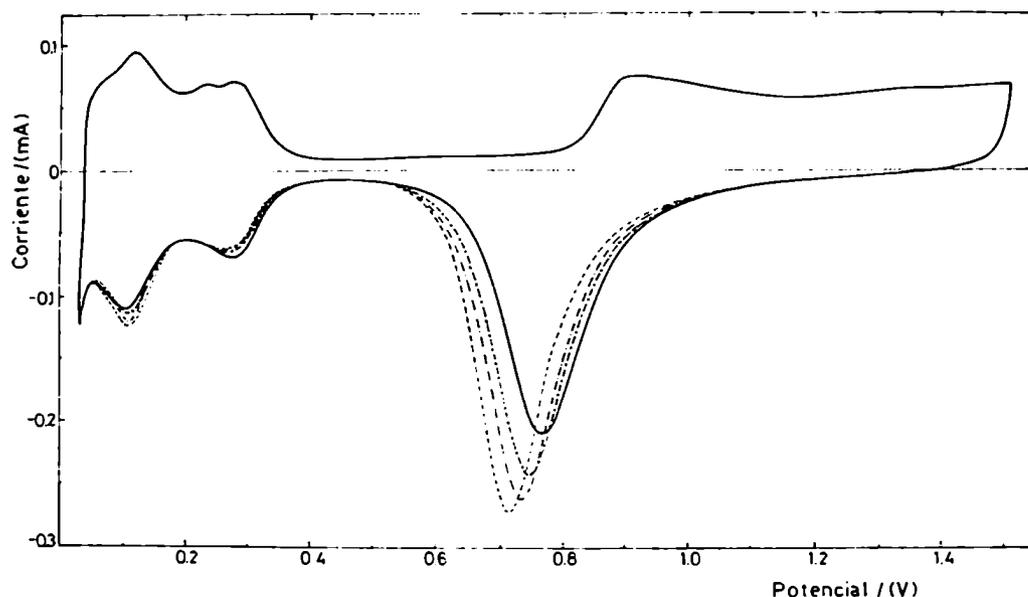


FIG.VI.26.- Perfiles potenciodinámicos registrados a 0.1V/s para la interfase Pt/HClO₄ 1M/N₂ luego de envejecer potencioestáticamente en $E_{s,a}$ durante un tiempo $\tau_p=0$ (—); $\tau_p = 5s$ (-x-); $\tau_p=15s$ (---); $\tau_p=30s$ (---).

VI.3.1.c- Envejecimiento potenciodinámico (ED)

Los procesos de envejecimiento pueden ser favorecidos de una manera más sofisticada que consiste en, una vez formada la película de óxido mediante un BLP anódico entre $E_{s,c}$ y $E_{s,a}$, realizar una serie de BTP entre $E'_{s,c}$ y $E_{s,a}$ durante un cierto tiempo τ con una velocidad igual o diferente a la empleada para electroformar la monocapa de óxido inicial. El potencial $E'_{s,c}$ se elige de manera tal que sólo se renueve una cierta fracción de la película inicial. Con esto se permite que el óxido remanente sobre la superficie pueda evolucionar hacia configuraciones más estables, mientras que, el que ha de formarse en cada barrido anódico de la perturbación intermedia, debe adaptarse a las condiciones superficiales imperantes. Así, en el barrido catódico posterior a la perturbación intermedia pueden observarse dos picos, uno cuyo potencial coincide con el del

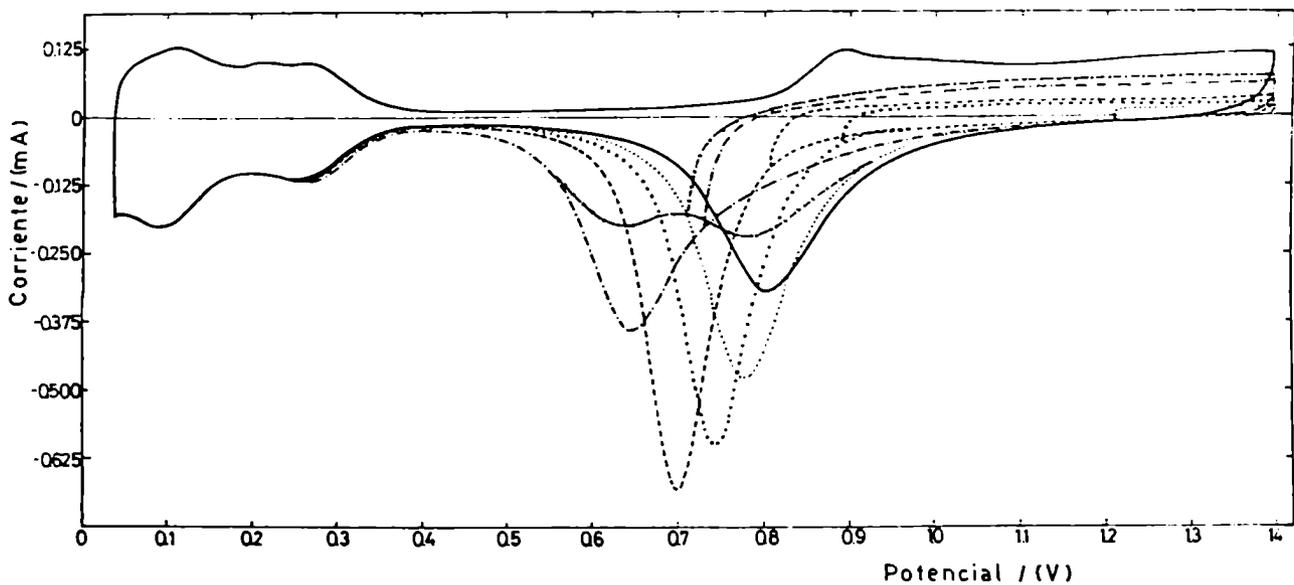


FIG.VI.27.- Perfiles potenciodinámicos obtenidos a $0.1V/s$ para la interfase $Pt/HClO_4,1 / N_2$ luego de envejecer potenciodinámicamente a $10V/s$, durante $\tau=2min$, entre $E_{S,c}^i$ y $E_{S,a}$. $E_{S,c}^i=0.71V$ (-x-); $E_{S,c}^i=0.73V$ (-.-); $E_{S,c}^i=0.81V$ (---); $E_{S,c}^i=0.89V$ (xxx) $E_{S,c}^i=1.21V$ (.....).

pico de electroreducción convencional y otro, a potenciales más catódicos, que corresponde a la reducción de las especies $\{Pt(0)\}_s$ (Fig.VI.27).

La aparición de uno o dos picos depende del valor de las variables eléctricas, $E_{S,a}$, $E_{S,c}$ así como de la velocidad de la perturbación intermedia y el tiempo durante el cual se la aplica^{17,27}. En todos los casos, la carga catódica total es mayor o igual a la correspondiente al óxido convencional.

El envejecimiento potenciodinámico permite deducir el comportamiento de las primeras capas de la red metálica así como la posible reconstrucción de la superficie del metal y la penetración de átomos de oxígeno en dicha red.

El monóxido de carbono, al interactuar con superficies envejecidas puede modificar sus estados de adsorción y/o los mismos procesos de envejecimiento. Debido a la complejidad de los procesos EP y ED, así como los de adsorción de CO sobre superficies limpias, sólo ha sido posible obtener una información cualitativa para estos casos. Por otra parte, en el caso del envejecimiento a circuito abierto, los datos obtenidos permiten deducir el tipo de interacciones existentes entre las especies óxido y el CO, por lo cual, este último caso será analizado en el capítulo VII.

VI.3.2- Resultados experimentales

Para estudiar los procesos de adsorción y electrooxidación de CO en presencia de superficies envejecidas de platino, una vez realizado el envejecimiento de la superficie, es necesario intercalar un tiempo de adsorción en un punto del barrido catódico, de modo tal de permitir la adsorción de CO. Los programas potencial-tiempo empleados corresponden a los de la figura III.6.f y III.6.h.

La figura VI.28 muestra los perfiles potenciodinámicos obtenidos para idénticos valores de $E_{s,a}$, $E_{s,c}$, E_{ad} , t_{ad} , τ y velocidad de barrido de potencial de 10V/s. La figura incluye los espectros catódicos registrados cuando $t_{ad}=0$, que difieren para las dos perturbaciones empleadas. En el caso del envejecimiento potenciodinámico (Fig.VI.28.b) se obtiene un único pico de reducción de las especies óxido, que se ubica a potenciales más catódicos que el convencional (Fig.VI.28.a), siendo la diferencia de potencial entre ambos de $\sim 0.25V$ mientras que, para el envejecimiento potencioestático, el pico de reducción es menor y se aleja del convencional, siempre hacia potenciales más catódicos, alrededor de 0.1V.

Cuando la adsorción de CO se realiza inmediatamente después del envejecimiento de

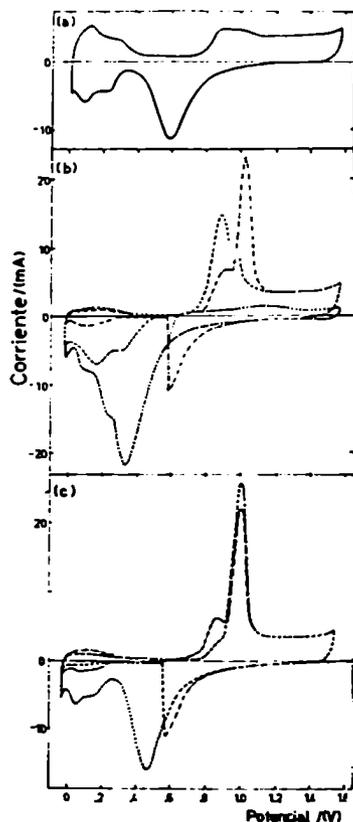


FIG.VI.28.- Comparación de los perfiles potenciodinámicos obtenidos para la electrooxidación de CO sobre Pt cuando la adsorción se realiza durante $t_{ad} = 2.8s$ en $E_{ad} = 0.59V$, luego de envejecer potenciodinámicamente (b) o potencioestáticamente (c). Como referencia se muestra el perfil convencional registrado a la misma velocidad de 10V/s (a). Los diferentes trazos corresponden al perfil registrado cuando $t_{ad}=0$ (.....); cuando la adsorción se realiza sobre una superficie que no ha sido envejecida (-.-.-) o envejecida (----).

la superficie, potenciostatizando en $E_{ad}=0.59V$ durante $t_{ad}=2.8s$, se observa que, para el caso del envejecimiento potenciostático, no hay corriente catódica debida a la reducción del óxido superficial. En cambio, si se ha efectuado un envejecimiento potenciodinámico, el espectro obtenido luego de adsorber CO, indica que hay una cierta fracción de la superficie que permanece cubierta por especies Pt(0).

La carga y la distribución de los picos asociados con la electrooxidación de CO varía notablemente cuando se ha realizado un ED: hay un predominio del pico I respecto al pico II, ambos picos se hallan a potenciales más catódicos y la carga disminuye. Por otra parte, cuando se ha realizado un EP previo a la adsorción de CO durante t_{ad} , ocurre el efecto inverso: predomina el pico II respecto al pico I, al mismo tiempo que aumenta la carga relacionada con la electrooxidación de CO.

El incremento de la carga anódica cuando la adsorción se lleva a cabo sobre una superficie que ha sido sometida a un EP es muy sensible al potencial, $E_{s,a}$, al cual se lleva a cabo el envejecimiento. Así, la figura VI.29 muestra que, para un tiempo de envejecimiento $\tau_p=1min$ y otro de adsorción, $t_{ad}=1.7s$, cuando $E_{s,a}$ es menor que $1.3V$, no se observa ninguna variación en el espectro anódico mientras que, para $E_{s,a} > 1.4V$, el efecto es notable.

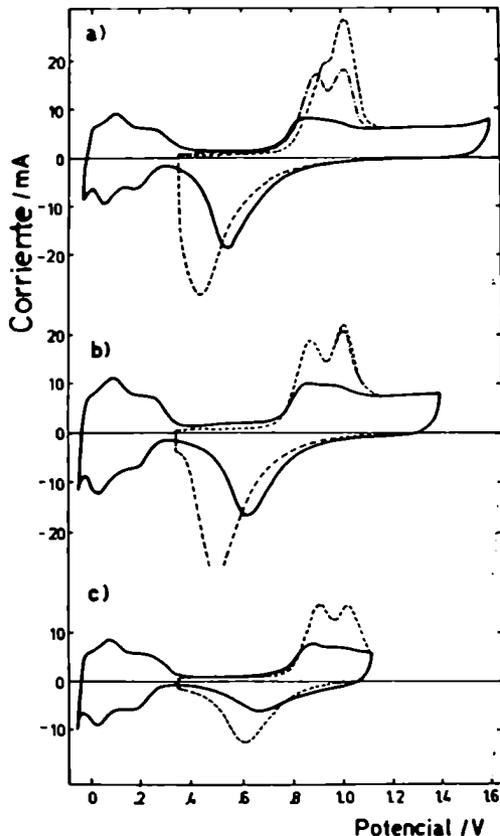


FIG.VI.29.- Perfiles potenciodinámicos correspondientes a la electrooxidación de CO sobre Pt cuando la adsorción se realiza a $0.38V$ durante $t_{ad}=1.7s$ sobre una superficie sin envejecer (---) o envejecida potenciostáticamente (----) durante $\tau_p=1min$ en $E_{s,a}=1.6V$ (a); $1.4V$ (b) y $1.1V$ (c).

En condiciones de envejecimiento potencioestático, cuando $t_{ad}=0$, puede observarse, a medida que $E_{s,a}$ es más anódico, el crecimiento de un pico de corriente anódica a $\sim 0.87V$, conjuntamente con la disminución de la carga correspondiente a los procesos de sorción de los ad-átomos de hidrógeno. (Fig.VI.30). Un efecto similar se observa cuando se realiza un ED en el cual la fracción de óxido inicial que se renueva es constante (Fig.VI.31). En este caso, hay una dependencia tanto con $E_{s,a}$ como con el porcentaje de óxido inicial que se renueva.

FIG.VI.30.- Voltagramas obtenidos a 10V/s, para la interfase Pt/HClO₄1M/CO, cuando se realiza un envejecimiento potencioestático durante $\tau_p=1min$ en $E_{s,a}=1.63V$ (-.-.); $E_{s,a}=1.57V$ (-.-.); $E_{s,a}=1.49V$ (....); $E_{s,a}=1.40V$ (----); $E_{s,a}=1.20V$ (—).

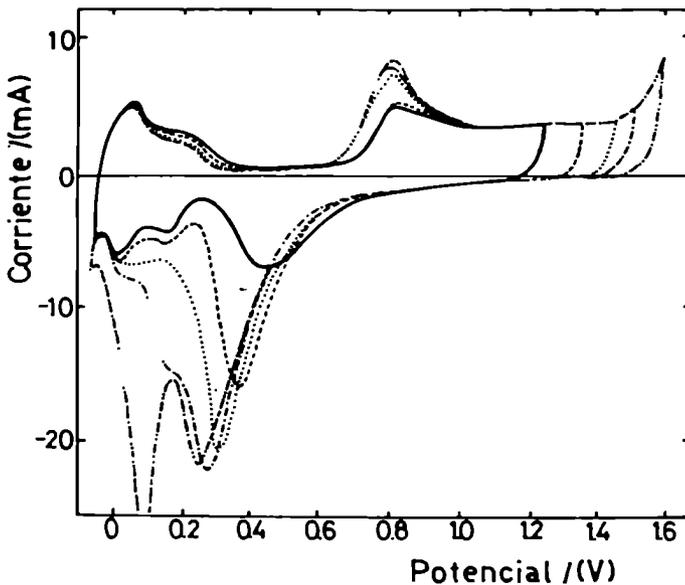
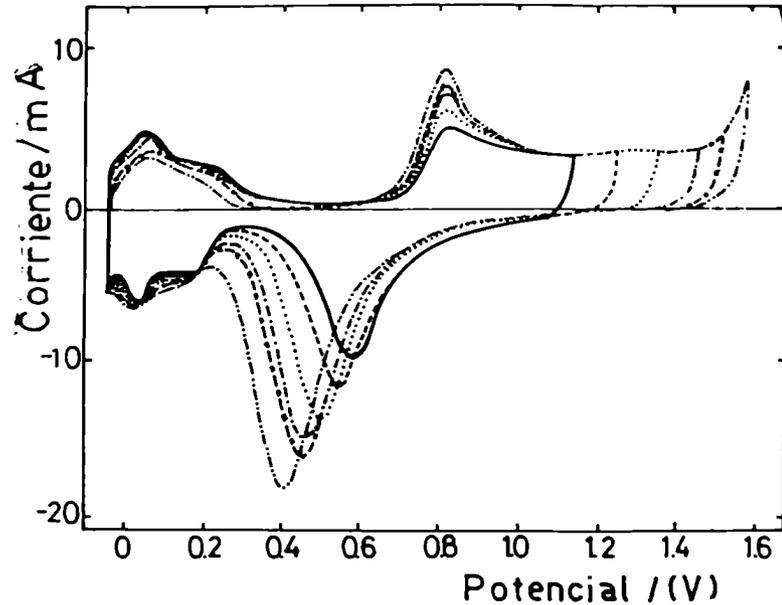


FIG.VI.31.- Voltagramas obtenidos a 10V/s para la interfase Pt/HClO₄1M/CO cuando se realiza un envejecimiento dinámico en el cual se renueva el 50% del óxido electroformado en el barrido anódico hasta $E_{s,a}=1.63V$ (-.-.); $E_{s,a}=1.57V$ (----); $E_{s,a}=1.49V$ (....); $E_{s,a}=1.40V$ (----); $E_{s,a}=1.30V$ (—).

El espectro potenciodinámico obtenido en la figura VI.28.b revela que la presencia de $\{Pt(0)\}_d$ durante la adsorción de CO no sólo conduce a un bloqueo de sitios para la adsorción sino que también modifica la energía de los enlaces superficiales Pt-CO y, por ende, el potencial al cual se ubican los picos asociados con la electrooxidación de CO. Un efecto similar se encuentra en los espectros de desorción térmica de CO sobre Pt en presencia de oxígeno "sub-superficial"¹⁴⁸, en los cuales se observan modificaciones en la temperatura del pico de desorción con respecto a la superficie limpia. Asimismo, se ha demostrado que la distribución de los estados ligados de CO depende de la estructura inicial de la superficie¹⁴⁹.

El incremento en la carga anódica observado cuando se realiza un EP no puede ser atribuido a una adsorción de CO durante el tiempo de potenciostatización en $E_{s,a}$ ya que, este potencial es suficientemente anódico como para promover la inmediata oxidación a CO_2 y, por otra parte, no se encontraría la dependencia con el límite anódico de la figura VI.29. Además, ya se ha mencionado que la adsorción de CO puede llevarse a cabo en forma irreversible sólo cuando el cubrimiento por ad-átomos de oxígeno es inferior a 0.02¹³².

El valor de $E_{s,a}$ para el cual comienza a manifestarse una diferencia entre la carga anódica obtenida luego de envejecer potencioestáticamente $\tau = 0$ y $\tau = 1$ min, ΔQ_a , está íntimamente ligado con el cubrimiento por especies oxidadas de la superficie previo al envejecimiento (Fig.VI.32). Esto indica que, para producir este efecto anómalo de adsorción de CO con $t_{ad} = 0$, es necesario que el tiempo de potenciostatización en $E_{s,a}$ sea invertido sólo en promover la reacción 3 en lugar de la 2 del esquema VI.V. Así, la capa de óxido conduciría a una reestructuración de la superficie en la cual, al reducirse las especies Pt(0), se crearían sitios de adsorción muy activos, producidos por el debilitamiento o la ruptura de los enlaces Pt-Pt. La misma conclusión es extensiva al enve-

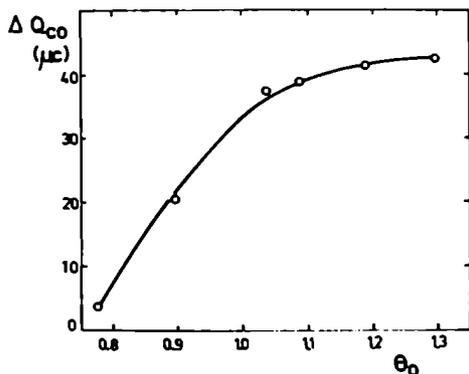


FIG.VI.32.- Relación entre la diferencia de carga anódica obtenida cuando se envejece $\tau_p = 0$ y $\tau_p = 1$ min y el cubrimiento de óxido presente en la superficie cuando se alcanza el potencial al cual se realiza la potenciostatización.

jecimiento potenciodinámico.

La disminución en el cubrimiento por CO cuando el proceso de adsorción se realiza sobre una superficie envejecida potenciodinámicamente (Fig.VI.28.b) podría ser consecuencia del bloqueo de los sitios de adsorción por las especies $\{Pt(0)\}_d$, al mismo tiempo que esta especie produciría una redistribución de la energía de los sitios disponibles para la adsorción de CO y, por lo tanto, se producen modificaciones en el potencial de los picos de oxidación de las especies $(CO)_B$ y $(CO)_L$ así como en la distribución de las mismas.

Los procesos de envejecimiento son complejos dado el gran número de variables que intervienen, tanto del lado de los primeros planos del metal como en la capa adsorbida. La complicación que se incorpora al investigar fenómenos de adsorción con tales superficies hace que no puedan controlarse experimentalmente las variables que intervienen en el proceso total de manera tal de realizar un estudio sistemático. A pesar de esto, la información presentada revela que el estado de la superficie juega un rol fundamental en dichos procesos. Por otra parte, en fase gaseosa se encuentra que la adsorción de CO es sensible a la estructura del oxígeno quimisorbido¹⁵⁰, reafirmando los resultados aquí obtenidos.

CAPITULO VII

ESTUDIO DE LAS INTERFASES Pt/HClO₄1N/N₂ Y Pt/HClO₄1N/CO

EN CONDICIONES DE CIRCUITO ABIERTO

La técnica de evolución de potencial a circuito abierto combinada con la voltametría cíclica, descrita en el capítulo II, permite obtener información complementaria acerca de los procesos que tienen lugar en la superficie del electrodo. El cambio en el potencial se origina por variaciones en el cubrimiento superficial de las distintas especies presentes y el mecanismo que siguen los procesos de electroadsorción y electrode-sorción en estas condiciones no necesariamente debe coincidir con el que los mismos siguen en condiciones potencioestáticas o potenciodinámicas.

El estudio de los procesos de envejecimiento y disolución de óxidos de platino en hKSO₄ fundido indica que, en un amplio rango de potencial, el proceso tiene lugar en condiciones de quasi-equilibrio^{21,22}. Para la interfase mencionada, la cinética de disolución de las especies óxido sigue una ley de orden cero con el cubrimiento superficial e involucra una densidad de corriente de, aproximadamente, 1 μ A/cm², valor que carece de significación en las curvas voltamétricas. Por otra parte, los procesos de envejecimiento que tienen lugar en la película conducen a una normalización de la respuesta potenciodinámica asociada con la electrorreducción de las especies óxido. Esta normalización resulta necesaria cuando se estudia la cinética de electrorreducción de dichas especies, en cuya formación participan una serie de procesos debido a los cuales, la distribución de las mismas a un E_{s,a} dado depende de la velocidad.

En el caso particular de la interfase Pt/HClO₄1N/CO habrá dos procesos importantes; por una lado, las interacciones entre la superficie oxidada y el CO y, por otra parte, la propia adsorción de CO. En ambos casos, en la región de potencial en que cada proceso se lleva a cabo, la variación del potencial será consecuencia de la *variación de cubrimiento* ya sea por desorción de los ad-átomos de oxígeno o por adsorción de monóxido de carbono.

VII.1- RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este caso la información se obtiene de dos registros alternativos: transitorios potencial-tiempo registrados cuando se interrumpe la electrólisis y voltamperogramas obtenidos después de la evolución libre del sistema hasta un potencial E_e.

VII.1.1- Transitorios potencial-tiempo

La relación potencial-tiempo se obtiene experimentalmente tomando la salida de potencial directamente de los electrodos de trabajo y de referencia, en lugar de hacerlo a través del potenciostato. El programa de perturbación consiste en hacer un barrido de potencial triangular repetitivo (BTPR) a 0.1V/s entre $E_{s,c}=0.03\text{V}$ y $E_{s,a}=1.51\text{V}$, hasta registrar el perfil estabilizado. A continuación se potenciostatiza en $E_{s,a}$ durante un tiempo τ_p ($0 \leq \tau_p \leq 30\text{s}$) con lo cual la apertura del circuito se inicia con condiciones energéticas iniciales diferentes. El transiente registrado para distintos valores de τ_p se presenta en la figura VII.1 para la interfase $\text{Pt}/\text{HClO}_4\text{1N}/\text{N}_2$. La rápida caída

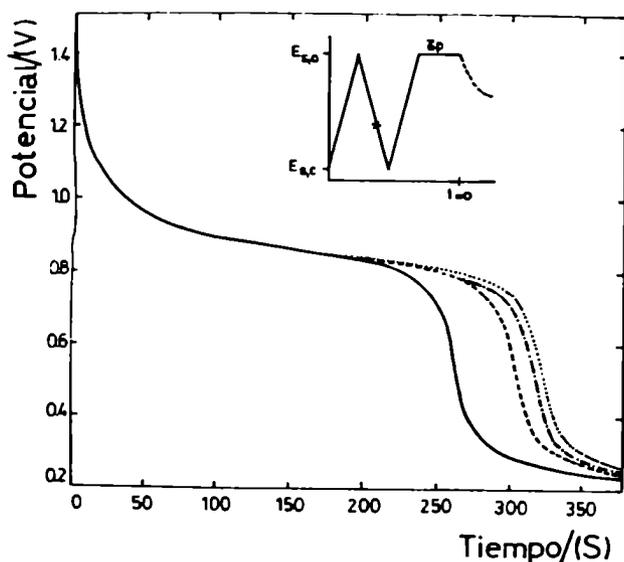


FIG.VII.1.- Transitorios potencial-tiempo registrados cuando se interrumpe la electrólisis en $E_{s,a}=1.51\text{V}$, luego de potenciostatizar durante distintos τ_p , para el sistema $\text{Pt}/\text{HClO}_4\text{1N}/\text{N}_2$. También se muestra el esquema de la perturbación previa a la apertura del circuito (CA). (—) $\tau_p = 0$; (---) $\tau_p = 5\text{ s}$; (-·-) $\tau_p = 15\text{ s}$; (···) $\tau_p = 30\text{ s}$.

da del potencial entre $E_{s,a}$ y 1.1V corresponde a la descarga de la doble capa. A partir de este valor el potencial varía lentamente y define un arresto a $\sim 0.86\text{V}$. En esta región de potencial tiene lugar la disolución del óxido electroformado y, consistentemente, el potencial del arresto así como su extensión en el eje temporal dependen del tiempo de envejecimiento potenciostático previo. La caída de potencial que sigue a esta meseta corresponde nuevamente a la descarga de la doble capa tras lo cual, a $\sim 0.35\text{V}$ el potencial comienza a variar lentamente ya que se produce la adsorción de ad-átomos de hidrógeno y el sistema alcanza el valor correspondiente al reposo.

En idénticas condiciones, los transitorios E-t obtenidos en presencia de CO (Fig. VII.2) presentan marcadas diferencias con respecto al blanco. El tiempo durante el cual se disuelve el óxido disminuye un orden de magnitud y aparece un máximo relativo o segunda meseta a $\sim 0.66\text{V}$.

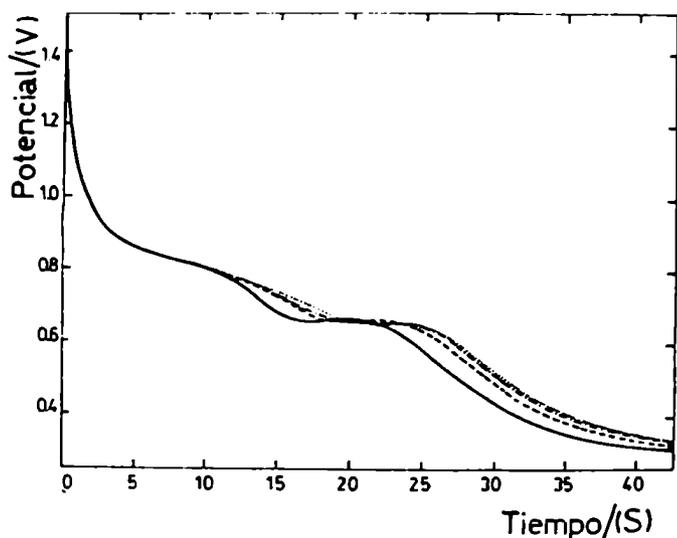


FIG.VII.2.- Transitorios potencial-tiempo registrados cuando se interrumpe la electrólisis en $E_{s,a}=1.51V$, luego de potencioestabilizar durante distintos τ_p , para el sistema Pt/ $HClO_4$ 1N/CO. El esquema de la perturbación previa a la apertura del circuito es el mismo de la figura VII.1. (—) $\tau_p = 0$; (---) $\tau_p = 5$ s; (-·-) $\tau_p = 15$ s; (···) $\tau_p = 30$ s.

Para obtener más información acerca del origen del máximo relativo encontrado en el transitorio E-t en presencia de CO, se realizó la interrupción de la electrólisis en distintos valores de potencial, E_{ap} , de un BLP catódico (Fig.VII.3). Cuando el circuito se abre a potenciales menores que 0.6V, la curva E-t presenta un máximo cuya altura depende del potencial E_{ap} . Sin embargo, cuando la apertura del circuito se efectúa a un

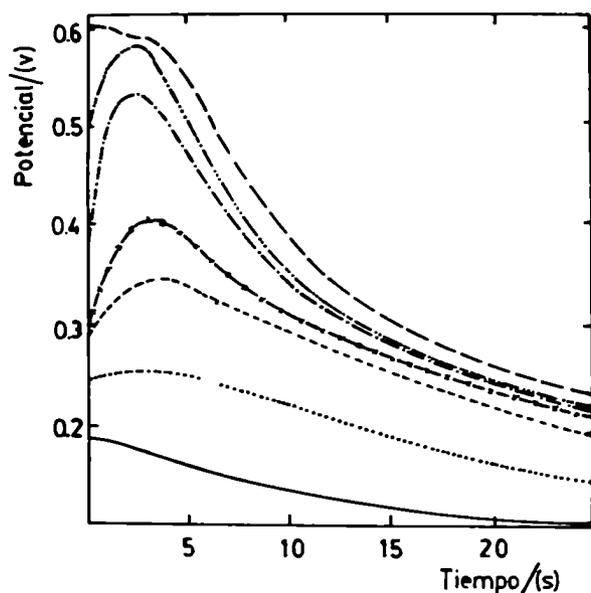


FIG.VII.3.- Evolución libre de potencial iniciada en distintos potenciales del barrido catódico. Solución saturada con CO a 25°C. El barrido previo se realiza a 0.1V/s. (---) $E_{ap} = 0.6$ V; (-·-) $E_{ap} = 0.5$ V; (-·-·) $E_{ap} = 0.38$ V; (-x-) $E_{ap} = 0.3$ V; (···) $E_{ap} = 0.29$ V; (···) $E_{ap} = 0.25$ V; (—) $E_{ap} = 0.18$ V.

potencial $E_{ap} \leq 0.6V$, pero en el transcurso del barrido anódico, sólo se registra un decaimiento de potencial (Fig.VII.4), indicando esto último que el máximo debe estar vinculado con la cantidad de CO adsorbido sobre la superficie.

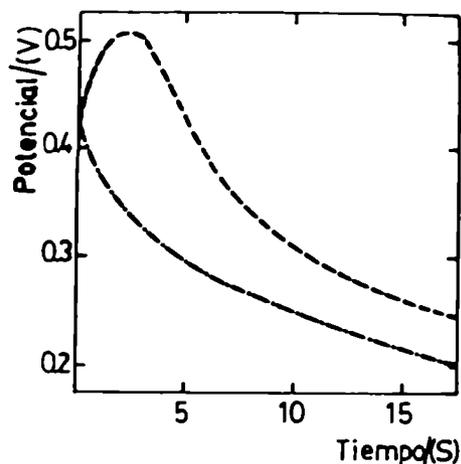


FIG.VII.4.- Evolución libre de potencial iniciada después de un BLP a 0.1V/s hasta 0.42V. Solución saturada con CO. (— · —) BLP catódico; (— — —) BLP anódico.

VII.1.2- Voltamperogramas registrados después de la apertura del circuito

Para conocer el cubrimiento de óxido que permanece sobre la superficie después de la interrupción de la electrólisis durante un tiempo t_e se realiza un BTP cuyo potencial inicial es aquel alcanzado por el sistema después de haber evolucionado durante el tiempo t_e . El programa de la perturbación es similar al de la figura III.6.j. En estas experiencias es muy importante que el potencial inicial, prefijado en el generador de señales de potencial, y el potencial hasta el cual evoluciona el sistema coincidan exactamente pues, en caso contrario, se observan pulsos anódicos o catódicos que distorsionan la respuesta del sistema. Los perfiles obtenidos para la interfase $Pt/HClO_4 1N/N_2$, cuando se ha potenciostatizado previamente en $E_{s,a}$ (Fig.VII.5) presentan un comportamiento similar al de la figura VI.25: a medida que t_e aumenta, el pico de electroreducción de las especies óxido disminuye su altura y se desplaza hacia valores de potencial más catódicos. Para potenciales de evolución suficientemente anódicos, la altura del pico de corriente asociado con las especies óxido es ligeramente mayor que la del pico obtenido cuando $t_e=0$, lo que indica una distribución energética de las especies superficiales más uniforme, consistente con un proceso de envejecimiento.

En presencia de CO, la respuesta del sistema al envejecimiento potenciostático (Fig.VII.6) presenta algunas diferencias con respecto al blanco (Fig.VI.26). Si bien el pico de electroreducción tiene la misma altura y se ubica al mismo potencial que para el blanco, la carga catódica es menor, como consecuencia de la corriente anódica que se

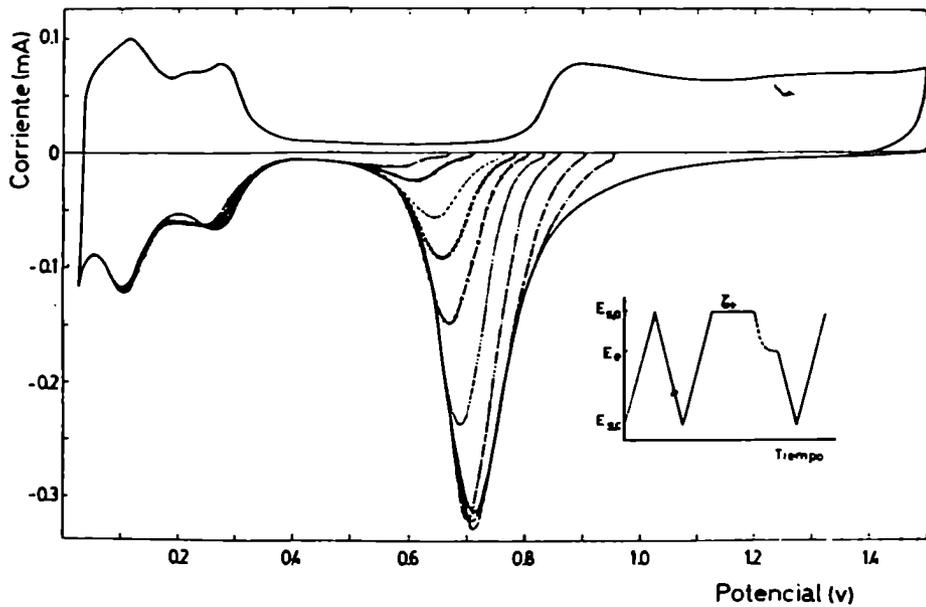


FIG.VII.5.- Voltagramas registrados a 0.1V/s para la interfase Pt/HClO₄1N/N₂ después que el sistema evoluciona a circuito abierto hasta el potencial E_e según el programa E-t mostrado en la figura. Previo a la apertura del circuito se potencioestatiza τ_p = 30 s en E_{s,a}. (—) t_e = 0; (- - -) t_e = 47 s; (- - -) t_e = 72 s; (- · · · -) t_e = 113 s; (· · · ·) t_e = 189 s; (-x-) t_e = 245 s; (oooo) t_e = 274 s; (----) t_e = 290 s; (-o-) t_e = 307 s; (-xx-) t_e = 316 s.

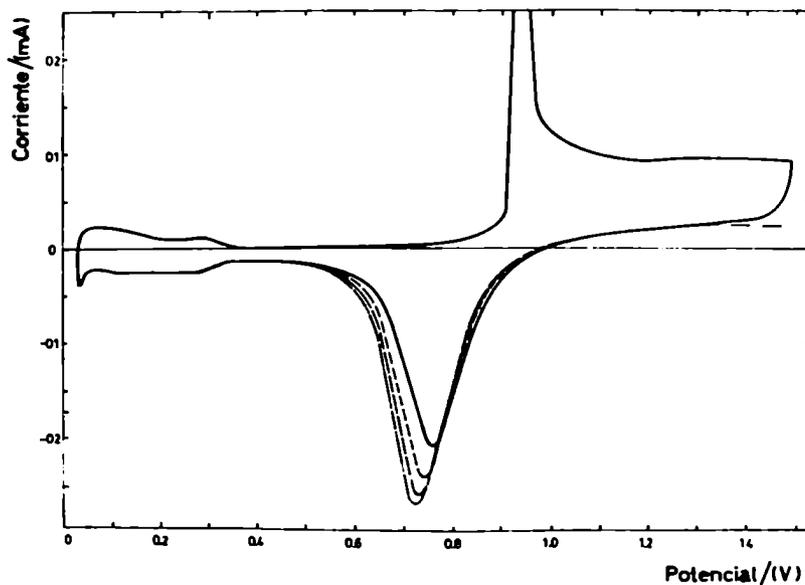


FIG.VII.6.- Voltagramas registrados a 0.1 V/s para la interfase Pt/HClO₄1N/CO después de envejecer potencioestáticamente en E_{s,a} durante un tiempo τ_p = 0 (—). τ_p = 5 s (---); τ_p = 15 s (- - -); τ_p = 30 s (- · · · -).

registra durante el barrido catódico entre $E_{s,a}$ y 1.0 V. Asimismo, la corriente que circula durante la potenciostatización es mayor cuando la solución se halla saturada con CO. Ambos efectos son debidos, probablemente, a la reducción de la película de óxido por el CO, la cual es inmediatamente electroformada y, por lo tanto, la corriente anódica total es mayor que en el blanco.

Los registros corriente-potencial realizados luego de la apertura del circuito, correspondientes a la interfase que contiene CO (Fig.VII.7), son similares a los de las figuras VI.25 y VII.5. (en la figura VII.7, por razones de escala, no se ha registrado completamente el barrido anódico).

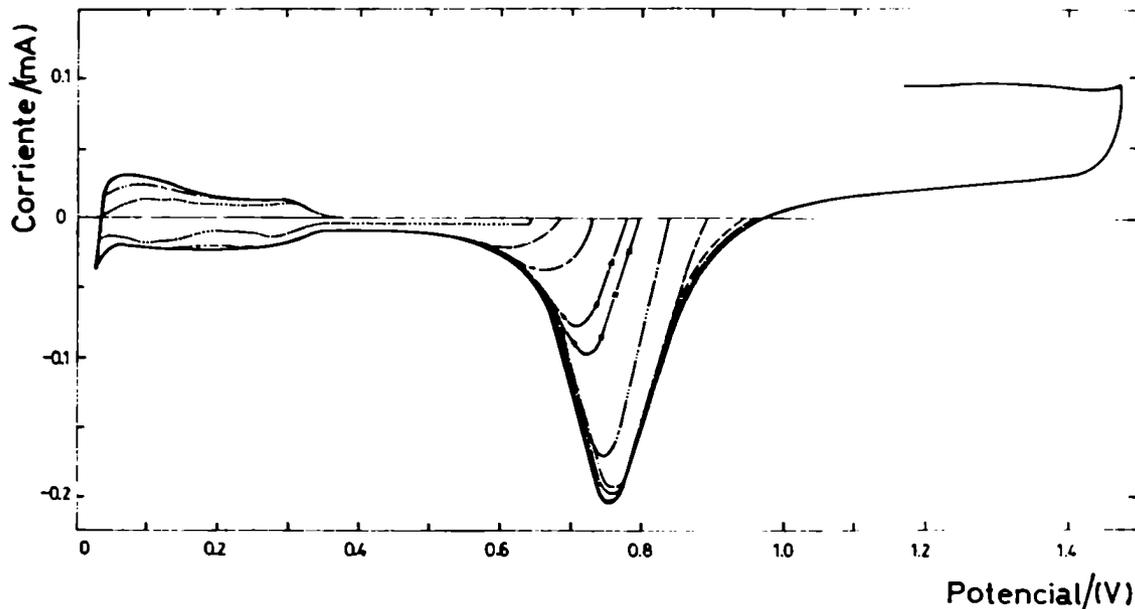


FIG. VIII.7.- Voltagramas registrados a 0.1 V/s para la interfase Pt/HClO₄ 1N/CO después que el sistema evoluciona a circuito abierto hasta el potencial E_e según el programa E-t de la figura VII.5. $\tau_e = 0$. (—) $t_e = 0$ (---) $t_e = 1.3$ s; (---) $t_e = 2$ s; (----) $t_e = 3.2$ s; (-.-.-) $t_e = 5.6$ s; (-x-) $t_e = 10.4$ s; (-x-) $t_e = 11.2$ s; (- - -) $t_e = 13.1$ s; (-.-.-) $t_e = 15$ s; (...e.) $t_e = 22$ s.

La carga relacionada con los ad-átomos de hidrógeno prácticamente no varía cuando el potencial al cual se conecta el BLP es mayor que 0.74 V. Para valores de E_e comprendidos entre 0.69 y 0.74 V hay una ligera disminución de la misma mientras que, cuando E_e es menor que 0.65 V sólo se registra entre E_e y 0.4 V la corriente de doble capa y se observa una marcada disminución de la carga en la región de hidrógeno. Esto demuestra que una vez alcanzado el máximo relativo en la relación E-t, no queda óxido en la superficie y ésta se halla casi en su totalidad cubierta por CO.

Ya se ha visto que, cuando se realiza un BTP a 0.1 V/s entre 0.03 V y $E_{s,a}$, el espectro anódico presenta un único pico de electrooxidación de CO debido a que el cubrimiento alcanzado es próximo a la monocapa. Esto impide observar los cambios que pudieran suceder en la adsorción de CO durante el tiempo en que el sistema permanece a circuito abierto. Para resolver este problema, se modificó el potencial de corte catódico, $E_{s,c}$, de 0.03 V a 0.44 V . De este modo, en la respuesta potenciodinámica, al mismo tiempo que el óxido es totalmente reducido, sólo se alcanzan cubrimientos de CO intermedios y por lo tanto, el espectro anódico presenta al menos dos picos (Fig. VII.8).

Cuando el tiempo en que el sistema permanece a circuito abierto es menor que 10 s , no hay modificaciones apreciables en el perfil anódico lo cual indicaría que durante ese tiempo no se ha adsorbido CO (Fig. VII.8). A medida que disminuye la cantidad de óxido presente, es decir, cuando t_e aumenta, la respuesta potenciodinámica anódica presenta una disminución del pico I al mismo tiempo que crece el pico II y por lo tanto, comienza a predominar la especie adsorbida en la forma lineal. Cuando el tiempo de evolución es tal que se está en la zona correspondiente a la caída de potencial luego de pasar por el máximo relativo ubicado a $\sim 0.66 \text{ V}$, la superficie ha quedado totalmente libre de óxido y, simultáneamente, el espectro anódico presenta un único pico que corresponde a la saturación de la superficie por CO.

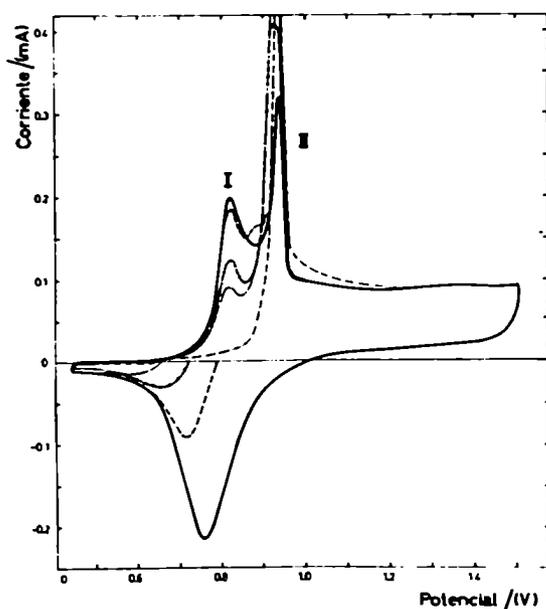


FIG.VII.8.- Voltagramas registrados a 0.1 V/s para el sistema $\text{Pt}/\text{HClO}_4/\text{CO}$ después que éste evoluciona a circuito abierto hasta el potencial E_e según el programa de la figura VII.5. En este caso el barrido catódico se extiende hasta $E_{s,c}=0.44 \text{ V}$ y $\tau_p = 0$.
 (—) $t_e = 0$; (---) $t_e = 10.25$; (-x-) $t_e = 14 \text{ s}$.
 (-.-.-) $t_e = 13.5 \text{ s}$; (-.-) $t_e = 20 \text{ s}$.

En todas estas experiencias la reproducibilidad de la carga puesta en juego para la electroreducción del óxido remanente en la superficie es de un 5%. Por otra parte, la posición del máximo relativo fluctúa entre 0.64 V y 0.66 V y el tiempo con el cual el sistema alcanza el potencial E_e se reproduce con un error del 2%.

Con el objetivo de extraer conclusiones acerca de la cinética de los procesos que tienen lugar mientras el sistema permanece a circuito abierto, se define el cubrimiento de la superficie por las especies óxido,

$$\theta = \frac{Q_{\text{catódica}}}{2Q_H^\circ} \quad \text{VII.1}$$

donde $Q_{\text{catódica}}$ es la carga obtenida al integrar el espectro catódico entre 0.45 V y E_e y Q_H° , la carga de desorción de los ad-átomos de hidrógeno correspondiente al voltamperograma registrado a 0.1 V/s cuando $t_e = 0$. Ambas cargas se calculan con las correcciones usuales por efectos de la doble capa.

La variación de θ con el tiempo de evolución t_e y el potencial hasta el cual evoluciona el sistema, E_e se presenta en las figuras VII.9 y VII.10 respectivamente, para

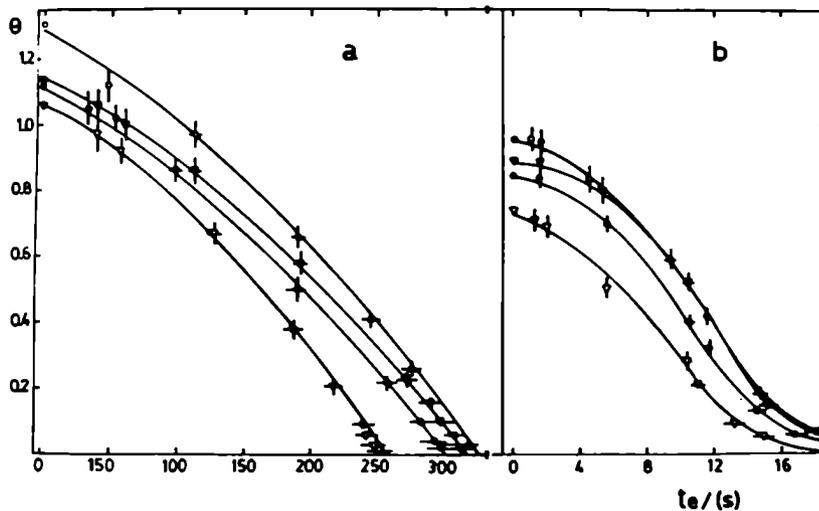


FIG.VII.9.- Relación entre el cubrimiento de las especies óxido y el tiempo de evolución a circuito abierto obtenida a partir de voltagramas como los de las figuras VII.5 y VII.7 para las interfases: (a) Pt/HClO₄ 1N₂ y (b) Pt/HClO₄ 1N/CO. (Δ) $\tau_p = 0$; (\bullet) $\tau_p = 5$ s; (\blacktriangle) $\tau_p = 15$ s; (\circ) $\tau_p = 30$ s.

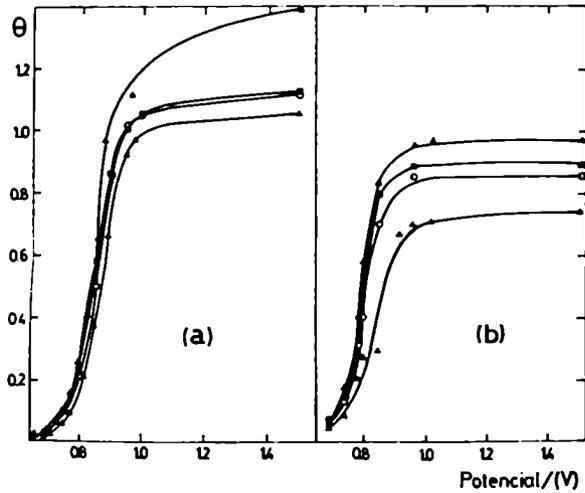


FIG.VII.10.- Relación entre el cubrimiento de las especies óxido y el potencial hasta el cual evoluciona el sistema, obtenida a partir de voltagramas como los de las figuras VII.5 y CII.7 para las interfaces: (a) Pt/HClO₄ 1N/N₂ y (b) Pt/HClO₄ 1N/CO. (\blacktriangle) $\tau_p=0$; (\circ) $\tau_p=5$ s; (\square) $\tau_p=15$ s; (\triangle) $\tau_p=30$ s.

las dos interfaces estudiadas. La relación $\theta-t_e$ (Fig.VII.9.) difiere en ambos casos tanto en el orden de magnitud como en la forma de la curva indicando que los procesos que tienen lugar en la superficie en presencia de CO difieren cualitativamente de los correspondientes al blanco. Por otra parte, la forma de la relación cubrimiento-potencial es similar para ambas interfaces aunque, para el caso de la que contiene CO, el cubrimiento a altos potenciales es menor con respecto al del blanco mientras que, para potenciales intermedios se observa el efecto inverso.

Es interesante notar que la diferencia encontrada en las curvas $\theta-E_e$ para los distintos tiempos de envejecido τ_p , es consecuencia de las diferencias en el cubrimiento inicial. En efecto, definiendo θ_d como la fracción de óxido disuelta,

$$\theta_d = \theta_i - \theta \quad \text{VII.2}$$

(θ_i es el cubrimiento de la superficie cuando $t_e=0$), se puede observar que esta magnitud

es también función del potencial hasta el cual evolucionó el sistema (Fig.VII.11). Dentro del margen de error involucrado en su determinación, en el caso del blanco, θ_d es independiente de τ_p mientras que, para la interfase saturada con CO se encuentran diferencias con el tiempo de envejecimiento potencioestático para valores de E_e menores que 0.8V.

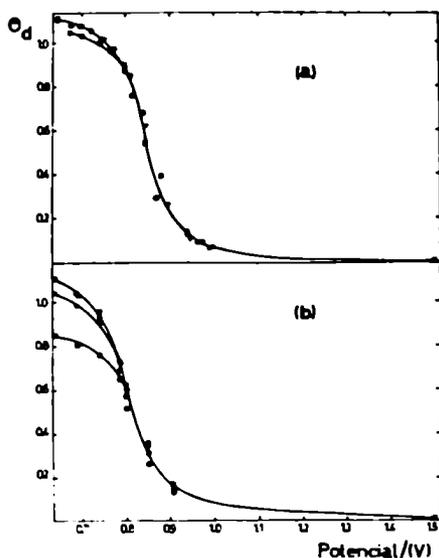


FIG.VII.11.- Relación entre la cantidad de óxido disuelta, θ_d , y el potencial de evolución para las interfases (a) Pt/HClO₄ 1N/N₂ y (b) Pt/HClO₄ 1N/CO. (■) $\tau_p=0$; (Δ) $\tau_p=5$ s; (\square) $\tau_p=15$ s; (o) $\tau_p=30$ s.

VII.2- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los procesos superficiales, químicos y electroquímicos, que tienen lugar en condiciones de circuito abierto son de naturaleza compleja. No obstante, la elucidación de los mismos es posible si se considera que todo cambio de cubrimiento superficial involucra un cambio en la capacidad total de la interfase y esto a su vez lleva al potencial a evolucionar hacia un nuevo valor. La presencia de un arresto en el transitorio potencial-tiempo implica una situación de quasi-equilibrio entre las especies presentes en dicho rango de potencial.

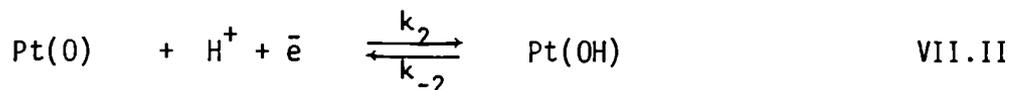
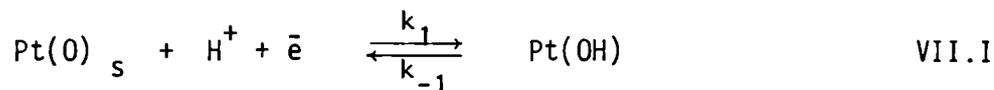
En principio pueden distinguirse tres procesos: i) disolución de la película de óxido en ausencia de CO, ii) disolución de la película de óxido en presencia de CO y iii) adsorción de CO, los cuales serán analizados a continuación.

VII.2.1- Disolución de la película de óxido: interfase Pt/HClO₄ 1N/N₂

Este proceso ha sido estudiado anteriormente para la interfase Pt/HKSO₄ fundido^{21 151}. Si bien las diferencias impuestas por estos medios iónicos son importantes, los

resultados obtenidos pueden ser interpretados sobre la base del mecanismo propuesto para el medio fundido.

El potencial del arresto asociado con la disolución de la película de óxido puede suponerse que coincide con el potencial de equilibrio común correspondiente a las siguientes reacciones superficiales:



donde el sub-índice s corresponde a las especies superficiales estabilizadas. Estas reacciones son seguidas por el equilibrio:



cuyo potencial de equilibrio es más anódico que el de las reacciones VII.I y VII.II²³.

El cubrimiento determinado por la ecuación VII.1 representa el cubrimiento total de la superficie:

$$\theta = \theta_0 + \theta_{0,s} + \theta_{\text{OH}} \quad \text{VII.3}$$

y, en el rango de potencial en que el sistema satisfaga las condiciones de quasi-equilibrio, el valor instantáneo del potencial alcanzado por el sistema es:

$$E_e = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1}{k_{-1}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad \text{VII.4}$$

La ecuación VII.4 representa el comportamiento real del sistema en el estrecho rango de potencial para el cual θ toma valores entre 0.2 y 0.8 (Fig.VII.12). Para cubrimientos que caen fuera de este rango, la relación E_e vs. $\theta/(1-\theta)$ deja de ser lineal y por lo

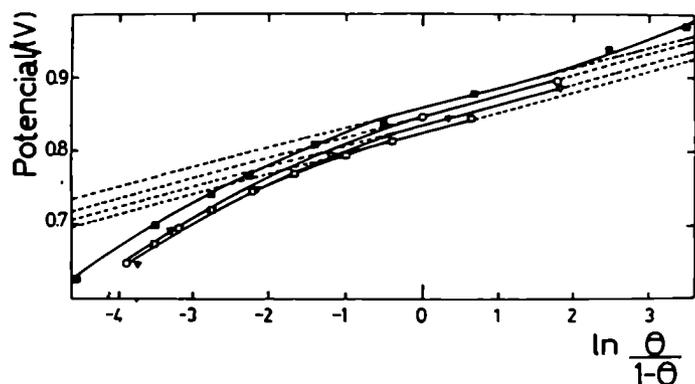


FIG.VII.12.- Verificación experimental de la ecuación VII.4 para $0.2 \leq \theta \leq 0.8$. Las rectas punteadas corresponden a una pendiente igual a RT/F .

tanto el sistema no puede considerarse en un estado estacionario sino que adquiere cierto grado de irreversibilidad.

La contribución de cada una de las reacciones VII.I y VII.II dependerá del grado de envejecimiento que tiene la superficie previo a la apertura del circuito y suponiendo que $\theta_{0H} \rightarrow 0$, cuando $\theta = 0.5$, deberá cumplirse:

$$E_{e(\theta=0.5)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1}{k_{-1}} = E_{eq} = \frac{RT}{F} \ln K_{eq} \quad \text{VII.5}$$

Los valores de E_{eq} y de K_{eq} obtenidos para los distintos tiempos de envejecimiento potencioestático previo se presentan en la tabla VII.1.

TABLA VII.1.- VALORES DE E_{eq} Y K_{eq} OBTENIDOS DE LAS CURVAS DE LA FIGURA VII.1

τ_p/s	E_{eq}/V	K_{eq}
0	0.860 ± 0.005	3.6×10^{14}
5	0.845 ± 0.005	2.0×10^{14}
15	0.835 ± 0.005	1.3×10^{14}
30	0.825 ± 0.005	9.0×10^{13}

Las diferencias encontradas en los valores de E_{eq} para los distintos tiempos τ_p son similares a las diferencias que existen entre los potenciales a los cuales se ubica el pico de electroreducción (Fig.VI.25) para los mismos tiempos de envejecimiento. Luego, las diferencias en los valores de K_{eq} y E_{eq} son consecuencia de los distintos estados energéticos de las especies que participan en las reacciones VII.I y VII.II.

En el caso de la interfase Pt/HKSO₄ fundido, la relación $d\theta/dt$ resulta ser independiente del cubrimiento de la superficie^{21,22}. Para la interfase en estudio, se observa una dependencia de la velocidad de "disolución" de las especies óxido con el cubrimiento de la superficie (Fig.VII.13). La relación $d\theta/dt$ vs. θ presenta dos regiones lineales. Dentro del error involucrado, ambas pendientes coinciden para los cuatro gráficos. Sin embargo, el valor de cubrimiento para el cual se produce la intersección de las rectas, depende del tiempo de envejecimiento previo a la apertura del circuito y representa el cubrimiento presente, en cada caso, a 0.9 V. El cambio de pendiente puede estar asociado con el cubrimiento para el cual las islas microscópicas libres de óxido se transforman en macroscópicas, efecto que depende de la histo-

ria de la capa de óxido¹⁶⁴.

Físicamente, el decaimiento de potencial a circuito abierto es análogo a la descarga de dos capacitores en paralelo, C_{dc} y C_{ad} a través de una resistencia faradaica R_F (Fig.II.2). Luego, por el formalismo desarrollado en la sección II.4, deberá cumplirse:

$$C_{dc} \frac{dE}{dt} + C_{ad} \frac{dE}{dt} + \frac{E}{R_F} = 0 \tag{VII.6}$$

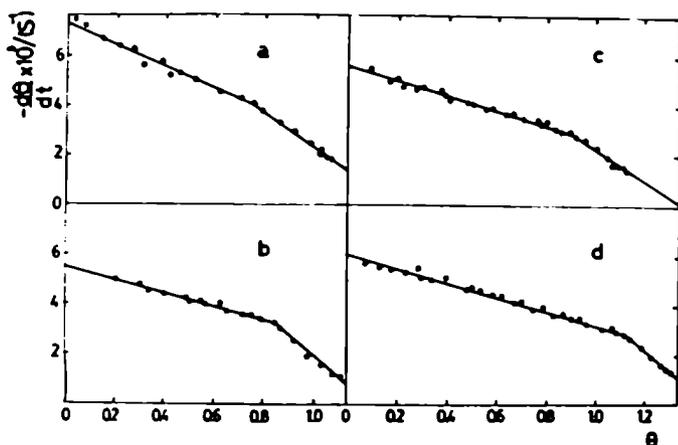


FIG.VII.13.- Dependencia de la velocidad de "disolución" de la película de óxido con el cubrimiento. Los puntos salen de derivar las curvas de la figura VII.9.a. (a) $\tau_p = 0$; (b) $\tau_p = 5$ s; (c) $\tau_p = 15$ s; (d) $\tau_p = 30$ s.

donde C_{dc} , la capacidad de la doble capa, es considerada constante y su valor, evaluado a partir de los voltamperogramas es $84\mu\text{F}/\text{cm}^2$. C_{ad} es la pseudocapacidad asociada con los intermediarios adsorbidos y R_F representa a alguna reacción faradaica, anódica, que contribuye con una corriente $i_E = E/R_F$. El valor de i_E debe ser suficientemente pequeño como para que no afecte a las curvas voltamétricas.

El proceso de remoción de la capa de óxido genera en la superficie regiones desnudas, las cuales son muy activas para producir cualquier reacción que, por vía electroquímica, aporte la cantidad de carga necesaria para que la superficie pueda quedar libre de ad-átomos de oxígeno. Según Barz y Lungu¹⁶⁴, las reacciones que generan esta corriente de electrodo pueden ser:



o bien la oxidación de trazas de impurezas presentes en la solución. De todas ellas, la más probable sería la reacción VIII.IV.a ya que ésta puede producirse entre 0 y 1.5V (vs ENH), como lo demuestra el cambio de rugosidad que se percibe al ciclar, a alta velocidad a un electrodo de platino. Este cambio de rugosidad es consecuencia de una combinación de procesos de disolución y deposición electroquímica. Es poco probable que, en las experiencias realizadas, pueda producirse una reacción como la VIII.IV.b ya que el límite catódico hasta el cual se extiende el barrido de potencial evita la generación de H₂. Por otra parte, puede descartarse que i_E esté asociada con la oxidación de impurezas ya que la calidad de los voltagramas demuestra la ausencia de éstas.

Si el proceso que tiene lugar en el arresto definido a ~0.86V está representado por la suma de las reacciones VII.I - VII.III, es razonable suponer que la contribución del cubrimiento por especies Pt(OH) a la pseudocapacidad de adsorción es despreciable ya que, el paso VII.III tiene un potencial de equilibrio más anódico que el paso VII.II. En este caso, el análisis del transitorio, en condiciones de Langmuir para los intermediarios involucrados, permite obtener la relación C_{ad}-E análoga a la II.24:

$$C_{ad} = Q \frac{d\theta}{dE} = (QF/RT) \frac{K_{eq} \exp\{F(E - E_{eq})/RT\}}{[1 + K_{eq} \exp\{F(E - E_{eq})/RT\}]^2} \quad \text{VII.7}$$

(zF²/RT)θ(1 - θ)

La relación potencial-tiempo puede expresarse entonces por la ecuación diferencial:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{Q}{C_{ad}} \frac{d\theta}{dt} \quad \text{VII.8}$$

luego, reemplazando las expresiones VII.7 y VII.8 en la ecuación VII.6 y considerando además que, en la región de potencial para la cual se produce el arresto, i_{dc} << i_{ad}, resulta ser:

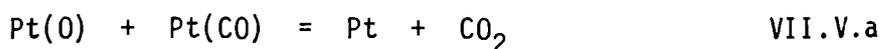
$$-i_E = i_{ad} = -Q \frac{d\theta}{dt} \quad \text{VII.9}$$

Del transitorio $E_e - t_e$ se obtiene, para $\theta = 0.5$, una pendiente promedio de 0.48 mV/s con lo cual, por VII.7 y VII.8 resulta ser $\Delta\theta/\Delta t = 4.65 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, valor que concuerda con el de la figura VII.13. Esto permite estimar, para este rango de potencial, $i_E = 1.95 \mu\text{A/cm}^2$, valor que es despreciable frente a las corrientes registradas en los voltamperogramas a velocidades de barrido mayores que 0.05 V/s .

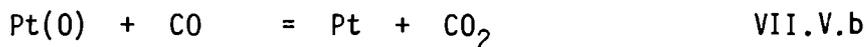
VII.2.2- Disolución de la película de óxido: interfase Pt/HClO₄1N/CO

Se ha visto anteriormente que los voltogramas obtenidos con velocidades de barrido menores que 5 V/s presentan, a potenciales mayores que 1.0 V , una corriente anódica que supera a la del blanco en la misma región de potencial. Asimismo, en las experiencias en las cuales se realiza un envejecimiento potenciostático en $E_{s,a}$, la corriente registrada a dicho potencial es significativamente mayor cuando el electrolito se halla saturado con CO a la presión atmosférica (Fig.VII.6). Estas observaciones, conjuntamente con la marcada diferencia en los tiempos de evolución del sistema en condiciones de circuito abierto, ponen en evidencia la existencia de una reacción entre el oxígeno electroadsorbido y el monóxido de carbono. La misma puede interpretarse en términos de un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) o tipo Eley-Rideal (ER).

En el mecanismo LH, una molécula de CO quimisorbida ataca a un ad-átomo de O:



mientras que, el mecanismo de Eley-Rideal involucra una interacción entre un ad-átomo de oxígeno y una molécula de CO en un estado precursor físicamente adsorbido:



Ambos mecanismos se distinguen por la fuerza de interacción metal-CO y por lo tanto, por el tiempo de residencia medio de la molécula de CO en la superficie.

En fase gaseosa, la reacción de CO con oxígeno pre-adsorbido ha sido estudiada por numerosos investigadores^{34,35,152-158}. Si bien hay controversias en la literatura, experiencias realizadas con trazadores isotópicos¹⁵⁵ y con haces moleculares modulados¹⁵⁴ sugieren que tanto el oxígeno como el CO deben estar quimisorbidos sobre la superficie de platino previo a la formación de CO₂.

A partir de la relación $\theta - t_e$ (Fig.VII.9.b) es posible obtener la dependencia de la velocidad de reacción, expresada como $-(d\theta/dt)$ con el cubrimiento de las especies óxido (Fig.VII.14). La relación encontrada difiere radicalmente de la presentada en la figura VII.13 para el blanco ya que, para valores de θ próximos a 0.5 , la curva presen-

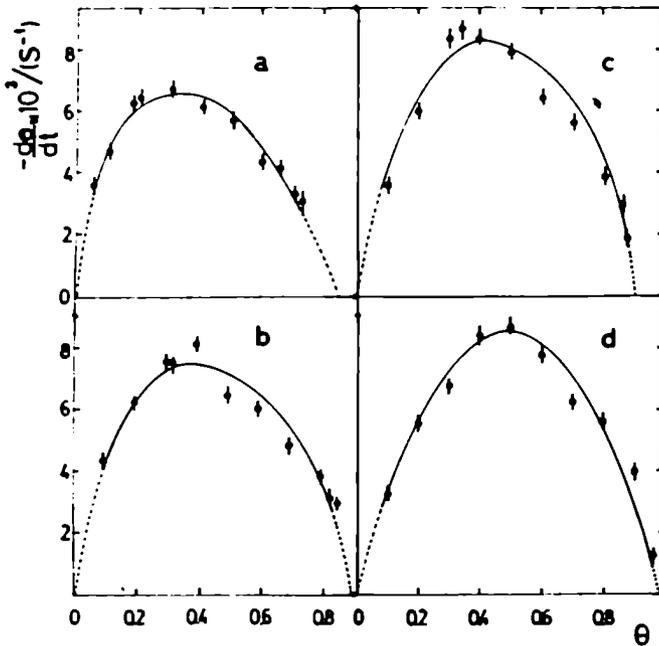
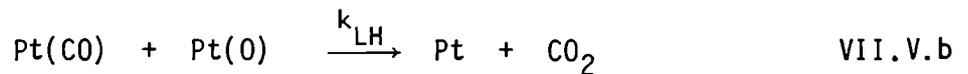
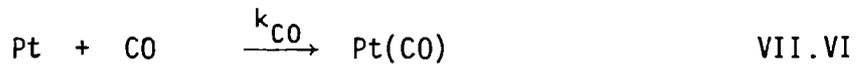


FIG.VII.14.- Dependencia de la velocidad de "disolución" del óxido electroadsorbido con el cubrimiento. Los puntos salen de derivar las curvas de la figura VII.9.b. (a) $\tau_p=0$; (b) $\tau_p=5s$; (c) $\tau_p=15s$; (d) $\tau_p=30s$.

ta un máximo. La velocidad en dicho punto aumenta con el tiempo de envejecimiento previo a la apertura del circuito y, para todos los casos, se anula cuando $\theta \rightarrow 0$ o $(1-\theta) \rightarrow 0$. Esta dependencia con la fracción de superficie limpia indicaría que es necesaria la adsorción de CO previo a su interacción con las especies Pt(0), consistente con un mecanismo tipo LH.

Si bien el máximo cubrimiento alcanzado por las especies óxido, calculado por la ecuación VIII.1, no alcanza la monocapa, datos de fase gaseosa de Shigheishi y King¹⁵⁸ indican que una superficie saturada con oxígeno tiene sitios libres para adsorber CO, resultado que no es sorprendente si se tiene en cuenta que parte del oxígeno quimisorbido es incorporado bajo la superficie formando un óxido más estable.

En base a lo antedicho, el esquema de reacción sería:



donde k_{CO} es la constante de velocidad para la adsorción de CO (sin distinguir si éste se halla en forma puente o lineal) y k_{LH} la correspondiente a la reacción entre las especies adsorbidas. Las ecuaciones de velocidad que representan al esquema anterior son:

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{CO}(1 - \theta - \theta_{CO}) - k_{LH}\theta\theta_{CO} \quad \text{VII.10}$$

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_{LH}\theta\theta_{CO} \quad \text{VII.11}$$

Suponiendo que, tal como ocurre en fase gaseosa¹³², el CO no es adsorbido irreversible-

mente cuando el cubrimiento de óxido es mayor que 0.02, de la ecuación VII.10, igualán-
dola a cero se puede calcular θ_{CO} :

$$\theta_{CO} = \frac{k_{CO}(1 - \theta)}{k_{LH}\theta + k_{CO}} \quad \text{VII.12}$$

y, reemplazando VII.12 en VII.11,

$$-\frac{d\theta}{dt} = \frac{k_{LH}k_{CO}}{k_{LH}\theta + k_{CO}}(1 - \theta)\theta \quad \text{VII.13}$$

Luego, la relación $\theta(1 - \theta)/(-d\theta/dt)$ vs. θ debería ser lineal con pendiente k_{CO}^{-1} y orde-
nada al origen k_{LH}^{-1} . Los resultados obtenidos a partir de la figura VII.9.b cumplen sa-
tisfactoriamente con la ecuación VII.13 (Fig.VII.15). Los valores de k_{CO} y k_{LH} varían
con el grado de envejecimiento de la superficie y sus valores se presentan en la tabla
VII.2.

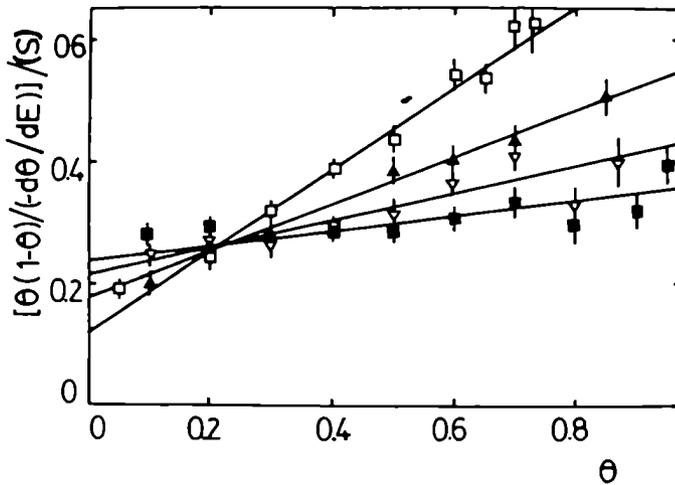


FIG.VII.15.- Verificación de la ecuación VII.13. Datos tomados de la figura VII.14.
(□) $\tau_p = 0$; (▲) $\tau_p = 5s$; (▼) $\tau_p = 15s$; (■) $\tau_p = 30s$

TABLA VII.2.- PARAMETROS CINETICOS OBTENIDOS DE LA FIGURA VII.15

τ_p / s	k_{CO} / s^{-1}	k_{LH} / s^{-1}
0	0.14 ± 0.02	0.91 ± 0.13
5	0.26 ± 0.04	0.56 ± 0.08
15	0.46 ± 0.07	0.46 ± 0.07
30	0.80 ± 0.11	0.42 ± 0.06

Los valores de k_{CO} se encuentran dentro del orden de los obtenidos en el capítulo VI si bien la comparación no puede ser muy estricta ya que en este caso la adsorción se realiza sobre una superficie parcialmente oxidada y, por lo tanto, la naturaleza de las

interacciones entre las partículas adsorbidas es diferente.

La dependencia encontrada con τ_p para k_{CO} y k_{LH} puede ser explicada si se considera que la estabilización de la película de óxido involucra un incremento de la energía del enlace Pt-O y por consiguiente, hay una mayor localización de electrones alrededor del átomo de oxígeno. Esto trae aparejado una menor densidad electrónica en los sitios vecinos a los ad-átomos de oxígeno, favoreciendo la formación del enlace Pt-CO. En este sentido, ya se ha discutido en el capítulo I que la admisión de una especie en una superficie pre-cubierta por otra puede inducir variaciones de signo opuesto en la energía de desorción de la especie pre-adsorbida⁶⁷. El mismo argumento permite explicar la disminución de k_{LH} con el aumento de τ_p pues, al incrementarse la energía del enlace Pt-O, su ruptura posterior según el paso VII.V requerirá mayor energía, con la consiguiente disminución de la velocidad de reacción.

VII.2.3- Adsorción de CO en condiciones de circuito abierto

La adsorción de CO en estas condiciones va a estar principalmente asociada con el máximo relativo ubicado a $\sim 0.66V$ en el transitorio potencial-tiempo de la figura VII.2. Esta característica de la interfase Pt/electrolito ácido acuoso/CO también ha sido reportada por Stonehart¹²¹ quien además determinó por técnicas de corriente controlada que, en el mínimo valor de potencial que precede la evolución hacia valores anódicos, ha sido removida la última traza de óxido superficial. Por otra parte, los resultados de la figura VII.8 demuestran fehacientemente que, una vez alcanzado el máximo, la superficie se halla prácticamente saturada por CO predominando la forma lineal.

La evolución de potencial puede simularse con el circuito equivalente de la figura II.2, con el formalismo presentado en las ecuaciones II.27 a II.29. De este modo, la magnitud τ

$$\tau(E_e) = R_F(C_{dc} + C_{ad}) = - \frac{E_e}{\frac{dE}{dt}/E_e} \quad \text{VII.14}$$

puede obtenerse a partir de los transitorios registrados experimentalmente.

Suponiendo que R_F es constante en todo el rango de potencial, la representación de $\tau(E_e)$ da cuenta de los cambios capacitivos que sufre el sistema. Así, la figura VII.16 presenta la relación $\tau-E_e$ para la interfase Pt/HClO₄ 1N/N₂. En la misma puede observarse que, entre 1.3 y 1.5V, τ es independiente del potencial y lo mismo ocurre entre 0.37 y 0.68V. Entre 0.68V y 1.3V, se observa un pico pronunciado que corresponde al cambio que, en la pseudocapacidad, induce la variación del cubrimiento por las especies óxido. Para potenciales menores que 0.37V la curva comienza a subir nuevamente debido a los cambios capacitivos asociados con la adsorción de hidrógeno. Las regiones en las

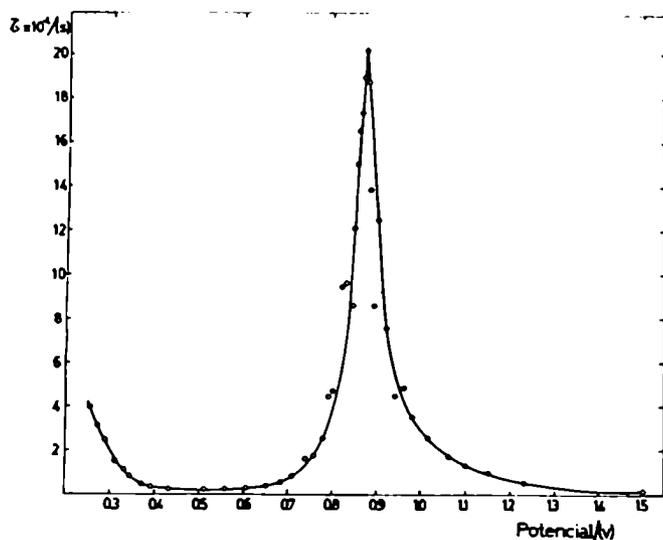
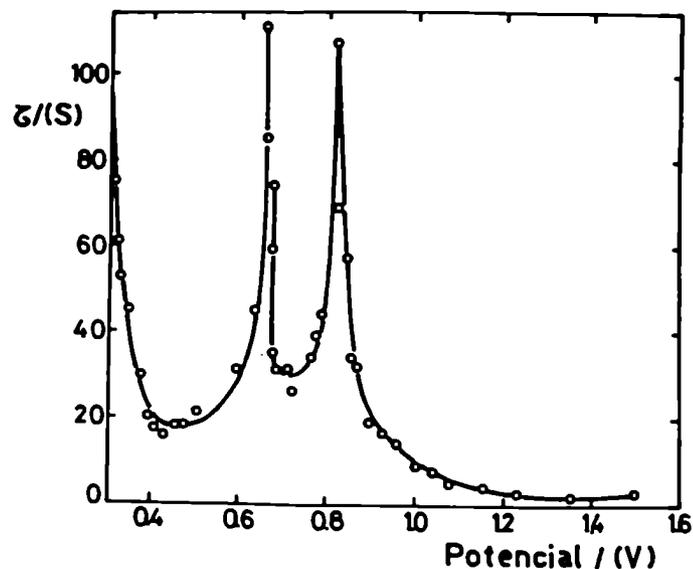


FIG.VII.16.- Variación del parámetro τ con el potencial, calculado según la ecuación VII.14, para la interfase Pt/HClO₄ 1N/N₂, a partir de la figura VII.1 ($\tau_p=0$).

cuales la capacidad se mantiene constante corresponden a la zona de doble capa. La curva de la figura VII.16 concuerda con la informada por Shuldiner y Roe⁹ para platino en medio ácido.

Si la misma representación se realiza para la interfase saturada con CO (Fig.VII.17), se observan marcadas diferencias. En la región correspondiente a cambios de cubrimiento de las especies óxido, el pico pseudocapacitivo disminuye su altura con respecto al del blanco en un factor 20 y se desplaza ligeramente hacia potenciales menores. Por otra parte, en la región de potencial comprendida entre 0.64V y 0.72V (para la cual, en el blanco, τ es constante) se observa un pico muy agudo que presenta una discontinuidad en su rama anódica. Este pico se sitúa en la región de potencial en la cual aparece el

FIG.VII.17.- Variación del parámetro τ con el potencial, calculado según la ecuación VII.14, para la interfase Pt/HClO₄ 1M/CO, a partir de la figura VII.2 ($\tau_p=0$).



máximo relativo de los transitorios E-t (Fig.VII.2). Sus características son similares a las de los picos capacitivos que se encuentran durante la adsorción de sustancias orgánicas¹⁵⁹ y por lo tanto, sumado a las evidencias anteriores (Fig.VII.8) está vinculado a la adsorción de CO. En la figura VII.17 se observan dos regiones de capacidad constante: una entre 0.70 y 0.75V, cuyo valor coincide con la del blanco en dicha región de potencial y otra, entre 0.40 y 0.55V que es unas 2.5 veces menor que la del blanco. Esta última relación coincide con la encontrada para la corriente de doble capa en los voltagramas registrados en atmósfera de N₂ y luego de saturar la superficie con CO. La figura VII.18 muestra la comparación de las curvas τ vs E obtenidas para ambas interfaces en la región de potencial comprendida entre 0.4 y 0.7V.

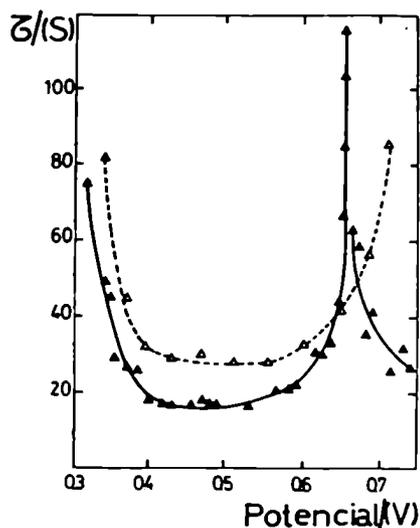


FIG.VII.18.- Variación del parámetro τ con el potencial. Comparación de las interfaces Pt/HClO₄ 1N/N₂ (Δ) y Pt/HClO₄ 1N/CO (▲) en el rango de potencial en que se produce la adsorción de CO.

La discontinuidad encontrada en la rama anódica del pico asociado con la adsorción de CO está vinculada con el máximo encontrado a ~ 0.66 V en las curvas E-t. Suponiendo que lo que se está observando es una respuesta capacitiva, dicha discontinuidad puede relacionarse con una condensación bi-dimensional¹⁶⁰ en la cual, a partir de cierto cubrimiento, la fase adsorbida pasa repentinamente de una configuración a otra en una transición característica de los fenómenos de orden-desorden.

Un fenómeno de este tipo se observa, por ejemplo, para la adsorción de piridina y anilina sobre mercurio^{161,162}. En tal caso, como consecuencia de la interacción de los electrones π con la carga existente sobre la superficie del electrodo las moléculas pueden adsorberse en dos posiciones diferentes.

Como caso general, puede considerarse que las posiciones 1 y 2 de las moléculas adsorbidas difieren en su energía libre standard de adsorción cuando $\theta \rightarrow 0$, en el área

superficial ocupada por molécula y en los valores de capacidad límite y de diferencia de potencial de adsorción¹⁵⁹. En estos sistemas, la interacción entre las moléculas adsorbidas lleva a cambiar su orientación sobre la superficie cuando aumenta el cubrimiento de ésta. De este modo, cuando $\theta \rightarrow 0$, sólo se encuentran moléculas adsorbidas en la posición 1 y cuando $\theta \rightarrow 1$ sólo en la posición 2. En el caso particular del CO, la posición 1 puede asociarse a la forma puente mientras que la posición 2 a la lineal y un cambio de la forma puente a la lineal involucra un cambio en el momento dipolar neto de la molécula adsorbida de cero a un pequeño valor positivo³³.

Un sistema que sigue la isoterma de Frumkin¹⁶⁰ tiene una relación entre su concentración en solución, c , y el cubrimiento, θ , a un dado potencial:

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) \quad \text{VII.15}$$

donde a es un parámetro de interacción entre las moléculas de adsorbato ($a < 0$ indica repulsiones) y B es una cierta función del potencial. Para la adsorción de CO sobre Pt se espera que se cumpla la ecuación anterior si, en condiciones de equilibrio, son válidas las ecuaciones cinéticas V.14.

El parámetro de interacción global del sistema, a , puede expresarse:

$$a = a_0 + \gamma E \quad \text{VII.16}$$

donde γ es un parámetro que depende de la naturaleza del sistema y a_0 representa la suma de dos efectos¹⁶³: por un lado, el aumento de la energía libre de adsorción con el aumento de θ como consecuencia de la atracción entre moléculas adsorbidas y por otra parte, la disminución de la energía libre de adsorción con el cubrimiento debido a la transición de una posición a otra si la posición 2 tiene un $\Delta\bar{G}$ de adsorción menor que el de la posición 1. La relación entre ambos efectos determina que a_0 sea positivo o negativo y, por la ecuación VII.16, a puede tomar valores positivos (que representan atracciones) en un cierto rango de potencial.

Cuando el parámetro de interacciones atractivas es importante, las curvas θ - E dejan de ser sigmoideas y, en determinada región de potencial, hay tres valores de cubrimiento para cada valor del potencial (Fig.IV.8). En este caso, si se considera que, para todo t , $d\theta/dt > 0$, el signo de $dE/d\theta$ determinará el signo de dE/dt .

La hipótesis de una condensación bi-dimensional se ve reforzada por los transitorios de las figuras VII.3 y VII.4. En estos casos, la apertura del circuito a distintos potenciales del barrido catódico o anódico involucra diferentes cubrimientos iniciales de CO y la desaparición del máximo, cuando el potencial es suficientemente catódico o durante el barrido anódico, sería consecuencia de que el cubrimiento alcanzado durante el BLP cae fuera de la región "crítica".

CAPITULO VIII

ELECTROOXIDACION DE MONOXIDO DE CARBONO

SOBRE RODIO POLICRISTALINO EN SOLUCION ACIDA

El estudio de la adsorción y electrooxidación de monóxido de carbono sobre metales nobles indica que la naturaleza del electrodo influye sustancialmente la fuerza del enlace de los intermediarios quimisorbidos, el sobrepotencial de su oxidación y el grado de conversión a CO_2 . Esta reacción ha sido ampliamente estudiada sobre electrodos de platinos, encontrándose en la literatura pocos trabajos en los que se hayan empleado electrodos de rodio^{44,45,165,166}.

Para la electrooxidación de CO en solución de H_2SO_4 1N, sobre electrodos de rodio, el mecanismo involucra la adsorción del reactivo. Según resultados de Gilman¹⁶⁵, una molécula de CO un sitio superficial disponible para la adsorción de hidrógeno. Por otra parte, la oxidación de CO adsorbido sobre Rh tiene lugar a un sobrepotencial menor que el encontrado, para la misma reacción, sobre platino¹⁶⁶, si bien la naturaleza de las interacciones Pt-CO y Rh-CO son similares.

El perfil potenciodinámico convencional para la electrooxidación de CO sobre electrodos de rodio en electrolitos ácidos, exhibe un único pico de corriente, muy agudo. En el rango de temperatura comprendido entre 20°C y 30°C, la superficie del electrocatalizador queda completamente cubierta por especies CO. Además, se ha encontrado que el CO desplaza a los ad-átomos de hidrógeno con dificultad⁴⁵; sin embargo, después de un prolongado período de adsorción, prácticamente no se encuentran ad-átomos de hidrógeno sobre la superficie.

En fase gaseosa, el espectro de desorción térmica de CO sobre Rh policristalino presenta un pico de desorción ancho³⁷. En base a los resultados obtenidos por LEED, ELS de alta resolución y desorción térmica, se concluye que, para CO adsorbido sobre la cara (111) del rodio, hay dos sitios de enlace distinguibles³⁸⁻⁴⁰. La interacción de CO con la cara (100) del Rh conduce a la formación de retículos "coincidentes"³⁶. En estas configuraciones, la estructura de la capa adsorbida coincide exactamente con la de la superficie del sustrato³⁶.

VIII.1.- RESPUESTA POTENCIODINÁMICA DEL RODIO EN SOLUCION ACIDA

De los metales nobles, el rodio es el más parecido al platino en relación con los procesos de sorción de hidrógeno y oxígeno. Sin embargo, su respuesta potenciodinámica se asemeja más a la del iridio y el rutenio¹⁶⁷. En el rango de estabilidad termodinámica del agua se distinguen tres zonas (Fig. VIII.1): la de adsorción/desorción de hidrógeno, en el extremo catódico de dicho rango de potencial; la carga y descarga de la doble capa y, finalmente, la adsorción/desorción de especies oxigenadas. Los límites de potencial que caracterizan estas zonas dependen del electrolito, de su concentración, del pH, de la temperatura y del tipo de perturbación aplicada.

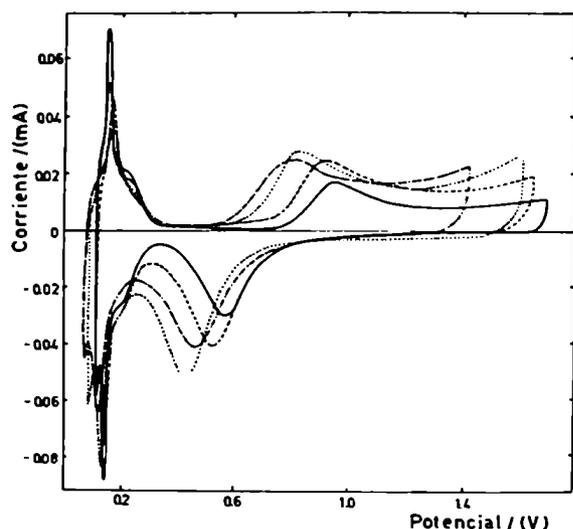


Figura VIII.1.-Perfil potenciodinámico del electrodo de rodio policristalino en soluciones de ácido sulfúrico (---) 0.5M; (...) 4.2M; (---) 7.8 M (—) 12M²⁴.

El hidrógeno comienza a adsorberse sobre Rh a un potencial más catódico que sobre Pt¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ finalizando, en ambos casos, al mismo potencial. Por lo tanto existe un rango menor de energías para la adsorción de hidrógeno sobre rodio, siendo a la vez, más débil la energía de interacción. Los datos experimentales^{170,171} permiten distinguir por lo menos dos especies de hidrógeno adsorbido que participan en dos cuplas redox conjugadas.

La adsorción de especies oxigenadas comienza a potenciales menos anódicos sobre electrodos de rodio que sobre electrodos de platino^{168-170,172}. Las características de

los procesos de adsorción son similares, manifestándose en un BLP anódico como un pico ancho que alcanza un valor de corriente constante para luego aumentar durante el desprendimiento de oxígeno. En el caso del Rh, no se observa en el espectro anódico la multiplicidad de picos que muestra el Pt¹⁷³. El perfil potenciodinámico correspondiente a un BLP en sentido catódico resulta ser más angosto y se encuentra desplazado hacia la zona de potenciales negativos.

Bajo condiciones de perturbación enérgicas de la interfase el oxígeno puede penetrar en la estructura cristalina del metal, originando un compuesto tridimensional cuya reducción es más dificultosa²⁴. En este caso, se observa la formación de un electrodo de Rh/Rh₂O₃ que, en H₂SO₄ 12M, define una cupla a ~1.4V.²⁴.

VIII.1-ANALISIS DE LA INTERFASE Rh/HClO₄ 1M/CO MEDIANTE PERTURBACIONES POTENCIODINAMICAS

VIII.1.1- Resultados experimentales

El perfil potenciodinámico registrado a 0.1V/s, entre E_{s,c}=0.0V y E_{s,a}=1.1V para la interfase Rh/HClO₄ 1M/CO se presenta en la figura VIII.2. El blanco muestra, en-

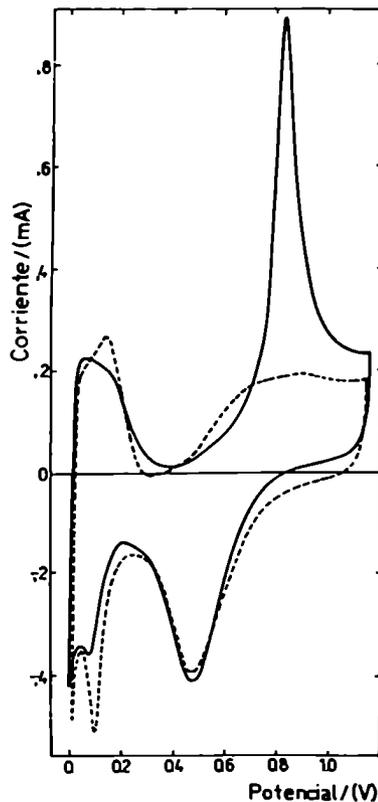


Figura VIII.2.-Perfil potenciodinámico de rodio policristalino en solución de HClO₄ 1M registrado a 23°C, a 0.1V/s. cuando la solución se halla saturada con CO (—) y saturada con N₂(----).

entre 0.0V y 0.3V, los picos de adsorción/desorción de hidrógeno y, entre 0.3V y $E_{s,a}$, la contribución de corriente asociada con la electroadsorción/desorción de átomos de oxígeno.

En solución de ácido perclórico, el solapamiento de las regiones de electroadsorción/electrodesorción de H y O es mayor que el encontrado en solución de ácido sulfúrico de igual concentración, bajo las mismas condiciones de perturbación¹⁷⁴. Por consiguiente, los picos de corriente catódica relacionados con los ad-átomos de H están menos resueltos que en H_2SO_4 1M ya que, para este electrolito, se encuentran dos picos de corriente en esta zona de potencial. Estas diferencias pueden ser atribuidas a la mayor adsorbabilidad, sobre electrodos de Rh, del anión HSO_4^- con respecto al anión ClO_4^- .

Las características de los perfiles corriente-potencial registrados entre 0.0V y 1.5V coinciden, cuando la solución se halla saturada con N_2 , ya sea que $E_{s,a}$ se desplace en sentido catódico o anódico en cada ciclo sucesivo (Fig. VIII.3). Esto indica que las reacciones que se llevan a cabo en la interfase en ausencia de CO, aún a 0.1V/s, son suficientemente rápidas de modo tal que el comportamiento del sistema es independiente de su historia previa. Esta situación es completamente distinta cuando el electrolito se halla saturado con CO (Fig. VIII.4).

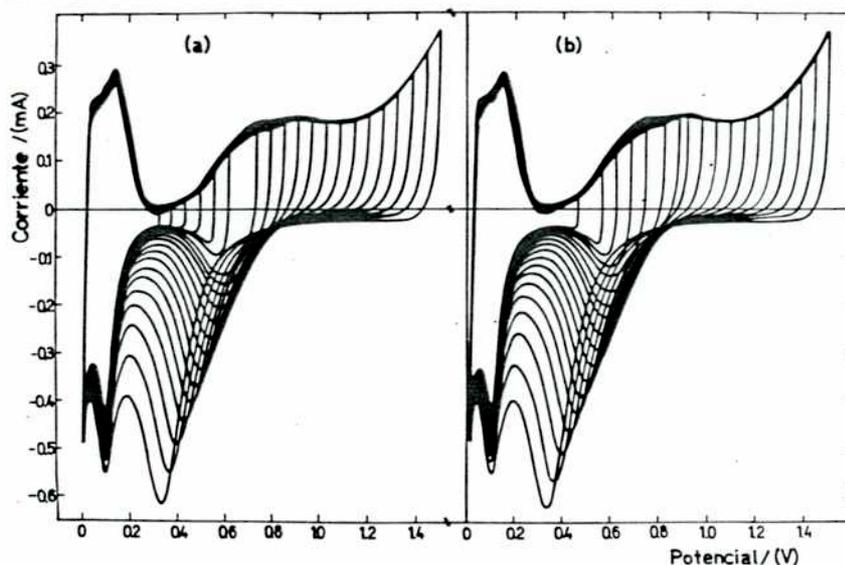


Figura VIII.3.- Perfiles potenciodinámicos correspondientes a la interfase Rh/ $HClO_4$ 1M/ N_2 registrados a 0.1 V/s. (a) $E_{s,a}$ disminuye progresivamente; (b) $E_{s,a}$ aumenta progresivamente.

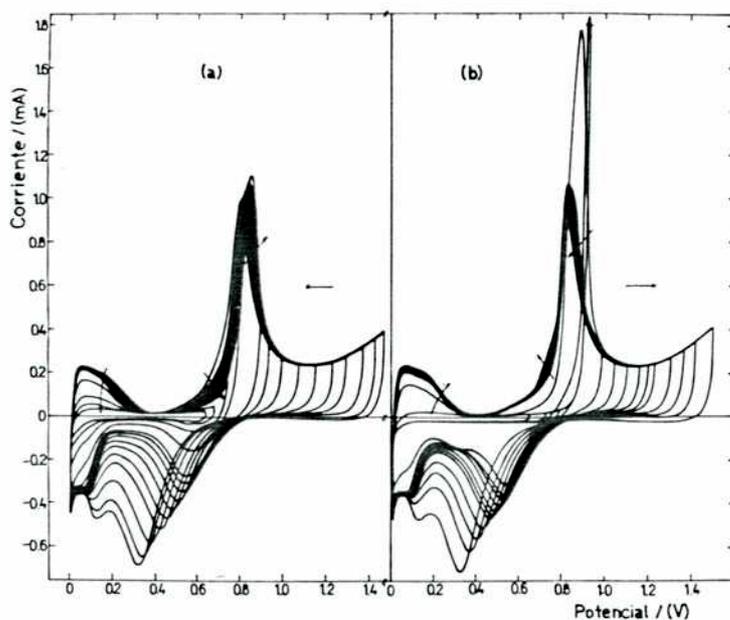


Figura VIII.4.- Perfiles potenciodinámicos correspondientes a la interfase Rh/HClO₄ 1M/CO registrados a 0.1 V/s. (a) $E_{s,a}$ disminuye progresivamente; (b) $E_{s,a}$ aumenta progresivamente

Los perfiles corriente-potencial correspondientes a la interfase saturada con CO (Figs. VIII.2 y VIII.4) muestran que la carga relacionada con los ad-átomos de hidrógeno disminuye con respecto a la del blanco y que los primeros estadios de la electroadsorción de oxígeno se hallan inhibidos. Asimismo, se registra un pico de corriente anódica muy agudo, a $\sim 0.87V$, región de potencial en que tienen lugar los procesos de electroadsorción de oxígeno.

Para potenciales mayores que 1.0V, la corriente anódica es mayor que la registrada para el blanco debido a que, probablemente, el CO se oxide sobre el electrodo de Rh oxidado, tal como sucede con electrodos de platino.

La electrooxidación de CO sólo ocurre cuando $E_{s,a} > 0.68V$ (Fig. VIII.4); para potenciales menores, permanece adsorbido sobre la superficie del electrodo, inhibiendo los procesos de electroadsorción/electrodesorción de H y O. Las cargas relacionadas con estas especies permanecen prácticamente inalteradas cuando $E_{s,a} > 0.86V$.

Cuando $E_{s,a}$ decrece gradualmente, la altura del pico de oxidación de CO aumenta y, simultáneamente, el pico se desplaza hacia potenciales más positivos. Para $E_{s,a}$ suficientemente catódico, ($E_{s,a} < 0.8V$) este efecto está acompañado por una disminución de la carga de electroadsorción de hidrógeno mientras que, la carga asociada con la electrodesorción de oxígeno, no se altera por la presencia de CO en el electrolito.

Los perfiles corriente-potencial registrados cuando se aumenta progresivamente $E_{s,a}$ partiendo de una superficie de Rh totalmente bloqueada por CO adsorbido (Fig. VIII.4b) muestra que, para bajos potenciales, la electrooxidación de monóxido de carbono está totalmente impedida. Cuando $E_{s,a} \sim 0.92V$, se observa un abrupto aumento de la corriente relacionada con la electrooxidación de CO, siendo la altura del pico correspondiente mayor que la registrada en la figura VIII.4.a. Esto demuestra que la iniciación de la electrooxidación de una superficie totalmente cubierta por CO requiere un sobrepotencial adicional, análogamente a lo que se encuentra en la nucleación y crecimiento de películas sobre superficies de electrodo. Bajo estas circunstancias, las ramas ascendente y descendente del perfil I/E presentan un potencial de cruce a $\sim 0.76V$ y la electrodesorción de oxígeno se ve bruscamente incrementada. Este cambio en la altura del pico de electrorreducción se hace evidente cuando se grafica la altura de este pico catódico en función de $E_{s,a}$ (Fig. VIII.5), para las dos interfases. El brusco aumento del cubrimiento de óxido que ocurre entre 0.85 y 0.90 V se debe a que, a estos potenciales se favorece la electrooxidación del CO y, simultáneamente, la superficie se cubre con la cantidad de óxido correspondiente a dicho potencial. El proceso se llevaría a cabo con una transferencia de carga en avalancha y de ahí, la agudeza del pico anódico.

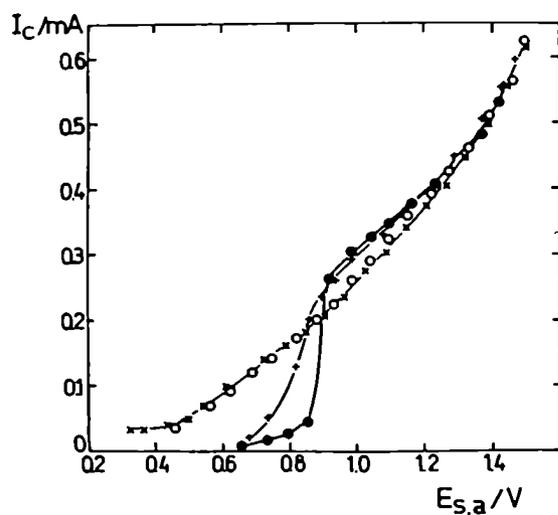


Figura VIII.5.- Gráfico de la altura del pico de corriente asociado con la electrorreducción de las especies óxido en función de $E_{s,a}$. Solución saturada con N_2 : (o) $E_{s,a}$ disminuye; (x) $E_{s,a}$ aumenta. Solución saturada con CO (1 atm): (+) $E_{s,a}$ disminuye; (●) $E_{s,a}$ aumenta. Datos tomados de las figuras VIII.3 y VIII.4.

Otro tipo de experiencias realizadas consistió en incrementar el potencial catódico manteniendo fijo el límite anódico, tal como se procedió en el estudio realizado con electrodos de Pt (Fig. V.3.). Dado que el rodio sufre un rápido proceso de acomodación superficial, entre cada barrido entre $E'_{s,c}$ y 1.35 V se intercaló un barrido extendido hasta 0.0 V tal cual lo indica el esquema de la perturbación de la figura VIII.6., de manera tal de poder comparar las mismas condiciones superficiales. En la misma figura se ve cual es el efecto de esta perturbación en el blanco: cuando el límite catódico es suficientemente anódico, en el ciclo que se extiende hasta 0.0V el pico de reducción del óxido se halla desplazado hacia potenciales más catódicos y su carga es mayor. Este efecto, que depende del potencial de corte catódico, es similar al hallado para electrodos de Pt cuando se realizan varios ciclos entre $E'_{s,c}$ y $E_{s,a}$ (Fig. VI.27.), definido en el capítulo VI como envejecimiento dinámico. La diferencia fundamental entre el rodio y el platino en cuanto a este efecto es que el Pt requiere mayor frecuencia para mostrar desviaciones respecto a un ciclado en el cual se reduce el 100% del óxido formado.

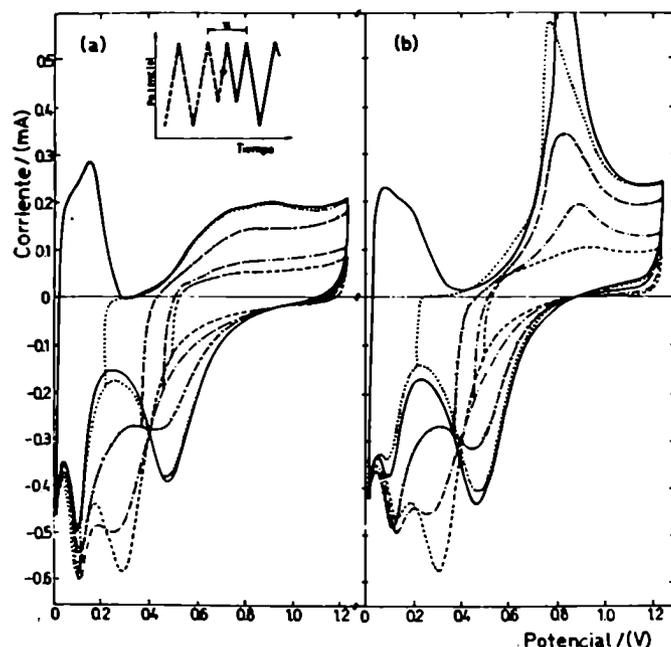


Figura VIII.6.- Perfiles potenciodinámicos registrados a 0.1V/s para las interfaces Rh/HC10₄1M/N₂ (a) y Rh/HC10₄1M/CO (1 atm) (b). Los perfiles se obtienen según el programa potencial-tiempo de la izquierda, para (—) $E'_{s,c} = 0.01$ V; (-·-·) $E'_{s,c} = 0.13$ V; (····) $E'_{s,c} = 0.19$ V; (-x-x) $E'_{s,c} = 0.23$ V; (-·-·-·) $E'_{s,c} = 0.29$ V; (-·-·) $E'_{s,c} = 0.33$ V; (-xx-) $E'_{s,c} = 0.37$ V; (-·-·-·) $E'_{s,c} = 0.41$ V; (····) $E'_{s,c} = 0.45$ V; (—) $E'_{s,c} = 0.50$ V.

La misma experiencia, realizada en presencia de CO, (Fig. VIII.6.b) muestra que el envejecimiento no se ve alterado por la presencia de esta molécula y, a medida que la superficie se va descubriendo, aparece en la respuesta del barrido anódico un pico ancho a ~ 0.87 V. Cuanto mayor es la fracción de superficie que se limpia y, por lo tanto, mayor el cubrimiento de CO, el pico anódico se desplaza hacia potenciales más negativos, se estrecha y aumenta en corriente y en carga. Cuando aproximadamente el 100% de la superficie ha quedado libre de óxido el pico de CO crece más rápidamente y se desplaza nuevamente hacia potenciales más positivos. En todos los casos la formación de los primeros estadios de óxidos superficiales, se ven inhibidos pero la inhibición es mayor cuando el pico comienza a desplazarse hacia potenciales anódicos.

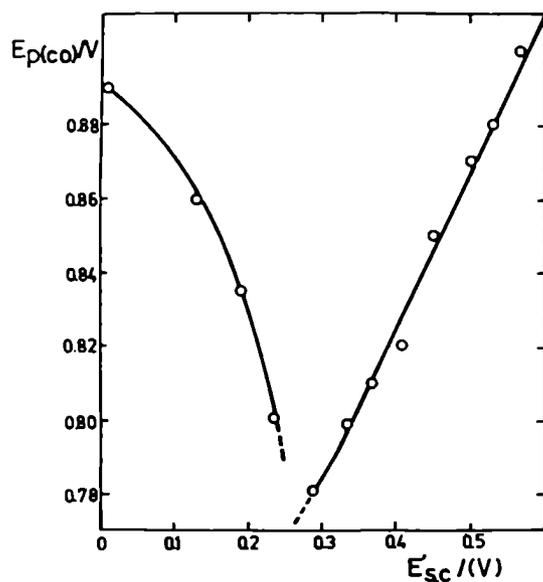


Figura VIII.7.- Dependencia del potencial del pico de electrooxidación de CO con $E'_{s,c}$

Otro argumento en favor de dos formas de CO adsorbidas sobre Rh es la relación encontrada entre la altura del pico de corriente anódica, asociado con la electrooxidación de CO ($I_{p,CO}$) y el potencial de corte catódico, $E'_{s,c}$ (Fig. VIII.8). La misma exhibe dos porciones lineales que se intersecan en $E'_{s,c} = 0.29$ V, el mismo potencial que se encuentra cuando se extrapolan las curvas de la figura VIII.7. Las pendientes de estas rectas difieren en un factor 2; la recta con mayor pendiente está asociada con la electrooxidación de CO adsorbido en una superficie libre de óxido mientras que, la de menor pendiente, corresponde a la electrooxidación de CO sobre una superficie de Rh parcialmente cubierta por óxido.

Para profundizar en el efecto de envejecimiento de la superficie se realizaron barridos repetitivos entre un potencial anódico de 1.22 V y diferentes valores de po-

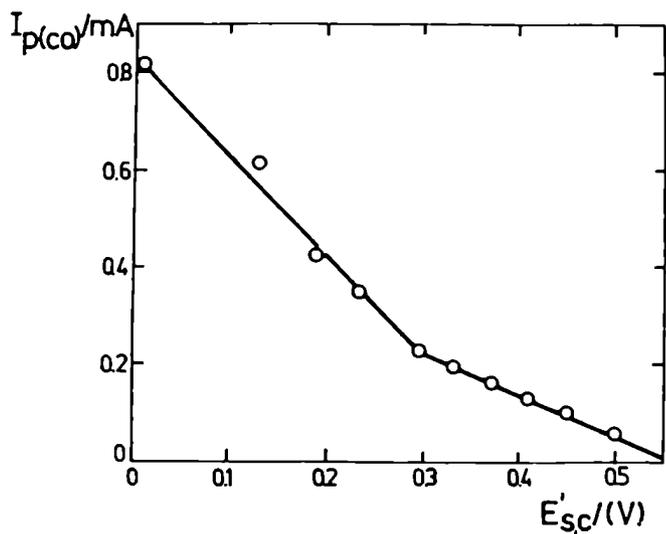


Figura VIII.8.- Dependencia de la altura del pico de electrooxidación de CO con $E'_{s,c}$. La altura del pico de corriente está referida a la línea de base obtenida en el blanco en idénticas condiciones de perturbación.

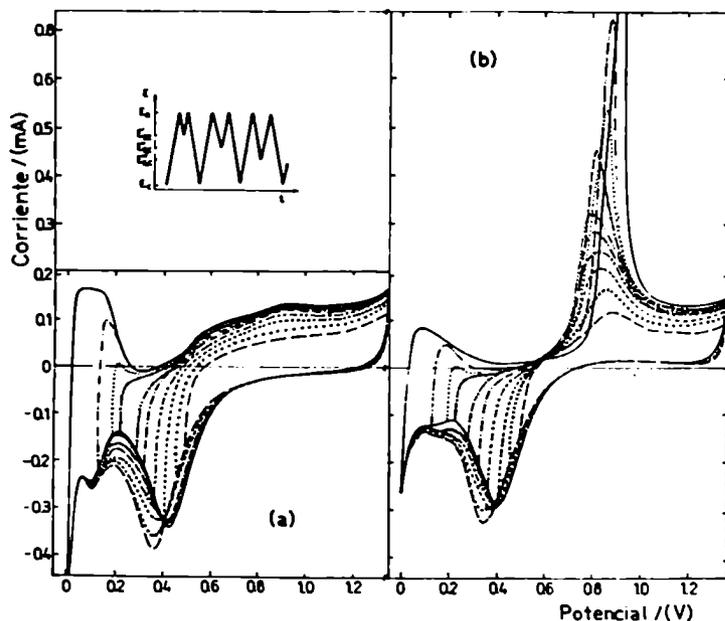


Figura VIII.9.- Perfiles potenciodinámicos registrados a 0.1V/s usando el programa E-t que se muestra en la figura. Se realizan 10 ciclos entre $E'_{s,c}$ y $E_{s,c}$, se registra el último de estos ciclos y el primero entre $E_{s,c}$ y $E_{s,c}$. (a) solución saturada con N_2 ; (b) solución saturada con CO (1 atm). (...) $E'_{s,c} = 0.22$ V; (-x-) $E'_{s,c} = 0.38$ V; (-2-) $E'_{s,c} = 0.46$ V; (---) $E'_{s,c} = 0.5$ V.

tencial de corte catódico. $E'_{s,c}$. Luego de barrer 10 ciclos en esta amplitud se procedió a ciclar, a la misma velocidad de 0.1 V/s entre 0.01 y 1.22 V. En la figura VIII.9a se muestra el efecto de los distintos potenciales de corte. Cuanto más anódico es dicho

potencial, el pico de reducción de las especies óxido es más agudo y tiene mayor carga. Para $E'_{s,c} = 0.37 \text{ V}$ se obtiene un desdoblamiento del pico de reducción en dos picos; uno que coincide con el convencional para ese valor de extremo anódico y otro, a potenciales más negativos, que sería el correspondiente al óxido envejecido. El efecto, si bien, como ya se ha dicho, es análogo al observado en platino, presenta dos diferencias importantes: es más rápido, y las dos especies de óxido (envejecido y convencional) no llegan a separarse energéticamente, como es el caso del platino, por lo cual el desdoblamiento del espectro catódico no es tan nítido para electrodos de rodio.

Las características del proceso de envejecimiento dinámico no se ven afectadas porque la perturbación de potencial se aplique a un sistema en atmósfera de CO aunque, en presencia de CO en el electrolito, para los mismos potenciales de corte catódicos, es menor la carga del óxido envejecido correspondiente al mismo tiempo de aplicación de la perturbación de menor amplitud (Fig. VIII.9.b).

Mientras se lleva a cabo la perturbación intermedia, en los ciclos sucesivos se produce una disminución tanto de la carga catódica como de la anódica tal como sucede en el blanco pero, simultáneamente, se produce una disminución de la carga asociada

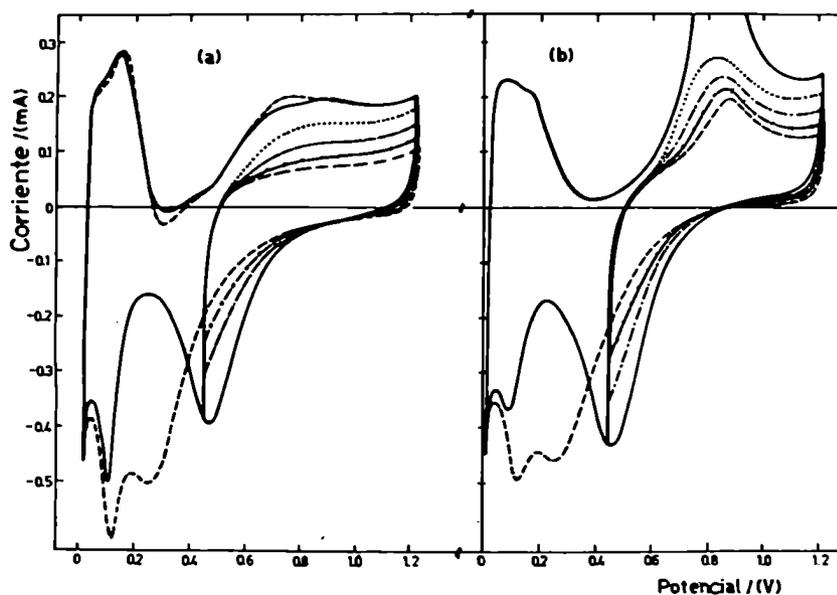


Figura VIII.10.- Perfiles potenciodinámicos registrados a 0.1 V/s con un programa de perturbación similar al de la figura VIII.9, con 10 ciclos entre $E'_{s,c} = 0.44 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 1.2 \text{ V}$. El electrolito se satura (a) con N_2 ; (b) con CO (1atm). (.....) 1er ciclo; (-.-.-) 3er ciclo; (-x-) 6º ciclo; (----) 10º ciclo.

con la electrooxidación del CO, lo cual indicaría que los sitios que no se limpian de óxido impiden la adsorción de CO y la superficie se presenta ante el CO con menor cantidad de sitios libres para su adsorción. (Fig. VIII.10). La magnitud de este efecto depende marcadamente del potencial de corte catódico ya que a su vez éste es el que determina la fracción de superficie limpia. Si una vez realizados los 10 ciclos se procede a extender el barrido hasta 0.01 V el espectro anódico obtenido en presencia de CO coincide con el registrado antes de esta perturbación.

VIII.2.2.- Discusión de los resultados

La electrooxidación potenciodinámica de CO adsorbido sobre Rh en electrolitos ácidos tiene un comportamiento que, de cierto modo, se asemeja al del platino. Este hecho no es sorprendente si se considera que, entre 20 y 30°C, el grado de cubrimiento de la superficie de Rh por CO alcanza la monocapa¹⁶⁶ y que, la electrooxidación potenciodinámica de CO presenta un pico de corriente anódica cuya simetría depende marcadamente de las condiciones de perturbación. La electrooxidación de CO sobre rodio tiene lugar a un sobrepotencial menor que el encontrado para platino¹⁶⁶ y, pese a que la coadsorción de CO y H es mayor sobre rodio que sobre platino^{37,45}, la naturaleza de la interacción Pt-CO es prácticamente la misma.

Los resultados presentados demuestran que la electrooxidación de CO adsorbido sobre rodio está influenciada por el cubrimiento de las especies óxido electroformadas sobre la superficie del metal.

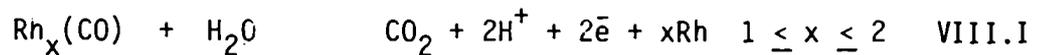
La figura VIII.5 muestra que, para potenciales menores que 0.85-0.90 V, la electroadsorción de O sobre Rh está fuertemente inhibida cuando la superficie se halla pre-cubierta por CO. Para este mismo rango de potencial, el grado de cubrimiento alcanzado por las especies óxido en el blanco, es del orden de 0.5.

La electrooxidación de CO sobre Rh tiene lugar bajo dos condiciones definidas y distinguibles. Para $E_{s,a} < 0.8$ V, cuando el cubrimiento de ad-átomos de O es prácticamente nulo, la oxidación de CO tiene lugar con un electrodo cubierto, en su totalidad, por las especies de CO adsorbidas. En este caso, la reacción comienza a potenciales más anódicos. Por otra parte, cuando $0.8 \text{ V} < E_{s,a} < 1.2$ V la carga asociada con la electroreducción de las especies óxido, es mayor, en presencia de CO, que la encontrada para el blanco. Esto indicaría que, por encima de cierto potencial, la presencia de CO favorece la electroadsorción de O. El aumento de la reactividad de la superficie de Rh,

inducida por el CO adsorbido, puede explicarse suponiendo que se producen cambios en la distribución de sitios debido a que cambia la configuración heterogénea de las primeras capas de átomos del metal.

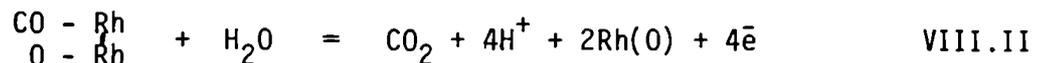
La aparición del hombro a 0.82 V (Fig. VIII.4) es debida a la simultánea electrooxidación de CO adsorbido y electroadsorción de O. Luego, con el aumento de $E_{s,a}$, hay involucrada una mayor carga de electroreducción de ad-átomos de oxígeno y hay, por lo tanto, menos tiempo para la adsorción de CO. Al haber menor cantidad de CO sobre la superficie, la electroadsorción de oxígeno, que tiene lugar durante el barrido anódico, se lleva a cabo a potenciales menores, tal como sucede cuando la interfase se halla saturada con N_2 . Por último, cuando $E_{s,a} > 1.2$ V, la electroadsorción de ad-átomos de oxígeno no se ve afectada por la presencia de CO.

La concentración relativa de cada una de las especies de CO adsorbida depende de la cantidad de ad-átomos de O presentes sobre la superficie. Cuando el cubrimiento por las especies tipo óxido es nulo, las especies CO pueden ser asociadas con dos estructuras diferentes: lineal y puente, de manera tal que, la reacción global de oxidación es:



donde $Rh_x(CO)$ representa la estructura que predomina sobre la superficie, ya sea $(CO)_B$ o $(CO)_L$, que es función del grado de cubrimiento total de la superficie del electrocatalizador. Los potenciales de electrooxidación de estas especies son diferentes y, probablemente, la forma puente sea la más reactiva⁴⁵.

Una vez que se ha superado el potencial umbral para la formación de O electroadsorbido, se produce una nueva forma de CO adsorbida. Esta nueva especie corresponde a una molécula de CO adyacente a un átomo de oxígeno adsorbido. La reacción de electrooxidación de esta nueva especie puede entonces escribirse:



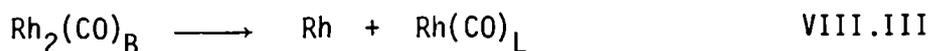
La existencia de la especie $Rh_2(CO)(O)$ implica la formación de un enlace Rh-CO simple y la creación de un sitio libre, por medio de la reacción VIII.I, en el cual pueda adsorberse un átomo de O. Las interacciones laterales de las especies CO adsorbidas en

esta nueva configuración superficial deben ser menores que las correspondientes a las especies $(CO)_B$ y $(CO)_L$. La aparición de al menos dos especies de CO adsorbidas sobre electrodos de Rh en condiciones potenciodinámicas, concuerda con estudios recientes de espectroscopía IR realizados por Lamy y col.¹⁷⁵. Estas conclusiones acerca de la estructura de la capa adsorbida son diferentes a las que se obtuvieron con otros estudios electroquímicos, donde se indicaba que el CO no era adsorbido bajo control difusional, sobre los sitios superficiales de mayor energía para la adsorción de $H^{44,165}$.

Cuando un electrodo de rodio se encuentra totalmente cubierto por CO (Fig.VIII. 4.b) la electrooxidación del mismo requiere un sobrepotencial mayor. Esto puede relacionarse con los siguientes hechos:

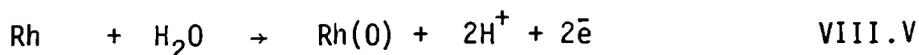
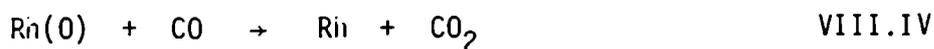
i) Luego de un prolongado tiempo para la adsorción de CO, no se encuentran átomos de H sobre la superficie; luego, se ha formado una capa de CO compacta que ofrece mayor dificultad para la creación de sitios libres para la electroadsorción de O. Cada molécula de CO, en este caso, bloquea un sitio para la adsorción de $H^{44,165}$ y, por otra parte, aún en fase gaseosa, una mezcla $H_2 + CO$ en contacto con Rh da un cubrimiento de H de ~ 0.05 ¹⁷⁶.

ii) La posibilidad de que, en el rango de potencial para el cual esta superficie se halla libre de óxido, las especies CO puedan encontrarse tanto en la forma puente como en la lineal y puede producirse, tal como ocurre en platino, la siguiente reacción:



La descripción de la reacción de electrooxidación de CO sobre electrodos de Rh en términos de especies CO y O distinguibles puede correlacionarse con las diferentes estructuras de monocapas de CO y O descritas para monocristales de Rh^{36,177}.

Por último, hay otro proceso de electrooxidación de CO que tiene lugar sobre un electrodo de Rh totalmente cubierto por ad-átomos de oxígeno. Este corresponde a la oxidación del CO disuelto en el electrolito, que tiene lugar a potenciales mayores que 1.2 V, a través de un mecanismo que involucra un transporte de masa desde el lado de la solución. La reacción correspondiente se escribe:



VIII.3- ELECTROOXIDACION DE CO SOBRE UN ELECTRODO DE Rh OXIDADO

Cuando se cicla un electrodo de rodio en medio ácido aplicando un BPTR en una zona de potencial restringida, se forma una película de especies oxigenadas que tiene una estequiometría relacionada con el óxido Rh_2O_3 . En estas condiciones, la reacción de evolución de oxígeno presenta, en la interfase Rh/H_2SO_4 una pendiente de Tafel que es independiente de la velocidad de barrido, demostrando la característica estabilizada de la interfase²⁴.

Para analizar los efectos de este tipo de superficies en la electrooxidación de CO, se investigó la formación de dicha película de óxido en $HClO_4$ 1M en presencia y en ausencia de CO.

VIII.3.1 - Resultados experimentales

Para formar un electrodo de rodio oxidado, es necesario, una vez obtenido el perfil estabilizado con $E_{s,a} > 1.5$ V, aplicar una perturbación intermedia como la empleada para producir un envejecimiento dinámico (Fig. III.6.g) con un valor de $E'_{s,c}$ que corresponda a la reducción de, aproximadamente, un 50% del óxido electroformado.

Tanto para la interfase que contiene CO como para la saturada con N_2 , se parte de un perfil estabilizado a 0.4 V/s (Fig.VIII.11), registrado entre $E_{s,c} = -0.02$ V y $E_{s,a} = 1.55$ V. A esta velocidad de barrido el perfil potenciodinámico presenta una pérdida de definición en los picos anódicos correspondientes a la oxidación del hidrógeno adsorbido, solapándose con los primeros estadios de formación de óxidos superficiales, más que lo encontrado a 0.1 V/s. El espectro obtenido en presencia de CO también presenta un pico agudo en la respuesta anódica y no se observa tanta inhibición en la adsorción de hidrógeno así como en la formación de las primeras especies oxidadas del rodio.

Se eligió la velocidad de 0.4 V/s de manera tal que el efecto de oxidación superficial sea efectivo pero, al mismo tiempo, se pueda estudiar el efecto de esta nueva interfase en la electrooxidación de CO. Debido a esto, es necesario que la adsorción de CO se lleve a cabo durante el barrido lineal de potencial, sin intercalar tiempos de espera, los cuales, si bien proveen mejor información en cuanto al proceso de adsorción del CO, provocan una pérdida de información en cuanto a las condiciones superficiales, ya que se incorpora un nuevo reordenamiento que generalmente ocurre con disolución del óxido presente en la superficie.

El ciclado repetitivo a esta velocidad entre 1.56 V y 0.25 V provoca una rápida disminución de la carga del pico catódico correspondiente a una fracción del óxido

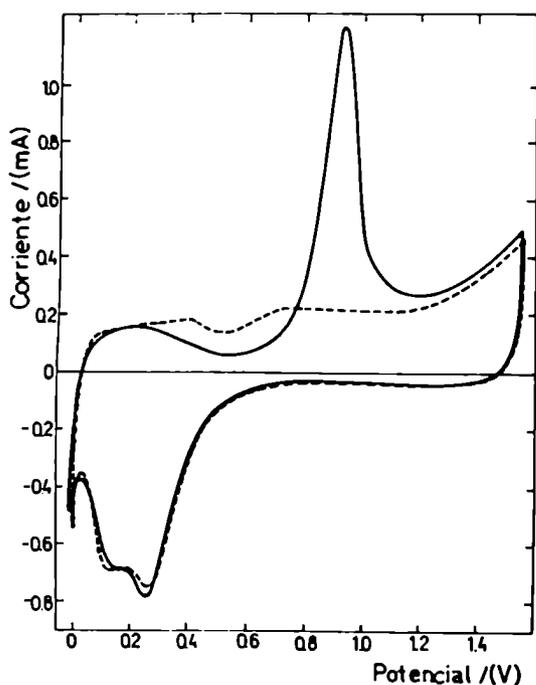


Figura VIII.11.- Perfil potenciodinámico registrado a 0.4 V/s correspondiente a las interfaces: Rh/HClO₄ 1M/CO (—) y Rh/HClO₄ 1M/N₂ (-----).

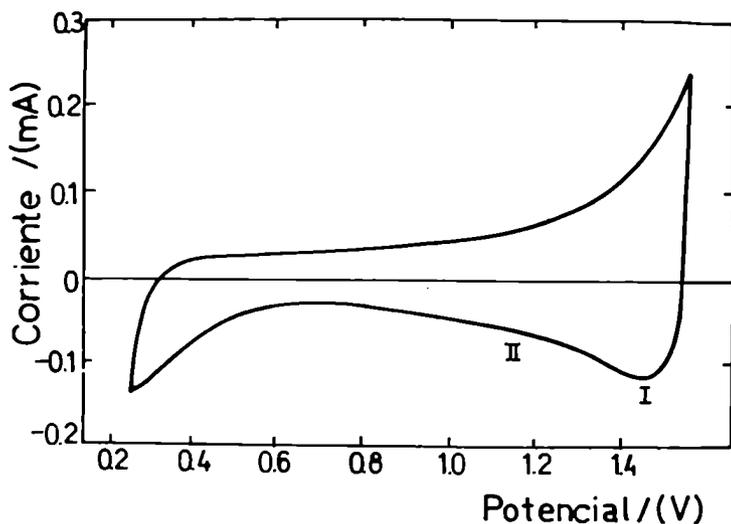


Figura VIII.12.- Perfil potenciodinámico registrado para la interfase Rh/HClO₄ 1M/N₂ luego de ciclar durante = 14 min. entre $E_{s,c} = 0.25$ V y $E_{s,a} = 1.56$ V

convencional (Fig.VIII.12). Simultáneamente, comienza a crecer un pico a 1.5 V y otro que aparece como un hombro a ~ 1.0 V, cuya existencia depende fundamentalmente del límite anódico. Después de ciclar durante un tiempo $\tau = 14$ min. en esta amplitud, se extendió el barrido de potencial catódico hasta 0.0 V observándose (Fig.VIII.13.a) un pico muy agudo a 0.05 V y, en el espectro anódico, una modificación importante en la región de hidrógeno: aparece un pico más agudo y definido a 0.15 V que el obtenido cuando no se llevó a cabo la perturbación intermedia. En este mismo ciclo, la carga

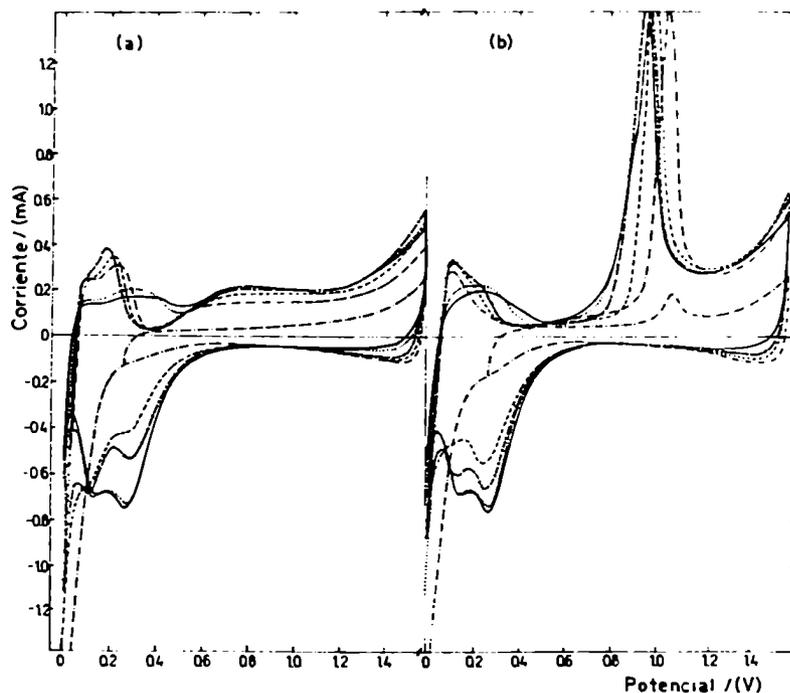


Figura VIII.13.- Perfiles potenciodinámicos registrados a 0.4 V/s entre $E_{S,c}$ y $E_{S,a}$ luego de ciclar 14 min. entre $E'_{S,c}$ y $E_{S,a}$. (a) interfase Rh(HClO₄ 1M/N₂); (b) interfase Rh/HClO₄ 1M/CO. (---) 1er. ciclo (---) 2º ciclo; (-x-x-) 3er. ciclo; (.....) 12º ciclo (—) perfil estabilizado.

es menor que la obtenida antes del ciclado a 0.2V y hay una disminución del pico ubicado a $\sim 1.5V$. En los ciclos siguientes, la carga de reducción del óxido crece hasta recuperar el perfil inicial. Los picos de hidrógeno crecen hasta el 4º ciclo y luego comienzan a aproximarse al perfil convencional; la carga anódica correspondiente a la formación de los óxidos superficiales se recupera rápidamente y el pico centrado a $\sim 1.5V$ continúa decreciendo hasta desaparecer.

La misma experiencia, realizada en atmósfera de CO, muestra que, durante el ciclado (Fig. VIII.14), el espectro catódico no presenta modificaciones cualitativas con respecto al blanco así como que, el pico de CO disminuye progresivamente en altura desplazándose hacia mayores valores de potencial. Después de un tiempo $\tau = 14$ min. de ciclado se extendió el barrido hasta 0.0 V observándose (Fig. VIII.13.b.) que hay una modificación en la posición de los picos de hidrógeno así como en la del pico asociado al CO. En los ciclos posteriores los picos de hidrógeno evolucionan como lo hacían en el blanco. El pico de CO que aparecía en el primer ciclo a 1.02 V se desplaza hasta 0.92 V, aumentando su carga en el 2º y 3er. ciclo y luego disminuyendo hasta coincidir con el obtenido antes de aplicar la perturbación de pequeña amplitud.

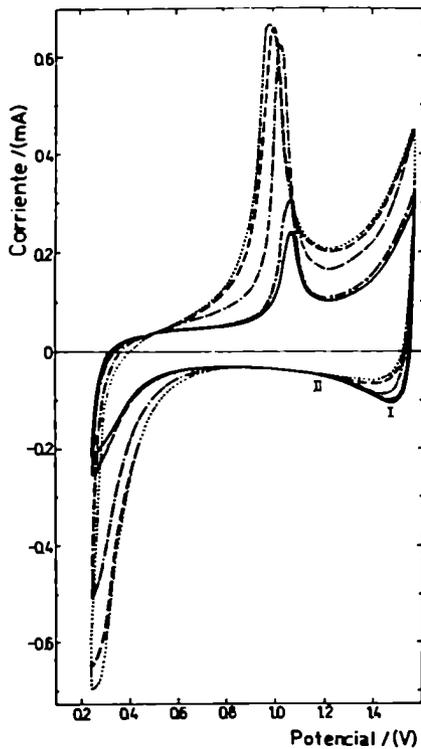


Figura VIII.14.- Perfil potenciodinámico registrado a 0.4 V/s para la interfase Rh/ HClO_4 1M/CO cuando se cicla entre $E'_{s,c} = 0.25\text{V}$ y $E_{s,a} = 1.56\text{V}$ un tiempo τ . (\cdots) $\tau = 13\text{s}$; ($- -$) $\tau = 20\text{s}$; ($- \cdot -$) $\tau = 1\text{min } 15\text{s}$; ($-x-$) $\tau = 9\text{min } 15\text{s}$; (---) $\tau = 13\text{min } 15\text{s}$.

El proceso de oxidación superficial del electrodo de Rh que conduce a la formación de una especie de óxido más estable se ve ligeramente modificado por la presencia de CO. Este efecto fue analizado midiendo la carga catódica de las figuras VIII.12 y VIII.14. Al aumentar el número de ciclos, la carga catódica disminuye (Fig.VIII.15) y, en presencia de CO, la disminución de la misma es más lenta. Esto se debería a que la adsorción de CO compite con la redistribución de sitios superficiales, retrasando la formación de las mismas configuraciones que se obtenían en el blanco y, por lo tanto, cambiando la efectividad del proceso para tiempos de perturbación cortos.

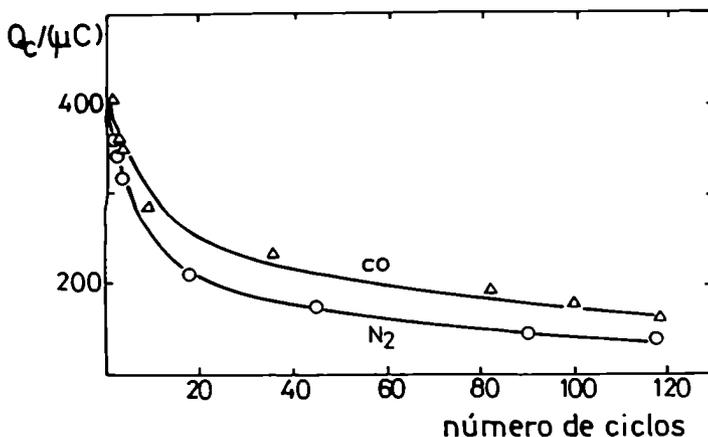
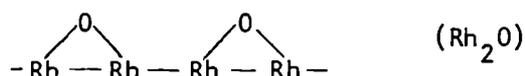


Figura VIII.15.- Relación de la carga catódica, Q_c , con el número de ciclos entre $E_{s,c}$ y $E_{s,a}$. (o) datos de la figura VIII.12. (Δ) datos de la figura VIII.14.

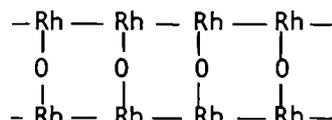
VIII.3.2- Discusión de los resultados

Cuando se aplican a un electrodo de rodio perturbaciones energéticas, se produce una película de especies oxigenadas. El análisis por rayos X de la misma revela que se trata de la formación de Rh_2O_3 ²⁴. La formación de esta especie exige una penetración de oxígeno en la red cristalina del rodio, la cual puede realizarse a través de la disolución parcial de las primeras capas del metal, combinada con la perturbación intermedia aplicada a la interfase.

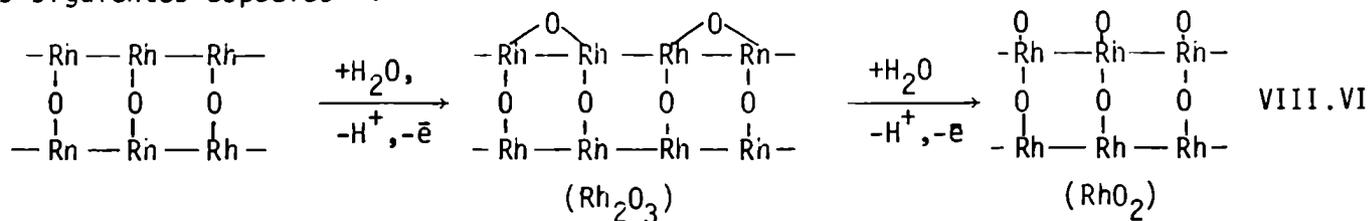
Al aplicar la perturbación entre $E'_{s,c}$ y $E_{s,a}$, la superficie del metal se halla parcialmente cubierta por ad-átomos de oxígeno, con una estructura del tipo:



a partir de la cual se puede favorecer la penetración del oxígeno en la estructura cristalina, obteniéndose:



La electroadsorción de átomos de oxígeno se reiniciaría sobre la superficie originando las siguientes especies²⁴:



El electrodo de rodio oxidado presenta un comportamiento electroquímico diferente al anterior. El hecho de que la adsorción de CO está prácticamente impedida es coherente con el requerimiento de una superficie parcialmente oxidada que permita la formación de la estructura Rh₂(CO)(O).

El electrodo de rodio oxidado no sólo involucra una superficie totalmente cubierta por ad-átomos de O sino que se ha formado una capa de óxido que supera la monocapa. La electroreducción de este óxido tiene lugar en un rango de potencial que solapa parte de la región de electroadsorción de ad-átomos de hidrógeno lo cual explica la ausencia de diferentes especies CO adsorbidas sobre el electrodo.

La formación del electrodo de rodio oxidado se ve alterada por la presencia de CO probablemente, porque la presencia de éste último modificaría las condiciones superficiales en las cuales se produce el reordenamiento de los ad-átomos de oxígeno.

CAPITULO IX

CONCLUSIONES

La electrooxidación de moléculas orgánicas sobre superficies de metales nobles, procede a través de la adsorción de reactivos e intermediarios de la reacción. La información presentada en este trabajo de tesis, indica que la electrooxidación de monóxido de carbono con electrodos de Pt y Rh es un proceso complejo que involucra la adsorción del CO sobre la superficie del catalizador. El potencial al cual esta reacción se lleva a cabo corresponde al del comienzo de la electroadsorción de oxígeno. Por ser un proceso electrocatalítico, la reacción está influenciada por las diferentes propiedades de la interfase metal-electrolito.

En el estudio de la electrooxidación de CO sobre Pt ha sido posible distinguir tres procesos: i) la adsorción de monóxido de carbono sobre la superficie del catalizador, ii) la oxidación del CO previamente adsorbido y iii) la oxidación de CO sobre superficies total o parcialmente oxidadas.

A continuación se sintetizan las propiedades fundamentales de estos procesos en base al análisis realizado en los capítulos precedentes.

IX.1.- ELECTROOXIDACION DE CO SOBRE PLATINO

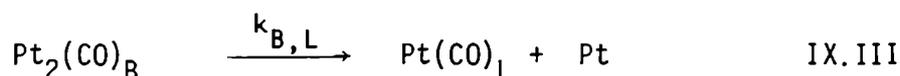
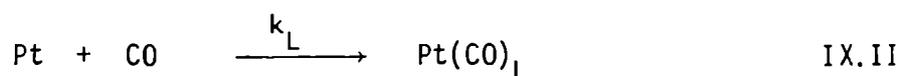
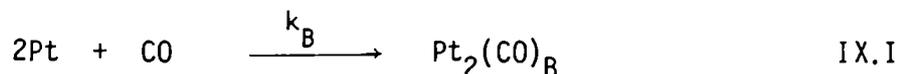
IX.1.1- Adsorción de CO sobre platino

El enlace Pt-CO es de naturaleza química, como se concluye a partir de la independencia del cubrimiento alcanzado luego de adsorber un tiempo dado con el potencial (Fig. V.18), en el rango comprendido entre 0.1 y 0.6V.

Las experiencias descriptas en los capítulos V y VI pueden ser interpretadas a través de la existencia de dos formas de CO adsorbido que difieren entre sí por el número de sitios superficiales involucrados en la interacción entre una molécula de monóxido de carbono y el metal. Así, cada uno de los picos del espectro anódico obtenido en presencia de CO está asociado con la electrooxidación de cada una de estas estructuras (Fig.V.20). La forma puente ocupa dos sitios superficiales adyacentes, se encuentra más debilmente unida a la superficie y por lo tanto se oxida a potenciales más catódicos (pico I) mientras que la forma lineal, que ocupa un sitio por molécula adsorbida,

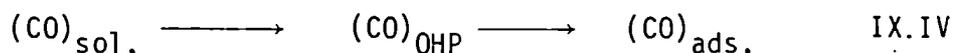
está más fuertemente enlazada, oxidándose a potenciales más anódicos (pico II),

La fracción de superficie cubierta por cada una de estas especies depende del cubrimiento total de la superficie y, por lo tanto, del tiempo de adsorción (Fig.V.19). La cinética de adsorción puede simularse satisfactoriamente mediante un mecanismo que incluye un paso de conversión de la forma puente $(CO)_B$, a la lineal, $(CO)_L$, siendo el mecanismo propuesto para la adsorci^ón



Las curvas cinéticas de adsorción obtenidas teóricamente reproducen satisfactoriamente los datos experimentales (Fig.V.21) cuando $k_L \ll k_B = k_{B,L}$ y se incluyen parámetros de Temkin de signo opuesto para ambas especies.

Del valor de la velocidad de adsorción correspondiente a $t_{ad} \rightarrow 0$ a diferentes temperaturas, se extrae una energía de activación de 32kJ/mol para el proceso de adsor^{ci}ón global (Fig.VI.4):



Para las soluciones estudiadas en el capítulo VI, la velocidad de adsorción cuando $t_{ad} \rightarrow 0$, corregida por los cambios de solubilidad que sufre el gas en función de las vacancias libres en la estructura del solvente, resulta ser independiente de la composición del electrolito. El efecto de la composición iónica de la solución se manifiesta por un cambio en la distribución de especies debido a la interacción global de los aniones con la capa adsorbida más que por una competencia por los sitios superficiales entre las especies iónicas y el CO.

La adsorción de CO en condiciones de circuito abierto, sólo se realiza cuando la capa de oxígeno electroadsorbida ha sido removida de la superficie. El transitorio E-t presenta un máximo que, interpretado a través de curvas de capacidad (Fig.VII.18), indica la posible existencia de una condensación bidimensional, asociada al cambio de la forma puente a la forma lineal.

IX.1.2.- Oxidación de CO preadsorbido.

Las experiencias incluidas en el capítulo V permiten analizar el proceso de oxidación en condiciones de diferentes grados de cubrimiento por CO. Para $\theta_{CO} < 1$ se encuentran, durante el barrido anódico, dos picos asociados con la electrooxidación de las formas puente y lineal. El comienzo de la oxidación de la especie puente coincide con los primeros estadios de oxidación del sustrato en el electrolito base, los cuales participan en el proceso de electrooxidación de CO. En el caso en que $\theta_{CO} \sim 1$, se requiere un mayor sobrepotencial para iniciar la reacción de oxidación pues debe realizarse un reordenamiento superficial que permita desencadenar la reacción.

Con el aumento de la temperatura, se obtiene una mejor resolución de los dos picos. A partir del corriente del pico asociado con la oxidación de una monocapa de CO adsorbido sobre el eje de potencial se calculó una energía de activación aparente para dicha reacción de 226kJ/mol.

Los cambios en la composición del electrolito incluyen alteraciones simultáneas en la concentración de iones y en el pH. A medida que la concentración aniónica crece, los perfiles corriente-potencial presentan menor definición en cuanto a la distribución de las especies $(CO)_B$ y $(CO)_L$ y los picos asociados con la oxidación de las mismas se desplazan hacia potenciales más anódicos. La comparación con experiencias realizadas en ausencia de CO demostraron que el comienzo de la oxidación superficial se desplaza a igual modo en ambas interfases indicando que la oxidación del sustrato está involucrada en la electrooxidación de CO. Para condiciones de saturación superficial ($\theta_{CO} \sim 1$) se encontró que el pico de oxidación se desplaza sobre el eje de potencial con el pH con una pendiente de $\frac{RT}{2F}$ (Fig.VI.24). al mismo tiempo que su altura crece con el aumento de la concentración aniónica total (Fig.VI.23).

IX.1.3.- Reducción del óxido electroformado en presencia de CO.

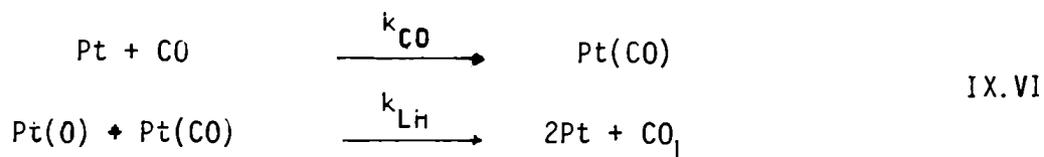
En la región de potencial en que tiene lugar la electroadsorción de oxígeno ($E > 1.1V$), se observa, para velocidades de barrido menores que 10V/S, un exceso de corriente anódica cuando se está con el electrolito saturado con CO (Fig. V.9). Este hecho, conjuntamente con la corriente anódica registrada en el transcurso del envejecimiento potencioestático en $E_{s,a}$ (Fig. VII.6) puede explicarse si se admite la existen-

cia de la reacción



donde el CO puede participar como especie quimisorbida o en un estado precursor físicamente adsorbido.

En condiciones de circuito abierto, la evolución de potencial en presencia de CO es un orden de magnitud más rápido que en el blanco y por la dependencia encontrada para la velocidad de remoción de los ad-átomos de oxígeno con el cubrimiento remanente de los mismos, (Fig.VII.14) se concluye que la reacción entre las especies óxido y el CO sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood,



donde ambas especies participan adsorbidas.

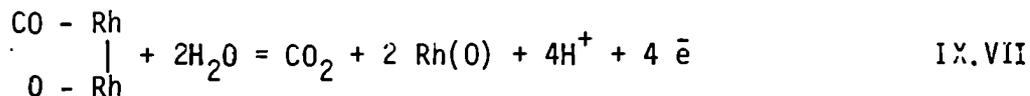
El cálculo de las constantes de velocidad k_{LH} y k_{CO} revela que éstas dependen del grado de envejecimiento de la superficie previo a la apertura del circuito. (Fig. VII.15).

IX.2.- ELECTROOXIDACION DE CO SOBRE ELECTRODOS DE Rh.

La electrooxidación de CO sobre electrodos de Rh tiene cierta similitud con el proceso sobre Pt. Los espectros potenciodinámicos obtenidos bajo perturbaciones potencial-tiempo complejos pueden explicarse a través de la existencia de dos formas de CO adsorbidas si bien la resolución energética de ambas es menor que en platino (Fig. VIII.6).

La concentración superficial relativa de cada una de las especies CO depende de la cantidad de ad-átomos de oxígeno presentes en la superficie así como del cubrimiento total de CO.

Cuando el umbral de potencial requerido para la electroadsorción de O es excedido, se produce una nueva forma de CO adsorbida que corresponde a una molécula de CO adyacente a un átomo de oxígeno adsorbido. En este caso la reacción de electrooxidación es:



Las interacciones entre las especies adsorbidas en esta nueva configuración superficial serían menores que las correspondientes a las especies $(CO)_B$ y $(CO)_L$.

IX.3.- COMENTARIO ACERCA DE LA ADSORCION Y ELECTROOXIDACION DE CO SOBRE SUPERFICIES ENVEJECIDAS

Tanto para Pt como para Rh, el envejecimiento de la superficie conduce a una reestructuración superficial que modifica la distribución energética de los sitios de adsorción.

Cuando la perturbación por la cual se realiza el envejecimiento es potenciodinámica y la adsorción de CO se realiza sobre una superficie parcialmente cubierta por este óxido, hay un bloqueo de los sitios de adsorción tal como se evidencia por la carga puesta en juego para la electrooxidación de CO (Figs. VI.28 y VIII.14). De igual modo, hay una modificación en el espectro anódico que es interpretado en términos de un cambio en la energía del enlace metal-CO.

La adsorción de CO sobre superficies de Pt envejecidas potencioestáticamente está favorecida energéticamente por la ruptura de enlaces Pt-Pt que tiene lugar durante la reducción del óxido (Fig. VI.28).

En todos los casos, los efectos de envejecimiento son notables cuando la cantidad de óxido electroformado previo a la estabilización de la superficie alcanza o supera la monocapa (Figs. VI.30 y VI.31) de modo que, durante el tiempo en que se aplica la perturbación intermedia, sólo se promueven los procesos que modifican la estructura de la capa de oxígeno electroadsorbido.



Sara Alfonsina Dora Aldabe



Alejandro Jorge Arvia

Sea ahora F el punto de coordenadas $(x_0 + \frac{h}{2}, y_0 + f \frac{h}{2})$, la pendiente de la recta FG es: $\Delta y/\Delta x = EB/h = f(x_0 + h/2, y_0 + f_0 h/2)$, para lo cual se traza el segmento AE paralelo al segmento FG. Este método da, por consecuencia, en lugar de D como punto de la curva integral, el punto E.

Una mejor aproximación se obtiene con la siguiente expresión, análoga a la A.4:

$$y_1 = y_0 + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) = y_0 + \frac{k}{6} \quad \text{A.5}$$

siendo:

$$\begin{aligned} k_1 &= h f(x_0, y_0) \\ k_2 &= h f(x_0 + h/2, y_0 + k_1/2) \\ k_3 &= h f(x_0 + h/2, y_0 + k_2/2) \\ k_4 &= h f(x_0 + h, y_0 + k_3) \end{aligned} \quad \text{A.6}$$

La relación A.6 permite conocer el valor de y_1 con un error de la forma ah^5 (este valor se obtiene de comparar el valor de y_1 obtenido mediante el método de Runge-Kutta con el valor de y_1 obtenido mediante un desarrollo en serie de Taylor en torno a x_0).

REFERENCIAS

- 1- P.B.Wells-, Proc.Symp. Electrocatalysis: The Electrochemical Society, Princeton, N.J (1974)
- 2- T.Biegler- Australian J.Chem. 26, 2571 (1973)
- 3- S.D.James- J.Electrochem.Soc. 114, 113 (1967)
- 4- V.S.Bagotsky, Yu.B.Vassiliev e I.I.Pyshnograeva- Electrochim.Acta 16, 2141 (1971)
- 5- K.Kinoshita, J.T.Lundquist y P.Stonehart- J.Electroanal.Chem. 48, 157 (1973)
- 6- F.G.Will- J.Electrochem.Soc. 112, 451 (1965)
- 7- D.A.J.Rand y R.Woods- J.Electroanal.Chem. 35, 209 (1972)
- 8- J.S.Mayell y P.Langer- J.Electrochem.Soc. 111, 438 (1965)
- 9- S.Shuldiner y M.Roe- J.Electrochem.Soc. 110, 1142 (1963)
- 10-F.G.Will y G.A.Knorr- Z.Elektrochem. 64, 258 (1960)
- 11-H.Angerstein-Kozłowska, W.Sharp y B.E.Conway- Proc.Symp.Electrochem.Soc. Electrocatalysis (1974) Editado por M.W.Breiter
- 12-R.Woods- J.Electroanal.Chem. 49, 217 (1974)
- 13-J.C.Huang, W.E.O'Grady y E.Yeager- J.Electrochem.Soc. 124, 1732 (1977)
- 14-P.Ross- J.Electrochem.Soc. 126, 68 (1979)
- 15-M.E.Folquer, J.Vilche, N.R.de Tacconi y A.J.Arviá- J.Electrochem.Soc. 126, 257 (1979)
- 16-H.Angerstein-Kozłowska, B.E.Conway, B.Barnett y J.Mozota- J.Electroanal.Chem. 100, 417 (1979)
- 17-M.E.Folquer- Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Tucumán (1980)
- 18-D.Gilroy y B.E.Conway- Canadian J.Chem. 46, 875 (1968)
- 19-G.Belanger y A.K.Vijh en "Oxides and oxide films" Vol.5, A.K.Vijh editor; M.Dekker, Nueva York (1977)
- 20-R.Woods en "Electroanalytical Chemistry" Vol.9, A.J.Bard editor; Arnold Press, Londres (1977)
- 21-N.R.de Tacconi, A.J.Calandra y A.J.Arviá- J.Electroanal.Chem. 51, 25 (1974); 57, 325 (1974)
- 22-N.R.de Tacconi- Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata (1974)
- 23-J.O.Zerbino- Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata (1976)
- 24-C.D.Pallotta- Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires (1981)
- 25-K.I.Krushekeva, N.A.Shumilova y M.R.Tarasevich- Elektrokhimiya 2, 138 (1966)
- 26-C.D.Pallotta, N.R.de Tacconi y A.J.Arviá- Electrochim.Acta 26, 261 (1981)

- 27-A.J.Arviña- Israel J.Chem. 18, 89 (1979)
- 28-M.E.Folquer, J.O.Zerbino, N.R.de Tacconi y A.J.Arviña- J.Electrochem.Soc. 126, 592 (1979)
- 29-I.Langmuir- Trans.Farad.Soc. 17, 621 (1922)
- 30-R.R.Ford- Advances in Catalysis 21, 51 (1970)
- 31-G.Ertl, M.Neumann y K.M.Streit- Surf.Sci. 64, 393 (1977)
- 32-R.P.Eischens y W.A.Pliskin- Advances in Catalysis 10, 1 (1958)
- 33-P.R.Norton, J.W.Goodale y E.B.Selkirk- Surf.Sci. 83, 189 (1979)
- 34-J.A.Strozier, G.J.Cosgrove y D.A.Fisher- Surf.Sci. 82, 481 (1979)
- 35-D.Monroe y R.P.Merrill- J.Catal. 65, 461 (1980)
- 36-C.W.Tucker- J.Appl.Phys. 37, 3013 (1966)
- 37-K.Kawasaki, M.Shibata, M.Miki y T.Kioka- Surf.Sci. 81, 370 (1979)
- 38-C.T.Campbell, Shei-Kung Shi y J.M.White- J.Phys.Chem. 83, 2255 (1979)
- 39-J.T.Yates, E.D.Williams y W.H.Weinberg- Surf.Sci. 91, 514 (1980)
- 40-L.H.Dubois y G.A.Somorjai- Surf.Sci. 91, 514 (1980)
- 41-J.P.Randin en "The Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements" Vol.7, A.J.Bard editor; M.Dekker, Nueva York (1976)
- 42-M.W.Breiter en "Electrochemical Processes in Fuel Cells" Springer Verlag, Nueva York (1969)
- 43-M.W.Breiter en "Modern Aspects of Electrochemistry" Vol.10, J.O.M'Bockris y B.E.Conway editores; Plenum Press, Nueva York (1979)
- 44-S.Gilman- J.Phys.Chem. 71, 4330 (1967)
- 45-G.L.Padyukova, A.B.Fasman y I.V.Khizhnyak- Elektrokimiya 40, 191 (1968)
- 46-R.O.Lezna, N.R.de Tacconi y A.J.Arviña- J.Electrochem.Soc. 126, 2140 (1979)
- 47-D.D.Eley- Discuss.Farad.Soc. 8, 34 (1950)
- 48-S.M.Kogan y V.B.Sandomirsky- Bull.Acad.Sci.URSS Ser.Chem.1681 (1959)
- 49-Th.Wolkenstein y V.L.Bouch-Bruevich- J.Exptl.Theoret.Phys.(URSS) 20, 624 (1950)
- 50-V.L.Bouch-Bruevich- J.Phys.Chem.(URSS) 27, 62 (1953)
- 51-M.A.Van Hove, R.J.Koestner, P.C.Stair, J.P.Bibérian, L.L.Kesmodel, I.Bartos y G.A.Somorjai- Surf.Sci. 103, 189 (1981)
- 52-J.L.Whitten y T.A.Pakkauen- Phys.Rev. 21, 4357 (1980)
- 53-G.Ertl en "The Nature of Surface Chemical Bond" Th.N.Rodin y G.Ertl editores; North Holland, Amsterdam (1979)
- 54-J.E.Lennard-Jones- Trans.Farad.Soc. 28, 28 (1932)
- 55-M.Boudart- J.Am.Chem.Soc. 74, 3556 (1952)

- 56-M.A.Van Hove en "The Nature of Surface Chemical Bond" Th.N.Rodin y G.Ertl editores; North Holland, Amsterdam (1973)
- 57-J.Topping- Proc.Roy.Soc. A114, 67 (1927)
- 58-G.Ertl y J.Koch- Z.Naturforsch. 259, 1906 (1970)
- 59-W A.Steele en "The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics" Vol.3; Pergamon Press, Nueva York (1974)
- 60-J.R.Sams, G.Coustabarlis y G.D.Halsey- J.Chem.Phys. 46, 1334 (1962)
- 61-J.A.Barker, D.H.Everett- Trans.Farad.Soc. 58, 1608 (1962)
- 62-J.C.Tracy y P.W.PalMBERG- J.Chem.Phys. 51, 4852 (1969)
- 63-B.E.Conway y G.Barradas- Electrochim.Acta 5, 319; 349 (1961)
- 64-W.A.Steele- J.Phys.Chem. 69, 3446 (1965)
- 65-T.B.Grimley en "International School of Physics 'Enrico Fermi'", Curso 58, F.O.Goodman editor; Editrice Compositori, Bologna (1974)
- 66-G.Ertl y D.Schillinger- J.Chem.Phys. 66, 2569 (1977)
- 67-H.Conrad, G.Ertl, J.Küppers y E.E.Latta- Proc.6th Int.Congr.on Catalysis, 427; Chemical Society, Londres (1977)
- 68-H.Conrad, G.Ertl, H.Knözinger y E.E.Latta- Surf.Sci. 57, 475 (1976)
- 69-J.O'M.Bockris, M.A.V.Devanathan y K.Müller- Proc.Roy.Soc. A274, 55 (1963)
- 70-E.Gileadi y B.E.Conway en "Modern Aspects of Electrochemistry" Vol.3, J.O'M.Bockris y B.E.Conway editores; Butterworths, Londres (1964)
- 71-S.Glasstone, K.J.Laidler y H.Eyring- "The Theory of Rate Processes"; McGraw-Hill, Nueva York (1941)
- 72-J.O'M.Bockris y A.K.N.Reddy-"Modern Electrochemistry"; Plenum Press, Nueva York (1977)
- 73-D.C.Grahame- Chem.Rev. 41, 441 (1947)
- 74-J.O'M.Bockris, E.Gileadi y K.Müller- J.Chem.Phys. 44, 1445 (1966)
- 75-A.Sevcik- Collect.Czech.Comm. 13, 439 (1948)
- 76-P.Delahay- "New Instrumental Methods in Electrochemistry" Interscience, Nueva York (1966)
- 77-R.S.Nicholson y J.Shain- Anal.Chem. 36, 706 (1964)
- 78-F.G.Will y C.A.Knorr- Z.Electroche. 64, 258 (1960)
- 79-J.O'M.Bockris y C.Khan- J.Res.Inst.Catal.Hokkaido Univ. 25, 63 (1977)
- 80-P.A.Redhead- Vacuum 12, 203 (1962)
- 81-P.A.Redhead- Trans.Farad.Soc. 57, 641 (1961)
- 82-B.E.Conway y H.Angerstein-Kozłowska- "Electrocatalysis on Non-Metallic Surfaces"; Proceedings of Workshop NBS, Gaithersburg,Md (1975)

- 83 -N.R.de Tacconi, A.J.Calandra y A.J.Arviá- Electrochim.Acta 18, 571 (1973)
- 84 -B.E.Conway, H.Angerstein-Kozłowska, W.B.A.Sharp y E.E.Criddle- Anal.Chem. 45, 1331 (1973)
- 85 -J.O'M.Bockris y H.Kita- J.Electrochem.Soc 108, 676 (1961)
- 86 -S.Srinivasan y E.Gileadi- Electrochim.Acta 11, 321 (1966)
- 87 -D.J.G.Ives y G.J.Janz- "Reference Electrodes"; Academic Press, Nueva York (1961)
- 88 -D.Gilroy y J.E.O.Mayne- J.Appl.Chem. 12, 382 (1962)
- 89 -H.Grubitsch- "Anorganisch Preparative Chemie"; Springer-Verlag, Wien (1950)
- 90 -D.D.McDonald- "Transient Techniques in Electrochemistry"; Plenum Press, Nueva York (1977)
- 91 -J.A.von Fraunhofer y C.H.Banks- "Potentiostat and its Applications"; Butterworths, Londres (1972)
- 92 -T.N.E.Grville en "Mathematical Methods for Digital Computers" Vol.2 A.Ralston y H. S.Wilf; J.Wiley, Nueva York (1967)
- 93 -H.Angerstein-Kozłowska y B.E.Conway- J.Electroanal.Chem. 95, 1 (1979)
- 94 -R.Parsons- Trans.Farad.Soc. 54, 1053 (1966)
- 95 -M.I.Temkin- Zhur.Fiz.Khim. 15, 296 (1941)
- 96 - B.E.Conway y E.Gileadi- Trans.Farad.Soc. 58, 2493 (1962)
- 97 -J.M.Hale y R.Greef- Electrochim.Acta 12, 1409 (1967)
- 98 -A.Bewick y B.Thomas- J.Electroanal.Chem. 85, 329 (1977)
- 99 -D.L.Adams- Surf.Sci. 42, 12 (1974)
- 100-J.W.May- Adv.Catal. 21, 151 (1970)
- 101-R.Toya- J.Vac.Sci.Technol. 9, 890 (1972)
- 102-R.E.Peierls- Proc.Cambridge Phil.Soc. 32, 471 (1936)
- 103-S.Gilman- J.Phys.Chem. 66, 2657 (1962)
- 104-S.Gilman- J.Phys.Chem. 67, 78 (1963)
- 105-S.Gilman- J.Phys.Chem. 67, 1898 (1963)
- 106-S.Gilman- J.Phys.Chem. 68, 70 (1964)
- 107-P.Stonehart- Electrochim.Acta 15, 1853 (1970)
- 108-P.Stonehart- Electrochim.Acta 18, 63 (1973)
- 109-P.Stonehart- Electrochim.Acta 18, 211 (1973)
- 110-T.B.Warner y S.Shuldiner- J.Electrochem.Soc. 111, 992 (1964)
- 111-S.B.Brumer y J.I.Ford- J.Phys.Chem. 69, 1355 (1965)
- 112-M.W.Breiter- J.Phys.Chem. 72, 1305 (1968)
- 113-M.W.Breiter- Proc.Symp.Electrocatalysis; The Electrochemical Society, Princeton,N.J (1974)

- 114-M.W.Breiter- J.Electroanal.Chem. 65, 623 (1975)
- 115-W.E.Kazarinov, W.N.Andreyev y G.J.Tysyachnaya- Elektrokimiya 6, 927 (1972)
- 116-A.Czerwiński y J.Sobkowski- J.Electroanal.Chem. 91, 47 (1978)
- 117-L.Grambow y S.Bruckenstein, Electrochim.Acta 22, 377 (1977)
- 118-O.Wolter, C.Giordano, J.Heitbaum y W.Vielstich- Proc.Symp. Electrocatalysis, Minnessotta (1981)
- 119-A.B.Fasman, G.L.Padyukova y D.V.Sokolskii- Dokl.Akad.Nauk.URSS 150, 856 (1963)
- 120-G.L.Padyukova, A.B.Fasman y D.V.Sokolskii- Elektrokimiya 2, 885 (1966)
- 121-P.Stonehart- Proc.5thInt.Symp. Brighton, 509 (1966)
- 122-M.W.Breiter-Electrochim.Acta 12, 1213 (1967)
- 123-S.B.Bumer y K.Cahill- Discuss.Farad.Soc. 49, 67 (1968)
- 124-C.McCallum y D.Pletcher- J.Electroanal.Chem. 70, 277 (1976)
- 125-M.Salmeron y G.Somorjai- Surf.Sci. 91, 373 (1980)
- 126-H.Angerstein-Kozłowska, W.B.A.Sharp y B.E.Conway- J.Electroanal.Chem. 43, 9 (1973)
- 127-T.Toya- J.Res.Inst.Catal.Hokkaido Univ. 10, 236 (1962)
- 128-S.Tsuchiya, Y.Amenomiya y R.I.Cvetanović- J.Catal. 19, 245 (1970)
- 129-P.Stonehart- J.Electroanal.Chem. 15, 239 (1967)
- 130-G.Kolmayr y P.Stonehart- Electrochim.Acta 18, 211 (1973)
- 131-A.Capon y R.Parsons- J.Electroanal.Chem. 44, 239 (1973)
- 132-P.R.Norton, D.K.Creber y J.W.Goodale- Proc.4thInt.Conf. on Solid Surf. y 3rd Europ. Conf. on Surf.Sci. G.Ertl editor; Cannes sept 1980
- 133-G.Broden, T.N.Rodin, C.F.Brucker, R.Beubow y Z.Hurych- Surf.Sci. 59, 593 (1976)
- 134-H.Hopster y H.Ibach- Surf.Sci. 77 109 (1978)
- 135-International Critical Tables Vol 3, 259; McGraw Hill , Nueva York (1929-1933)
- 136-A.Golchet y J.M.White- J.Catal. 53, 266 (1978)
- 137-D.M.Collins y W.E.Spiecer- Surf.Sci. 69, 85 (1977)
- 138-H.P.Bonzel y R.Ku- Surf.Sci. 33, 91 (1972)
- 139-H.P.Bonzel y J.J.Burton- Surf.Sci. 52, 223 (1975)
- 140-F.H.Tseung y J.M.Wite- Internatl.J.Chem.Kinet. 12, 417 (1980)
- 141-W.Visscher y M.Blijlevens- J.Electroanal.Chem. 47, 363 (1973)
- 142-I.I.Labkovskaya, V.I.Luck'yanycheva y V.S.Bagotskii- Elektrokimiya 5, 535 (1969)
- 143-V.S.Bagotskii, Yu.B.Vassiliev, J.Weker y J.N.Pirtsckhalava- J.Electroanal.Chem. 27, 31 (1970)
- 144-International Critical Tables Vol.3, 278; McGraw Hill, Nueva York (1929-1933)
- 145-A.K.Lyashchenko y A.F.Borine- Zh.Strukt.Khim. 9, 964 (1971)

- 146-M.E.Folquer, N.R.de Tacconi y A.J.Arviá- J.Electrochem.Soc. 126, 592 (1979)
- 147-Yu.Ya.Vinnikov, V.A.Shepelin y V.I.Vesselovskii- Elektrokimiya 9, 55; 649; 1557 (1973)
- 148-H.Niehus y G.Comsa- Surf.Sci 93. L147 (1980)
- 149-M.A.Barteau, E.I.Ko y R.J.Madix- Surf.Sci. 102, 99 (1981)
- 150-S.K.Shi, J.M.Witw y R.L.Lance- J.Phys.Chem. 84, 2441 (198)
- 151-M.E.Folquer, N.R.de Tacconi y A.J.Arviá- a publicarse
- 152-C.T.Campbell, G.Ertl, H.Knipers y J.Segner- J.Chem.Phys. 73, 5862 (1980)
- 153-J.R.Creighton, F.H.Tseng, J.M.White y J.S.Turner- J.Phys.Chem. 85, 703 (1981)
- 154-R.K.Herz y S.P.Marin- J.Catal. 65, 281 (1980)
- 155-R.L.Palmer y J.N.Smith- J.Chem.Phys. 60, 1453 (1974)
- 156-T.Matsushima- Surf.Sci. 79, 63 (1979)
- 157-J.R.Turner, B.C.Sales y M.B.Maple- Surf.Sci. 103, 54 (1981)
- 158-R.A.Shigeishi y D.A.King- Surf.Sci. 75, 397 (1978)
- 159-B.B.Damaskin, O.A.Petrii y V.V.Batratkov- "Adsorption of Organic Compounds on Electrodes"; Plenum Press, Nueva York (1971)
- 160-A.N.Frumkin- Z.Phys.Chem. 116, 466 (1925)
- 161-L.D.Klyukina y B.B.Damaskin- Izv.Akad.Nauk.URSS, 1022 (1963)
- 162-B.B.Damaskin, I.P.Mishutushkina, V.M.Gerovich y R.I.Kaganovich- Zh.Fiz.Khim. 38, 1797 (1964)
- 163-B.B.Damaskin- Elektrokimiya 4, 6 (1968)
- 164-F.Barz y M.Lungu- J.Electroanal.Chem. 133, 101 (1982)
- 165-S.Gilman- J.Phys.Chem. 71, 4339 (1967)
- 166-A.B.Fasman y G.L.Padyukova- Elektrokimiya 10, 39 (1974)
- 167-R.Woods- Israel J.Chem. 18, 118 (1979)
- 168-A.J.Rand y R.Woods- J.Electroanal.Chem. 31, 29 (1971)
- 169-M.W.Breiter- Am.New York Acad.Sci. 101, 709 (1963)
- 170-V.S.Bagotskii, Yu.B.Vassiliev, O.A.Khazova y S.S.Sedova- Electrochim.Acta 16, 913 (1971)
- 171-R.V.Marvet y O.A.Petrii- Elektrokimiya 3, 1445 (1967)
- 172-Yu.Tyurin- Dokl.Akad.Sci.URSS 126, 827 (1959)
- 173-H.Angerstein-Kozłowska, B.E.Conway y W.A.Sharp- J.Electroanal.Chem. 43, 9 (1973).
- 174-C.D.Pallotta, N.R.de Tacconi y A.J.Arviá- Electrochim.Acta 26, 261 (1981)
- 175-C.Lamy- comunicación privada
- 176-R.J.Roethlein y H.J.R.Maget- J.Electrochem.Soc. 116, 37 (1969)
- 177-W.Tucker- J.Appl.Phys 38, 2696 (1967)