

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS PRESENTADA COMO PARTE DE LOS REQUISITOS DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL
DEL LITORAL, PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO ACADÉMICO DE

Doctor en Química

EN EL CAMPO DE:

Electroquímica

TÍTULO DE LA TESIS:

**Síntesis y evaluación cinética de
electrocatalizadores anódicos
de celdas de combustible H_2/O_2**

AUTOR:

María Sol RAU

DIRECTOR:

Dra. M. Rosa GENNERO DE CHIALVO

Co-DIRECTOR:

Dr. Abel C. CHIALVO

PROGRAMA DE ELECTROQUÍMICA APLICADA E INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA
(**PRELINE**)

MIEMBROS DEL JURADO

Dr. Manuel Lopez Teijelo Dra. Ana María Castro Luna Dra. María Alicia Ulla
(INFIQC-UNC) (INIFTA-UNLP) (INCAPE-UNL)

Dr. José Luis Fernandez Dra. Alicia Boix
(PRELINE-UNL) (INCAPE-UNL)

MARZO DE 2011

A mi familia

Agradecimientos

Esta tesis es el resultado del trabajo que realicé en los últimos cinco años con la ayuda de todos. Por eso siento la necesidad de hacer uso de este apartado para expresar mi gratitud con las personas que de alguna manera me han brindado su apoyo.

A Mery y Abel les agradezco por acompañarme durante *todos* los días de trabajo, cuidando de aquellos importantes detalles que se escaparon de mis manos. Muchas gracias por ser mis guías, brindarme todos sus conocimientos y darme sus mejores consejos. Realmente me siento muy afortunada de haberme encontrado con ustedes y aprecio mucho todo lo que me ayudaron más allá de lo profesional.

A mi familia gracias por estar continuamente pendientes de mí y ser mi sostén en todo momento. A Papá por enseñarme en el “Edén” a luchar incansablemente por mis objetivos, a valorar el trabajo y a mantenerme firme en mis convicciones. A Mami, por regalarme la vida, brindarme todo su apoyo y en especial por impulsarme en todo momento. A Ale, por cuidarme desde mi primer llanto y convertirse a lo largo de estos años en un ejemplo. A Catri, compañero de interminables horas de estudio en lo que era nuestra covacha, gracias por ser un pilar firme y por orientarme. A Gabita, que me enseñó la importancia del verdadero amor. A Juli por estar siempre dispuesta a distraerme. A mi Abuelo, el mayor exponente de nobleza que conozco, que siempre mate de por medio me cuenta adorables historias. A Tere, por la tenacidad con la que siempre me malcría. A Vir, casi una hermana, quien con toda su energía y espontaneidad siempre logra hacerme reír. A mis dos docenas de tíos y al montón de decenas de primos, gracias por los hermosos momentos vividos en Lucas y por las tardes en la pileta, donde aprendí que todo se comparte y que

donde entran dos entran diez.

Les agradezco también a mis compañeros de trabajo. Carlos y José, que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme y brindarme toda su experiencia. Pao, junto a quien dí mis primeros pasos en el laboratorio, por guiarme como una hermana mayor. Ángeles, con quien compartí cursos de grado y postgrado, además de incontables horas de experiencias. Mauri, Horacio y Diego, a quienes en varias oportunidades les robé material de vidrio. A Celeste, Andrés, Marie y Gise, que en este último año llegaron con toda su frescura y buena predisposición. A Pancho, con quien compartí los Tps de Termo. Y también gracias a los demás integrantes del PRELINE, que ahora están en el segundo piso: Pepe, Javier, Eduardo, Omar y Alejandro.

A Uge, mi amiguita del jardín, por todas las aventuras compartidas.

A las Gurisas, con quienes compartí mis años en la Facultad, gracias por entender mi individualidad y respetar mis tiempos. Pau y Celi, por haber estado siempre disponibles y por brindarme su apoyo cuando crucé el charco. También debo mencionar mi gratitud con mamá Elsa, que me cobijó y brindó todo su afecto maternal. A Mariana, por las horas libres en la plaza y todos los mates compartidos. Y a Mariela siempre alegre y dispuesta a brindar sus conocimientos.

A Caro, que compartió historias, debates y horas de estudios conmigo en los comienzos de esta tesis.

A Pacho, por su valiosa amistad y por hacerme reír hasta llorar. Y a Liz, por compartir montones de risas y por sus consejos alemanes.

A César, por los lindos momentos compartidos y por no cansarse de llamar.

A Belu y Ger, junto a quienes compartí un sinnúmero de aventuras en mi estadía en Alemania.

A Mariquita y Silvano, por su paciencia, dedicación y por las horas que destinaron a escuchar y esclarecer todas mis dudas.

En resumen a todos ustedes los que me brindan su más sincero y desinteresado aprecio, y que continuamente me impulsan a reír y a seguir adelante. ¡Muchas gracias!

María Sol Rau

Resumen

Los estudios realizados en el presente trabajo de tesis abarcan diferentes aspectos relacionados con la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*). Estos tienen como finalidad el aporte de nuevos conocimientos que ayuden a facilitar la comprensión de la actividad electrocatalítica de diversos materiales (*Pd*, *Pt*, *Ru* y *Pt-Ru*), así como de la cinética de esta reacción en presencia de monóxido de carbono como principal fuente de contaminación.

En primer lugar se evaluó la *hor* sobre un electrodo de película delgada de *Pd* (material conocido por su capacidad para absorber hidrógeno) soportado sobre *Au*. Para la interpretación cinética de los resultados se recurrió al mecanismo de Tafel-Heyrovsky-Volmer, universalmente aceptado para la *hor* sobre metales y mediante las dependencias de la velocidad de reacción con el sobrepotencial se evaluaron los parámetros cinéticos correspondientes. De esta forma, se pudo demostrar la existencia de un comportamiento diferenciado de las fases α -*Pd/H* y β -*Pd/H* en la actividad electrocatalítica. Asimismo, este resultado ilustró la importancia del desarrollo de materiales anódicos estables en medio ácido que presenten la transición $\alpha \leftrightarrow \beta$ a potenciales más anódicos.

Seguidamente se abordó el estudio del efecto del *CO* en la *hor* sobre *Pt* y *Ru*. Para tal fin, se consideró primeramente el rol de la especie $OH_{(ad)}$ en la electrooxidación del *CO*, lo que condujo a realizar la evaluación del efecto del *CO* en la *hor* en cuatro etapas:

1. Evaluación de la *hor* en presencia de $OH_{(ad)}$ sobre *Pt* y *Ru*. Para esto se amplió el dominio de sobrepotencial convencional de estudio de la *hor*, a los efectos de poder incursionar en el rango de electroadsorción del *OH*. Además se propuso un modelo cinético que permitió describir adecuadamente la conducta observada experimentalmente, obtener los

parámetros cinéticos y establecer la dependencia del cubrimiento superficial de $OH_{(ad)}$ y de $H_{(ad)}$ con el sobrepotencial.

2. Evaluación de la reacción de oxidación de monóxido de carbono (*coor*) sobre *Pt* y *Ru*. Esto se realizó siguiendo un procedimiento similar al ítem anterior. De esta manera se lograron establecer las dependencias experimentales y resolver el mecanismo cinético propuesto, lo que permitió describir la dependencia con el potencial de los cubrimientos superficiales de $CO_{(ad)}$ y $OH_{(ad)}$.
3. Evaluación de la *coor* sobre *Pt-Ru*. Se prepararon los electrodos bimetálicos y se realizaron las determinaciones cinéticas correspondientes. En base al análisis comparativo de estos resultados con la suma de las contribuciones independientes obtenidas para el *Pt* y el *Ru* en condiciones similares, se propuso un modelo cualitativo que define a la línea interfacial *Pt-Ru*-electrolito como sitio de reacción. Se encontraron además dos variantes del mecanismo de la *coor* según el rango de potencial aplicado.
4. Finalmente se llevó a cabo la evaluación de la actividad electrocatalítica de electrodos de *Pt*, *Ru* y *Pt-Ru* frente a la *hor* en presencia de 100, 50, 20 y 0 ppm de *CO* en el hidrógeno. De los resultados obtenidos se pudo demostrar que la presencia de *CO* produce sobre *Pt* la inhibición total de la *hor* a tiempos suficientemente largos. En el caso del *Ru* se observó que se define una corriente de estado estacionario, lo que permite inferir que el *Ru* es mejor electrocatalizador para la *hor* en presencia de *CO* que el *Pt*. Por último, se encontró que la utilización de electrodos bimetálicos *Pt-Ru*, si bien mejora la actividad electrocatalítica del *Pt*, no resuelve adecuadamente el problema de la inhibición de la reacción en el rango de potenciales de interés aplicado.

Índice general

Índice general	III
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	XV
1. Introducción	1
1.1. Celda de combustible y energía limpia	2
1.2. Materiales electrocatalíticos	5
1.2.1. Platino	5
1.2.2. <i>Pt-Ru</i>	6
1.2.3. Otros electrodos bimetálicos <i>Pt-M</i>	7
1.2.4. Métodos de preparación de catalizadores bimetálicos	9
1.2.5. Preparación de electrodos de <i>Pt-Ru</i>	11
1.3. Antecedentes de la reacción de oxidación de hidrógeno (<i>hor</i>)	13
1.3.1. Ecuaciones cinéticas para la <i>hor</i>	19
1.4. Antecedentes de la reacción de oxidación de <i>CO</i> (<i>coor</i>)	23
1.4.1. Evidencia de la existencia de la especie $CO_{(ad)}$	24
1.4.2. Mecanismo de reacción para la <i>coor</i>	28
1.5. Antecedentes de la <i>hor</i> en presencia de <i>CO</i>	31
1.6. Estudios teóricos	33
1.7. Objetivos de la Tesis	35
2. Experiencias: generalidades y equipamiento	37
2.1. Introducción	37
2.2. Celda electroquímica	40

ÍNDICE GENERAL

2.3. Electroodos	43
2.3.1. EDR de <i>Pt</i> , <i>Ru</i> y <i>Pd</i>	43
2.3.2. Electrodo de referencia	45
2.4. Instrumental	46
2.5. Metodología	47
2.5.1. Preparación de soluciones	47
2.5.2. Limpieza del material	49
2.5.3. Purificación de gases	50
2.5.4. Sistema de extracción de <i>CO</i>	52
2.5.5. Verificación de la pureza de la solución	54
3. Estudio de la <i>hor</i> sobre <i>Pd</i>	57
3.1. Introducción	57
3.2. Análisis del sistema H_2 gaseoso - <i>Pd</i>	57
3.2.1. Electrodo de Paladio	59
3.2.2. Caracterización voltamétrica del electrodo de <i>Pd</i>	60
3.2.3. Antecedentes de la <i>HER</i> en paladio	63
3.3. Parte Experimental	64
3.4. Resultados	65
3.4.1. Caracterización del electrodo	65
3.4.2. Absorción de hidrógeno en la película de <i>Pd</i>	66
3.4.3. <i>hor</i> sobre película delgada de <i>Pd</i>	67
3.5. Discusión de los resultados	69
4. Influencia del $OH_{(ad)}$ en la cinética de la <i>hor</i> sobre <i>Pt</i> y <i>Ru</i>	73
4.1. Introducción	73
4.2. Disociación del agua sobre los metales	74
4.2.1. Descripción del proceso de electroadsorción de H_2O	75
4.3. Mecanismo de la <i>hor</i> en presencia de $OH_{(ad)}$	76
4.4. Mediciones de la <i>hor</i> en presencia de $OH_{(ad)}$	81
4.4.1. Evaluación de la <i>hor</i> sobre <i>Pt</i> en presencia de $OH_{(ad)}$	81
4.4.2. Evaluación de la <i>hor</i> sobre <i>Ru</i> en presencia de $OH_{(ad)}$	83
4.4.3. Dependencia $j_{max}(\omega)$	87
4.5. Capacidad predictiva del mecanismo propuesto	88

4.5.1. Electrodo de Platino	88
4.5.2. Electrodo de Rutenio	91
5. Electrooxidación de CO (<i>coor</i>)	95
5.1. Introducción	95
5.1.1. Naturaleza del electrodo	96
5.1.2. Adsorción de $CO_{(ad)}$	97
5.2. Reacción de electrooxidación de CO (<i>coor</i>)	98
5.2.1. Potencial reversible	98
5.2.2. Mecanismo de la oxidación de CO	99
5.2.3. Desarrollo de las expresiones cinéticas	100
5.2.4. Relación entre la velocidad de la reacción global y la densidad de corriente	103
5.2.5. Relación entre la velocidad de la reacción global y la velocidad de las etapas elementales	104
5.2.6. Expresiones de la densidad de corriente	106
5.2.7. Dependencia de θ_{OH} con θ_{CO}	107
5.2.8. Dependencia $\theta_{CO}(\eta)$	108
5.3. Capacidad descriptiva del modelo cinético	109
5.3.1. Efecto de v_{CO}^e	110
5.3.2. Efecto de $v_{CO_2}^e$	112
5.3.3. Efecto de θ_{CO}^e	113
5.3.4. Efecto de θ_{OH}^e	114
5.3.5. Efecto de la velocidad de rotación (ω)	114
5.3.6. Discusión de los resultados de la simulación	115
5.4. Experiencias	116
5.4.1. Electrooxidación de CO sobre Pt	117
5.4.2. Electrooxidación de CO sobre Ru	122
5.4.3. Electrooxidación de CO sobre $Pt-Ru$	126
5.5. Análisis comparativo de los resultados	132
5.5.1. Región entre $0,5 \leq E / V \leq 0,9$	133
5.5.2. Región de $E > 0,9 V$	135

ÍNDICE GENERAL

6. Oxidación de H_2 en presencia de CO	139
6.1. Introducción	139
6.2. <i>hor</i> con diferentes concentraciones de CO	142
6.2.1. Platino: barridos potenciodinámicos	143
6.2.2. Platino: pulsos potencioestáticos	146
6.2.3. Rutenio: barridos potenciodinámicos	155
6.2.4. Rutenio: pulsos potencioestáticos	157
6.2.5. <i>Pt-Ru</i> : barridos potenciodinámicos	161
6.2.6. <i>Pt-Ru</i> : pulsos potencioestáticos	164
6.2.7. Dependencia temporal de la <i>hor</i>	165
6.3. Análisis y discusión de la <i>hor</i> en presencia de CO	172
6.3.1. Platino	174
6.3.2. Rutenio	174
6.3.3. Platino-Rutenio	175
6.3.4. Posibles reacciones entre intermediarios.	176
6.3.5. Comentarios finales	176
7. Conclusiones	179
Bibliografía	183

Índice de figuras

1.1. Esquema de una celda de combustible.	3
1.2. Dependencia corriente-potencial de una celda de combustible [85].	23
1.3. Niveles de energía del CO y formación del enlace CO -metal [88].	25
1.4. Formas de adsorción del CO : (a) lineal y (b) puente.	26
2.1. Fotografía de la celda de tres electrodos.	41
2.2. Sistema de burbujeo de gases.	42
2.3. Esquema de los electrodos de disco rotante: (a) cilindro de Pt , Ru o Au , (b) tubo de teflon doble termocontraíble, (c) cuerpo de teflon, (d) contacto eléctrico, y (e) rosca interna.	44
2.4. Electrodo de referencia: (a) capilar de vidrio con estrangula- ciones, (b) electrodo de burbuja de hidrógeno.	45
2.5. Equipamiento utilizado.	46
2.6. Sistema de bidestilación de agua.	48
2.7. Purificador de agua PureLab (Elga LabWater).	49
2.8. Tren purificador de gases.	51
2.9. Interior de la campana de extracción de CO	53
2.10. Voltagrama característico del electrodo de Pt a 50 mV s^{-1} , en H_2SO_4 $0,5\text{ M}$ y a $25\text{ }^\circ\text{C}$	55
3.1. Diagrama Presión de Hidrógeno vs. composición de hidruro de paladio a diferentes temperaturas [126].	58
3.2. Voltagramas obtenidos en H_2SO_4 $0,1\text{ M}$ a 50 mV s^{-1} y a $25\text{ }^\circ\text{C}$ sobre un alambre de Pd (línea punteada) y sobre una película delgada (200 nm) depositada sobre Au (línea llena) [132].	62

ÍNDICE DE FIGURAS

3.3. Voltagrama de un electrodo de película de <i>Pd</i> , a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 0,5 M.	65
3.4. Micrografías SEM de una película de <i>Pd</i> . Magnificaciones: (a) 780x, (b) 7800x, (c) 2400x.	66
3.5. Potencial vs. Tiempo a circuito abierto de un electrodo de película delgada de <i>Pd</i> en H_2SO_4 0,5 M.	67
3.6. Corriente vs. Tiempo para un pulso de 0,14 V de un electrodo de película delgada de <i>Pd</i> en H_2SO_4 0,5 M a 8100 rpm.	67
3.7. Dependencia experimental $j(\eta)$ para un electrodo de película delgada de <i>Pd</i> en H_2SO_4 0,5 M a 8100 rpm.	68
3.8. Simulación de la dependencia $j(\eta)$ para un electrodo de película delgada de <i>Pd</i> en H_2SO_4 0,5 M a 8100 rpm.	71
4.1. (a) Programa de pulsos de potencial aplicado para la evaluación de la <i>hor</i> sobre <i>Pt</i> . (b) Respuesta de la corriente. $\omega = 900 \text{ rpm}$, H_2SO_4 0,5 M, 25°C	82
4.2. Dependencia $j(\eta)$ para la <i>hor</i> sobre <i>Pt</i> para $900 \leq \omega / \text{rpm} \leq 4900$	83
4.3. Voltagrama característico de un electrodo de <i>Ru</i> en H_2SO_4 0,5 M, $0,1 \text{ V s}^{-1}$, 25°C	84
4.4. (a) Programa de pulsos de potencial aplicado para la evaluación de la <i>hor</i> sobre <i>Ru</i> . (b) Respuesta de la corriente. $\omega = 900 \text{ rpm}$, H_2SO_4 0,5 M, 25°C	85
4.5. Dependencia $j(\eta)$ para la <i>hor</i> sobre <i>Ru</i> para $900 \leq \omega / \text{rpm} \leq 4900$	86
4.6. Dependencia j_{max} vs. $\omega^{1/2}$ para $\eta = 0,15 \text{ V}$, (■) <i>Pt</i> , (●) <i>Ru</i> , (★) j_L	87
4.7. Dependencia $j(\eta)$ experimental (símbolos) y simulada (líneas), para <i>Pt</i> policristalino.	89
4.8. Simulación de las dependencias (a) θ_H , (b) θ_{OH} y (c) $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e$ con η para <i>Pt</i> . Parámetros de Tabla 4.1.	90
4.9. Dependencia $j(\eta)$ experimental (símbolos) y simulada (líneas), para <i>Ru</i> policristalino.	92

4.10. Simulación de las dependencias (a) θ_H , (b) θ_{OH} y (c) $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e$ con η para Ru . Parámetros de Tabla 4.2.	93
5.1. Variación del potencial de equilibrio del electrodo CO/CO_2 con la relación de presiones P_{CO}/P_{CO_2}	99
5.2. Efecto de v_{CO}^e	111
5.3. Efecto de $v_{CO_2}^e$	112
5.4. Efecto de θ_{CO}^e	113
5.5. Efecto de θ_{OH}^e	114
5.6. Efecto de la velocidad de rotación (ω).	115
5.7. Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la <i>coor</i> sobre Pt con $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ para diferentes valores de ω	118
5.8. Dependencia $I(E)$ de estado estacionario para la <i>coor</i> sobre Pt con $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ para diferentes valores de ω	119
5.9. Dependencias: $j(\eta)$ (experimental (●), simulada (—)), $\theta_{CO}(\eta)$, $\theta_{OH}(\eta)$, $(P^s/P^e)_{CO}$ y $(P^s/P^e)_{CO_2}$ para la <i>coor</i> sobre Pt a 2500 rpm.	120
5.10. Dependencia $I(E)$ obtenida en estado estacionario (■) y mediante barrido potenciodinámico (—) para la <i>coor</i> sobre Pt , con $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ y $\omega = 8100 \text{ rpm}$	121
5.11. Voltagramas de la <i>coor</i> sobre Ru con $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ a diferentes valores de ω	122
5.12. Dependencia $I(E)$ de estado estacionario para la <i>coor</i> sobre Ru con $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ a $\omega = 8100 \text{ rpm}$	123
5.13. Dependencias: $j(\eta)$ (experimental (●), simulada (—)), $\theta_{CO}(\eta)$, $\theta_{OH}(\eta)$, $(P^s/P^e)_{CO}$ y $(P^s/P^e)_{CO_2}$ para la <i>coor</i> sobre Ru a 8100 rpm.	125
5.14. Dependencia $I(E)$ obtenida en estado estacionario (■) y mediante barrido potenciodinámico (—) para la <i>coor</i> sobre Ru , con $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ y $\omega = 8100 \text{ rpm}$	126
5.15. Imágenes AFM del electrodo de $Pt-Ru$ en modo no contacto. (a) $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}$, (b) $1 \times 1 \text{ }\mu\text{m}$	127

ÍNDICE DE FIGURAS

5.16. Voltagrama del electrodo de <i>Pt-Ru</i> a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 0,5 M.	128
5.17. Barrido potenciodinámico a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la <i>coor</i> sobre <i>Pt-Ru</i> con $P_{\text{CO}}=1 \text{ atm}$ a $\omega = 4900 \text{ rpm}$	129
5.18. Dependencia $I(E)$ de estado estacionario para la <i>coor</i> sobre <i>Pt-Ru</i> con $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ a $\omega = 4900 \text{ rpm}$	130
5.19. Dependencia $I(E)$ obtenida en estado estacionario (■) y mediante barrido potenciodinámico (—) a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la <i>coor</i> sobre <i>Pt-Ru</i> con $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ a $\omega = 4900 \text{ rpm}$	131
5.20. Esquema de las superficies de <i>Ru</i> (a) y <i>Pt</i> (b) a bajos potenciales.133	
5.21. Superposición de las dependencias $I(E)$ obtenidas para <i>Pt</i> , <i>Ru</i> y <i>Pt-Ru</i> a 4900 rpm. Inserto: magnificación del dominio de bajos potenciales.	134
5.22. Esquema de la reacción superficial entre $\text{CO}_{(\text{ad})}$ y $\text{OH}_{(\text{ad})}$ sobre <i>Pt-Ru</i> a bajos potenciales.	134
5.23. Esquema de las superficies de <i>Ru</i> (a) y <i>Pt</i> (b) a $E > 0,9 \text{ V}$	136
5.24. Esquema de la reacción superficial entre $\text{CO}_{(\text{ad})}$ y $\text{OH}_{(\text{ad})}$ sobre <i>Pt-Ru</i> a $E > 0,9 \text{ V}$	136
6.1. Dependencia del tiempo de adsorción del <i>CO</i> con diferentes P_{CO} : (○) 10 ppm, (□) 20 ppm, (△) 40 ppm y (●) 100 ppm. Potencial de adsorción $0,05 \text{ V}$, $\omega = 1500 \text{ rpm}$ [15].	140
6.2. Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la <i>hor</i> sobre <i>Pt</i> para la mezcla $\text{H}_2/ 100 \text{ ppm CO}$. H_2SO_4 0,5 M, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$	144
6.3. Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la <i>hor</i> sobre <i>Pt</i> para la mezcla $\text{H}_2/ 50 \text{ ppm CO}$. H_2SO_4 0,5 M, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$	144
6.4. Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la <i>hor</i> sobre <i>Pt</i> para la mezcla $\text{H}_2/ 20 \text{ ppm CO}$. H_2SO_4 0,5 M, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$	145
6.5. Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la <i>hor</i> sobre <i>Pt</i> para H_2 puro. H_2SO_4 0,5 M, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$	145

6.6. Dependencia $I(t)$ sobre Pt para la mezcla $H_2/ 100$ ppm de CO , para los valores de η indicados. H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.	147
6.7. Voltagramas a $0,1 V s^{-1}$ registrados luego de las correspondientes potenciostatizaciones (Figura 6.6).	148
6.8. Dependencia $I(t)$ sobre Pt para la mezcla $H_2/ 50$ ppm de CO , para los valores de η indicados. H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.	149
6.9. Voltagramas a $0,1 V s^{-1}$ registrados luego de las correspondientes potenciostatizaciones (Figura 6.8).	150
6.10. Dependencia $I(t)$ sobre Pt para la mezcla $H_2/ 20$ ppm de CO , para los valores de η indicados. H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.	151
6.11. Voltagramas a $0,1 V s^{-1}$ registrados luego de las correspondientes potenciostatizaciones (Figura 6.10).	152
6.12. Dependencia $I(t)$ sobre Pt para H_2 puro, para los valores de η indicados. H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.	153
6.13. Voltagramas a $0,1 V s^{-1}$ registrados luego de las correspondientes potenciostatizaciones (Figura 6.12).	154
6.14. Barridos potenciodinámicos a $0,01 V s^{-1}$ para la <i>hor</i> sobre <i>Ru</i> para la mezcla $H_2/ 100$ ppm CO . H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.	155
6.15. Barridos potenciodinámicos a $0,01 V s^{-1}$ para la <i>hor</i> sobre <i>Ru</i> para la mezcla $H_2/ 50$ ppm CO . H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.	156
6.16. Barridos potenciodinámicos a $0,01 V s^{-1}$ para la <i>hor</i> sobre <i>Ru</i> para la mezcla $H_2/ 20$ ppm CO . H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.	156
6.17. Barridos potenciodinámicos a $0,01 V s^{-1}$ para la <i>hor</i> sobre <i>Ru</i> para H_2 puro. H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.	157
6.18. Dependencias $I(t)$ de la <i>hor</i> sobre <i>Ru</i> a diferentes sobrepotenciales (indicados en la figura) sobre <i>Ru</i> para la mezcla $H_2/ 100$ ppm CO . H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.	158

ÍNDICE DE FIGURAS

6.19. Dependencias $I(t)$ de la <i>hor</i> sobre <i>Ru</i> a diferentes sobrepotenciales (indicados en la figura) sobre <i>Ru</i> para la mezcla $H_2/ 50$ ppm <i>CO</i> . H_2SO_4 0,5 M, 25°C, $\omega = 4900$ rpm.	159
6.20. Dependencias $I(t)$ de la <i>hor</i> sobre <i>Ru</i> a diferentes sobrepotenciales (indicados en la figura) sobre <i>Ru</i> para la mezcla $H_2/ 20$ ppm <i>CO</i> . H_2SO_4 0,5 M, 25°C, $\omega = 4900$ rpm.	159
6.21. Dependencias $I(t)$ de la <i>hor</i> sobre <i>Ru</i> a diferentes sobrepotenciales (indicados en la figura) sobre <i>Ru</i> para H_2 puro. H_2SO_4 0,5 M, 25°C, $\omega = 4900$ rpm.	160
6.22. Voltagrama del electrodo de <i>Pt-Ru</i> a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 0,5 M, 25°C.	161
6.23. Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la <i>hor</i> sobre <i>Pt-Ru</i> para la mezcla $H_2/ 100$ ppm <i>CO</i> . H_2SO_4 0,5 M, 25°C, $\omega = 4900$ rpm.	162
6.24. Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la <i>hor</i> sobre <i>Pt-Ru</i> para la mezcla $H_2/ 50$ ppm <i>CO</i> . H_2SO_4 0,5 M, 25°C, $\omega = 4900$ rpm.	162
6.25. Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la <i>hor</i> sobre <i>Pt-Ru</i> para la mezcla $H_2/ 20$ ppm <i>CO</i> . H_2SO_4 0,5 M, 25°C, $\omega = 4900$ rpm.	163
6.26. Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la <i>hor</i> sobre <i>Pt-Ru</i> para H_2 puro. H_2SO_4 0,5 M, 25°C, $\omega = 4900$ rpm.	163
6.27. Dependencias $I(t)$ de la <i>hor</i> sobre <i>Pt-Ru</i> a diferentes sobrepotenciales (indicados en la figura) para la mezcla $H_2/ 100$ ppm <i>CO</i> . H_2SO_4 0,5 M, 25°C, $\omega = 4900$ rpm.	164
6.28. Dependencias $j(\eta)$ para la <i>hor</i> sobre <i>Pt</i> con $H_2 / 100$ ppm de <i>CO</i> a diferentes tiempos de polarización.	165
6.29. Dependencias $j(\eta)$ para la <i>hor</i> sobre <i>Pt</i> con $H_2 / 50$ ppm de <i>CO</i> a diferentes tiempos de polarización.	166
6.30. Dependencias $j(\eta)$ para la <i>hor</i> sobre <i>Pt</i> con $H_2 / 20$ ppm de <i>CO</i> a diferentes tiempos de polarización.	167
6.31. Dependencias $j(\eta)$ para la <i>hor</i> sobre <i>Pt</i> con H_2 puro a diferentes tiempos de polarización.	168

6.32. Dependencias $j(\eta)$ para la *hor* sobre *Ru* con H_2 puro y con diferentes contenidos de *CO*. Tiempo de polarización 10 min. . . 170

6.33. Dependencias $I(\eta)$ para la *hor* sobre *Pt-Ru* con H_2 / 100 ppm de *CO* a diferentes tiempos de polarización. 171

6.34. Esquema de la *hor* con H_2 puro. 173

6.35. Esquema de la *hor* en presencia de $CO_{(ad)}$ 173

6.36. Esquema de la *hor* en presencia de $CO_{(ad)}$ y $OH_{(ad)}$ 173

6.37. Esquema del proceso de adsorción de especies sobre un electrodo de *Pt* para $\eta \leq 0,4$ V. 174

6.38. Esquema del proceso competitivo sobre un electrodo de *Pt-Ru*. . 175

ÍNDICE DE FIGURAS

Índice de tablas

3.1. Parámetros cinéticos para la <i>hor</i> sobre un electrodo de película delgada de <i>Pd</i>	71
4.1. Parámetros cinéticos para la <i>hor</i> sobre <i>Pt</i>	89
4.2. Parámetros cinéticos para la <i>hor</i> sobre <i>Ru</i>	92
5.1. Valores de las constantes D , C^o , y B para H_2 , CO , y CO_2 [177], [178].	110
5.2. Parámetros cinéticos para la <i>coor</i> sobre un electrodo de <i>Pt</i> . . .	120
5.3. Parámetros cinéticos para la <i>coor</i> sobre un electrodo de <i>Ru</i> . . .	125

Capítulo 1

Introducción

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo general el aporte de nuevos conocimientos vinculados con la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*), que tiene lugar en el ánodo de una celda de combustible H_2/O_2 .

Dentro de este amplio panorama uno de los objetivos específicos es el estudio de la *hor* sobre un electrodo de película delgada de paladio soportado sobre un disco rotante de un material impermeable al hidrógeno. Es sabido que el paladio tiene la capacidad de absorber hidrógeno en la matriz metálica, dando lugar a dos formas $\alpha/H-Pd$ o $\beta/H-Pd$. Por lo tanto se desea establecer el efecto de la transición $\alpha \leftrightarrow \beta$ sobre la actividad electrocatalítica para la *hor*.

El segundo objetivo es el análisis del efecto de la presencia de monóxido de carbono, que se encuentra como contaminante en el hidrógeno gaseoso que se dispone como reactivo para las celdas de combustible y que proviene de la industria petroquímica. El estudio de la *hor* en estas condiciones se realizará sobre *Pt*, *Ru*, y electrodos bimetálicos de *Pt-Ru*. Para mejorar la interpretación de los resultados, se estudiará también la reacción de oxidación de *CO* puro, así como la influencia sobre la *hor* de la adsorción de hidroxilos.

En este contexto, en los siguientes ítems se hará en primer lugar una descripción somera de la celda de combustible, luego se analizará el estado del arte en lo concerniente a la oxidación de *CO* sobre platino y otros metales, así como a la reacción de oxidación de hidrógeno en presencia de *CO*. Tam-

bién se realizará un pormenorizado análisis del mecanismo cinético usualmente empleado para describir la *hor*, el que se utilizará como base para describir el comportamiento cinético en estos sistemas más complejos.

1.1. Celda de combustible y energía limpia

En las últimas décadas las celdas de combustible han despertado gran interés [1]-[9], representando un elemento clave para el aprovechamiento de energía del tipo renovable. Entre sus ventajas se pueden destacar:

- Alta eficiencia: la transformación de H_2 y O_2 en energía en una celda de combustible tiene una eficiencia entre 50 y 60 %, cerca del doble de la que corresponde a un motor de combustión interna. Además como operan a bajas temperaturas y los productos que liberan no son contaminantes, la energía generada por esta vía se encuentra dentro del grupo de las denominadas energías limpias (junto con la energía eólica, solar, hidráulica, etc).
- Protección del medio ambiente: cuando se usa hidrógeno como combustible, no hay emisiones contaminantes en la celda propiamente dicha, el único producto es vapor de agua. En contraste con el motor de combustión interna, no se producen emisiones de dióxido de azufre que puede dar lugar a la lluvia ácida, ni óxidos de nitrógeno que producen smog, ni partículas de polvo.
- Operación silenciosa: una celda de combustible no tiene partes móviles, aunque el sistema completo puede tener bombas y ventiladores. Como resultado de ello, la energía eléctrica se produce en forma relativamente silenciosa.
- Construcción modular: celdas de combustible de diferentes tamaños pueden construirse mediante el simple agrupamiento de módulos hasta satisfacer la demanda de potencia requerida. Los sistemas de celdas de combustible pueden producir energía eléctrica en una amplia gama, desde unos pocos vatios hasta megavatios.

1.1 Celda de combustible y energía limpia

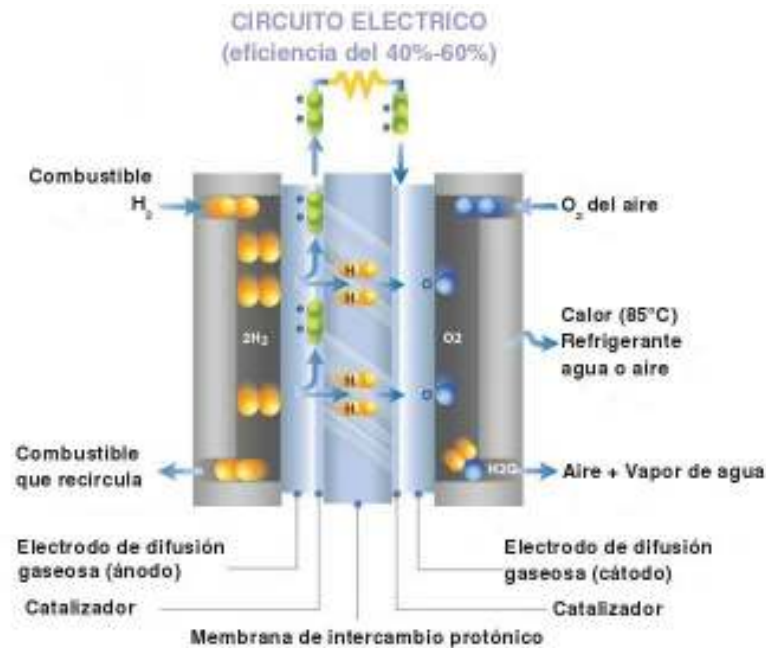


Figura 1.1: Esquema de una celda de combustible.

- Energía sustentable: si el hidrógeno es producido a partir de fuentes de energía renovable, luego la potencia eléctrica generada será verdaderamente sustentable.

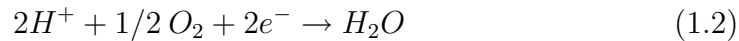
Por lo tanto, la celda de combustible ofrece una alternativa más eficiente y limpia de producir energía eléctrica con respecto a los combustibles fósiles. La misma tiene el potencial de reemplazar al motor de combustión interna en vehículos y de proveer energía para aplicaciones estacionarias y portátiles. Sin embargo, aún subsisten incertezas respecto de su desarrollo tecnológico, así como de la evolución de una economía basada en el hidrógeno, debido a que se requieren mejoras en diferentes aspectos, entre ellos en lo concerniente a los metales electrocatalíticos.

La celda de combustible (en inglés fuel cell, FC) básicamente puede definirse como un dispositivo electroquímico que transforma energía química, almacenada por un combustible, en energía eléctrica. La misma está constituida por tres partes (Figura 1.1): un compartimiento anódico (negativo) en el que tiene lugar la reacción de oxidación, un compartimiento catódico (positivo) donde ocurre

la reacción de reducción, y un electrolito, que separa los dos compartimientos y que hace posible la transferencia iónica. Un ejemplo típico de estos generadores son las celdas de membrana de intercambio de protones (o polimérica), comúnmente conocida por la sigla PEMFC (“proton exchange membrane fuel cell” o “polymeric electrolyte membrane fuel cell”). El reactivo más utilizado como combustible en estas celdas es el hidrógeno y el agente oxidante es el oxígeno. Como se ilustra en la Figura 1.1, las sustancias que participan en la reacción llegan a la celda por un compartimiento electródico distinto. El hidrógeno es alimentado de forma continua al ánodo, donde ocurre la reacción de oxidación (*hor*):



Los protones que se liberan migran a través de la membrana de intercambio iónico al cátodo, mientras que los electrones lo hacen por el circuito externo. Cuando los iones H^+ llegan al cátodo reaccionan con el O_2 generando H_2O como producto de la reacción de reducción (*orr*):



Se han propuesto diferentes alternativas al hidrógeno, debido a que éste presenta algunas dificultades de manipulación, almacenamiento y distribución. En general se trata de combustibles líquidos constituidos por moléculas orgánicas pequeñas (hidrocarburos, alcoholes, etc.) [10]. Estos reactivos, si bien presentan la ventaja de ser líquidos en condiciones de uso, tienen otras desventajas (reacciones más complejas, altos sobrepotenciales de oxidación, liberación de dióxido de carbono, etc.). Las celdas más desarrolladas son las denominadas celdas de combustible de alcohol directo (DMFC: “direct methanol fuel cell”, DEFC: “direct ethanol fuel cell”) [11]-[13].

El funcionamiento de la celda de combustible se caracteriza por la ocurrencia de numerosos fenómenos fisicoquímicos, los cuales definen las características de la dependencia corriente-potencial. Particularmente importan los procesos

de transferencia de carga en la interfase electródica, por ser éstos los fenómenos determinantes en el funcionamiento de la celda de combustible. Por lo tanto es crucial que se realicen estudios básicos que contribuyan al diseño de los materiales de electrodo y con ello a mejorar el rendimiento del dispositivo.

1.2. Materiales electrocatalíticos

Es conveniente comenzar el desarrollo de esta sección con el concepto de *Electrocatalisis*, que hace referencia a aquellas reacciones en las cuales en alguna de las etapas elementales involucradas en el mecanismo de reacción existe al menos un intermediario adsorbido sobre la superficie del material. Como consecuencia, dependiendo del tipo de interacción existente entre el catalizador y la especie adsorbida, se generarán diferencias en la influencia de los distintos materiales sobre una determinada reacción. Un ejemplo de este tipo de reacciones son las que ocurren en la celda de combustible (1.1 y 1.2).

1.2.1. Platino

Actualmente el platino es el material más usado como electrocatalizador, tanto en el ánodo como en el cátodo de las celdas de combustible. A pesar de que el platino es costoso y bastante escaso en la naturaleza, hasta ahora no se ha encontrado un material sustituto que presente una eficiencia similar, al menos para las PEMFC que son alimentadas con hidrógeno puro. Sin embargo, una de las principales causas de la pérdida de eficiencia de la celda se encuentra en el H_2 usado como combustible. El H_2 disponible se obtiene de la industria petroquímica mediante reformado catalítico. Por esta razón el mismo contiene trazas de hidrocarburos, siendo el monóxido de carbono el principal contaminante, el que es muy difícil de eliminar completamente [9]. Esto se debe básicamente a la elevada capacidad que presenta el Pt para electroadsorber moléculas de CO . En consecuencia, bajas concentraciones de CO (del orden de las ppm) producen una fuerte disminución de la velocidad de la reacción de oxidación de hidrógeno [14],[15]. Para poder liberar los sitios del Pt inhibidos se debe llevar el potencial a valores mucho más altos, donde es

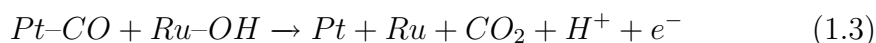
posible la electrooxidación del $CO_{(ad)}$.

Existen en la bibliografía numerosas propuestas para mejorar la actividad electrocatalítica del ánodo, entre las que se destacan aquellas que postulan el uso de electrodos bimetálicos del tipo $Pt-M$ ($M = Ru, Mo, Sn, etc.$) [16]-[19]. Uno de los posibles argumentos que permitirían explicar la tolerancia de estos catalizadores al CO estaría dada por un efecto de ligando, en el que la presencia del segundo metal modifica las propiedades electrónicas de los átomos superficiales de Pt . Como resultado se debilita el enlace del CO , lo que facilita su oxidación y por lo tanto disminuye el envenenamiento del catalizador [16]-[20]. Otra interpretación, denominada efecto bifuncional, tiene como fundamento una acción conjunta de los metales, en la cual el Pt cataliza la reacción deseada mientras que el segundo metal M actúa desinhibiendo los sitios del platino [21]-[25]. En particular se busca utilizar metales que posean mayor capacidad para disociar agua que el Pt para que provean grupos hidroxilo superficiales ($OH_{(ad)}$), los que favorecerían la oxidación del $CO_{(ad)}$ presente en los sitios del Pt .

A continuación se describen las características de algunos de los electrodos bimetálicos tipo $Pt-M$.

1.2.2. $Pt-Ru$

El rutenio es un metal precioso que se encuentra dentro del grupo del platino. Sus propiedades electroquímicas han despertado gran interés en las últimas décadas. Un ejemplo de esto lo constituye la producción industrial de clorosoda, donde se utilizan celdas electroquímicas en las que el óxido de rutenio es el material electroactivo, que forma parte de los conocidos electrodos DSA (Dimensionally Stable Anodes). Otro ejemplo es su empleo en los electrodos de las celdas de combustible, ya que permitiría aumentar la eficiencia de las celdas, debido a su acción conjunta con el Pt [26]. Esto último se debería a que el Ru puede aportar una capa de óxido a menores potenciales que el Pt , promoviendo la generación de CO_2 y la liberación de los sitios inhibidos por los $CO_{(ad)}$. Esta acción bifuncional se puede expresar mediante la siguiente reacción:



Si bien (1.3) aparenta ser una reacción simple y directa, numerosos detalles relacionados con efectos electrónicos y con la difusión superficial siguen aún sin ser completamente entendidos [27]. Asimismo se han estudiado diferentes tipos de electrodos bimetalicos tales como las aleaciones de *Pt-Ru* y los electrodos de *Pt* decorados con partículas de *Ru* [28].

Se debe hacer notar que si bien existe abundante información acerca del rol del *Ru* en los electrodos *Pt-Ru*, no existen estudios rigurosos de la cinética de la *hor* sobre *Ru* puro, en presencia de *CO*.

1.2.3. Otros electrodos bimetalicos *Pt-M*

Existe evidencia del uso de diversos metales (además del *Ru*) para incrementar la electroactividad del ánodo de *Pt* en las celdas de combustible en presencia de *CO*. Algunos de ellos son los siguientes:

1. *Pt-Sn*

Varios trabajos [29]-[33] mencionan al estaño como un potencial material catalizador para la oxidación del metanol, del ácido ascórbico, y en particular del *CO*. En un estudio comparativo [29] se comprobó mediante voltametría cíclica y cronoamperometría que el *Sn*, comparado con *Mo*, *Os* y *W*, presentaba la mayor actividad para la oxidación del metanol. Y. Marimoto *et al.* [33] encontraron que electrodos de tipo *Pt-Sn* tienen una elevada capacidad para la oxidación tanto del metanol como del *CO*, haciendo notar la existencia de un efecto de la estructura del *Pt* y del rango de potencial analizado. Por otra parte, J.P. MacDonald *et al.* [32] concluyeron que el proceso de oxidación del metanol sobre *Pt-Sn* es complejo debido a la simultánea oxidación del metanol y de especies oxigenadas del estaño. H.A. Gasteiger *et al.* [31] estudiaron la reacción de oxidación de hidrógeno en presencia de *CO* sobre una aleación de *Pt-Sn* con una concentración aproximada de 20 % de *Sn* superficial. En

este trabajo encontraron que la curva de polarización para la oxidación de una mezcla de H_2 con 0,1-2% de CO está corrida catódicamente $\approx 0,35$ V con respecto al Pt puro.

2. $Pt-Mo$

El molibdeno es otro ejemplo de material que favorecería la oxidación del $CO_{(ad)}$. La tolerancia al CO que presentan los catalizadores de tipo $Pt-Mo$ se debería a reacciones superficiales entre especies oxigenadas del molibdeno [$MoO(OH)_2$] y el $CO_{(ad)}$ a bajos potenciales. El voltograma del electrodo de Mo en H_2SO_4 0,5 M muestra un pico reversible a 0,43-0,50 V, que corresponde a la transición $Mo(IV)/Mo(VI)$, pero las especies que participarían en la oxidación de CO serían de Mo (III)-(V) [34]. E.I. Santiago *et al.* [35] estudiaron el comportamiento de electrodos de $Pt-Mo/C$ (60:40) y encontraron una buena actividad electrocatalítica para la reacción de oxidación de hidrógeno en presencia de CO , siendo la disminución del potencial de sólo 100 mV a 1 A cm^{-2} con respecto a H_2 puro. En este tipo de electrodos la elevada tolerancia al CO se debería no sólo a reacciones electroquímicas, sino también a reacciones químicas catalizadas por los sitios $Mo(IV)$ [36].

3. $Pt-Os$

De igual manera que en los materiales antes mencionados, la capacidad oxifílica del osmio hace que sea de interés para el aumento de la eficiencia operativa de los catalizadores anódicos utilizados en las celdas de combustible [37]-[41].

Estudios realizados sobre electrodos de $Pt-Os$ revelan un fuerte efecto del método de preparación en la composición y el tamaño de las partículas de los electrocatalizadores. En el caso particular de electrodos preparados usando ácido fórmico como agente reductor, a $500^\circ C$ en atmósfera saturada con H_2 , se encontró que los electrodos de $Pt-Os/C$ poseen una mayor eficiencia que los electrodos de $Pt-Ru/C$ [37].

Asimismo, Petrii *et al.* [41] realizaron estudios en medio ácido y básico en presencia de diversos compuestos orgánicos. En este trabajo, mediante

la obtención de curvas de polarización en estado estacionario, realizados en sistemas con diversas moléculas orgánicas, muestran que a bajos sobrepotenciales la actividad electrocatalítica del *Pt-Os* es mayor que la del *Pt*. Igualmente mencionan que la actividad del *Os* es inhibida por la generación de diferentes especies oxigenadas adsorbidas.

1.2.4. Métodos de preparación de catalizadores bimetalícos

Como ya se mencionó, el material electrocatalítico que se perfila como candidato para ser utilizado en el electrodo anódico de las celdas de combustible tipo PEMFC está compuesto por dos (o más) metales (*Pt*, *Ru*, *Sn*, *Mo*, *Os*, etc.). A través del mismo se pretende aumentar la tolerancia a sustancias contaminantes y también abaratar el costo.

Además los mismos se utilizan dispersos sobre soportes conductores, permitiendo incrementar el área activa expuesta a la reacción. Las formas de obtener este tipo de materiales es un tema que aún está en desarrollo. Entre las distintas técnicas pueden mencionarse las siguientes.

1. *Electrodeposición*

Esta forma de deposición de metales implica la regulación del potencial del metal sobre el que se va a depositar un segundo metal, el que se origina en el contacto del mismo con la forma iónica en la solución del segundo[28], [42]-[44]. La cantidad de material depositado se puede estimar mediante el cálculo de la carga del proceso, siempre y cuando la eficiencia sea cercana al 100%. Es de hacer notar que la nucleación del metal durante la electrodeposición ocurre en mayor medida en los defectos y escalones de la superficie del sustrato, lo que representa una desventaja cuando se desea obtener un depósito liso.

2. *Deposición química*

En este caso se requiere del uso de un agente reductor para que la deposición del metal tenga lugar. Los agentes reductores pueden estar tanto en

solución como adsorbidos sobre la superficie [45]-[46]. Las primeras aplicaciones de esta técnica utilizaron átomos de hidrógeno depositados a subpotenciales (UPD) como agentes reductores. Más recientemente se han utilizado monocapas UPD de *Cu* y *Pb*. Los iones de los metales nobles que se encuentran en solución oxidan la capa UPD, al tiempo que se adsorben y reducen. En este caso puede evaluarse la cantidad de material depositado a través de la determinación del cubrimiento UPD de la capa de material sacrificada.

3. *Deposición espontánea*

La deposición espontánea se lleva a cabo sumergiendo el metal base en una solución del segundo metal que se desea depositar. En este caso existen diversos métodos para las diferentes combinaciones de metales [47]-[49]. Si las condiciones de operación son tales que la variación de la energía libre de la reacción de desplazamiento de los átomos del sustrato metálico, por los iones metálicos de la solución es negativa se producirá la deposición espontánea, conocida usualmente como cementación. Un ejemplo de esto es la deposición de *Pt* sobre *Ru*.

4. *Deposición en vacío*

Este tipo de técnicas suele utilizarse para depositar metales sobre $Pt(hkl)$ [50]. Se pueden diferenciar:

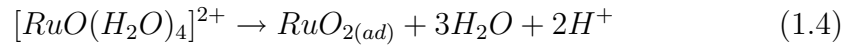
- Deposición física por evaporación o “sputtering”: es la más utilizada cuando se desea preparar depósitos de capas finas de metales nobles sobre superficies metálicas bien definidas.
- Deposición química en fase vapor (chemical vapor deposition, CVD): es un método químico para depositar delgadas capas de un material. En un proceso típico de CVD el sustrato es expuesto a uno o más precursores volátiles, que reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato para producir el depósito deseado.

Una de las ventajas de las técnicas de deposición en vacío es que la película resultante puede caracterizarse durante o inmediatamente después de

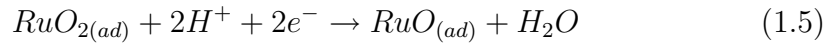
la deposición usando técnicas analíticas de ultra alto vacío (UHV), tales como espectroscopía electrónica Auger (AES) y difracción de electrones de baja energía (LEED).

1.2.5. Preparación de electrodos de *Pt-Ru*

En el caso particular de electrodos de tipo *Pt-Ru* existen datos bibliográficos que reflejan una amplia variedad de formas de obtención. La información acerca de la deposición espontánea por lo general indica que se utilizan soluciones de $RuCl_3$ en $HClO_4$ [28], [51]-[52], donde la concentración del metal en solución y el tiempo de deposición son variables que no están bien definidas y se modifican con el autor. En cuanto a la preparación de la solución de $RuCl_3$ se destaca la necesidad de dejarla envejecer con el objeto de que se formen especies complejas hidratadas de $Ru(IV)$ [47], las que son imprescindibles para que se lleve a cabo la deposición espontánea. Chrzanowski *et al.* [48] proponen que la misma ocurre mediante la reacción:



siendo el $RuO_{2(ad)}$ el que se reduce para generar el $RuO_{(ad)}$ según:



De la misma manera la especie $Ru(II)$ se puede generar directamente mediante la deposición del rutenio:



donde el rutenio se coadsorbe con los aniones (A^-) presentes en el medio, lo que permite explicar el elevado valor de potencial (> 800 mV vs. RHE) a circuito

abierto que adquiere el sistema durante la deposición tanto sobre superficies de $Pt(hkl)$ como sobre nanopartículas soportadas sobre carbón [28], [48].

El cubrimiento de los depósitos espontáneos de Ru sobre Pt depende de la orientación cristalográfica, siendo mayor para $Pt(100)$ respecto de los otros planos, lo que sugiere que la deposición es sensible a la geometría [48]. A medida que aumenta el tiempo de deposición, o la concentración de Ru en el baño electrolítico, se puede ver un incremento en el cubrimiento del Ru [28], [53]. Aún así, los estudios realizados demuestran que en una sola etapa de deposición espontánea no se puede superar el 20% de monocapa, tanto para las superficies de $Pt(hkl)$ [28], como sobre las nanopartículas de Pt [54]. Este hecho se lo relaciona con efectos estéricos, con la adsorción de aniones Cl^- que provienen del $RuCl_3$, y con otras especies de rutenio no reducibles que puedan estar presentes en la solución.

E. Herrero *et al.* [55] encontraron que los depósitos de Ru obtenidos espontáneamente tienen un arreglo en forma de islas de tamaño nanométrico. Las islas parecen ser de forma redonda, salvo en algunos casos donde se colapsan para formar islas más grandes. Lo más interesante es que por lo general las islas son monoatómicas. Varios autores [50], [56], [57] demostraron que se puede obtener un cubrimiento superficial de Ru mayor sobre $Pt(hkl)$ mediante la deposición espontánea repetitiva, aunque es muy escasa la información existente sobre la aplicación de esta técnica en nanopartículas de Pt .

En cuanto a la decoración electroquímica de la superficie de Pt con Ru , M. Watanabe y S. Motoo [21] fueron los pioneros de esta metodología. La deposición suele hacerse mediante la aplicación de un escalón de potencial. A potenciales mayores a los 0,9 V positivos respecto del RHE no se detecta deposición de Ru mediante voltametría cíclica. En el rango de potenciales entre 0,3-0,8 V vs. RHE, se observó la deposición de varias monocapas de Ru y además se encontró que el cubrimiento superficial aumentaba linealmente cuando disminuía el potencial, o cuando aumentaba el tiempo de deposición. Cuando el potencial es menor a 0,25 V vs. RHE se vio que el depósito se hacía masivo [55].

1.3. Antecedentes de la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*)

La reacción del electrodo de hidrógeno (*HER*) sobre platino ha sido objeto de numerosos estudios. Sin embargo la mayoría de ellos corresponden a la región de sobrepotenciales catódicos, donde ocurre la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*). Por el contrario, el estudio de la reacción anódica de oxidación de hidrógeno (*hor*) ha sido considerablemente menor.

El gran impacto que tuvieron las celdas de combustible tipo H_2/O_2 y la importancia que adquirió su desarrollo, fueron los factores que hicieron que la *hor* se empezara a analizar en mayor detalle. Sin embargo, la mayoría de los trabajos se han focalizado en el estudio de la reacción catódica de reducción de oxígeno, debido a que su cinética lenta produce elevados sobrepotenciales y mayor pérdida de eficiencia [58].

Por otra parte, otros trabajos estudian la *hor* en las condiciones experimentales correspondientes a la celda de combustible. Por lo tanto, las determinaciones se llevan a cabo en un ensamble membrana-electrodo (*MEA*). Este consiste en una membrana polimérica intercambiadora de iones (generalmente de *Nafion*) que actúa como electrolito y que tiene adosado a ambos lados el ánodo y el cátodo, constituidos básicamente por una película de papel o tela de carbón que soporta el catalizador. El sistema se completa con difusores de gases y conectores eléctricos [59]. En estas condiciones, para la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción en estudio a partir de los datos experimentales se requeriría la modelización de *todos* los procesos involucrados (distribución de corriente, transferencia de masa, etc.), utilizando un gran número de parámetros geométricos y propiedades de los materiales del sistema, lo que implicaría modelos extremadamente complejos para obtener resultados inciertos.

Por lo tanto, para conocer la actividad electrocatalítica de los materiales electródicos se deben diseñar experiencias donde las variables operativas puedan ser controladas. Para ello es necesario llevar a cabo el estudio en condiciones experimentales más sencillas y mejor definidas, utilizando solu-

ciones electrolíticas líquidas, un diseño de celda que minimice caídas óhmicas, condiciones de difusión controlada, etc.

El estudio cinético de la reacción de oxidación de hidrógeno requiere condiciones hidrodinámicas bien definidas durante las determinaciones experimentales debido a la fuerte contribución originada en la difusión del hidrógeno molecular, razón por la cual se suelen llevar a cabo con un electrodo de disco rotante [60]-[66]. En estas condiciones se puede considerar que el proceso difusional alcanza un estado estacionario. Se ha demostrado con esta técnica que la *hor* alcanza, a valores de sobrepotencial (η) bastante bajos, una densidad de corriente máxima (j_{max}). El origen de la misma suele asignarse al proceso de difusión, en cuyo caso este valor correspondería a la densidad de corriente límite (j_L). Ambos valores serán idénticos sólo si la concentración de hidrógeno molecular en la superficie del electrodo es nula. Si esta condición se cumple, j_L debería ser independiente de cualquier tratamiento previo del electrodo, así como de la naturaleza del mismo. Sin embargo, existen resultados experimentales descritos en la literatura que muestran un comportamiento diferente. En este sentido, estudios de la *hor* sobre electrodos de platino monocristalino muestran una sensibilidad de la reacción a la orientación cristalográfica de la superficie [67]-[69].

Otro resultado interesante se relaciona con la existencia de una ordenada al origen distinta de cero en la gráfica j_{max}^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$, donde ω es la velocidad de rotación [70]. Generalmente se trata de ajustar los resultados experimentales con líneas rectas que pasan por el origen, a pesar de que los puntos muestran claramente que esta no es la mejor correlación, lo que indica que los valores de corriente constante a altos sobrepotenciales no corresponden a j_L [67],[71],[72].

Por otra parte, otra aproximación usual consiste en la utilización del método de Levich-Koutecky para obtener la contribución activada (también denominada cinética o faradaica) a la corriente total. Este método originalmente desarrollado para su implementación en reacciones con control difusional no catalizadas fue extendido para el estudio de la *hor*. El aporte de ambas contribuciones se considera que obedece a la siguiente expresión aproximada:

$$j(\eta)^{-1} = j_a(\eta)^{-1} + j_L^{-1} \quad (1.7)$$

donde j_a es la densidad de corriente activada [24]. Por lo tanto, la gráfica de la inversa de la densidad de corriente a sobrepotencial constante en función de la inversa de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación debería resultar una recta cuya ordenada al origen corresponde a la inversa de j_a [73],[74]. Una vez obtenidos los valores de j_a para diferentes sobrepotenciales, a la relación entre éstos se la suele describir por la sencilla ecuación de Tafel:

$$j_a = j_o e^{2,3\eta/b} \quad (1.8)$$

La densidad de corriente de intercambio j_o y la pendiente de Tafel b constituyen los parámetros cinéticos experimentales. Sin embargo, este método aproximado tiene limitaciones y por lo tanto no es posible obtener valores confiables de dichos parámetros.

Otros estudios de la *hor* han sido realizados sobre electrodos comerciales formados por partículas de platino soportadas sobre un sustrato de alta área superficial (por ejemplo Vulcan XC72). Con ellos se preparan suspensiones acuosas, las que son depositadas sobre un electrodo rotante de carbón vítreo. Después de evaporar el agua, se recubre con una película de Nafion. De esta forma se logra realizar estudios cinéticos con un electrodo similar al de una celda de combustible, pero nuevamente se tienen otros factores que dificultan la interpretación de los resultados [75].

La alternativa a estos métodos aproximados es el desarrollo de las expresiones que describen la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno contemplando las contribuciones activadas de las etapas elementales y la contribución difusional del reactivo. El primer intento para obtener parámetros cinéticos elementales fue realizada por J.X. Wang *et al.* [74], aunque estos autores recurrieron a una descripción aproximada del proceso activado de la reacción. La resolución cinéticamente rigurosa de la *hor* fue desarrollada en *PRELINE* bajo el mecanismo cinético de Tafel-Heyrovsky-Volmer [70], [76].

La misma se llevó a cabo considerando simultáneamente los siguientes aspectos:

- a) La contribución difusional del hidrógeno molecular hacia la superficie del electrodo.
- b) Las velocidades de reacción directa e inversa de todas las etapas involucradas.
- c) Una adsorción tipo Frumkin del intermediario adsorbido.

Se dedujeron expresiones cinéticas para la dependencia $j(\eta)$ y para la dependencia del cubrimiento superficial del intermediario adsorbido con el sobrepotencial $\theta(\eta)$. A través de dicho formalismo cinético se demostró que existe una densidad de corriente límite cinética j_L^c que da lugar a un control cinético mixto. El proceso de adsorción disociativa del hidrógeno molecular (etapa de Tafel) define dicha corriente límite cinética cuando el cubrimiento superficial del intermediario adsorbido $H_{(ad)}$ se anula, manteniéndose un valor no nulo de la concentración superficial de hidrógeno molecular.

Estos resultados permitieron analizar e interpretar los aspectos cinéticos y difusionales que rigen la *hor* y a partir de éstos el desarrollo de un método generalizado para la obtención de los parámetros cinéticos elementales de la reacción de oxidación de hidrógeno. El mismo fue aplicado para analizar resultados experimentales obtenidos en un electrodo de disco rotante de platino policristalino [70]. También permitió correlacionar resultados experimentales obtenidos por S. Chen y A. Kucernak, quienes evaluaron la *hor* sobre microelectrodos de platino de diferentes radios [77]. Como la densidad de corriente límite difusional se incrementa con la reducción del diámetro del microelectrodo, sobre estos electrodos es posible observar una meseta (u onda) en la densidad de corriente. Sin embargo, el incremento de η vuelve a producir un incremento de $j(\eta)$ hasta alcanzar el valor correspondiente a la densidad de corriente límite difusional, cuando la concentración de H_2 se anula en la superficie del electrodo [78]. La meseta (u onda) se debe a la anulación del cubrimiento superficial del $H_{(ad)}$, la cual ocurre antes de la anulación de la concentración de H_2 .

1.3 Antecedentes de la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*)

Una alternativa diferente de material de electrodo para la reacción de oxidación de hidrógeno lo constituye un electrodo de paladio. Al contrario de la mayoría de los metales, el paladio tiene la capacidad de absorber fácilmente hidrógeno en la matriz metálica. Por lo tanto, resulta de interés el análisis de sus propiedades absorbentes y cómo las mismas pueden influenciar su comportamiento como electrocatalizador. El hidrógeno penetra en los sitios intersticiales de la red fcc del paladio generando el correspondiente hidruro, del que se conocen dos tipos α -Pd/H y β -Pd/H [79], [80]. Como la transición entre ambos hidruros se produce en el rango de sobrepotenciales de la *hor* se espera que el cubrimiento de $H_{(ad)}$ presente una discontinuidad al pasar de α -Pd/H a β -Pd/H y consecuentemente pueden existir diferencias en la actividad electrocatalítica de ambos tipos de hidruros. Por otra parte, no es conveniente llevar a cabo este estudio sobre paladio masivo debido a que el proceso de absorción impediría que la adsorción del intermediario arribe a un estado estacionario. En cambio si se dispone de una película delgada de paladio soportada sobre un sustrato impermeable al hidrógeno se debería arribar rápidamente a un estado de equilibrio entre los átomos de hidrógeno adsorbido y absorbido respectivamente, a partir del cual se podrá evaluar adecuadamente la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno sobre paladio.

En cuanto a la reacción de oxidación de hidrógeno sobre electrodos de rutenio puro, la bibliografía relacionada con este tema es absolutamente escasa. Este hecho probablemente se deba a que este metal tiende a sufrir procesos de oxidación y disolución preferencial en soluciones electrolíticas [24],[26].

H.A. Gasteiger *et al.* [24] llevaron a cabo experiencias sobre rutenio policristalino obtenido en un horno de fusión por arco eléctrico. Las gráficas de densidad de corriente en función del sobrepotencial para diferentes velocidades de rotación, obtenidas potenciodinámicamente a una velocidad de 20 mV s^{-1} , muestran un comportamiento muy diferente a las correspondientes al electrodo de platino. En ningún caso la dependencia de la densidad de corriente con el potencial alcanza una meseta, sino que por el contrario pasa por un máximo a un sobrepotencial cercano a $0,2 \text{ V}$ y luego decrece, siendo los valores de densidad de corriente alcanzados mucho menores que los correspondientes al platino

[24]. Este resultado fue interpretado cualitativamente como una reacción bajo control activado, concluyéndose que la actividad electrocatalítica del *Ru* para la *hor* es alrededor de un orden de magnitud menor que la del *Pt*. La caída prácticamente a cero de la corriente para sobrepotenciales mayores de 0,4 V se interpretó a través de la formación de una película de óxido de rutenio, aunque debe resaltarse que no realizaron ninguna medida cinética que fundamente este hecho.

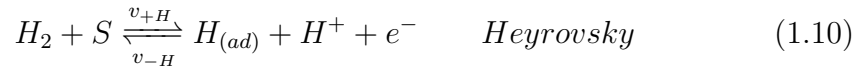
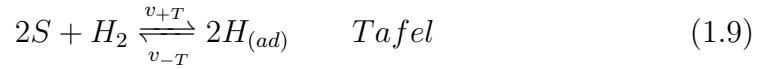
Por otra parte, H. Inoue *et al.* [81] llevaron a cabo un estudio de la *hor* sobre dos tipos de superficies monocristalinas, *Ru*(0001) y *Ru*(10-10) en soluciones de ácido sulfúrico y ácido perclórico. En este trabajo se concluyó también que la oxidación de hidrógeno ocurre bajo control activado. De la misma manera que H.A. Gasteiger *et al.* [24], las curvas $j(\eta)$ fueron obtenidas experimentalmente mediante la aplicación de barridos poteciodinámicos a 20 mV s⁻¹. En este caso también se observó la presencia de un pico debido a la oxidación del rutenio. Asimismo se demostró que la reacción tiene una marcada sensibilidad a la estructura cristalina, con mayor velocidad de reacción para la superficie *Ru*(10-10). Además, se analizó el efecto de la temperatura sobre la cinética de la *hor* en el rango 25-60 °C, encontrándose que la velocidad de reacción aumenta con la temperatura.

Los datos bibliográficos relacionados con la reacción de oxidación de hidrógeno puro sobre electrodos de platino-rutenio también son relativamente escasos, dado que la mayoría de los estudios corresponden a la reacción en presencia de monóxido de carbono. Por lo tanto, en este ítem sólo se analizarán los resultados obtenidos por H.A. Gasteiger *et al.* [24], [31] sobre un electrodo de disco rotante formado por una aleación masiva de *Pt-Ru* obtenida en un horno de fusión por arco eléctrico. La composición de la aleación determinada a través de espectroscopía de fluorescencia de rayos X fue de 48,5 % atómico de *Ru*, es decir que aproximadamente posee la misma proporción de ambos metales. Se verificó además por difracción de rayos X que la aleación es una solución sólida monofásica. Con ella se preparó un electrodo de disco rotante y se midieron las curvas de polarización para la *hor* obteniéndose dependencias $j(\eta)$ (a 20 mV s⁻¹) prácticamente idénticas a aquéllas correspondientes al

platino puro. Este comportamiento se explica considerando que, aún en el caso de que la actividad electrocatalítica del rutenio fuese nula, a las velocidades de rotación empleadas (entre 100 y 3600 rpm) el control difusional debido al transporte del hidrógeno hacia la superficie del electrodo enmascara cualquier disminución en la contribución activada a la densidad de corriente [24].

1.3.1. Ecuaciones cinéticas para la *hor*

Como se indicó en el ítem anterior, en el Area Electrocatálisis de *PRELINE* se desarrollan desde hace tiempo estudios cinéticos de la reacción del electrodo de hidrógeno, los que permitieron establecer la dependencia de la densidad de corriente en función del sobrepotencial, describiendo con una única expresión tanto la dirección catódica (*her*) como la anódica (*hor*) [70], [76], [78], [82]-[84]. Para ello se parte de aplicar a la reacción (1.1) el mecanismo de Tafel-Heyrovsky-Volmer:



donde S es un sitio activo sobre la superficie del electrodo.

La ocurrencia simultánea de dichas etapas elementales en estado estacionario impone la siguiente condición entre las velocidades de cada etapa elemental (v_i , $i = V, H, T$) y la velocidad de reacción neta (V):

$$2V = (v_V + v_H) = 2(v_H + v_T) = 2(v_V - v_T). \quad (1.12)$$

donde cada una de las v_i está definida como $v_i = v_{+i} - v_{-i}$, siendo v_{+i} y v_{-i} , las velocidades en el sentido directo e inverso respectivamente. Para

resolver (1.12) y obtener la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial se debe tener en cuenta que:

$$2FV = j \quad (1.13)$$

y que cada una de las velocidades de las etapas elementales requiere describir el proceso de adsorción del intermediario de reacción $H_{(ad)}$. Este fue desarrollado en base a un comportamiento tipo Langmuir [76], [83] o tipo Frumkin [82], [84]. Las expresiones de las velocidades de las etapas elementales utilizando este último tipo de adsorción son las siguientes:

$$v_V = v_V^e \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{(1-\lambda)u(\theta-\theta^e)} e^{\alpha_V f \eta} \quad (1.14)$$

$$v_V^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_V) f \eta}$$

$$v_H = v_H^e \frac{P_{H_2}^s}{P_{H_2}^e} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} e^{\alpha_H f \eta} \quad (1.15)$$

$$v_H^e \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{(1-\lambda)u(\theta-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_H) f \eta}$$

$$v_T = v_T^e \frac{P_{H_2}^s}{P_{H_2}^e} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-2\lambda u(\theta-\theta^e)} - v_T^e \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{2(1-\lambda)u(\theta-\theta^e)} \quad (1.16)$$

siendo P_{H_2} la presión de hidrógeno molecular, u el parámetro de adsorción de Frumkin, α_i ($i = V, H$) el factor de simetría de la etapa i , λ el factor de simetría de adsorción y $f = F/RT$. El supraíndice e corresponde a la condición de equilibrio y el s a la superficie del electrodo. Sustituyendo estas ecuaciones en (1.12) y teniendo en cuenta (1.13) se arriba a las expresiones generales que permiten describir la HER . Estas resultan de reemplazar la relación entre las presiones del hidrógeno molecular en términos de j y j_L , explicitando la contribución difusional de esta especie:

$$\frac{P_{H_2}^s}{P_{H_2}^e} = 1 - \frac{j}{j_L} \quad (1.17)$$

De esta manera se llega a:

1.3 Antecedentes de la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*)

$$j = \frac{v_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{u(\theta-\theta^e)} e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right]}{\left[\frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{F} + \frac{v_H^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} \right]} + \quad (1.18)$$

$$\frac{v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right]}{\left[\frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{F} + \frac{v_H^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} \right]}$$

$$j = \frac{v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{(2-\lambda)u(\theta-\theta^e)} \right]}{\left[\frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{2F} + \frac{v_H^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} + \frac{v_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \right]} + \quad (1.19)$$

$$\frac{v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{u(\theta-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right]}{\left[\frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{2F} + \frac{v_H^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} + \frac{v_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \right]}$$

$$j = \frac{v_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{u(\theta-\theta^e)} e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right]}{\left[\frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{2F} - \frac{v_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \right]} - \quad (1.20)$$

$$\frac{v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{(2-\lambda)u(\theta-\theta^e)} \right]}{\left[\frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{2F} - \frac{v_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \right]}$$

En cuanto a la variación del cubrimiento con el sobrepotencial, se de-

mostró que la dependencia está dada por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 & v_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{u(\theta-\theta^e)} e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right] \\
 & \quad \times \left[\frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{2F} - \frac{v_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \right] \\
 & + v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{u(\theta-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right] \\
 & \quad \times \left[\frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{2F} - \frac{v_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \right] \\
 & - v_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{u(\theta-\theta^e)} e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right] \\
 & \quad \times \left[\frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{F} - \frac{v_H^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} \right] \\
 & + v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{(2-\lambda)u(\theta-\theta^e)} \right] \\
 & \quad \times \left[\frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{F} - \frac{v_H^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} \right] = 0
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

Como puede apreciarse, en las ecuaciones (1.18 - 1.21) aparecen los siguientes parámetros: las velocidades de equilibrio de las etapas elementales v_i^e ($i = V, H, T$), el cubrimiento de equilibrio θ^e , u , λ y los α_i . Este conjunto de parámetros que caracterizan la *HER* tanto en dirección anódica como catódica y que están determinados por la naturaleza de la interfase (medio, electrodo, etc.) se denominan parámetros cinéticos elementales. Es importante resaltar que conocidos éstos se puede, a diferencia de los parámetros cinéticos experi-

mentales, reproducir la HER en todo su dominio experimental ($-0,4 < \eta / V < 0,6$).

1.4. Antecedentes de la reacción de oxidación de CO (*coor*)

La diferencia de potencial eléctrico entregada por una celda de combustible PEMFC H_2-O_2 que utiliza Pt como electrocatalizador y es alimentada con hidrógeno puro varía entre 0,8 y 1 V dependiendo de la corriente drenada, como se ilustra en la Figura 1.2 [85]. En cambio, en presencia de 0,1 % de CO en el H_2 , el sobrepotencial en el ánodo se incrementa entre 0,5 y 0,6 V (ver la curva en línea de puntos de la Figura 1.2), con lo que el voltaje de celda se reduce a solamente 0,4 - 0,5 V. Este comportamiento se debe a la fuerte adsorción de monóxido de carbono sobre la superficie del Pt , la que produce una inhibición de los sitios activos en los que debe adsorberse el intermediario de la reacción de oxidación de hidrógeno.

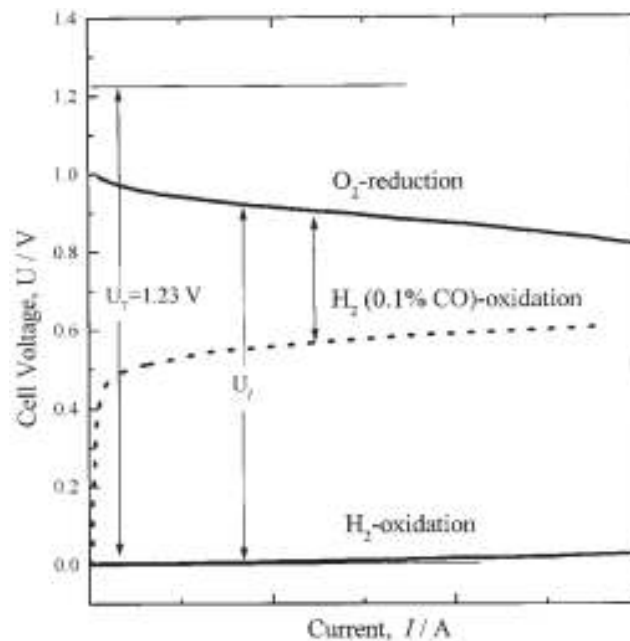


Figura 1.2: Dependencia corriente-potencial de una celda de combustible [85].

1.4.1. Evidencia de la existencia de la especie $CO_{(ad)}$

La adsorción del monóxido de carbono sobre metales es un proceso que se estudia hace más de cincuenta años, debido no sólo a la inhibición que produce sobre los materiales electrocatalíticos utilizados en las celdas de combustible, sino a que en muchos procesos de catálisis heterogénea el CO presente inhibe sitios activos del material catalítico con la consecuente disminución de la actividad catalítica.

Para poder llevar a cabo estudios cinéticos y poder desarrollar los correspondientes mecanismos, se ha recurrido a diversas técnicas de detección de las especies adsorbidas sobre la superficie electroactiva. En este sentido, existen dos formas de estudiar electroquímicamente la oxidación del CO . Una de ellas implica la preadsorción de una monocapa de CO , la que luego se oxida en ausencia de CO en el medio electrolítico, conocida como “stripping”. En la otra se analiza la oxidación continua del CO , con una concentración constante del mismo en el medio. En cuanto a las técnicas de preadsorción de una monocapa de CO , el stripping voltamétrico y el stripping cronoamperométrico son los más utilizados. H. Kita *et al.* [86] analizaron el efecto del CO adsorbido a dos potenciales diferentes sobre la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*) mediante stripping. En su trabajo muestran que si la especie $CO_{(ad)}$ es adsorbida a 0,1 V (vs. RHE), el pico de oxidación aparece en el voltograma a un potencial menor que si la especie se adsorbe a 0,5 V.

Por otra parte, J. Bett *et al.* [87] comparan la quimisorción del CO medida en fase gaseosa con la electrosorción sobre partículas de Pt dispersas sobre carbón, evaluada mediante voltametría cíclica. Ellos encontraron que en ambos casos la estequiometría de quimisorción era similar. Evaluaron la cantidad de átomos de hidrógeno y de moléculas de CO adsorbidas a través de la carga voltamétrica para cada caso, para lo que consideraron que la transferencia electrónica era de 1 y 2 electrones respectivamente. Así, concluyeron que la relación de átomos de hidrógeno por átomos de Pt era cercana a la unidad, mientras que la relación para las moléculas de CO tomaba valores entre 0,8 y 1,0. También se menciona la efectividad de la aplicación de altos potenciales anódicos para limpiar la superficie del material electródico.

Existen otras técnicas no electroquímicas para la evaluación de la adsorción

1.4 Antecedentes de la reacción de oxidación de CO (coord)

y oxidación del CO sobre el Pt y otros metales. Entre ellas se pueden mencionar: Fourier Transform Infrared Spectroscopy in situ (FTIR), X-ray Absorption Spectroscopy in situ (XAS), X-ray Near Edges Absorption Spectroscopy (XANES), Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Differential Electrochemical Mass Spectroscopy (DEMS) y Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM).

Para poder entender mejor los resultados espectroscópicos, se analiza el sistema $Pt-CO$ desde un punto de vista electrónico. Así, G. Blyholder [85] consideró que la fuerza del enlace entre una molécula de CO y un metal se basa en la transferencia electrónica de los dos electrones del orbital 5σ del CO , y la subsecuente retrodonación de dos electrones de los orbitales d del metal a los orbitales antienlazantes $2\pi^*$ vacíos del CO , debilitando el enlace $C = O$. Este análisis se esquematiza en la Figura 1.3 [88].

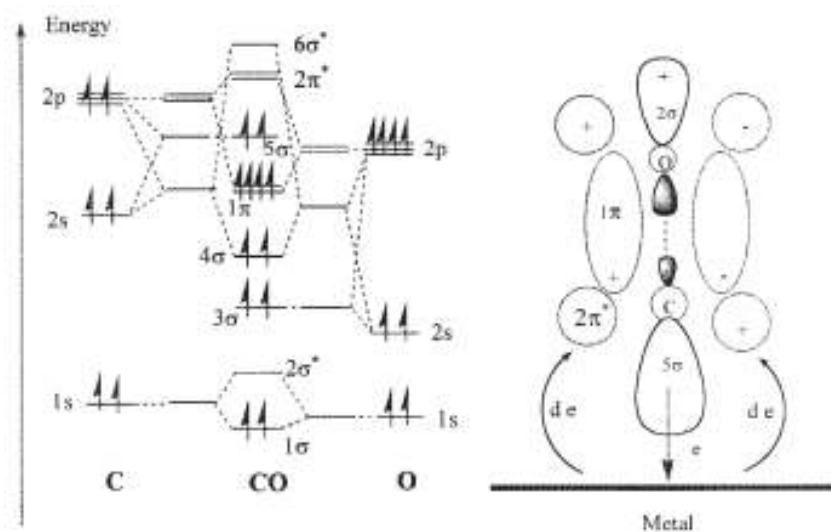


Figura 1.3: Niveles de energía del CO y formación del enlace CO -metal [88].

Asimismo, se determinó mediante espectroscopía IR que el CO se puede adsorber de modo lineal (CO_l) o puente (CO_b , b de bridge-bonded), ver Figura 1.4. Aunque, se determinó que en medio ácido la forma lineal es la más abundante sobre electrodos de Pt policristalino. Por su parte, K. Kunimatzu y colaboradores [89]-[91], utilizando espectroscopía IR in situ sobre un elec-

trodo liso de *Pt* en medio ácido, analizaron la dependencia de la adsorción del *CO* con el potencial eléctrico, concluyendo que la especie predominante es la linealmente adsorbida, y que la concentración de la especie tipo puente era muy baja. Además, observaron que la oxidación del *CO* adsorbido a 0,4 V (vs. RHE) ocurría primero en los bordes de las islas de *CO* y que involucraba moléculas de agua adsorbidas en la región adyacente. Entre otros aspectos relevantes obtenidos del análisis de la frecuencia de estiramiento y del ensanchamiento de las bandas de adsorción de IR, observaron que el CO_b se oxida a aproximadamente 0,2 V, mientras que el CO_l comienza a oxidarse a partir de los 0,35 V. Estos autores también proponen que la diferencia en el comportamiento de las especies adsorbidas a diferentes potenciales se debe a la modificación de la superficie cristalográfica del *Pt*.

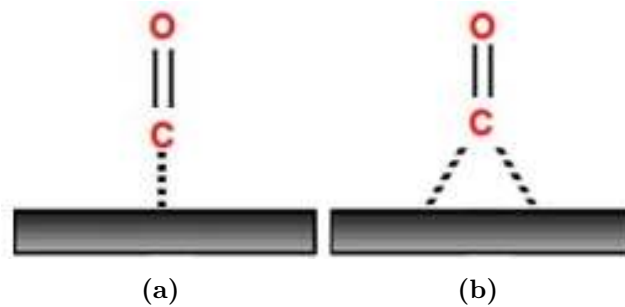


Figura 1.4: Formas de adsorción del *CO*: (a) lineal y (b) puente.

Por otra parte, S. Taguchi *et al.* [92] también estudiaron la adsorción del *CO* en *Pt* policristalino mediante voltametría y espectrometría FTIR in situ. Ellos muestran que el pico que se observa entre 0,41 y 0,45 V (vs. RHE) en el voltograma, luego de adsorber *CO* sobre *Pt*, corresponde a la oxidación del *CO* adsorbido como puente, lo que confirmaron mediante la banda de IR que aparece a 1850 cm^{-1} .

En un estudio realizado por W.F. Lin *et al.* [93] con electrodos bien caracterizados de *Pt*(111) modificados con *Ru*, mediante voltametría cíclica y espectroscopía FTIR in situ, observaron que la actividad catalítica para electrooxidar *CO* de los electrodos de *Pt*(111)-*Ru* era mucho mayor que para el *Ru* puro y para aleaciones de *Pt-Ru* (50:50). Las experiencias que realizaron

les permitió observar que la fuerza del enlace $Ru-CO$ disminuía, mientras que la del enlace $Pt-CO$ aumentaba. Además pudieron concluir que la electrooxidación del CO ocurre preferentemente sobre las islas de Ru y que el CO adsorbido sobre el Pt tiende a migrar hacia ellas.

La dependencia de la electrooxidación del CO con el potencial de saturación del sistema con CO se determinó para un electrodo policristalino de Pt en un rango de pH entre 0,3 - 1,3, mediante el uso de voltametría cíclica y espectroscopía FTIR in situ [94]. Estos autores observaron que las bandas de IR para las especies adsorbidas en forma lineal y puente desaparecen a casi el mismo valor de potencial, lo que mostraría que el pico principal del CO quimisorbido correspondería a ambas formas. A medida que se aumentó el pH observaron que la relación entre la especie puente y la lineal aumentaba, mientras que la frecuencia de estiramiento de ambas especies disminuía. También se encontró en este trabajo que para todos los valores de pH la intensidad de la banda del CO adsorbido linealmente aumenta con el potencial hasta los 0,4 V, mientras que la del CO puente disminuye. Este comportamiento fue atribuido a una disminución de la retro-donación de los orbitales d del metal a los orbitales moleculares antienlazantes $2\pi^*$ del CO quimisorbido.

V. Stamenkovic *et al.* [95] encontraron que en la región de potencial donde la superficie de $Pt(111)$ está prácticamente libre de CO , la frecuencia de vibración de éste exhibía un inusual corrimiento hacia el azul. Asimismo explicaron este comportamiento en términos de la compresión y disipación de las islas de CO durante la oxidación, en la que ocurre un proceso competitivo de adsorción de iones inactivos del electrolito soporte y de las especies OH reactivas.

Utilizando voltametría cíclica y difracción de rayos X, B.N. Grgur *et al.* [88] estudiaron el efecto del tipo de superficie del Pt en la electrooxidación del CO . Asimismo propusieron un mecanismo de oxidación, donde se distinguen dos tipos de especies $CO_{(ad)}$ según el potencial aplicado. La primera sería una especie generada a bajos potenciales, en un estado débilmente enlazado a la superficie. La segunda especie, que se adsorbe a altos potenciales, esta fuertemente enlazada a la superficie del catalizador.

Estudios basados en datos obtenidos mediante XPS [16] permitieron observar que existe un cambio en la estructura electrónica del Pt como consecuencia

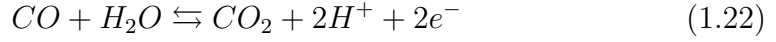
del agregado de un segundo metal. Un corrimiento positivo en la energía de enlace de los orbitales $4f$ y $4d$ del Pt fue observado en las aleaciones tolerantes al CO , mientras que para las aleaciones no tolerantes al CO el corrimiento fue negativo. En este sentido, la formación de una aleación altamente tolerante al CO , a través del agregado de un segundo metal no precioso (por ejemplo: Mo, Co, Ni), provoca un aumento de la vacancia del orbital $5d$ del Pt . Entonces el cubrimiento de CO disminuye debido a la reducción de la donación electrónica del Pt al orbital $2\pi^*$, lo que se manifiesta a través de un debilitamiento en el enlace entre el Pt y el CO observado en el espectro FTIR.

S. Bruckenstein y R.R. Gadde [96] fueron los primeros en proponer el uso de la espectroscopía de masa para estudiar reacciones electroquímicas con productos volátiles, técnica denominada DEMS. Posteriormente se desarrolló un tipo de celda dual de capa delgada que permite la combinación de las técnicas DEMS y EQMC [97]-[98]. De esta manera es posible realizar en tiempo real la detección de productos volátiles y de especies depositadas o disueltas. Así, Z. Jusys *et al.* [97]-[98] estudiaron la oxidación del CO preadsorbido en ácido sulfúrico sobre Pt , aleaciones de $Pt-Ru$ y catalizadores de gran área de $Pt-Ru$ con diferente relación $Pt : Ru$. Para las aleaciones de $Pt-Ru$ observaron que existe una fuerte adsorción de aniones aún a 0 V vs. RHE. Por otro lado, para los electrodos de gran área pudieron concluir que existe en el stripping del CO una contribución de la carga de la doble capa que aumenta con el contenido de Ru , que el potencial del pico del stripping del CO se ve afectado por el contenido de Ru y que la oxidación del CO empieza a aproximadamente 0,3 V (o sea unos 0,15 V antes que para el Pt).

1.4.2. Mecanismo de reacción para la *coor*

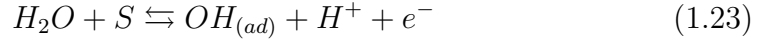
Con la finalidad de evitar la presencia de $CO_{(ad)}$ sobre la superficie del material electroactivo, la oxidación electroquímica del CO (*coor*) se ha convertido en uno de los aspectos más estudiados para el desarrollo de las celdas de combustibles. Para reducir la presencia del $CO_{(ad)}$ de la superficie se requiere de alguna fuente de oxígeno adyacente al sitio ocupado por el $CO_{(ad)}$, de modo de posibilitar su oxidación a CO_2 y así liberar los sitios inhibidos. La reacción

global para la *coor* sobre el Pt se puede escribir como:



siendo los detalles del mecanismo cinético un tema que aún no está resuelto.

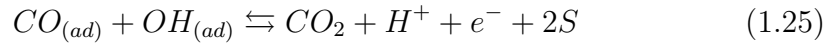
De acuerdo con un trabajo pionero de S. Gilman [99], la electrooxidación del CO puede interpretarse en base al mecanismo de adsorción de Langmuir-Hinshelwood. En este mecanismo se considera que los sitios libres del metal se activan mediante la adsorción de grupos $OH_{(ad)}$, que se generan mediante la disociación de moléculas de agua sobre el catalizador:



donde S es un sitio libre de la superficie. Del mismo modo, los sitios libres del metal adsorben CO :



y generan la especie adsorbida $CO_{(ad)}$. La especie $OH_{(ad)}$ es la fuerte donora de oxígeno, que al estar presente sobre el metal en las proximidades de los $CO_{(ad)}$, permite que la superficie se libere de los contaminantes a través de la generación de CO_2 :



La evidencia de que el $OH_{(ad)}$ es una especie activa en la reacción (1.25) está dada por la proximidad del potencial de electroadsorción del OH con el potencial de oxidación del CO . La formación de los grupos $OH_{(ad)}$ sobre Pt se encuentra entre 0,5 y 0,8 V (vs. RHE), lo que representa la principal razón por la cual el Pt oxida el CO en esa región de potencial. Aunque debe mencionarse que existiría una pequeña contribución al proceso de oxidación del $CO_{(ad)}$ a potenciales menores, entre 0,3 y 0,5 V (zona conocida como de preoxidación). Sin embargo, esta evidencia es altamente cuestionable dada la forma en que se evalúa (potenciodinámicamente) como será analizado en los Capítulos 5 y 6. Para que la *coor* ocurra a potenciales menores, debe encontrarse la forma de proveer a la superficie con $OH_{(ad)}$ a esos potenciales en las regiones adyacentes al lugar en que se encuentra la especie $CO_{(ad)}$.

La velocidad de la reacción (1.25) depende fuertemente de la velocidad de la difusión superficial, que determina la distribución espacial de los reactivos en la superficie. Expresiones analíticas para la velocidad de la reacción global pueden obtenerse en base a dos casos extremos [100]-[101] :

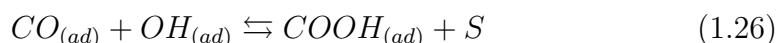
- *Aproximación del campo medio*: se considera que los reactivos están totalmente mezclados en la superficie de reacción y que la velocidad de la reacción es proporcional al promedio del cubrimiento de los componentes reaccionantes [100]. Esta aproximación es razonable si el proceso de difusión superficial es mucho más rápido que la reacción propiamente dicha.
- *Modelo de nucleación y crecimiento*: en este caso se considera la existencia de una monocapa de CO superficial, ocurriendo la adsorción del OH mediante nucleación en determinados sitios, por ejemplo, en defectos de la monocapa de CO . La reacción ocurre en los bordes de estos sitios, provocando la formación de islas y su crecimiento.

B. Love y J. Lipowski [101] analizaron la *coor* basándose en el mecanismo de nucleación y crecimiento. Para ello, consideraron que la oxidación de la monocapa de CO adsorbido comienza en los agujeros y defectos de dicha capa, donde el OH se adsorbe. Estos defectos actúan como centros de nucleación para la reacción de oxidación y el agujero crece a medida que el CO , que se encuentra en la periferia del agujero, es desplazado por los $OH_{(ad)}$. Este mecanismo de nucleación y crecimiento difiere completamente del mecanismo de “campo medio”, donde los CO y OH están mezclados y difunden sobre la superficie, como propone M.T.M. Koper [102]. La dependencia con el tiempo de nucleación permite distinguir dos zonas o regímenes [103]:

- Nucleación instantánea: la nucleación es rápida y los agujeros son ocupados instantáneamente.
- Nucleación progresiva: la velocidad de nucleación es lenta.

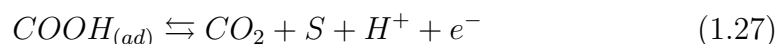
De acuerdo con los resultados experimentales de B. Love y J. Lipowski [101], a bajos potenciales la *coor* es progresiva, mientras que a altos potenciales el proceso de oxidación es instantáneo.

Trabajos realizados por E. Santos *et al.* [104], E. Herrero *et al.* [105] y B. Andreaus *et al.* [106], sugieren que la reacción (1.25) ocurre en dos etapas. En primer lugar se plantea una etapa intermedia lenta independiente del potencial:

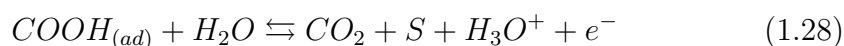


De esta manera, (1.23) y (1.24) son las etapas rápidas en el mecanismo de la reacción, mientras que (1.26) es la etapa determinante de la velocidad. La reciente detección de la especie $COOH_{(ad)}$ en la electrooxidación de monocapas de *CO* sobre *Pt* mediante FTIRS permitiría consolidar la ocurrencia de la etapa (1.26) en el mecanismo de la reacción de oxidación de *CO* [107].

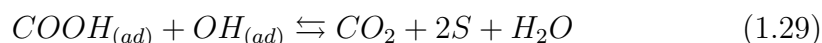
La remoción electroquímica del $COOH_{(ad)}$ se encuentra aún en discusión. Algunos proponen que puede ocurrir mediante un paso unimolecular de descomposición:



o a través de una reacción electroquímica entre dos moléculas:



o directamente mediante un paso puramente químico que involucre un grupo $OH_{(ad)}$:



como sugieren algunos cálculos DFT [108], [109].

1.5. Antecedentes de la *hor* en presencia de *CO*

La desactivación del material electrocatalítico debida a la adsorción de moléculas de *CO* que suelen encontrarse presentes en el hidrógeno utilizado como combustible constituye un impedimento en el desarrollo de las celdas de combustible. En este sentido, la combinación de materiales que logren la mejor eficiencia en el funcionamiento del ánodo de la celda es aún un tema en desarrollo. El caso más estudiado, debido a su supuesta capacidad para tolerar

el CO , es el de electrodos de tipo $Pt-Ru$ dispersos sobre carbón, diseñados de forma tal que se optimice el uso de las ventajas que ofrece cada material. Así, el Pt aportaría los sitios para la reacción de oxidación de hidrógeno, mientras que el Ru suministraría los grupos $OH_{(ad)}$ superficiales que favorecen la desinhibición de los sitios de Pt con CO adsorbido. En cuanto a la reactividad del Pt y del Ru frente a la hor , el Pt presentaría una capacidad electrocatalítica de al menos un orden de magnitud superior. Por otra parte, la presencia de los grupos $OH_{(ad)}$ aportados por el Ru permitiría que la oxidación del CO ocurra a sobrepotenciales mucho menores. En este sentido, algunos estudios de oxidación de hidrógeno para mezclas de H_2/CO realizados sobre electrodos de $Pt-Ru$ muestran una reactividad superior en comparación con la de los metales utilizados por separado.

Para poder determinar las propiedades electrocatalíticas de diferentes materiales, debido a la fuerte contribución difusional de la cinética de la hor , se necesita hacer uso de electrodos de disco rotante (EDR). T.J. Schmidt *et al.* [110] desarrollaron un EDR colocando una determinada cantidad de catalizador comercial (20% $Pt/Vulcan$ marca E-TEK) sobre un sustrato de carbón vítreo mediante una delgada capa de Nafion. Las condiciones de transporte de masa se mejoraron mediante la minimización de la formación de aglomerados de partículas y la disminución del espesor de la película de Nafion. De esta manera estudiaron la tolerancia al CO de dicho material electrocatalítico en las condiciones operativas de las PEMFC y analizaron la viabilidad del método de preparación de EDR propuesto para realizar estudios cinéticos. Los autores encontraron que sobre este material la actividad de oxidación del CO en ausencia de H_2 aumenta cuando se disminuye la presión parcial de CO , o sea que la $coor$ sería de orden negativo respecto de la presión parcial del CO . Por otra parte, para la oxidación del H_2 en presencia de CO proponen distinguir dos mecanismos:

- A *bajos sobrepotenciales*: la oxidación de H_2 ocurre en los sitios libres de la capa de CO adsorbido. Esta región se caracteriza por una alta pendiente de Tafel del orden de 900 mV dec^{-1} .
- A *altos sobrepotenciales*: la oxidación del H_2 y del CO ocurren simultánea-

mente. En este rango la pendiente de Tafel toma valores más pequeños (≈ 80 a 120 mV dec^{-1}).

Diversos autores estudiaron el efecto de la adsorción del CO sobre la hor para monocristales de Pt [111]-[112]. Los resultados obtenidos muestran que el comportamiento del $CO_{(ad)}$ es similar al observado para CO puro.

1.6. Estudios teóricos

Con el advenimiento de herramientas computacionales más poderosas y el desarrollo de algoritmos más eficientes, se ha comenzado a avanzar en el análisis teórico de los procesos electrocatalíticos [113]. Como la acción de un catalizador depende del arreglo atómico y de su correspondiente caracterización electrónica, cuando los detalles microscópicos se tornan inaccesibles experimentalmente, los estudios teóricos de las estructuras electrónicas pueden aportar información relevante tanto del mecanismo de operación de un catalizador determinado, como de ciertos factores que deban ser optimizados. Esto es posible porque en primer lugar se han producido enormes avances teóricos en la ciencia de superficies, orientados a la comprensión de estructuras y procesos superficiales en base al análisis de interacciones electrónicas. Para ello se utilizan métodos tales como cálculos mecanocuánticos basados en primeros principios (*ab initio*), Monte Carlo (MC), Monte Carlo cinético (KMC), dinámica molecular (MD) y teoría del funcional de la densidad (DFT), así como combinaciones de los mismos.

En el caso particular del material electrocatalítico que se utiliza en las celdas de combustible, existen diversos trabajos en los que se evalúa la variación de la estructura electrónica del catalizador (ya sea Pt o mezclas de tipo $Pt-M$) en presencia de las diferentes especies adsorbidas (H , CO , etc.). En cuanto a los avances en los estudios teóricos de la hor , que es la reacción de interés para esta tesis, se puede mencionar que es posible simular en cierta forma una interfase electroquímica incluyendo algunas moléculas de agua y un campo eléctrico en el sistema [114],[115]. Una etapa de reacción puramente química tal como la de Tafel (descomposición de la molécula en dos átomos de hidrógeno adsorbidos) puede ser descripta a través de DFT. Sin embargo las etapas de transferencia de carga, como las de Volmer o Heyrovsky, dependen de la estructura de la

doble capa y de la interacción del protón con el agua. Cálculos realistas de dichas etapas requerirían ensambles de gran tamaño, los que estarían fuera de los límites de las computadoras actuales [116],[117]. Un modelo alternativo que combina teorías de transferencia electrónica de esfera externa con cálculos DFT, permite describir el proceso electrocatalítico a través de la interacción entre los reactivos y la banda electrónica del metal [118]-[120].

Asimismo, al fijar las bases sobre las cuales se realizarán los cálculos teóricos debe considerarse que en las reacciones electroquímicas interviene tanto la carga superficial del electrodo como el potencial eléctrico aplicado al mismo, por lo que no resulta sencillo incluir ambos efectos en una forma realista. Por lo tanto, el análisis de la actividad electrocatalítica de diferentes materiales para la reacción del electrodo de hidrógeno desde un punto de vista teórico es un área de gran actualidad en la que están involucrados diversos grupos de investigación. No obstante, si bien han realizado importantes avances, aún se está lejos de poder describir razonablemente la ocurrencia de los fenómenos determinantes de la reacción electrocatalítica. Realizadas estas consideraciones previas, a continuación se presentan algunos resultados que pueden resultar de interés.

Mediante el método relativista *density-functional self-consistent field* $X\alpha$, M.S. Liao *et al.* [121] estudiaron la adsorción de CO sobre Pt y Ru puros, así como sobre superficies de tipo $Pt-M$ ($M = Ru, Sn, Ge$). En su trabajo muestran que las propiedades que calcularon se correspondieron correctamente con los datos experimentales. Para el caso de una superficie de Pt en la que se sustituyó uno de sus átomos con un átomo M diferente encontraron que la estructura electrónica de la superficie cambiaba, debilitándose la fuerza del enlace $Pt-CO$. También observaron que generalmente disminuye la frecuencia de estiramiento del monóxido de carbono adsorbido. En cuanto a los metales sustitutos M , arribaron a la conclusión de que el rutenio y el estaño cumplen el rol de disociar el agua para generar OH adsorbidos. Por lo tanto, el efecto en el aumento de la actividad catalítica de un metal de tipo M aleado en la superficie del material electrocatalítico se debería a una modificación al mismo tiempo del enlace $Pt-CO$ y de la disociación del agua. También se menciona que la variación de las proporciones de los átomos aleados no tiene un efecto

significativo en la tolerancia al CO .

Por otra parte, M.T.M. Koper *et al.* [122] a través del uso del método de DFT, analizó la adsorción del monóxido de carbono y de los grupos hidroxilos sobre platino, rutenio y una serie de aleaciones de platino-rutenio. Entre los resultados que estos autores destacan se encuentra la diferencia de actividad de electrodos obtenidos a partir de deposición de Pt sobre Ru y viceversa. En este sentido, ellos observaron que se debilitaba la fuerza del enlace del CO sobre estructuras de tipo $Pt_{ML}/Ru(0001)$, mientras que para estructuras de tipo $Ru_{ML}/Pt(111)$ ocurría lo opuesto. Se puede explicar este comportamiento de las aleaciones mediante el modelo de corrimiento de la banda d de Hammer y Nørskov. Otro aspecto que se resalta en este trabajo es que, si bien se requiere de materiales que sean poco afines a la adsorción del CO , se necesita que tengan una alta energía de enlace del OH , para que de esta manera sean buenos catalizadores de la oxidación del CO . Si la reacción de interés es la de oxidación de hidrógeno sobre catalizadores que se puedan contaminar con CO , entonces es conveniente el uso de materiales con baja afinidad a la adsorción del CO , a la vez que alta para la adsorción del OH . Este es el caso de los catalizadores de tipo $Pt_{ML}/Ru(0001)$. En cambio, cuando el proceso de interés es por ejemplo la oxidación de metanol, la oxidación del CO es la etapa limitante si se tienen suficientes sitios de Pt . Consecuentemente en este último caso son de mayor utilidad materiales de tipo $Ru_{ML}/Pt(111)$.

1.7. Objetivos de la Tesis

El trabajo de tesis se centrará en el análisis de diferentes aspectos vinculados con:

- La cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*).
- La cinética de la reacción de oxidación de monóxido de carbono (*coor*).
- La ocurrencia en simultáneo de la *hor* y la *coor*.

En particular se llevarán a cabo las siguientes actividades:

1. *Estudio de la hor sobre electrodos de película delgada de Pd.*

Se pretende obtener los parámetros cinéticos de la *hor* sobre este metal y dilucidar si existen diferencias en la actividad electrocatalítica (parámetros cinéticos) para las dos formas de hidruros, α -Pd/H y β -Pd/H, cuya transición de fases tiene lugar en el rango de sobrepotenciales de la reacción.

2. *Análisis de la influencia de la adsorción de hidroxilos ($OH_{(ad)}$) sobre la hor.*

Se estudiará la *hor* sobre electrodos de *Pt* y de *Ru* en el dominio de potenciales donde la electroadsorción de los *OH* compite con la adsorción del hidrógeno. Este fenómeno se verifica a sobrepotenciales mayores a los usualmente analizados. A partir de la evidencia experimental, se intentará proponer un mecanismo que permita caracterizar el rol del *OH* en la *hor*.

3. *Estudio cinético de la coor en medio ácido.*

Se evaluará la reacción de oxidación de *CO* en estado estacionario sobre electrodos de disco rotante de *Pt*, *Ru* y de *Pt-Ru*. Se intentará describir mediante un mecanismo cinético los resultados experimentales y así acceder a los parámetros cinéticos elementales.

4. *Análisis de la influencia de la presencia de CO en el H₂ sobre la cinética de la hor.*

Se realizarán experiencias en estado estacionario para la evaluación de la *hor* en presencia de diferentes concentraciones de *CO* (100, 50, 20 y 0 ppm) sobre electrodos de disco rotante de *Pt*, *Ru* y de *Pt-Ru*. Se intentará explicar las dependencias obtenidas a partir de la evaluación de la diferencia entra la respuesta del electrodo de *Pt-Ru* y la suma de las respuestas de *Pt* y *Ru*.

Capítulo 2

Experiencias: generalidades y equipamiento

2.1. Introducción

Una reacción electroquímica se caracteriza por involucrar electrones como reactivos o productos, y además por llevarse a cabo en una interfase. La misma se origina en el contacto entre un conductor electrónico (electrodo) que actúa como fuente o sumidero de electrones, y un conductor iónico (solución electrolítica) que puede contener especies que participan en la reacción. En este tipo de reacciones se genera un flujo de electrones que se mide como una corriente eléctrica. Como consecuencia, a diferencia de las netamente químicas, las reacciones electroquímicas ofrecen la ventaja de poder ser controladas de forma sencilla mediante la corriente, que es directamente proporcional a la velocidad de la reacción. También permite la evaluación de los parámetros cinéticos sin tener la necesidad de realizar cambios en la concentración de las especies reaccionantes (las cuales pueden considerarse invariantes), ni del volumen de reacción.

Una de las reacciones electroquímicas a ser estudiadas en la presente tesis es la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*, hydrogen oxidation reaction), la que en medio ácido se puede escribir como:



El reactivo de la *hor* es el hidrógeno molecular y debido a su baja solubilidad en las soluciones electrolíticas usuales, la velocidad queda limitada por la llegada del reactivo a la superficie del electrodo. Por lo tanto esta reacción posee un control mixto, es decir que tiene una contribución activada y una contribución por transferencia de masa [81].

Para poder realizar la determinación de los parámetros cinéticos que caracterizan a la *hor* sobre diferentes materiales a través de la dependencia experimental $j_{exp}(\eta)$, es imprescindible que se tenga en cuenta que:

- La densidad de corriente medida experimentalmente ($j_{exp}(\eta)$) es la integral de la densidad de corriente local ($j(\eta, x, y, z)$) sobre toda la superficie del electrodo (S):

$$j_{exp}(\eta) = \frac{\int_s j(\eta, x, y, z) dS}{\int_s dS} \quad (2.2)$$

Por lo tanto para que se verifique la identidad:

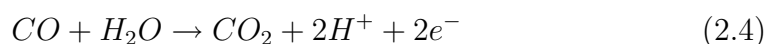
$$j_{exp}(\eta) = j(\eta) \quad (2.3)$$

donde $j(\eta)$ es la densidad de corriente verdadera, la reacción debería ocurrir en una superficie electródica plana, con factor de rugosidad unitario y sin distribución de corriente.

- Es conveniente medir el potencial del electrodo mediante el uso de un electrodo reversible de hidrógeno en el mismo medio. En este caso, asegurando la saturación con hidrógeno molecular de la solución electrolítica en las mismas condiciones que el electrodo de referencia, el potencial leído coincide con el sobrepotencial.
- La densidad de corriente experimental $j_{exp}(\eta)$ debe ser estacionaria en el tiempo. Si bien las experiencias potenciodinámicas permiten obtener una rápida idea de la conducta catalítica de un determinado material, este tipo de experiencias suele también mostrar aportes capacitivos y de histéresis bastante pronunciados, que dificultan la evaluación precisa de los parámetros cinéticos de la reacción electroquímica, ya que las dependencias obtenidas deben ser interpretadas a partir de un sistema de ecuaciones diferenciales que no tienen solución analítica [123].

Otro factor que debe contemplarse en el diseño de las experiencias es la fuerte dependencia de la velocidad de reacción con el flujo de hidrógeno molecular desde el seno de la solución hacia el electrodo. Se debe poder mantener el estado estacionario en los procesos de transferencia de masa (llegada de H_2 y salida de H^+) involucrados en la *hor*. Este aspecto es fundamental dado que el desarrollo formal de las velocidades de las etapas elementales del proceso a estudiar involucra las concentraciones superficiales de las especies, las que son diferentes de las concentraciones en el seno de la solución. Es posible controlar el flujo difusional a través de condiciones geométricas, mediante el uso de microelectrodos. También es factible que el flujo difusional sea controlado fluidodinámicamente mediante el uso de electrodos de disco rotante (EDR)[70]. En este trabajo de tesis las dependencias experimentales $j_{exp}(\eta)$ para la reacción de oxidación de hidrógeno en estado estacionario serán obtenidas mediante el uso de este dispositivo sobre diferentes materiales electrocatalíticos. Es oportuno aclarar que al estudiar la *hor* con un EDR las fuentes de impurezas del sistema de trabajo deben estar minimizadas y controladas. Esta situación se agrava a medida que aumenta la velocidad de rotación. Aunque la contaminación en la solución electrolítica sea mínima, ésta afecta la reacción, sobre todo a elevadas velocidades de rotación o largos períodos de polarización. Consecuentemente, este hecho es un factor determinante a la hora de realizar las experiencias y posteriormente al momento de analizar los resultados obtenidos, ya que podría generar errores de interpretación.

Otra reacción en estudio en la presente tesis es la de oxidación de monóxido de carbono (*coor*), la que en medio ácido se puede escribir como:



Dado que también se trata de una reacción de oxidación de un reactivo gaseoso, la mayoría de los aspectos relacionados con el diseño de las experiencias descritas en los párrafos precedentes para la *hor* resultan válidos para este caso (contribución del proceso de difusión del reactivo, uso del *EDR*, estado estacionario, etc). Igualmente debe remarcarse una diferencia fundamental en el diseño de las experiencias relacionado con las medidas de seguridad requeridas para la manipulación del *CO*, debido a su elevada toxicidad para el ser

humano.

Finalmente, se realizará un análisis del efecto de la presencia de cantidades pequeñas de CO en el hidrógeno utilizado como reactivo para la *hor*. Como se mencionó en el Capítulo anterior, esta molécula se adsorbe fuertemente en el Pt disminuyendo significativamente la actividad catalítica de este material.

A continuación se brinda una descripción detallada de los dispositivos utilizados, la metodología de trabajo seguida, y los diferentes procedimientos que se usaron a los efectos de eliminar todas las posibles impurezas del sistema de trabajo.

2.2. Celda electroquímica

La evaluación de las dependencias experimentales de la densidad de corriente (j_{exp}) con el sobrepotencial (η) y la velocidad de rotación (ω) para las reacciones estudiadas se llevó a cabo haciendo uso de una celda electroquímica de tres electrodos (Figura 2.1), donde el diseño de la misma permitió:

- Trabajar con electrodos de disco rotante.
- Una rápida saturación de la solución electrolítica con el gas usado en la experiencia.
- Asegurar la correcta evaluación de la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

En este contexto, la celda consistió en un cuerpo cilíndrico de vidrio Pyrex con dos salidas en la parte inferior: una central, cuya finalidad fue la de permitir la correcta ubicación del capilar de Luggin, y la otra lateral para la entrada de gases. El tubo que termina en el capilar de Luggin fue diseñado en forma de “u”, con el extremo exterior a la celda conectado con el recipiente que contiene el electrodo de referencia. De este modo se obtuvo una pieza que permitió la precisa regulación de la posición de la punta del capilar de Luggin, lo cual está directamente relacionado con la correcta lectura de la diferencia de potencial aplicada al electrodo de trabajo.



Figura 2.1: Fotografía de la celda de tres electrodos.

Por otro parte, para evitar la formación de burbujas sobre el electrodo de disco rotante, y a su vez lograr una buena saturación del sistema se llevó a cabo un diseño especial del burbujeador, como puede observarse en la Figura 2.1 y se describe más adelante. El contraelectrodo consistió en un alambre de *Pt* de gran área, que se fijó por una entrada lateral a la tapa de teflon de la celda. A su vez la tapa cuenta con una perforación central por donde se introduce el EDR, que se encuentra montado en un soporte externo que permite la regulación de su altura y el adecuado soporte del motor que controla la velocidad de rotación (ω) aplicada.

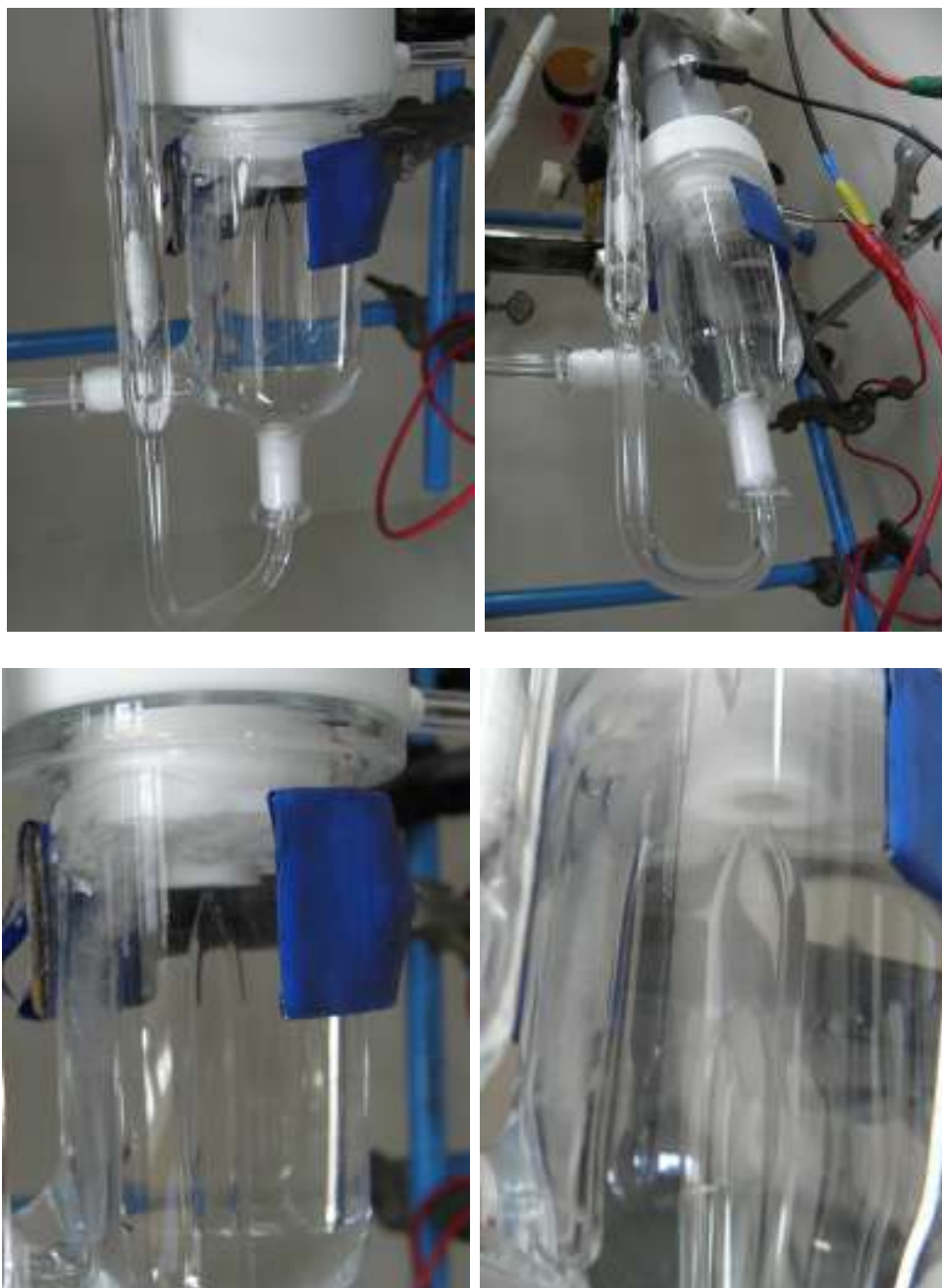


Figura 2.2: Sistema de burbujeo de gases.

El buen desenvolvimiento de las determinaciones experimentales sólo es posible si pueden asegurarse tanto el alcance como el mantenimiento en el tiempo de la saturación del sistema con el reactivo gaseoso. Esto se logró haciendo uso de un sistema de burbujeo diseñado y perfeccionado en el laboratorio (Figura 2.2). El mismo consiste de un saturador, el que es básicamente un

tubo de vidrio fijado verticalmente a la tapa de teflon, que tiene una salida de burbujas de los gases posicionado a la altura de donde se ubica el EDR, y por lo tanto permite evitar que las burbujas se fijen sobre la superficie electródica. La parte inferior de este saturador está ubicada sobre la entrada de gases, el que consiste en un tubo de vidrio en forma de “ele” que se encuentra ubicado en la parte lateral inferior de la celda. De esta manera el gas llega a la celda por el burbujeador, las burbujas de gas se desplazan en dirección ascendente dentro del tubo saturador, que de esta forma controla la distribución de las burbujas, evita su dispersión dentro de la celda y mejora el contacto gas-líquido. Así se logró obtener a lo largo de las experiencias un eficaz burbujeo en la solución electrolítica asegurando una rápida saturación, así como el mantenimiento de la misma.

2.3. Electroodos

El estudio de las reacciones propuestas en condiciones fluidodinámicas controladas es posible mediante el uso de electroodos de disco rotante (EDR).

2.3.1. EDR de *Pt*, *Ru* y *Pd*

Los electroodos de disco rotante se diseñaron de tal forma que se puedan conectar y desconectar fácilmente del motor, que permite regular la velocidad de rotación. Para ello se dispuso de cuerpos cilíndricos de teflon de 1 cm de diámetro externo por 2 cm de alto, con una perforación central de 5 mm. En la parte central de este cuerpo se ubica a presión el cilindro del metal cuyo comportamiento catalítico se desea estudiar, el que a su vez fue sellado en caliente dentro de un tubo termocontraíble de teflon con una capa interna termoadhesiva.

En este caso los metales masivos que se utilizarán son *Pt*, *Ru* y *Au*. Las particularidades de los mismos son:

- Proveedor: Aldrich
- Pureza: 99,9 %

- Dimensiones:

Diámetro del cilindro: 3 mm

Largo del cilindro: 15 mm

Area expuesta: 0,0707 cm²

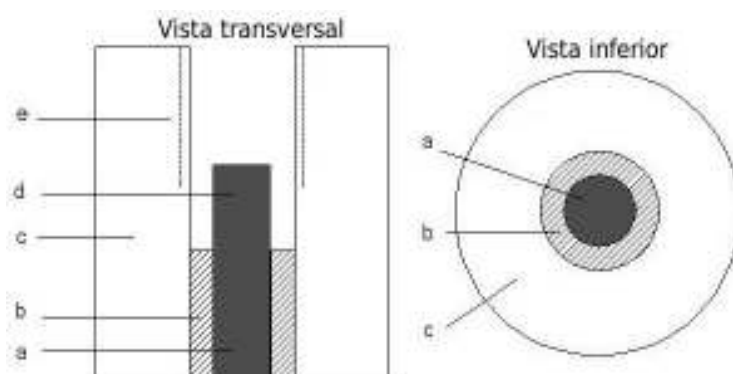


Figura 2.3: Esquema de los electrodos de disco rotante: (a) cilindro de *Pt*, *Ru* o *Au*, (b) tubo de teflon doble termocontraíble, (c) cuerpo de teflon, (d) contacto eléctrico, y (e) rosca interna.

El extremo del cuerpo de teflon opuesto al del metal tiene internamente una rosca que permite la correcta fijación del EDR al motor (Figura 2.3). La porción del cilindro metálico que se encuentra dentro del cuerpo de teflon permite el contacto eléctrico, conectando directamente el electrodo al borne del motor de forma tal de permitir el contacto eléctrico y que todo el sistema pueda rotar a una velocidad de rotación determinada.

Con el propósito de que la superficie del metal que se expone a la solución, y que opera como área de la reacción electroquímica que se desea estudiar, se encuentre lo más plana posible se pulieron los electrodos hasta llegar a tener una superficie espejada. El pulido se realizó en primer lugar con lijas al agua número 1000, 1200 y 1500. Para terminar de espejar la superficie se utilizó alúmina de 0,1 μm . Luego de este proceso el electrodo se enjuagó repetidamente con *agua ultra pura*. De esta manera se logró asegurar que el factor de rugosidad esté lo más próximo posible a la unidad.

A diferencia de los restante casos, el EDR de *Pd* consistió en una película delgada del metal obtenida por electrodeposición sobre el EDR de *Au*. Los detalles de su preparación se describirán en el Capítulo 3.

2.3.2. Electrodo de referencia

Para efectuar la medición del sobrepotencial de forma simple y estable en el tiempo durante las experiencias se utilizó un electrodo de referencia de burbuja de hidrógeno obtenida en la misma solución electrolítica de trabajo. Este tipo de electrodo se armó mediante el ensamblado de dos piezas: un alambre de *Pt* de aproximadamente 0,5 mm de diámetro sostenido por un tubo de vidrio Pirex y un tubo de vidrio con una estrangulación en la parte central y otra al final del tubo (Figura 2.4a). Ambas estrangulaciones se encuentran perforadas para permitir el ingreso de la solución electrolítica. La estrangulación central permite que se introduzca el extremo del alambre de *Pt* (aproximadamente 2 cm) en un compartimiento que se aísla mediante un sello cónico realizado con teflon, que evita la pérdida de la burbuja de hidrógeno y facilita el armado del electrodo.

Para armar la burbuja, se coloca el tubo de vidrio en un vaso de precipitados con el mismo medio electrolítico que se utilizará para realizar la experiencia. Una vez que el tubo se llenó de solución, se le introduce el alambre de *Pt* de forma tal que se asegure que no quede ninguna burbuja de aire en el recinto cerrado mediante el sello cónico de teflon. A continuación mediante electrólisis, haciendo uso de un electrodo auxiliar, se aplica una corriente del orden de -1,5 mA durante el tiempo que sea necesario para generar la burbuja de hidrógeno



Figura 2.4: Electrodo de referencia: (a) capilar de vidrio con estrangulaciones, (b) electrodo de burbuja de hidrógeno.

del tamaño adecuado ($\approx 2/3$ del alambre de *Pt*). En la Figura 2.4b se muestra una fotografía del electrodo de referencia de burbuja de hidrógeno.

2.4. Instrumental

Las experiencias se realizaron con un potenciostato-galvanostato Radiome-



Figura 2.5: Equipamiento utilizado.

ter PGP 201, controlado por el software de generación-adquisición de datos Voltmaster (Figura 2.5). En aquellas determinaciones experimentales donde la señal fue generada externamente, se utilizó el potencióstato indicado anteriormente combinado con una plaqueta PCL-818 Advantech y el software Labtech Notebook, que presenta la ventaja de aplicar la señal sin abrir el circuito. Por otra parte, las curvas de polarización se llevaron a cabo a diferentes velocidades de rotación, en el siguiente rango de velocidades $900 \geq \omega / \text{rpm} \geq 8100$, usando un electrodo de disco rotante marca Tacussel modelo EDI10000 y un controlador de velocidad modelo Tachyprocesseur.

2.5. Metodología

2.5.1. Preparación de soluciones

La pureza de las soluciones a utilizar en las mediciones experimentales es de importancia crítica, debido a la elevada sensibilidad del sistema a la presencia de impurezas. Por este motivo, las soluciones se prepararon poco antes de su utilización, trabajando eficientemente con material debidamente lavado como se indica más adelante y en un ambiente limpio. Todas las soluciones empleadas en las experiencias fueron preparadas con agua de alta pureza, que se obtiene en nuestro laboratorio siguiendo una serie de etapas:

1. Se deioniza el agua de red, generando lo que se describe como agua desmineralizada.
2. El agua desmineralizada se somete a un proceso de destilación, configurado por dos destiladores ubicados en serie (Figura 2.6).
 - a) En el primer destilador se tiene una solución de $KMnO_4$ y $NaOH$. El reflujo es elevado ($\cong 95\%$), lo que permite que el tiempo de residencia del agua desmineralizada sea lo suficientemente largo como para eliminar todas las sustancias orgánicas que pueda contener.

- b) En el segundo destilador el agua que viene del paso anterior no llega a ebullición. Aquí el agua se vuelve a destilar, mediante evaporación. Esta es la etapa lenta en la obtención del agua, siendo aproximadamente 1 l la cantidad diaria de agua que se logra purificar. Así, se obtiene lo que en el laboratorio se denomina *agua tridestilada*.



Figura 2.6: Sistema de bidestilación de agua.

3. Finalmente el agua tridestilada se hace pasar por un purificador de agua PureLab (Elga LabWater) (Figura 2.7). De esta manera se obtiene *agua ultra pura*.

En la mayoría de las experiencias de *hor* se utilizó solución de H_2SO_4 0,5 M preparada a partir de ácido sulfúrico p.a. Merck 97%. Por otro lado con la

finalidad de analizar un posible efecto de aniones se utilizó solución de $HClO_4$ 1,0 M preparada a partir de ácido perclórico RPL 70 %.



Figura 2.7: Purificador de agua PureLab (Elga LabWater).

2.5.2. Limpieza del material

Para asegurar la ausencia de contaminantes en el material de vidrio utilizado, la limpieza del mismo fue realizada de manera rigurosa. En este sentido todo el material fue tratado con una solución alcalina de $KMnO_4$ durante 24 h., a continuación el óxido de manganeso formado fue removido con una solución ácida de H_2O_2 y por último se realizaron tres enjuagues con H_2O *ultra pura*.

En cuanto a los electrodos, los tratamientos utilizados para acondicionar los mismos fueron los siguientes:

Alambres de Pt (electrodo auxiliar y electrodo de referencia)

- 5 min en solución sulfocrómica.
- Sucesivos enjuagues con agua tridestilada.

- Pulso de limpieza a 2 V durante ≈ 30 s.

Electrodos de trabajo, el método de limpieza dependió del tipo de electrodo a utilizar en la experiencia:

- *Pt*

Sucesivos enjuagues con agua tridestilada.

Oxidación a 2 V durante 30 s a 2000 rpm.

- *Ru*

30 min en solución concentrada de ácido ascórbico, en baño a ≈ 80 °C.

10 min en agua ultra pura en baño a ≈ 80 °C.

- *Pd*

5 min en H_2SO_4 Merck al 97 %.

Sucesivos enjuagues con *agua ultra pura*.

Oxidación a 1,4 V durante 1 min aproximadamente.

La diferencia en la forma de limpiar los metales radica en el hecho de que el *Ru* a diferencia del *Pt* y del *Pd* se oxida fácilmente, razón por la cual no se le pueden aplicar altos potenciales anódicos. El tratamiento en ácido ascórbico libera a la superficie del *Ru* del óxido superficial que se le forma por simple exposición a las condiciones normales de presión y temperatura.

2.5.3. Purificación de gases

Todos los gases que se utilizaron en el desarrollo de esta tesis corresponden a la clasificación 00000, lo que es equivalente a decir que tienen una pureza $\geq 99,9$ %. De igual manera, es necesario garantizar la eliminación de impurezas que pueden estar presentes en el gas (restos de aceite, etc.) y que luego de un tiempo de burbujeo terminarían contaminando el sistema. Para ello el N_2 y el H_2 se hacen circular por sistemas de purificación (independientes, uno para cada gas) antes de ingresar en la celda de trabajo.



Figura 2.8: Tren purificador de gases.

El sistema de purificación está compuesto básicamente de las siguientes partes (ver Figura 2.8):

1. Trampa conectada a un manómetro de mercurio.
2. Dos burbujeadores con ácido sulfúrico concentrado.
3. Columna de retención del ácido (con lana de vidrio y bolitas de vidrio).
4. Recipiente con *agua ultra pura*.

El gas que sale del tubo circula primero por la trampa y luego pasa por una secuencia de ampollas con ácido sulfúrico concentrado. De esta manera, si existían restos de aceite, éstos son eliminados mediante sulfatación de dobles enlaces. El gas sale seco de las ampollas, pero igualmente se lo hace atravesar por la columna que contiene lana de vidrio y bolitas de vidrio para asegurar que esté libre de trazas de H_2SO_4 que hubieran podido ser arrastradas debido

al burbujeo previo (minigotas). Antes de ingresar a la celda, el gas se hace burbujear en agua *ultra pura*, a los efectos de humidificarlo y evitar la evaporación de la solución electrolítica durante el desarrollo de las experiencias.

En el caso particular del CO y de las mezclas de H_2/CO su pureza se encuentra certificada por las Normas IRAM 2641 y 2539. Por lo tanto no se realizó ningún tratamiento de purificación, aunque antes de entrar a la celda se los hizo circular por una ampolla con agua *ultra pura*, para que se humidifiquen.

2.5.4. Sistema de extracción de CO

El monóxido de carbono (CO) es un gas inodoro, incoloro, inflamable y altamente tóxico. Se produce por la combustión incompleta de sustancias como gas, gasolina, kerosene, carbón, petróleo, tabaco o madera. Está totalmente comprobado que el organismo humano comienza a sufrir efectos a partir de las 100 ppm, que pueden ir desde un simple dolor de cabeza, hasta náuseas, pérdida de conocimiento e incluso la muerte luego de la exposición a altas concentraciones de CO por largos períodos de tiempo. Esto se debe a que si se respira, aunque sea en moderadas cantidades, el CO en poco tiempo sustituye al oxígeno en la hemoglobina de la sangre.

Teniendo en cuenta estas características, se acondicionó el laboratorio de forma tal de minimizar los factores de riesgo y para poder trabajar del modo más seguro al momento de realizar las experiencias que involucraban el uso de CO . Así es que se dispuso de:

- Detector de CO , con un límite de detección de 100 ppm.
- Cilindro de aire medicinal comprimido con capuchón de escape de 12 min de aire.
- Campana de extracción con salida externa de gases tóxicos (ver Figuras 2.5 y 2.9).



Figura 2.9: Interior de la campana de extracción de CO .

- Procedimiento de emergencia.

En caso de activarse la alarma del detector de CO :

1. Desalojar el laboratorio.

2. Haciendo uso del capuchón de escape, que se encuentra en la entrada del laboratorio, se debe ingresar al mismo para cerrar el tubo de ingreso de CO y abrir todas las ventanas y puertas.
3. Esperar a que el ambiente se ventile bien.
4. Sólo se puede volver a ingresar al laboratorio si la alarma deja de sonar.

La campana de extracción construída para el uso específico de las experiencias con CO cumple una doble función (Figuras 2.5 y 2.9). Por un lado permite la eliminación de los gases tóxicos, dado que es un sistema cerrado herméticamente que tiene conectado a través de un tubo de pvc un extractor de alta potencia, estando todas las conexiones debidamente selladas. Por otro lado al estar la campana hecha de chapa de hierro funciona también como jaula de Faraday, aislando el sistema de toda señal electromagnética proveniente del exterior. Para asegurar una buena dilución del CO que emerge de la celda, se dispuso de un acceso de aire por la parte inferior de la campana de modo de asegurar un flujo continuo mediante el extractor. Para verificar el correcto funcionamiento se dispuso también de una banda de papel, que al flamear indica el ingreso del aire.

2.5.5. Verificación de la pureza de la solución

La ausencia de contaminantes en el electrolito es de suma importancia a la hora de llevar a cabo las mediciones experimentales, ya que de esta manera se asegura la reproducibilidad y confiabilidad de los resultados. En este contexto, la verificación de la pureza de la solución se realizó con un electrodo de disco rotante de Pt , debido a que el mismo presenta un perfil potenciodinámico que permite detectar la presencia de impurezas [124]. Para ello se siguió el procedimiento detallado a continuación:

1. Limpieza del EDR de Pt mediante la aplicación de un pulso de 2 V rotando a 4000 rpm durante 30 s, en una celda auxiliar.
2. Saturación con N_2 del sistema donde se realiza la prueba de pureza, para desplazar el O_2 presente en el medio.

3. Aplicación de un barrido potenciodinámico repetitivo en el rango comprendido entre 0,05 y 1,45 V a $0,05 \text{ V s}^{-1}$, que permite obtener el voltagrama característico del *Pt* (Figura 2.10), el que sirve como punto de referencia o blanco de comparación.
4. Aplicación de un pulso de adsorción a 0,2 V, durante un período de 10 min. Este paso se hace para favorecer la detección de las impurezas, rotando a 4900 rpm y manteniendo la solución bajo burbujeo de N_2 .

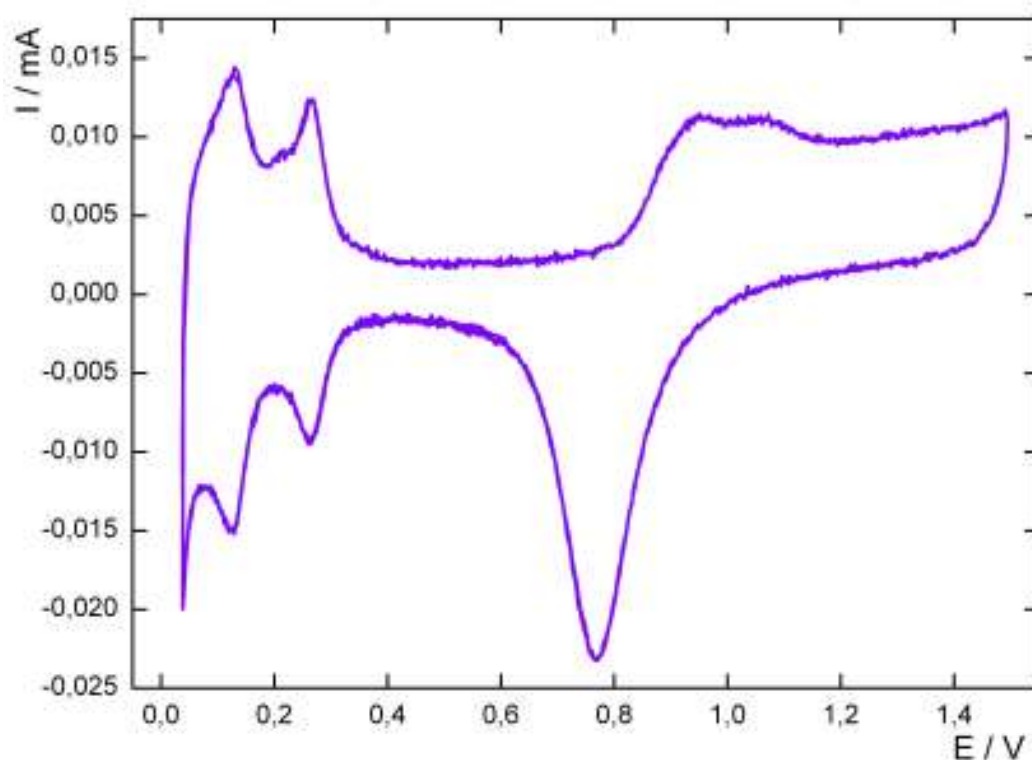


Figura 2.10: Voltagrama característico del electrodo de *Pt* a 50 mV s^{-1} , en H_2SO_4 0,5 M y a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

5. Inmediatamente después de la etapa anterior y sin abrir el circuito, se realiza un barrido en el sentido anódico. En el caso de que existan impurezas en el sistema, se observarán cambios en el perfil voltamétrico del *Pt* en comparación con el blanco.

Este último paso es el que determina si las condiciones experimentales son las adecuadas o no. La pureza queda verificada por la ausencia de picos de electroadsorción diferentes de los correspondientes al blanco. Estos picos suelen aparecer alrededor de los 0,7 V o por encima del pico correspondiente al óxido de *Pt*. También puede observarse una inhibición de los picos relacionados con la adsorción de hidrógeno.

Capítulo 3

Estudio de la *hor* sobre *Pd*

3.1. Introducción

El paladio, a diferencia de otros metales, posee como una característica muy particular su elevada capacidad de absorción de hidrógeno. Por otra parte también exhibe una transición entre una fase pobre en hidrógeno (α) y otra rica (β) en el dominio donde se verifica la *hor*. Por tal motivo resulta de interés tanto básico como aplicado evaluar la influencia de las propiedades adsorptivas sobre la actividad electrocatalítica del paladio frente a la reacción de oxidación de hidrógeno, donde es esperable que el cubrimiento del intermediario adsorbido esté fuertemente condicionado por el proceso de absorción.

3.2. Análisis del sistema H_2 gaseoso - *Pd*

El paladio y su interacción con el hidrógeno han sido extensamente analizados desde que T. Graham en 1886 [125] descubrió la capacidad del paladio para absorber grandes cantidades de hidrógeno. Diferentes estudios del sistema hidrógeno gaseoso - paladio metálico han demostrado que el hidrógeno penetra en los sitios intersticiales de la red fcc del paladio generando una expansión de la misma, la cual puede aumentar su constante de red hasta un 3% en cada dirección espacial [79]. Los átomos de hidrógeno que penetran en el interior del cristal metálico forman una nueva sustancia, el hidruro de paladio. A temperaturas menores que 310 °C [80] se conocen dos tipos:

- Hidruro tipo α o también denominado α -*Pd/H*: corresponde a una concentración baja de hidrógeno en la matriz de paladio, hasta aproximadamente 0,03 moles de hidrógeno por mol de *Pd* a temperatura ambiente.
- Hidruro tipo β o también denominado β -*Pd/H*: posee una concentración mayor a 0,57 moles de hidrógeno por mol de *Pd* a temperatura ambiente.

La concentración de hidrógeno en ambas fases presenta una fuerte dependencia con la temperatura, como puede observarse en el correspondiente diagrama de equilibrio presión de hidrógeno - concentración de hidrógeno en el metal (expresada como la relación atómica *H/Pd*) a temperatura constante (isoterma de absorción) que se ilustra en la Figura 3.1 [80, 126]. En la misma se muestran las isotermas entre 20°C y 310°C, correspondiendo esta última a la temperatura crítica [126].

Las isotermas muestran un rango de composiciones para las cuales la presión se mantiene constante. Estos dominios son similares a los observados en un diagrama presión - densidad de un cuerpo puro y al igual que éstos representan equilibrios de fases. Por lo tanto, en la figura se observan las dos fases homogéneas α y β y la zona de coexistencia de las dos fases. Este diagrama permite estimar a una dada temperatura y presión la concentración de hidrógeno y la naturaleza de las fases (α o β). Nótese a modo de ejemplo que a 20°C con $P_{H_2} < 0,006$ se tiene la fase α y para $P_{H_2} > 0,006$ se tiene la fase β . Como se desprende de las isotermas de absorción, al someter al paladio metálico a diferentes presiones de hidrógeno, éste cambia su naturaleza como

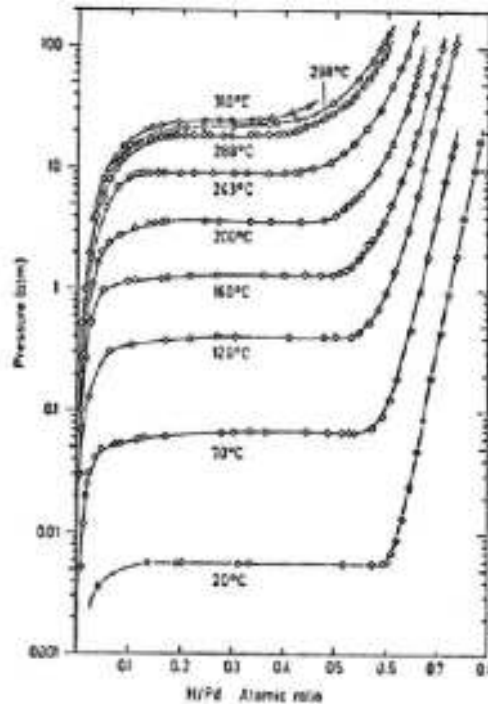
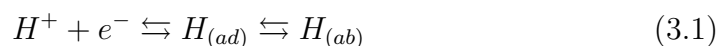


Figura 3.1: Diagrama Presión de Hidrógeno vs. composición de hidruro de paladio a diferentes temperaturas [126].

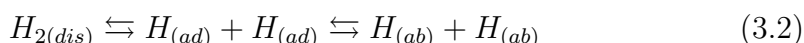
consecuencia de la inclusión del hidrógeno dentro de la matriz metálica. Esto no sólo genera cambios notables en el ámbito estructural o de ordenamiento atómico sino que también sus propiedades físicas, químicas y termodinámicas se ven alteradas.

3.2.1. Electrodo de Paladio

Cuando un electrodo de paladio masivo se sumerge en una solución acuosa ácida, automáticamente se define un salto de potencial en la interfase que puede ser evaluado contra un electrodo de referencia. Dado que esta diferencia de potencial puede ser modificada externamente, pasa a ser una nueva variable experimental que afectará indudablemente el proceso de absorción de hidrógeno en paladio. Este hecho es tan trascendente que, aún en ausencia de hidrógeno molecular disuelto en la solución, es posible formar hidruro de paladio α - Pd/H o β - Pd/H en el electrodo, por simple polarización catódica,

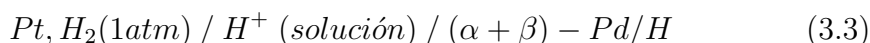


Nótese que en este caso no se requiere de hidrógeno molecular para generar las fases α - Pd/H o β - Pd/H . Por otra parte, en presencia de hidrógeno molecular disuelto en el electrolito, la formación del hidruro se origina en la siguiente reacción,



La ecuación (3.2) no depende del potencial, mientras que la ecuación (3.1) sí lo hace. Consecuentemente, en presencia de un electrolito pero en ausencia de $H_{2(dis)}$ opera la ecuación (3.1), en presencia de $H_{2(dis)}$ operan ambas y en ausencia de electrolito, al ponerse en contacto el $H_{2(g)}$ con el Pd sólo se verifica la ecuación (3.2) a partir de la fase gas. Se debe notar que el esquema planteado sólo refleja las condiciones de equilibrio, siendo la cinética de dichos procesos compleja y fuertemente dependiente del medio en el cual se encuentra el paladio. Varios estudios realizados con el electrodo de paladio resaltan el cambio del potencial del sistema $Pd-H_2$ a medida que el metal absorbe hidrógeno [127]-[129]. En un electrodo de Pd masivo sometido a un proceso de catodizado durante un tiempo prolongado se forma β - Pd/H . Sin embargo, si

se abre el circuito inmediatamente comienza el proceso de desorción que ubica la superficie en el dominio donde coexisten las dos fases, α -*Pd/H* y β -*Pd/H*. Bajo esta condición el potencial de electrodo se mantiene constante e igual a aproximadamente 50 mV. Esta propiedad fue utilizada en el denominado electrodo de hidruro de paladio ($E \approx 0,05$ V a 25°C) [130, 131]. Este potencial corresponde a la pila:



El símbolo $(\alpha + \beta)$ -*Pd/H* representa al electrodo de paladio en el que coexisten las fases α y β en ausencia de $H_{2(dis)}$. Por lo tanto, una vez definida la temperatura el electrodo se comporta como si se hubiere fijado la presión de hidrógeno, aunque no es una situación de equilibrio. Sin embargo, si bien se producirá una lenta pérdida de hidrógeno que se trasuntará en una reducción de la fase β , mientras subsistan ambas fases el potencial resultará invariante. En este sentido, el trabajo de Dobson *et al.* [131] muestra que a 25 °C se define un potencial de 50 mV cuando la concentración de hidrógeno atómico está comprendida entre $0,03 < H/Pd < 0,57$. Cuando la relación H/Pd es mayor a 0,57 el potencial toma el valor de 0,0 V. En síntesis, la fem se debe a la diferencia entre el potencial del hidrógeno en el seno de la solución de electrolito y el potencial del hidrógeno dentro de la matriz metálica, generando un estado estacionario que se mantiene por considerables períodos de tiempo. Luego, apenas el potencial del hidrógeno en ambas fases se iguala, se mide una diferencia de potencial igual a cero como consecuencia de la definición del equilibrio.

3.2.2. Caracterización voltamétrica del electrodo de *Pd*

La técnica de voltametría cíclica en el rango de potenciales correspondiente a la estabilidad del agua permite realizar la evaluación del comportamiento electroquímico del paladio en condiciones no estacionarias. La Figura 3.2 (línea punteada) muestra el perfil potenciodinámico de un electrodo de paladio masivo en medio ácido saturado con nitrógeno gaseoso a 1 atm y 25°C [132].

Los potenciales están referidos al electrodo reversible de hidrógeno en el mismo medio (RHE). La descripción del mismo puede resumirse de la siguiente

forma:

- En el barrido anódico se observa la formación de una monocapa de óxido que comienza a aproximadamente 750 mV, apareciendo otro pico menor asociado al mismo proceso alrededor de 1.100 mV.
- El pico de reducción de la monocapa de óxido se encuentra alrededor de 750 mV en el barrido catódico.
- A bajos potenciales se observa tanto en el barrido anódico como en el catódico un pico con valores muy altos de densidad de corriente. Esta es la zona de adsorción/absorción de hidrógeno, donde la corriente se incrementa continuamente en barridos sucesivos. Puede observarse además que el pico de oxidación de hidrógeno en el barrido anódico se extiende hasta valores muy positivos.
- Se hace notar que el límite inferior del barrido potenciodinámico es alto (≈ 175 mV), debido al proceso de absorción de hidrógeno.

El análisis del comportamiento voltamperométrico del electrodo de paladio masivo permite concluir que, a diferencia de un electrodo de platino, la zona de potencial correspondiente a la adsorción del hidrógeno no está definida, debido a que este proceso está enmascarado completamente por el proceso de absorción. Como consecuencia, los electrodos de paladio masivo no permitirían estudiar adecuadamente la reacción del electrodo de hidrógeno debido al proceso de absorción. Una opción interesante lo constituyen los electrodos formados por una capa delgada de paladio soportada sobre un metal con baja capacidad de absorción de hidrógeno [132].

En la Figura 3.2 (línea continua) [132] puede observarse el voltagrama correspondiente a una película de 200 nm de espesor de paladio sobre oro policristalino. La película fue obtenida por electrodeposición. Las características más importantes del mismo son las siguientes:

- El perfil correspondiente a las regiones de potencial de formación y reducción del óxido de paladio es similar al del paladio masivo.

- En la zona de bajos potenciales se distinguen tres picos de corriente tanto en el barrido catódico como en el anódico. Los picos situados a aproximadamente 200 mV y 250 mV corresponderían a adsorción/desorción de dos formas distintas de hidrógeno (débil y fuertemente adsorbidos respectivamente). La cupla más catódica corresponde a la absorción/desorción conjuntamente con el desprendimiento/oxidación de hidrógeno.

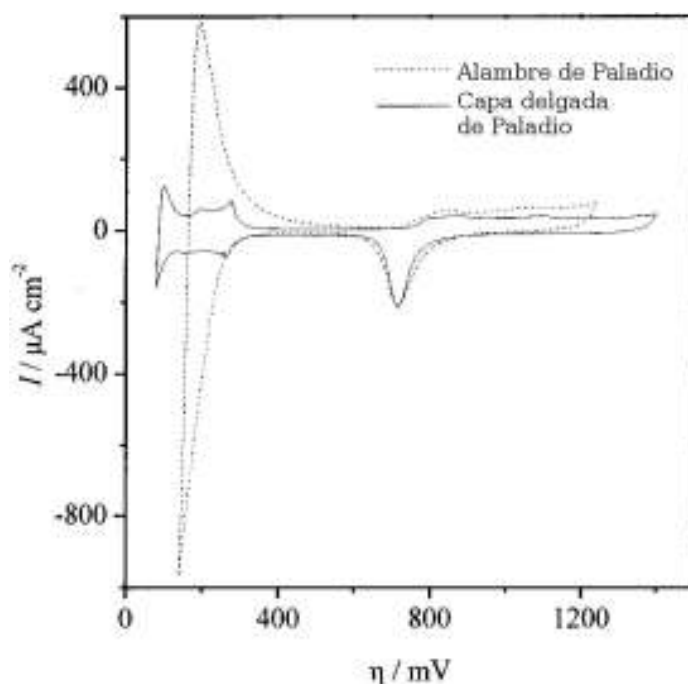


Figura 3.2: Voltagramas obtenidos en H_2SO_4 0,1 M a 50 mV s^{-1} y a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre un alambre de *Pd* (línea punteada) y sobre una película delgada (200 nm) depositada sobre *Au* (línea llena) [132].

Por otra parte, M. Baldauf y D. Kolb [133] estudiaron la deposición de películas de diferente espesor de paladio sobre oro monocristalino. Ellos encontraron que la absorción de hidrógeno ocurre para depósitos con espesores mayores a 2 monocapas. Lo que sugiere que existe un mínimo de capas de paladio para que el depósito posea la capacidad de absorber hidrógeno.

Por lo tanto, en películas delgadas de paladio es posible observar separadamente los procesos de adsorción y absorción de hidrógeno.

3.2.3. Antecedentes de la HER en paladio

Para el análisis de la reacción del electrodo de hidrógeno (HER) en paladio debe tenerse presente el rol del potencial en el contenido de hidrógeno absorbido en el metal y el perfil de concentración en el mismo, lo que es más crítico en paladio masivo.

Se hace notar que los estudios de la HER sobre paladio se han realizado básicamente en el rango de potenciales correspondientes al desprendimiento de hidrógeno (her). Los primeros estudios fueron realizados por J. Hore y S. Schuldiner [134]-[135] a mediados del siglo pasado y más recientemente merece citarse el trabajo de M. Enyo [136]. Ambos grupos concluyen en que la her se verifica preferentemente por la ruta de Volmer-Tafel. Por otra parte, T. Green y D. Britz [137] estudiaron la cinética de las reacciones de desprendimiento de hidrógeno y deuterio en paladio en medio básico mediante pulsos galvanostáticos. Ellos concluyeron que la her ocurre primeramente por la ruta Volmer-Tafel, aunque a elevadas densidades de corriente la etapa de Heyrovsky también está involucrada.

Por otro lado, existen solamente dos estudios de la reacción de oxidación de hidrógeno (hor) sobre paladio puro. Ambos se llevaron a cabo sobre partículas de Pd dispersas sobre carbón [138] y politiofeno, respectivamente [139]. Como ya se comentó anteriormente, el electrodo de paladio absorbe hidrógeno y presenta una transición de fase en el rango de sobrepotenciales en el cual tiene lugar la hor [132]. Es probable que este comportamiento sea la causa de la casi total ausencia de trabajos que estudian la oxidación de hidrógeno sobre electrodos de paladio masivo. Pero esto ha llevado a que no se ha podido establecer aún si las fases $\alpha-Pd/H$ y el $\beta-Pd/H$ poseen diferente actividad electrocatalítica para la hor .

Consecuentemente, en este capítulo se describen los resultados obtenidos del estudio experimental de la hor en condiciones de estado estacionario sobre películas delgadas de paladio depositadas sobre un disco rotante de oro, así como el análisis de dichos resultados bajo el mecanismo cinético de Tafel-Heyrovsky-Volmer.

3.3. Parte Experimental

Las películas de *Pd* fueron depositadas sobre un electrodo de disco rotante de oro ($0,07 \text{ cm}^2$). La construcción de este electrodo soporte fue llevada a cabo empleando la técnica descrita en el Capítulo 2 (ítem 2.3); utilizando un cilindro de *Au* puro (Aldrich 99,999 %) de 3 mm de diámetro y 15 mm de largo.

El baño de deposición consistió en una solución de PdCl_2 0,56 M + H_2SO_4 0,1 M. La electrodeposición se llevó a cabo a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. El depósito de paladio fue generado en forma galvanostática aplicando una densidad de corriente de $400 \mu\text{A cm}^{-2}$. Se lograron diferentes espesores a través de la variación del tiempo de deposición ($1 \leq t / \text{min} \leq 60$).

Las películas de *Pd* fueron caracterizadas por voltametría cíclica y la correspondiente morfología fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

El estudio de la reacción de oxidación de hidrógeno se llevó a cabo en solución de ácido sulfúrico 0,5 M. La temperatura fue de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las soluciones fueron preparadas con *agua ultra pura*. Durante las experiencias, en todo momento se aseguró la saturación de la solución electrolítica con hidrógeno gaseoso. Se utilizó un contraelectrodo de platino de alta área y un electrodo de referencia de burbuja de hidrógeno sumergido en la misma solución. Por lo tanto, los potenciales (E) son coincidentes con los sobrepotenciales (η).

Para la determinación experimental de la dependencia $I(\eta)$ se aplicó un programa de potenciales a una velocidad de rotación de 8100 rpm. El mismo se inicia con el mantenimiento del potencial a 1,2 V durante 4 s, etapa en la que tiene lugar la oxidación de cualquier sustancia contaminante que puede encontrarse en la superficie del electrodo de forma tal de asegurar condiciones iniciales reproducibles. Se continúa con una etapa de reducción a 0,0 V durante 30 s y luego con el pulso al valor de sobrepotencial deseado durante 30 s. Durante este período se realizan lecturas de la corriente cada segundo y el valor medio correspondiente a los últimos 10 s se asigna a dicho sobrepotencial.

3.4. Resultados

3.4.1. Caracterización del electrodo

La Figura 3.3 ilustra el voltagrama del electrodo de paladio obtenido por electrodeposición sobre un sustrato de oro. El perfil es similar a otros publicados con anterioridad [132], [140] - [142].

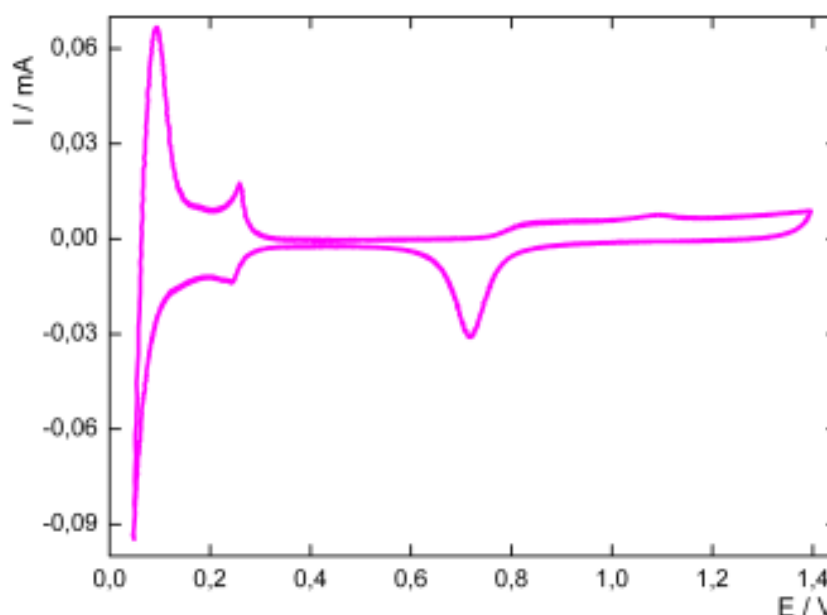


Figura 3.3: Voltagrama de un electrodo de película de *Pd*, a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 0,5 M.

En el mismo se distingue claramente la zona de potenciales correspondiente a la adsorción/desorción de hidrógeno a subpotenciales, H_{UPD} ($0,10 < E / \text{V} < 0,30$), así como la zona de absorción de hidrógeno ($E < 0,1 \text{ V}$). Este proceso se observa a través del pico anódico a 0,09 V, el que corresponde a la electrooxidación del hidrógeno absorbido que emerge de la matriz metálica.

La Figura 3.4(a-c) ilustra las micrográficas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de las películas electrodepositadas de paladio. Puede observarse (Figura 3.4a) que la superficie del electrodo es uniforme, aunque a mayores magnificaciones se revela una morfología granular con un cierto grado de porosidad (Figuras 3.4b y c).

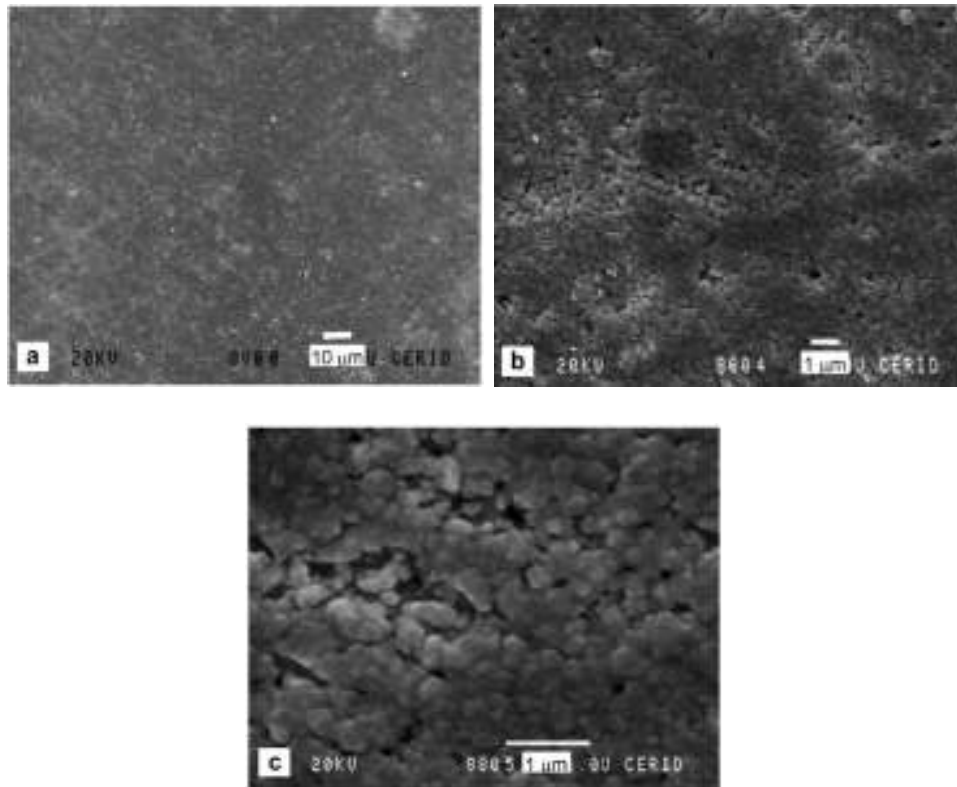


Figura 3.4: Micrografías SEM de una película de *Pd*. Magnificaciones: (a) 780x, (b) 7800x, (c) 2400x.

3.4.2. Absorción de hidrógeno en la película de *Pd*

El comportamiento de la película de paladio en presencia de hidrógeno se analizó a través de la variación del potencial de electrodo a circuito abierto. El electrodo se polarizó a 1,2 V durante 30 s, luego se abrió el circuito y se registró la variación del potencial en el tiempo. El transiente obtenido se ilustra en la Figura 3.5. Puede observarse una rápida disminución del potencial, el que alcanza el valor $E \cong 0,055$ V en menos de 1 s. Este es el valor medio de la meseta correspondiente a la transición $\alpha \leftrightarrow \beta$ [132], [140]. El potencial permanece en este valor por menos de 2 s e inmediatamente después cae a su valor de equilibrio. Esta experiencia demuestra que en estas condiciones la absorción de hidrógeno dentro de la red metálica es muy rápida.

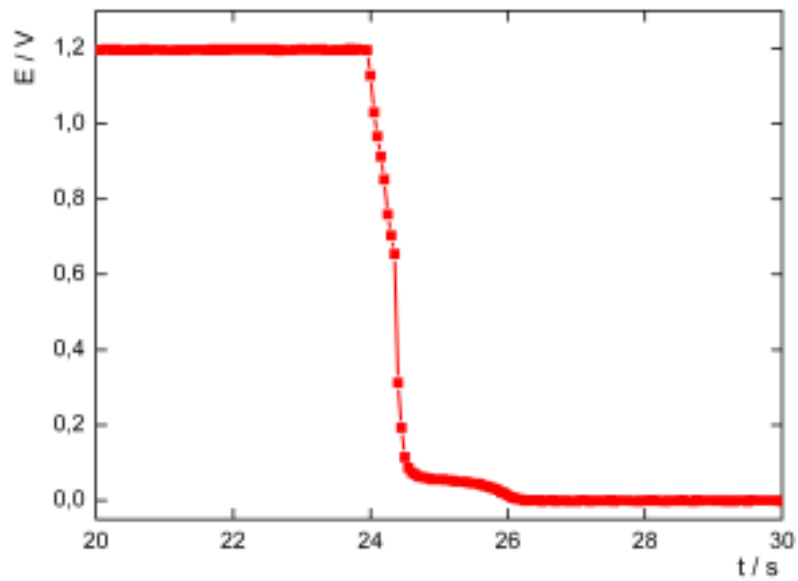


Figura 3.5: Potencial vs. Tiempo a circuito abierto de un electrodo de película delgada de *Pd* en H_2SO_4 0,5 M.

3.4.3. *hor* sobre película delgada de *Pd*

La Figura 3.6 ilustra la respuesta de la corriente a un pulso a $\eta = 0,14$ V,

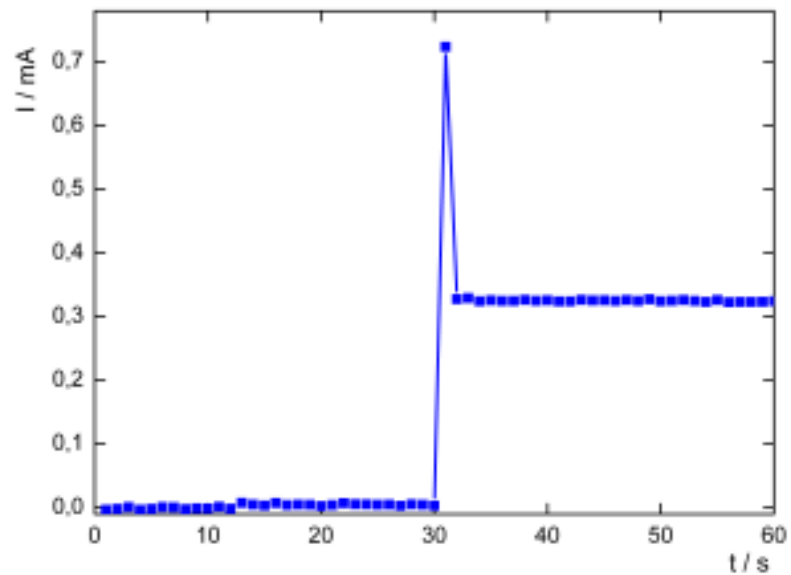


Figura 3.6: Corriente vs. Tiempo para un pulso de 0,14 V de un electrodo de película delgada de *Pd* en H_2SO_4 0,5 M a 8100 rpm.

donde puede observarse la obtención de la condición de equilibrio ($I = 0$), así como el rápido arribo a la condición de estado estacionario.

La dependencia experimental $j(\eta)$, mostrada en la Figura 3.7, exhibe un comportamiento inusual. Al principio, en el rango $0 < \eta / V < 0,04$, se observa el usual incremento de la densidad de corriente. Luego, éste es interrumpido por la aparición de un aparente plateau de corriente irregular ($0,04 \leq \eta / V \leq 0,10$).

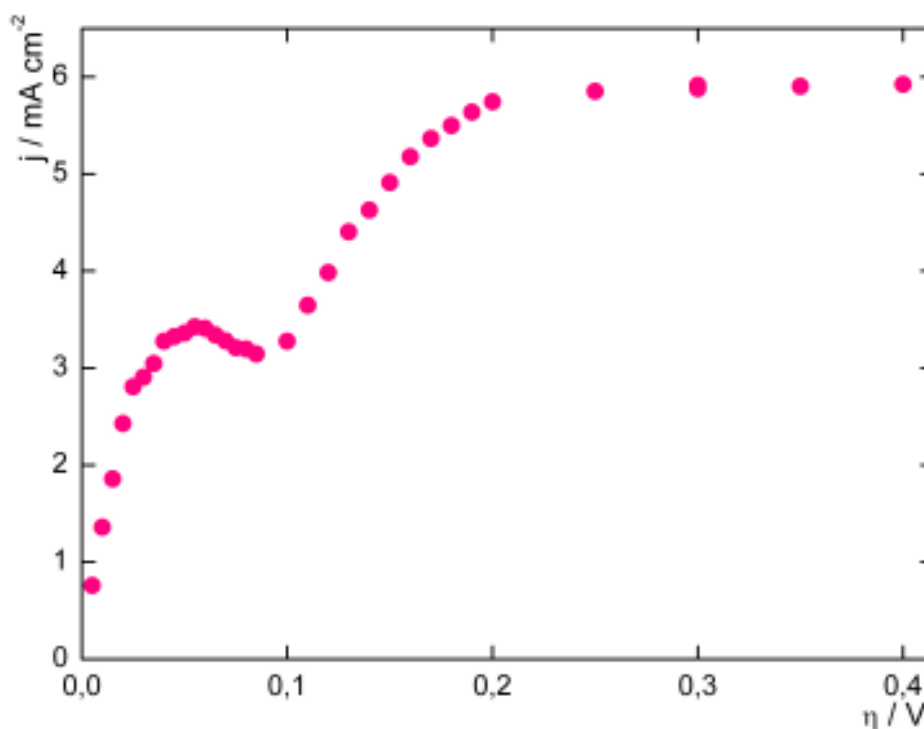


Figura 3.7: Dependencia experimental $j(\eta)$ para un electrodo de película delgada de *Pd* en H_2SO_4 0,5 M a 8100 rpm.

A $\eta > 0,1$ V, la densidad de corriente aumenta nuevamente con una respuesta bien definida, alcanzando un valor constante ($5,88 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$). Se hace notar que este valor es menor que el que corresponde a un electrodo de platino en las mismas condiciones ($6,09 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$), el que es a su vez levemente menor que la densidad de corriente límite difusional a 8100 rpm ($j_L = 6,19 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$) [70]. Por lo tanto, esta densidad de corriente constante no se debe a difusión pura [76],[78].

3.5. Discusión de los resultados

El comportamiento de un electrodo de película delgada de paladio para la reacción de oxidación de hidrógeno es diferente al de otros materiales electródicos [24], [67], [69], [78], [143], [144], dado que la dependencia $j(\eta)$ en estado estacionario presenta una discontinuidad en el rango de sobrepotenciales $0,04 < \eta / V < 0,10$, el que corresponde a la zona donde se produce la transición $\alpha\text{-Pd}/H \rightarrow \beta\text{-Pd}/H$ (Figura 3.7). Por lo tanto, puede considerarse que el primer dominio ($\eta < 0,04$ V) debería corresponder al hidruro $\alpha\text{-Pd}/H$ mientras que en la región más anódica ($\eta > 0,10$ V) la reacción tendría lugar sobre el $\beta\text{-Pd}/H$. Dado que el sustrato de oro es impermeable al hidrógeno y al hecho de que el espesor de la película es de alrededor de 300 nm, el proceso de absorción/desorción del hidrógeno está confinado a la interfase electrodo-solución. Este hecho explica la elevada velocidad del proceso de carga/descarga (Figura 3.5), así como también la rapidez con que se alcanza el estado estacionario en los pulsos potencioestáticos (Figura 3.6). Esta situación es claramente diferente de la que tiene lugar en una membrana de Pd , donde se establece una permeación continua de hidrógeno.

Para describir la relación entre el cubrimiento superficial del intermediario de reacción $H_{(ad)}(\theta)$ para la oxidación de hidrógeno y la concentración del hidrógeno absorbido ($c_{H(ab)}$), primero se analizará la condición de equilibrio.

Desde el punto de vista termodinámico el sistema consiste de tres fases, hidrógeno gaseoso húmedo, solución electrolítica líquida saturada con hidrógeno y paladio sólido con hidrógeno absorbido. Cuando la temperatura, la presión de hidrógeno y la concentración de protones están fijas, todas las variables termodinámicas están determinadas. Entre ellas, se debe cumplir la conocida relación entre la presión y la composición $H\text{-Pd}$ en la fase sólida, la que se muestra en la Figura 3.1 [126], [145]. De acuerdo a éste, el hidrógeno absorbido en la película de Pd corresponde solamente a la fase $\beta\text{-Pd}/H$. En estas condiciones, la concentración de hidrógeno absorbido de equilibrio en el paladio $c_{H(ab)}^e$ y la concentración de hidrógeno molecular en la solución de equilibrio $c_{H_2(dis)}^e$ están fijas.

Cuando el sobrepotencial es incrementado en la dirección anódica, todas las

fuentes de hidrógeno, $H_{2(dis)}$, $H_{(ab)}$ y $H_{(ad)}$ comienzan a ser oxidadas a protón. Por lo tanto, el sistema alcanza un estado estacionario caracterizado por un dado valor de la corriente. En estas condiciones, la única fuente de hidrógeno para la *hor* es la que provee la solución a través de la película difusional. Este define la concentración superficial de hidrógeno en la solución $c_{H_{2(dis)}}^s(\eta)$, siendo el cubrimiento superficial $\theta(\eta)$ y la concentración de hidrógeno absorbido $c_{H_{(ab)}}^e(\eta)$ invariantes con el tiempo y menores que aquellos correspondientes a la condición de equilibrio. Por lo tanto, el estado estacionario para la oxidación de hidrógeno implica el equilibrio entre $H_{(ad)}$ y $H_{(ab)}$, independientemente de si éste es α o β -*Pd/H*. Este hecho es extremadamente importante, dado que hace innecesaria la postulación de un mecanismo para la absorción de hidrógeno, simplificando el análisis de los resultados experimentales.

Dado que en el equilibrio la película de paladio consiste de β -*Pd/H*, la *hor* debería verificarse en esta fase en el rango de sobrepotenciales $0 < \eta / V < 0,04$. En la región donde coexisten ambas fases ($0,04 < \eta / V < 0,10$), la *hor* debería tener lugar sobre una superficie tipo mosaico con diferentes proporciones de α y β dependiendo del potencial aplicado. Finalmente, en el rango de potencial más anódico ($0,10 < \eta / V < 0,40$), la *hor* debería ocurrir sobre la fase α -*Pd/H*. Consecuentemente, la fuerte disminución de la cantidad de hidrógeno absorbido al pasar de la fase β a la α debería producir una marcada disminución del cubrimiento superficial. Por lo tanto, la velocidad de reacción en la fase α -*Pd/H* debería ser significativamente menor que la que corresponde a la fase β -*Pd/H*. Esto está de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, como se observa en la curva $j(\eta)$ mostrada en la Figura 3.7.

Para completar el análisis de los resultados experimentales, se evaluaron los parámetros cinéticos correspondientes al mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel. Para ello se aplicaron las expresiones cinéticas para $j(\eta, j_L)$ y $\theta(\eta, j_L)$ descritas en el Capítulo 1 (sección 1.3.1). Estas involucran los siguientes parámetros: la velocidad de equilibrio de la etapa i (i : Volmer, Heyrovsky, Tafel) v_i^e ; el factor de simetría de la etapa i (i : Volmer, Heyrovsky) α_i ; el factor de simetría de adsorción λ ; la energía de adsorción u (en unidades RT) y el cubrimiento superficial de equilibrio del intermediario de reacción θ^e .

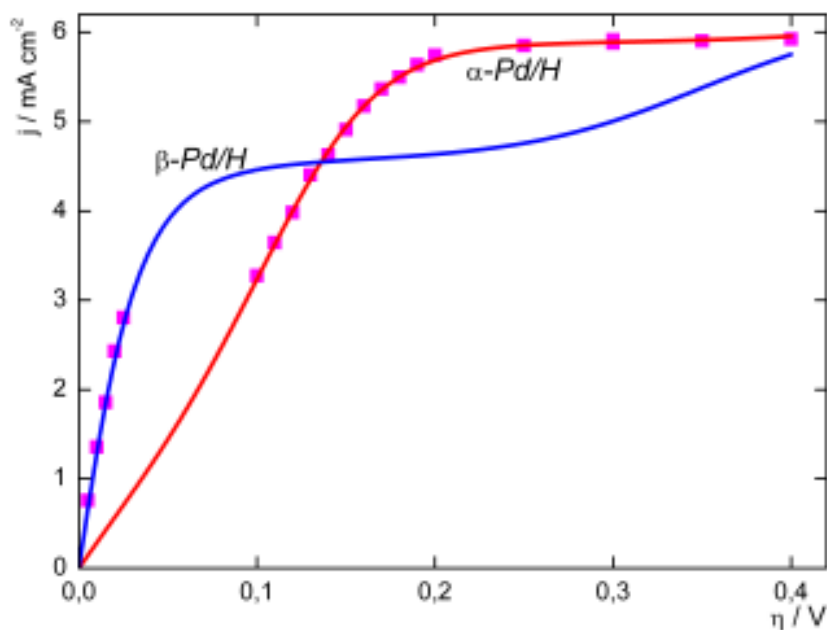


Figura 3.8: Simulación de la dependencia $j(\eta)$ para un electrodo de película delgada de Pd en H_2SO_4 0,5 M a 8100 rpm.

Tabla 3.1: Parámetros cinéticos para la *hor* sobre un electrodo de película delgada de Pd

Parámetros cinéticos	$\alpha-Pd/H$	$\beta-Pd/H$
$v_T^e/\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$5,71 \cdot 10^{-7}$	$2,26 \cdot 10^{-7}$
$v_H^e/\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	$5,71 \cdot 10^{-11}$
$v_V^e/\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$7,99 \cdot 10^{-9}$	$1,66 \cdot 10^{-7}$
θ^e	0,03	0,46
α_V	0,46	0,46
α_H	0,5	0,5
λ	0,5	0,5

La dependencia experimental $j(\eta)$ fue correlacionada en el rango de sobrepotenciales correspondientes al $\beta-Pd/H$, para $\eta < 0,04$ V y al $\alpha-Pd/H$, para $\eta > 0,1$ V (Figura 3.8). Los parámetros cinéticos para ambos hidruros evaluados

mediante la correlación de la curva de la Figura 3.7 se muestran en la Tabla 3.1.

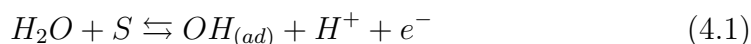
Puede apreciarse que θ^e de la fase β -*Pd/H* es significativamente mayor que el de la fase α -*Pd/H*, hecho que es consistente con el análisis descripto más arriba. Las curvas simuladas se muestran en la Figura 3.8. Estos resultados indican que a bajos sobrepotenciales la actividad electrocatalítica de la fase β -*Pd/H* es mayor que la correspondiente a la fase α -*Pd/H*. En este contexto, si una mayor concentración de hidrógeno absorbido implica un aumento en θ^e , como ocurre en el presente caso, las expresiones cinéticas predicen que la densidad de corriente también se incrementa [70], [76], [78], [146]. Esta hipótesis puede orientar la búsqueda de electrocatalizadores para la reacción de oxidación de hidrógeno a materiales con alta capacidad para absorber hidrógeno, así como una adecuada resistencia a soluciones ácidas.

Capítulo 4

Influencia del $OH_{(ad)}$ en la cinética de la *hor* sobre *Pt* y *Ru*

4.1. Introducción

El hidrógeno disponible para ser utilizado como reactivo en el ánodo de la PEMFC contiene monóxido de carbono, que se adsorbe sobre el platino inhibiendo sitios activos donde se produce la adsorción del intermediario de la reacción de oxidación de hidrógeno [2],[147]. Para revertir esta situación se requiere de un material que favorezca la oxidación de *CO*. En este sentido, un especial interés se ha prestado a materiales oxifílicos, que por su alta capacidad para disociar el agua presentan la capacidad de adsorber grupos *OH* y de esta manera favorecen la reacción de oxidación de *CO*. Ahora bien, en la mayoría de los estudios realizados sólo se presta atención a la actividad de estos metales frente al proceso de oxidación de *CO*. Sin embargo, el proceso de adsorción de hidroxilos ($OH_{(ad)}$) siempre está presente paralelamente a la reacción de oxidación de hidrógeno, dado que los mismos son generados a partir de la electrosorción de agua:



Por lo tanto, los $OH_{(ad)}$ que se generan compiten por los sitios superficiales con los $H_{(ad)}$ afectando la *hor*. Además, la reacción (4.1) es afectada por la naturaleza del electrocatalizador, modificándose el rango de sobrepotenciales

en el cual la electroadsorción tiene lugar. Por ello resulta de interés la evaluación de la influencia de la presencia de $OH_{(ad)}$ sobre la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno. Este estudio se realizará sobre electrodos de disco rotante de *Pt* y de *Ru*, en el dominio de potenciales donde la adsorción de OH quede comprendido entre $0 < \theta_{OH} < 1$.

También se desarrollará el correspondiente mecanismo cinético sobre la base del mecanismo de Tafel-Heyrovsky-Volmer. Los resultados obtenidos permitirán mejorar el análisis posterior de la *hor* en presencia de CO .

4.2. Disociación del agua sobre los metales

El agua es el compuesto químico más importante y más abundante en nuestro planeta. La interacción del agua con las superficies sólidas es un fenómeno que ha sido fuente de numerosas investigaciones, las que tienen por objeto principal entender lo que sucede en la interfase que se genera entre un material determinado y el agua. Igualmente, pese a los avances obtenidos hasta el momento, los científicos siguen cuestionándose hechos elementales tales como: la forma en que el agua se adsorbe sobre la superficie de los metales, el tipo de fuerzas químicas y electrostáticas que permiten la formación de una monocapa de agua, si existe activación térmica o atérmica, y cómo influye la presencia de otras especies que se puedan coadsorber sobre la superficie [148].

Mediante el uso de técnicas *in situ* y de modelados teóricos, se han logrado interesantes avances en cuanto a la descripción electroquímica de lo que ocurre cuando el agua se adsorbe sobre diferentes superficies metálicas, más específicamente sobre monocristales. Entre los hechos que se han podido explicar pueden mencionarse:

- El cambio de orientación de las moléculas de agua con el potencial aplicado al electrodo.
- La estructura de la doble capa agua-electrolito.
- Fenómenos de efecto túnel en la interfase electroquímica.
- El comportamiento redox del agua en variados procesos.

Dependiendo del sistema, el agua que se adsorbe sobre una superficie metálica se puede encontrar como molécula $H_2O_{(ad)}$ o presentar un proceso de transferencia de carga para producir $OH_{(ad)}$. En el primer caso debe considerarse que, como se trata de una molécula polar, las capas de agua que estén en la interfase se reacomodarán de acuerdo a la carga de la superficie electródica. El segundo caso es el que corresponde al proceso de electroadsorción descrito en la reacción (4.1). Se hace notar que la molécula $H_2O_{(ad)}$ puede ser fácilmente desplazada por otros adsorbatos como $OH_{(ad)}$, $H_{(ad)}$, $CO_{(ad)}$, etc., por lo que usualmente no se la considera en competición con estas especies.

4.2.1. Descripción del proceso de electroadsorción de H_2O

Como se mencionó precedentemente, la electroadsorción del agua produce $OH_{(ad)}$ (reacción 4.1), los cuales ocupan sitios superficiales del electrocatalizador. Teniendo en cuenta que la adsorción tanto de los $OH_{(ad)}$ como de los $H_{(ad)}$ se realiza sobre los átomos metálicos, se puede en una primera aproximación considerar que ambos compiten por los mismos sitios. Consecuentemente la presencia de $OH_{(ad)}$ implicará un proceso de inhibición de sitios activos para la *hor*. Para modelar este proceso se considerará la velocidad de la reacción de electroadsorción de agua, la cual puede expresarse como:

$$v_{OH} = v_{+OH} - v_{-OH} = k_{+OH}(\eta)[S]a_{H_2O} - k_{-OH}(\eta)[OH]a_{H^+}^o \quad (4.2)$$

donde $k_{+OH}(\eta) = k_{+OH}e^{\alpha_{H_2O}fE}$ y $k_{-OH}(\eta) = k_{-OH}e^{-(1-\alpha_{H_2O})fE}$. Las constantes específicas de la velocidad de reacción en sentido directo $k_{+OH}(\eta)$ e inverso $k_{-OH}(\eta)$ dependen del sobrepotencial aplicado. a_{H_2O} es la actividad del agua (estado de referencia solución perfecta), $a_{H^+}^o$ es la actividad de los protones (estado de referencia solución diluida ideal), E es el potencial aplicado al electrodo, α_{H_2O} es el factor de simetría de la reacción y $f=F/RT$. Además $[S]$ es la concentración de sitios libres en la superficie y $[OH]$ es la concentración de sitios ocupados por $OH_{(ad)}$. Estas se expresan usualmente en términos del grado de cubrimiento (θ).

Dado que se propone un proceso competitivo por los sitios de adsorción, se

debe tener en cuenta que el cubrimiento de sitios libres está dado por:

$$\theta_{libre} = 1 - \theta_H - \theta_{OH} = 1 - \theta \quad (4.3)$$

donde θ_H es el cubrimiento superficial del intermediario de la *hor* y θ_{OH} es el cubrimiento superficial debido a la electrosorción de agua.

A los efectos de describir la dependencia del cubrimiento del $OH_{(ad)}$ con el potencial se considerará que la electroadsorción del agua es reversible, lo cual equivale a anular la velocidad de la reacción (4.1). Desarrollando la misma resulta:

$$k_{+OH}a_{H_2O}e^{\alpha_{H_2O}fE}(1 - \theta) = k_{-OH}e^{-(1-\alpha_{H_2O})fE}\theta_{OH}a_{H^+}^o \quad (4.4)$$

Para eliminar las constantes cinéticas k_{+OH} y k_{-OH} se planteará la ecuación (4.4) para el potencial reversible del electrodo de hidrógeno (E^e):

$$k_{+OH}a_{H_2O}e^{\alpha_{H_2O}fE^e}(1 - \theta^e) = k_{-OH}e^{-(1-\alpha_{H_2O})fE^e}\theta_{OH}^e a_{H^+}^o \quad (4.5)$$

Por lo tanto haciendo el cociente entre las ecuaciones (4.4) y (4.5) se obtiene:

$$\frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} = e^{-f(E-E^e)} \frac{\theta_{OH}}{\theta_{OH}^e} \quad (4.6)$$

y teniendo en cuenta que $E - E^e = \eta$, entonces:

$$\frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} = e^{-f\eta} \frac{\theta_{OH}}{\theta_{OH}^e} \quad (4.7)$$

Reacomodando los términos de la ecuación (4.7) y considerando la ecuación (4.3) se llega a:

$$\theta_{OH} = \frac{\theta_{OH}^e(1 - \theta_H)e^{f\eta}}{(1 - \theta^e) + \theta_{OH}^e e^{f\eta}} \quad (4.8)$$

donde $\theta^e = \theta_H^e + \theta_{OH}^e$.

4.3. Mecanismo de la *hor* en presencia de $OH_{(ad)}$

Las expresiones cinéticas de la reacción de oxidación de hidrógeno correspondientes al mecanismo de Tafel-Heyrovsky-Volmer fue descrito en el Capítulo 1 (Item 1.3.1). Las ecuaciones (1.14), (1.15) y (1.16) corresponden a

las expresiones de las velocidades de las etapas elementales considerando que la única especie adsorbida es el intermediario de la reacción $H_{(ad)}$, para el cual se consideró una adsorción tipo Frumkin.

Como en este caso particular se busca estudiar el efecto de los sitios ocupados por grupos OH sobre la *hor*, entonces se deberá tener en cuenta la ecuación (4.3). Además, se considerará una adsorción tipo Langmuir para ambos adátomos $H_{(ad)}$ y $OH_{(ad)}$. En estas condiciones las expresiones de las velocidades de las etapas de Tafel, Heyrovsky y Volmer de la *hor* en presencia de OH adsorbido son:

$$v_T = k_{+T}P_{H_2}^s(1 - \theta_H - \theta_{OH})^2 - k_{-T}(\theta_H)^2 \quad (4.9)$$

$$v_H = k_{+H}e^{\alpha_H f E} P_{H_2}^s(1 - \theta_H - \theta_{OH}) - k_{-H}e^{-(1-\alpha_H) f E} \theta_H a_{H^+}^o \quad (4.10)$$

$$v_V = k_{+V}e^{\alpha_V f E} \theta_H - k_{-V}e^{-(1-\alpha_V) f E} (1 - \theta_H - \theta_{OH}) a_{H^+}^o \quad (4.11)$$

Las velocidades de equilibrio de cada una de las etapas elementales (v_i^e) surgen de aplicar la condición de equilibrio ($v_i = 0$) a cada una de las ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.11). De esta manera se tiene que:

$$v_T^e = k_{+T}P_{H_2}^e(1 - \theta_H^e - \theta_{OH}^e)^2 = k_{-T}(\theta_H^e)^2 \quad (4.12)$$

$$v_H^e = k_{+H}e^{\alpha_H f E^e} P_{H_2}^e(1 - \theta_H^e - \theta_{OH}^e) = k_{-H}e^{-(1-\alpha_H) f E^e} \theta_H^e a_{H^+}^o \quad (4.13)$$

$$v_V^e = k_{+V}e^{\alpha_V f E^e} \theta_H^e = k_{-V}e^{-(1-\alpha_V) f E^e} (1 - \theta_H^e - \theta_{OH}^e) a_{H^+}^o \quad (4.14)$$

donde el supraíndice e indica la condición de equilibrio. Ahora, si se toman las ecuaciones (4.9-4.11) y se las divide por las ecuaciones (4.12-4.14) respectivamente, se obtienen las expresiones en términos de las velocidades de equilibrio:

$$v_T = v_T^e \left[\left(\frac{P_{H_2}^s}{P_{H_2}^e} \right) \left(\frac{1 - \theta_H - \theta_{OH}}{1 - \theta_H^e - \theta_{OH}^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right)^2 \right] \quad (4.15)$$

$$v_H = v_H^e \left[\left(\frac{P_{H_2}^s}{P_{H_2}^e} \right) \left(\frac{1 - \theta_H - \theta_{OH}}{1 - \theta_H^e - \theta_{OH}^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right] \quad (4.16)$$

$$v_V = v_V^e \left[\left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right) e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1 - \theta_H - \theta_{OH}}{1 - \theta_H^e - \theta_{OH}^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right] \quad (4.17)$$

donde el sobrepotencial $\eta = E - E^e$ es la diferencia entre el potencial del electrodo de trabajo E (cuando $j \neq 0$) y el potencial de equilibrio E^e (cuando $j = 0$).

Ahora debe establecerse la dependencia de la relación entre la presión de hidrógeno molecular en la superficie del electrodo y la de equilibrio $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e$ con la densidad de corriente. Para ello se considera que el flujo difusional de hidrógeno llega al estado estacionario (al igual que la reacción), y por lo tanto se puede (mediante el uso de un electrodo de disco rotante) definir una capa difusional de un determinado espesor (δ). En estas condiciones se demuestra que se cumple la expresión [149]:

$$\frac{P_{H_2}^s(\eta)}{P_{H_2}^e} = 1 - \frac{j(\eta)}{j_L} \quad (4.18)$$

donde j_L es la densidad de corriente cuando $P_{H_2}^s = 0$, o densidad de corriente límite. Incorporando la ecuación (4.18) en las expresiones de la velocidad de las etapas elementales de Tafel y Heyrovsky se llega a:

$$v_T = v_T^e \left[\left(1 - \frac{j(\eta)}{j_L} \right) \left(\frac{1 - \theta_H - \theta_{OH}}{1 - \theta_H^e - \theta_{OH}^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right)^2 \right] \quad (4.19)$$

$$v_H = v_H^e \left[\left(1 - \frac{j(\eta)}{j_L} \right) \left(\frac{1 - \theta_H - \theta_{OH}}{1 - \theta_H^e - \theta_{OH}^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right] \quad (4.20)$$

Finalmente, al reemplazar las expresiones (4.17), (4.19) y (4.20) en la ecuación (1.12) y teniendo en cuenta (1.13), se logra obtener la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial:

$$j = \frac{v_V^e \left[\left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right) e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right]}{\left[\frac{1}{F} + \frac{v_H^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} \right]} + \quad (4.21)$$

$$\frac{v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right]}{\left[\frac{1}{F} + \frac{v_H^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} \right]}$$

$$j = \frac{v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right]}{\left[\frac{1}{2F} + \frac{v_H^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} + \frac{v_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \right]} + \quad (4.22)$$

$$\frac{v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right)^2 \right]}{\left[\frac{1}{2F} + \frac{v_H^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} + \frac{v_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \right]}$$

$$j = \frac{v_V^e \left[\left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right) e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right]}{\left[\frac{1}{2F} - \frac{v_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \right]} - \quad (4.23)$$

$$\frac{v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right)^2 \right]}{\left[\frac{1}{2F} - \frac{v_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \right]}$$

Para obtener la funcionalidad $j = j(\eta)$ se debe conocer primero la depen-

dencia $\theta_H = \theta_H(\eta)$. Igualando, por ejemplo, las ecuaciones (4.21) y (4.23) se arriba a:

$$\begin{aligned}
 & v_V^e \left[\left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right) e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right] \\
 & \quad \times \left[\frac{1}{F} + \frac{v_H^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} \right] \\
 & - v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right)^2 \right] \times \left[\frac{1}{F} + \frac{v_H^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} \right] \\
 & - v_V^e \left[\left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right) e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right] \\
 & \quad \times \left[\frac{1}{2F} - \frac{v_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \right] \\
 & - v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right] \\
 & \quad \times \left[\frac{1}{2F} - \frac{v_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \right] = 0
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

Obviamente, para que la ecuación (4.24) sea efectivamente una ecuación implícita en la variable $\theta_H(\eta)$ se deben tener en cuenta las ecuaciones (4.3) y (4.8), que relacionan $\theta_{OH}(\eta)$ y $\theta(\eta)$ con $\theta_H(\eta)$.

Las ecuaciones (4.21-4.23) conjuntamente con la ecuación (4.24) permiten simular las dependencias cinéticas de la *hor* en presencia de $OH_{(ad)}$ y a partir de la correlación de datos experimentales obtener los parámetros cinéticos correspondientes.

4.4. Mediciones de la *hor* en presencia de $OH_{(ad)}$

A los efectos de medir la dependencia de la densidad de corriente (j) con el sobrepotencial (η) en el dominio de potenciales anódicos donde se verifica la reacción de oxidación de hidrógeno sobre electrodos metálicos, se utilizaron electrodos de disco rotante (EDR) policristalino de *Pt* y *Ru*, acondicionados según lo indicado en el Capítulo 2 (Item 2.3). En este sentido debe mencionarse que el tipo de programa de potenciales aplicado en cada caso para realizar las medidas fue diferente. La razón de esta diferencia se debe a la elevada facilidad para oxidarse que posee el *Ru*.

4.4.1. Evaluación de la *hor* sobre *Pt* en presencia de $OH_{(ad)}$

Para la evaluación de la cinética de la *hor* en presencia de OH adsorbido se realizaron mediciones de la dependencia j vs. η en el dominio de sobrepotenciales ($0,0 \leq \eta/V \leq 1,2$). A continuación se detalla la metodología seguida en el desarrollo de las experiencias.

1. **Caracterización de la superficie:** Como primera etapa de toda medición, es imprescindible comprobar la pureza del sistema. Para esto se procedió como se indicó en el Capítulo 2 (Item 2.5.5).
2. **Saturación con H_2 :** Para la correcta evaluación de la cinética de la *hor* deben realizarse las mediciones de la dependencia de $j(\eta)$ en un medio saturado con H_2 a lo largo de todo el procedimiento. Esto se logra mediante un eficaz burbujeo, y se puede verificar mediante la definición y la constancia del potencial reversible ($E_R = 0,0$ V) a lo largo de toda la experiencia.
3. **Aplicación de pulsos de potencial:** La medición consiste en la aplicación de una diferencia de potencial al electrodo de trabajo respecto del electrodo de referencia, dando lugar a la reacción de electrooxidación de hidrógeno. Cuando se define una corriente estable en el tiempo, la reacción ha alcanzado el estado estacionario. El valor de la densidad de

corriente resultante, obtenida dividiendo la corriente por el área geométrica del electrodo, refleja la velocidad de la reacción.

Las medidas se llevaron a cabo en el rango de sobrepotenciales $0,0 \leq \eta/V \leq 1,2$ aplicando la secuencia de pulsos de potencial detallada a continuación:

- a) Pulso a 1,5 V por un período de 10 s a fin de oxidar alguna posible impureza presente en la superficie electródica.
- b) Pulso al valor de potencial de medición por un período de 10 min, con el objeto de dejar que el sistema alcance el estado estacionario.

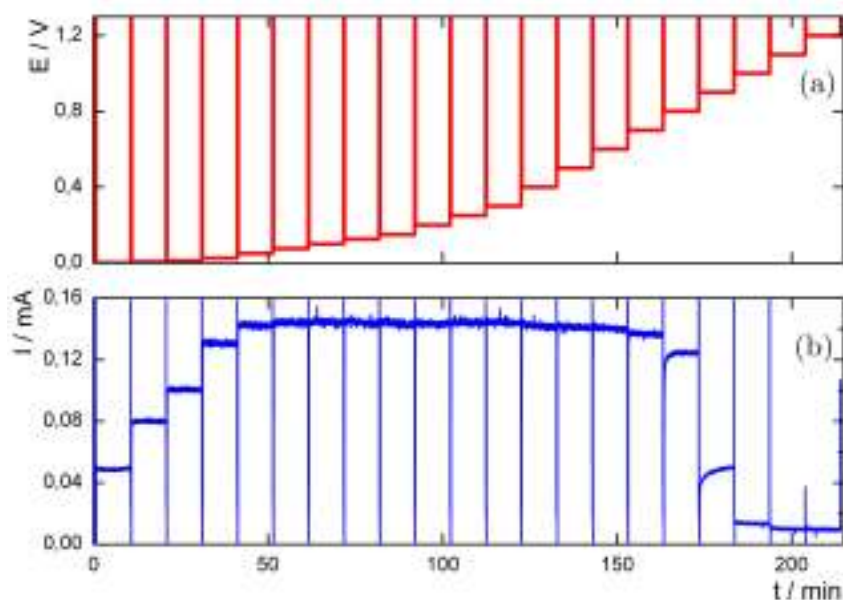


Figura 4.1: (a) Programa de pulsos de potencial aplicado para la evaluación de la *hor* sobre *Pt*. (b) Respuesta de la corriente. $\omega = 900$ rpm, H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$.

Estos pasos se repiten para cada valor de sobrepotencial medido, con el objeto de partir siempre desde el mismo estado inicial de la superficie. La Figura 4.1 muestra la secuencia de pulsos de potencial aplicados, junto con la correspondiente respuesta de la corriente medida para cada pulso, para la velocidad de rotación $\omega = 900$ rpm.

4. **Determinación de la dependencia $j(\eta)$** : La lectura de los valores de corriente, como las que se observan en la Figura 4.1, fueron adquiridas cada 0,1 s y el valor medio de los últimos 10 s fue asignado al valor del sobrepotencial correspondiente. A partir de estos valores se construyeron las dependencias de $j(\eta)$ para cada velocidad de rotación. En la Figura 4.2 se muestra la densidad de corriente j en función del sobrepotencial η para un EDR policristalino de *Pt* a diferentes velocidades de rotación indicadas en la figura.

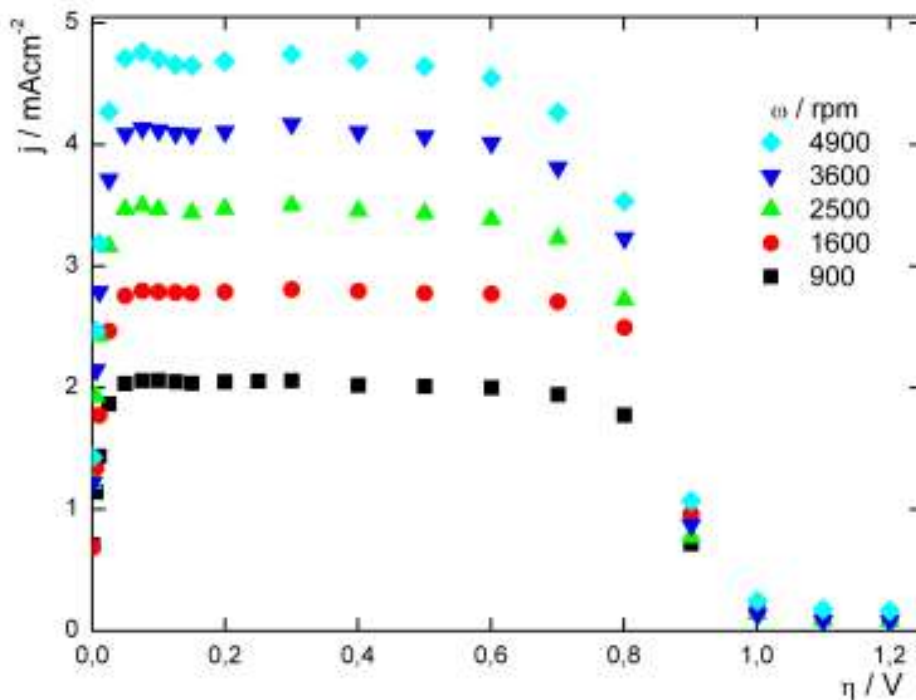


Figura 4.2: Dependencia $j(\eta)$ para la *hor* sobre *Pt* para $900 \leq \omega / \text{rpm} \leq 4900$.

4.4.2. Evaluación de la *hor* sobre *Ru* en presencia de $OH_{(ad)}$

En el caso del EDR de *Ru* policristalino, para la evaluación de la cinética de la *hor* en presencia de OH adsorbido, se tomaron una serie de precauciones a los efectos de minimizar la generación de óxido superficial. Esta película de

óxido en la superficie del electrodo, imperceptible a simple vista, es causante de una alteración en la conducta cinética del *Ru*.

El rango de sobrepotenciales en el que se realizaron las medidas de la dependencia j vs. η fue menor que para el *Pt*, entre $0,0 \leq \eta/V \leq 0,6$. A continuación se detallará paso a paso la metodología seguida en el desarrollo de las experiencias.

1. **Caracterización de la superficie:** Al igual que en el caso del *Pt*, antes de comenzar la experiencia se verificó la pureza del sistema según lo indicado en la sección 2.5.5. Seguidamente se procedió a caracterizar voltaméricamente la superficie del electrodo de *Ru* policristalino. Para ello se realizaron tres ciclos voltaméricos a $0,1 \text{ V s}^{-1}$, entre $0,0 \leq E / V \leq 1,3$, con burbujeo de nitrógeno en la solución de H_2SO_4 0,5 M. La forma característica del perfil potenciodiámico es la que se muestra en la Figura 4.3.

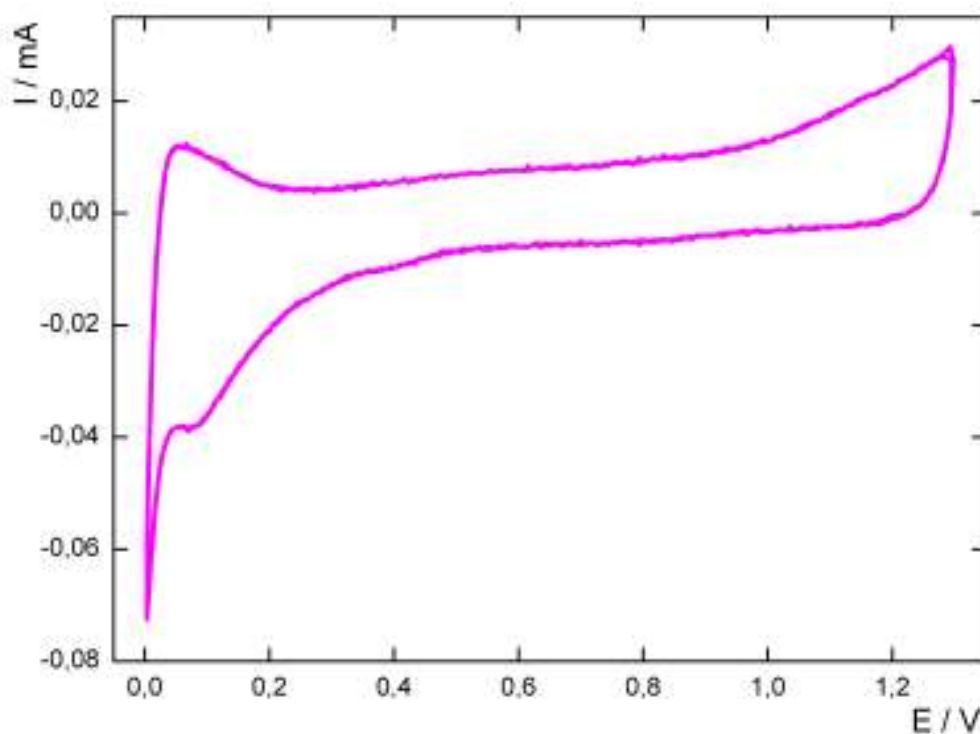


Figura 4.3: Voltograma característico de un electrodo de *Ru* en H_2SO_4 0,5 M, $0,1 \text{ V s}^{-1}$, 25°C .

2. **Saturación con H_2 :** Como se explicó para el caso del *Pt*, se verificó la saturación de la solución con hidrógeno gaseoso.
3. **Aplicación de pulsos de potencial:** Para llevar a cabo el estudio de la *hor* sobre *Ru* se procede a aplicar el siguiente programa de potenciales:

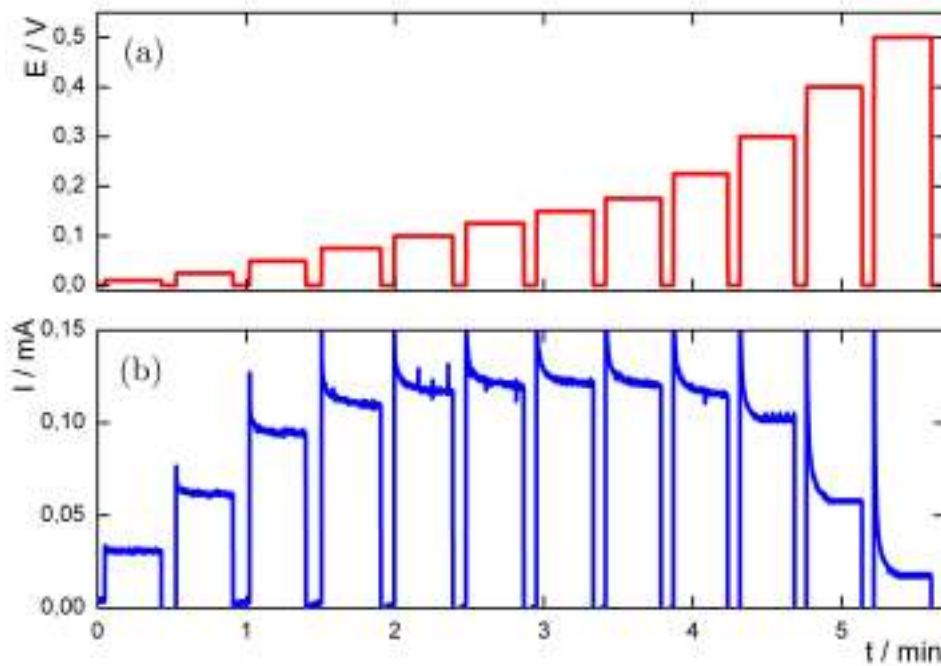


Figura 4.4: (a) Programa de pulsos de potencial aplicado para la evaluación de la *hor* sobre *Ru*. (b) Respuesta de la corriente. $\omega = 900$ rpm, H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$.

- a) Pulso a 0,0 V por un período de 10 s para iniciar la medida.
- b) Pulso al valor de potencial por un período de 20 s, a fin de dejar que el sistema alcance el estado estacionario. Debe aclararse que este período es mucho más corto que para el *Pt* porque en este caso se desea evitar que el material se oxide.

- c) Pulso a 0,0 V por 5 s, para poder realizar todos los pulsos a partir del mismo estado inicial.

La Figura 4.4 muestra la secuencia de pulsos de potencial aplicados, junto con la corriente medida para cada pulso, para la velocidad de rotación $\omega = 900$ rpm.

4. **Determinación de la dependencia $j(\eta)$:** Los valores de corriente, para cada pulso de η aplicado, son adquiridos a una velocidad de 0,1 s. El valor medio de los últimos 5 s de cada medición fue asignado al η correspondiente. A partir de estos valores, divididos por el área geométrica, se construyeron las dependencias de $j(\eta)$ para cada velocidad de rotación. En la Figura 4.5 se muestra la densidad de corriente j en función del sobrepotencial η para el electrodo policristalino de *Ru*.

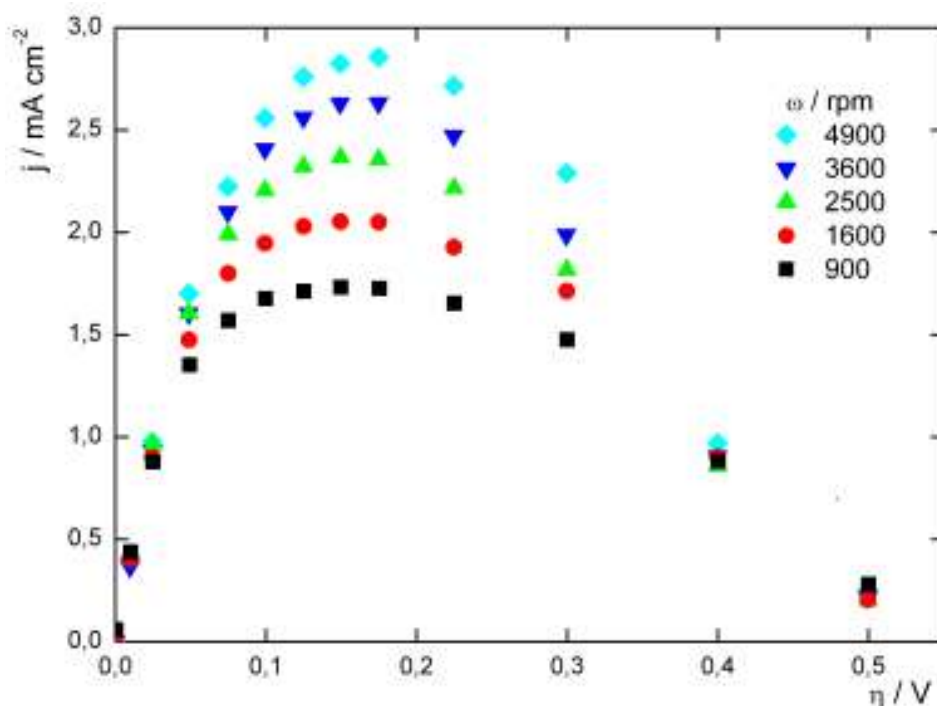


Figura 4.5: Dependencia $j(\eta)$ para la *hor* sobre *Ru* para $900 \leq \omega / \text{rpm} \leq 4900$.

4.4.3. Dependencia $j_{max}(\omega)$

Las dependencias $j(\eta)$ experimentales obtenidas muestran diferencias en el comportamiento catalítico del *Pt* y del *Ru*. En primer lugar puede mencionarse la definición de una meseta de corriente en el rango de sobrepotenciales entre $0,05 \leq \eta/V \leq 0,7$ para el caso del *Pt*. En cambio, para el *Ru* se define un pico de corriente máxima a $\approx 0,15$ V. Estos resultados son similares a otros existentes en la bibliografía [5], [81], aunque los mismos fueron en todos los casos obtenidos mediante barridos potenciodinámicos en los cuales no se puede asegurar la condición de estado estacionario.

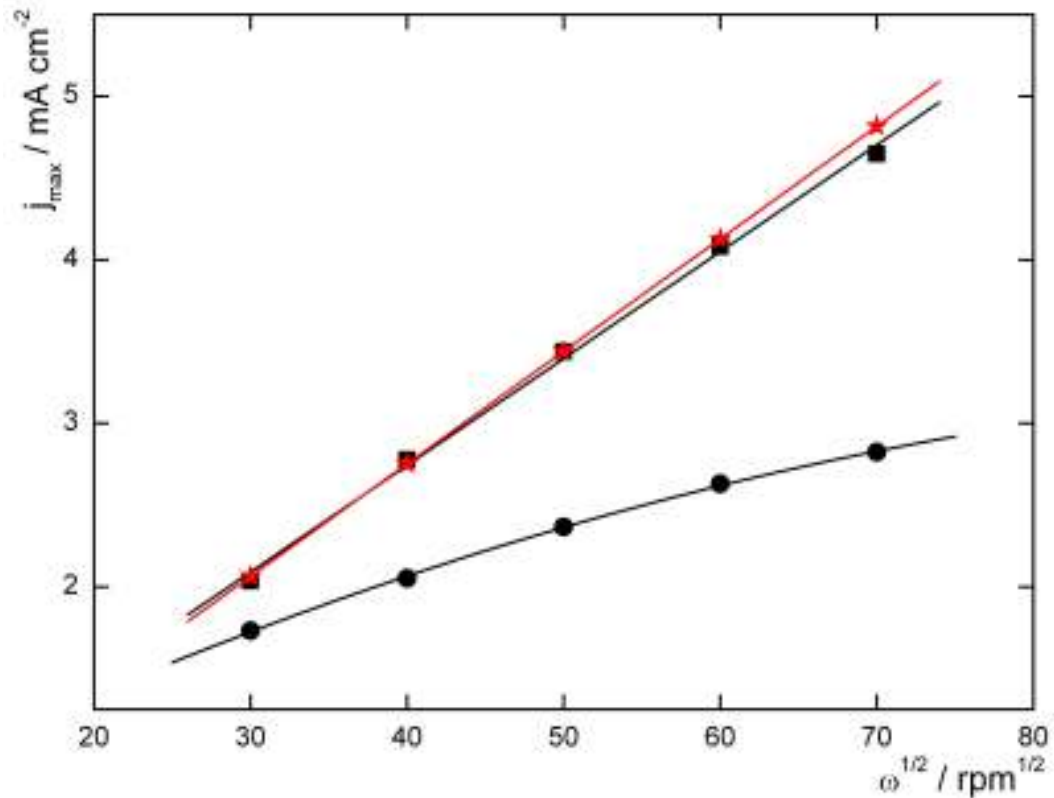


Figura 4.6: Dependencia j_{max} vs. $\omega^{1/2}$ para $\eta = 0,15$ V, (■)*Pt*, (●)*Ru*, (★) j_L .

Para ambos metales se evaluó la dependencia de la densidad de corriente a $\eta = 0,15$ V con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación. Las mismas se

ilustran en la Figura 4.6. Resulta de interés compararlas con la recta correspondiente a la densidad de corriente límite difusional evaluada a través de la ecuación de Levich [150]:

$$j_L = B\omega^{1/2} \quad (4.25)$$

donde B es un parámetro que depende de la temperatura y de la solución electrolítica. La recta resultante se ilustra también en la Figura 4.6, la que se obtuvo haciendo uso del valor de $B = 6,88 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$, evaluado para la misma configuración de electrodo, temperatura y solución [70].

Puede observarse que la dependencia j_{max} vs. $\omega^{1/2}$ no es lineal para el *Ru*, siendo además los valores de densidad de corriente mucho menores que los respectivos valores de densidad de corriente límite. En cambio para el *Pt* la dependencia a estas velocidades de rotación prácticamente coincide con la recta de j_L , aunque es levemente menor. Este hecho será comentado más adelante.

4.5. Capacidad predictiva del mecanismo propuesto

A través del uso de una de las ecuaciones (4.21) - (4.23) conjuntamente con las ecuaciones (4.3), (4.8) y (4.24) se realizó la correlación de la dependencia experimental $j(\eta)$ en estado estacionario para cada valor de las velocidades de rotación entre $900 \leq \omega / \text{rpm} \leq 4900$ para los electrodos de *Pt* y de *Ru*. Los parámetros cinéticos que resultaron de la correlación, realizada a través de la aplicación de un método de regresión no lineal de mínimos cuadrados fueron v_V^e , v_T^e , v_H^e , θ_H^e y θ_{OH}^e . Se consideró además $\alpha = \alpha_V = \alpha_H = 0,5$.

4.5.1. Electrodo de Platino

Las dependencias experimentales $j(\eta)$ en estado estacionario para los diferentes valores de ω (Figura 4.2) para el EDR de platino fueron correlacionadas con el método propuesto. Los parámetros cinéticos evaluados mediante la correlación de las curvas se muestran en la Tabla 4.1. Las curvas resultantes de la simulación de los parámetros se muestran en la Figura 4.7, donde puede

4.5 Capacidad predictiva del mecanismo propuesto

observarse que el modelo cinético propuesto ajusta apropiadamente los datos experimentales.

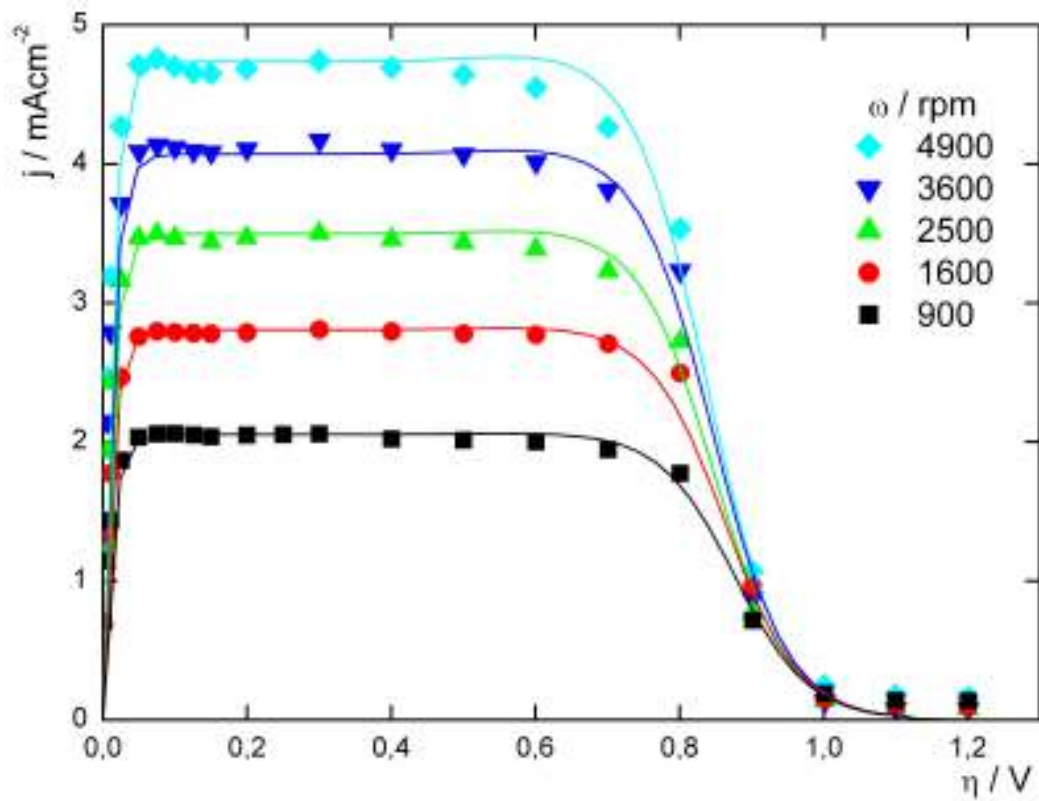


Figura 4.7: Dependencia $j(\eta)$ experimental (símbolos) y simulada (líneas), para *Pt* policristalino.

Tabla 4.1: Parámetros cinéticos para la *hor* sobre *Pt*.

Parámetros cinéticos	ω /rpm				
	900	1600	2500	3600	4900
$v_T^e \cdot 10^7 / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7
$v_H^e \cdot 10^{11} / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07
$v_V^e \cdot 10^5 / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
θ_H^e	0,179	0,179	0,179	0,179	0,179
$\theta_{OH}^e \cdot 10^{11}$	7,71	7,32	7,91	7,04	7,04

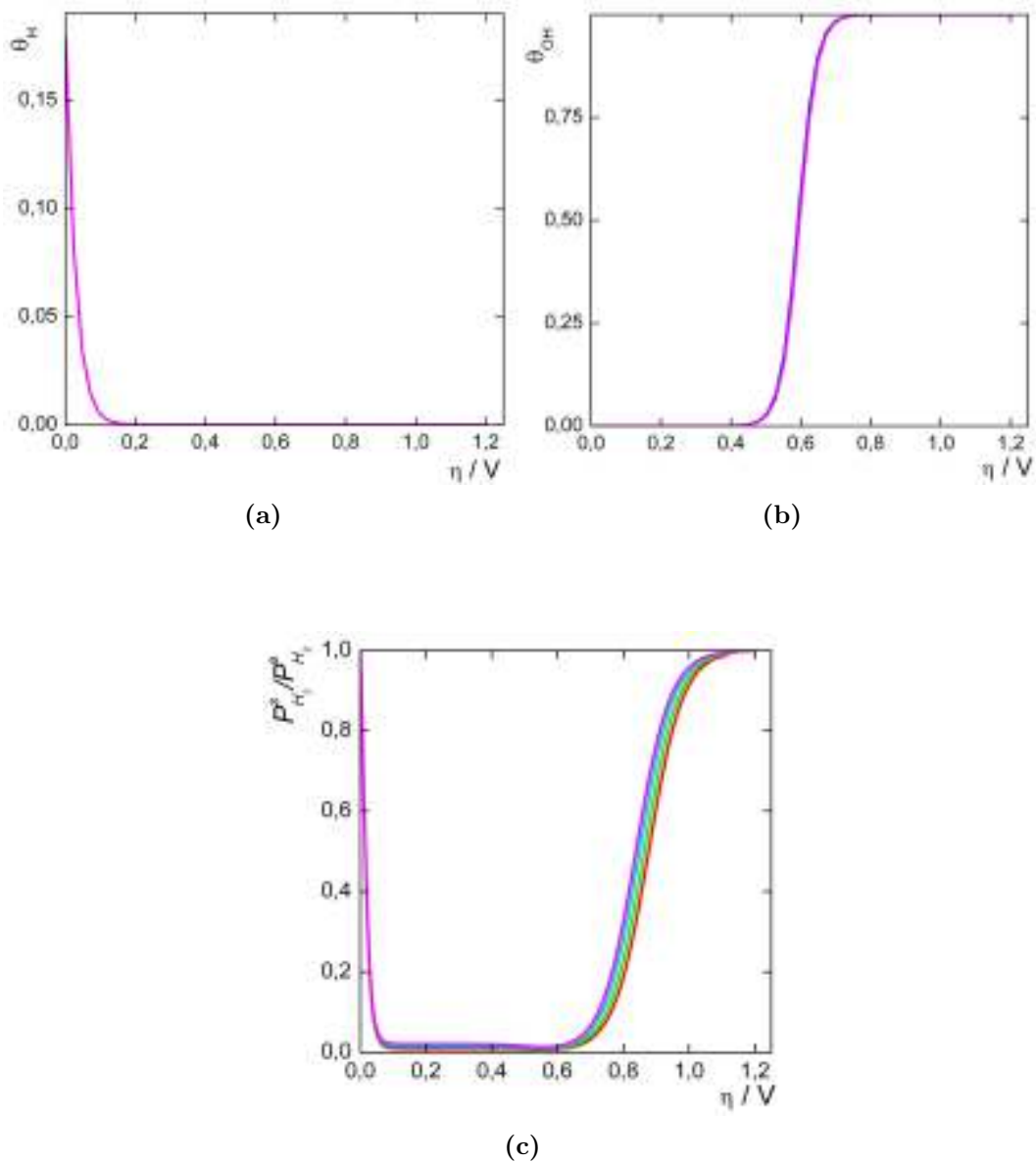


Figura 4.8: Simulación de las dependencias (a) θ_H , (b) θ_{OH} y (c) $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e$ con η para *Pt*. Parámetros de Tabla 4.1.

Por otro lado se evaluaron las dependencias del cubrimiento superficial con el sobrepotencial tanto del hidrógeno $\theta_H(\eta)$ como del hidroxilo $\theta_{OH}(\eta)$. Las mismas se calcularon con los parámetros mostrados en la Tabla 4.1 y se ilustran en las Figuras 4.8a y 4.8b, respectivamente. También se evaluó la

variación del cociente entre las presiones del hidrógeno molecular superficial y de equilibrio $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e$ con el sobrepotencial. La gráfica obtenida se muestra en la Figura 4.8c. En primer lugar se observa que en las dependencias de los cubrimientos superficiales tanto del $H_{(ad)}$ como del $OH_{(ad)}$ con el sobrepotencial no hay influencia de la velocidad de rotación. Como puede verse en la Figura 4.8a, el cubrimiento de hidrógeno parte del correspondiente valor de θ_H^e y disminuye de forma tal que a sobrepotenciales mayores que 0,15 V su valor es prácticamente cero. En cambio el cubrimiento superficial de OH permanece en valores cercanos a cero hasta $\approx 0,45$ V y luego se incrementa rápidamente, arribando a un valor cercano a 1,0 para $\eta \approx 0,75$ V (Figura 4.8b). En cuanto a la variación de la relación $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e$ con el sobrepotencial, en la Figura 4.8c se observa en primer lugar que existe una influencia de la velocidad de rotación, especialmente a altos η . Se ve también que la misma cae a valores cercanos a cero para $\eta \approx 0,1$ V y permanece en esos valores hasta $\eta \approx 0,6$ V. De todos modos, estos valores son distintos de cero, lo que indica que no se ha alcanzado la densidad de corriente límite difusional, lo cual explica el comportamiento observado para el Pt en la Figura 4.6. Luego se produce un incremento de la concentración de hidrógeno en la interfase, la que alcanza nuevamente el valor correspondiente a la concentración en el seno de la solución para $\eta > 1,15$ V.

4.5.2. Electrodo de Rutenio

Las dependencias experimentales $j(\eta)$ en estado estacionario para los diferentes valores de ω (Figura 4.5) para el EDR de rutenio fueron correlacionadas con el método propuesto. Los parámetros cinéticos evaluados mediante la correlación de dichas dependencias se muestran en la Tabla 4.2. Las curvas resultantes de la simulación con dichos parámetros se muestran en la Figura 4.9, donde puede observarse que, al igual que para el caso del platino, el modelo cinético propuesto ajusta apropiadamente los datos experimentales.

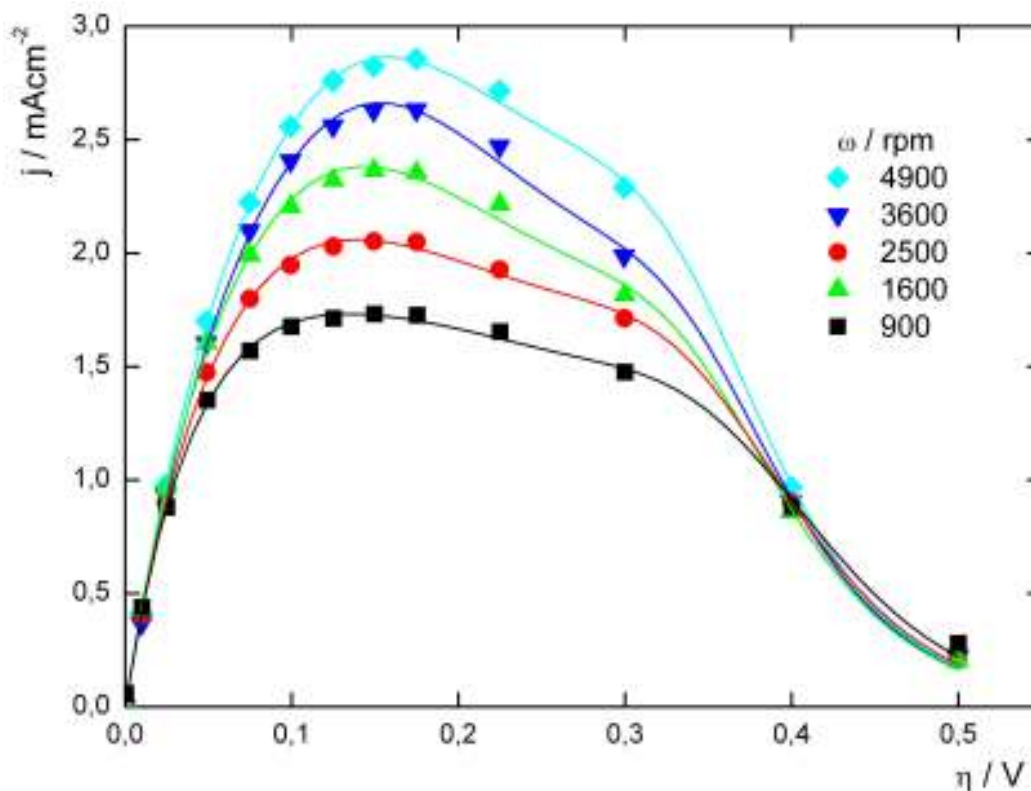


Figura 4.9: Dependencia $j(\eta)$ experimental (símbolos) y simulada (líneas), para *Ru* policristalino.

Tabla 4.2: Parámetros cinéticos para la *hor* sobre *Ru*.

Parámetros cinéticos	ω /rpm				
	900	1600	2500	3600	4900
$v_T^e \cdot 10^9 / \text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$	4,87	4,60	5,36	6,22	6,40
$v_H^e \cdot 10^7 / \text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$	3,583	1,26	5,35	3,08	3,16
$v_V^e \cdot 10^{11} / \text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$	2,37	2,86	3,05	3,10	4,16
θ_H^e	0,580	0,581	0,580	0,581	0,585
θ_{OH}^e	0,0166	0,0072	0,0035	0,0020	0,0020

4.5 Capacidad predictiva del mecanismo propuesto

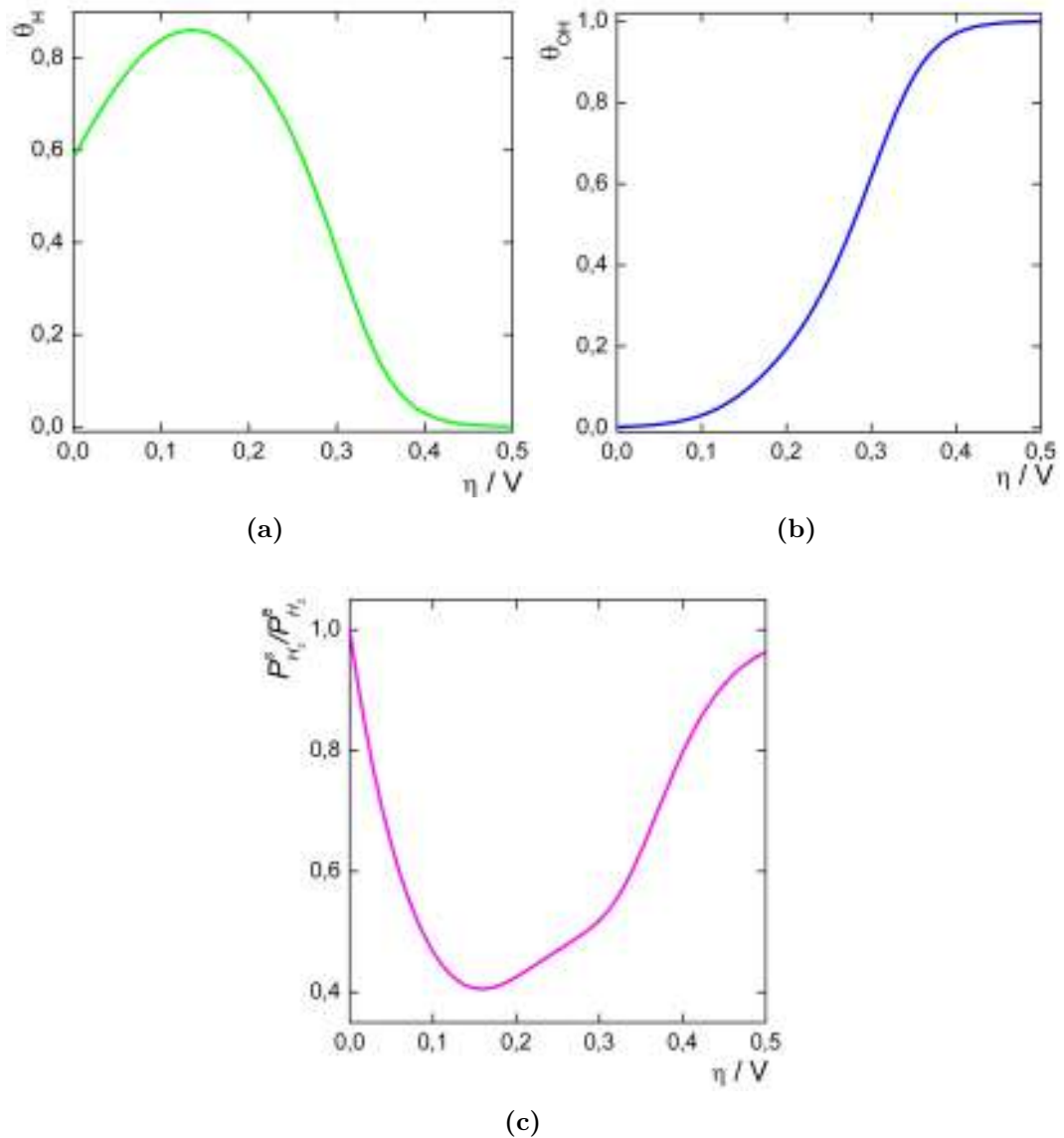


Figura 4.10: Simulación de las dependencias (a) θ_H , (b) θ_{OH} y (c) $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e$ con η para Ru . Parámetros de Tabla 4.2.

Por otro lado se evaluaron las dependencias del cubrimiento superficial con el sobrepotencial tanto del hidrógeno adsorbido $\theta_H(\eta)$ como del hidroxilo $\theta_{OH}(\eta)$. Las mismas se calcularon con los parámetros mostrados en la Tabla 4.2 y se ilustran en las Figuras 4.10a y 4.10b, respectivamente. También se evaluó la variación del cociente entre las presiones del hidrógeno molecular

en la superficie y en el seno de la solución $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e$ con el sobrepotencial. La gráfica obtenida se muestra en la Figura 4.10c.

En las dependencias de los cubrimientos superficiales tanto del $H_{(ad)}$ como del $OH_{(ad)}$ con el sobrepotencial, al igual que en *Pt*, no se observa influencia de la velocidad de rotación en el rango de valores de ω utilizados. Como puede verse en la Figura 4.10a, el cubrimiento de hidrógeno parte del correspondiente valor de θ_H^e y aumenta pasando por un máximo a $\eta \approx 0,15$ V. Luego empieza a disminuir haciéndose prácticamente cero para sobrepotenciales mayores que 0,45 V. En cambio el cubrimiento superficial de OH , partiendo de un valor de θ_{OH}^e cercano a cero, crece monótonicamente con el sobrepotencial hasta arribar a un valor cercano a 1,0 para $\eta > 0,45$ V (Figura 4.10b). En cuanto a la variación de la relación $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e$ con el sobrepotencial, en la Figura 4.10c se observa en primer lugar que en este caso no existe influencia de la velocidad de rotación. Se ve también que la misma disminuye pasando por un valor mínimo para $\eta \approx 0,15$ V, no alcanzándose la condición de corriente límite ($P_{H_2}^s/P_{H_2}^e = 0$), la cual se corresponde con el comportamiento mostrado en la Figura 4.6. Luego se produce un aumento de la presión de hidrógeno en la interfase, pero a $\eta = 0,5$ V aún no ha alcanzado nuevamente el valor correspondiente a la presión de equilibrio.

De esta manera, se demostró que el mecanismo cinético de Tafel-Heyrovsky-Volmer acoplado con un proceso de inhibición de sitios activos debido a la electroadsorción reversible de $OH_{(ad)}$, puede describir adecuadamente los resultados experimentales de densidad de corriente en función del sobrepotencial para la reacción de oxidación de hidrógeno a diferentes velocidades de rotación sobre electrodos de platino y rutenio policristalinos.

Capítulo 5

Electrooxidación de CO (*coor*)

5.1. Introducción

La electroquímica del monóxido de carbono juega un papel central en la reacción anódica de las celdas de combustible que operan a bajas temperaturas (PEMFC). El CO suele ingresar como una impureza presente en el H_2 , o generarse como un intermediario estable en la oxidación de compuestos orgánicos oxigenados pequeños (CH_3OH , C_2H_5OH , HCO_2H) usados como combustible. De esta manera el CO , que se adsorbe fuertemente sobre Pt , se convierte en un potencial inhibidor del ideal funcionamiento de las PEMFC. Como ya se ha mencionado en el Capítulo 1 el aumento en la performance, así como la optimización de su funcionamiento, está altamente ligada con el desarrollo de materiales que faciliten la oxidación del CO .

La bibliografía muestra diversos trabajos orientados al estudio de esta reacción, pero son pocos los que proponen un mecanismo cinético para la electrooxidación de CO [106], [112]-[156] y menos aún una caracterización de los parámetros cinéticos. Es posible adquirir un conocimiento general del efecto del CO sobre el Pt a través de la información publicada, pero es todavía un tema en vías de desarrollo el conocimiento de cómo opera dicha reacción en estado estacionario, cuáles son las etapas elementales involucradas en la reacción, etc.. En este Capítulo se intenta realizar un análisis riguroso del mecanismo cinético de la electrooxidación de CO (*coor*) en medio ácido, junto con resultados experimentales obtenidos sobre Pt , Ru , y $Pt-Ru$ policristalinos.

5.1.1. Naturaleza del electrodo

La morfología superficial tiene un fuerte efecto sobre la actividad electrocatalítica. En el caso de electrodos constituidos por partículas soportadas sobre un sustrato conductor este efecto suele relacionarse con el tamaño de las partículas, mientras que en los electrodos lisos el efecto puede estar asociado al tipo de orientación superficial del material y/o a la presencia de defectos superficiales. Como se ha demostrado mediante el cálculo de estructuras electrónicas, la presencia de defectos o de nanopartículas es la causante de la alteración de la estructura electrónica de una superficie cristalina bien definida [157, 158]. Estudios recientes han mostrado también el importante efecto del tamaño de las partículas y de la morfología en la actividad electrocatalítica para la electrooxidación de CO [159]-[164]. Sin embargo su mecanismo de reacción detallado es aún incierto.

La evaluación mediante técnicas de ultra alto vacío (UHV) [165]-[170] de la superficie de monocristales brindaron evidencia convincente de que los sitios activos en las superficies de los monocristales se encuentran preferentemente en los escalones, donde se adsorbería el oxígeno (o la especie que contiene oxígeno) promoviendo la oxidación del $CO_{(ad)}$, como lo demuestran resultados experimentales obtenidos por N. P. Levedeva *et al.* [171], [172], los que además propusieron que la cinética de este proceso se puede explicar mediante la movilidad infinitamente rápida del CO en la superficie. Por otro lado, algunos resultados experimentales tales como la multiplicidad de picos en el stripping voltamétrico que se obtiene para diferentes cubrimientos superficiales continúan siendo hechos controvertidos, donde algunos autores argumentan a favor de la movilidad superficial restringida del $CO_{(ad)}$ en la interfase polarizada sólido/líquido [173],[174].

B. Andreaus *et al.*[106] proponen en base a estudios teóricos que la superficie del material se compone de dos tipos de dominios, uno correspondiente a los sitios activos y el otro a los inactivos. Los sitios activos corresponden a aquéllos en los que se puede adsorber el $OH_{(ad)}$, los que están relacionados con los defectos que se puedan encontrar en la superficie. En cambio los inactivos son aquellos que se encuentran inhibidos por el $CO_{(ad)}$. De esta manera los

autores explican que el tiempo del proceso de oxidación depende de la facilidad en la movilidad del $CO_{(ad)}$ hacia los sitios activos donde se encuentra el $OH_{(ad)}$.

5.1.2. Adsorción de $CO_{(ad)}$

H. Kita *et al.* [86] estudiaron el efecto del potencial aplicado (para valores entre 50 y 500 mV vs. RHE) a un electrodo de Pt en presencia de CO . De esta manera los autores mostraron que el CO adsorbido a 500 mV es más resistente a la oxidación electroquímica que la especie adsorbida a 50 mV, aunque en ambos casos el enlace sería de tipo lineal.

López-Cudero *et al.* [154] combinaron las técnicas de stripping voltamétrico con la espectroscopía FTIR para estudiar la estructura de la monocapa de CO que se adsorbe sobre $Pt(111)$ en H_2SO_4 0,1 M, en función del potencial aplicado. Las experiencias consistieron en la adsorción de CO a diferentes potenciales seguido del correspondiente stripping a $0,05 \text{ V s}^{-1}$, el que se realizó en general en solución libre de CO (remoción con N_2) aunque también se midió en presencia del gas. Sus resultados muestran que en soluciones libres de CO , el máximo cubrimiento que puede alcanzarse corresponde a un valor de $\theta = 0,68$ y que cubrimientos más altos solo pueden obtenerse si se mantiene la solución saturada con CO cuando se realiza el stripping. Asimismo observaron que el cubrimiento de saturación de CO sólo puede lograrse si el potencial del electrodo se mantiene en un valor por debajo de los 0,3 V vs. RHE. Por otro lado sus resultados de stripping voltamétrico sugieren que el pequeño pico que aparece a $\approx 0,7 \text{ V}$ y que antecede al principal corresponde a la oxidación del CO adsorbido que reacciona con alguna especie oxigenada que se adsorbió sobre los escalones. Esta oxidación previa deja átomos de Pt libres formando islas que actúan como microelectrodos para la oxidación posterior (pico principal a 0,8 V). Sobre la base de este contexto general se analizará y discutirá la *coor* sobre Pt , Ru y $Pt-Ru$.

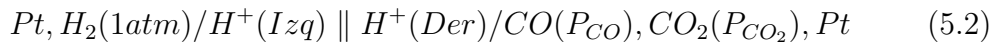
5.2. Reacción de electrooxidación de CO (coor)

5.2.1. Potencial reversible

La reacción del electrodo CO/CO_2 puede expresarse como:



Para evaluar el potencial del electrodo CO/CO_2 en función del RHE, se requiere analizar la siguiente pila:



donde P_{CO} y P_{CO_2} son las presiones de ambos gases. El valor de potencial de la pila resulta:

$$E^e = E_{CO/CO_2}^o - \frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{a_{H^+(Izq)}^o}{a_{H^+(Der)}^o} \right)^2 \frac{a_{H_2O} P_{CO}}{P_{H_2} P_{CO_2}} \right] \quad (5.3)$$

donde $E_{CO/CO_2}^o = 0,106 V$ es el potencial normal del electrodo en condiciones de presión y temperatura estándar [175]. En el caso del electrodo de referencia de hidrógeno, el $E^o = 0 V$ y si se encuentra en el mismo medio entonces $a_{H^+(Izq)}^o = a_{H^+(Der)}^o$. Si además $P_{H_2} = 1 atm$ y $a_{H_2O} = 1$, resulta:

$$E^e = E_{CO/CO_2}^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \quad (5.4)$$

y reemplazando $E_{CO/CO_2}^o = 0,106 V$:

$$E^e = 0,106 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \quad (5.5)$$

La ecuación (5.5) se ilustra en la Figura 5.1 para diferentes valores de la relación P_{CO}/P_{CO_2} .

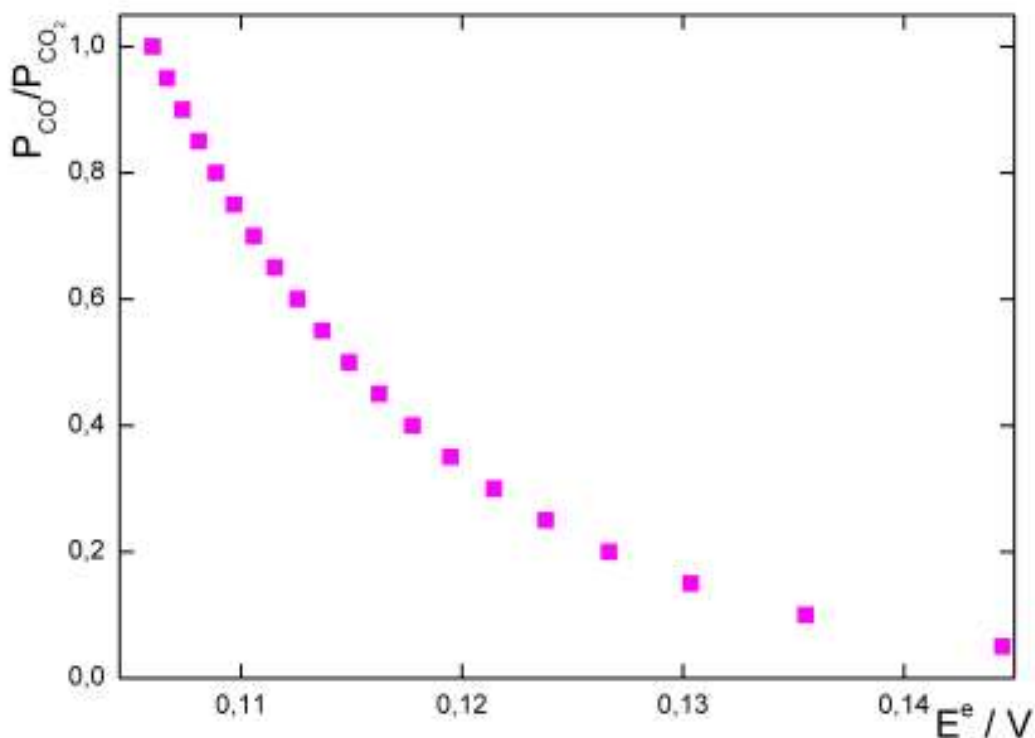


Figura 5.1: Variación del potencial de equilibrio del electrodo CO/CO_2 con la relación de presiones P_{CO}/P_{CO_2} .

Es interesante observar que de la ecuación (5.5) surge que, desde un punto de vista termodinámico, para incrementar la fuerza impulsora de la electrooxidación del CO conviene reducir el E^e ($\eta = E - E^e$), lo cual se lograría aumentando la P_{CO} o reduciendo la P_{CO_2} .

5.2.2. Mecanismo de la oxidación de CO

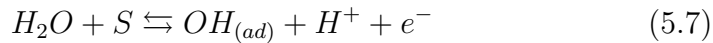
Para realizar un estudio cinético de una determinada reacción, es necesario tener conocimiento de las etapas que componen el mecanismo de la reacción. En el caso particular de la oxidación del CO , como ya se mencionó en el Capítulo 1 son diversos los mecanismos propuestos, y pese a los esfuerzos realizados continúan las discusiones acerca de las etapas elementales y los intermediarios involucrados. En este contexto se propone para describir la reacción (5.1) un

mecanismo cinético que implica las siguientes etapas:

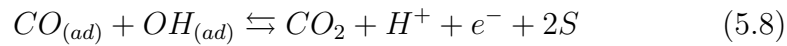
- *Adsorción de CO*



- *Electroadsorción de H₂O*



- *Electrooxidación de CO*



Donde S son los sitios libres del material electrodo, que pueden ser ocupados en este caso por las especies adsorbidas $CO_{(ad)}$ y $OH_{(ad)}$. A diferencia del mecanismo propuesto por G. A. Camara *et al.* [176], en este caso no se considerará adsorción tipo puente para el CO , dado que la evidencia experimental mostraría que la mayor proporción de $CO_{(ad)}$ correspondería a la forma lineal [89]-[91].

5.2.3. Desarrollo de las expresiones cinéticas

Con la finalidad de obtener la dependencia de la densidad de corriente con las velocidades de las etapas elementales (5.6), (5.7) y (5.8), es necesario primero obtener las expresiones de cada una de éstas. Además, se considerará una adsorción tipo Langmuir para los adátomos $CO_{(ad)}$ y $OH_{(ad)}$. En estas condiciones las expresiones de las velocidades de las etapas (5.6), (5.7) y (5.8) son:

$$v_{CO} = k_{+CO}(1 - \theta_{OH} - \theta_{CO})P_{CO}^s - k_{-CO}\theta_{CO} \quad (5.9)$$

$$v_{H_2O} = k_{+H_2O}e^{\alpha_{H_2O}fE}(1 - \theta_{OH} - \theta_{CO})a_{H_2O} - k_{-H_2O}e^{-(1-\alpha_{H_2O})fE}\theta_{OH}a_{H^+} \quad (5.10)$$

$$v_{CO_2} = k_{+CO_2} e^{\alpha_{CO_2} f E} \theta_{CO} \theta_{OH} - k_{-CO_2} e^{-(1-\alpha_{CO_2}) f E} a_{H^+}^o P_{CO_2}^s (1 - \theta_{OH} - \theta_{CO})^2 \quad (5.11)$$

donde k_{+i} y k_{-i} son las constantes de velocidad de la etapa elemental i en dirección directa e inversa respectivamente. θ_i ($i = CO, OH$) es el cubrimiento superficial de la especie adsorbida i . a_{H_2O} es la actividad del agua y $a_{H^+}^o$ es la actividad del protón. α_i ($i = H_2O, CO_2$) es el factor de simetría de la especie i . E es el potencial del electrodo y $f = F/RT$. El supraíndice s indica presión parcial en la solución adyacente a la superficie del electrodo. Las velocidades de equilibrio de cada una de las etapas elementales (v_i^e) surgen de aplicar a las ecuaciones (5.9-5.11) el estado de equilibrio ($v_i = 0$). De esta manera se tiene que:

$$v_{CO}^e = k_{+CO} (1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e) P_{CO}^e = k_{-CO} \theta_{CO}^e \quad (5.12)$$

$$v_{H_2O}^e = k_{+H_2O} e^{\alpha_{H_2O} f E^e} (1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e) a_{H_2O} = k_{-H_2O} e^{-(1-\alpha_{H_2O}) f E^e} \theta_{OH}^e a_{H^+}^o \quad (5.13)$$

$$v_{CO_2}^e = k_{+CO_2} e^{\alpha_{CO_2} f E^e} \theta_{CO}^e \theta_{OH}^e = k_{-CO_2} e^{-(1-\alpha_{CO_2}) f E^e} a_{H^+}^o P_{CO_2}^e (1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e)^2 \quad (5.14)$$

donde el supraíndice e indica la condición de equilibrio de la *coor*. Tomando la ecuaciones (5.9-5.11) y dividiéndolas por las ecuaciones (5.12-5.14) respectivamente, se obtienen las expresiones en términos de las velocidades de equilibrio:

$$v_{CO} = v_{CO}^e \left[\left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right) \left(\frac{P_{CO}^s}{P_{CO}^e} \right) - \left(\frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^e} \right) \right] \quad (5.15)$$

$$v_{H_2O} = v_{H_2O}^e \left[e^{\alpha_{H_2O} f(E-E^e)} \left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right) \right] - v_{H_2O}^e \left[e^{-(1-\alpha_{H_2O}) f(E-E^e)} \left(\frac{\theta_{OH}}{\theta_{OH}^e} \right) \right] \quad (5.16)$$

$$v_{CO_2} = v_{CO_2}^e \left[e^{\alpha_{CO_2} f(E-E^e)} \left(\frac{\theta_{CO} \theta_{OH}}{\theta_{CO}^e \theta_{OH}^e} \right) \right] - v_{CO_2}^e \left[e^{-(1-\alpha_{CO_2}) f(E-E^e)} \left(\frac{P_{CO_2}^s}{P_{CO_2}^e} \right) \left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right)^2 \right] \quad (5.17)$$

donde $E - E^e = \eta$ es la diferencia entre el potencial E (cuando $j \neq 0$) y el potencial de equilibrio E^e (cuando $j = 0$) del electrodo CO/CO_2 (Item 5.2.1).

A continuación debe establecerse la dependencia de la relación entre las presiones de CO y CO_2 en la superficie del electrodo y las de equilibrio P_{CO}^s/P_{CO}^e y $P_{CO_2}^s/P_{CO_2}^e$ con la densidad de corriente. Para ello se considera que el flujo difusional de las especies llega al estado estacionario (al igual que la reacción), y por lo tanto se puede (mediante el uso de un electrodo de disco rotante) definir una película difusional de un determinado espesor (δ). En estas condiciones se verifican las expresiones [149]:

$$\frac{P_{CO}^s}{P_{CO}^e} = 1 - \frac{j(\eta)}{j_L^{CO}} \quad (5.18)$$

$$\frac{P_{CO_2}^s}{P_{CO_2}^e} = 1 + \frac{j(\eta)}{|j_L^{CO_2}|} \quad (5.19)$$

donde j_L^{co} y $j_L^{co_2}$ son las densidades de corriente que se definen cuando $P_{CO}^s = 0$ (anódica) y $P_{CO_2}^s = 0$ (catódica) respectivamente, o también denominadas densidades de corriente límite. Incorporando las ecuaciones (5.18) y (5.19) en las expresiones de velocidad de las etapas elementales (5.15) y (5.17) se llega a:

$$v_{CO} = v_{CO}^e \left[\left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right) \left(1 - \frac{j(\eta)}{j_L^{co}} \right) - \left(\frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^e} \right) \right] \quad (5.20)$$

$$v_{CO_2} = v_{CO_2}^e \left[e^{\alpha_{CO_2} f \eta} \left(\frac{\theta_{CO} \theta_{OH}}{\theta_{CO}^e \theta_{OH}^e} \right) \right. \\ \left. - v_{CO_2}^e \left[e^{-(1-\alpha_{CO_2}) f \eta} \left(1 + \frac{j(\eta)}{|j_L^{co_2}|} \right) \left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right)^2 \right] \right] \quad (5.21)$$

De esta manera se tiene las expresiones de las velocidades de las etapas elementales en función del sobrepotencial en términos de las velocidades de equilibrio (v_i^e).

5.2.4. Relación entre la velocidad de la reacción global y la densidad de corriente

Por definición la velocidad global intensiva (V) de una determinada reacción electroquímica, que ocurre en la interfase electrodo-solución puede expresarse como:

$$V = \frac{1}{A} \frac{d\epsilon}{dt} \quad (5.22)$$

donde A es el área del electrodo y $d\epsilon/dt$ es la derivada del grado de avance respecto del tiempo. El balance másico de los electrones es:

$$n_e = n_e^\circ + \nu_e \epsilon \quad (5.23)$$

donde n_e es el número de los electrones involucrados en la reacción global y ν_e es el coeficiente estequiométrico del electrón. Derivando respecto del tiempo la

ecuación (5.23) se llega a:

$$\frac{dn_e}{dt} = \nu_e \frac{d\epsilon}{dt} \quad (5.24)$$

Incorporando la ecuación (5.24) en la expresión de la velocidad global (5.22) se tiene que:

$$V = \frac{1}{\nu_e A} \frac{dn_e}{dt} \quad (5.25)$$

Multiplicando ambos miembros de la ecuación (5.25) por $z_e F$ (donde z_e es la carga del electrón y F es la constante de Faraday) y reordenando se arriba a:

$$\nu_e z_e F V = \frac{z_e F}{A} \frac{dn_e}{dt} \quad (5.26)$$

Haciendo uso de la definición de carga ($q = z_e n_e F$), corriente ($I = dq/dt$) y densidad de corriente ($j = I/A$) en la ecuación (5.26) se llega a la dependencia entre la densidad de corriente y la velocidad de la reacción global:

$$\nu_e z_e F V = j \quad (5.27)$$

Teniendo en cuenta que para la reacción (5.1) $\nu_e = -2$ y $z_e = -1$ la ecuación (5.27) resulta:

$$2FV = j \quad (5.28)$$

Es importante resaltar que la expresión (5.28), válida microscópicamente, resulta aplicable al caso de electrodos macroscópicos si no existen fenómenos de distribución de corriente sobre la superficie electródica estudiada.

5.2.5. Relación entre la velocidad de la reacción global y la velocidad de las etapas elementales

Para encontrar la relación de vínculo existente entre la velocidad de la reacción global (5.1) y la velocidad de las etapas elementales del mecanismo de reacción propuesto en estado estacionario se consideró, al igual que en el análisis de la influencia del $OH_{(ad)}$ sobre la *hor* (Capítulo 4, Item 4.2.1), que la etapa de electroadsorción de agua (5.7) es un proceso en equilibrio. Por lo tanto la velocidad de la reacción global no depende directamente de esta etapa, sólo lo hace indirectamente a través de la dependencia $\theta_{OH}(\eta)$.

5.2 Reacción de electrooxidación de CO (coor)

Haciendo un análisis similar al desarrollado en el ítem anterior para el electrón en la reacción global, aplicado a todas las especies presentes en las etapas elementales (5.6) y (5.8), y en la reacción global, se pueden escribir las siguientes igualdades:

$$Av_{CO} = \frac{d\epsilon^{co}}{dt} = \frac{1}{\nu_{CO(ad)}^{co}} \frac{dn_{CO(ad)}^{co}}{dt} = \frac{1}{\nu_S^{co}} \frac{dn_S^{co}}{dt} = \frac{1}{\nu_{CO}^{co}} \frac{dn_{CO}^{co}}{dt} \quad (5.29)$$

$$Av_{CO_2} = \frac{d\epsilon^{co_2}}{dt} = \frac{1}{\nu_{CO(ad)}^{co_2}} \frac{dn_{CO(ad)}^{co_2}}{dt} = \frac{1}{\nu_{H^+}^{co_2}} \frac{dn_{H^+}^{co_2}}{dt} = \frac{1}{\nu_e^{co_2}} \frac{dn_e^{co_2}}{dt} \quad (5.30)$$

$$= \frac{1}{\nu_S^{co_2}} \frac{dn_S^{co_2}}{dt} = \frac{1}{\nu_{OH}^{co_2}} \frac{dn_{OH}^{co_2}}{dt} = \frac{1}{\nu_{CO_2}^{co_2}} \frac{dn_{CO_2}^{co_2}}{dt}$$

$$AV = \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{\nu_e} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{\nu_{H^+}} \frac{dn_{H^+}}{dt} \quad (5.31)$$

$$= \frac{1}{\nu_{CO_2}} \frac{dn_{CO_2}}{dt} = \frac{1}{\nu_{H_2O}} \frac{dn_{H_2O}}{dt} = \frac{1}{\nu_{CO}} \frac{dn_{CO}}{dt}$$

donde ϵ^i ($i = CO, CO_2$) es el grado de avance de la etapa elemental i , n_m^i es el número de moles de la especie m en la etapa i considerada ($m =$ especies involucradas en la etapa elemental i), n_m es el número de moles de la especie m en la reacción global y v_i es la velocidad de reacción de la etapa elemental i .

El vínculo existente entre la V y las v_i (donde $i = CO$ o CO_2) se encuentra mediante el balance másico de cualquiera de las especies, como por ejemplo:

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = \frac{dn_{CO}^{co}}{dt} + \frac{dn_{CO}^{co_2}}{dt} \quad (5.32)$$

y considerando las igualdades que surgen de las expresiones (5.29-5.31) se tiene que:

$$Av_{CO}\nu_{CO}^{co} = \frac{dn_{CO}^{co}}{dt} = -Av_{CO} \quad (5.33)$$

$$Av_{CO_2}\nu_{CO}^{co_2} = \frac{dn_{CO}^{co_2}}{dt} = 0 \quad (5.34)$$

$$AV\nu_{CO} = \frac{dn_{CO}}{dt} = -AV \quad (5.35)$$

Reemplazando las ecuaciones (5.33), (5.34) y (5.35) en la ecuación (5.32) se obtiene:

$$V = v_{CO} \quad (5.36)$$

Planteando el balance para el $CO_{(ad)}$, que es un intermediario de la reacción se tiene:

$$\frac{dn_{CO_{(ad)}}}{dt} = \frac{dn_{CO_{(ad)}}^{co}}{dt} + \frac{dn_{CO_{(ad)}}^{co_2}}{dt} \quad (5.37)$$

de las expresiones (5.29-5.31) se obtiene:

$$Av_{CO}\nu_{CO_{(ad)}}^{co} = \frac{dn_{CO_{(ad)}}^{co}}{dt} = Av_{CO} \quad (5.38)$$

$$Av_{CO_2}\nu_{CO_{(ad)}}^{co_2} = \frac{dn_{CO_{(ad)}}^{co_2}}{dt} = -Av_{CO_2} \quad (5.39)$$

$$\nu_{CO_{(ad)}}AV = \frac{dn_{CO_{(ad)}}}{dt} = 0 \quad (5.40)$$

y usando (5.38-5.40) en (5.37) se llega a que:

$$v_{CO} = v_{CO_2} \quad (5.41)$$

Por lo tanto mediante las ecuaciones (5.28), (5.36) y (5.41) se obtiene la dependencia existente entre la densidad de corriente y la velocidad de las etapas elementales:

$$j = 2Fv_{CO} = 2Fv_{CO_2} \quad (5.42)$$

Las dependencias presentadas a través de las ecuaciones (5.36) y (5.42) sólo tienen validez si se está operando en condiciones de estado estacionario.

5.2.6. Expresiones de la densidad de corriente

A través del uso de las ecuaciones (5.20), (5.21) y (5.42) desarrolladas en los ítems anteriores se llega a obtener dos expresiones para la densidad de

corriente en función del sobrepotencial:

$$j = \frac{\left[\left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right) - \left(\frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^e} \right) \right]}{\left[\frac{1}{2Fv_{CO}^e} + \frac{1}{j_L^{CO}} \left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right) \right]} \quad (5.43)$$

$$j = \frac{\left[\left(\frac{\theta_{OH}\theta_{CO}}{\theta_{OH}^e\theta_{CO}^e} \right) e^{\alpha_{CO_2}f\eta} \right]}{\left[\frac{1}{2Fv_{CO_2}^e} + \frac{1}{|j_L^{CO_2}|} \left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right)^2 e^{-(1-\alpha_{CO_2})f\eta} \right]} \quad (5.44)$$

$$- \frac{\left[\left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right)^2 e^{-(1-\alpha_{CO_2})f\eta} \right]}{\left[\frac{1}{2Fv_{CO_2}^e} + \frac{1}{|j_L^{CO_2}|} \left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right)^2 e^{-(1-\alpha_{CO_2})f\eta} \right]}$$

Para completar el análisis es necesario describir las correspondientes expresiones de los cubrimientos superficiales de $OH_{(ad)}$ y $CO_{(ad)}$ en función del sobrepotencial.

5.2.7. Dependencia de θ_{OH} con θ_{CO}

En el Capítulo 4 (Item 4.2.1) se incluyó el proceso de electroadsorción del agua, que da origen a los grupos $OH_{(ad)}$, y se analizó la competencia por los sitios del metal entre esta especie y el $H_{(ad)}$ y su influencia en la cinética de la *hor*. En el presente caso se realiza un análisis similar, pero la competencia por los sitios metálicos se establece entre las especies $OH_{(ad)}$ y $CO_{(ad)}$. Por lo tanto, teniendo en cuenta la ecuación que describe la electroadsorción del agua (5.16), en el equilibrio se cumple que:

$$0 = v_{H_2O}^e \left[e^{\alpha_{H_2O}f\eta} \left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right) \right] - v_{H_2O}^e \left[e^{-(1-\alpha_{H_2O})f\eta} \left(\frac{\theta_{OH}}{\theta_{OH}^e} \right) \right] \quad (5.45)$$

de donde se puede despejar:

$$\left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right) = e^{-f\eta} \left(\frac{\theta_{OH}}{\theta_{OH}^e} \right) \quad (5.46)$$

Llamando $\theta = \theta_{OH} + \theta_{CO}$:

$$\left(\frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) = e^{-f\eta} \left(\frac{\theta_{OH}}{\theta_{OH}^e} \right) \quad (5.47)$$

y reacomodando la ecuación (5.47) se llega a:

$$\theta_{OH} = \frac{\theta_{OH}^e (1 - \theta_{CO}) e^{f\eta}}{1 - \theta^e + \theta_{OH}^e e^{f\eta}} \quad (5.48)$$

que es la expresión buscada.

5.2.8. Dependencia $\theta_{CO}(\eta)$

En el Item anterior se encontró una ecuación de vínculo entre θ_{OH} y θ_{CO} . Pero para poder obtener la funcionalidad $j(\eta)$ debe conocerse la dependencia $\theta_{CO}(\eta)$. Igualando las ecuaciones (5.43) y (5.44) se arriba a:

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right) - \left(\frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^e} \right) \right] \times \\ & \left[\frac{1}{2Fv_{CO_2}^e} + \frac{1}{|j_L^{CO_2}|} \left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right)^2 e^{-(1-\alpha_{CO_2})f\eta} \right] - \\ & \left[\left(\frac{\theta_{OH}\theta_{CO}}{\theta_{OH}^e\theta_{CO}^e} \right) e^{\alpha_{CO_2}f\eta} - \left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right)^2 e^{-(1-\alpha_{CO_2})f\eta} \right] \times \\ & \left[\frac{1}{2Fv_{CO}^e} + \frac{1}{j_L^{CO}} \left(\frac{1 - \theta_{OH} - \theta_{CO}}{1 - \theta_{OH}^e - \theta_{CO}^e} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (5.49)$$

Reacomodando los términos de la ecuación (5.49) y usando la relación que se presenta en las ecuaciones (5.47) y (5.48) se llega a:

$$\left[\frac{1 - \theta_{CO}}{1 - \theta^e + \theta_{OH}^e e^{f\eta}} - \frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^e} \right] \times$$

$$\left[\frac{1}{2Fv_{CO_2}^e} + \frac{(1 - \theta_{CO})^2 e^{-(1-\alpha_{CO_2})f\eta}}{(1 - \theta^e + \theta_{OH}^e e^{f\eta})^2 j_L^{CO_2}} \right] -$$

$$\left[\frac{\theta_{CO}(1 - \theta_{CO})e^{(1+\alpha_{CO_2})f\eta}}{\theta_{CO}^e(1 - \theta^e + \theta_{OH}^e e^{f\eta})} - \frac{(1 - \theta_{CO})^2 e^{-(1-\alpha_{CO_2})f\eta}}{(1 - \theta^e + \theta_{OH}^e e^{f\eta})^2} \right] \times \quad (5.50)$$

$$\left[\frac{1}{2Fv_{CO}^e} + \frac{1 - \theta_{CO}}{j_L^{CO}(1 - \theta^e + \theta_{OH}^e e^{f\eta})} \right] = 0$$

De esta manera con la dependencia $\theta_{OH}(\eta)$ dada en la ecuación (5.48) y la ecuación (5.49) se accede a una expresión implícita en $\theta_{CO}(\eta)$. Por lo tanto, haciendo uso de una de las ecuaciones (5.43 o 5.44) conjuntamente con la ecuación (5.50) se pueden simular las dependencias cinéticas de la reacción de oxidación de CO , así como correlacionar datos experimentales, obteniéndose los respectivos parámetros cinéticos.

5.3. Capacidad descriptiva del modelo cinético

En el punto precedente se establecieron las dependencias analíticas de la densidad de corriente, de los cubrimientos de los intermediarios de reacción $CO_{(ad)}$ y $OH_{(ad)}$, así como de las relaciones de la presión superficial y de equilibrio para las especies gaseosas en función del sobrepotencial.

Es de sumo interés práctico conocer la capacidad descriptiva del modelo cinético desarrollado para la oxidación del CO . Para ello se procedió a simular dichas dependencias, lo que permitió establecer el efecto de cada uno de los parámetros cinéticos (v_{CO}^e , $v_{CO_2}^e$, θ_{OH}^e y θ_{CO}^e) involucrados en el estudio de la

reacción de oxidación del monóxido de carbono. El quinto parámetro, el factor de simetría de la electrooxidación α_{CO_2} se consideró en todos los casos igual a 0,5. También se analizó la influencia de la velocidad de rotación ω .

Con esta finalidad, a continuación se presentan algunas de las simulaciones realizadas, las que permitirán encontrar el dominio de los valores de los parámetros cinéticos que describan un comportamiento cualitativamente similar al observado experimentalmente. Los valores de la densidad de corriente límite para CO y CO_2 se evaluaron mediante la ecuación de Levich ($j_L = B\omega^{1/2}$). El correspondiente valor de la constante B se determinó a través de la corrección del parámetro obtenido experimentalmente para el H_2 en el mismo medio y condiciones operativas. Para ello se requirió de los datos del coeficiente de difusión (D) y de la solubilidad de los gases (C^o) [177], [178]. En la tabla 5.1 se ilustran los correspondientes valores.

Tabla 5.1: Valores de las constantes D , C^o , y B para H_2 , CO , y CO_2 [177], [178].

Gas	$D \cdot 10^5 / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$C^o \cdot 10^4 / \text{moles lt}^{-1}$	$B \cdot 10^5 / \text{A cm}^{-1} \text{ rpm}^{-1/2}$
H_2	4,50	7,84	6,88
CO	2,03	9,86	5,09
CO_2	1,92	342,0	170,1

A continuación se describen algunas de las simulaciones realizadas, analizando el efecto de la variación de un dado parámetro cinético, cuando los demás se mantienen constantes.

5.3.1. Efecto de v_{CO}^e

La Figura 5.2 muestra la simulación de las dependencias $j(\eta)$, $\theta_{OH}(\eta)$, $\theta_{CO}(\eta)$, $\frac{P_{CO}^s}{P_{CO}^e}(\eta)$ y $\frac{P_{CO_2}^s}{P_{CO_2}^e}(\eta)$ para $v_{CO_2}^e = 10^{-24} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $\theta_{CO}^e = 0,6$, $\theta_{OH}^e = 10^{-11}$, $\omega = 8100 \text{ rpm}$ y la velocidad de equilibrio de la etapa de adsorción de CO variando en el rango $10^{-11} \leq v_{CO}^e / \text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \leq 10^{-8}$. Puede

5.3 Capacidad descriptiva del modelo cinético

apreciarse claramente en la Figura 5.2 la presencia del pico de corriente que se desplaza levemente en dirección anódica con el incremento de v_{CO}^e . Este hecho se relaciona con cambios pronunciados en los cubrimientos $\theta_{OH}(\eta)$ y $\theta_{CO}(\eta)$, así como de las presiones superficiales de CO y de CO_2 . Asimismo se puede concluir que el aumento de v_{CO}^e conduce a un incremento de $j(\eta)$, asociado obviamente a una modificación de la presión superficial de CO . Por otra parte es notorio el mínimo, por no decir casi nulo, efecto de la presión de CO_2 . Esto último permite concluir que, de considerarse irreversible la reacción (5.8), no deberían esperarse cambios significativos en la dependencia analítica.

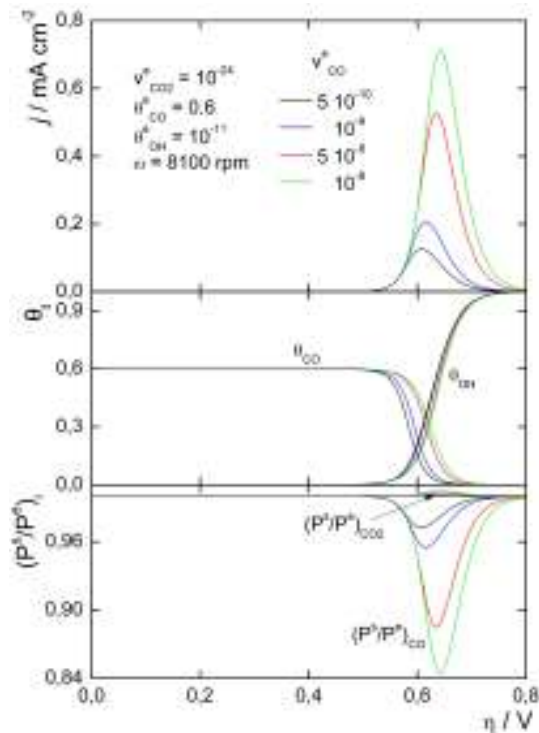


Figura 5.2: Efecto de v_{CO}^e .

Finalmente se hace notar que la mayor corriente de pico, obtenida para $v_{CO}^e = 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, es muy reducida si se la compara con la densidad de corriente límite difusional para la oxidación del CO a 8100 rpm ($j_L^{CO} \approx 4,58 \text{ mA cm}^{-2}$).

5.3.2. Efecto de $v_{CO_2}^e$

Para poder simular conductas similares a las observadas experimentalmente se requieren valores de $v_{CO_2}^e$ muy pequeños. La Figura 5.3 ilustra las dependencias $j(\eta)$, $\theta_{OH}(\eta)$, $\theta_{CO}(\eta)$, $\frac{P_{CO}^s}{P_{CO}^e}(\eta)$ y $\frac{P_{CO_2}^s}{P_{CO_2}^e}(\eta)$ para $v_{CO}^e = 10^{-9}$ mol s $^{-1}$ cm $^{-2}$, $\theta_{CO}^e = 0,6$, $\theta_{OH}^e = 10^{-11}$ y $\omega = 8100$ rpm, mientras que la velocidad de equilibrio de la etapa de oxidación de CO_2 se varió en el rango $10^{-25} \leq v_{CO_2}^e$ / mol s $^{-1}$ cm $^{-2} \leq 10^{-22}$. Puede observarse, a diferencia del caso anterior, que el pico de corriente se desplaza catódicamente con el incremento del $v_{CO_2}^e$. También se observa que al igual que en el caso anterior $\theta_{OH}(\eta)$ es prácticamente insensible a modificaciones de $v_{CO_2}^e$.

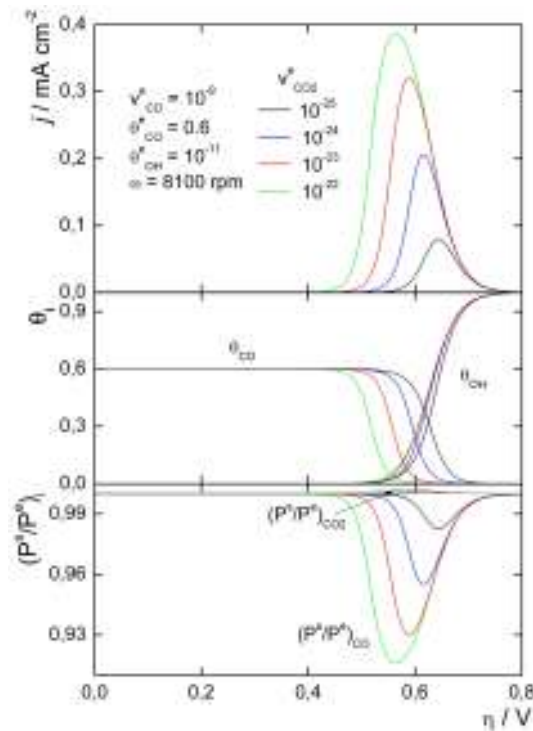


Figura 5.3: Efecto de $v_{CO_2}^e$.

Del mismo modo se reitera el hecho de que la concentración superficial de CO_2 es aproximadamente la misma que la volumétrica ($P_{CO_2}^s \cong P_{CO_2}^e$).

5.3.3. Efecto de θ_{CO}^e

La Figura 5.4 ilustra las dependencias $j(\eta)$, $\theta_{OH}(\eta)$, $\theta_{CO}(\eta)$, $\frac{P_{CO}^s}{P_{CO}^e}(\eta)$ y $\frac{P_{CO_2}^s}{P_{CO_2}^e}(\eta)$ para $v_{CO}^e = 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $v_{CO_2}^e = 10^{-24} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $\theta_{OH}^e = 10^{-11}$ y $\omega = 8100 \text{ rpm}$, cuando el cubrimiento superficial de equilibrio de CO varía en el rango $0,3 \leq \theta_{CO}^e \leq 1$. Puede apreciarse que el incremento de θ_{CO}^e produce un aumento de $j(\eta)$, y que el pico del máximo no se desplaza con la modificación de θ_{CO}^e .

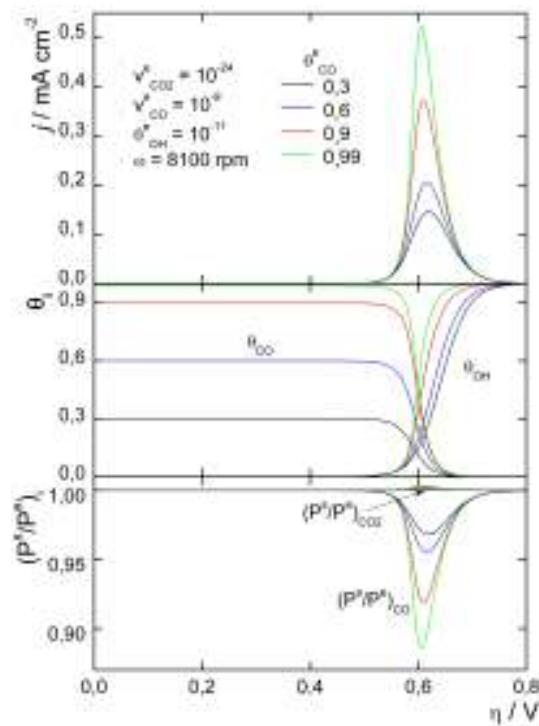


Figura 5.4: Efecto de θ_{CO}^e .

Por otra parte y al igual que en los casos anteriores la concentración de dióxido de carbono en la superficie puede considerarse similar a la volumétrica, lo cual permitiría despreciar la contribución difusional del producto sin afectar sensiblemente la capacidad de simulación del modelo cinético planteado.

5.3.4. Efecto de θ_{OH}^e

El efecto de θ_{OH}^e sobre $j(\eta)$, $\theta_{OH}(\eta)$, $\theta_{CO}(\eta)$, $\frac{P_{CO}^s}{P_{CO}^e}(\eta)$ y $\frac{P_{CO_2}^s}{P_{CO_2}^e}(\eta)$ se ilustra en la Figura 5.5, donde se muestran las simulaciones de las dependencias obtenidas para $v_{CO}^e = 10^{-9}$ mol s⁻¹ cm⁻², $v_{CO_2}^e = 10^{-24}$ mol s⁻¹ cm⁻², $\theta_{CO}^e = 0,6$, $\omega = 8100$ rpm y diferentes valores del cubrimiento superficial de equilibrio de $OH_{(ad)}$ $10^{-12} \leq \theta_{OH}^e \leq 10^{-10}$. En este caso se observó que el incremento de θ_{OH}^e produce una marcada disminución de la corriente tal como es de esperar, ya que a diferencia del proceso de adsorción de CO , la adsorción del OH disminuye su energía de activación con el incremento del sobrepotencial.

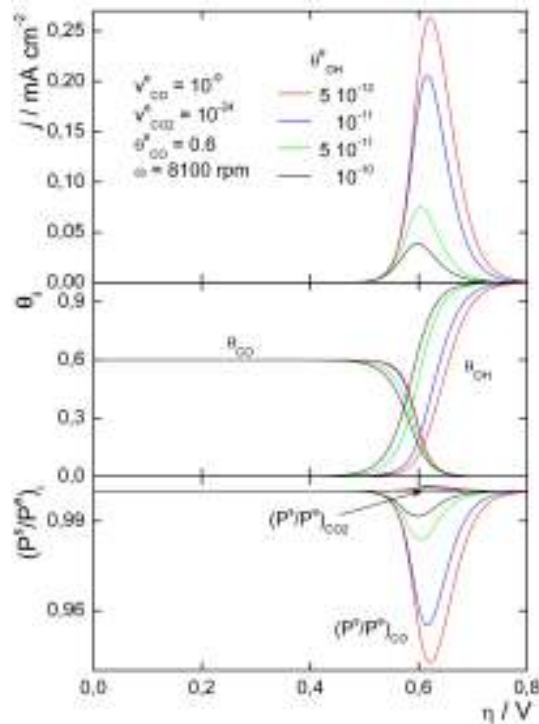


Figura 5.5: Efecto de θ_{OH}^e .

Claramente a altos sobrepotenciales el OH actúa como inhibidor de la reacción de oxidación de CO .

5.3.5. Efecto de la velocidad de rotación (ω)

La velocidad de rotación pone de manifiesto las contribuciones difusionales, por lo que es importante poder apreciar cómo el modelo cinético planteado

5.3 Capacidad descriptiva del modelo cinético

refleja este fenómeno. La Figura 5.6 muestra las simulaciones de las dependencias $j(\eta)$, $\theta_{OH}(\eta)$, $\theta_{CO}(\eta)$, $\frac{P_{CO}^s}{P_{CO}^e}(\eta)$ y $\frac{P_{CO_2}^s}{P_{CO_2}^e}(\eta)$, donde se utilizan los valores de los parámetros cinéticos $v_{CO}^e = 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $v_{CO_2}^e = 10^{-24} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $\theta_{CO}^e = 0,6$ y $\theta_{OH}^e = 10^{-11}$ y se varió la velocidad de rotación en el rango $1600 \leq \omega/\text{rpm} \leq 8100$.

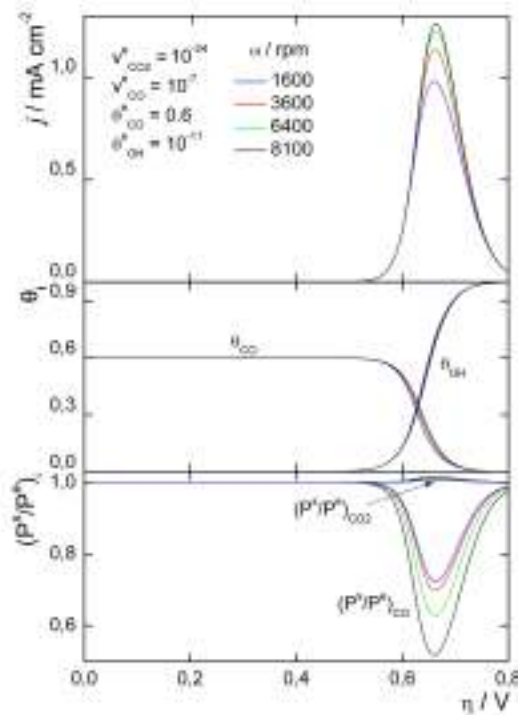


Figura 5.6: Efecto de la velocidad de rotación (ω).

Del análisis de la figura se concluye que la velocidad de rotación tiene un efecto prácticamente nulo para $\theta_{OH}(\eta)$ y $\theta_{CO}(\eta)$, aunque se manifiesta un incremento de la densidad de corriente al aumentar ω .

5.3.6. Discusión de los resultados de la simulación

Es conocido que el comportamiento observado experimentalmente muestra que el inicio del proceso de oxidación del CO sobre los metales analizados se verifica a muy altos sobrepotenciales. Este fenómeno puede explicarse en términos del proceso de adsorción competitiva de los $OH_{(ad)}$ y $CO_{(ad)}$, siendo el

primero dependiente del potencial, lo cual lo distingue del segundo. Es evidente que a bajos sobrepotenciales el cubrimiento por OH es prácticamente nulo. Nótese que aún con bajos valores del cubrimiento de CO , los sitios libres no son ocupados por los OH y por ende la reacción de oxidación (5.8) no procederá por falta de uno de los reactivos. Las simulaciones muestran que debe incrementarse significativamente el potencial para que el cubrimiento por OH comience a crecer y paralelamente también lo haga la oxidación del CO .

Consecuentemente no se puede pensar en un proceso de inhibición (solo en el caso en que $\theta_{CO}(\eta) = 1$), sino en el hecho de que se requiere un elevado sobrepotencial para que se origine el reactivo faltante ($OH_{(ad)}$) sobre la superficie del electrodo.

Cualquiera sea la dependencia que se observe (Figuras 5.2 - 5.6), el incremento del potencial siempre está asociado al incremento de θ_{OH} y obviamente a la reducción de θ_{CO} y de la presión de CO en la superficie del electrodo.

5.4. Experiencias

A continuación se describe la evaluación experimental de la dependencia de la densidad de corriente con el potencial para la reacción de oxidación de CO sobre Pt y Ru . Del análisis de la bibliografía surge que existen dos formas de llevar a cabo el estudio experimental de la reacción de oxidación electroquímica de CO . El primer método, llamado “stripping”, involucra la preadsorción del CO , seguido de su oxidación ya sea mediante un barrido voltamétrico anódico (stripping voltamétrico), o por aplicación de un pulso anódico de potencial (stripping cronoamperométrico). En estas experiencias se intenta analizar la naturaleza y el cubrimiento superficial del o los intermediarios electroadsorbidos. Cabe aclarar que la mayor parte de los trabajos publicados realizan este tipo de mediciones. El segundo procedimiento implica el estudio de la oxidación del CO a través de la dependencia $I(E)$ en estado estacionario. Esta metodología es la que permite realizar el análisis cinético de cualquier reacción electródica y evaluar los parámetros cinéticos de la misma. En este ítem se presentan los resultados obtenidos mediante ambas técnicas para la elec-

trooxidación del CO sobre Pt y Ru policristalinos, así como también sobre un electrodo constituido por un depósito de Pt sobre Ru .

Para realizar las experiencias se trabajó en condiciones fluidodinámicas controladas mediante el uso de EDR y se utilizó la celda de tres electrodos descrita en la parte experimental (Capítulos 2, ítem 2.2). Este tipo de celda posee la ventaja de permitir trabajar con un eficiente mecanismo de saturación del medio con CO . Además, debido a la alta toxicidad de este gas se hizo uso del sistema de extracción descrito en el ítem 2.5.4. Por otro lado a los efectos de asegurar la mínima concentración de impurezas en la solución electrolítica, se tuvieron en cuenta los mismos cuidados que en el caso de la evaluación de la hor . Para ello, primeramente se realizó la verificación de la pureza del sistema, según lo indicado en el ítem 2.5.5, el dispositivo saturador previamente descrito para el caso de la hor (ítem 2.2) fue utilizado para saturar la solución electrolítica con CO . Todas las experiencias se realizaron con CO a 1 atm con un contenido de 30 ppm de CO_2 . Se utilizó un electrodo de burbuja de hidrógeno (RHE) in situ como referencia, por lo que según la ecuación (5.5) el potencial de equilibrio referido al RHE resulta $E^e = -0,025$ V.

5.4.1. Electrooxidación de CO sobre Pt

Se realizaron dos tipos de experiencias para conocer la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial.

5.4.1.1. Barridos potenciodinámicos

Con la finalidad de tener una idea general de la dependencia corriente-potencial para la reacción de oxidación de CO sobre Pt policristalino, se realizaron barridos potenciodinámicos a $0,01$ V s^{-1} en el rango de potenciales comprendido entre $0,7 \leq E / V \leq 1,4$, para $900 \leq \omega / \text{rpm} \leq 8100$, en H_2SO_4 $0,5$ M a $25^\circ C$.

Como puede verse en la Figura 5.7, existe un marcado efecto de la velocidad de rotación del electrodo sobre la respuesta voltamétrica para $E > 0,9$ V. Asimismo se puede apreciar la importante influencia de efectos pseudocapacitivos, que dan lugar a la aparición de histéresis en la dependencia $I(E)$.

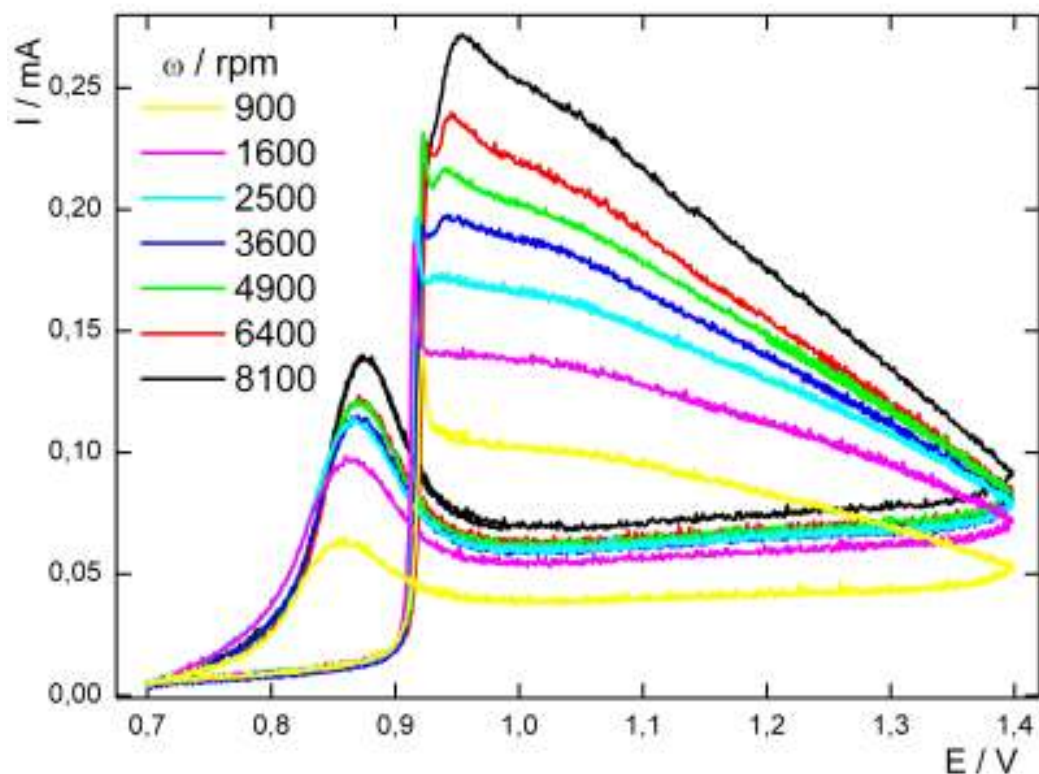


Figura 5.7: Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *coor* sobre *Pt* con $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ para diferentes valores de ω .

Debido a este comportamiento, la utilización de técnicas potenciodinámicas en el estudio de la *coor* resulta un procedimiento poco apropiado y que puede conducir a conclusiones incorrectas. El mismo puede ser útil para obtener un rápido conocimiento del comportamiento del sistema, pero no para llevar a cabo el estudio cinético de la reacción.

5.4.1.2. Experiencias potencioestáticas

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el ítem anterior, se diseñó una experiencia de tipo potencioestática, que consistió de los siguientes pasos:

- Barrido potenciodinámico a $0,1 \text{ V s}^{-1}$, para caracterizar la superficie del electrodo.

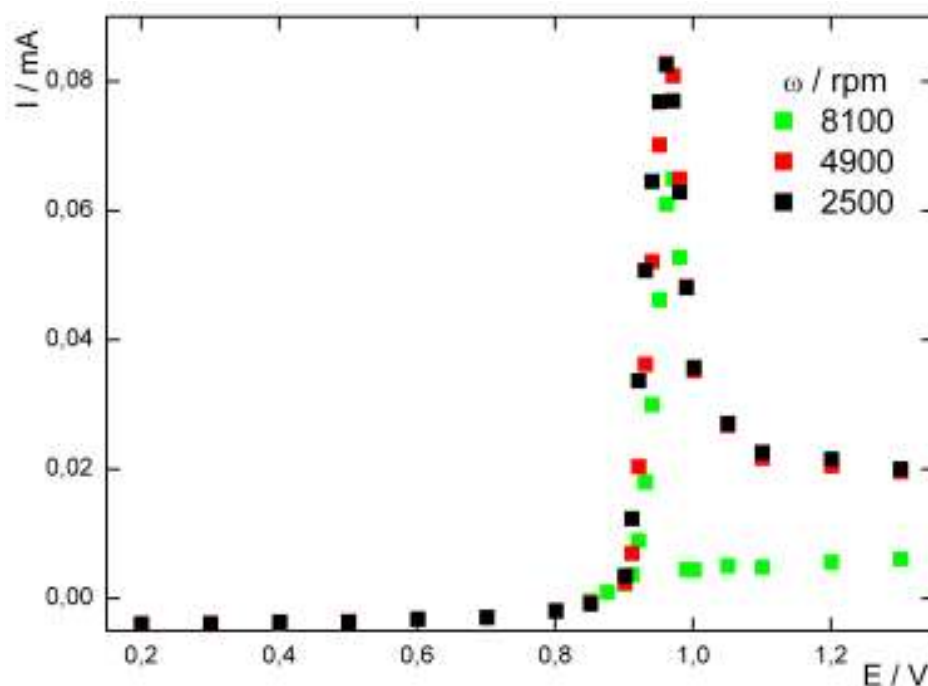


Figura 5.8: Dependencia $I(E)$ de estado estacionario para la *coor* sobre *Pt* con $P_{CO} = 1$ atm para diferentes valores de ω .

- Pulso a un determinado valor de E , en el rango entre $0,2 < E / V < 1,4$ de 3 min de duración durante el cual se adquiere la dependencia $I(t)$
- El promedio de los últimos 10 s se adjudica a la corriente de estado estacionario para este potencial

La Figura 5.8 muestra la dependencia $I(E)$ de estado estacionario para $P_{CO} = 1$ atm a las velocidades de rotación de 2500, 4900 y 8100 rpm. La primer conclusión que surge de dicha figura es la escasa influencia de la velocidad de rotación. Este resultado, contrariamente a lo observado voltamétricamente, indica que no existiría un efecto importante de la difusión del *CO* hacia la superficie electródica en el proceso de oxidación del *CO*. La diferencia de comportamiento radica en que en condiciones de estado estacionario no existen procesos de acumulación o desacumulación de reactivos y/o productos y/o intermediarios de reacción.

5.4.1.3. Evaluación de los parámetros cinéticos

La dependencia experimental mostrada en la Figura 5.8 para $\omega = 2500$ rpm, luego de dividir la corriente por el área de electrodo y obtener $\eta = E - E^e$, fue correlacionado con las ecuaciones (5.44) y (5.50) a través del uso de un método de cálculo numérico basado en cuadrados mínimos no lineales implementado mediante el software Scientist.

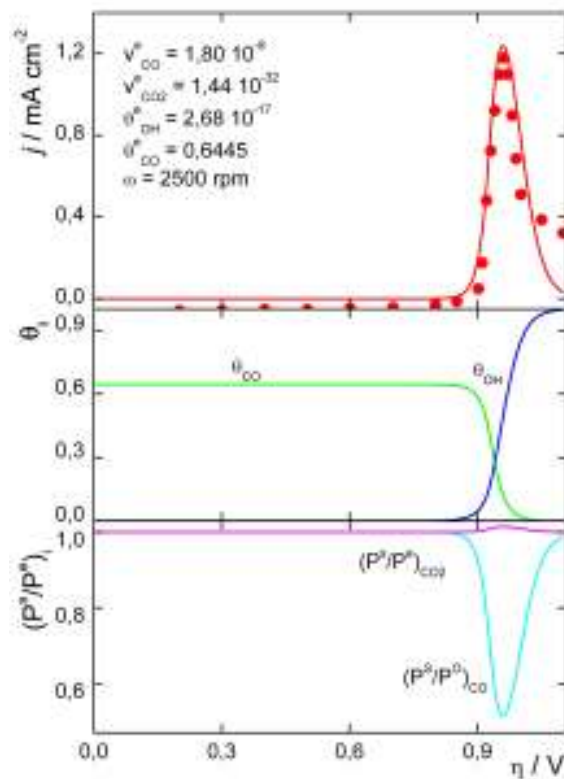


Figura 5.9: Dependencias: $j(\eta)$ (experimental (•), simulada (–)), $\theta_{CO}(\eta)$, $\theta_{OH}(\eta)$, $(P^s/P^e)_{CO}$ y $(P^s/P^e)_{CO_2}$ para la *coor* sobre *Pt* a 2500 rpm.

Tabla 5.2: Parámetros cinéticos para la *coor* sobre un electrodo de *Pt*

Parámetros cinéticos	
$v_{CO}^e / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,80 \cdot 10^{-8}$
$v_{CO_2}^e / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,44 \cdot 10^{-32}$
θ_{OH}^e	$2,68 \cdot 10^{-17}$
θ_{CO}^e	$0,6445$

La Figura 5.9 muestra las curvas $j(\eta)$ experimental (puntos) y simulada (línea continua) obtenida a partir de los parámetros cinéticos evaluados mediante la correlación de la curva experimental. Los valores de los parámetros se muestran en la Tabla 5.2. Puede apreciarse la adecuada capacidad descriptiva del modelo cinético propuesto en estado estacionario. Se hace notar que en el dominio $0,0 \leq E / V \leq 0,8$ se observa experimentalmente una pequeña corriente catódica, cuyo origen se desconoce, aunque se puede suponer que está asociada a un proceso relacionado con la reducción de vestigios de oxígeno. Por otra parte, para $E > 1,10$ V la dependencia de la corriente con el potencial muestra una meseta. Esta se debería a que la reacción está ocurriendo sobre *Pt* oxidado, por lo que al cambiar la naturaleza del sustrato es de esperar que cambie la cinética. Por ello a los efectos de la evaluación de los parámetros cinéticos sólo fue considerado el dominio experimental comprendido entre $0,85 \leq E / V \leq 1,1$.

Asimismo en la Figura 5.10 se comparan, para $\omega = 8100$ rpm, las depen-

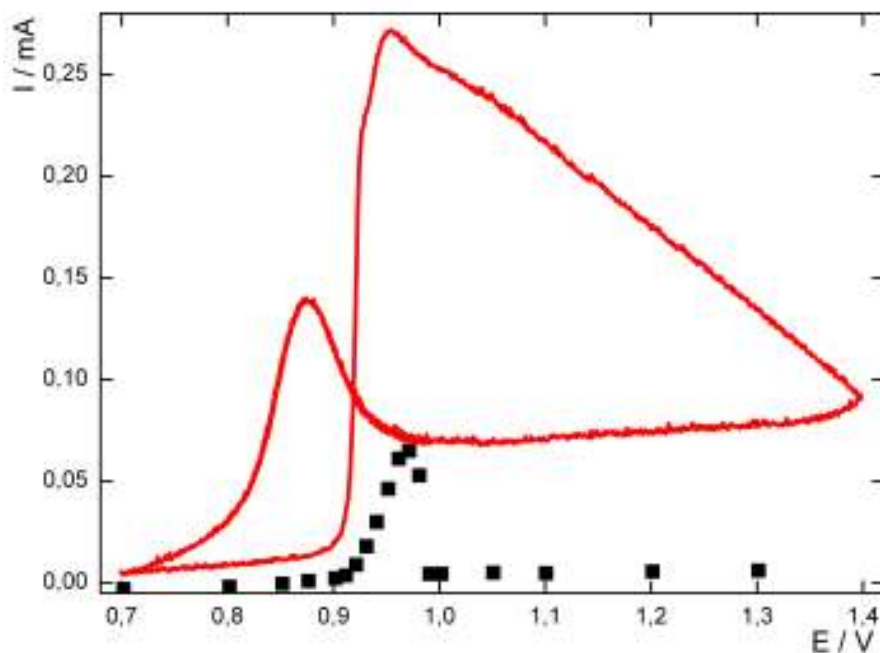


Figura 5.10: Dependencia $I(E)$ obtenida en estado estacionario (■) y mediante barrido potenciodinámico (—) para la *cor* sobre *Pt*, con $P_{CO} = 1$ atm y $\omega = 8100$ rpm.

dencias $I(E)$ potenciodinámica y potenciostática respectivamente. La figura muestra claramente la diferencia en la respuesta obtenida en cada caso, lo que demuestra fehacientemente lo inapropiado del uso de técnicas dinámicas para realizar estudios cinéticos que involucren procesos dependientes del tiempo, como la adsorción de intermediarios, y que luego sean interpretados mediante expresiones cinéticas de estado estacionario.

5.4.2. Electrooxidación de *CO* sobre *Ru*

Para estudiar la electrooxidación de *CO* sobre *Ru* se procedió de forma similar que con el *Pt*. Se realizaron dos tipos de experiencias siguiendo el mismo formato que el usado para el *Pt*, para conocer la dependencia $I(E)$. A continuación se especifican los detalles de las experiencias realizadas.

5.4.2.1. Barridos potenciodinámicos

Se evaluó la respuesta voltamétrica a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ en el rango de potenciales comprendido entre $0,2 \leq E / \text{V} \leq 0,8$ para $900 \leq \omega / \text{rpm} \leq 8100$, en H_2SO_4

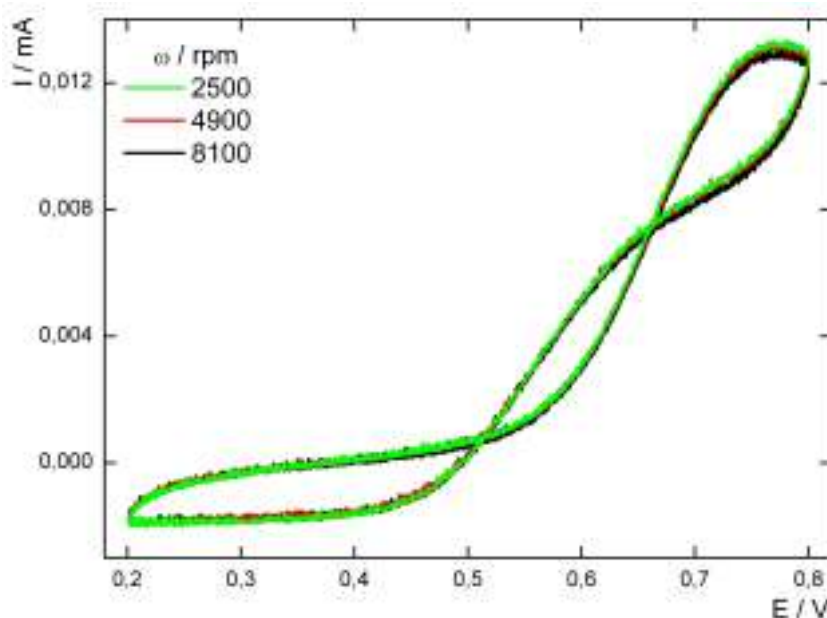


Figura 5.11: Voltamogramas de la *coor* sobre *Ru* con $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ a diferentes valores de ω .

0,5 M y a 25°C, para conocer el perfil potenciodinámico $I(E)$ para la reacción de oxidación del CO sobre Ru policristalino. El mismo se muestra en la Figura 5.11, donde puede verse claramente la influencia de factores pseudocapacitivos y la aparición de histéresis, que hacen que la dependencia de la corriente con el potencial exhiba un doble cruzamiento entre el barrido anódico y catódico (voltagramas similares fueron obtenidos por H. A. Gasteiger *et al.* [24]). Por otra parte se puede apreciar que, a diferencia de lo observado en condiciones similares para el Pt , el voltagrama sobre Ru no manifiesta influencia de la velocidad de rotación.

5.4.2.2. Experiencia potencioestática

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el ítem anterior, se diseñó una experiencia de tipo potencioestática, en la que:

- Se aplica un pulso de potencial con un valor particular de E , en el rango entre $0,2 < E / V < 0,8$, de 3 min de duración.

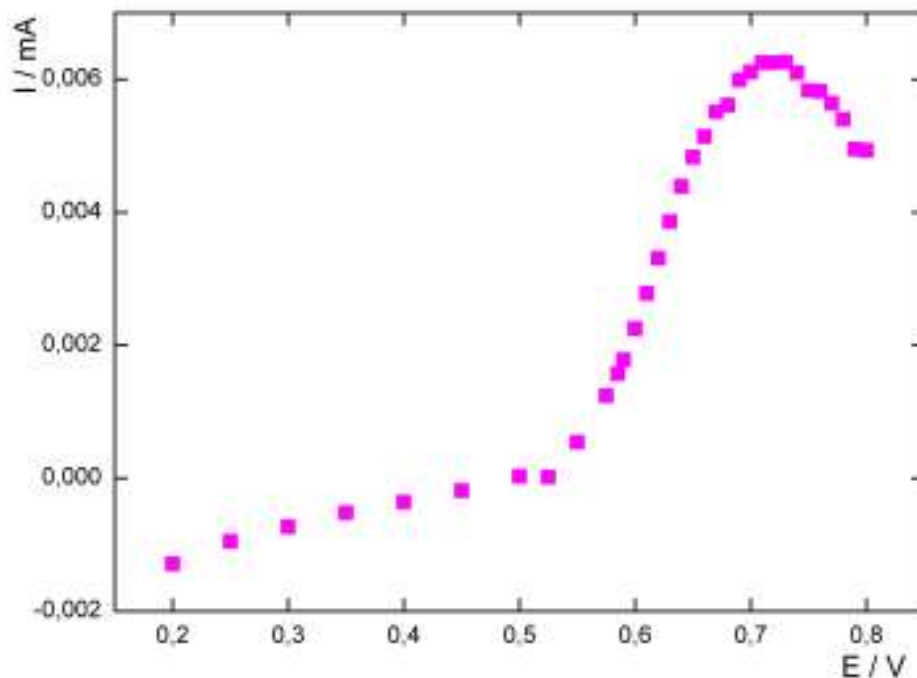


Figura 5.12: Dependencia $I(E)$ de estado estacionario para la *coor* sobre Ru con $P_{CO} = 1$ atm a $\omega = 8100$ rpm.

- Se adquieren los valores de corriente en función del tiempo y se hace un promedio de los últimos 10 s de la misma, éste se asigna al valor de E que corresponda para obtener la dependencia $I(E)$.
- Se hace un barrido potenciodinámico a alta velocidad, para visualizar el estado de la superficie del electrodo de Ru .

La Figura 5.12 muestra la dependencia $I(E)$ de estado estacionario para el electrodo a $P_{CO} = 1$ atm y $\omega = 8100$ rpm. La misma presenta un pico de corriente a aproximadamente 0,72 V.

5.4.2.3. Evaluación de los parámetros cinéticos

A partir de la dependencia experimental $I(E)$ ilustrada en la Figura 5.12 se evaluó la correspondiente dependencia $j(\eta)$. Luego ésta fue correlacionada mediante las expresiones cinéticas previamente desarrolladas para la oxidación de CO . Para tal fin se siguió con el mismo procedimiento que fuera implementado para el análisis de la oxidación de CO sobre Pt . Los resultados obtenidos se ilustran en la Figura 5.13, donde puede observarse una buena correlación entre la curva experimental y la simulada a partir de los parámetros cinéticos obtenidos de la correlación, cuyos valores se muestran en la Tabla 5.3. También se ilustran las simulaciones correspondientes a la dependencia $\theta_{CO}(\eta)$, $\theta_{OH}(\eta)$, $(P^s/P^e)_{CO}$ y $(P^s/P^e)_{CO_2}$.

De la observación de los resultados obtenidos surge inmediatamente la escasa o casi nula capacidad del rutenio para adsorber CO . Este hecho está de acuerdo con los argumentos usualmente planteados de que para electrooxidar el CO se lo debe adsorber sobre Pt , siendo el Ru quien aporta las formas hidroxiladas. En este sentido debe apreciarse que el $\theta_{CO}(\eta)$ es siempre significativamente menor que $\theta_{OH}(\eta)$.

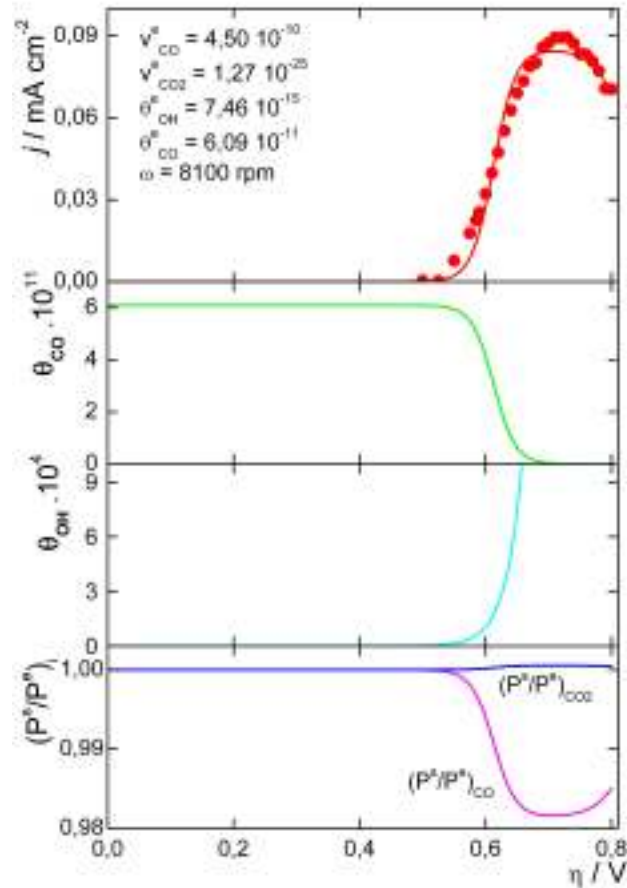


Figura 5.13: Dependencias: $j(\eta)$ (experimental (●), simulada (—)), $\theta_{CO}(\eta)$, $\theta_{OH}(\eta)$, $(P^s/P^e)_{CO}$ y $(P^s/P^e)_{CO_2}$ para la *coor* sobre *Ru* a 8100 rpm.

Tabla 5.3: Parámetros cinéticos para la *coor* sobre un electrodo de *Ru*

Parámetros cinéticos	
$v_{CO}^e / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$4,50 \cdot 10^{-10}$
$v_{CO_2}^e / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,27 \cdot 10^{-25}$
θ_{OH}^e	$7,46 \cdot 10^{-15}$
θ_{CO}^e	$6,09 \cdot 10^{-11}$

Por último se presenta en la Figura 5.14 la comparación de la respuesta que se obtiene dinámicamente de la que se obtiene mediante la evaluación en

condiciones estacionarias.

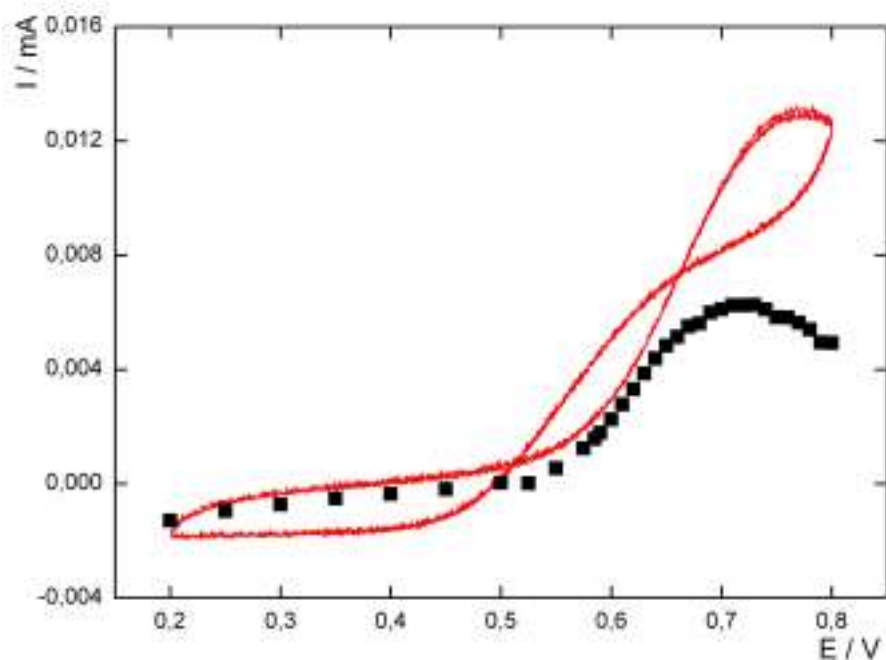


Figura 5.14: Dependencia $I(E)$ obtenida en estado estacionario (■) y mediante barrido potenciodinámico (—) para la *coor* sobre *Ru*, con $P_{CO} = 1$ atm y $\omega = 8100$ rpm.

Una vez más se ve reflejada la importancia de operar en condiciones estacionarias, de modo que la lectura de la corriente resulte independiente de la historia previa del electrodo.

5.4.3. Electrooxidación de CO sobre *Pt-Ru*

Para estudiar la reacción de electrooxidación de CO sobre electrodos de rutenio con islas de platino se recurrió a la deposición de platino sobre un electrodo de rutenio.

5.4.3.1. Preparación y caracterización de los electrodos

- *Preparación de los electrodos*

Para obtener los electrodos de *Pt-Ru* se partió de un EDR de *Ru* policristalino y se lo sumergió durante 10 min en una solución desgasada con N_2 de $[PtCl_6]^{2-}$ 10^{-4} M y H_2SO_4 0,5 M, siguiendo el procedimiento establecido por varios autores [47]-[49].

- *Caracterización mediante AFM*

Los electrodos de *Pt-Ru* obtenidos mediante deposición espontánea, se caracterizaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) en el modo no contacto. Las imágenes de la superficie del electrodo de *Ru* con el depósito de *Pt* se ilustran en la Figura 5.15.

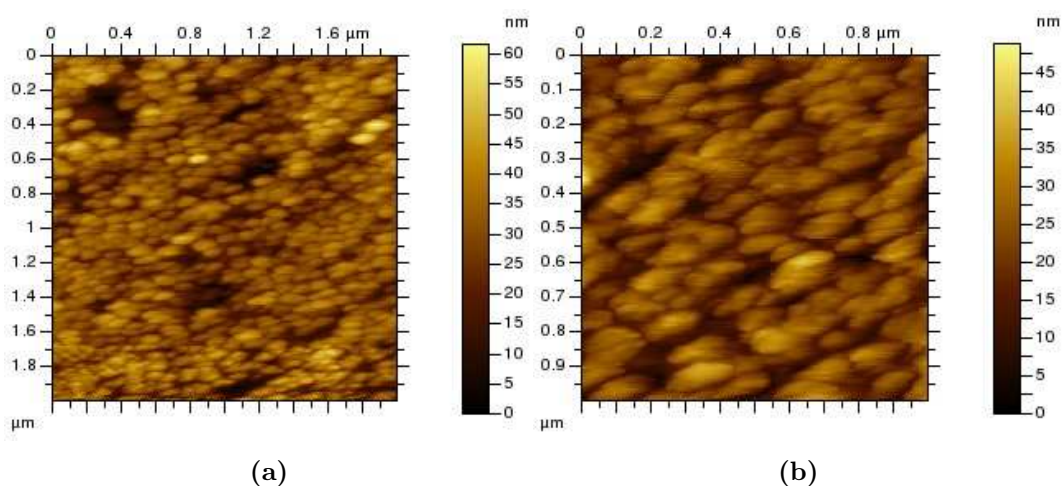


Figura 5.15: Imágenes AFM del electrodo de *Pt-Ru* en modo no contacto. (a) 2 x 2 μm, (b) 1 x 1 μm.

Estas imágenes (Figuras 5.15a y 5.15b) indican que la superficie del electrodo presenta zonas libres de depósito. Igualmente se hace evidente que en las regiones donde el *Pt* se depositó, existe una elevada homogeneidad en el tamaño de las partículas. Esto último está de acuerdo con los resultados de Brankovic *et al.* [179].

Asimismo debe destacarse que el electrodo fue caracterizado antes y después de realizar las experiencias de oxidación de CO, siendo imperceptible la modificación de la superficie. Este hecho permite concluir que los electrodos bimetalicos obtenidos mediante deposición espontánea son estables.

• Caracterización voltamétrica

Se aplicó un barrido potenciodinámico cíclico entre $0,0 \leq E/V \leq 0,8$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 0,5 M a 25°C . La respuesta voltamétrica se ilustra en la Figura 5.16.

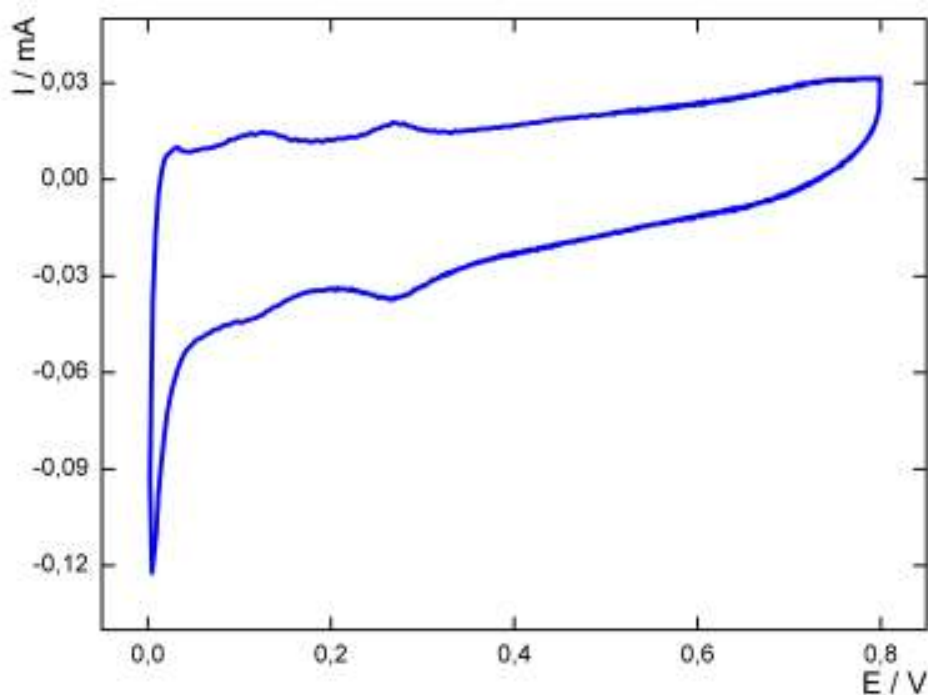


Figura 5.16: Voltagrama del electrodo de *Pt-Ru* a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 0,5 M.

Puede apreciarse rápidamente la aparición de los picos correspondientes a la electroadsorción de hidrógeno definidos en el intervalo $0,05 \leq E/V \leq 0,30$. Además, la presencia de *Pt* se hace evidente en la fuerte contribución faradaica de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

5.4.3.2. Determinación de $j(\eta)$ para la *coor*

Siguiendo el mismo procedimiento usado para los electrodos de *Pt* y *Ru*, se realizaron dos tipos de experiencias, potenciodinámica y potencioestática respectivamente, que permitieron conocer la dependencia de la corriente con el potencial aplicado $I(E)$.

- **Barrido potenciodinámico**

Aplicando el criterio de obtener una idea aproximada de lo que ocurrirá con la *coor*, se procedió a realizar un barrido potenciodinámico a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ con la solución saturada de *CO* a 1 atm. El resultado se ilustra en la Figura 5.17 y permite apreciar que el voltograma obtenido es bastante similar al correspondiente al electrodo rotante de *Pt* puro (Figura 5.7).

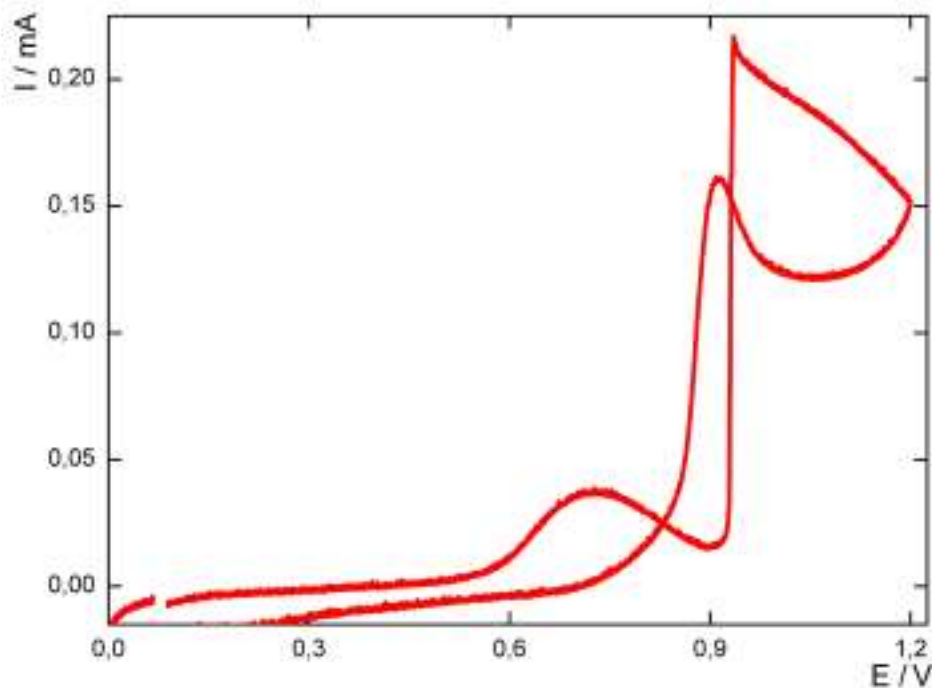


Figura 5.17: Barrido potenciodinámico a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *coor* sobre *Pt-Ru* con $P_{CO}=1 \text{ atm}$ a $\omega = 4900 \text{ rpm}$.

- *Experiencia potenciostática*

Para realizar la evaluación de la dependencia $I(E)$ en condiciones estacionarias para los electrodos de *Pt-Ru* se siguió el procedimiento indicado anteriormente en el ítem 5.4.2.2 para el electrodo de *Ru*.

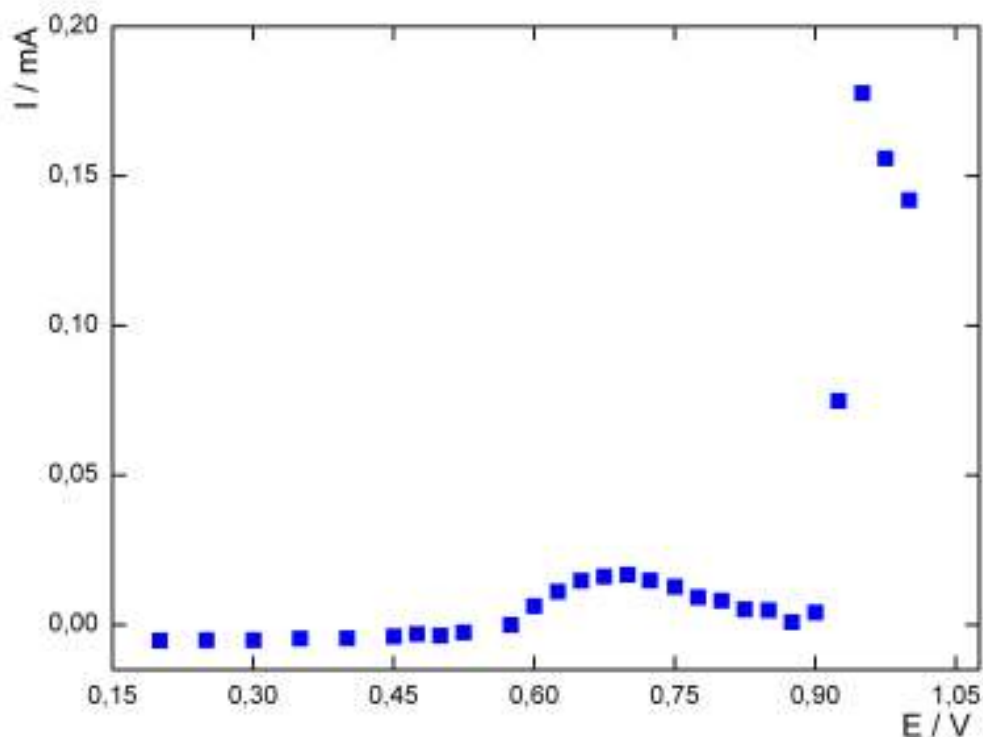


Figura 5.18: Dependencia $I(E)$ de estado estacionario para la *coor* sobre *Pt-Ru* con $P_{CO} = 1$ atm a $\omega = 4900$ rpm.

La Figura 5.18 muestra la dependencia corriente-potencial obtenida para los electrodos de *Pt-Ru* a 4900 rpm. Del análisis de la misma se puede concluir que refleja cualitativamente la suma de las respuestas encontradas para cada uno de los electrodos puros. Sin embargo, un análisis más preciso muestra que las corrientes de estado estacionario son significativamente mayores a las contribuciones que aporta cada electrodo por sí mismo. Concretamente el pico asignado a la oxidación del CO promovido por el *Ru* ($E \cong 0,7$ V) pasa de un valor de corriente de 0,006

mA en el caso de *Ru* policristalino a 0,018 mA en el caso del electrodo de *Pt-Ru*. Del mismo modo el pico asignado a la oxidación del *CO* promovido por el *Pt* ($E \cong 0,95$ V) exhibe una corriente de 0,085 mA sobre *Pt* y se incrementa a 0,18 mA en el electrodo de *Pt-Ru*.

Claramente se observa un fenómeno sinérgico en la electrooxidación del *CO*, aunque no se observó una reducción de los sobrepotenciales de reacción.

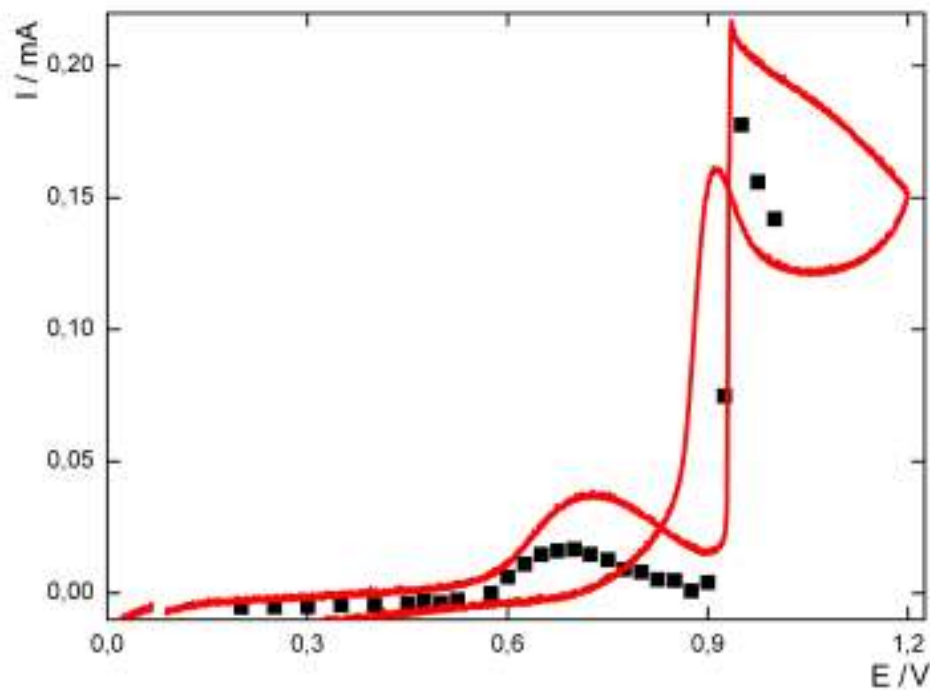


Figura 5.19: Dependencia $I(E)$ obtenida en estado estacionario (■) y mediante barrido potenciodinámico (—) a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *coor* sobre *Pt-Ru* con $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ a $\omega = 4900 \text{ rpm}$.

Finalmente, en la Figura 5.19 se presenta la respuesta obtenida dinámicamente junto con la que se obtuvo en condiciones estacionarias, evidenciando la importancia de la evaluación del proceso de oxidación de *CO* operando en condiciones estacionarias, como ya se indicó en los casos anteriores.

5.5. Análisis comparativo de los resultados

El análisis de los resultados obtenidos en el presente Capítulo permite resaltar las siguientes características de la reacción de oxidación de monóxido de carbono:

- El Pt puede oxidar el CO a $E > 0,9$ V (Figura 5.8)
- La *coor* se verifica sobre el Ru en el rango $0,5 \leq E / V \leq 0,9$ (Figura 5.12)
- El electrodo bimetalico de $Pt-Ru$, muestra dos regiones de oxidación, una entre $0,5 \leq E / V \leq 0,9$ y otra a $E > 0,9$ V (Figura 5.18)
- La respuesta de la actividad catalítica del Pt frente a la *coor* es mayor que la del Ru , y a su vez el electrodo de $Pt-Ru$ muestra una conducta electroactiva superior a la de ambos.

Por otra parte, debe tenerse en cuenta que en el electrodo de $Pt-Ru$ el área de Ru o de Pt es menor que la correspondiente al electrodo puro. De esta manera, resulta claro el hecho de que la actividad de este tipo de electrodos bimetalicos sea el producto de una acción conjunta, en la que los metales (cada cual por su lado) aporta su cualidad distintiva (elevada oxifilicidad del Ru y alta capacidad de adsorción de CO del Pt) para lograr un objetivo en común (oxidar el CO). A continuación se describe una interpretación de los resultados, la que se divide en las dos zonas o dominios de oxidación correspondientes a cada material: $0,5 \leq E / V \leq 0,9$ para el Ru y $E > 0,9$ V para el Pt .

5.5.1. Región entre $0,5 \leq E / V \leq 0,9$

Para el análisis de la *coor* en el dominio $0,5 \leq E / V \leq 0,9$, la evidencia acumulada permite considerar que la superficie de *Ru* se presenta cubierta básicamente de $OH_{(ad)}$ con un muy escaso cubrimiento de $CO_{(ad)}$, como se ilustra en la Figura 5.20a. Esto es precisamente lo que posibilita que ocurra la *coor* sobre el *Ru*.

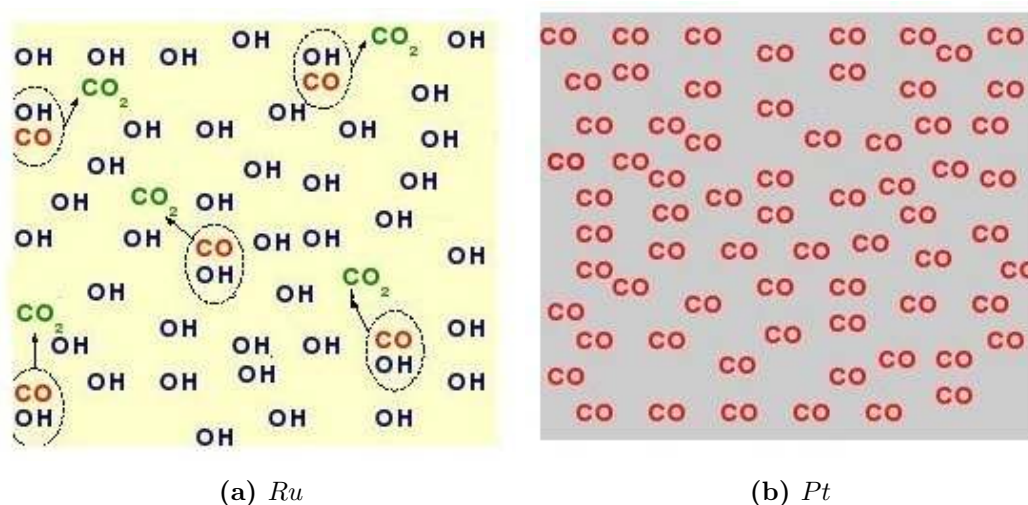


Figura 5.20: Esquema de las superficies de *Ru* (a) y *Pt* (b) a bajos potenciales.

Contrariamente, en este dominio de potenciales, la superficie de *Pt* se encontraría cubierta totalmente por $CO_{(ad)}$, siendo prácticamente nulo el cubrimiento de $OH_{(ad)}$, tal como se ilustra en la Figura 5.20b, y por lo tanto no presenta actividad electrocatalítica frente a la *coor*.

Las conclusiones obtenidas a partir de la evidencia experimental para la *coor* sobre *Pt* y *Ru* permiten analizar la respuesta obtenida para el electrodo de *Pt-Ru*. Como se mencionó en el ítem 5.4.3, la respuesta del electrodo de *Pt-Ru* en estado estacionario es significativamente mayor que la simple suma de las contribuciones de cada electrodo por separado (ver Figura 5.21). Este fenómeno puede explicarse teniendo en cuenta el lugar físico sobre la superficie en que tiene lugar la reacción (5.8). Para ello y teniendo en cuenta que el $CO_{(ad)}$ se puede considerar altamente móvil [171]-[173], el proceso de electrooxidación del *CO* se puede visualizar a través de la Figura 5.22.

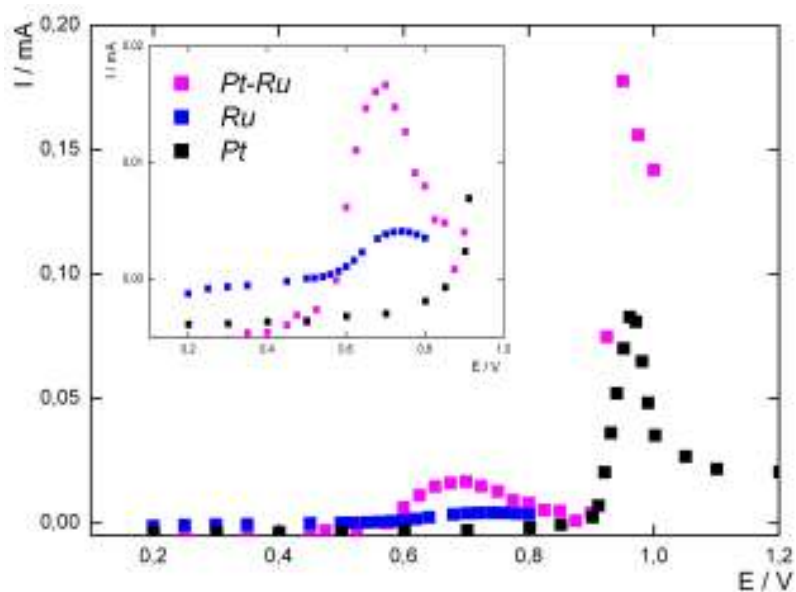


Figura 5.21: Superposición de las dependencias $I(E)$ obtenidas para Pt , Ru y $Pt-Ru$ a 4900 rpm. Inserto: magnificación del dominio de bajos potenciales.

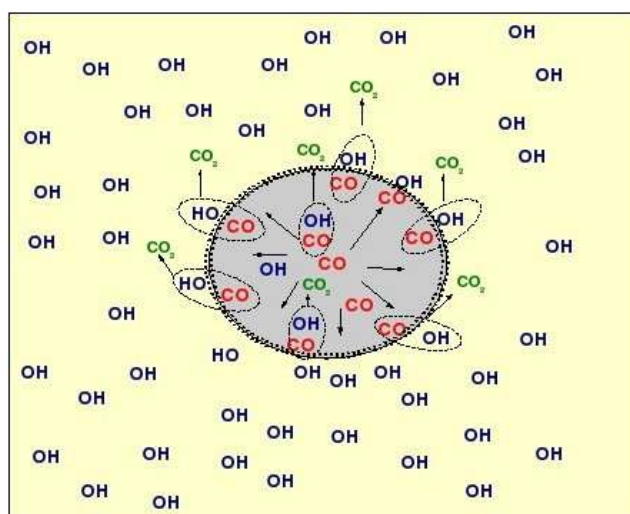
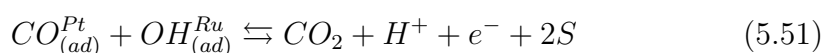


Figura 5.22: Esquema de la reacción superficial entre $CO_{(ad)}$ y $OH_{(ad)}$ sobre $Pt-Ru$ a bajos potenciales.

Puede apreciarse que en este dominio de potenciales, el Ru muestra la coexistencia de las especies $OH_{(ad)}$ debido a su elevado carácter oxifílico y de

escasos $CO_{(ad)}$. En cambio sobre el Pt prevalece la elevada capacidad de adsorber CO , lo que determina la ausencia de $OH_{(ad)}$, como se vió evidenciado en el estudio cinético de la adsorción de esta especie realizado para cada material (Capítulo 4). Sin embargo, la presencia de una línea de contacto entre los dos metales (el perímetro de las islas de Pt , Figura 5.22) hace que las especies adsorbidas en cada metal puedan interactuar entre sí y que la reacción (5.8) tenga lugar, ayudada por la elevada movilidad del $CO_{(ad)}$ que difunde superficialmente. En este contexto la reacción (5.8), se puede expresar como:



De este modo se puede explicar el incremento de la corriente en este dominio de potenciales para el electrodo de $Pt-Ru$.

Entonces, considerando lo analizado hasta el momento, se puede decir que la velocidad extensiva neta de la reacción de oxidación del CO sobre el electrodo de $Pt-Ru$, en el dominio de potenciales entre $0,5 \leq E / V \leq 0,9$, se puede expresar como la suma de la velocidad de la reacción que tiene lugar sobre el Ru (V_{Ru}) y la velocidad de la reacción (5.51) (V_{Pt-Ru}):

$$V_{coor} = V_{Ru} + V_{Pt-Ru} \quad (5.52)$$

Debe tenerse presente que en este dominio de potenciales el Pt es totalmente inactivo, y por lo tanto la velocidad de la $coor$ sobre Pt (V_{Pt}) es nula.

5.5.2. Región de $E > 0,9 V$

Cuando se analiza la $coor$ para $E > 0,9 V$, se debe considerar que en la superficie del Ru solamente hay grupos $OH_{(ad)}$ (Figura 5.23a), mientras que en la superficie del Pt están presentes $OH_{(ad)}$ y $CO_{(ad)}$ (cuya proporción depende del potencial), los que reaccionan según la ecuación (5.8) (Figura 5.23b).

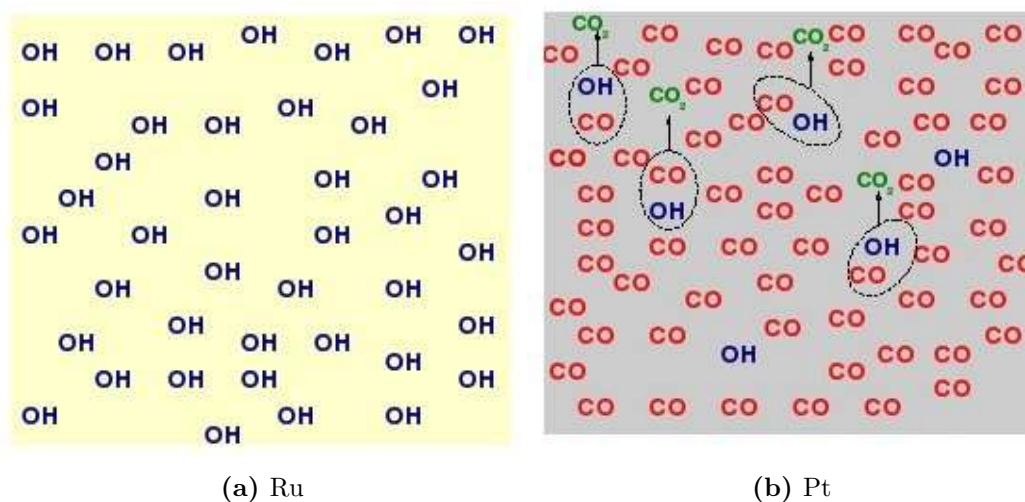


Figura 5.23: Esquema de las superficies de *Ru* (a) y *Pt* (b) a $E > 0,9$ V.

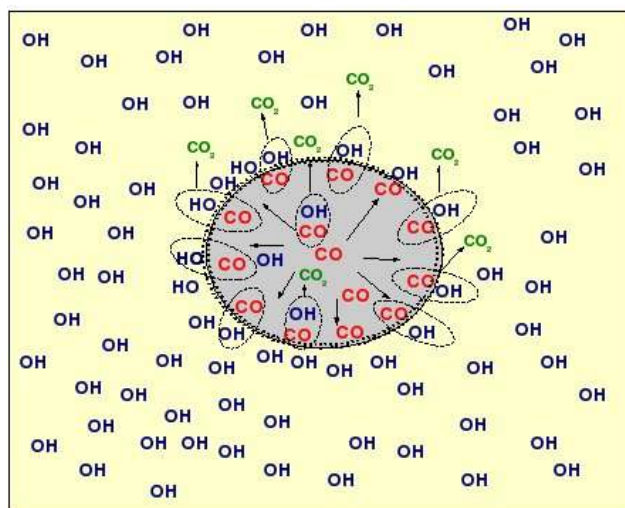


Figura 5.24: Esquema de la reacción superficial entre $CO_{(ad)}$ y $OH_{(ad)}$ sobre *Pt-Ru* a $E > 0,9$ V.

Nuevamente, a la luz de la evidencia obtenida para las fases puras podemos analizar el comportamiento del electrodo de *Pt-Ru*. En este dominio de potenciales el *Ru* está cubierto totalmente de $OH_{(ad)}$, mientras que en el *Pt* coexisten ambos intermediarios adsorbidos, y por lo tanto muestra la ocurrencia de la reacción (5.8) sobre su superficie. Por otra parte y dado que el $CO_{(ad)}$ difunde superficialmente con facilidad sobre el *Pt* y puede llegar a la línea de

de separación entre ambos metales donde los sitios de *Ru* están cubiertos por grupos $OH_{(ad)}$, se promueve la reacción (5.51), como se ilustra en la Figura 5.24.

Por lo tanto en este caso la velocidad extensiva neta de la reacción de oxidación del *CO* sobre el electrodo de *Pt-Ru* queda definida por la suma de las reacciones (5.8) y (5.51):

$$V_{coor} = V_{Pt} + V_{Pt-Ru} \quad (5.53)$$

Como puede verse en esta ecuación, a diferencia de lo descrito para $E < 0,90$ V, no se tiene un aporte de la V_{Ru} .

En base al modelo descrito se puede concluir que la velocidad extensiva de la oxidación de *CO* sobre electrodos de *Pt-Ru* en todo el dominio de potenciales está determinada por el aporte de tres términos:

$$V_{coor} = V_{Pt} + V_{Ru} + V_{Pt-Ru} \quad (5.54)$$

siendo $V_{Pt} \cong 0$ cuando se opera en el dominio entre $0,5 \leq E / V \leq 0,9$, y $V_{Ru} \cong 0$ para $E > 0,9$ V. El análisis de los resultados obtenidos permitieron concluir que la *coor* se manifiesta con baja velocidad tanto sea sobre la superficie del *Ru* como del *Pt*, siendo el factor determinante el valor de θ_{CO} y de θ_{OH} . Sin embargo la alta movilidad superficial del *CO* permite la ocurrencia de la reacción involucrando especies adsorbidas en sustratos de diferente naturaleza, la cual sinergetiza el proceso.

Capítulo 6

Oxidación de H_2 en presencia de CO

6.1. Introducción

El desarrollo de nuevos materiales altamente tolerantes al CO , para ser utilizados como electrocatalizadores anódicos en celdas de combustible, es un tema que preocupa a gran cantidad de investigadores. Uno de los problemas que enfrentan las FC que operan con hidrógeno es su pureza, pues los contaminantes que ingresen a la celda se adsorberán sobre la superficie electródica, disminuyendo su actividad electrocatalítica a niveles inadmisibles.

En este capítulo se presentarán resultados del estudio de la reacción de oxidación de hidrógeno en presencia de CO sobre EDR de Pt , Ru y $Pt-Ru$.

Del análisis de la extensa bibliografía existente sobre el tema, que en parte fue citada en el Capítulo 1, se desprende que en general, lo mismo que en los estudios de la *coor*, se emplean técnicas dinámicas para evaluar la *hor* en presencia de CO . Como ya se indicó, los resultados obtenidos en estos casos no pueden ser correctamente analizados con expresiones cinéticas deducidas en condiciones de estado estacionario.

A continuación se describen someramente algunos resultados bibliográficos que se consideran de interés para la discusión posterior de los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis.

H. Igarashi *et al.* [15] usaron un EDR de Pt policristalino para analizar

el efecto de la adsorción del CO en la *hor* variando la presión parcial de CO (P_{CO}). Lo más destacable de dicho trabajo es que observaron que a potenciales de 50 mV vs. RHE la adsorción del CO siempre da lugar a un cubrimiento total de la superficie, independientemente de la P_{CO} (aún con 10 ppm de CO), aunque al ir disminuyendo ésta el tiempo para lograr este cubrimiento

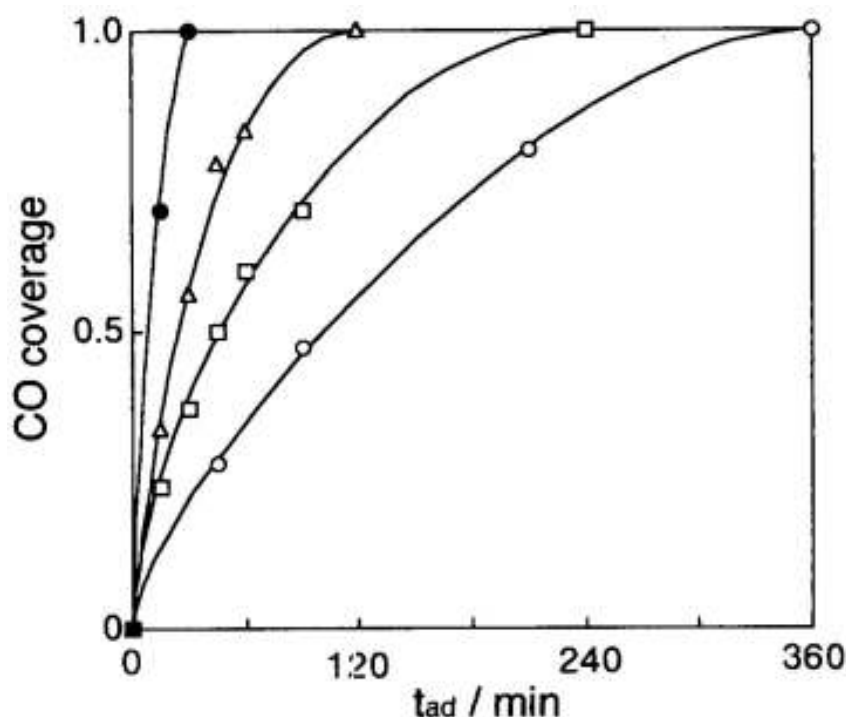


Figura 6.1: Dependencia del tiempo de adsorción del CO con diferentes P_{CO} : (○) 10 ppm, (□) 20 ppm, (△) 40 ppm y (●) 100 ppm. Potencial de adsorción 0,05 V, $\omega = 1500$ rpm [15].

total aumenta (Figura 6.1). Asimismo los autores mencionan que al ir aumentando el cubrimiento de CO , disminuye el contenido de la especie adsorbida en forma de puente, siendo la especie lineal la predominante a altos cubrimientos. Además del análisis de la variación del cubrimiento superficial de CO con la presión parcial, Igarashi *et al.* muestran curvas de la *hor* para diferentes P_{CO} , obtenidas mediante voltametría a una velocidad de 10 mV s^{-1} . En base a esto concluyeron que la P_{CO} no influye en la *hor*, lo cual es absoluta-

mente contradictorio con los resultados mostrados en la Figura 6.1, donde los tiempos involucrados son significativamente mayores a los involucrados en la voltametría. También en este trabajo se muestra que la corriente límite definida es igual para todos los casos, salvo que con el aumento de la P_{CO} se verifica un corrimiento anódico de 100-200 mV para alcanzar dicha condición.

Estudiando el comportamiento de una aleación de *Pt-Ru* al 50% obtenida en un horno de fusión por arco eléctrico para la oxidación de mezclas de H_2/CO mediante voltametría a 1 mV s^{-1} , H. A. Gasteiger *et al.* [24] observaron una transición de la especie adsorbida ($CO_{(ad)}$) de un estado activo a uno inactivo. El estado activo se define en la región de potenciales cercana a la corriente límite difusional de la *hor*. La transición de un estado al otro ocurriría a un determinado valor de potencial que depende de P_{CO} y de la composición de la aleación, pero que coincide en todos los casos con el comienzo de la oxidación del CO . En este trabajo también se menciona la formación de imperfecciones (“agujeros”) transitorias o estacionarias en la monocapa de $CO_{(ad)}$, las que permiten que la *hor* tenga lugar. Los autores consideran que los agujeros se forman debido a una modificación de la densidad electrónica de los sitios activos que se produce en la aleación *Pt-Ru*, la que reduce la fuerza de adsorción del CO . En otras palabras se considera que el cubrimiento de saturación disminuye, con respecto al de *Pt* puro debido a que el coeficiente de adherencia (“sticking coefficient”) del CO sobre las aleaciones de *Pt-Ru* es menor.

Por su parte N. M. Marković *et al.* [112] estudiaron tanto la oxidación del CO puro como de mezclas de H_2/CO sobre *Pt(111)*. Para esto emplearon un electrodo de disco rotante y técnicas superficiales in situ de difracción de rayos X. Sus resultados muestran que al disminuir el potencial de adsorción del CO , el stripping exhibe un corrimiento catódico del potencial donde comienza a visualizarse la oxidación de la especie adsorbida. También describen la formación de dos tipos de $CO_{(ad)}$: uno que se oxida a bajos potenciales (especie débilmente adsorbida), y otro a altos potenciales (especie fuertemente adsorbida). La primera corresponde a los cubrimientos superficiales más altos, donde la energía de adsorción disminuye debido a la interacción repulsiva $CO_{(ad)}-CO_{(ad)}$, y el cubrimiento de saturación se obtiene a $E < 0,15 \text{ V vs. RHE}$. Al oxidar

esta especie se promueve la formación de la segunda, la que se caracteriza por generar cubrimientos menores, pero igualmente su presencia en la superficie del Pt es suficientemente alta como para que la hor se encuentre inhibida.

Por otra parte, para estudiar el comportamiento cinético de un determinado material electrodo frente a una mezcla de gases, es conveniente tener en cuenta el comportamiento de cada gas por separado, para poder determinar si la respuesta de la mezcla refleja una combinación de las respuestas individuales y si alguna de ellas prevalece sobre la otra. En el caso particular del estudio de la actividad catalítica de electrodos de Pt y Ru para la hor utilizando mezclas de H_2/CO se debería tener en cuenta que:

- El CO posee una elevada capacidad para adsorberse sobre Pt y presenta una alta difusividad superficial.
- Los mecanismos cinéticos de oxidación de H_2 (hor) y de CO ($coor$) involucran intermediarios adsorbidos, los cuales podrían interactuar entre sí.
- Los dominios de potenciales de oxidación para cada reactivo sobre Pt son bastante diferentes. Mientras que la hor se verifica a potenciales (vs. RHE) entre $0,0 \leq E / V \leq 0,8$, la $coor$ requiere $E > 0,9$ V. Por otra parte sobre Ru la hor se manifiesta entre $0,0 \leq E / V \leq 0,5$ y la $coor$ en el rango $0,5 < E / V < 0,9$.
- La hor está fuertemente condicionada por la difusión del H_2 hacia la superficie. Algo similar se verifica con la $coor$, en particular para concentraciones bajas de CO , del orden de decenas de ppm, siendo la cinética de adsorción lenta.

Estas consideraciones vuelven inciertos los resultados obtenidos en condiciones dinámicas, por voltametría y / o stripping [1], [180].

6.2. hor con diferentes concentraciones de CO

Por todo lo antes mencionado, para realizar la determinación del efecto del CO sobre la hor se trabajó extremando al máximo la prolijidad experimental,

a los efectos de minimizar la presencia de posibles impurezas, al igual que con el resto de las determinaciones experimentales que se llevaron a cabo a lo largo de esta tesis. En este sentido no debe perderse de vista que si bien en toda experiencia siempre se obtiene un resultado, el mismo debe reflejar el fenómeno estudiado libre de toda interferencia. En este caso particular, como se trabajará con concentraciones muy bajas de *CO*, la presencia de cualquier otro contaminante puede conducir a la formulación de conclusiones erróneas. Por ello, la metodología que se siguió para realizar el estudio del efecto del *CO* sobre la cinética de la *hor* sobre electrodos de *Pt* y *Ru* consistió en primer lugar en el análisis de la respuesta temporal de la corriente cuando el electrodo es sometido a pulsos potencioestáticos en el dominio de potenciales $0,0 \leq \eta / V \leq 0,7$, utilizando mezclas de H_2/CO con 100, 50, 20, y 0 ppm de *CO*. En todos los casos, previo a la aplicación de los potenciales de oxidación de H_2 , se saturó la solución con el gas correspondiente a cada caso, según lo indicado en el Capítulo 2. Cabe destacar que en todos los casos, aún en presencia de 100 ppm de *CO*, el sistema definió el potencial reversible correspondiente a la *HER*.

6.2.1. Platino: barridos potenciodinámicos

A los efectos de obtener no solo una idea general que permita realizar un análisis comparativo de la dependencia corriente-potencial para la reacción de oxidación de hidrógeno en presencia de diferentes concentraciones de *CO*, se evaluó la respuesta voltamétrica a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ entre $0,0 \leq \eta / V \leq 1,55$, en H_2SO_4 0,5 M, a 25°C . La respuesta obtenida para cada mezcla de gases se presenta en las Figuras 6.2, 6.3, 6.4, y 6.5.

Claramente la dependencia $I(\eta)$ es muy similar a la conocida para la *hor* evaluada en estado estacionario (Figura 4.2), aunque se observa por un lado la contribución pseudocapacitiva de la electroadsorción/desorción del H_{upd} $0,0 \geq \eta > 0,4 \text{ V}$ y de los $OH_{(ad)}$ (a valores de $\eta \geq 0,6 \text{ V}$) que terminan inhibiendo la

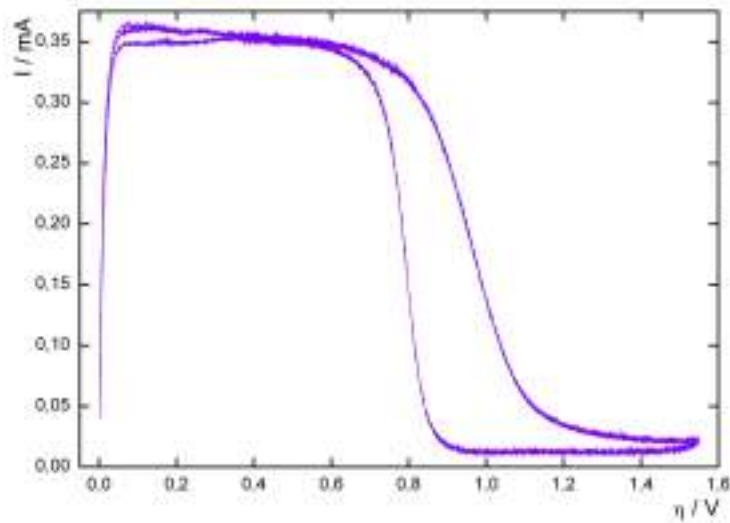


Figura 6.2: Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *hor* sobre *Pt* para la mezcla $H_2/ 100 \text{ ppm } CO$. H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$.

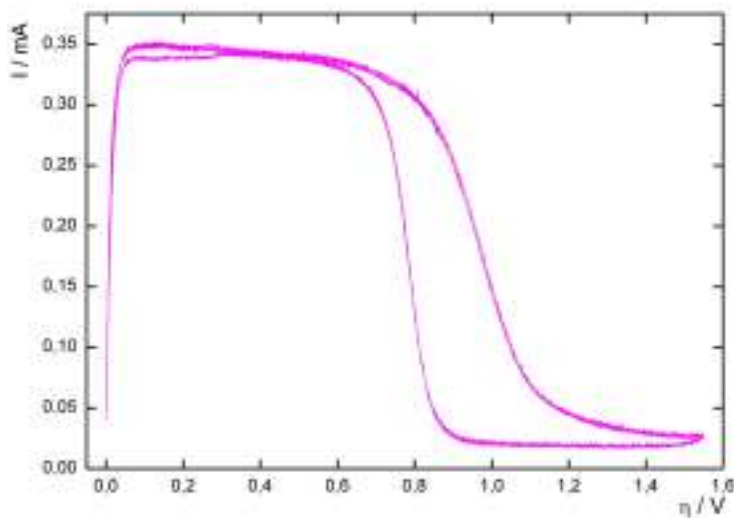


Figura 6.3: Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *hor* sobre *Pt* para la mezcla $H_2/ 50 \text{ ppm } CO$. H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$.

hor, lo cual dificulta la evaluación precisa de parámetros cinéticos a través del uso de estos resultados [123] sin una adecuada (y compleja) modelización del proceso electrodo.

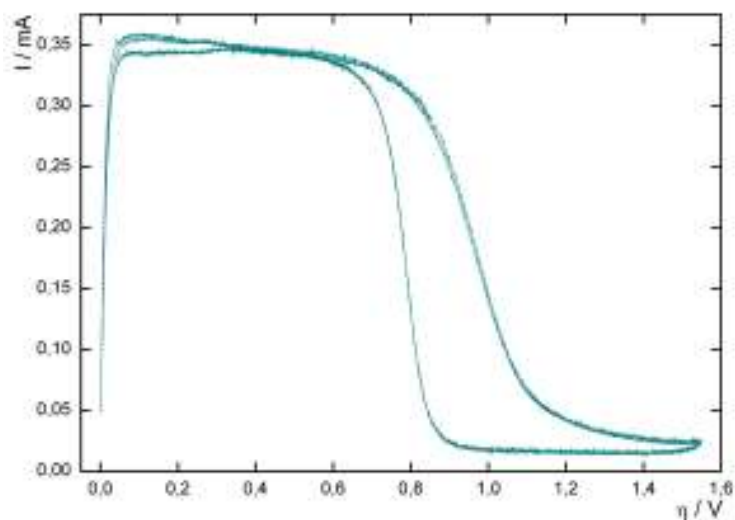


Figura 6.4: Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *hor* sobre *Pt* para la mezcla $H_2/ 20 \text{ ppm CO}$. H_2SO_4 0,5 M, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$.

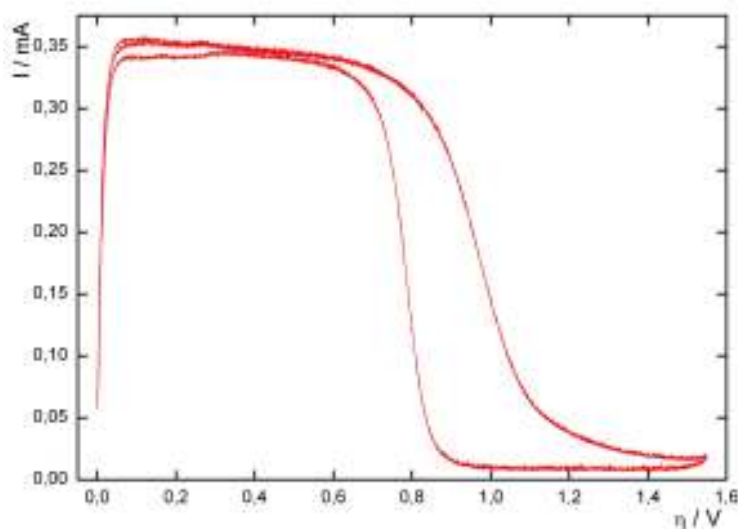


Figura 6.5: Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *hor* sobre *Pt* para H_2 puro. H_2SO_4 0,5 M, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$.

Las dependencias potenciodinámicas presentadas en las Figuras 6.2, 6.3, 6.4, y 6.5, permitirían inferir que la respuesta voltamétrica no exhibe efecto alguno, cuando el hidrógeno presenta *CO* en todas las proporciones analizadas.

6.2.2. Platino: pulsos potencioestáticos

Teniendo en cuenta la respuesta presentada en el inciso anterior y a los efectos de obtener la respuesta en estado estacionario para la corriente de oxidación del hidrógeno en presencia de diferentes contenidos de CO en la solución de H_2SO_4 0,5 M, se diseñó una experiencia que involucró los siguientes pasos:

1. Verificación de la pureza del sistema.
2. Saturación del sistema con la mezcla de gases, definiéndose en todos los casos el potencial reversible.
3. Aplicación de un pulso de limpieza a 1,5 V durante 5 s.
4. Aplicación del pulso de potencial y registro de la dependencia $I(t)$ para la evaluación de la *hor* durante 40 min.
5. Una vez finalizada la aplicación del pulso potencioestático al valor estipulado, se mantuvo el potencial y se burbujeó N_2 durante 10 min para desplazar el H_2/CO .
6. Luego se aplicó un barrido potenciodinámico a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ para caracterizar el electrodo y de esta manera obtener una evidencia de las especies adsorbidas presentes en la superficie a los diferentes potenciales.

De esta manera, se obtuvieron las dependencias temporales de la corriente de oxidación de H_2 para las mezclas con 100, 50, 20 y 0 ppm de CO en el dominio comprendido entre $0,01 \leq \eta / V \leq 0,7$ y cuya duración se extendió hasta los 40 min. A continuación se presentan los resultados obtenidos para algunos casos (las dependencias completas se resumirán más adelante en las Figuras 6.28-6.31).

6.2.2.1. Hidrógeno con 100 ppm de CO

La Figura 6.6 muestra las dependencias corriente-tiempo sobre un electrodo de *Pt* rotando a 4900 rpm con H_2 contaminado con 100 ppm de CO para diferentes valores de sobrepotenciales indicados en la figura. Asimismo en la Figura 6.7 se presentan los respectivos voltagramas realizados a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ correspondientes al stripping realizado una vez finalizada la potenciostatización y que refleja la oxidación de la o las especies adsorbidas, presentes al final de la experiencia.

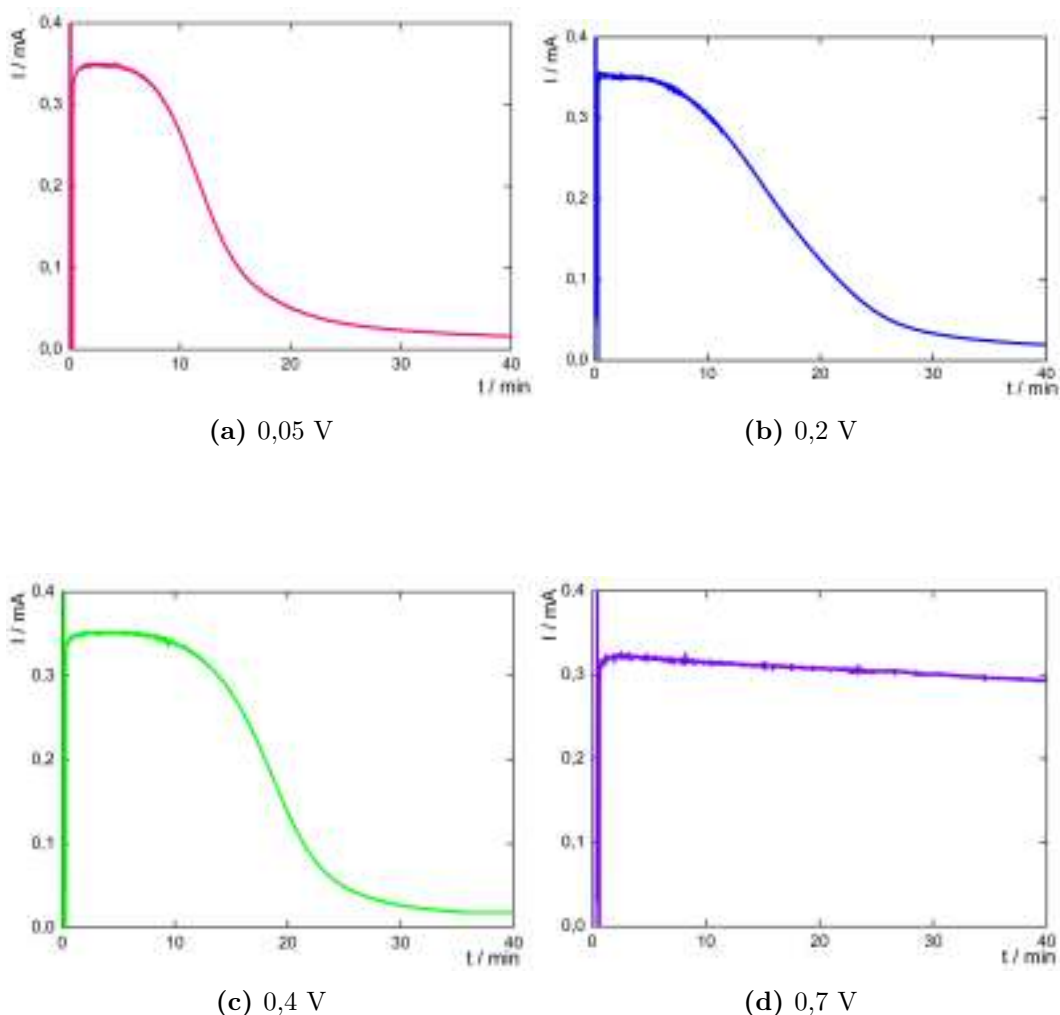


Figura 6.6: Dependencia $I(t)$ sobre *Pt* para la mezcla $H_2/100$ ppm de CO, para los valores de η indicados. H_2SO_4 0,5 M, 25°C , $\omega = 4900$ rpm.

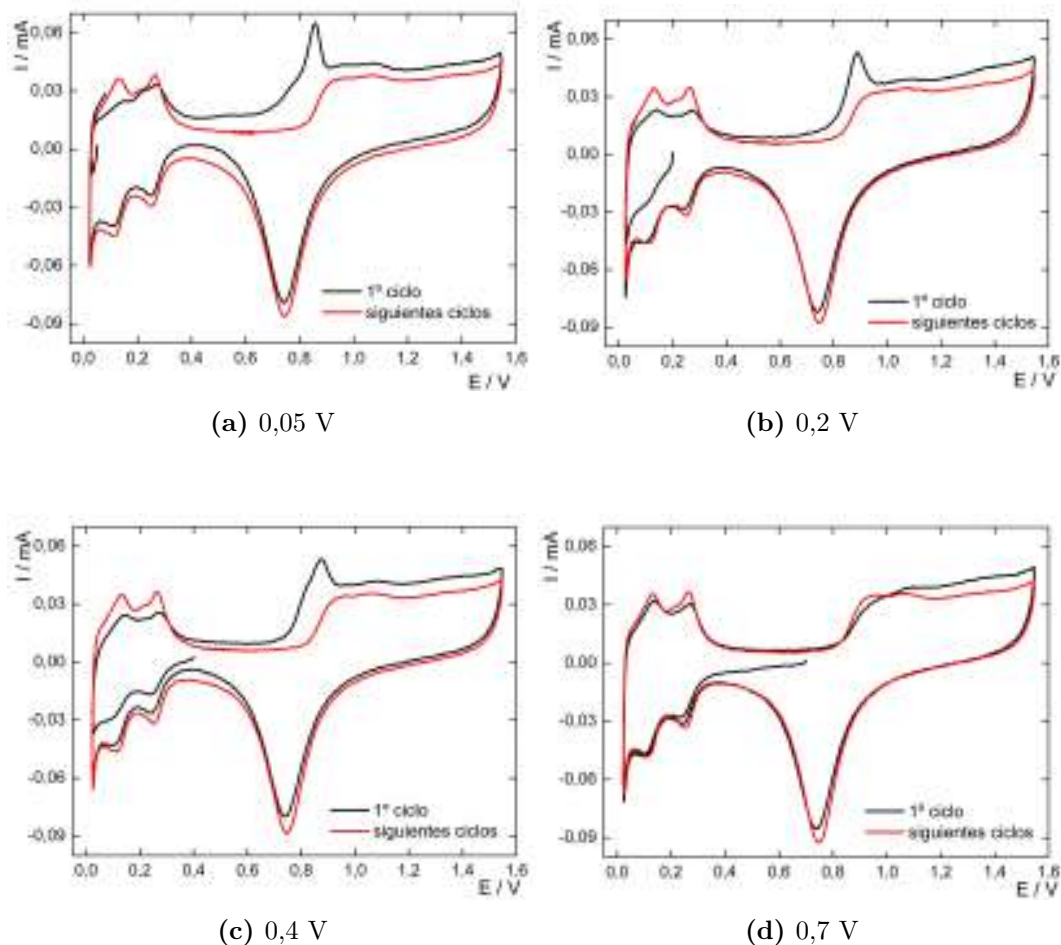


Figura 6.7: Voltagramas a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ registrados luego de las correspondientes potenciostatizaciones (Figura 6.6).

Claramente puede apreciarse en primer lugar que a $\eta < 0,7 \text{ V}$ no se define una corriente de estado estacionario a bajos potenciales, donde además el correspondiente voltagrama de electrooxidación de las especies adsorbidas presentan un complejo proceso de stripping entre 0,7 y 1,0 V. Así por ejemplo el voltagrama correspondiente a $\eta = 0,05 \text{ V}$ presenta un pico a $\sim 0,84 \text{ V}$ precedido por un hombro a $\sim 0,77 \text{ V}$, mientras que en el de $\eta = 0,2 \text{ V}$ el pico se ubicó en 0,88 V. Sin embargo después de potenciostatizar a $\eta = 0,4 \text{ V}$, en el voltagrama se aprecian ambos picos. Igualmente debe destacarse que al aplicar sobrepotenciales más anódicos, la corriente es más estable y el pico de stripping prácticamente es imperceptible, observándose un reordenamiento

de la carga de electrooxidación del Pt . Esto último está de acuerdo con la generación de grupos superficiales $OH_{(ad)}$ a potenciales $> 0,6$ V, que favorecen la electrooxidación del CO , haciendo que el cubrimiento del intermediario de la $coor$ tienda a cero.

6.2.2.2. Hidrógeno con 50 ppm CO

La Figura 6.8 muestra los resultados de la misma experiencia descrita en el ítem anterior, pero para la mezcla de H_2 con 50 ppm CO . Asimismo, en la Figura 6.9 se ilustran los correspondientes voltagramas registrados después de las potenciostatizaciones.

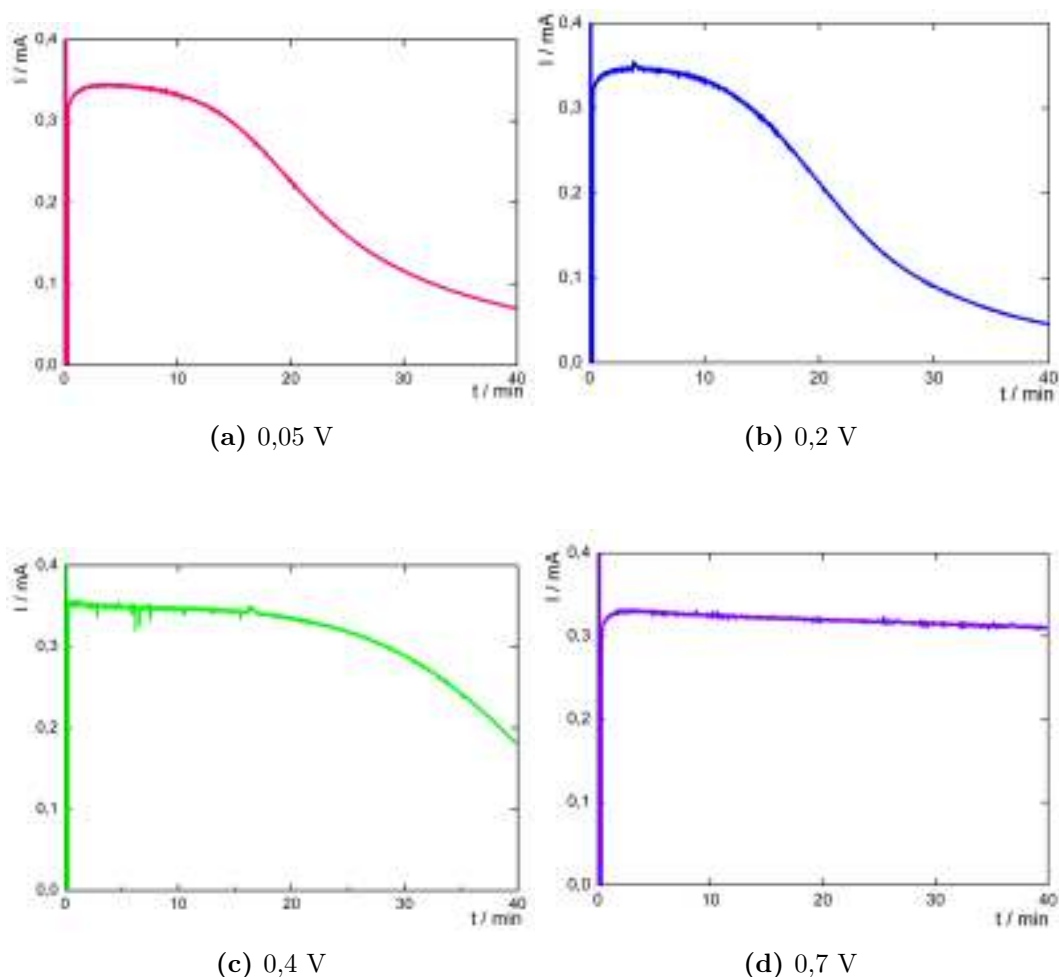


Figura 6.8: Dependencia $I(t)$ sobre Pt para la mezcla $H_2/ 50$ ppm de CO , para los valores de η indicados. H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.

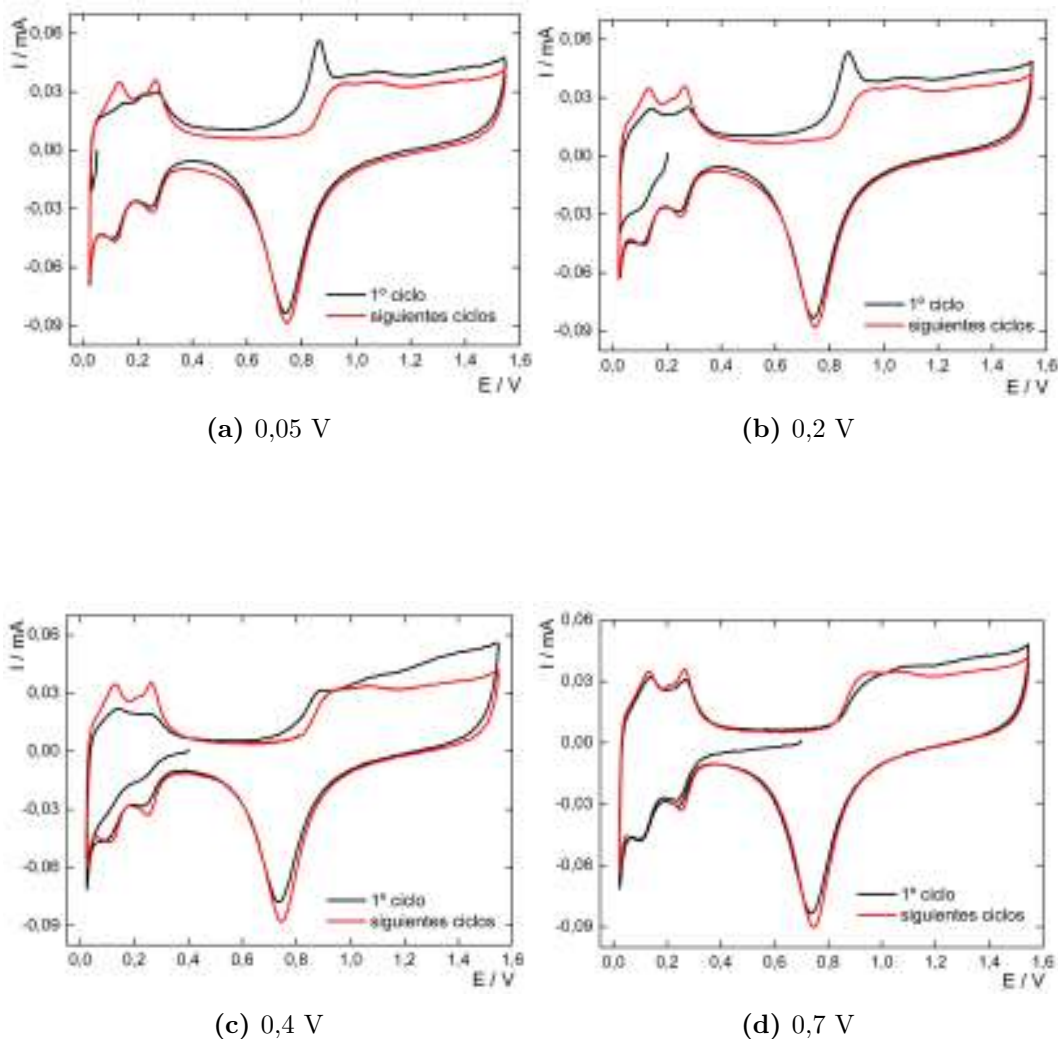


Figura 6.9: Voltagramas a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ registrados luego de las correspondientes potenciostatazaciones (Figura 6.8).

Comparativamente, en esta oportunidad se puede apreciar que si bien al igual que en el caso anterior, la dependencia temporal de la corriente no define un valor de estado estacionario, la caída de la misma requiere de tiempos más largos. Este resultado pone de manifiesto que la disminución del contenido de CO en el H_2 hace que la cinética de electroadsorción de CO , y por ende la inhibición de los sitios activos del Pt , sea más lenta.

Por otro lado las experiencias de stripping a $\eta < 0,7 \text{ V}$ muestran una menor

cantidad de especies adsorbidas que el caso de 100 ppm de *CO*, siendo más difícil discernir claramente la ubicación de los picos. Cuando el $\eta \geq 0,7$ V el comportamiento es similar al caso anterior (100 ppm).

6.2.2.3. Hidrógeno con 20 ppm de *CO*

Continuando con el estudio del efecto del *CO* sobre la *hor*, se presentan en la Figura 6.10 los transientes $I(t)$ para diferentes valores de η y en la Figura 6.11 los correspondientes voltagramas para la mezcla $H_2/20$ ppm de *CO*.

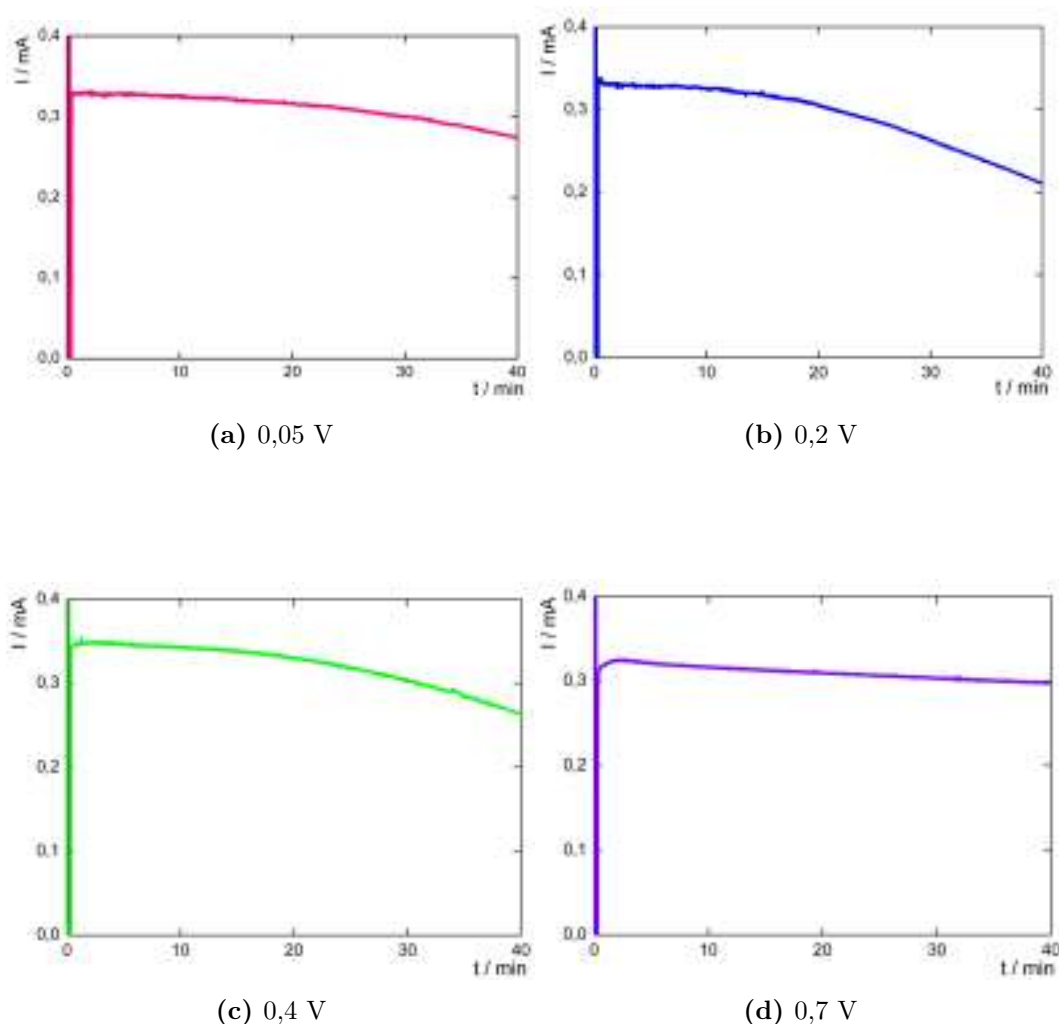


Figura 6.10: Dependencia $I(t)$ sobre Pt para la mezcla $H_2/20$ ppm de *CO*, para los valores de η indicados. H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.

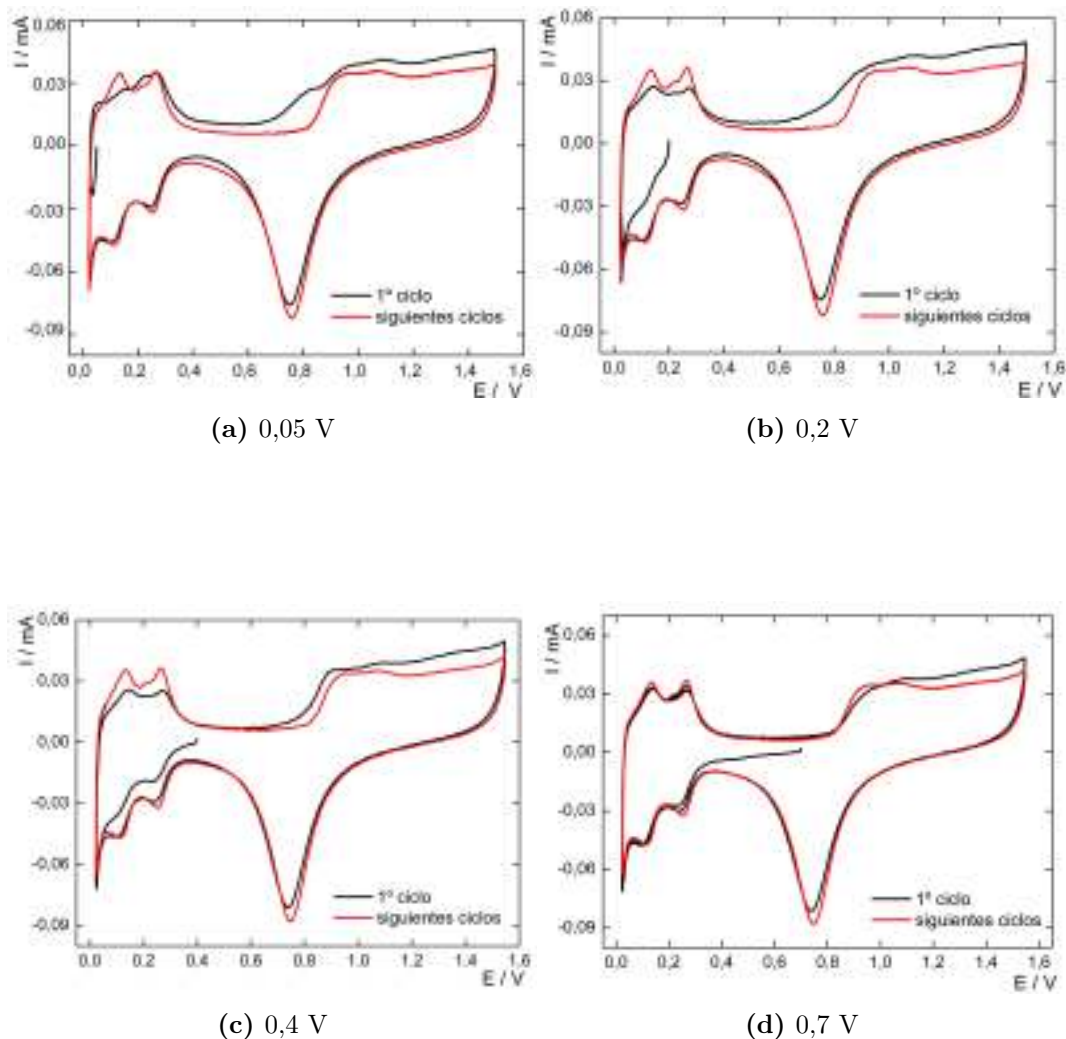


Figura 6.11: Voltagramas a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ registrados luego de las correspondientes potenciostatizaciones (Figura 6.10).

Nuevamente se observa que la respuesta de corriente para $E < 0,7 \text{ V}$ no es estacionaria en el tiempo. Aunque se ve claramente que la disminución en el contenido de CO hace que la caída de la corriente, debida a la inhibición de sitios del Pt , necesite más tiempo. Respecto de las respuestas de la electrooxidación de las especies adsorbidas (Figura 6.11) puede observarse que en este caso el stripping de CO se puso en evidencia a través del hombro a aproximadamente $0,8 \text{ V}$. Para $\eta \geq 0,7 \text{ V}$ se repite el comportamiento observado para 100 y 50 ppm de CO .

6.2.2.4. Hidrógeno puro

Con la finalidad de considerar posibles efectos de la presencia de contaminantes que pudieran afectar la interpretación del efecto de diferentes cantidades de CO en la oxidación del H_2 , se realizó la misma experiencia con H_2 puro. La Figura 6.12 muestra las respuestas obtenidas para algunos de los potenciales aplicados. A su vez, la Figura 6.13 ilustra los voltagramas registrados después del pulso potencioestático correspondiente.

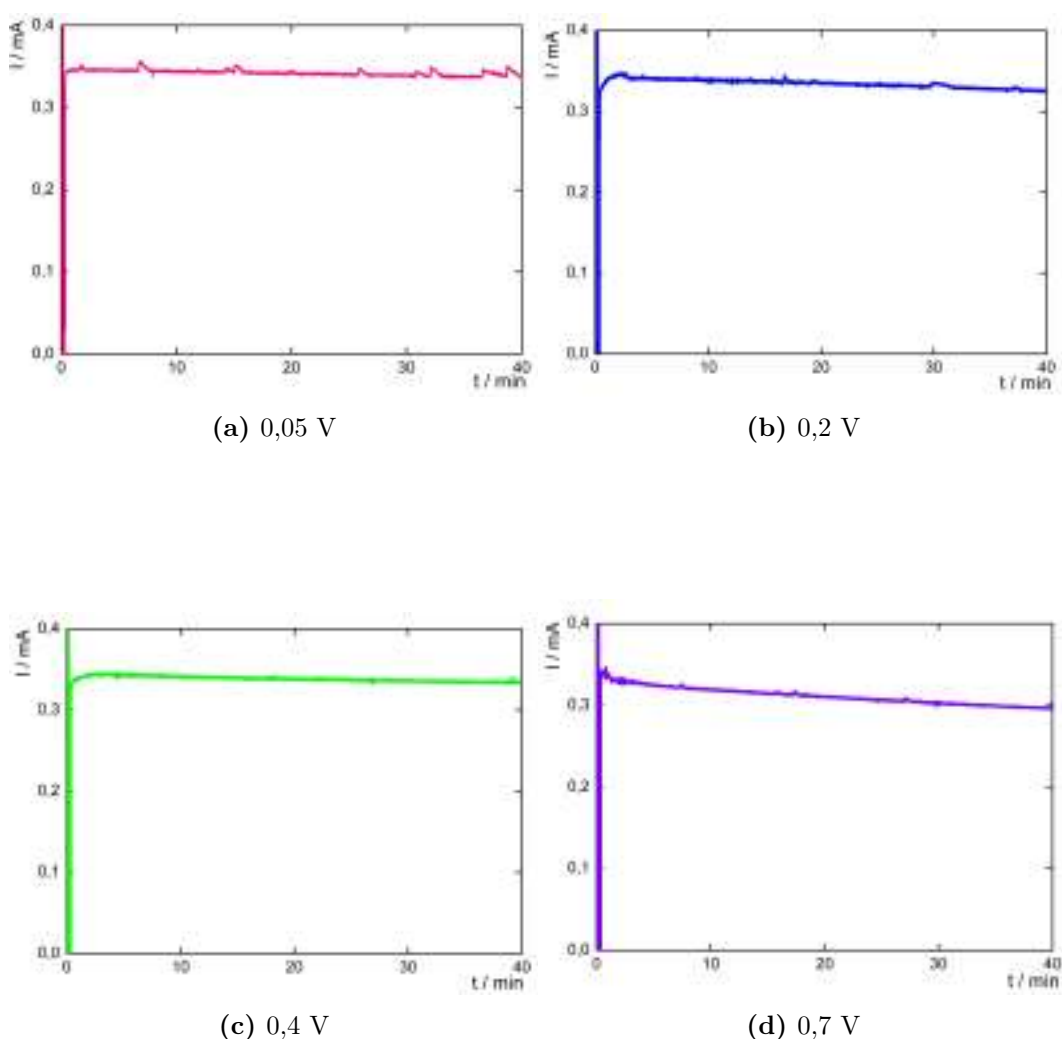


Figura 6.12: Dependencia $I(t)$ sobre Pt para H_2 puro, para los valores de η indicados. H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.

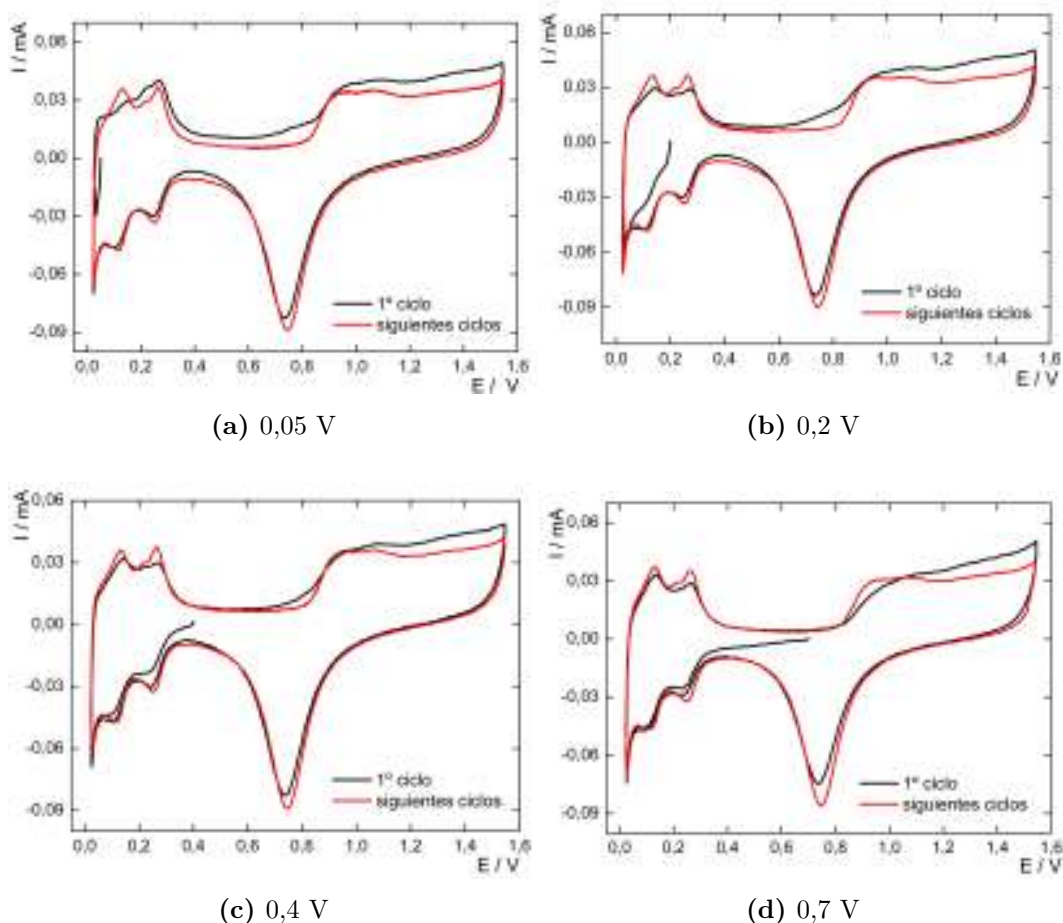


Figura 6.13: Voltagramas a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ registrados luego de las correspondientes potenciostatizaciones (Figura 6.12).

Esta experiencia permite verificar que aún en las condiciones experimentales de extrema pureza en las que se realizó este estudio, existen impurezas mínimas que llevan a que la corriente muestre una leve caída a lo largo de los 40 min en los que se adquirió la respuesta de corriente rotando a 4900 rpm para cada potencial de electrooxidación aplicado. Por otro lado, en la electrooxidación voltamétrica (stripping) de las especies adsorbidas durante la correspondiente potenciostatización, puede apreciarse que el primer ciclo anódico presenta corrientes levemente superiores a las observadas en los siguientes ciclos.

La observación de los resultados mostrados en las Figuras 6.6 - 6.13 permite concluir que la disminución marcada de la corriente en función del tiempo observada para potenciales menores que 0,6 V, sólo se produce en presencia de monóxido de carbono y se magnifica con el incremento de la concentración

de *CO*. Consecuentemente, parece razonable considerar que existe un proceso caracterizado por una cinética lenta que se produciría paralelamente a la *hor* con participación del $CO_{(ad)}$. Probablemente, la cinética de adsorción del *CO* sea lenta debido al control difusional originado en la baja concentración del mismo y que claramente se acentúa con la disminución de la misma. En este sentido se hace notar que para $E < 0,6$ V todo indicaría que con suficiente tiempo la *hor* se inhibiría totalmente debido a la presencia de uno o más especies adsorbidas irreversiblemente, las que no pueden oxidarse a estos potenciales. Contrariamente, para los sobrepotenciales más anódicos el H_2 contaminado con *CO* (< 100 ppm) se oxida con un comportamiento similar al del hidrógeno puro.

6.2.3. Rutenio: barridos potenciodinámicos

De la misma manera que en el caso del *Pt*, para empezar el análisis del efecto de la presencia de pequeñas cantidades de *CO* en la corriente de electro-

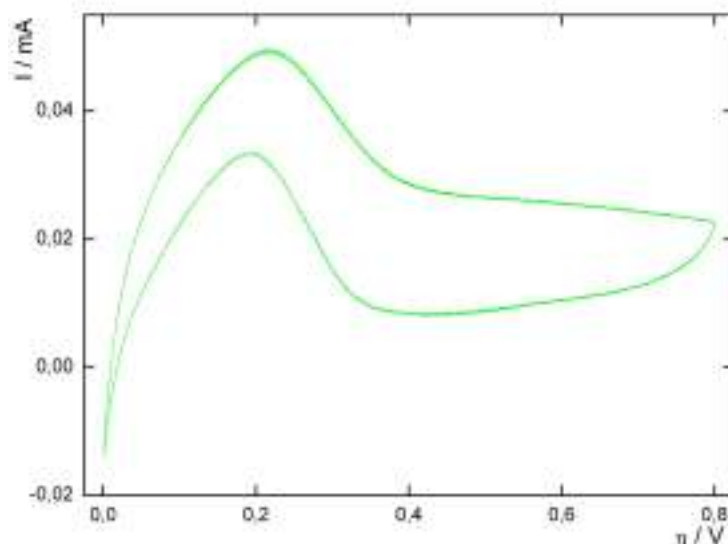


Figura 6.14: Barridos potenciodinámicos a $0,01$ V s^{-1} para la *hor* sobre *Ru* para la mezcla $H_2/ 100$ ppm *CO*. H_2SO_4 $0,5$ M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.

oxidación de hidrógeno sobre *Ru* se evaluó la respuesta voltamétrica a $0,01$ V s^{-1} . En este caso, debido a que el *Ru* se oxida a potenciales anódicos, el

barrido se realizó entre $0,0 \leq \eta / V \leq 0,8$.

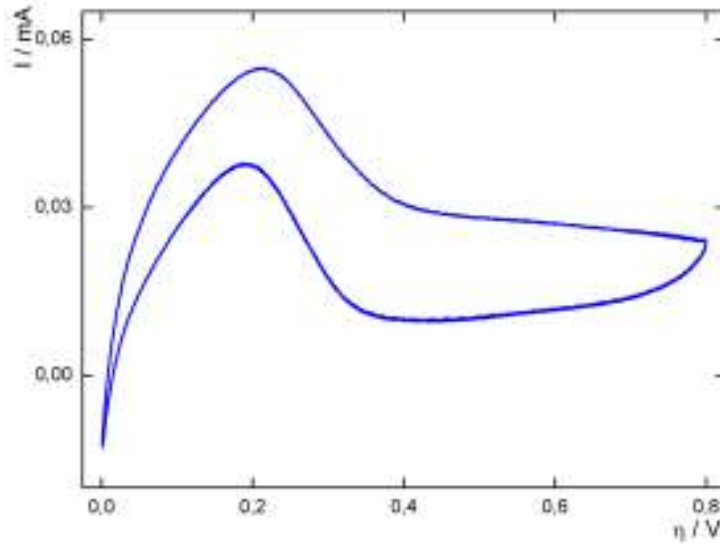


Figura 6.15: Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *hor* sobre *Ru* para la mezcla $H_2/ 50 \text{ ppm } CO$. H_2SO_4 0,5 M, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$.

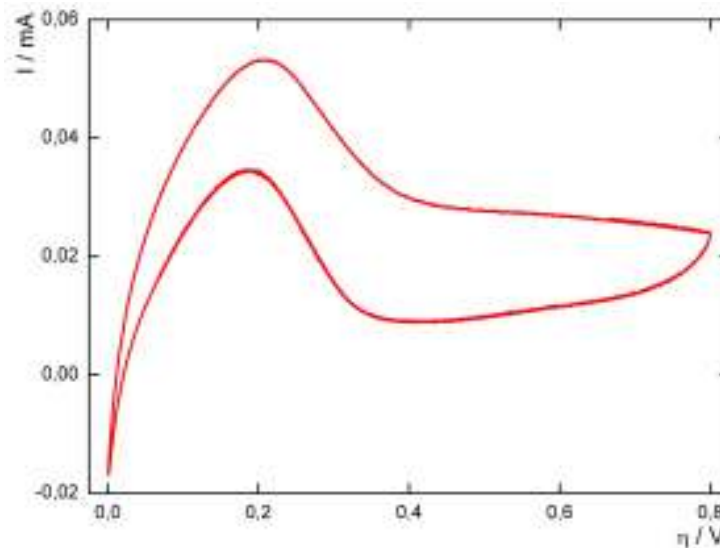


Figura 6.16: Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *hor* sobre *Ru* para la mezcla $H_2/ 20 \text{ ppm } CO$. H_2SO_4 0,5 M, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$.

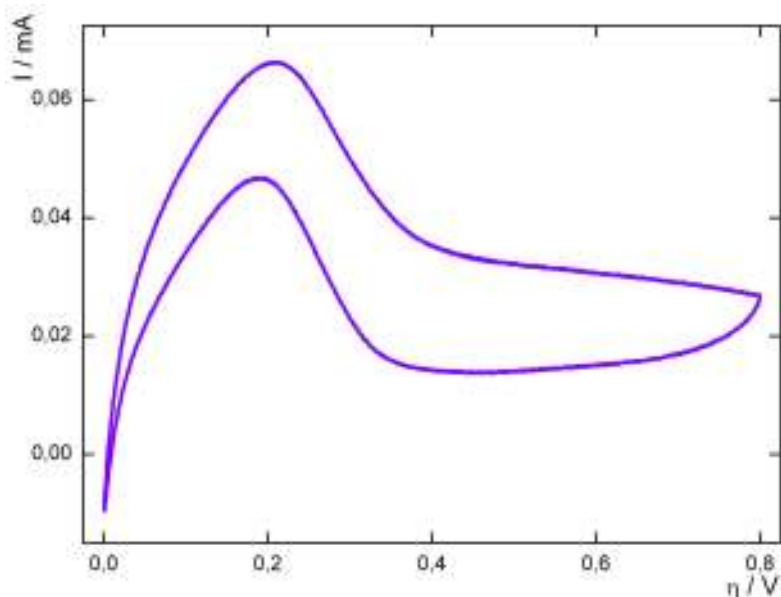


Figura 6.17: Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *hor* sobre *Ru* para H_2 puro. H_2SO_4 0,5 M, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$.

En las dependencias potenciodinámicas presentadas en las Figuras 6.14, 6.15, 6.16 y 6.17 se pone en evidencia la dificultad de extraer conclusiones rigurosas del comportamiento del *Ru* frente a la *hor* en presencia de *CO*. Como se observó con anterioridad en el Capítulo 4, se puede apreciar que al aumentar el potencial la corriente de oxidación de H_2 se inhibe debido a la generación de grupos $OH_{(ad)}$ superficiales, aún en presencia de *CO*.

6.2.4. Rutenio: pulsos potencioestáticos

Con la finalidad de realizar un análisis riguroso del efecto sobre la *hor* de las especies adsorbidas sobre el *Ru* cuando se utiliza H_2 contaminado con diferentes proporciones de *CO*, se evaluó la dependencia de la corriente en función del tiempo que resulta de aplicar pulsos potencioestáticos en mezclas de hidrógeno con 100, 50, 20 y 0 ppm de *CO* en el dominio de potenciales comprendido entre $0,0 < \eta / \text{V} < 0,7$ sobre un electrodo de disco rotante de *Ru*. Las experiencias se realizaron siguiendo la misma metodología que para

el Pt , pero sin aplicar el pulso de limpieza a 1,5 V para evitar procesos de oxidación y disolución en la superficie del electrodo de Ru . A continuación se presentan los resultados obtenidos para algunos de los valores de potencial aplicados. En este caso no se observó ningún pico de stripping de CO en los barridos realizados luego de cada pulso de potencial.

6.2.4.1. Hidrógeno con 100 ppm de CO

Como puede verse en la Figura 6.18 la corriente define rápidamente un estado estacionario para $\eta \leq 0,05$ V y a partir de los 10 min para $\eta \geq 0,4$ V. En el intervalo $0,05 < \eta / V < 0,4$ se alcanza a apreciar una transición (hombro en la dependencia $I(t)$) para luego definir aparentemente el estado estacionario a $t \geq 40$ min.

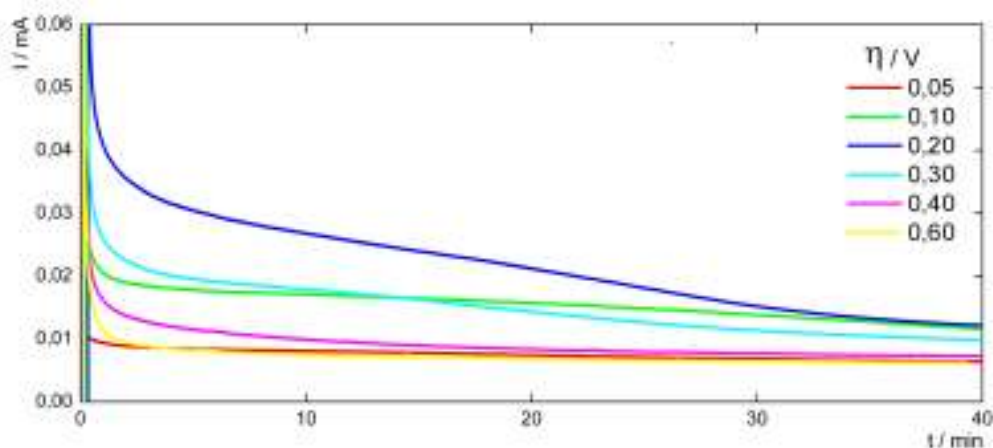


Figura 6.18: Dependencias $I(t)$ de la *hor* sobre Ru a diferentes sobrepotenciales (indicados en la figura) sobre Ru para la mezcla $H_2/100$ ppm CO . H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.

6.2.4.2. Hidrógeno con 50 ppm de CO

Para el caso particular de esta mezcla de gases, en la Figura 6.19 se puede observar que las corrientes registradas son menores que en el caso anterior.

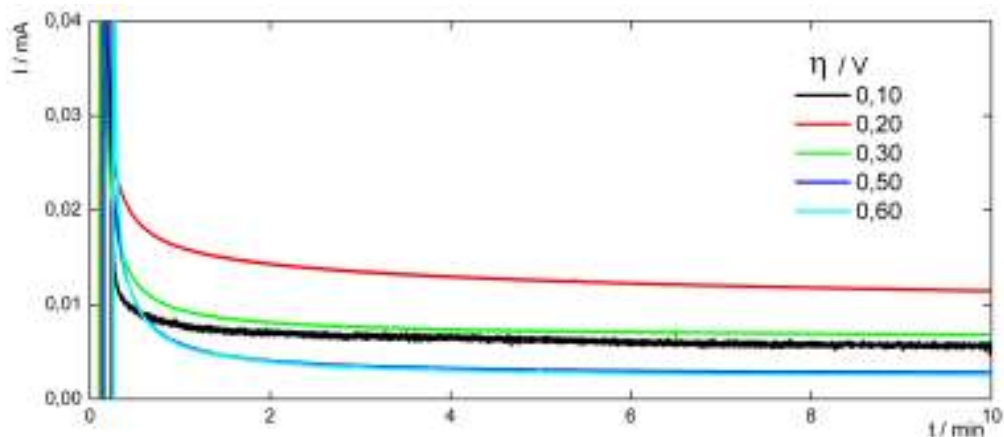


Figura 6.19: Dependencias $I(t)$ de la *hor* sobre *Ru* a diferentes sobrepotenciales (indicados en la figura) sobre *Ru* para la mezcla $H_2/ 50$ ppm CO . H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.

También se pone de manifiesto el incremento de la corriente al desplazarse a sobrepotenciales más anódicos.

6.2.4.3. Hidrógeno con 20 ppm de *CO*

Las dependencias corriente-tiempo que se muestran en la Figura 6.20, reflejan que para este caso la respuesta es casi independiente del potencial aplicado.

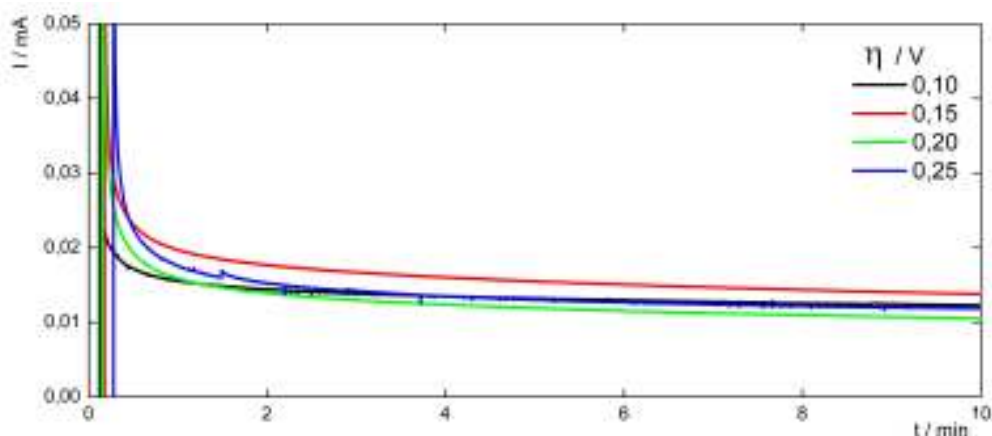


Figura 6.20: Dependencias $I(t)$ de la *hor* sobre *Ru* a diferentes sobrepotenciales (indicados en la figura) sobre *Ru* para la mezcla $H_2/ 20$ ppm CO . H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.

Esto podría estar relacionado con el hecho de que al ser tan poco el contenido de CO , la generación de grupos $OH_{(ad)}$ superficiales sería suficiente para producir la electrooxidación completa del CO presente en el medio.

6.2.4.4. Hidrógeno puro

La Figura 6.21 muestra la dependencia corriente-tiempo para la *hor* con hidrógeno puro a diferentes sobrepotenciales, donde se observa una leve disminución de la corriente con el tiempo. Los valores medidos en similares condiciones (medio, velocidad de rotación, área electródica, etc.) son significativamente menores que para el caso del *Pt*, como puede apreciarse al comparar la Figura 6.21 con la Figura 6.12.

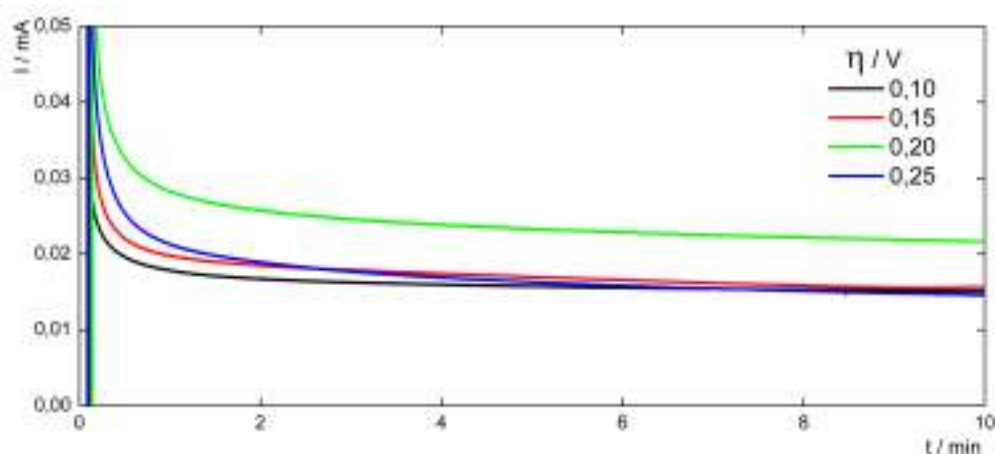


Figura 6.21: Dependencias $I(t)$ de la *hor* sobre *Ru* a diferentes sobrepotenciales (indicados en la figura) sobre *Ru* para H_2 puro. H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.

Los resultados obtenidos para la *hor* sobre *Ru* en presencia de CO indican un comportamiento diferenciado respecto al *Pt*. Claramente puede apreciarse que aún con 100 ppm de CO la *hor* alcanzaría un estado estacionario después de 40 min con densidades de corriente del orden de $0,12$ - $0,16$ mA cm^{-2} , en el rango de potenciales entre $0,1 \leq \eta / V \leq 0,3$ a 4900 rpm. Estos valores son muy pequeños en comparación con los que se obtienen para el *Pt* a los mismos sobrepotenciales pero con H_2 puro ($\cong 5$ mA cm^{-2}). Sin embargo debe hacerse

notar que en las mismas condiciones (100 ppm de *CO*) la corriente de la *hor* tiende a anularse sobre el *Pt*, lo cual hace al *Ru* mejor electrocatalizador que el *Pt*.

Otro hecho que debe mencionarse es la ausencia de picos de electrooxidación de especies adsorbidas de *CO*, lo cual indicaría que la concentración de estas especies es muy pequeña y/o muy estable y que su oxidación requiere potenciales más elevados.

6.2.5. *Pt-Ru*: barridos potenciodinámicos

Los electrodos fueron preparados como se describe en el Capítulo 5 (Item 5.4.3). Previamente, al estudio de la *hor* se procedió a su caracterización voltamétrica entre $0,0 \leq E/V \leq 0,8$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 0,5 M a 25°C (Figura 6.22). La presencia del *Pt* se hace evidente a través de los picos de electroadsorción de hidrógeno entre $0,05 \leq E/V \leq 0,30$, así como en la fuerte contribución faradaica de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

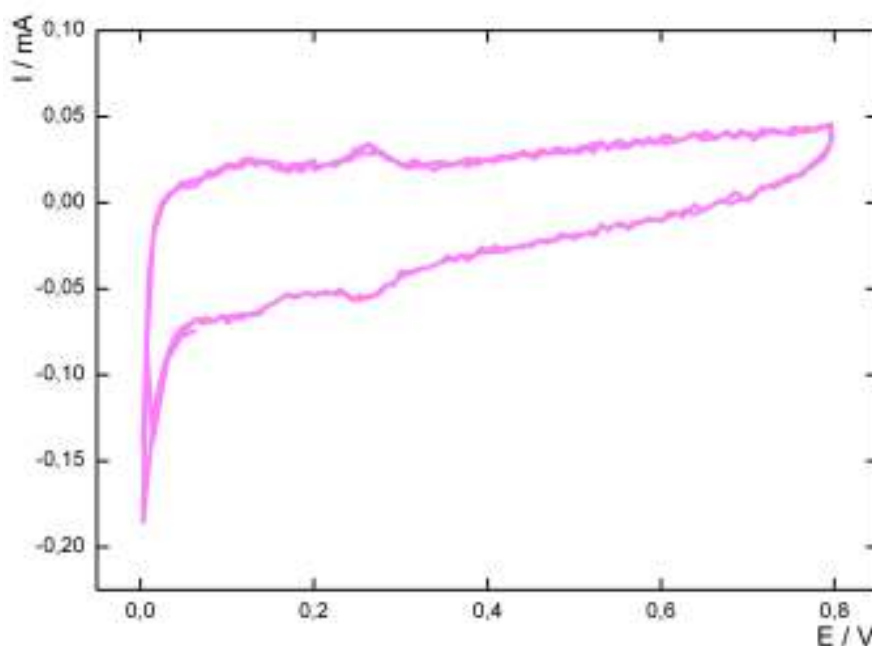


Figura 6.22: Voltagrama del electrodo de *Pt-Ru* a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 0,5 M, 25°C .

Del mismo modo que en los casos anteriores se evaluó la dependencia

corriente-potencial para la *hor* mediante voltametría cíclica en presencia de CO , entre $0,0 \leq \eta / V \leq 1,2$ a $0,01 \text{ V s}^{-1}$. Las Figuras 6.23 - 6.26 ilustran las dependencias obtenidas para las cuatro composiciones de CO analizadas.

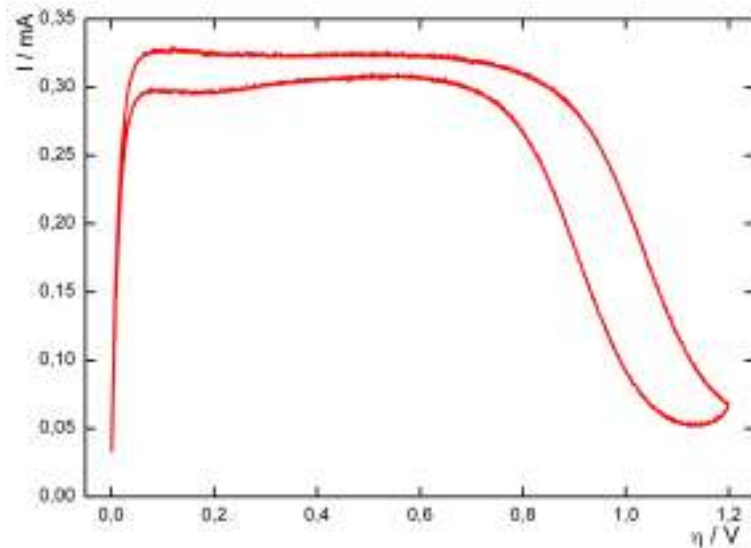


Figura 6.23: Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *hor* sobre *Pt-Ru* para la mezcla $H_2/ 100 \text{ ppm } CO$. H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$.

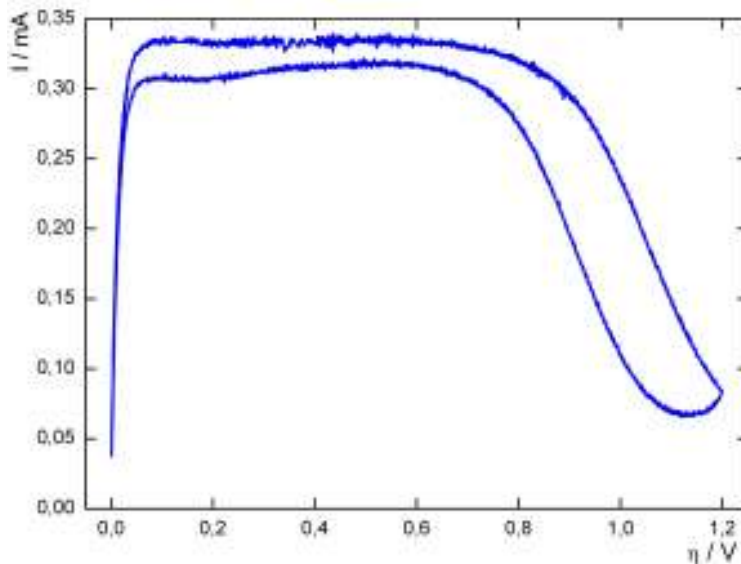


Figura 6.24: Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *hor* sobre *Pt-Ru* para la mezcla $H_2/ 50 \text{ ppm } CO$. H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$.

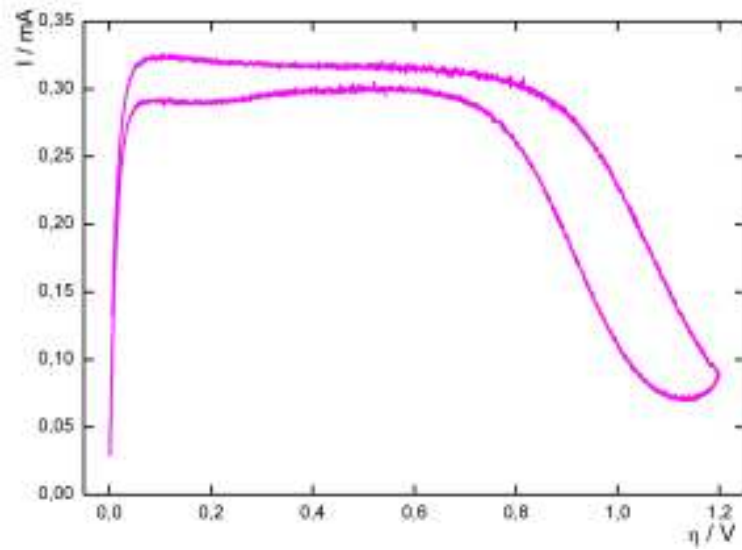


Figura 6.25: Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *hor* sobre *Pt-Ru* para la mezcla $H_2/ 20 \text{ ppm CO}$. H_2SO_4 0,5 M, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$.

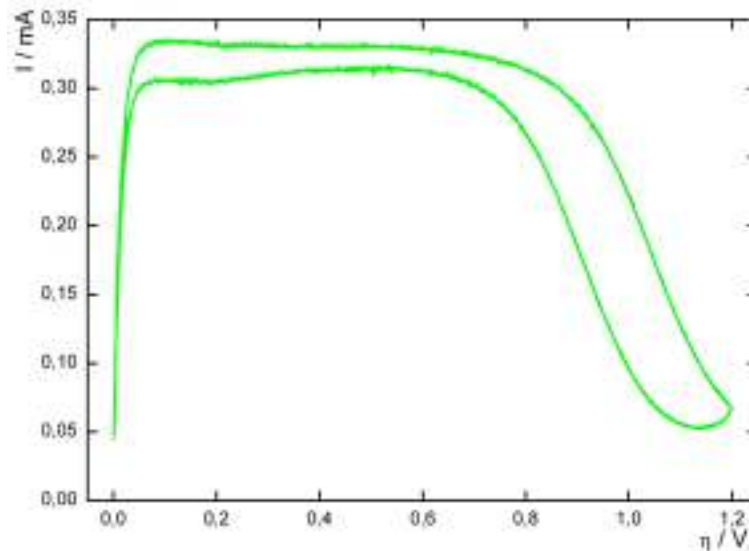


Figura 6.26: Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para la *hor* sobre *Pt-Ru* para H_2 puro. H_2SO_4 0,5 M, 25°C , $\omega = 4900 \text{ rpm}$.

Las dependencias experimentales obtenidas mediante voltametría inducen a

pensar que la actividad electrocatalítica del $Pt-Ru$ frente a la hor sería insensible a la presencia de CO , al menos cuando la concentración de CO en el H_2 es ≤ 100 ppm.

6.2.6. $Pt-Ru$: pulsos potenciostáticos

Las experiencias se realizaron siguiendo la misma metodología que para el Pt , pero aplicando el pulso a 1,2 V, para limpiar la superficie de Pt , evitando la oxidación y disolución de la superficie del electrodo de Ru . A continuación se presentan los transientes $I(t)$ obtenidos para algunos de los valores de potencial aplicados para la mezcla $H_2/100$ ppm CO . En este caso no se observó ningún pico de stripping de especies adsorbidas de CO en los barridos realizados luego de los pulsos de potencial.

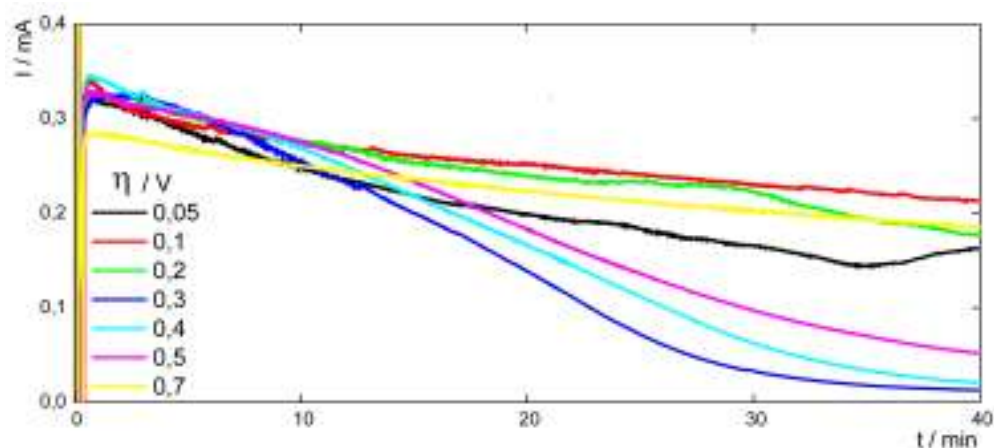


Figura 6.27: Dependencias $I(t)$ de la hor sobre $Pt-Ru$ a diferentes sobrepotenciales (indicados en la figura) para la mezcla $H_2/100$ ppm CO . H_2SO_4 0,5 M, $25^\circ C$, $\omega = 4900$ rpm.

La Figura 6.27 muestra que la presencia del Pt sobre el Ru hace que su respuesta temporal $I(t)$ frente a la hor en presencia de CO se asemeje a la del Pt .

6.2.7. Dependencia temporal de la *hor*

6.2.7.1. Electrodo de *Pt*

De los estudios precedentes se puede obtener valiosa información relacionada con el efecto de bajas concentraciones de *CO* en el hidrógeno sobre la cinética de la *hor*. En base a los transientes $I(t)$ se obtuvieron las dependencias de la densidad de corriente en función del sobrepotencial aplicado para diferentes tiempos de polarización ($t = 1, 5, 10, 20, 30, \text{ y } 40 \text{ min}$).

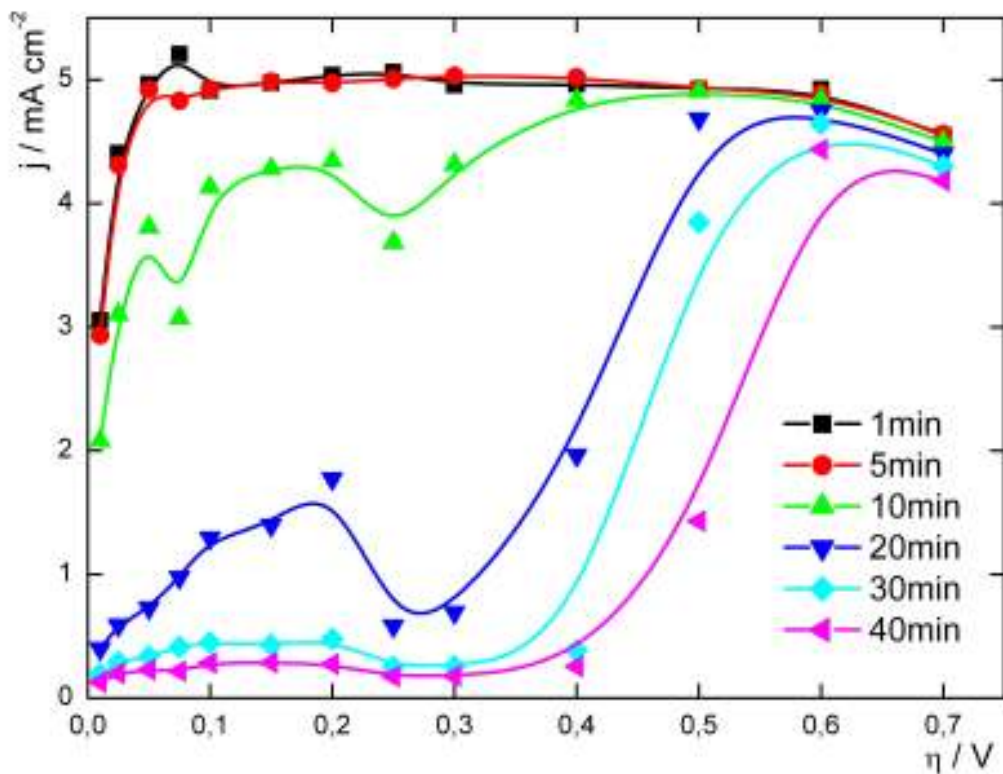


Figura 6.28: Dependencias $j(\eta)$ para la *hor* sobre *Pt* con $H_2 / 100 \text{ ppm}$ de *CO* a diferentes tiempos de polarización.

En la Figura 6.28 se presentan las dependencias $j(\eta)$ para la *hor* sobre *Pt* con $H_2 / 100 \text{ ppm}$ de *CO* a diferentes tiempos de polarización. Los datos fueron obtenidos de las correspondientes gráficas $I(t)$, algunas de las cuales se muestran en la Figura 6.6. Inmediatamente se puede apreciar la significativa

disminución de la densidad de corriente con el tiempo (en especial a bajos sobrepotenciales).

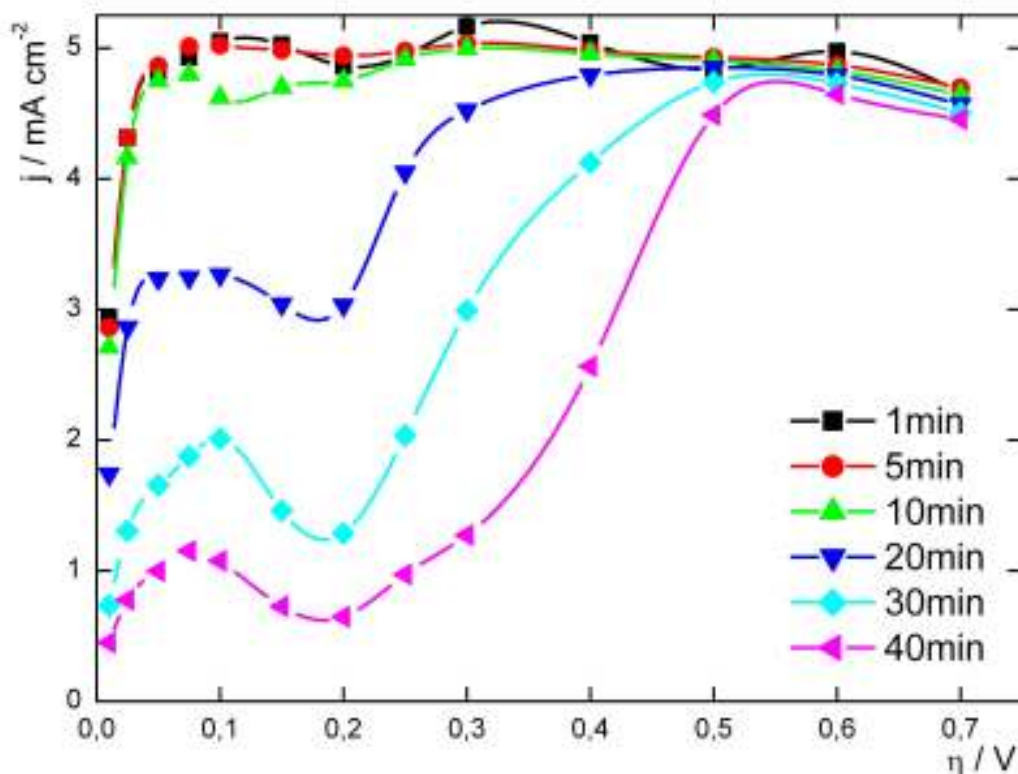


Figura 6.29: Dependencias $j(\eta)$ para la *hor* sobre *Pt* con $H_2 / 50$ ppm de CO a diferentes tiempos de polarización.

Por otro lado en la Figura 6.29 se muestran las dependencias $j(\eta)$ para el caso de la mezcla de $H_2 / 50$ ppm de CO . Las mismas fueron obtenidas a partir de las correspondientes gráficas $I(t)$, algunas de las cuales se muestran en la Figura 6.8. En este caso nuevamente se manifiesta la caída de la densidad de corriente en el tiempo, aunque esta caída es más suave que en el caso de 100 ppm de CO .

Para el caso de la mezcla de $H_2 / 20$ ppm de CO la Figura 6.30 muestra las

dependencias $j(\eta)$ para la hor sobre Pt, obtenidas a partir de los transientes $I(t)$ como los que se ilustran en la Figura 6.10. Al comparar con los casos anteriores, se puede ver que para esta concentración de CO la disminución de la corriente en el tiempo es mucho menor. Asimismo se puede apreciar un mayor efecto de la disminución de la densidad de corriente a bajos sobrepotenciales, arribándose a un valor mínimo para 0,3 V, lo que indicaría la formación de alguna especie de CO hidrogenada fuertemente adsorbida sobre la superficie del electrodo.

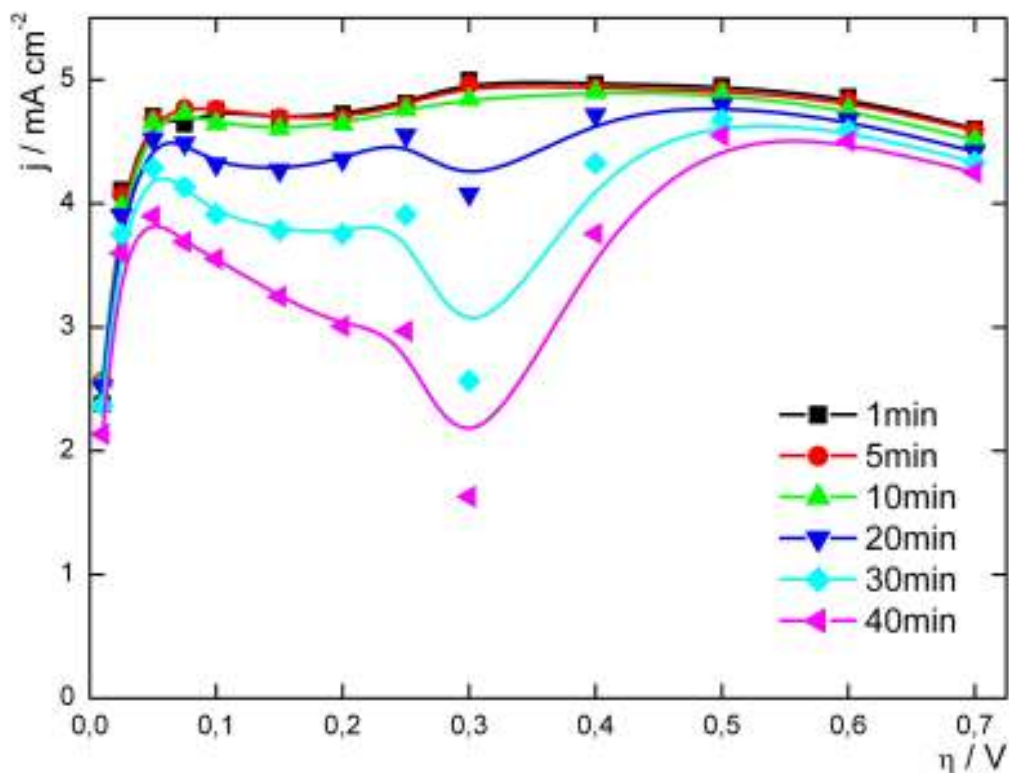


Figura 6.30: Dependencias $j(\eta)$ para la hor sobre Pt con H_2 / 20 ppm de CO a diferentes tiempos de polarización.

Finalmente, en la Figura 6.31 se presentan las dependencias $j(\eta)$ en función del tiempo para la hor sobre Pt con H_2 puro. Los datos fueron obtenidos de las correspondientes gráficas $I(t)$, algunas de las cuales se muestran en la Figura 6.12. En esta figura se aprecia una muy leve disminución de la densidad

corriente de oxidación de hidrógeno a lo largo del tiempo, lo que se vincula con la existencia de impurezas mínimas que se van acumulando en el tiempo que dura cada experiencia.

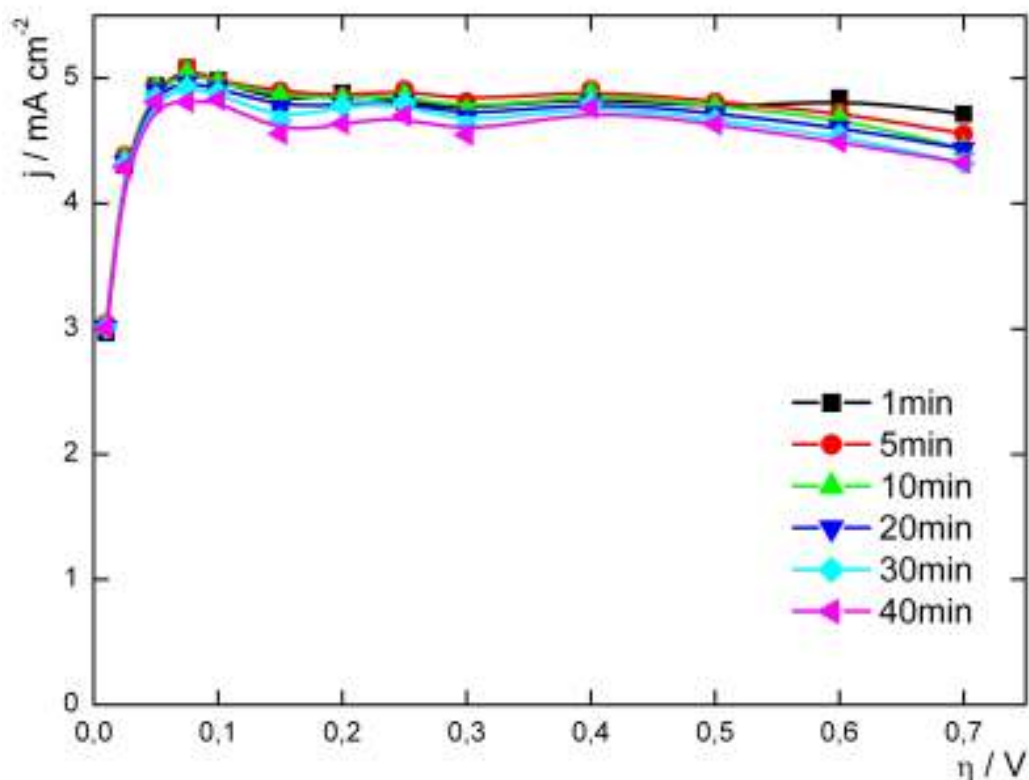


Figura 6.31: Dependencias $j(\eta)$ para la *hor* sobre *Pt* con H_2 puro a diferentes tiempos de polarización.

Del análisis de los tres casos estudiados (H_2 con 100, 50 y 20 ppm de CO), así como de su comparación con las dependencias para la *hor* libre de CO (Figura 6.31), surge rápidamente la existencia de un proceso de inhibición de la *hor* sobre *Pt*, cuya cinética depende fuertemente del sobrepotencial y de la concentración de CO presente en el hidrógeno. Si bien las experiencias más largas preanuncian una inhibición total de la *hor* en el dominio de interés aplicado ($\eta < 0,3$ V) los resultados ilustrados en las Figuras 6.28 - 6.30 muestran un complejo esquema de inhibición que refleja uno o más procesos lentos

de adsorción y / o de formación de alguna especie electroadsorbida inhibidora. Cuando se analiza paramétricamente a tiempos cortos la dependencia densidad de corriente-sobrepotencial, se puede inferir que la sola inhibición por adsorción de *CO* no permite explicar la conducta observada. Ello hace pensar que el $CO_{(ad)}$ interacciona con los átomos de hidrógeno adsorbidos sobre platino. En este sentido se debe tener en cuenta que el intermediario de la *hor* es el denominado H_{opd} , el cual se produce como consecuencia de la etapa de adsorción de Tafel (ecuación 1.9) o de electroadsorción de Heyrovsky (ecuación 1.10). Por otra parte, sobre la superficie del platino también se encuentran los H_{upd} , los que si bien no participan directamente en la *hor* podrían interaccionar con los $CO_{(ad)}$. En este marco, se puede suponer que tanto el H_{opd} como el H_{upd} podrían estar reaccionando con los $CO_{(ad)}$ para dar lugar a especies electroadsorbidas estables, las cuales inclusive podrían desorberse para dar compuestos moleculares en solución. Por otra parte, se hace notar también que a bajos sobrepotenciales, donde el cubrimiento $\theta_{H(opd)}$ es mayor dado que decrece con el aumento de η , se produciría un efecto competitivo con el $CO_{(ad)}$.

Ciertamente, este novedoso enfoque del estudio de la influencia del *CO* sobre la *hor* en *Pt* plantea un conjunto de nuevos interrogantes que deberán ser abordados en el futuro.

6.2.7.2. Electrodo de *Ru*

Cuando se analiza la dependencia de la *hor* sobre rutenio en presencia de *CO* se observa un comportamiento marcadamente diferente al del *Pt*. La Figura 6.32 ilustra el efecto de la concentración del *CO* sobre la dependencia $j(\eta)$, obtenida a partir de los transientes $I(t)$ como los mostrados en las Figuras 6.18, 6.19, 6.20 y 6.21. A sobrepotenciales por debajo de los 0,4 V la presencia del $CO_{(ad)}$ o algún otro tipo de especie adsorbida originada a partir de éste actúa sobre el *Ru* inhibiendo la *hor* de modo creciente con el incremento de

la concentración de CO , aunque a partir de las 50 ppm de CO parecería que se habría llegado a una máxima inhibición. Por otro lado, a sobrepotenciales mayores que 0,4 V el Ru muestra que su actividad electrocatalítica aumenta junto con el contenido de CO en el medio. Esto último se debería a la operación en simultáneo de la electrooxidación del CO , que libera sitios superficiales y de esta manera favorece a la *hor*.

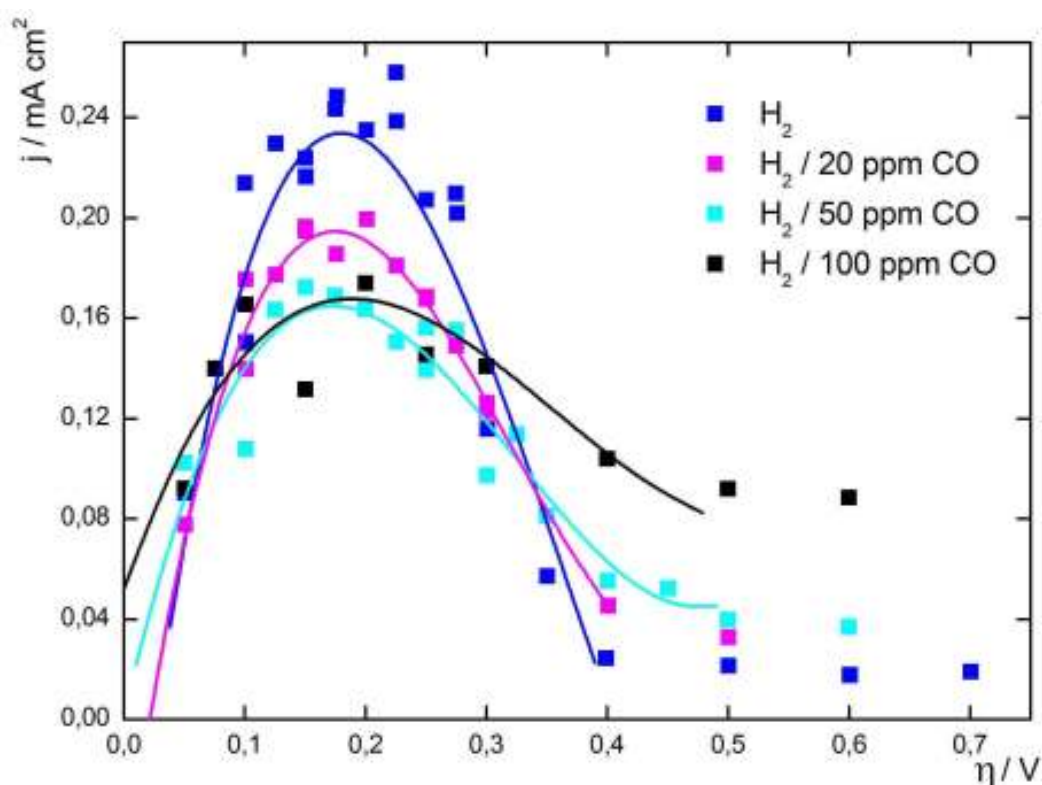


Figura 6.32: Dependencias $j(\eta)$ para la *hor* sobre Ru con H_2 puro y con diferentes contenidos de CO . Tiempo de polarización 10 min.

De los resultados obtenidos a tiempo más prolongados se podría inferir que, aunque con una cinética lenta, en todos los casos analizados (100, 50, 20 y 0 ppm de CO) la presencia de CO finalmente produciría una inhibición prácticamente total de la *hor* sobre Ru en el dominio de interés aplicado ($\eta \leq 0,3$ V).

6.2.7.3. Electrodo de *Pt-Ru*

La Figura 6.33 muestra la dependencia corriente-sobrepotencial evaluada a diferentes tiempos, obtenida a partir de las curvas ilustradas en la Figura 6.27.

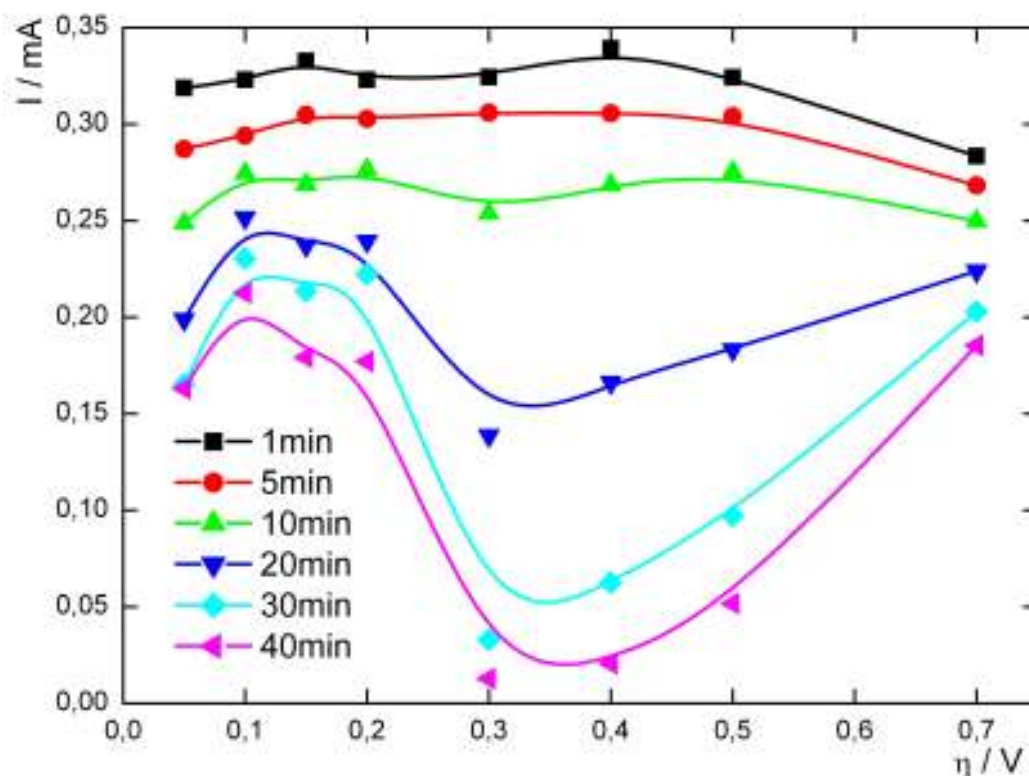
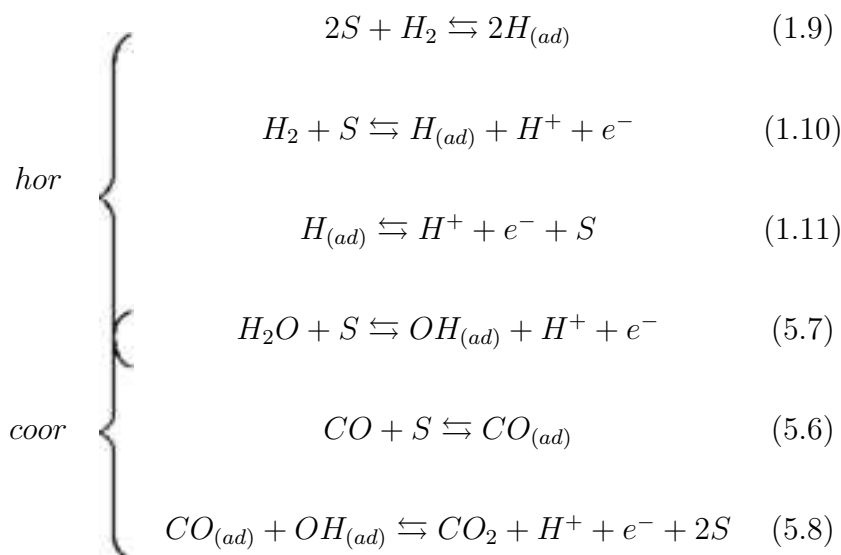


Figura 6.33: Dependencias $I(\eta)$ para la hor sobre *Pt-Ru* con $H_2 / 100$ ppm de *CO* a diferentes tiempos de polarización.

Se puede apreciar claramente que la respuesta se asemeja a la del *Pt* (Figura 6.28), aunque en el dominio $0,0 \leq \eta / V \leq 0,3$ se percibe rápidamente que la caída de la corriente con el tiempo para el electrodo de *Pt-Ru* es sustantivamente menor. En este sentido, si se tiene en cuenta la conducta del *Ru* presentada en la Figura 6.32, se puede arribar a la conclusión de que la ausencia del abrupto decaimiento visto para el *Pt* se debe a la contribución del *Ru*. Esto último refuerza la idea de que la inhibición de sitios del *Pt* debida a la presencia de pequeñas cantidades de *CO* se ve compensada en el caso del electrodo de tipo *Pt-Ru*, donde existe un área perimetral en la cual la electrooxidación del *CO* se ve fuertemente favorecida.

6.3. Análisis y discusión de la *hor* en presencia de CO

Para empezar a realizar un análisis de la *hor* en presencia de CO se debe partir de considerar al menos que el proceso global que ocurre sobre la superficie en estudio será el resultante de la suma de todas las etapas elementales que forman parte tanto del mecanismo de la *hor* como de la *coor*, lo que permitirá definir un mecanismo preliminar dado por las siguientes etapas:



donde no se ha discriminado (para simplificar la notación) los sitios de adsorción correspondientes al *Pt* o al *Ru*. Se hace notar que la reacción (5.7), que forma parte del mecanismo de la *coor*, participa también de la *hor* (Capítulo 4), en la que su contribución adquiere importancia sólo a altos sobrepotenciales para el *Pt*, mientras que en el caso del *Ru* se manifiesta a menores valores de sobrepotencial. Por otra parte, esta reacción juega un rol fundamental cuando ambas reacciones operan simultáneamente, ya que los grupos $OH_{(ad)}$ son los que posibilitan la oxidación del CO . En este contexto se analizará la dinámica de la reacción de oxidación de H_2 en presencia de CO en el dominio de potenciales de interés aplicado para la *hor* ($0,0 \leq \eta / V \leq 0,4$).

Para realizar un análisis de la influencia del CO en la *hor*, esta se puede

6.3 Análisis y discusión de la *hor* en presencia de *CO*

representar en forma simplificada a través del esquema de la Figura 6.34:

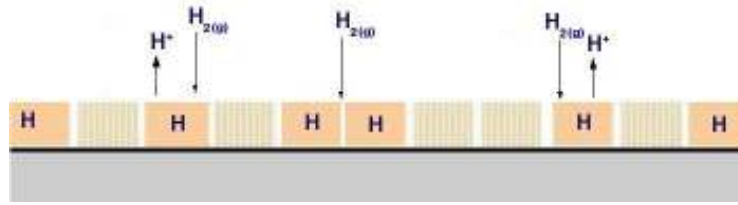


Figura 6.34: Esquema de la *hor* con H_2 puro.

en tanto que en el caso de que el reactivo sea una mezcla de H_2/CO la misma puede resumirse esquemáticamente como lo muestra la Figura 6.35:

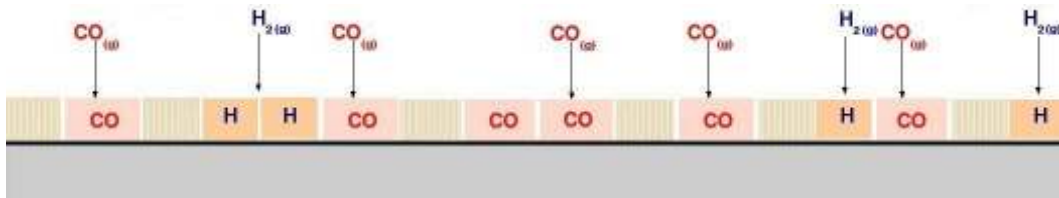


Figura 6.35: Esquema de la *hor* en presencia de $CO_{(ad)}$.

donde se ve claramente cómo los $CO_{(ad)}$ inhiben sitios del electrodo. Si además se considera que sobre la superficie se tienen grupos $OH_{(ad)}$, la *hor* se puede representar como se ilustra en la Figura 6.36:

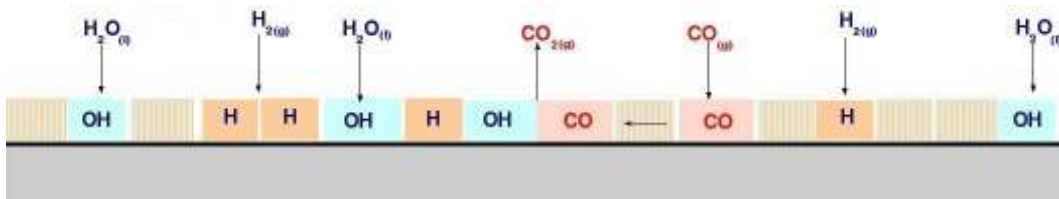


Figura 6.36: Esquema de la *hor* en presencia de $CO_{(ad)}$ y $OH_{(ad)}$.

Teniendo en cuenta que los sitios libres para la adsorción del H_2 son esenciales para que se verifique la *hor* es inmediato que la dinámica del proceso de adsorción-desorción de los grupos CO y OH determinará la cantidad de sitios libres sobre el sustrato. Además debe hacerse notar que la coexistencia

de ambas especies adsorbidas que garantizan la ocurrencia de la reacción (5.8) se da en un dominio reducido de potenciales y depende fuertemente de la naturaleza del sustrato (ver Figuras 5.9 y 5.13). A partir de estas consideraciones se puede comprender el comportamiento observado para cada electrodo en estado estacionario en el dominio de interés aplicado.

6.3.1. Platino

En el rango de sobrepotenciales $\eta \leq 0,4$ V la adsorción de CO , si bien puede considerarse lenta, alcanzaría un cubrimiento total (Figura 6.37).

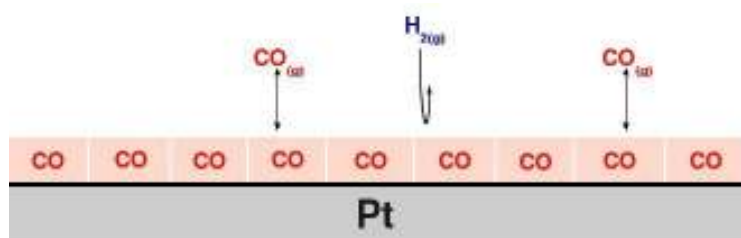


Figura 6.37: Esquema del proceso de adsorción de especies sobre un electrodo de Pt para $\eta \leq 0,4$ V.

La ausencia de $OH_{(ad)}$ sobre el Pt en este dominio hace que el $CO_{(ad)}$ no se oxide y por ende en estado estacionario el CO alcanza el estado de equilibrio de adsorción. Consecuentemente, la hor se inhibiría totalmente sobre platino.

6.3.2. Rutenio

La capacidad del Ru para adsorber CO es mínima (ver Figura 5.13) y por lo tanto la presencia de sitios libres para la adsorción de hidrógeno es prácticamente similar al caso de la hor libre de CO sobre Ru . Por otra parte la presencia de $OH_{(ad)}$ condiciona fuertemente la hor (Figura 4.9). Consecuentemente, en este rango de potenciales se alcanza un estado estacionario determinado básicamente por la actividad electrocatalítica intrínseca del rutenio.

Curiosamente, si bien la actividad electrocatalítica del Ru para la hor es significativamente menor que la del Pt , la presencia de CO (≤ 100 ppm) hace que el Ru sea mejor electrocatalizador que el Pt .

6.3.3. Platino-Rutenio

En este caso se presenta un proceso sinérgico entre el platino y el rutenio. En el dominio de interés aplicado la *hor* se verificará sobre *Ru* como se describió en el ítem anterior y existirá también una pequeña contribución del *Pt*. A diferencia del electrodo de platino puro, en este material la difusión del $CO_{(ad)}^{Pt}$ hacia la interfase *Pt-Ru* para reaccionar con el $OH_{(ad)}^{Ru}$ puede generar algunos sitios libres para la adsorción del hidrógeno (Figura 6.38).

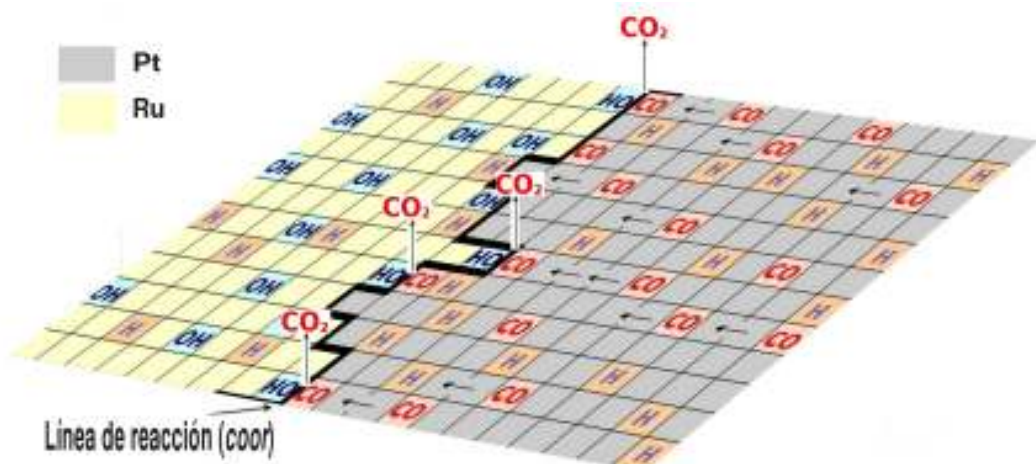


Figura 6.38: Esquema del proceso competitivo sobre un electrodo de *Pt-Ru*.

Se hace notar que la adsorción del hidrógeno requiere de dos sitios adyacentes en el caso de la etapa de Tafel (1.9) y de sólo uno en el caso de la etapa de Heyrovsky (1.10). Por otra parte es sabido que a bajos sobrepotenciales prevalece fuertemente la etapa de Tafel (1.9), por lo que la presencia de *CO* probablemente altere la cinética de la *hor* sobre platino, favoreciendo la etapa de Heyrovsky (1.10).

Para evaluar los parámetros cinéticos correspondientes a la *hor* en presencia de la *coor* se requiere del conocimiento preciso de la extensión de la línea de reacción, para lo cual se precisa de diseños de electrodo que no son posibles aún de preparar en nuestro laboratorio (métodos litográficos, etc.).

6.3.4. Posibles reacciones entre intermediarios.

Es posible que sobre el Pt los $H_{(ad)}$, tanto los que corresponden al intermediario de la hor $H_{(OPD)}$ como los $H_{(UPD)}$, reaccionen con los $CO_{(ad)}$ dando lugar a la formación de especies adsorbidas secundarias (no contempladas en el mecanismo). Es probable que la cinética de estas reacciones sea lenta, lo que explicaría el comportamiento $I(t)$ observado en este metal. Nótese que la cinética del proceso de inhibición de la hor , claramente observable en las Figuras 6.28 - 6.31, depende del potencial y de la concentración de CO . Sin embargo, en todos los casos estudiados en el dominio comprendido entre 0,25-0,30 V es donde el proceso de inhibición adquiere mayor intensidad. Es precisamente en este rango de potenciales donde se sospecha la formación de especies hidrogenadas a partir del $CO_{(ad)}$. En este sentido por ejemplo, existe evidencia muy reciente de la formación de metano [181] detectado mediante espectroscopía de masa en línea. Esta conducta del Pt frente a la hor en presencia de CO , que a tiempos lo suficientemente largos inhibiría por completo la hor en el rango de interés aplicado ($\eta \leq 0,4$ V), no parece observarse en el Ru puro, donde igualmente la actividad electrocatalítica en ausencia de CO es intrínsecamente menor que la del Pt .

6.3.5. Comentarios finales

Los resultados presentados en la literatura fueron en su mayoría obtenidos en condiciones que no permiten caracterizar los fenómenos involucrados en la hor en presencia de CO . De esta manera, en algunos trabajos se pretende determinar la actividad electrocatalítica de un determinado material a través de la comparación de la respuesta voltamétrica [74], [182], lo cual claramente conduce a resultados que carecen de rigurosidad (como se ilustra en las Figuras 6.2 y 6.5). Contrariamente, asumiendo que la adsorción de CO inhibe la superficie del Pt , se realizaron estudios de la hor sobre electrodos con diferentes cubrimientos superficiales de CO en el dominio de bajos sobrepotenciales (donde no se verifica la $coor$) [15], [112]. Por lo tanto se puede afirmar que no existen trabajos previos que presenten un diseño experimental que permita obtener conclusiones acerca de los probables procesos que se verifican en la hor

6.3 Análisis y discusión de la *hor* en presencia de *CO*

en presencia de *CO*. Esta afirmación puede comprenderse cuando se comparan los esquemas cinéticos mostrados en la Figura 6.38 con los procesos antes mencionados. Consecuentemente, se considera que el presente trabajo de tesis aporta resultados que ayudan a esclarecer este complejo sistema reaccionante.

Capítulo 7

Conclusiones

Los estudios realizados en el presente trabajo de tesis abarcan diferentes aspectos relacionados con la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*) con el objetivo de aportar conocimientos que ayuden a mejorar la comprensión de los fenómenos involucrados y a partir de estos incrementar el rendimiento del electrodo anódico de una celda de combustible que opera con hidrógeno. En este sentido son variados los aportes al conocimiento de la cinética de la reacción, sobre diferentes materiales electrocatalíticos (*Pd*, *Pt*, *Ru* y *Pt-Ru*) y particularmente en presencia de monóxido de carbono.

En primer lugar se estudió la *hor* sobre un electrodo de película delgada de *Pd* soportado sobre un disco rotante de *Au*. Se pudo demostrar que existe un comportamiento diferenciado de las fases α -*Pd/H* y β -*Pd/H* en la actividad electrocatalítica y los resultados obtenidos indican que la reacción tiene lugar sobre la fase β -*Pd/H* para $\eta < 0,04$ V y sobre la fase α -*Pd/H* cuando $\eta > 0,1$. Además se obtuvieron por vez primera los parámetros cinéticos correspondientes al mecanismo de Tafel-Heyrovsky-Volmer, demostrándose también que la actividad electrocatalítica de la fase β es mayor que la de la fase α . Estos resultados llevan a pensar que si se dispusiera de materiales absorbentes, cuya transición $\alpha \leftrightarrow \beta$ se verificase a potenciales más anódicos, toda la *hor* se verificaría en condiciones de mayor actividad electrocatalítica. Por lo tanto, se propone la búsqueda y/o desarrollo de materiales absorbentes de hidrógeno estables en medio ácido con las características antes mencionadas.

El segundo tema abordado fue el efecto del *CO* sobre la *hor*. En este sentido

en base a la información disponible, donde se menciona tanto a la especie adsorbida $OH_{(ad)}$ y al $CO_{(ad)}$ como especies determinantes en el comportamiento cinético de la *hor*, se evaluó inicialmente el efecto que tiene cada una de estas especies por separado. Así en un principio se analizó el rol del $OH_{(ad)}$ y por vez primera se establecieron los parámetros cinéticos que lo caracterizan. Para tal fin se desarrolló un mecanismo cinético, basado en la ocurrencia de las etapas elementales de Tafel-Heyrovsky-Volmer, que contempla además una etapa correspondiente a la electroadsorción de hidroxilos a partir de agua, etapa que se consideró en equilibrio. Se hace notar que si bien fue mencionado el efecto inhibitorio de la especie $OH_{(ad)}$ sobre la *hor*, nunca antes se había demostrado que su presencia pudiese explicar el comportamiento observado. En este sentido, se obtuvieron las expresiones de las dependencias con el sobrepotencial de la densidad de corriente, del cubrimiento superficial del hidrógeno adsorbido y del cubrimiento superficial del hidroxilo. Como resultado se pudieron reproducir muy precisamente las curvas $j(\eta)$ experimentales obtenidas sobre *Pt* y sobre *Ru*. Se estableció que el efecto del potencial anódico en el cubrimiento de la superficie por el $OH_{(ad)}$ permite corroborar el mayor carácter oxifílico del *Ru* con respecto al *Pt*. En este sentido se determinó que la formación de la monocapa de OH sobre *Ru* se produce 0,3 V más catódico que sobre el *Pt*, lo cual jugará un papel decisivo en la comprensión de la electrooxidación del CO .

Conocido el comportamiento de los $OH_{(ad)}$ sobre *Pt* y *Ru* se abordó el proceso de electrooxidación de CO (*coor*). En este caso se recurrió al empleo de pulsos potencioestáticos para determinar la dependencia corriente-potencial de estado estacionario. En base a estos resultados se concluyó que los procedimientos convencionales de stripping de especies adsorbidas, así como el empleo de barridos potenciodinámicos producen resultados que no permiten dilucidar apropiadamente la cinética de la *coor*. A partir de la resolución del mecanismo cinético y de las dependencias experimentales se establecieron los parámetros cinéticos para la *coor* tanto en *Pt* como en *Ru*. Mediante estos resultados se verificó que sobre el *Ru* la adsorción de CO es muy baja, contrariamente a la de OH . Por otra parte en el caso del *Pt* se comprobó una situación inversa. De esta manera, con la ayuda de los resultados de la resolución del mecanismo

para el *Pt* y el *Ru*, y haciendo uso del análisis de las dependencias experimentales de estado estacionario de la *coor* sobre estos metales, se desarrolló un nuevo modelo cualitativo que permite comprender adecuadamente el comportamiento de los electrodos bimetálicos de *Pt-Ru* frente a la *coor*. Básicamente, se propuso la existencia de dos dominios de potencial de electrooxidación con características propias, siendo la interfase *Ru/Pt*/electrolito y la movilidad del $CO_{(ad)}$ los factores que juegan un papel determinante en la *coor*.

Por último, con la comprensión de los procesos involucrados en la *coor*, se estudió la *hor* en presencia de *CO* (≤ 100 ppm). En este caso, se encontró principalmente que sobre el *Pt* se produce la inhibición de la *hor* en el dominio de interés aplicado, siendo el *Ru* paradójicamente mejor electrocatalizador en estas condiciones. En cuanto al comportamiento del electrodo de *Pt-Ru* se observó una mejora en la actividad electrocatalítica con respecto a los metales puros, lo que se atribuye a la liberación de sitios activos debido a la migración superficial del $CO_{(ad)}$ hacia la interfase *Pt/Ru*, lo que permite la adsorción del intermediario de la *hor*. Por lo tanto para lograr incrementos significativos se requeriría de diseños de morfologías superficiales que incrementen notablemente el área intermetálica, así como el análisis de otros metales alternativos.

Por otra parte el presente trabajo de tesis muestra claramente que la ocurrencia de la *hor* en presencia de *CO* esta gobernada por una serie de fenómenos caracterizados por una cinética lenta, los que no pueden ser observados a través del empleo de técnicas potenciodinámicas usuales en la bibliografía.

Santa Fe, diciembre de 2010.

Bibliografía

- [1] M.T.M. Koper, Fuel Cell Catalysis. Wiley Series on Electrocatalysis and Electrochemistry, John Wiley & Sons, Inc., West Sussex, 2009.
- [2] S. Srinivasan, Fuel Cells: From Fundamentals to Applications, Springer, New York, 2006.
- [3] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications, Wiley, West Sussex, 2003.
- [4] A.A. Kulikovskiy, H.F. Oetjen, Ch. Wannek, Fuel Cells 10 (2010) 363.
- [5] R.E. White, C.G. Vayenas, M.E. Gamboa-Aldeco, Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 40, Springer, New York, 2007.
- [6] B.C.H. Steele, A. Heinzl, Nature 414 (2001) 354.
- [7] H. Wendt, E.V. Spinace, A.O. Neto, M. Linardi, Quim. Nova 28 (2005) 1066.
- [8] M.Z. Jacobson, W.G. Colella, D.M. Golden, Science 308 (2005) 1901.
- [9] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells 1 (2001) 5.
- [10] A.J. Appleby, F.R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [11] V. Baglio, A. Di Blasi, E. Modica, P. Cretì, V. Antonucci, A. S. Aricò, Int. J. Electrochem. Sci. 1 (2006) 71.
- [12] Y.S. Li, T.S. Zhao, Z.X. Liang, J. Power Sources 187 (2009) 387.

BIBLIOGRAFÍA

- [13] B.L. Garcia, J.W. Weidner, en R.E. White, C.G. Vayenas, M.E. Gamboa-Aldeco, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 40, Cap. 5, Springer, New York, 2007.
- [14] R.A. Lemons, *J. Power Sources* 29 (1990) 251.
- [15] H. Igarashi, T. Fujino, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* 391 (1995) 119.
- [16] H. Igarashi, T. Fujino, Y.M. Zhu, H. Uchida, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 306.
- [17] H. Li, K. Lee, J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamental and Applications*, Springer, New York, 2008.
- [18] B.N. Grgur, G. Zhuang, N.M. Marković, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 3910.
- [19] P.C.H. Mitchell, P. Wolohan, D. Thompsett, S.J. Cooper, *J. Mol. Catal. A* 119 (1997) 223.
- [20] A.F. Innocente, A.C.D. Angelo, *J. Power Sources* 162 (2006) 151.
- [21] M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975) 267.
- [22] B.N. Grgur, N.M. Marković, P.N. Ross, *J. Serb. Chem. Soc.* 68 (2003) 191.
- [23] X. Wang, I.M. Hsing, *J. Electroanal. Chem.* 556 (2003) 117.
- [24] H. A. Gasteiger, N.M. Marković, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8290.
- [25] S. Mukerjee, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 600.
- [26] N. S. Marinkovic, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic, en C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 41, Cap. 1, Springer, New York, 2008.
- [27] H. A. Gasteiger, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Surf. Sci.* 293 (1993) 67.

- [28] F. Maillard, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 16230.
- [29] M. Barroso de Oliveira, L.P.R. Profeti, P. Olivi, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 703.
- [30] E. G. Ciapina, E.R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.* 626 (2009) 130.
- [31] H. A. Gasteiger, N.M. Marković, P.N. Ross, *J. Phys Chem.* 99 (1995) 8945.
- [32] J. P. MacDonald, B. Gaultieri, N. Runga, E. Teliz, C.F. Zinola, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 7048.
- [33] Y. Morimoto, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 95.
- [34] S. Mukerjee, R.C. Urian, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3219.
- [35] E.I. Santiago, G.A. Camara, E.A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3527.
- [36] A.A. Mikhailova, A.A. Pasynskii, Zh.V. Dobrokhotova, V.A. Grinberg, O.A. Khazova, *Russ. J. Electrochem.* 44 (2008) 326.
- [37] E.I. Santiago, E.A. Ticianelli, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 159.
- [38] W. Liu, J. Huang, *J. Power Sources* 189 (2009) 1012.
- [39] Y. Zhu, C.R. Cabrera, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (2001) A45.
- [40] A. Crown, I.R. Moraes, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 333.
- [41] O.A. Petrii, V.D. Kalinin, *Russ. J. Electrochem.* 35 (1999) 627.
- [42] K.A. Friedrich, K.P. Geyzers, A.J. Dickinson, U.J. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* 524 (2002) 261.
- [43] F. Maillard, F. Gloaguen, F. Hahn, J.M. Leger, *Fuel Cells* 2 (2002) 143.
- [44] F. Maillard, F. Gloaguen, J.M. Leger, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 1.

BIBLIOGRAFÍA

- [45] L. Fang, F.J. Vidal-Iglesias, S.E. Huxter, G.A. Attard, *J. Electroanal. Chem.* 622 (2008) 73.
- [46] O.A. Hazzazi, G.A. Attard, P.B. Wells, F.J. Vidal-Iglesias, M. Casadesus, *J. Electroanal. Chem.* 625 (2009) 123.
- [47] J.S. Spendelow, A. Wieckowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 5094.
- [48] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Langmuir* 13 (1997) 5974.
- [49] S. Park, A. Wieckowski, M.J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2282.
- [50] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W.F. Lin, W. Vielstich, *Langmuir* 16 (2000) 522.
- [51] P.A. Christensen, J.M. Jin, W.F. Lin, A. Hammett, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3391.
- [52] C. Lu, C. Rice, R.I. Masel, P.K. Babu, P. Waszczuk, H.S. Kim, E. Oldfield, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9581.
- [53] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Catal. Lett.* 50 (1998) 69.
- [54] G. Tremiliosi, H. Kim, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, B. Grzybowska, J. Kulezca, *J. Electroanal. Chem.* 467 (1999) 143
- [55] E. Herrero, J.M. Feliu, A. Wieckowski, *Langmuir* 15 (1999) 4944. .
- [56] A. Crown, I.R. de Moraes, A. Wieckowski. *Surf. Sci.* 506 (2002) L268.
- [57] P. Waszczuk, J. Solla-Gullon, H.S. Kim, Y.Y. Tong, V. Montiel, A. Aldaz, A. Wieckowski. *J. Catal.* 203 (2000) 1.
- [58] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, *Appl. Catal. B: Environmental* 56 (2005) 9.
- [59] K.C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B631.
- [60] E.A. Aikozyan, A.J. Federova, *Proc. Acad. Sci. USSR* 86 (1952) 1137.

- [61] M.P. Makowski, E. Hertz, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 204.
- [62] A. Frumkin, V. Sobol, A. Dimitrieva, *J. Electroanal. Chem.* 13 (1967) 179.
- [63] S. Schuldiner, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 362.
- [64] J.A. Harrison, Z.A. Khan, *J. Electroanal. Chem.* 30 (1971) 327.
- [65] V.S. Bagotzky, N.V. Osetrova, *J. Electroanal. Chem.* 43 (1973) 233.
- [66] G. Couturier, D.W. Kirk, P.J. Hyde, S. Srinivasan, *Electrochim. Acta* 32 (1987) 995.
- [67] N.M. Marković, B.N. Grgur, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5405.
- [68] D.S. Strmcnik, P. Rebec, M. Gaberscek, D. Tripkovic, V. Stamenkovic, C. Lucas, N.M. Marković, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18672.
- [69] T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Marković, *J. Electroanal. Chem.* 524-525 (2002) 252.
- [70] P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4450.
- [71] G. Bronoel, M. Haim, *J. Chim. Phys.* 79 (1978) 952.
- [72] J. Barber, S. Morin, B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* 446 (1998) 125.
- [73] R.M.Q. Melo, E.A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1031.
- [74] J.X. Wang, S.R. Brankovic, Y. Zhu, J.C. Hanson, R.R. Adzic, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1108.
- [75] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stab, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2354.
- [76] M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4009.
- [77] S. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13984.

BIBLIOGRAFÍA

- [78] P.M. Quaino, J.L. Fernandez, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, J. Mol. Catal. A: Chemical 252 (2006) 156.
- [79] R. Feenstra, R. Griessen, D. G. de Groot, J. Phys. F: Met. Phys. 16 (1986) 1933.
- [80] R. Caputo, A. Alavi, Mol. Physics 101 (2003) 1781.
- [81] H. Inoue, J.X. Wang, K. Sasaki, R.R. Adzic, J. Electroanal. Chem. 554-555 (2003) 77.
- [82] P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, Electrochim. Acta 52 (2007) 7396.
- [83] M.A. Montero, C.A. Marozzi, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, Electrochim. Acta 52 (2007) 2083.
- [84] P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) B167.
- [85] G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772.
- [86] H. Kita, S. Ye, K. Sugimura, J. Electroanal. Chem. 297 (1991) 283.
- [87] J. Bett, K. Kinoshita, K. Routsis, P. Stonehardt, J. Catal. 29 (1973) 160.
- [88] B.N. Grgur, N.M. Marković, C.A. Lucas, P.N. Ross, J. Serb. Chem. Soc. 66 (2001) 785.
- [89] W.G. Golden, K. Kunimatsu, H. Seki, J. Phys. Chem. 88 (1984) 1275.
- [90] K. Kunimatsu, W.G. Golden, H. Seki, M.R. Philpott, Langmuir 1 (1985) 245.
- [91] K. Kunimatsu, H. Seki, W.G. Golden, J.G. Gordon II, M.R. Philpott, Langmuir 2 (1986) 464.
- [92] S. Taguchi, T. Ohmori, A. Aramata, M. Enyo, J. Electroanal. Chem. 369 (1994) 199.

- [93] W.F. Lin, M.S. Zei, M. Eiswirth, G. Ertl, T. Iwasita, W. Vielstich, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 6968.
- [94] A. Couto, A. Rincón, M.C. Pérez, C. Gutierrez, Electrochim. Acta 46 (2001) 1285.
- [95] V. Stamenkovic, K.C. Chou, G.A. Somorjai, P.N. Ross, N.M. Marković, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 678.
- [96] S. Bruckenstein, R.R. Gadde, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 793.
- [97] Z. Jusys, H. Massong, H. Baltruschat, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 1093.
- [98] Z. Jusys, J. Kaiser, R. J. Behm, Electrochim. Acta 47 (2002) 3693.
- [99] S. Gilman, J. Phys. Chem. 68 (1964) 70.
- [100] R.I. Masel, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, Wiley, New York, 1996.
- [101] B. Love, J. Lipowski, ACS Symposium Series, Vol. 378, Cap. 33, 1988, pag. 484.
- [102] M.T.M. Koper, A.P.J. Jansen, R.A. Van Santen, J.J. Lukkien, P.A.J. Hilbers, J. Chem. Phys. 109 (1998) 6051.
- [103] W. Schmickler, Interfacial Electrochemistry, Cap. 10, Oxford University Press, New York, 1996.
- [104] E. Santos, E.P.M. Leiva, W. Vielstich, Electrochim. Acta 36 (1991) 555.
- [105] E. Herrero, J.M. Feliu, S. Blais, Z. Radovic-Hrapovic, G. Jerkiewicz, Langmuir 16 (2000) 4779.
- [106] B. Andreaus, F. Maillard, J. Kocylo, E.R. Savinova, M. Eikerling, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 21028.
- [107] Y. Zhu, H. Uchida, M. Watanabe, Langmuir 15 (1999) 8757.

BIBLIOGRAFÍA

- [108] A.B. Anderson, N.M. Neshev, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) E383
- [109] J. Narayanasamy, A.B. Anderson, *J. Electroanal. Chem.* 554-555 (2003) 35.
- [110] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1296.
- [111] H. Kita, H. Naohara, T. Nakato, S. Taguchi, A. Aramata. *J. Electroanal. Chem.* 386 (1995) 197.
- [112] N.M. Marković, B.N. Grgur, C.A. Lucas, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 487.
- [113] E. Santos, W. Schmickler, *Chem. Phys.* 332 (2007) 39.
- [114] J. Norskov, T. Bligaard, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandalov, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) J23.
- [115] G.S. Karlberg, T.F. Jaramillo, E. Skúlason, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 126101.
- [116] M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto, T. Ikeshoji, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3609.
- [117] E. Skúlason, G. Karlberg, T. Bligaard, J. Greeley, H. Jónsson, J. Norskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 3241.
- [118] E. Santos, A. Lundin, K. Pötting, P. Quaino, W. Schmickler, *J. Sol. State Electrochem.* 13 (2009) 1101.
- [119] E. Santos, M.T.M. Koper, W. Schmickler, *Chem. Phys. Lett.* 419 (2006) 421.
- [120] E. Santos, M.T.M. Koper, W. Schmickler, *Chem. Phys.* 344 (2008) 195.
- [121] M.S. Liao, C.R. Cabrera, Y. Ishikawa, *Surf. Sci.* 445 (2000) 267.
- [122] M.T.M. Koper, T.E. Shubina, R.A. Van Santen, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 686.

- [123] C. A. Marozzi, M. R. Canto, V. Constanza, A. C. Chialvo, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 731.
- [124] H. Angerstein-Kozłowska, en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 9, E. Yeager, J. O'M Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani (eds.), Plenum Press, New York, 1984, p. 15
- [125] T. Graham, *Proc. Roy. Soc.* 17 (1869) 212.
- [126] H. Frieske, E. Wicke, *Ber. Bunsenges-Gesell.* 77 (1973) 48.
- [127] D.J.G. Ives, G.J. Janz (Eds.), *Reference Electrodes, Theory and Practice*, Academic Press Inc., London, 1969.
- [128] F. A. Lewis, S. G. Mc Kee, *Surf. Technol.* 24 (1985) 355
- [129] K. Kandasamy, F. A. Lewis, S. G. Mc Kee, *Surf. Coat. Technol.* 35 (1988) 93.
- [130] D.T. Sawyer, A. Sobkowiak, J.L. Roberts, Jr. *Electrochemistry for Chemists*, 2nd. Ed., John Wiley & Sons, New York, 1995, p. 188.
- [131] J.V. Dobson, M.N. Dagles, H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 740.
- [132] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1937.
- [133] M. Bauldauf, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 2145.
- [134] J.P. Hoare, S. Schuldiner, *J. Electrochem. Soc.* 102 (1955) 485.
- [135] J.P. Hoare, S. Schuldiner, *J. Electrochem. Soc.* 103 (1956) 237.
- [136] M. Enyo, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1715.
- [137] T. Green, D. Britz, *J. Electroanal. Chem.* 412 (1996) 49.
- [138] N.A. Maiorova, A.A. Mikhailova, O.A. Khazova, V.A. Gringberg, *Russ. J. Electrochem.* 42 (2006) 331.

BIBLIOGRAFÍA

- [139] M.T. Giacomini, M. Balasubramanian, S. Khalid, J. McBreen, E.A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A588.
- [140] P.N. Bartlett, B. Gollas, S. Guerin, J. Marwan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3835.
- [141] P. Zoltowski, E. Makowska, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 2935.
- [142] A. Czerwinski, R. Marassi, S. Zamponi, *J. Electroanal. Chem.* 316 (1991) 211.
- [143] E. Lamy-Pitara, S. El Mouahid, J. Barbier, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4299.
- [144] M.R. Tarasevich, V.A. Bogdanovskaya, B.M. Grafov, N.M. Zagudaeva, K.V. Rybalka, [A] V. Kapustin, Yu A. Kolbanovskii, *Russ. J. Electrochem.* 41 (2005) 746
- [145] S. Ramaprabhu, N. Rajalakshmi, A. Weiss, *Int. J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 797.
- [146] P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7396.
- [147] H.F. Oetjen, V.M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3838.
- [148] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 46 (2002) 1.
- [149] I. Rubinstein, en *Physical Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, I. Rubinstein (ed.), Cap. 1, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [150] E. Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemistry, Chemical Engineering and Material Sciences*, VCH, 1993, p. 87.
- [151] M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6819.
- [152] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, R.A. Van Santen, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 12938.

- [153] B. Pozniak, D.A. Scherson, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 14696.
- [154] A. López-Cudero, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* 579 (2005) 1.
- [155] A. Cuesta, A. Couto, A. Rincón, M.C. Pérez, A. López-Cudero, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* 586 (2006) 184.
- [156] A. López-Cudero, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* 586 (2006) 204.
- [157] B. Hammer, O.H. Nielsen, J.K. Nørskov, *Catal. Lett.* 46 (1997) 31.
- [158] B. Hammer, J. K. Nørskov. *Adv. Catal.* 45 (2000) 71.
- [159] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, E. R. Savinova, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3851.
- [160] K. A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, W. Unkauf, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3283.
- [161] O. V. Cherstiouk, P. A. Simonov, V. I. Zaikovskii, E. R. Savinova, *J. Electroanal. Chem.* 554 (2003) 241.
- [162] F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, U. Stimming, *Faraday Discuss.* 125 (2004) 357.
- [163] F. Maillard, E.R. Savinova, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17893.
- [164] J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 189.
- [165] T. Engel, G. Ertl, *J. Adv. Catal.* 28 (1979) 2.
- [166] J.E. Reutt-Robey, D.J. Doren, Y.J. Chabal, S.B. Christman, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 9113.
- [167] J.S. Luo, R.G. Tobin, D.K. Lambert, G.B. Fisher, C.L. DiMaggio, *Surf. Sci.* 274 (1992) 53.

BIBLIOGRAFÍA

- [168] J. Xu, P. Henriksen, J.T. Yates, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 5250.
- [169] J. Xu, P. Henriksen, J.T. Yates, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 725.
- [170] J.T. Yates, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 1359.
- [171] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, R.A. Van Santen, *Electroanal. Chem.* 524-525 (2002) 242.
- [172] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, R.A. Van Santen, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9863.
- [173] M.W. Severson, M.J. Weaver, *Langmuir* 14 (1998) 5603.
- [174] S.C. Chang, M.J. Weaver, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 4582.
- [175] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker Inc., New York, 1985.
- [176] G.A. Camara, E.A. Ticianelli, S. Mukerjee, S.J. Lee, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A748.
- [177] P. Scharlin, R. Battino, E. Silla, I. Tuñón, J. L. Pascual-Ahuir, *Pure & Appl. Chem.* 70 (1998) 1895.
- [178] T.K. Sherwood, R.L. Pigford, C.R. Wilke, *Mass Transfer*, Mc Graw-Hill, New York, 1975.
- [179] S.R. Brankovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (2001) A217.
- [180] E. Herrero, B. Alvarez, J. M. Feliu, S. Blais, Z. Radovic-Hrapovic, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 139.
- [181] P.P. Lopes, E.A. Ticianelli, *J. Electroanal. Chem.* 644 (2010) 110.
- [182] N.A. Maiorova, O.A. Khazova, M.R. Tarasevich, *Russ. J. Electrochem.* 40 (2004) 1060.