



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

Doctora en Química

En el campo de:
Electroquímica

Título de la tesis:

Estudio del rol de juntas intermetálicas sobre la
actividad electrocatalítica de reacciones de interés
en celdas de combustible de baja temperatura que
involucran CO adsorbido

Autora:
Gisela Carina Luque

Director:
Dr. Abel C. Chialvo

Co-Directora:
Dra. M. Rosa Gennero de Chialvo

Instituto de Química Aplicada del Litoral
IQAL
Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica
PRELINE

Miembros del Jurado

Dr. Agustín E. Bolzán
(INIFTA-UNLP)

Dra. Paola Quaino
(IQAL-UNL)

Dr. Gabriel Planes
(UNRC)

Marzo de 2018

A mi familia y amigos

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a mis directores de Tesis, María Rosa y Abel, quienes supieron guiarme y llevar a cabo mi formación en estos cinco años con el mejor empeño y dedicación, transmitiendo sus conocimientos y experiencias de la mejor manera. Por la paciencia y los consejos brindados en este largo camino que recorrimos juntos, siempre focalizando en lo mejor para mí.

A mi familia, por acompañarme en esta etapa tan especial de mi vida, a mis hermanos Cristian, Exe, Romi y Juanma, que son uno de los pilares más importantes en mi vida junto con mis sobrinos Marti y Rodri.

A mi papá, por darme la vida y permitirme vivir esta experiencia que tantas enseñanzas me dejó.

A mi madrina, Lucre, con quien tuvimos esas charlas tan necesarias para mí, y tan alentadoras, por apuntalarme cada vez que fue necesario y por todo el apoyo y amor brindado en esta etapa tan especial.

A mi mamá de corazón, Silvia, quien a pesar de la distancia supo estar cada vez que la necesité.

A mi compañera y amiga de laboratorio, Marie, por bancarme todos y cada uno de los días de estos 5 años, por las experiencias compartidas, por el intercambio de opiniones y conocimientos que hizo que este camino sea mucho más sencillo de transitar, en fin, para vos Marie no tengo más palabras, simplemente un gracias eterno e infinito.

A mis amigos y compañeros de laboratorio, Eri, Leo, Gus, Estefi, Wanda, Mica y Angeles por acompañarme en este proceso, por las charlas y los buenos consejos.

A José, Pancho y Carlos, por esas charlas en los momentos que más lo necesité, por los consejos a nivel personal y profesional, gracias!

A mis amigos de la vida, Eva, Mara, Mati, Nadia, Mauri y Magda por el apoyo y la comprensión.

A Mari, amiga, hermana y confidente por el apoyo incondicional desde siempre.

A los chicos del aulita, Luis, Sabri, Yoha y Diana, por tantas charlas y mates compartidos.

A los jurados, por haber aceptado el compromiso de evaluar mi trabajo de Tesis.

A Conicet por la beca otorgada.

Y a todos los que de alguna manera estuvieron presentes y me acompañaron a transitar este hermoso camino.

Resumen

La oxidación del monóxido de carbono adsorbido (CO_{ad}) representa uno de los mayores problemas a resolver para mejorar el funcionamiento de las celdas de combustible que operan a baja temperatura. Su presencia, tanto sea como contaminante en el hidrógeno gaseoso de origen petroquímico o como resultado de la adsorción disociativa de moléculas orgánicas simples (ácido fórmico, metanol, etc.), es responsable de la disminución de la eficiencia del ánodo de la celda. En este contexto, se abordó el análisis del comportamiento del CO_{ad} a partir del estudio de la reacción de electrooxidación de ácido fórmico (FAO) con el objeto de aportar evidencia acerca de la conducta del CO_{ad} sobre distintos electrodos metálicos. A partir de este conocimiento detallado se desarrollaron electrodos bimetálicos caracterizados por la presencia de una junta intermetálica, la que puede considerarse como un nuevo ámbito de reacción, a la vez que brinda la posibilidad de *spillover* de especies adsorbidas.

El aspecto central de este estudio radicó en el empleo de una celda de flujo especialmente diseñada para producir un rápido desplazamiento del electrolito conteniendo la especie electroactiva por electrolito soporte y viceversa, manteniendo el circuito cerrado.

En este marco se estudió la FAO sobre electrodos de platino, paladio, iridio, rodio y oro, los que exhibieron conductas marcadamente diferentes. Platino, iridio y rodio muestran que el proceso de adsorción disociativa del ácido fórmico conduce a la formación de CO_{ad} , lo cual no se observó en el paladio y el oro. En base a los resultados obtenidos, que incluyen la evaluación del potencial a circuito abierto, voltamperometría cíclica, cronoamperometría, *stripping* voltamperométrico, además de otras técnicas de caracterización fisicoquímica y de información espectroscópica conocida, se pudieron establecer los mecanismos de reacción sobre los cinco metales y se evaluaron los parámetros cinéticos elementales en platino y paladio.

Sobre la base del conocimiento de la FAO sobre los electrodos metálicos y empleando el concepto de corriente de exceso previamente desarrollado en

nuestro laboratorio, se estudió la reacción sobre los electrodos bimetálicos paladio-platino, paladio-oro, rodio-oro y platino-oro. Los resultados obtenidos ponen en evidencia un conjunto de hechos no considerados y/o tenidos en cuenta hasta el presente en los trabajos reportados en la bibliografía. Una de las conclusiones está relacionada con la importancia de reconocer que la cinética de una reacción que tiene lugar sobre un electrodo bimetálico, que presenta superficies expuestas de ambos metales, no puede ser descrito a través de un único mecanismo de reacción y menos aún con un conjunto único de parámetros cinéticos. En el mismo sentido, se mostró que no necesariamente los intermediarios adsorbidos sobre uno de los metales deben estar presentes en el otro metal. Este hecho origina una serie de consecuencias nunca antes planteadas ni analizadas, que obligan a repensar el análisis e interpretación cinética de reacciones electrocatalizadas por electrodos bimetálicos. Una de ellas es que el mecanismo de reacción podría ser diferente sobre cada uno de los metales. Otra consecuencia específica de los resultados obtenidos es que ciertos metales que poseen buena actividad electrocatalítica para la FAO, pierden esta cualidad al constituir un electrodo bimetálico. Un ejemplo es el caso del paladio, sobre cuya superficie no se forma CO_{ad} vía adsorción disociativa del ácido fórmico. Sin embargo, los resultados obtenidos sobre el electrodo de Pt-Pd indican la presencia de la especie CO_{ad} sobre el paladio, proveniente del platino a través del fenómeno de *spillover* en la juntura intermetálica. Contrariamente, el *spillover* de especies intermediarias desde un metal hacia el otro puede promover el aumento de la actividad electrocatalítica, como es el caso del sistema Au-Pd. Todos los sistemas estudiados fueron analizados e interpretados en base a las conductas y mecanismos derivados de los metales puros.

Índice

	Pág.
Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Celdas de combustible	1
1.2 El rol del CO en las celdas de combustible	2
1.2.1 El problema de la presencia de CO en el H ₂ de origen petroquímico en las CC H ₂ /O ₂	3
1.2.2 El CO como intermediario en la electrooxidación de moléculas orgánicas simples usadas como combustible en CC directas (HCOOH, H ₃ COH, H ₅ C ₂ OH)	4
1.2.3 Importancia de la comprensión de la adsorción y electrooxidación del CO	7
1.3 Antecedentes acerca de la oxidación de CO (COOR) sobre electrodos metálicos en medio ácido	8
1.3.1 Comportamiento voltamperométrico en presencia de CO en solución sobre metales puros	8
1.3.2 Caracterización de la COOR mediante <i>stripping</i> voltamperométrico	13
1.3.3 Electrooxidación de CO sobre electrodos bimetálicos	14
1.3.4 Evidencia espectroscópica sobre la naturaleza del intermediario adsorbido	17
1.3.5 Mecanismos propuestos para la oxidación de CO (COOR)	20
1.4 Antecedentes acerca de la oxidación de ácido fórmico (FAO) sobre electrodos metálicos en medio ácido	27
1.5 Objetivos de la tesis	28
Bibliografía	30
Capítulo 2: Equipamiento y diseño experimental	35
2.1 Introducción	35
2.2 Equipamiento	35
2.2.1 Electroquímico	35
2.2.2 Caracterización Microscópica	36

2.2.3	Dispositivo purificador de agua	37
2.2.4	Campana de seguridad	39
2.3	Celdas electroquímicas	40
2.3.1	Celda de disco rotatorio	40
2.3.2	Celda de flujo	41
2.4	Electrodos	45
2.4.1	Electrodos de trabajo	45
2.4.1.1	Electrodos metálicos	45
2.4.1.2	Electrodos bimetálicos	46
2.4.1.3	Limpieza del electrodo y caracterización	48
2.4.2	Electrodo de referencia	49
2.5	Técnicas electroquímicas	50
2.5.1	Voltamperometría cíclica	50
2.5.2	Potencial a circuito abierto (OCP)	50
2.5.3	Cronoamperometría	51
2.5.4	<i>Stripping</i> voltamperométrico	51
2.5.5	Determinación del área electródica	52
2.6	Procedimientos de limpieza y verificación de pureza de soluciones	53
2.6.1	Verificación de la pureza de las soluciones y el material empleado	54
2.6.2	Limpieza del material de vidrio	54
2.7	Gases	55
2.8	Otros equipos utilizados	56
	Referencias	57
	Capítulo 3: Oxidación de HCOOH sobre metales: Rol del CO_{ad}	59
3.1	Introducción	59
3.1.1	Análisis de los mecanismos cinéticos	59
3.1.2	Rol del proceso de descomposición espontánea del HCOOH	62
3.2	Estudio experimental de la reacción de oxidación de ácido Fórmico sobre Pt	63
3.2.1	Parte experimental	63
3.2.1.1	Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP)	63

3.2.1.2 Mediciones de la curva corriente-potencial de la FAO	64
3.2.2 Resultados	64
3.2.2.1 Caracterización del área del electrodo	64
3.2.2.2 Potencial a circuito abierto (OCP) y <i>stripping</i> voltamperométrico	65
3.2.2.3 Electrooxidación del ácido fórmico sobre Pt	66
3.2.2.4 Respuesta de la FAO a la variación de la concentración de HCOOH	68
3.2.2.5 Efecto de la adsorción de CO en la FAO	69
3.2.2.6 Efecto de la rotación del electrodo en la FAO	70
3.2.3 Discusión	71
3.2.4 Resolución de mecanismo cinético de la FAO sobre Pt	77
3.2.4.1 Deducción de las ecuaciones cinéticas	78
3.2.4.2 Correlación de los resultados experimentales	80
3.2.5 Conclusiones	85
3.3 Estudio de la oxidación de ácido fórmico (FAO) sobre Pd	85
3.3.1 Parte experimental	85
3.3.1.1 Preparación y caracterización de los electrodos	86
3.3.1.2 Mediciones de circuito abierto (OCP) y cronoamperometría	86
3.3.2 Resultados	87
3.3.2.1 Caracterización del electrodo	88
3.3.2.2 Potencial a circuito abierto (OCP) y <i>stripping</i> voltamperométrico	88
3.3.2.3 Electrooxidación de ácido fórmico sobre Pd	90
3.3.3 Discusión de los resultados	92
3.3.4 Resolución del mecanismo cinético de la FAO sobre Pd	93
3.3.5 Conclusiones	96
3.4 Estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Ir	97
3.4.1 Parte experimental	97
3.4.1.1 Preparación y caracterización de los electrodos	98

3.4.1.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP) y <i>stripping</i> voltamperométrico	99
3.4.2 Resultados	100
3.4.2.1 Potencial a circuito abierto (OCP) y <i>stripping</i> voltamperométrico	100
3.4.2.2 Electrooxidación de ácido fórmico sobre Ir	100
3.5 Estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Rh	104
3.5.1 Parte experimental	104
3.5.1.1 Preparación y caracterización de los electrodos	105
3.5.1.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP) y cronoamperometría	106
3.5.2 Resultados y discusión	107
3.5.2.1 Potencial a circuito abierto (OCP) y <i>stripping</i> voltamperométrico	107
3.5.2.2 Electrooxidación de ácido fórmico sobre Rh	109
3.6 Estudio de la oxidación de ácido fórmico sobre Au	112
3.6.1 Parte experimental	112
3.6.1.1 Preparación y caracterización de los electrodos	112
3.6.1.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP) y cronoamperometría	113
3.6.2 Resultados y Discusión	114
3.6.2.1 potencial a circuito abierto (OCP) y <i>stripping</i> voltamperométrico	114
3.6.2.2 Electrooxidación de ácido fórmico	116
3.7 Conclusion General	119
Apéndice	119
Bibliografía	122
Capítulo 4: Oxidación de HCOOH sobre electrodos bimetálicos:	
Rol del CO_{ad}	125
4.1 Introducción	125
4.2 Antecedentes de la actividad electrocatalítica de electrodos bimetálicos	130

4.3 Corriente de exceso	130
4.4 Estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Pt-Pd	132
4.4.1 Antecedentes	132
4.4.2 Parte experimental	132
4.4.3 Resultados y Discusión	133
4.4.3.1 Caracterización y evaluación del área de los electrodos	133
4.4.3.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP)	135
4.4.3.3 <i>Stripping</i> voltamperométricos posterior a pulsos de potencial	137
4.4.3.4 Electrooxidación de ácido fórmico sobre Pt-Pd	138
4.5 Estudio experimental de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Au-Pd	141
4.5.1 Antecedentes	141
4.5.2 Parte experimental	142
4.5.3 Resultados y Discusión	142
4.5.3.1 Caracterización y evaluación del área de los electrodos	142
4.5.3.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP)	144
4.5.3.3 <i>Stripping</i> voltamperométricos posterior a pulsos de potencial	145
4.5.3.4 Electrooxidación de ácido fórmico sobre Au-Pd	146
4.6 Estudio experimental de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Au-Rh	149
4.6.1 Antecedentes	149
4.6.2 Parte experimental	150
4.6.3 Resultados y discusión	150
4.6.3.1 Caracterización y evaluación del área de los electrodos	150
4.6.3.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP)	152
4.6.3.3 <i>Stripping</i> voltamperométrico posterior a pulsos de potencial	154
4.6.3.4 Electrooxidación de ácido fórmico sobre Au-Pd	155
4.7 Estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Au-Pt	158
4.7.1 Antecedentes	158
4.7.2 Parte experimental	159

4.7.3 Resultados y discusión	159
4.7.3.1 Caracterización y evaluación del área de los electrodos	159
4.7.3.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP)	161
4.7.3.3 <i>Stripping</i> voltamperométrico posterior a pulsos de potencial	162
4.7.3.4 Electrooxidación de ácido fórmico sobre Au-Pt	164
4.8 Conclusion General	167
Bibliografía	169
Capítulo 5: Conclusiones	173
Estudio de la FAO sobre electrodos metálicos	174
Estudio de la FAO sobre electrodos bimetálicos	175

Capítulo 1

Introducción

1.1 Celdas de combustible

La celda de combustible (CC) básicamente puede definirse como un dispositivo electroquímico que transforma energía química, almacenada por un combustible, en energía eléctrica. Este tipo de dispositivos están constituidos por tres partes: un compartimiento anódico donde ocurre la reacción de oxidación, un compartimiento catódico donde ocurre la reacción de reducción, y un electrolito que separa los dos compartimientos y que hace posible la transferencia iónica. Esta constituye una opción atractiva frente a los dispositivos convencionales de generación de energía eléctrica, los que están limitados a las bajas eficiencias del ciclo de Carnot. La transformación de energía química en eléctrica en una celda de combustible, además de tener intrínsecamente mayor eficiencia, presenta la ventaja adicional de no contar con partes móviles, producir poco ruido y, en el caso de las celdas con electrolito polimérico, trabajar a bajas temperaturas. Desde el punto de vista ambiental son menos nocivas ya que generan menor cantidad de contaminantes para producir la misma cantidad de energía, constituyendo una alternativa limpia y segura [1-3].

Entre los diversos tipos de celdas de combustible se pueden mencionar la celda de membrana de electrolito polimérica (PEMFC) [4], la celda de óxido sólido (SOFC) [5] y la celda de carbonato fundido (MCFC) [6].

En las celdas de membrana de electrolito polimérica la reacción catódica es siempre la reducción del oxígeno,



existiendo una clasificación en función del combustible que se oxida en el ánodo. La celda más antigua y conocida es la que utiliza hidrógeno como combustible. Precisamente a esta celda se la identifica con el nombre PEMFC, aunque esta calificación es más general. La reacción anódica es,



obteniéndose solo agua como producto de la reacción global, lo que constituye un sistema ideal de producción de energía desde el punto de vista ambiental.

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. Así, se pueden mencionar la celda de metanol directo (DMFC) [7], donde la reacción anódica puede escribirse,



En la celda de etanol directo (DEFC) [8] la reacción de oxidación es,



Estos reactivos, si bien tienen la ventaja de ser líquidos en condiciones de uso, presentan reacciones más complejas, con altos sobrepotenciales de oxidación y varios intermediarios de reacción. En este sentido, la celda de ácido fórmico directo (DFAFC) [9] presenta una reacción mucho más sencilla,



razón por la cual actualmente se le está prestando especial atención.

Existe un marcado interés en profundizar el conocimiento de los aspectos fundamentales y mecanísticos de los procesos que ocurren en cada compartimiento de los diferentes tipos de celda de combustible, que ayuden a mejorar la comprensión de los procesos fisicoquímicos involucrados. La razón de este interés radica mayoritariamente en el hecho de que esta información es indispensable para lograr un desarrollo racional de los materiales de electrodo pudiéndose así aumentar su actividad electrocatalítica y por ende el rendimiento del dispositivo.

1.2 El rol del CO en las celdas de combustible

El monóxido de carbono tiene un rol importante en las celdas de combustible PEMFC en sus diferentes alternativas, ya que inhibe sitios de reacción reduciendo la eficiencia de la celda. En las celdas H₂/O₂ por su adsorción directa a partir de su presencia como contaminante en el combustible

y en las celdas directas (DMFC, DEFC, DFAFC) como resultado de la formación de CO_{ad} vía adsorción disociativa del combustible. Por lo tanto, el estudio cinético de la reacción de oxidación de monóxido de carbono (COOR) adquiere una importancia fundamental en la problemática de la reacción anódica de estas celdas.

1.2.1 El problema de la presencia de CO en el H_2 de origen petroquímico en las CC H_2/O_2

El combustible de la PEMFC es el hidrógeno gaseoso. El hidrógeno es el elemento químico más abundante del universo, sin embargo el H_2 gaseoso es extremadamente poco abundante en la atmósfera de la Tierra, siendo difícil su concentración y purificación.

El hidrógeno puede producirse a partir de la disociación del agua,

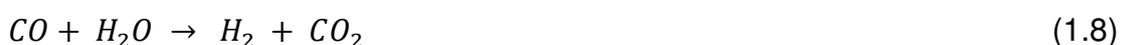


a través de diversos métodos (termólisis, fotólisis, electrólisis, etc.) [10]. La electrólisis del agua es un método simple de producir hidrógeno puro. Los electrolizadores son similares a las celdas de combustible, funcionando exactamente en sentido inverso. Por lo tanto existen celdas de electrólisis tipo PEM, tipo óxido sólido, etc. [11].

Los métodos basados en la disociación del agua producen hidrógeno de alta pureza, pero no son aun económicamente competitivos frente a la obtención a partir de hidrocarburos. El hidrógeno comercial es normalmente producido por el proceso de reformado catalítico de gas natural [12]. A altas temperaturas (700-1100 °C), el vapor de agua reacciona con metano para producir monóxido de carbono e hidrógeno,



La mezcla producida se la conoce como "gas de síntesis", ya que muchas veces se utiliza directamente para la producción de metanol y compuestos relacionados. El hidrógeno se separa del CO a través de la siguiente reacción,



El gas resultante tiene un contenido elevado de hidrógeno, junto a dióxido de carbono y cantidades mucho más bajas de metano y monóxido de carbono. Sucesivas etapas de compresión/adsorción/desorción permiten alcanzar un hidrógeno con alto grado de pureza. Sin embargo, la presencia de muy bajas concentraciones de CO produce una fuerte inhibición de la velocidad de la reacción de oxidación de hidrógeno en la celda de combustible [13]. La Figura 1.1 muestra la variación del voltaje de celda en función de la densidad de corriente para diferentes concentraciones de CO en el hidrógeno.

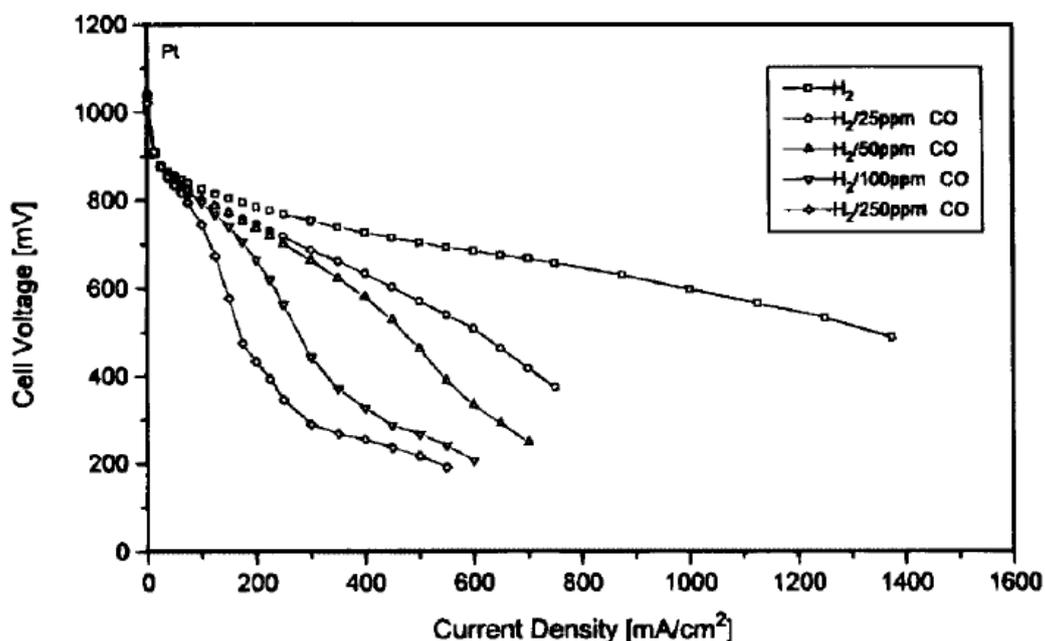


Fig. 1.1. Voltaje de celda vs. densidad de corriente para diferentes concentraciones de CO en el H₂ [13].

Se observa claramente que a un dado valor de corriente la diferencia de potencial entregada por la celda disminuye drásticamente con el aumento de la cantidad de CO presente en el combustible. Este hecho se debe a que el CO se adsorbe irreversiblemente sobre la superficie del electrodo, lo que conduce a un proceso de inhibición de sitios activos, afectando negativamente la eficiencia del ánodo por su dificultad para ser oxidado.

1.2.2 El CO como intermediario en la electrooxidación de moléculas orgánicas simples usadas como combustible en CC directas (HCOOH, H₃COH, H₅C₂OH)

El monóxido de carbono adsorbido (CO_{ad}) es un intermediario de reacción en la electrooxidación de metanol (MOR), etanol (EOR) y ácido fórmico (FAO), compuestos involucrados en la reacción anódica de las celdas de combustible DMFC, DEFC y DFAFC, respectivamente.

Los mecanismos propuestos más aceptados para describir las reacciones de electrooxidación involucran al menos dos rutas paralelas [14-15]. Una es la denominada ruta directa, en la que se forman diferentes especies adsorbidas, a través de varias etapas de deshidrogenación.

La otra ruta, denominada ruta indirecta, corresponde a la oxidación del combustible a través de la formación de intermediarios solubles, los que pueden difundir desde la superficie del electrodo hacia el seno de la solución o bien ser oxidados, a través de varias etapas, a CO_2 [16].

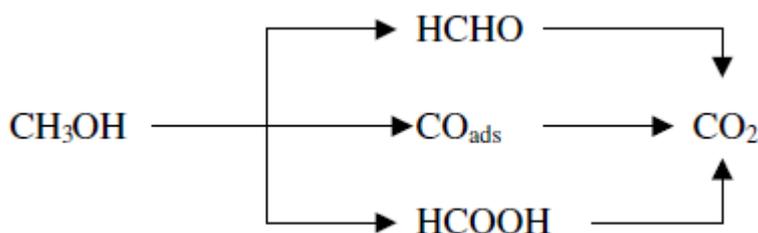


Fig. 1.2. Rutas paralelas de la oxidación de metanol [16].

El esquema ilustrado en la Figura 1.2 muestra en forma sencilla las rutas involucradas para el caso de la oxidación de metanol. En dicho esquema se observa claramente que la denominada ruta directa conduce a la formación de monóxido de carbono adsorbido (CO_{ad}), el que puede permanecer inhibiendo sitios o finalmente oxidarse a dióxido de carbono, dependiendo del material de electrodo y del sobrepotencial aplicado. Por otro lado en este caso se tendrían dos rutas indirectas, una que conduce al formaldehído (HCHO) y otra al ácido fórmico (HCOOH). Estas sustancias fueron encontradas en análisis realizados en la solución electrolítica luego de la experiencia de electrooxidación [16].

La Figura 1.3 muestra una propuesta de las etapas que constituirían la ruta directa de electroadsorción disociativa del metanol sobre platino [17]. La última etapa corresponde a la adsorción de CO, el cual como se describirá más adelante puede adsorberse en diferentes configuraciones involucrando diferente número de sitios superficiales.

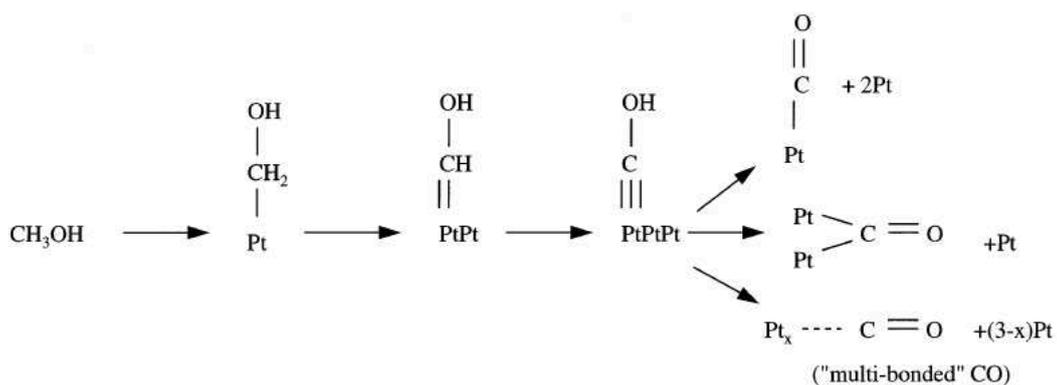


Fig. 1.3. Esquema de la electroadsorción disociativa del metanol sobre Pt [17].

La reacción global correspondiente a las etapas de oxidación disociativa del metanol (Figura 1.3) es,

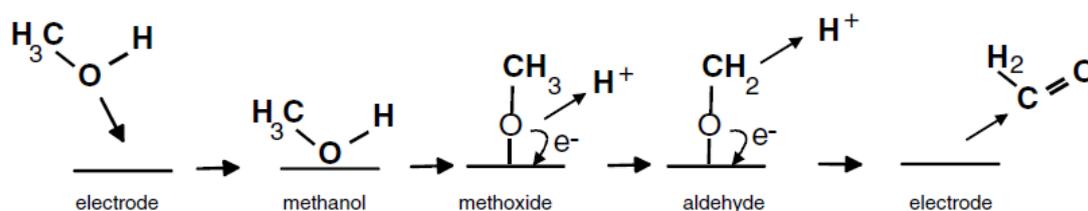


Fig. 1.4. Esquema de la ruta indirecta de oxidación de metanol a formaldehído [16].

Por otra parte, la Figura 1.4 muestra un esquema de una propuesta de etapas que constituirían la ruta indirecta de oxidación del metanol a formaldehído el que pasa a la solución, para permanecer en la misma o bien oxidarse luego a CO_2 [16]. La reacción global correspondiente a esta ruta indirecta sería,



La otra ruta indirecta, correspondiente a la oxidación de metanol a ácido fórmico es más compleja, no existiendo consenso al presente con respecto a las etapas involucradas en la misma.

En cuanto a la electrooxidación de etanol (EOR), es evidente que las rutas de reacción y las respectivas etapas involucradas son aun más complejas que en el caso del metanol. La Figura 1.5 muestra los posibles intermediarios

adsorbidos que podrían estar presentes en la superficie del electrodo [18]. Los mismos están divididos en dos grupos, los que conservan el enlace C-C y los que podrían estar presentes luego de la ruptura de dicho enlace. De lo que no caben dudas es que la ruta directa que conduce a la formación de CO_{ad} está presente, dado que este intermediario adsorbido es detectado en todos los casos [18].

Finalmente, los antecedentes de la oxidación de ácido fórmico (FAO) serán analizados en más adelante, en un ítem específico, dado que el estudio de la misma forma parte del presente trabajo de tesis.

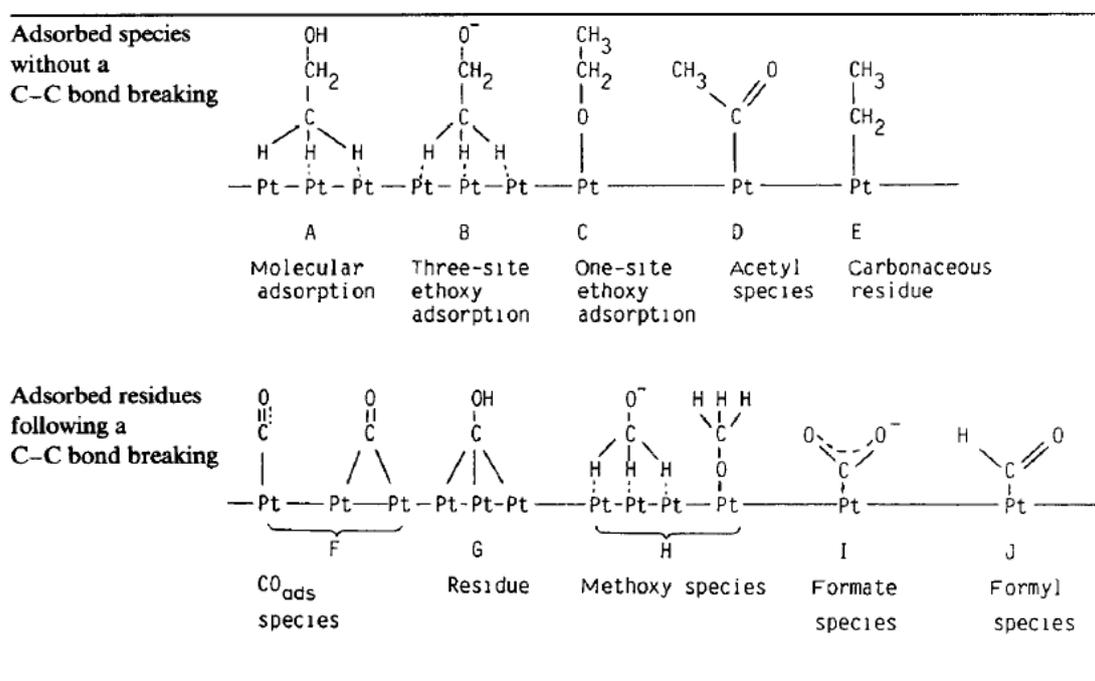


Fig. 1.5. Posibles intermediarios adsorbidos en la oxidación de etanol [18].

1.2.3 Importancia de la comprensión de la adsorción y electrooxidación del CO

De los ítems anteriores, 1.2.1 y 1.2.2 se desprende claramente que el monóxido de carbono adsorbido es un componente importante y determinante en la cinética de las reacciones anódicas de los diferentes tipos de celdas de combustible de baja temperatura. Por lo tanto, la dilucidación de los procesos involucrados tanto en su aparición sobre la superficie del ánodo como su electrooxidación a dióxido de carbono es de fundamental importancia para el

mejoramiento del rendimiento de estos dispositivos. En este contexto, resulta de interés revisar los antecedentes del estudio de la reacción de oxidación de monóxido de carbono (COOR). De esta forma es posible obtener información útil para los sistemas reaccionantes más complejos que ocurren en los ánodos de las celdas de combustible a través del estudio de un sistema más sencillo (la solución electrolítica saturada con CO o la adsorción de CO en esta solución y posterior evaluación en la solución libre de CO).

1.3 Antecedentes acerca de la oxidación de CO (COOR) sobre electrodos metálicos en medio ácido

1.3.1 Comportamiento voltamperométrico en presencia de CO en solución sobre metales puros

Como ya se indicó, la reacción electroquímica de oxidación de monóxido de carbono (COOR) es un proceso de importancia tecnológica relacionada con las celdas de combustible de baja temperatura. La superficie del electrocatalizador anódico, usualmente Pt, es bloqueada progresivamente por la adsorción de CO, provocando pérdidas de rendimiento. Este problema llevó a la búsqueda de catalizadores que presenten mejor tolerancia al CO. Existen muchos trabajos que estudian la COOR en diferentes materiales de electrodo, aunque en la mayoría de ellos solo se realizan estudios comparativos, generalmente utilizando la técnica de *stripping* voltamperométrico (la que se describirá en el ítem 1.3.2, donde se discutirán sus alcances y limitaciones).

Restringiendo el análisis a electrocatalizadores metálicos puros, los trabajos que estudian la COOR en presencia de CO en solución se basan en la aplicación de barridos potenciodinámicos, incluyendo o no la preadsorción de CO a un potencial constante. En este sentido, en el grupo dirigido por N.M. Markovic estudiaron la electrooxidación de CO en electrodos lisos de disco rotante de Pt y de Ru en una solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada con CO a través de barridos voltamperométricos a 20 mV s⁻¹ a velocidades de rotación entre 100 y 1600 rpm [19]. El barrido se realizó entre los potenciales 0,05 V y 1,0 V (vs. RHE) para el caso del Pt, manteniendo el potencial constante durante 30 s en el límite catódico del barrido para producir la adsorción del CO. El perfil

voltamperométrico en la solución saturada con CO presentó un pico de oxidación de CO a aproximadamente 0,9 V y luego la corriente permaneció aproximadamente constante, lo que se consideró como la contribución difusional a la oxidación de CO (Fig 1.6 (b)).

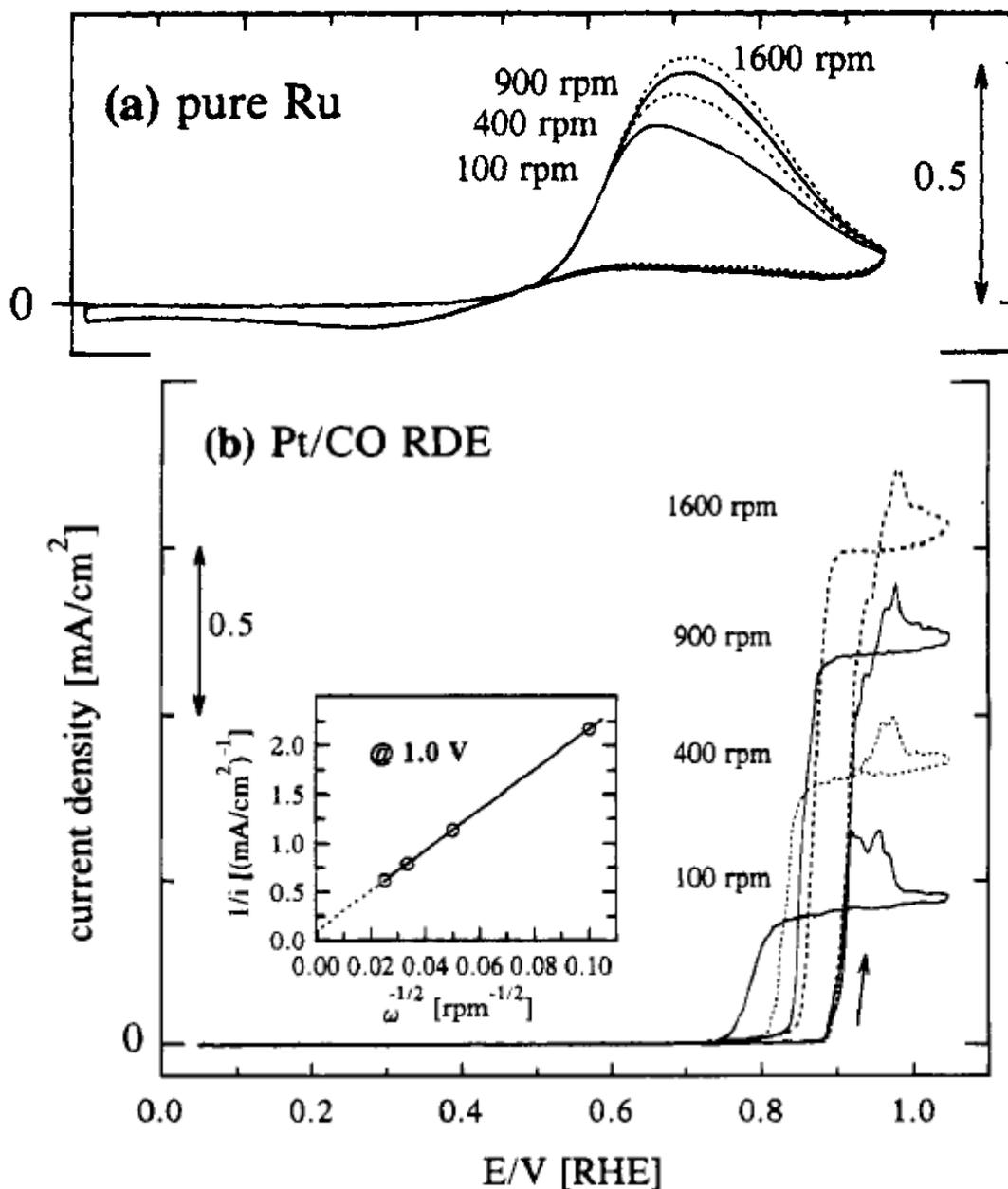


Fig. 1.6. Oxidación de CO sobre Ru (a) y Pt (b) en H₂SO₄ 0,5 M saturada con CO a través de barridos voltamperométricos a 20 mV s⁻¹. Inserto: gráfica de Levich a 1 V [19].

La inversa del valor de la densidad de corriente a 1,0 V (j^{-1}) se graficó en función de la inversa de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($\omega^{-1/2}$). La linealidad obtenida les permitió utilizar la ecuación aproximada de Levich-Koutecky,

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B \omega^{1/2}} \quad (1.11)$$

donde i_k es la densidad de corriente cinética, i_d es la densidad de corriente difusional y B es la constante de Levich. A partir de la gráfica se obtuvieron los valores de i_k y B (inserto en Figura 1.6 (b)).

Por otra parte, G. Stalnionis y colaboradores estudiaron la oxidación de CO sobre un electrodo de Pt policristalino en un dispositivo experimental especial consistente en una celda de flujo con un montaje hidrodinámico EQCN, que permite mantener condiciones de transporte de masa bien definidas y medir in situ las variaciones de la masa del electrodo durante el barrido potenciodinámico. Las experiencias se realizaron a una velocidad de barrido de potencial de 0,01 V s⁻¹ y el caudal de electrolito fue de 1 cm³ s⁻¹ [20]. Se observó que el pico de corriente de oxidación de CO es acompañado por un agudo pico de incremento de la masa correspondiente a la formación de PtO, el que intervendría en la oxidación de CO controlada por transferencia de masa.

Más recientemente, D. Zhang et al. también analizaron la interacción entre el transporte de masa y la cinética de reacción durante la oxidación de CO en Pt, utilizando para ello una celda de flujo de capa delgada [21].

Otro aspecto que puede mencionarse es que las mediciones experimentales realizadas en condiciones galvanostáticas sobre platino han mostrado un proceso de oscilación en la respuesta del potencial en función del tiempo [22-24]. Por otro lado, en condiciones potencioestáticas la existencia de tales inestabilidades es incierta, pero se observaron claramente en presencia de aniones inhibidores, BF₄⁻ [25] o Cl⁻ [26]. Para explicar este comportamiento se propuso un modelo cinético, que implica la adsorción de aniones [26]. También fue desarrollado un modelo cinético para la electrooxidación de CO con el objetivo de determinar el coeficiente de transferencia aparente en Pt mediante el uso de una técnica de modulación de potencial [27].

En el caso del electrodo de Ru policristalino liso, en el trabajo de N.M. Markovic et al. [19] se observó que el pico voltamperométrico, mucho más ancho que en el caso del Pt, se ubicaba alrededor de 0,75 V y no se evidenció corriente difusional (Figura 1.6 (a)). Por lo tanto se consideró que en este caso la oxidación de CO tiene control cinético [19]. Resultados similares fueron obtenidos por C. Gutierrez y J. A. Caram [28]. La COOR también fue estudiada mediante barridos voltamperométricos en la solución saturada de CO sobre monocristales de rutenio, Ru(1010) y Ru(0001) [29]. Concluyeron que la oxidación de CO es altamente dependiente de la estructura, siendo notablemente más rápida sobre Ru(1010) que sobre Ru(0001).

La electrooxidación del monóxido de carbono también fue analizada sobre electrodos de oro. La misma se estudió sobre nanopartículas de oro soportadas sobre dióxido de titanio y sobre carbono en solución de HClO₄ 0,5 M saturada con CO [30]. Los resultados fueron comparados con los obtenidos sobre Au policristalino masivo. Las experiencias se realizaron mediante barrido voltamperométrico a 0,020 V s⁻¹ sobre electrodo rotante a diferentes velocidades de rotación ($400 \leq \omega / \text{rpm} \leq 2500$). Se analizó la influencia del sustrato encontrándose que sobre TiO₂ la COOR ocurre a menores sobrepotenciales con respecto al Au masivo. También se encontró que el tamaño de partícula influye sobre la velocidad de reacción.

En los trabajos descriptos, así como en muchos otros existentes en la bibliografía, las experiencias electroquímicas consistieron en barridos potenciodinámicos, los que si bien fueron realizados a velocidades de barrido bajas, se caracterizan por la presencia de procesos pseudocapacitivos originado en la variación del cubrimiento superficial de CO durante el barrido voltamperométrico. El modelado de todos los procesos involucrados en la oxidación voltamétrica de CO en solución es extraordinariamente complejo, como puede observarse en el planteo propuesto en la referencia [21], e implica necesariamente aproximaciones cinéticas.

En el Area Electrocatálisis de PRELINE se llevaron a cabo determinaciones experimentales de la COOR en estado estacionario, a través de mediciones cronoamperométricas. Este tipo de medición se caracteriza por la ausencia de procesos pseudocapacitivos, permitiendo la resolución del

mecanismo cinético de la COOR y el cálculo de los parámetros cinéticos correspondientes [31] (ver ítem 1.3.5).

Las experiencias se llevaron a cabo sobre electrodos rotantes de platino y rutenio en solución de ácido sulfúrico 0,5 M bajo burbujeo continuo de CO, asegurando la saturación de la solución electrolítica a una presión parcial de CO igual a 1 bar. La velocidad de rotación se varió en el rango $2500 \text{ rpm} \leq \omega / \text{rpm} \leq 8100$.

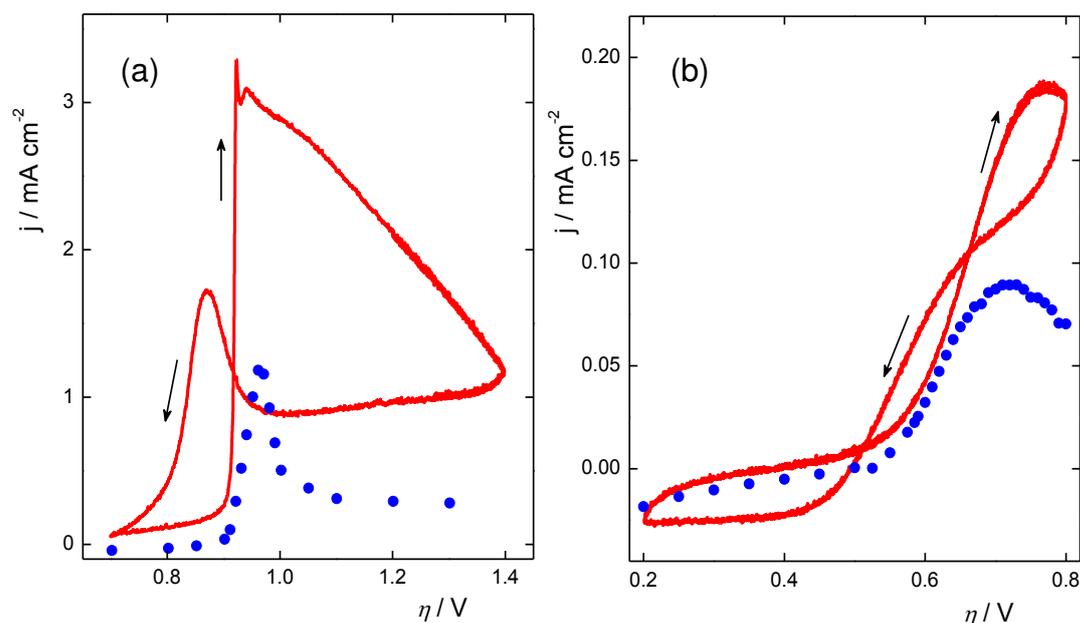


Fig. 1.7. Curvas experimentales de la COOR sobre Pt (a) y Ru (b). Línea continua: barrido potenciodinámico a $0,01 \text{ V s}^{-1}$; Símbolos: escalones de potencial. Velocidad de rotación: 4900 rpm. H_2SO_4 0.5 M [31].

La determinación experimental de la dependencia corriente - potencial para la COOR en estado estacionario a una dada velocidad de rotación consistió en la aplicación de escalones sucesivos de potencial, siendo la duración de cada escalón 3 min. Durante este tiempo la corriente se midió cada 0,1 s y el promedio de esos valores correspondientes a los últimos 10 s se asignó a ese valor de potencial para asegurar la condición de estado estacionario. El rango de potenciales en que se midió la corriente fue $0,7 \leq E / \text{V} \leq 1,4$ para el Pt y $0,2 \leq E / \text{V} \leq 0,8$ para el Ru [31].

En la Figura 1.7 se reproducen los resultados obtenidos para ambos electrodos, Pt y Ru, por aplicación de un barrido potenciodinámico lento ($0,1 \text{ V s}^{-1}$), línea continua, y escalones de potencial (símbolos). Se observa una diferencia importante entre ambos métodos experimentales, lo que evidencia que el barrido voltamperométrico, aun a bajas velocidades de barrido, está muy lejos de aproximarse a la condición de estado estacionario [31]. En este sentido es importante hacer notar que para que la dependencia corriente-potencial resultante del barrido voltamperométrico se aproxime al estado estacionario no debe observarse histéresis, lo cual claramente no es el caso.

1.3.2 Caracterización de la COOR mediante *stripping* voltamperométrico.

El método consiste en la adsorción de CO a un dado potencial durante diferentes períodos de tiempo seguido de un barrido voltamperométrico anódico en ausencia de CO en solución. Este método se aplicó tanto en electrodos metálicos policristalino lisos, tales como Pt [19, 32-34] y Ru [19, 28, 35], en monocristales de Pt [34, 36, 37] y de Ru [29, 38], así como en aleaciones Pt/Ru [19]. Aunque existe una gran cantidad de información experimental, así como la interpretación de los resultados correspondientes, este tipo de diseño experimental no permite la evaluación rigurosa de la actividad electrocatalítica para la COOR de un material dado. La adsorción de CO se lleva a cabo en solución ácida a un potencial ($0,05 - 0,2 \text{ V}$ frente a RHE) donde no se produce la oxidación del CO_{ad} . Por lo tanto este tipo de experiencias permite sólo estudiar la cinética de adsorción del CO y determinar el cubrimiento de equilibrio. Nótese que estas condiciones no corresponden al dominio de potenciales donde se produce la COOR, donde se verifica simultáneamente la adsorción de CO, la electrosorción de agua y la oxidación electroquímica del CO_{ad} .

A modo de ejemplo se muestran los resultados obtenidos en el trabajo de N.M. Markovic et al. [19], donde se realizó la adsorción de CO a $0,075 \text{ V}$ y luego de purgar la solución con Ar se registró el voltagrama de *stripping* a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. En la Figura 1.8 se muestran los resultados correspondientes a Pt puro (a), aleación de Pt/Ru 50% atómico (b) y Ru puro (c).

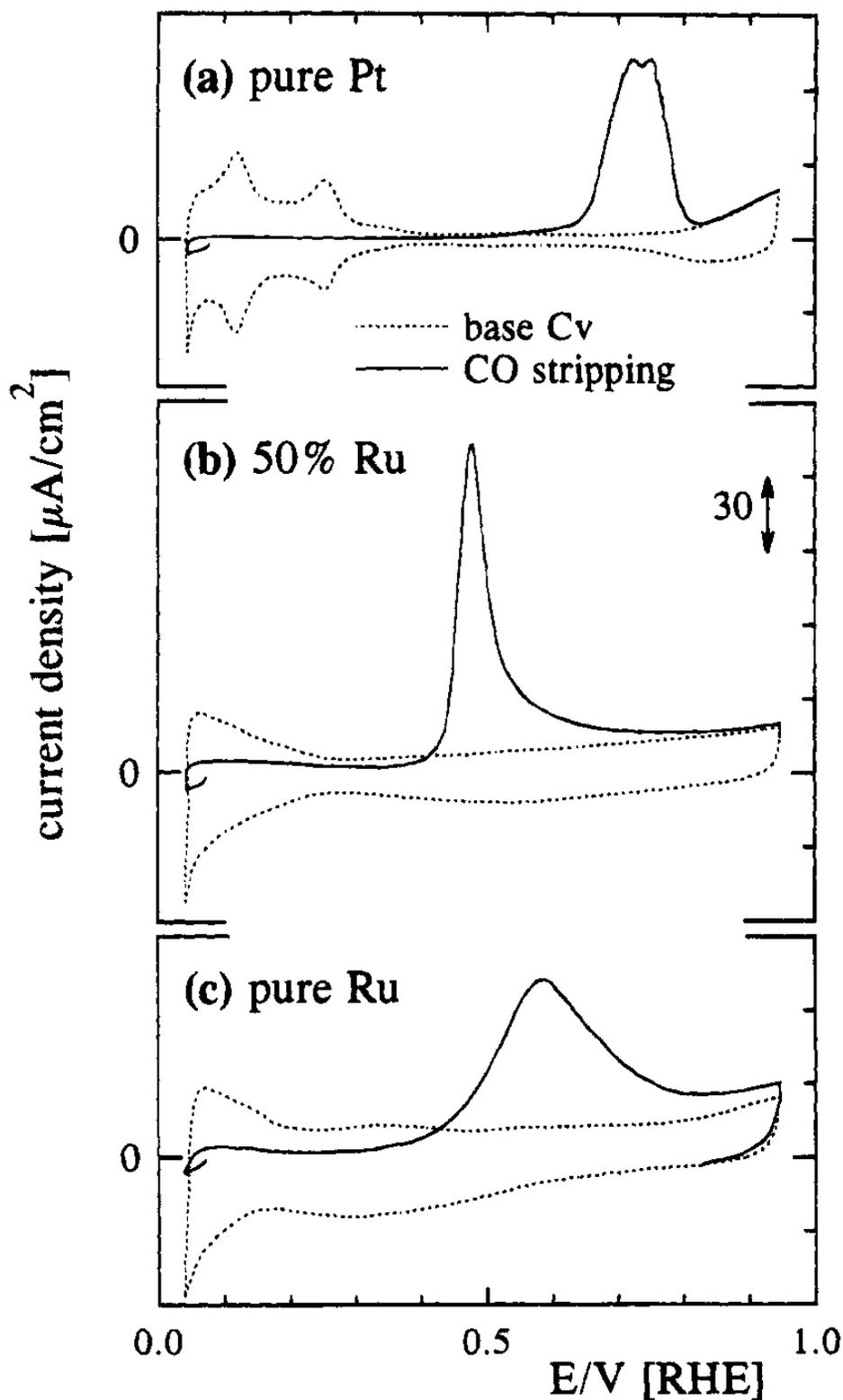


Fig. 1.8. (—) *Stripping* voltamperométrico de CO sobre Pt policristalino (a) y Ru policristalino (c) en H_2SO_4 0,5 M a 20 mV s^{-1} ; (---) voltagrama blanco [19].

1.3.3 Electrooxidación de CO sobre electrodos bimetálicos

Como se desprende de los resultados descritos en el ítem anterior, el CO se adsorbe fuertemente sobre el platino, inhibiendo la reacción de electrooxidación, requiriéndose sobrepotenciales más altos para que la misma tenga lugar. Para debilitar la fuerza del enlace CO-Pt o proveer especies hidroxiladas adsorbidas para que reaccionen con el CO_{ad} , se propuso la utilización de electrocatalizadores binarios Pt-M, donde M es un metal que posee propiedades oxifílicas. El rutenio es el más ampliamente empleado como metal M [19,39-43]. Estos catalizadores bimetalícos pueden ser aleaciones [19,39] o bien superficies de Pt parcialmente cubiertas, o decoradas, con Ru (o viceversa) [40,41].

N. M. Markovic et al. utilizaron aleaciones Pt/Ru policristalinas de diferentes composiciones, preparadas por fusión de arco de los metales puros bajo atmosfera de argón [19,39]. Con ellas prepararon electrodos de disco rotante y realizaron determinaciones experimentales idénticas a las descritas en los ítems anteriores para los metales puros Pt y Ru [19]. Los resultados, tanto los barridos voltamétricos en solución saturada de CO como en las experiencias de *stripping*, mostraron que el potencial del pico de oxidación de CO se corre en el sentido anódico a medida que aumenta el porcentaje de platino, desde el Ru puro hasta el Pt puro.

Otros autores emplearon superficies monoorientadas de Pt decorado con Ru como electrocatalizadores modelo, obtenidos por electrodeposición o deposición espontánea [40]. Otra forma de obtener electrocatalizadores Pt/Ru modelo es la deposición espontánea de submonocapas de Pt en una superficie monoorientada de Ru(0001) [41,42]. Se obtuvieron desde submonocapas hasta multicapas de *clusters* de Pt en forma de columna dependiendo de la concentración de los iones Pt y del tiempo de inmersión. En general, en todos los casos se encontró una mayor tolerancia al CO con respecto al platino puro.

Otro electrodo bimetalíco que ha sido estudiado como electrocatalizador de la COOR está constituido por electrodeposiciones de Ru sobre Au(111) [44]. El Ru se depositó en forma de nanoislas sobre la superficie del monocristal de oro. Los mismos fueron diseñados para tratar de dilucidar si existen efectos electrónicos de los clusters de Ru que favorecen la oxidación de CO. El estudio de la reacción se realizó a través de *stripping* voltamperométrico. La influencia

de la morfología del Ru fue explicada a través de cambios locales en la energía de adsorción del CO debido a modificaciones electrónicas.

Por otra parte, las únicas experiencias de electrooxidación de CO sobre un electrodo bimetalico Pt/Ru llevadas a cabo en condiciones de estado estacionario se realizaron en PRELINE [45].

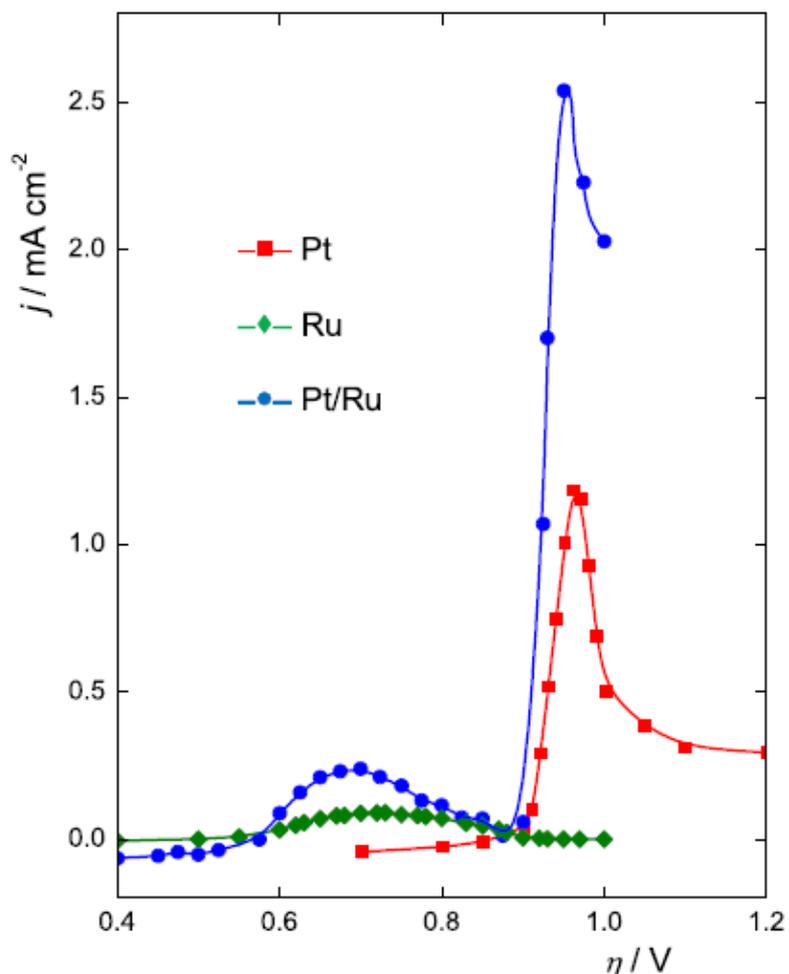


Fig. 1.9. Curvas de oxidación de CO obtenidas por pulsos potenciostaticos sobre Pt, Ru y Pt/Ru a 4900 rpm y $P_{\text{CO}} = 1$ atm en H_2SO_4 0,5 M [45].

El electrodo de Pt/Ru fue obtenido mediante deposición instantánea de Pt sobre un electrodo liso rotante de Ru policristalino. La misma se realizó sumergiendo el electrodo de Ru en una solución H_2PtCl_6 0,1 mM - H_2SO_4 0,5 M durante 10 min. La morfología del depósito muestra la presencia de nanoislas de Pt sobre el Ru [45]. El procesamiento de las imágenes de la superficie Pt/Ru obtenidas mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) permitió obtener las áreas de Pt y Ru. Para la evaluación de la COOR en estado estacionario se

aplicó el mismo procedimiento descrito en el ítem 1.3.1 [31]. A través de la comparación de las curvas de polarización obtenidas sobre el electrodo bimetalico y las respectivas curvas obtenidas en los metales puros fue posible determinar la actividad electrocatalítica de exceso y demostrar que el aumento de la corriente neta obtenido se debe a la contribución del proceso de *spillover* de los intermediarios de reacción ubicados en la región intermetálica. Estos conceptos serán desarrollados en el capítulo 4.

1.3.4 Evidencia espectroscópica sobre la naturaleza del intermediario adsorbido.

En la electrooxidación de CO en particular y de moléculas orgánicas pequeñas en general, se producen intermediarios adsorbidos que requieren ser identificados y evaluar su cubrimiento superficial. Para ello se utilizaron técnicas espectroscópicas in situ [17,46,47]. Las espectroscopias vibracionales in situ incluyen IR, Raman y SFG (Sum frequency generation spectroscopy). Las mismas pueden proveer información estructural a nivel molecular acerca de los procesos que ocurren sobre la superficie del electrodo. La espectroscopia IR superficial está entre las más usadas debido a que tiene instrumentación de bajo costo, diseño óptico sencillo y fácil de operar, reglas de selección superficiales simples y amplia aplicabilidad a diferentes tipos de electrodos. La misma puede tener reflexión externa (en este caso la técnica se denomina IRRAS) o reflexión interna (attenuated total reflexion, denominada ATR-IR o ATR-FTIR, con transformada de Fourier). La técnica ATR-IR electroquímica se utiliza con una configuración tipo Kretschmann, formada por ventana IR/película metálica/solución electrolítica (celda de capa delgada). Posee mayor especificidad que la técnica IRRAS, especialmente cuando se tienen moléculas adsorbidas sobre nanopartículas metálicas, donde tiene lugar un alto grado de absorción infrarroja. En este caso la técnica se denomina ATR-SEIRAS (surface-enhanced infrared absorption spectroscopy). Por otra parte, aun sin la estructura de electrolito en capa delgada, la técnica ATR-IR puede usarse para monitorear los procesos interfaciales dinámicos con una resolución temporal menor a milisegundos [48].

La utilización de técnicas espectroscópicas in situ para la identificación de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo ya tiene muchos años. Un grupo pionero fue el dirigido por el Dr. Alejandro Arvia en el INIFTA (La Plata). En particular, los estudios realizados por este grupo acerca de la adsorción de CO usando espectroscopia IR de reflexión in situ se encuentran resumidos en el review "The electrooxidation of CO: A test reaction in Electrocatalysis" [49]. Se describen los resultados obtenidos de la adsorción de CO sobre diferentes metales, policristalinos (Pt, Rh) y monocristales (Pt(100), Pt(110), Pt(111)), partiendo de soluciones saturadas de CO, así como de soluciones de moléculas orgánicas pequeñas (ácido fórmico, metanol).

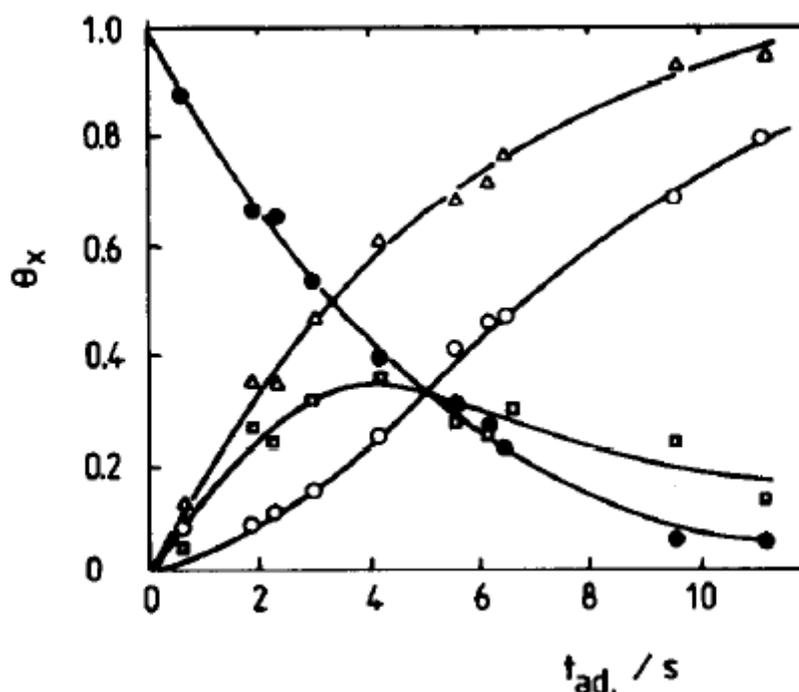


Fig. 1.10. Adsorción de CO sobre Pt en solución de HClO₄ 1 M saturada con CO a E_{ad} = 0,59 V. (●) θ_H ; (○) θ_{CO}^L ; (□) θ_{CO}^B ; (△) $\theta_{CO}^T = \theta_{CO}^L + \theta_{CO}^B$ [49].

En la Figura 1.10 se muestra a modo de ejemplo la gráfica de cubrimiento superficial en función del tiempo de adsorción a E = 0,59 V (vs. RHE) en solución de ácido perclórico 1 M saturada con CO sobre un electrodo liso de platino policristalino. Se graficaron las curvas correspondientes a la adsorción de hidrógeno (H_{ad}) y de CO en las formas lineal (CO_{ad}^L) y puente (CO_{ad}^B) [49]. La señal de la forma lineal en el espectro IR es la que se considera más débilmente

adsorbida (para Pt aparece a 2080 cm^{-1}) mientras que la forma puente está más fuertemente adsorbida (1860 cm^{-1}).

Un trabajo reciente analiza la adsorción de CO en un electrodo de película de oro ultrafina depositada sobre una ventana de prisma de silicio infrarroja en una solución de HClO_4 0,1 M saturada con CO ($\cong 1\text{ mM}$) [50]. La técnica utilizada es ATR-SEIRAS. El trabajo pretende dilucidar porqué el Au es mejor electrocatalizador de la COOR que por ejemplo el Pt. También analiza la influencia de la morfología de la superficie del electrodo estudiando la adsorción en terrazas y escalones. En el caso del Au la especie CO débilmente adsorbida (CO_{ad}^L) la banda IR se encuentra a 2120 cm^{-1} y el CO más fuertemente ligado (forma puente CO_{ad}^B) a una frecuencia vibracional de 1930 cm^{-1} . Es decir que los enlaces de Au son más débiles que en Pt. Se modificó la morfología de la superficie del electrodo a través de tratamientos de recocido para modificar la proporción de terrazas y escalones. Se observaron entonces un mayor número de bandas en el espectro IR que llevo a una subclasificación del CO adsorbido en sitios correspondientes a terrazas o escalones (Figura 1.11).

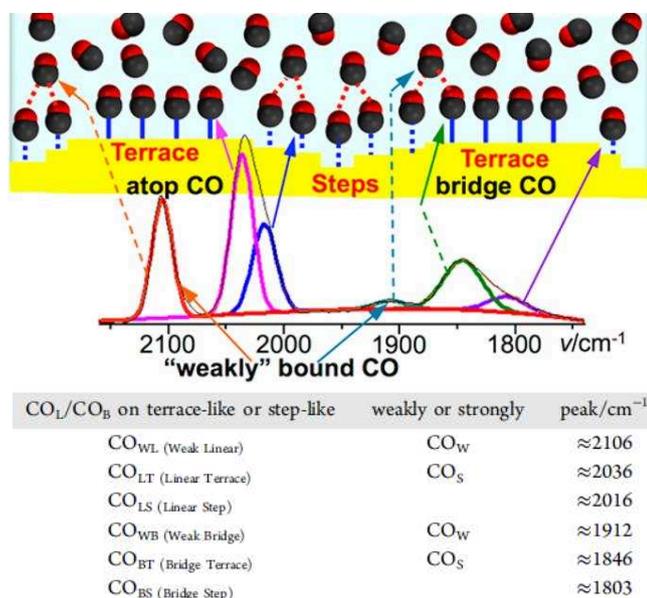


Fig. 1.11. Esquema de la adsorción de CO en diferentes tipos de sitios sobre un electrodo de Au en solución de HClO_4 0,1 M saturada con CO. Asignación de picos a los diferentes tipos de CO_{ad} [50].

Se concluyó que las especies CO_{ad}^L que se encuentran adsorbidas en los escalones son los que intervienen preponderantemente en el mecanismo de la COOR [50].

1.3.5 Mecanismos propuestos para la oxidación de CO (COOR)

La reacción de oxidación de monóxido de carbono (COOR) es,



Como ya se indicó, esta reacción electroquímica ha sido muy estudiada a lo largo del tiempo como reacción modelo debido a la simplicidad de la estructura del CO comparado con otras moléculas orgánicas. Sin embargo, como ya fue analizado en ítems anteriores, la reacción tiene lugar a potenciales elevados en los que también tiene lugar la oxidación del sustrato. También se dijo anteriormente que el análisis de la bibliografía existente muestra que la mayoría de los estudios se llevan a cabo por el sencillo método de adsorción de CO a potencial constante seguida de su oxidación en una solución libre de CO a través de un barrido potenciodinámico (*stripping* voltamperométrico). En este caso se suele proponer que el CO_{ad} reacciona con una especie hidroxilada (OH_{ad}) que proviene de la electrosorción del agua ($H_2O \rightarrow OH_{ad} + H^+ + e^-$), a través de la siguiente etapa determinante de la velocidad (mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood) [19],



Para metales del grupo del Pt los análisis espectroscópicos indican que el CO_{ad} se encuentra mayormente unido al metal en la forma lineal, ocupando un sitio activo por molécula. Por lo tanto si se considera que la reacción (1.13) determina la velocidad (edv) se tiene [19],

$$v = k \theta_{CO} \theta_{OH} \quad (1.14)$$

La ecuación (1.14) es una propuesta simple para la COOR, pero no se han realizado intentos por verificarla y evaluar experimentalmente la constante cinética.

Otros autores [51] estudiaron la COOR sobre nanopartículas de platino de diferentes formas (nanoesferas, nanocubos y nanooctaedros) sintetizadas usando los métodos de microemulsión de agua en aceite o de poliacrilato. Las tres formas permitieron analizar la influencia de la geometría de las nanopartículas sobre la COOR a través de medidas de *stripping* voltamperométrico y la presencia de dominios superficiales nanoscópicos específicos. La técnica de de nanobalanza de cristal de cuarzo electroquímica (EQCN) proporcionó evidencia de la existencia de más de un mecanismo cinético durante el *stripping*. Esto fue corroborado por *stripping* cronoamperométrico a potenciales $E_s = 0,40, 0,50, 0,60$ y $0,70$ V. Se concluyó que existe un primer mecanismo que opera a valores de E_s más bajos. El mismo procede sin adsorción de aniones o moléculas de H_2O y corresponde a la desorción de una fracción de CO_{ad} en forma de prepico en el *stripping* voltamperométrico o en forma de disminución exponencial en los transitorios de cronoamperometría (CA). El segundo mecanismo es operativo a valores de E_s más altos y da lugar a al menos dos picos voltamperométricos o dos picos CA. El análisis de los datos experimentales y el modelado de los transitorios de CA llevan a la conclusión de que la desorción de CO_{ad} sigue primero un mecanismo Eley-Rideal [51-58]. El mismo consiste en dos etapas, en la primera de las cuales el CO_{ad} reacciona con el agua para formar una nueva especie intermediaria adsorbida ($HCOO_{ad}$),



Luego se produce la oxidación del $HCOO_{ad}$,



Como este mecanismo no requiere de sitios libres sobre la superficie, los autores [51] consideraron que ocurre cuando toda la superficie está cubierta por el CO_{ad} . Para los valores de E_s más altos, se produce también la electrosorción del agua y por lo tanto el mecanismo propuesto es el de Langmuir-Hinshelwood, descrito más arriba.

El planteo del mecanismo de Eley-Rideal condujo, después de varias aproximaciones, a la siguiente expresión de la densidad de corriente en función del tiempo,

$$j = 0,1 n F T \Gamma_m k_{app}^{ER} e^{-k_{app}^{ER} t} \quad (1.17)$$

donde n es el número de electrones involucrados, Γ_m es la concentración de CO_{ad} máximo (mol cm^{-2}) y $k_{\text{app}}^{\text{ER}}$ es la constante cinética aparente del mecanismo de Eley-Rideal.

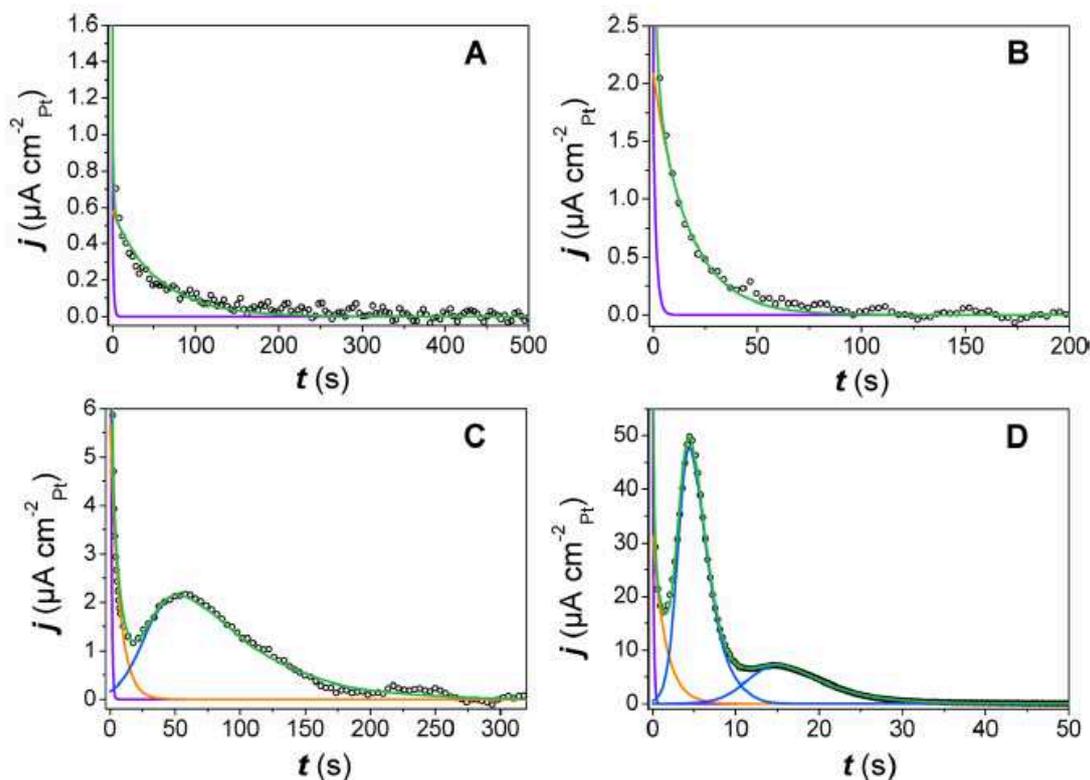


Fig. 1.12. Curvas j vs t de *stripping* cronoamperométrico. E_s : (A) 0.4 V; (B) 0.5 V; (C) 0.6 V; (D) 0.7 V. Líneas: violeta: carga de doble capa; anaranjada: mecanismo de Eley-Rideal; azul: mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, verde: suma de contribuciones [51].

Los transientes j vs. t correspondientes a los valores altos de E_s tienen uno a dos picos. Estos fueron correlacionados considerando que tiene lugar el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. En este caso se tuvo en cuenta la difusión superficial del CO_{ad} hacia los sitios ocupados por el OH_{ad} . Por lo tanto las ecuaciones cinéticas quedan en función de tiempo y distancia. Usando las variables adimensionales: $\bar{x} = x / L$ y $\bar{t} = t D_{\text{CO}} / L^2$ propuestas por M.T.M. Koper y colaboradores [57] se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones con un solo parámetro $K = k_{\text{LH}} L / D_{\text{CO}}$:

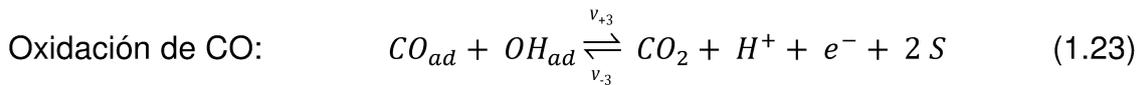
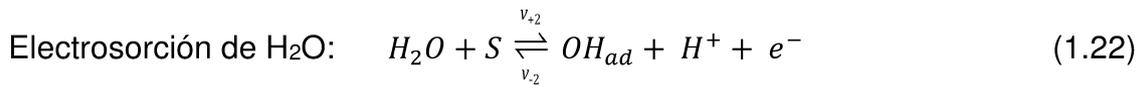
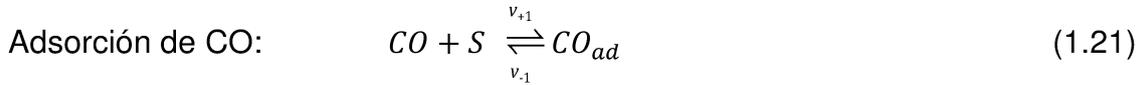
$$\frac{\partial \theta_{CO}}{\partial \bar{t}} = D_{CO} \frac{\partial^2 \theta_{CO}}{\partial \bar{x}^2} \quad (1.18)$$

$$\frac{\partial \theta_{CO}}{\partial \bar{x}} = -K \theta_{CO} \theta_{OH} \quad \text{a } \bar{x} = 0 \quad (1.19)$$

$$\frac{\partial \theta_{CO}}{\partial \bar{x}} = K \theta_{CO} \theta_{OH} \quad \text{a } \bar{x} = 1 \quad (1.20)$$

La Figura 1.12 muestra las dependencias j vs. t correspondientes a los *strippings* cronoamperométricos para cuatro valores de E_s : (A) 0,4 V; (B) 0,5 V; (C) 0,6 V; (D) 0,7 V. En todos los casos la línea color violeta corresponde al transiente de carga de la doble capa. Los casos A y B son correlacionados por el mecanismo de Eley-Rideal mientras que los casos C y D tienen una contribución de este mecanismo a bajos tiempos y luego la oxidación procede a través del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [51].

Por otra parte, cuando se estudia la COOR en la solución saturada con CO, el mecanismo necesariamente debe contemplar una etapa de adsorción del CO. El siguiente mecanismo, basado en la propuesta original de S. Gilman [59], fue planteado por M.S. Rau et al. [31] y consta de las siguientes etapas,



donde S es un sitio activo superficial. Las velocidades de reacción de las etapas del mecanismo cinético dado por las ecuaciones (1.21 - 1.23) son,

$$v_1 = k_{+1} (1-\theta) P_{CO}^s - k_{-1} \theta_{CO} \quad (1.24)$$

$$v_2 = k_{+2} a_{H_2O} (1-\theta) e^{\alpha_2 fE} - k_{-2} a_{H^+} \theta_{OH} e^{(\alpha_2-1)fE} \quad (1.25)$$

$$v_3 = k_{+3} \theta_{CO} \theta_{OH} e^{\alpha_3 fE} - k_{-3} a_{H^+} P_{CO_2}^s (1-\theta)^2 e^{(\alpha_3-1)fE} \quad (1.26)$$

El cubrimiento superficial (θ) es la suma de dos contribuciones, el cubrimiento del monóxido de carbono (θ_{CO}) y el cubrimiento del oxhidrilo (θ_{OH}),

$$\theta = \theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{OH}} \quad (1.27)$$

Las constantes k_{+i} y k_{-i} son las constantes cinéticas de la etapa i ($i = 1, 2, 3$); P_i^s es la presión del gas i ($i = \text{CO}, \text{CO}_2$) en la superficie del electrodo; a_i es la actividad de las especies i ($i = \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$); α es el factor de simetría de la etapa i ($i = 2, 3$); E es el potencial de electrodo y $f = F/RT$.

Las correspondientes expresiones de las velocidades de equilibrio (v_i^e), compatibles con el principio de reversibilidad microscópica, se obtienen por aplicación de la condición de equilibrio ($v_i = 0$) a las ecuaciones (1.24 - 1.27),

$$v_1^e = k_{+1} (1 - \theta^e) P_{\text{CO}}^e = k_{-1} \theta_{\text{CO}}^e \quad (1.28)$$

$$v_2^e = k_{+2} a_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \theta^e) e^{\alpha_2 f E^e} = k_{-2} a_{\text{H}^+} \theta_{\text{OH}}^e e^{(\alpha_2 - 1) f E^e} \quad (1.29)$$

$$v_3^e = k_{+3} \theta_{\text{CO}}^e \theta_{\text{OH}}^e e^{\alpha_3 f E^e} = k_{-3} a_{\text{H}^+} P_{\text{CO}_2}^e (1 - \theta^e)^2 e^{(\alpha_3 - 1) f E^e} \quad (1.30)$$

donde el superíndice e indica condición de equilibrio. Dividiendo cada ecuación de v_i por la correspondiente ecuación de v_i^e , se obtienen las siguientes expresiones,

$$v_1 = v_1^e \left[\frac{(1 - \theta) P_{\text{CO}}^s}{(1 - \theta^e) P_{\text{CO}}^e} - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^e} \right] \quad (1.31)$$

$$v_2 = v_2^e \left[\frac{(1 - \theta) e^{\alpha_2 f \eta}}{1 - \theta^e} - \frac{\theta_{\text{OH}} e^{(\alpha_2 - 1) f \eta}}{\theta_{\text{OH}}^e} \right] \quad (1.32)$$

$$v_3 = v_3^e \left[\frac{\theta_{\text{OH}} \theta_{\text{CO}} e^{\alpha_3 f \eta}}{\theta_{\text{OH}}^e \theta_{\text{CO}}^e} - \frac{(1 - \theta)^2 P_{\text{CO}_2}^s e^{(\alpha_3 - 1) f \eta}}{(1 - \theta^e)^2 P_{\text{CO}_2}^e} \right] \quad (1.33)$$

siendo η el sobrepotencial ($\eta = E - E^e$) de la COOR.

La etapa de electrosorción del H_2O puede considerarse en equilibrio a cada sobrepotencial, lo que implica que $v_2/v_2^e \rightarrow 0$. Consecuentemente, bajo esta aproximación el corchete en la ecuación (1.32) es nulo y por lo tanto se puede obtener la relación entre el cubrimiento superficial de OH_{ad} y el de CO_{ad} ,

$$\frac{\theta_{\text{OH}}}{\theta_{\text{OH}}^e} = \frac{(1 - \theta_{\text{CO}}) e^{f \eta}}{1 - \theta^e + \theta_{\text{OH}}^e e^{f \eta}} \quad (1.34)$$

Por otro lado, la relación entre la concentración de los sitios libres ($1-\theta$) y la del CO_{ad} se obtiene de las ecuaciones (1.27) y (1.34):

$$\frac{1-\theta}{1-\theta^e} = \frac{1-\theta_{\text{CO}}}{1-\theta^e + \theta_{\text{OH}}^e e^{f\eta}} \quad (1.35)$$

Además, es necesario conocer la relación entre la presión del gas en la superficie del electrodo y la presión en el seno de la solución (P_i^s/P_i^e , $i = \text{CO}, \text{CO}_2$), las que pueden relacionarse con las correspondientes concentraciones entre la densidad de corriente a un dado sobrepotencial y la densidad de corriente difusional límite ($j(\eta)/j_L^i$, $i = \text{CO}, \text{CO}_2$):

$$\frac{P_{\text{CO}}^s}{P_{\text{CO}}^e} = 1 - \frac{j(\eta)}{j_L^{\text{CO}}} \quad (1.36)$$

$$\frac{P_{\text{CO}_2}^s}{P_{\text{CO}_2}^e} = 1 + \frac{j(\eta)}{|j_L^{\text{CO}_2}|} \quad (1.37)$$

Finalmente, se demuestra que en estado estacionario la velocidad de la reacción global (V) es igual a las velocidades de las etapas 1 y 3 ($V = v_1 = v_3$) y que $j = 2FV$. Por lo tanto se obtienen dos expresiones para la dependencia $j(\eta)$.

$$j = \left[\frac{1-\theta}{1-\theta^e} - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^e} \right] \left[\frac{1}{2Fv_1^e} + \frac{1-\theta}{j_L^{\text{CO}}(1-\theta^e)} \right]^{-1} \quad (1.38)$$

$$j = \left[\frac{\theta_{\text{CO}} \theta_{\text{OH}} e^{\alpha_3 f \eta}}{\theta_{\text{CO}}^e \theta_{\text{OH}}^e} - \frac{(1-\theta)^2 e^{(\alpha_3-1)f\eta}}{(1-\theta^e)^2} \right] \left[\frac{1}{2Fv_3^e} + \frac{(1-\theta)^2 e^{(\alpha_3-1)f\eta}}{|j_L^{\text{CO}_2}|(1-\theta^e)^2} \right]^{-1} \quad (1.39)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1.34) y (1.35) en (1.38) y (1.39) e igualando, se obtiene la siguiente ecuación implícita de la dependencia $\theta_{\text{CO}}(\eta)$,

$$\left[\frac{1-\theta_{\text{CO}}}{1-\theta^e + \theta_{\text{OH}}^e e^{f\eta}} - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^e} \right] \left[\frac{1}{2Fv_3^e} + \frac{(1-\theta_{\text{CO}})^2 e^{(\alpha_3-1)f\eta}}{|j_L^{\text{CO}_2}|(1-\theta^e + \theta_{\text{OH}}^e e^{f\eta})^2} \right] - \left[\frac{\theta_{\text{CO}}(1-\theta_{\text{CO}})e^{(1+\alpha_3)f\eta}}{\theta_{\text{CO}}^e(1-\theta^e + \theta_{\text{OH}}^e e^{f\eta})} - \frac{(1-\theta_{\text{CO}})^2 e^{(\alpha_3-1)f\eta}}{(1-\theta^e + \theta_{\text{OH}}^e e^{f\eta})^2} \right] \left[\frac{1}{2Fv_1^e} + \frac{(1-\theta_{\text{CO}})}{j_L^{\text{CO}}(1-\theta^e + \theta_{\text{OH}}^e e^{f\eta})} \right] = 0 \quad (1.40)$$

Por lo tanto, usando las ecuaciones (1.38) o (1.39), (1.34) y (1.40), la dependencia experimental $j(\eta)$ en estado estacionario para la COOR sobre un dado electrodo metálico se puede correlacionar y acceder a los valores de las velocidades de reacción de equilibrio de las etapas 1 (adsorción de CO, v_1^e) y 3 (electrooxidación de CO, v_3^e). También se obtienen los cubrimientos superficiales de equilibrio θ_{CO}^e y θ_{OH}^e y el factor de simetría de la etapa 3 (α_3). Previamente se deben conocer los valores de la densidad de corriente límite de difusión de CO (j_L^{CO}) and CO₂ ($j_L^{CO_2}$). Los mismos fueron estimados a partir de la ecuación de Levich ($j_L = B\omega^{1/2}$). La constante B fue calculada (para ambos gases) a partir de su definición: $B = 0,62 n F A D^{2/3} \sigma^{-1/6} C^o$ y de los datos conocidos para el H₂. Las únicas variables que se modifican al cambiar de sustancia son la constante dieléctrica y la concentración,

$$B_i = \left(\frac{D_i}{D_{H_2}} \right)^{2/3} \left(\frac{C_i^o}{C_{H_2}^o} \right) B_{H_2} \quad ; \quad i = CO, CO_2 \quad (1.41)$$

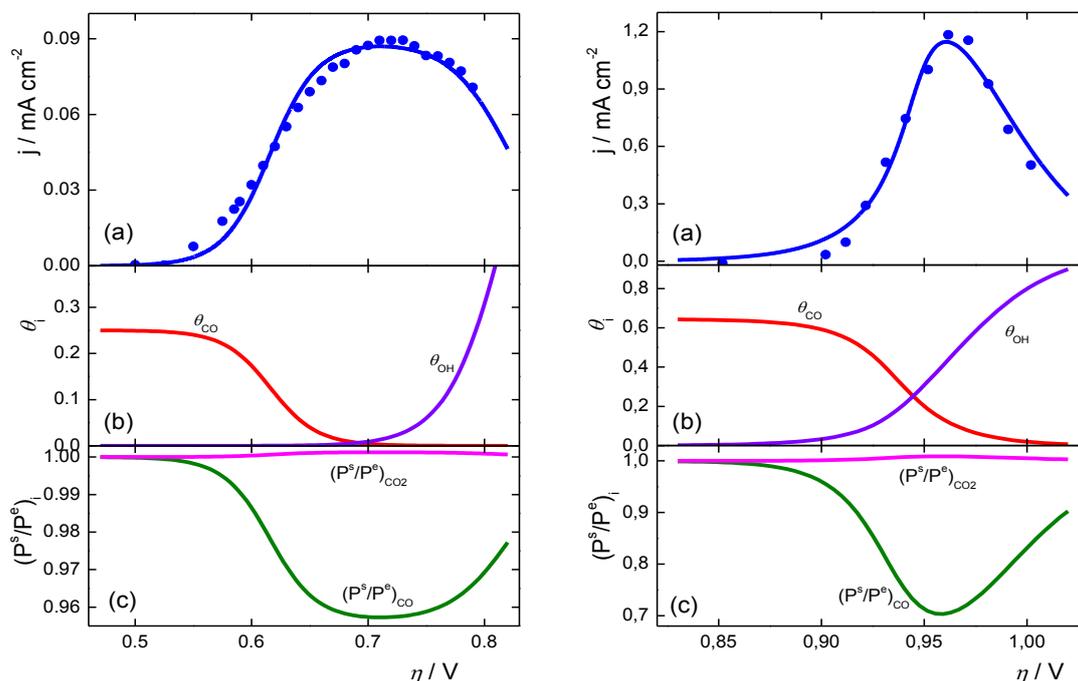


Fig. 1.13. (a) Curvas experimentales (símbolos) y simulada (línea) de la COOR sobre Pt (izquierda) y Ru (derecha) a $\omega = 4900$ rpm. (b) Dependencias simuladas de $\theta_{CO}(\eta)$ y $\theta_{OH}(\eta)$. (c) Dependencias simuladas de $P_{CO}^s(\eta)/P_{CO}^e$ y

$$P_{CO_2}^s(\eta)/P_{CO_2}^e \text{ [31].}$$

La correlación de la dependencia experimental $j(\eta)$ en estado estacionario para la COOR sobre Pt y Ru se llevó a cabo mediante regresión no lineal por mínimos cuadrados. En la Figura 1.13 se muestran los resultados obtenidos, así como las simulaciones de las dependencias de $\theta_{CO}(\eta)$, $\theta_{OH}(\eta)$, $P_{CO}^s(\eta)/P_{CO}^e$ y $P_{CO_2}^s(\eta)/P_{CO_2}^e$ [31].

1.4 Antecedentes acerca de la oxidación de ácido fórmico (FAO) sobre electrodos metálicos en medio ácido

El mecanismo cinético de la COOR es aún un tema de análisis, ya que para la misma se postula por un lado un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood involucrando la reacción del CO_{ad} con el OH_{ad} [51] y por otro el mecanismo de Eley-Rideal en el que interviene el intermediario carboxílico $HCOO_{ad}$ [51]. Este hecho implica que, para ayudar a la comprensión del proceso de oxidación del CO, resulte apropiado conocer la dinámica de la oxidación del $HCOO_{ad}$. Es importante tener en cuenta que el átomo de carbono en el ácido fórmico tiene un estado de oxidación intermedia entre el del CO y el del CO_2 , producto de la reacción. Además, la adsorción espontánea del $HCOOH$ produce tanto CO_{ad} como $HCOO_{ad}$ [60], por lo que el estudio de su electrooxidación (FAO) permitirá analizar la participación de ambas especies adsorbidas en condiciones experimentales más simples. Por otra parte, como ya se explicó en el ítem 1.1, la celda de ácido fórmico directo (DFAFC) presenta una reacción anódica (reacción 1.5) mucho más sencilla que en los casos de las celdas de metanol directo (DMFC) y etanol directo (DEFC).

Hasta el presente se han publicado muchos trabajos que estudian la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre diferentes materiales de electrodo, metales puros policristalinos [61-63], monocristales [64-66], nanopartículas metálicas soportadas sobre un sustrato (carbón, dióxido de titanio, etc.) [67,68], electrodos bimetálicos [69-71]. En trabajos enfocados a dilucidar el mecanismo de la reacción se utilizan, al igual que en el estudio de la COOR, técnicas espectroscópicas in situ [72-74]. Las mismas permitieron no solo establecer la naturaleza de los intermediarios de reacción adsorbidos, $HCOO_{ad}$ y CO_{ad} sino que además se evaluaron las dependencias del cubrimiento superficial de ambas

especies con el potencial en condiciones potenciodinámicas [75]. Estos estudios, que fueron realizados por H. Okamoto et al. muestran, como es de esperar, un marcado efecto de la velocidad de barrido sobre la dependencia del cubrimiento superficial con el potencial y a la vez una fuerte histéresis entre el barrido anódico y catódico debido a la fuerte readsorción del HCOOH [75]. Sin dudas este trabajo es muy valioso, pero las condiciones en que se realizaron las experiencias hacen difícil, por no decir imposible, obtener resultados cuantitativos de la cinética de la FAO. También existen trabajos que utilizan condiciones similares a las celdas en operación, con ensambles electrodo-membrana (MEAs) formados por una membrana de Nafion con los materiales anódico y catódico soportados y películas difusionales de tela de carbón [15, 76, 77].

A pesar de la gran cantidad de trabajos publicados acerca de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre diferentes materiales de electrodo, el mecanismo de la reacción aun es motivo de muchas controversias. El estudio de mecanismos de reacción sobre electrodos metálicos puros se hará en el capítulo 3.

1.5 Objetivos de la tesis

En base a la experiencia alcanzada en el laboratorio en el estudio de la electrooxidación de monóxido de carbono (COOR) y a los avances registrados por otros grupos, particularmente en la determinación espectroscópica de los intermediarios adsorbidos, se han establecido los objetivos de la presente tesis.

La COOR presentaría, como fue descrito previamente, tres intermediarios de reacción adsorbidos, CO_{ad} , HCOO_{ad} y OH_{ad} . En particular el CO_{ad} presenta una adsorción muy fuerte sobre la mayoría de los electrodos metálicos, requiriéndose altos potenciales para lograr su electrooxidación, lo que hace que se comporte como un inhibidor de cualquier reacción donde participe. El CO_{ad} se adsorbe saturando la superficie, dificultando el acceso a especies que faciliten su oxidación (básicamente el OH_{ad}). En este contexto, el presente trabajo de tesis propone la búsqueda de alternativas para resolver este problema, el que será abordado a partir del empleo de juntas intermetálicas. Para favorecer la electrooxidación del CO_{ad} el grupo en el que se desarrolla la presente tesis propuso [31] generar un nuevo ámbito de reacción, diseñado de

modo de proveer la fuente de oxígeno a partir del empleo de una junta heterometálica, donde uno de los metales presente un cubrimiento significativo de OH_{ad} . De este modo la junta intermetálica permitiría la interacción entre ambas especies, tanto sea por reacción directa en la junta, como por *spillover* de alguna especie adsorbida, desde un lado hacia el otro permitiendo la reacción de oxidación del CO_{ad} .

Por otra parte, también resulta de interés poder establecer el rol del HCOO_{ad} en la COOR y de qué manera éste influye en la cinética de la reacción. En este contexto, el estudio de la reacción de oxidación de HCOOH (FAO) brinda un ámbito ideal para resolver esta cuestión, ya que la participación del HCOO_{ad} es significativa y coexiste con el CO_{ad} y el OH_{ad} , lo que permite un estudio más detallado de los mismos.

En este marco el presente trabajo de tesis se propone abordar el estudio de la forma en que los intermediarios adsorbidos CO_{ad} , OH_{ad} y HCOO_{ad} determinan el mecanismo de oxidación de moléculas orgánicas simples involucradas en celdas de combustibles de baja temperatura.

Para ello se estudiará la reacción de electrooxidación de ácido fórmico (FAO) sobre metales nobles con diferente actividad electrocatalítica, ya que este puede considerarse un sistema modelo que permite valorar la dinámica de las tres especies adsorbidas, CO_{ad} , HCOO_{ad} y OH_{ad} y por ende cómo se afecta la cinética de las reacciones que involucran la inhibición por CO_{ad} .

Por otra parte, se evaluará la FAO sobre juntas bimetálicas (M_1/M_2) a través del empleo de la herramienta desarrollada recientemente en el laboratorio, la corriente de exceso, que permite evaluar la contribución de la junta intermetálica a la corriente total drenada por el electrodo.

Finalmente, el desarrollo de estos objetivos requiere de un diseño experimental apropiado que incluye la construcción y puesta a punto de una celda de flujo con alta velocidad de renovación de la solución electrolítica, a los efectos de cuantificar mediante *stripping* voltamperométrico el cubrimiento superficial del CO_{ad} en estado estacionario.

Bibliografía

- [1] V. Das, S. Padmanaban, K. Venkitesamy, R. Selvamuthukumar, F. Blaabjerg, P. Siano, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73 (2017) 10-18.
- [2] R. O'Hayre, S.W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, *Fuel Cells Fundamentals*, 3ra. Ed., Wiley-VCH, Hoboken (NJ), 2016.
- [3] *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, Ed.: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, 4 vol., Wiley-VCH, Hoboken (NJ), 2003.
- [4] *PEM Fuel Cell. Theory and Practice*, F. Barbir, 2da. Ed., Elsevier Inc., Waltham (MA), 2013.
- [5] *Advances in Medium and High Temperature Solid Oxide Fuel Cell Technology*, Ed.: M. Boaro, A.S. Arico, Springer, Cham (Suiza), 2017.
- [6] *Molten Carbonate Fuel Cells: Modeling, Analysis, Simulation, and Control*. Ed.: K. Sundmacher, A. Kienle, H.J. Pesch, J.F. Berndt, G. Huppmann, Wiley-VCH, Hoboken (NJ), 2007.
- [7] *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. Ed.: J. Zhang, H. Liu, Wiley-VCH, Hoboken (NJ), 2009.
- [8] M.Z.F. Kamarudin, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, W.R.W. Daud, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 9438-9453.
- [9] X. Yu, P.G. Pickup, *J. Power Sources* 182 (2008) 124-132.
- [10] Y.T. Shah, *Water for Energy and Fuel Production*, CRC Press, Cap. 11, Boca Raton (FL), 2014.
- [11] *Hydrogen Production: Electrolysis*. Ed.: A. Godula-Jopek, Wiley-VCH, Hoboken (NJ), 2015.
- [12] *Hydrogen Production, Separation and Purification for Energy*. Ed.: A. Basile, F. Dalena, J. Tong, T.N. Veziroğlu, *Power & Energy Series*, IET, 2017.
- [13] V.S. Bagotsky, *Fuel Cells: Problems and Solutions*, 2da. Ed., Wiley-VCH, Hoboken (NJ), 2011.
- [14] V.S. Bagotsky, YU.B. Vassiliev, O.A. Khazova, *J. Electroanal. Chem.* 81 (1977) 229-238.
- [15] X. Wang, J.M. Hu, I.M. Hsing, *J. Electroanal. Chem.* 562 (2004) 73-80.
- [16] E.A. Batista, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* 571 (2004) 273-282.

- [17] S. Wasmus, A. Kuver, J. Electroanal. Chem. 461 (1999) 14-31.
- [18] B. Beden, M.C. Mobin, F. Hahn, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 229 (1987) 353-366.
- [19] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, J. Phys. Chem. 99 (1995) 8290-8301.
- [20] G. Stalnionis, L. Tamasauskaite-Tamasiunaite, V. Pautieniene, Z. Jusys, J. Electroanal. Chem. 590 (2006) 198-206.
- [21] D. Zhang, O. Deutschmann, Y.E. Seidel, R.J. Behm, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 468-478.
- [22] M.C. Deibert, D.L. Williams, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1290-1292.
- [23] R. Morschl, J. Bolten, A. Bonnefont, K. Krischer, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 9548-9551.
- [24] M.T.M. Koper, T.J. Schmidt, N.M. Markovic, P.N. Ross, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 8381-8386.
- [25] S. Malkhandi, A. Bonnefont, K. Krischer, Electrochem. Commun. 7 (2005) 710-716.
- [26] S. Malkhandi, A. Bonnefont, K. Krischer, Surf. Sci. 603 (2009) 1646-1651.
- [27] H.C. Wang, S. Ernst, H. Baltruschat, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 2190-2197.
- [28] C. Gutierrez, J.A. Caram, J. Electroanal. Chem. 305 (1991) 289-299.
- [29] S.R. Brankovic, N.S. Marinkovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, J. Electroanal. Chem 532 (2002) 57-66.
- [30] B.E. Hayden, D. Pletcher, M.E. Rendall, J.P. Suchsland, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 17044-17051.
- [31] M.S. Rau, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, J. Solid State Electrochem. 16 (2012) 1893-1900.
- [32] A. Czerwinski, A. Sobkowski, J. Electroanal. Chem 91 (1978) 47-53.
- [33] M. Bergelin, M. Wasberg, J. Electroanal. Chem. 449 (1998) 181-191.
- [34] R. Gisbert, G. García, M.T.M. Koper, Electrochim. Acta 56 (2011) 2443-2449.
- [35] M.S. Zheng, S.G. Sun, J. Electroanal. Chem. 500 (2001) 223-232.
- [36] E. Herrero, J.M. Feliu, S. Blais, Z. Radovic-Hrapovic, G. Jerkiewicz, Langmuir 11 (2000) 4779-4783.
- [37] W.F. Lin, M.S. Zei, G. Ertl, Chem. Phys. Lett. 312 (1999) 1-6.

- [38] W.F. Lin, P.A. Christensen, A. Hamnett, M.S. Zei, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6642-6652.
- [39] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 617-625.
- [40] F. Maillard, G.Q. Lu, A. Wiecowsky, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B* 109 (1995) 8945-8949.
- [41] S.R. Brankovic, J. McBreen, R.R. Adzic, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (2001) A217-A220.
- [42] S.R. Brankovic, J. McBreen, R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.*, 503 (2001) 99-104.
- [43] M.A. Bavio, T. Kessler, A.M. Castro Luna, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 5930-5933.
- [44] S. Strbac, F. Maroun, O.M. Magnussen, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, 500 (2001) 479-490.
- [45] M.S. Rau, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Power Sources* 216 (2012) 464.
- [46] *In-situ Spectroscopic Studies of Adsorption at the Electrode and Electrocatalysis*, Ed: S.G. Sun, P. A. Christensen, A. Wieckowski, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [47] J.T. Li, Z.Y. Zhou, I. Broadwell, S.G. Sun, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 485-494.
- [48] H. Wang, Y.W. Zhou, W.B. Cai, *Curr. Op. Electrochem.* 1 (2017) 73-79.
- [49] B. Beden, C. Lamy, N.R. de Tacconi, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 691-704.
- [50] D.J. Chen, T.C. Allison, Y.J. Tong, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 16132-16139.
- [51] P. Urchaga, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz, *Langmuir* 28 (2012) 13094-13104.
- [52] O. Yopez, B.R. Scharifker, *J. Applied Electrochem.* 29 (1999) 1185-1190.
- [53] B. Andreaus, F. Maillard, J. Kocyló, E.R. Savinova, M. Eikerling, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 21028-21040.
- [54] E. Santos, E.P.M. Leiva, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 555-561.
- [55] G. Garcia, M.T.M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3802-3811.

- [56] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, R.A. van Santen, J. Electroanal. Chem. 524-525 (2002) 242-251.
- [57] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, R.A. van Santen, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 12938-12947.
- [58] G. L. Beltramo, T.E. Shibina, M.T.M Koper. Chem Phys Chem. 6(2005) 2597-2606..
- [59] S. Gilman, J. Phys. Chem. 68 (1964) 70-80.
- [60] M. Ojeda, E. Iglesias, Angew. Chem. Ind. Ed., 48 (2009) 4800-4803.
- [61] J. Joo, T. Uchida, A. Cuesta, M.T.M. Koper, M. Osawa, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 9991-9994.
- [62] Z. Jusys, R.J. Behm, ECS Transactions, 66 (2015) 1-10.
- [63] A. Cuesta, G. Cabello, F.W. Hartl, M. Escudero-Escribano, C. Vaz-Domínguez, L.A. Kibler, M. Osawa, C. Gutiérrez, Cat. Today 202(2013) 79-86.
- [64] W. Gao, J.A. Keith, J. Anton, T. Jacob, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 18377-18385.
- [65] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, J. Appl. Electrochem. 36 (2006) 1207-1214.
- [66] S.G. Sun, Y.Y. Yang, J. Electroanal. Chem. 467 (1999) 121-131.
- [67] H. Li, G. Sun, Q. Jiang, M. Zhu, S. Sun, Q. Xin, Electrochem. Commun. 9 (2007) 1410-1415.
- [68] X.G. Zhang, T. Arikawa, Y. Murakami, K. Yahikozawa, Y. Takasu, Electrochim. Acta 40 (1995) 1889-1897.
- [69] M. Baldauf, D.M. Kolb, J. Phys. Chem. 100 (1996) 11375-11381.
- [70] S. Hu, L. Scudiero, S. Ha, Electrochem. Commun. 38 (2014) 107-109.
- [71] M.D. Obradovic, A.V. Tripkovic, S.L. Gojkovic, Electrochim. Acta 55 (2009) 204-209.
- [72] K. Kunitatsu, J. Electroanal. Chem. 213 (1986) 149-157.
- [73] S.G. Sun, J. Clavilier, A. Bewick, J. Electroanal. Chem. 240 (1988) 147-159.
- [74] H. Miyake, T. Okada, G. Samjeske, M. Osawa, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 3662-3669.
- [75] H. Okamoto, Y. Numata, T. Gojuki, Y. Mukoyama, Electrochim. Acta 116 (2014) 263-270.
- [76] C. Rice, S. Ha, R.I. Masel, A. Wieckowski, J. Power Sources 115 (2003) 229-235.

[77] C. Rice, S. Ha, R.I. Masei, P. Waszczuk, A. Wieckowski, Tom Barnard, J. Power Sources 111 (2002) 83-89.

Capítulo 2

Equipamiento y diseño experimental

2.1 Introducción

La realización del presente trabajo de tesis involucró una variada gama de técnicas electroquímicas, que incluyeron el empleo de dispositivos específicos para la cuantificación de intermediarios irreversiblemente adsorbidos, la preparación de electrodos bimetálicos, etc. Las mismas fueron complementadas con otras técnicas de caracterización fisicoquímica, que involucran microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) y de efecto túnel (STM). Se brinda a continuación un detalle de las mismas realizando un especial análisis en el caso de las técnicas y dispositivos desarrollados específicamente para la realización de la presente tesis.

2.2 Equipamiento

2.2.1 Electroquímico

Los estudios voltamperométricos, cronoamperométricos y de seguimiento del potencial a circuito abierto fueron realizados mediante un potenciostato modelo Teq04 Soft controlado por computadora a través de un software propio. Brinda una resolución máxima de corriente de 10 pA y puede drenar una corriente máxima de ± 2 A con una diferencia de potencial máxima entre electrodo de trabajo y contraelectrodo de ± 10 V. También fue empleado un potenciostato CHI Instruments modelo CHI1140B controlado por computadora a través de un software propio. Brinda una resolución máxima de corriente de 5 nA y puede

drenar una corriente máxima de ± 2 A con una diferencia de potencial máxima entre electrodo de trabajo y contraelectrodo de ± 5 V.

2.2.2 Caracterización Microscópica

La caracterización morfología de los electrodos fue realizada mediante el empleo de tres tipos de microscopias:

- Microscopia óptica: microscopio trinocular metalográfico Nikon modelo Optiphot (Figura 2.1) equipado con filtros de contraste, ocular 10X y set de lentes objetivos de hasta 100X (magnificación máxima total = 1000X).



Fig. 2.1. Microscopio óptico metalográfico Nikon modelo Optiphot.

- Microscopia AFM/STM: Microscopio SPM Agilent 5400 (Figura 2.2) para realizar microscopías de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM, modos contacto y no-contacto) en aire y en líquidos.



Fig. 2.2. Microscopio AFM-STM

- Microscopia electrónica: microscopio de barrido de mesa SEM Phenom World Pro X (Figura 2.3) con rango de magnificación de 80 y 130000x y con resolución de 10 nm.



Fig. 2.3. SEM Phenom World Pro X

2.2.3 Dispositivo purificador de agua

La realización de estudios de Electrocatálisis en medio acuoso y particularmente con electrodos de metales nobles requiere de agua de alta pureza. Para ello nuestro laboratorio dispone de un sistema de producción de agua que opera en dos etapas. Por un lado un proceso de bidestilación de agua desmineralizada provista por la FIQ y una segunda etapa de ultrapurificación.



Fig. 2.4. Equipo bidestilador.

La primera etapa de destilación tiene por objetivo primario eliminar la mayor cantidad de sustancia orgánica del agua desmineralizada. Para ello se tiene un primer destilador con KMnO_4 en medio alcalino y burbujeo de aire, operando en condiciones de ebullición con alto reflujo, dando lugar a un elevado tiempo de residencia. El agua destilada en la primer etapa pasa a un segundo balón donde el proceso de destilación es por evaporación y sin ningún agregado de agentes oxidantes, con una producción de aproximadamente 1 litro diario. El dispositivo se ilustra en la Figura 2.4.

La segunda etapa consiste en el pasaje del agua bidestilada a través de un equipo de purificación de agua *PureLab* (Elga LabWater) (Figura 2.5). Esta agua ultrapura es la que se empleó para la preparación de todas las soluciones acuosas utilizadas a lo largo del presente trabajo de tesis, enjuague del material de vidrio, etc.

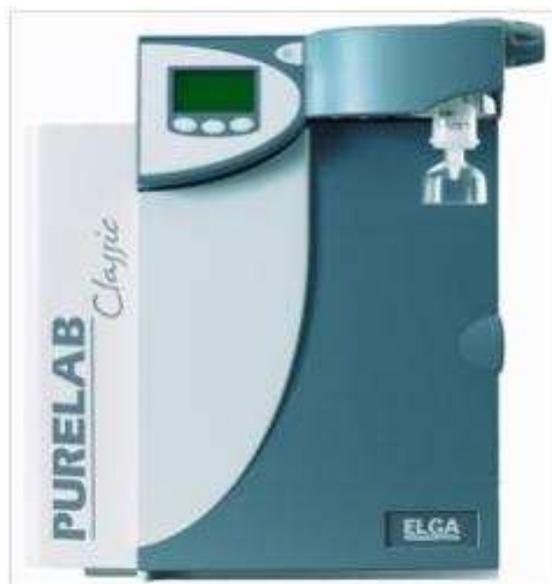


Fig. 2.5. Purificador de agua PureLab.

2.2.4 Campana de seguridad

Los estudios que involucran al monóxido de carbono requieren de condiciones de trabajos adecuadas debido a su carácter altamente nocivo. Las experiencias fueron realizadas bajo una campana (Figura 2.6) operando a presión subatmosférica por aspiración mediante ventilador centrífugo con salida al exterior del edificio. La posible presencia de CO en el ambiente por algún accidente o pérdida, fue controlada mediante un detector de CO. Asimismo se contó con elementos de seguridad como máscara con oxígeno y tubo de oxígeno portátil.



Fig. 2.6. Campana de extracción y tren de purificación para el empleo de CO.

2.3 Celdas electroquímicas

La evaluación de la actividad electrocatalítica de los electrodos estudiados requirió de dos tipos especiales de celdas electroquímicas de tres electrodos: celda para electrodo de disco rotatorio y celda de flujo.

2.3.1 Celda de disco rotatorio

Esta celda consta de un cuerpo cilíndrico de vidrio Pirex con dos orificios. En el inferior se ubica un tubo que contiene al capilar Luggin, que puede ser desplazado de manera tal de que quede ubicado lo más cerca posible del electrodo de trabajo, asegurando la correcta lectura de la diferencia de potencial aplicada. El tubo está conectado con el recipiente que contiene el electrodo de referencia. El mismo consiste en un electrodo de burbuja sumergido en la

solución de la celda. Por otra parte el orificio lateral fue diseñado para la entrada de un tubo en forma de L que permite la conexión para el ingreso de gases a la celda (Figura 2.7). La tapa de la celda constituida en Teflon contiene un orificio central por donde pasa el electrodo de trabajo, conectado al sistema de rotación. Un orificio lateral permite el ingreso del contraelectrodo. Una celda de las mismas características pero empleando una tapa diferente se utiliza en experiencias que no requieren de electrodo rotante.



Fig. 2.7. Celda para disco rotante

2.3.2 Celda de flujo

Es una celda especialmente diseñada para producir el desplazamiento de la solución electrolítica y su reemplazo por otra diferente en unos pocos segundos, con la particularidad de no interrumpir la polarización del electrodo.

Este tipo de celda es esencial para la aplicación del método de *stripping* de especies irreversiblemente adsorbidas sobre la superficie del electrodo de trabajo. Un esquema de la celda de flujo con todos los elementos que la componen se ilustra en la Figura 2.8. Este dispositivo consiste en dos recipientes de almacenamiento situados en la parte superior, equipados con un sistema de burbujeo de gas. Estos depósitos drenan la solución a través de válvulas que permiten la regulación del flujo por gravedad al cuerpo principal de la celda electroquímica, localizada aproximadamente a un metro por debajo de estos y unidos mediante tubos flexibles de teflón. Una válvula de tres vías en la entrada de la celda electroquímica permite la selección de la solución electrolítica. El flujo de salida de la solución hacia el exterior se lleva a cabo a través de un sello hidráulico, que asegura el aislamiento de la solución del entorno.

Un esquema más detallado de la celda electroquímica de flujo se representa en la Figura 2.9. Puede apreciarse que la misma se compone de tres tubos de vidrio Pyrex concéntricos, siendo el exterior ajustado a un cuerpo de teflón. Los dos tubos internos están sujetos por la parte superior del tubo exterior. El más interno termina en el capilar de Luggin y el otro extremo está situado a $\sim 0,2$ mm de la superficie del electrodo, conectado al recipiente que contiene el electrodo de referencia (Figura 2.8). La solución de electrolito fluye a través del espacio comprendido entre el tubo central y el tubo capilar de Luggin hacia el electrodo de trabajo y se evacua a través del espacio comprendido entre los tubos central y exterior.

El electrodo de trabajo consiste en un disco de un dado material electrocatalítico de 10 mm de diámetro, con un contacto eléctrico en la parte inferior y un sello de perfluoropolímero en la parte superior, que define un área geométrica de $0,28 \text{ cm}^2$. Está soportado por la parte inferior del cuerpo de teflón, que está atornillada a la parte superior que contiene a la celda (Figura 2.9).

En la Figura 2.10 se muestra una fotografía de la celda de flujo propiamente dicha.

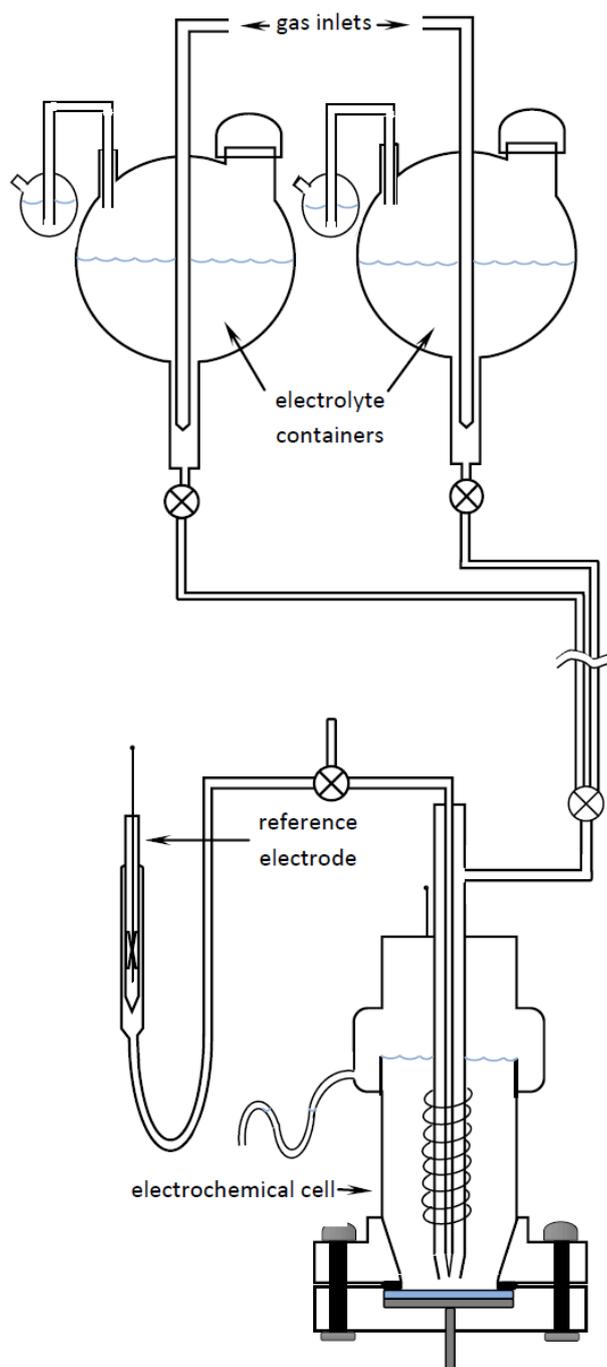


Fig. 2.8: Esquema completo de la celda de flujo.

Se hace notar que este diseño permite el intercambio de las soluciones en unos pocos segundos sin que se produzca el mezclado de las mismas (flujo tipo pistón).

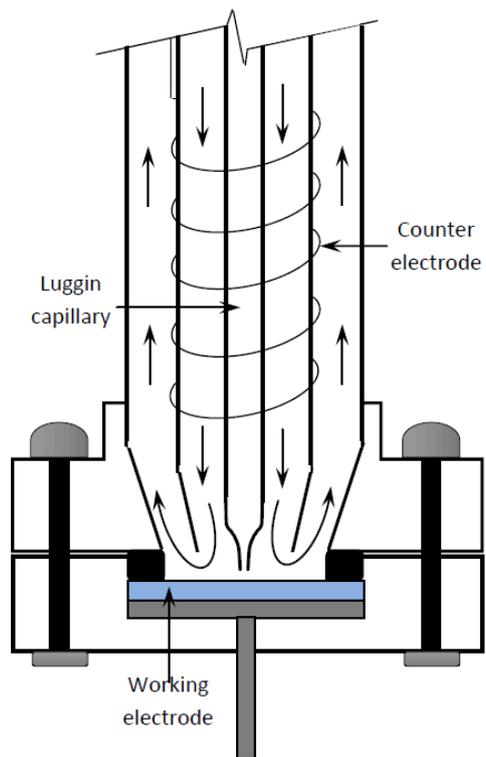


Fig. 2.9: Detalle de la celda de flujo y dirección del flujo.



Fig. 2.10: Fotografía de la celda de flujo.

2.4 Electrodo

2.4.1 Electrodo de trabajo

Los estudios fueron realizados empleando electrodos metálicos puros y electrodos bimetálicos conformados por un metal base sobre el cual se depositó un segundo metal dando lugar a un arreglo de islas. Los electrodos tanto mono como bimetálicos pueden ser empleados indistintamente tanto en la celda de flujo como en la celda de disco rotante. Para este último caso se dispone de un portaelectrodo que se ilustra en la Figura 2.11.

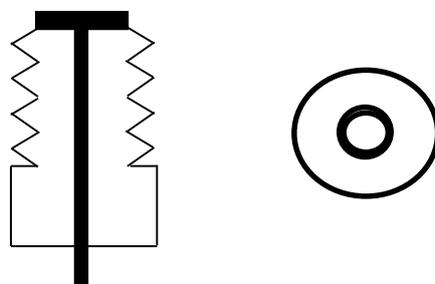


Fig. 2.11. Esquema del portaelectrodo. Corte de la parte interna y vista superior.

2.4.1.1 Electrodo metálicos

Se utilizaron discos de Pt, Pd y Au de 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor con 99.99 % de pureza. Los electrodos fueron pulidos a espejo mediante una secuencia que se inicia con lijas al agua números 1000, 1200, 1500, 2000 y 2500 y completada con un proceso de pulido con alúmina de 3 μm hasta llegar a tener la superficie espejada. El proceso de pulido se realiza empleando en cada etapa una lija nueva, puliendo en la dirección perpendicular a la anterior hasta desaparición de las líneas del pulido anterior, lo cual se verifica a través de la observación en el microscopio óptico metalográfico. El paño de pulido también es nuevo en cada proceso de pulido. Luego de este proceso el electrodo se enjuagó repetidamente con agua ultra pura, se sometió a un proceso de limpieza con ultrasonido y se volvió a enjuagar repetidas veces. La calidad de la superficie obtenida se verificó mediante voltamperometría cíclica en medio ácido

entre un límite catódico de 0,050 V y un límite anódico de 1,40 V para platino y 1,60 V para oro. En el caso del paladio se usó como límite inferior 0,35 V y superior 1,20 V para evitar disolución. En todos los casos la velocidad de barrido fue de $0,10 \text{ V s}^{-1}$. Se hace notar que esta actividad de preparación de los electrodos es altamente artesanal.

Se utilizaron además electrodos de Pt, Pd, Au, Rh e Ir obtenidos por sputtering sobre un disco de carbón vítreo de 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor. El sustrato se sometió a un tratamiento de pulido similar al descrito previamente para los electrodos metálicos masivos. Los electrodos obtenidos fueron caracterizados voltaméricamente.

Los electrodos de Iridio fueron sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno para asegurar la ausencia de óxidos superficiales.

2.4.1.2 Electrodo bimetalicos

Los electrodos bimetalicos se obtuvieron por deposición de un segundo metal empleando una máscara para definir el arreglo de islas metálicas a ser depositadas. Se emplearon tres métodos diferentes para generar las máscaras. Por un lado se recurrió a una malla de serigrafía comercial de poliéster de 80 hilos, la que fue prensada con el fin de disminuir el tamaño de los orificios a 50 micrones aproximadamente (Figura 2.12) y a su vez mejorar el contacto entre el enrejado y la superficie del electrodo. Sobre el disco metálico se adhirió dicha malla, para lo cual se sumergió la misma en tolueno, se colocó sobre el disco y se prensó. En estas condiciones se mantuvo a una temperatura de 180°C durante 30 minutos y luego se dejó enfriar hasta que llegó a temperatura ambiente.

Un segundo método consistió en la aplicación de una máscara autoadhesiva previamente perforada sobre el electrodo metálico base. Esta técnica fue desarrollada por el Dr. J.L. Fernández y la Lic. M. Brites Helú mediante el empleo de un microscopio electroquímico (SECM), los que gentilmente proveyeron dicha máscara (Figura 2.13). La misma consiste en la perforación de un film de vinilo comercial con un alambre calefaccionado por efecto Joule siguiendo una secuencia predeterminada de puntos mediante el posicionador X-Y del SECM, el cual es controlado mediante un programa de

computación realizado al efecto. Una vez que se obtuvo el vinilo microperforado se procedió a pegarlo sobre el disco metálico.

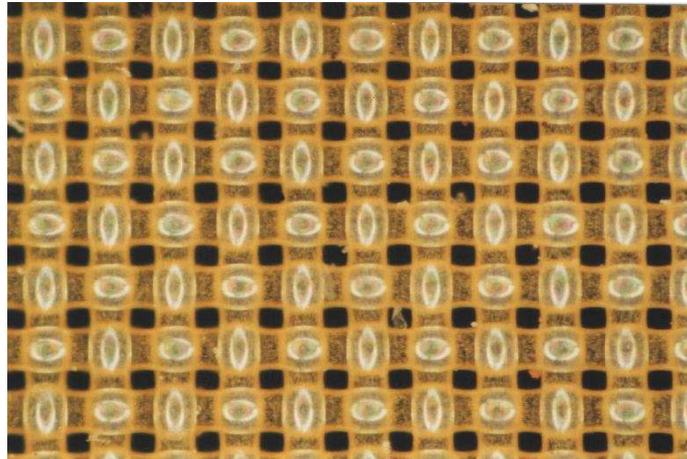


Fig. 2.12. Fotografía de la malla de serigrafía empleada para la fabricación de electrodos bimetálicos. Magnificación: 100×.

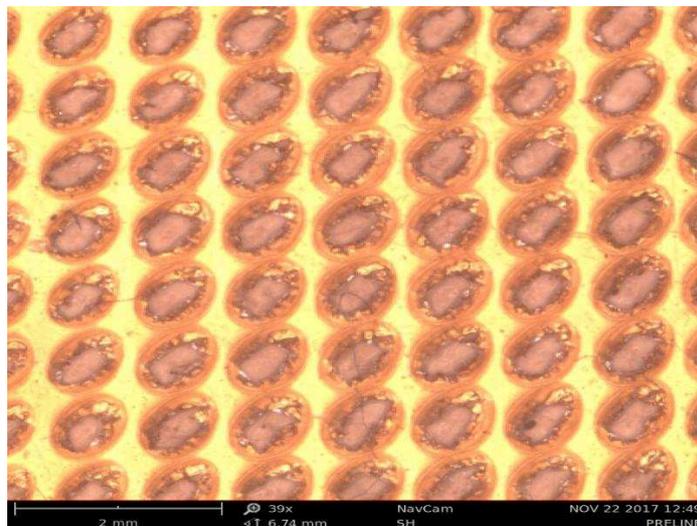


Fig. 2.13. Fotografía de la máscara autoadhesiva perforada. Magnificación 39×.

El tercer método se basó en la técnica de revelado por impacto de electrones desarrollado por el Dr. J.L. Fernández y la Lic. M. Brites Helú. El mismo consiste en depositar un film de polimetilmetacrilato sobre un sustrato metálico. A continuación y empleando una malla de acero inoxidable de 200 mesh como pantalla (Figura 2.14) se destruye el film por acción de un flujo de electrones en un microscopio SEM sobre la superficie no protegida por la malla.

De este modo se puede generar un arreglo de microcuadrados de $\sim 85 \mu\text{m}$ de lado, aislados y dejando libre un entramado de $\sim 45 \mu\text{m}$ de ancho sobre cualquier sustrato metálico deseado. El paso siguiente consiste en el lavado del electrodo para eliminar restos del polímero y ulterior deposición del metal deseado en los sitios libres. Finalmente se remueve la pantalla de polimetilmetacrilato por disolución con isobutilmetilcetona sonicando durante 30 min y ulterior lavado.

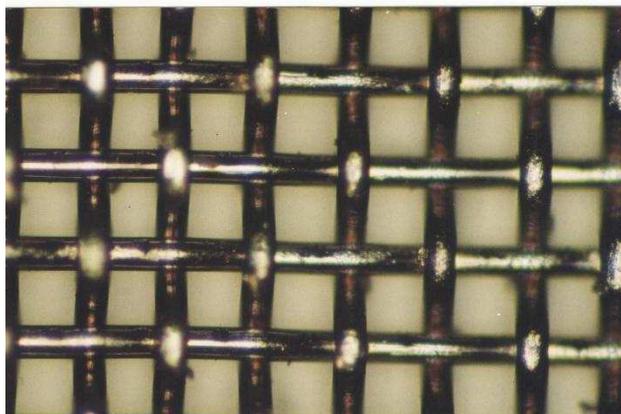


Fig. 2.14. Fotografía de la malla de acero inoxidable 200 mesh usada como pantalla. Magnificación 100 \times .

Finalmente la deposición del segundo metal sobre el sustrato enmascarado fue realizada mediante electrodeposición (galvanostática o potencioestática) a temperatura ambiente. En el caso del oro se aplicó una densidad de corriente de $0,005 \text{ A cm}^{-2}$ durante 2 hs en una solución de HAuCl_4 95 mM. Para la electrodeposición de paladio se empleó una solución de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 5 mM + H_2SO_4 0,5 M aplicando una corriente de $0,02 \text{ A cm}^{-2}$ durante 40 min. El depósito de rodio se realizó aplicando un potencial constante de $-0,005 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ durante 120 s en una solución de RhCl_3 3 mM en H_2SO_4 0,5 M.

2.4.1.3 Limpieza del electrodo y caracterización

En el caso de la máscara desarrollada a partir de la malla de serigrafía, una vez obtenido el electrodo bimetálico se procedió a limpiarlo en H_2SO_4 concentrado en caliente durante media hora, el cual destruye la malla. Luego de enjuagues sucesivos se procedió a caracterizar el electrodo tanto por

observación microscópica como mediante voltamperometría cíclica. Por otra parte, en el caso del film de vinilo, una vez obtenido el depósito se desprendió el film, se limpiaron los restos de pegamento del vinilo con acetona y luego con repetidos enjuagues con agua ultrapura y secado con aire caliente. El electrodo bimetalico obtenido fue sometido a una inspección microscópica y una caracterización voltamétrica en medio ácido.

2.4.2 Electrodo de referencia

Para todas las medidas electroquímicas realizadas en el presente trabajo de tesis se utilizó un electrodo de referencia de burbuja de hidrógeno preparado en el mismo medio que el utilizado en las experiencias.



Fig. 2.15. Electrodo de referencia: (a) capilar de vidrio con estrangulaciones, (b) electrodo de burbuja de hidrógeno.

Dicho electrodo consta de un cuerpo cilíndrico de vidrio Pyrex, de 4 mm de diámetro interior que termina en un capilar y que a ~ 20 mm por encima del mismo presenta una estrangulación con un diámetro de ~ 1,5 mm. En su interior se ubica un tubo de vidrio de ~ 2,5 mm de diámetro exterior que actúa de soporte del electrodo de platino. Este es un alambre de aproximadamente 0,5 mm de diámetro, que se encuentra soldado al tubo de vidrio en su parte inferior y

superior y sobresale unos 15 mm. La estrangulación central permite que el electrodo de platino se asiente sobre el mismo sellando una pequeña cámara entre el extremo del capilar y la estrangulación en cuyo interior se encuentra la burbuja de hidrógeno, como se ilustra en la Figura 2.15. Para armar la burbuja de H₂, se coloca el tubo de vidrio en un vaso de precipitados con el mismo medio electrolítico que se utilizará para realizar la experiencia con el electrodo de platino levemente elevado. Una vez que el tubo se llenó de solución, se descende el electrodo de platino hasta hacer contacto con la estrangulación, dejando la cámara llena del medio electrolítico. A continuación, haciendo uso de un electrodo auxiliar colocado en el vaso, se aplica una corriente del orden de 2 mA durante el tiempo que sea necesario para generar la burbuja de hidrogeno del tamaño adecuado (~ 2/3 del alambre de Pt).

Excepcionalmente fue empleado un electrodo de Ag/AgCl.

2.5 Técnicas electroquímicas

2.5.1 Voltamperometría cíclica

La técnica de barrido de potencial triangular repetitivo se utilizó para la caracterización electroquímica de los electrodos. El perfil potenciodinámico I – E obtenido en el rango de potencial correspondiente a la estabilidad del agua (límite catódico reacción de desprendimiento de hidrógeno, límite anódico reacción de desprendimiento de oxígeno) presenta picos característicos del material de electrodo que permiten evaluar la preparación adecuada de la superficie, pureza de los materiales, etc. También permite evaluar el área real de electrodo. El barrido voltamperométrico a bajas velocidades se empleó también para evaluar la actividad electrocatalítica del electrodo frente a una determinada reacción.

2.5.2 Potencial a circuito abierto (OCP)

Las medidas de potencial a circuito abierto se emplearon en combinación con el *stripping* voltamperométrico (ver ítem 2.5.4) para evaluar si sobre un dado material de electrodo es posible que ocurra la oxidación de HCOOH espontánea

a través de un proceso de catálisis heterogénea y en caso de que así sea, analizar el mecanismo cinético a través del cual este proceso tiene lugar. Las especies adsorbidas a este potencial se analizan en el subsiguiente *stripping* voltamperométrico luego de eliminar el reactivo de la solución.

2.5.3 Cronoamperometría

Esta técnica se utiliza para evaluar la cinética de la reacción de oxidación de HCOOH en condiciones de estado estacionario sobre los diferentes materiales de electrodo ensayados. Consiste en la aplicación de un programa de potenciales en tiempos de detención suficientemente largos como para asegurar que la reacción alcance la condición de estado estacionario antes de medir el valor de la corriente. Esta técnica se combina con el *stripping* voltamperométrico (ítem 2.5.4) para el análisis de intermediarios de reacción.

2.5.4 *Stripping* voltamperométrico

La técnica de *stripping* voltamperométrico permite analizar los intermediarios adsorbidos irreversiblemente sobre el electrodo de trabajo mediante un barrido potenciodinámico en el mismo electrolito soporte libre de la especie reactiva. Para ello se aplica un potencial en el que se produce la reacción en un cierto tiempo y luego se procede a eliminar la especie reactiva en solución manteniendo el potencial aplicado. A continuación y sin abrir el circuito se realiza un barrido de potencial anódico que permitirá evaluar la corriente de oxidación de las especies adsorbidas sobre el electrodo. Este procedimiento requiere de celdas electroquímicas de muy diferente configuración dependiendo si la especie reactiva es gas (CO) o líquida (HCOOH). En el primer caso, el burbujeo de nitrógeno prolongado permite la eliminación de la especie reactiva, por lo que se empleará la celda convencional de tres electrodos descrita en el ítem 2.3.1. En el caso del HCOOH se recurrirá a la celda de flujo descrita en el ítem 2.3.2. El programa de potenciales empleado para la realización del *stripping* voltamperométrico comienza aplicando un pulso de potencial lo suficientemente anódico (depende de la naturaleza del electrodo) para que se verifique la oxidación de cualquier especie adsorbida residual (que implica la no adsorción

del componente a estudiar), con una duración del orden de 10 s. Se continúa con un pulso al potencial deseado (obviamente más catódico), con una duración significativamente mayor, que en este trabajo fue en general de 10 min para asegurar una condición de estado estacionario (aunque en algunos casos se requirió de menor tiempo). Transcurrido este periodo y manteniendo el potencial aplicado se procede a eliminar la especie activa. En el caso del CO se realiza por burbujeo de nitrógeno y en el caso del HCOOH por el flujo del electrolito soporte. Finalmente y sin abrir el circuito se realiza un barrido potenciodinámico anódico donde la presencia de un exceso de corriente respecto de un voltograma blanco refleja la oxidación del intermediario adsorbido.

2.5.5 Determinación del área electródica

La actividad electrocatalítica de un electrodo es una propiedad intensiva, que se caracteriza a través de la densidad de corriente (j), definido como el cociente entre la corriente (I) libre de toda limitación por transferencia de masa y el área electroactiva (A). Consecuentemente la evaluación de las áreas electródicas y en particular de las áreas de cada uno de los metales que conforman el electrodo bimetalico es esencial en este estudio.

Para la determinación del área real de los electrodos de trabajo se empleó voltamperometría cíclica en medio ácido, recurriéndose a la evaluación de la carga correspondiente al proceso de electroadsorción o desorción de hidrógeno u oxígeno dependiendo del metal analizado. En todos los casos, la carga (Q) se obtiene integrando la dependencia voltamétrica de la corriente con el potencial (E) y dividiendo por la velocidad de barrido (v) (ecuación 2.1).

$$Q = \frac{1}{v} \int I dE \quad (2.1)$$

El área electroactiva del electrodo se obtiene mediante la siguiente relación,

$$A = \frac{Q}{Q_o} \quad (2.2)$$

donde Q_o representa la carga por unidad de área correspondiente al proceso considerado. A continuación se detallan las condiciones experimentales y los valores de Q_o empleados en cada caso:

- *Platino*: Se determina la carga asociada con el proceso de electroadsorción de hidrógeno depositado a subpotenciales (H_{UPD}) por voltamperometría cíclica en

solución de H_2SO_4 0,5 M realizando el barrido entre 0,05 V y 1,4 V vs. RHE a una velocidad de barrido de $0,1 \text{ V s}^{-1}$. En éstas condiciones la carga de una monocapa de hidrógeno por unidad de área es $Q_o = Q_H = 210 \mu\text{C cm}^{-2}$ [1,2]. Alternativamente se recurre a la carga de electroreducción de la monocapa de óxido de Pt cuyo valor por unidad de área es $Q_o = 420 \mu\text{C cm}^{-2}$, tomando como límite anódico 1,40 V.

- *Oro*: Se determina la carga asociada al proceso de electroreducción del óxido. Se mide la carga de la reducción de una monocapa de óxido de Au por voltamperometría cíclica realizando el barrido entre 0,05 V y 1,60 V vs. RHE en H_2SO_4 0,5 M, a una velocidad de barrido $0,1 \text{ V s}^{-1}$, siendo $Q_o \cong 400 \mu\text{C cm}^{-2}$. [3].

- *Paladio*: Se determina la carga asociada al proceso de electroreducción de una monocapa de óxido de Pd por voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0,5 M realizando el barrido entre 0,35 V y 1,20 V vs. RHE. En estas condiciones la carga de reducción por unidad de área es de $Q_o \cong 250 \mu\text{C cm}^{-2}$ [4].

- *Iridio y Rodio*: Se determina la carga de electrooxidación correspondiente al *stripping* voltamperométrico del proceso de adsorción de monóxido de carbono durante 15 minutos a 0.050 V en solución de H_2SO_4 0,5 M saturada con CO. En este caso resulta $Q_o \cong 288 \mu\text{C cm}^{-2}$ [5,6].

- *Electrodos bimetálicos*; Se aplican los mismos criterios que para electrodos metálicos. Debido a la superposición de los H_{UPD} , se recurrió a los picos de reducción de los óxidos de cada uno de los metales. Teniendo en cuenta que puede presentarse un leve solapamiento entre ambos picos, se consideró la mitad anódica del pico localizado más anódico para el caso del Au y para los restantes (Pt, Pd) la mitad catódica del pico. Se consideró que dichas cargas representan la mitad de la carga de la monocapa de óxido.

2.6 Procedimientos de limpieza y verificación de pureza de soluciones

La pureza de las soluciones es un factor crucial a tener en cuenta a la hora de realizar estudios básicos y más aún cuando los sistemas involucrados son muy sensibles a la presencia de cualquier tipo de impureza. Es por eso que en el desarrollo de este trabajo de tesis, para la preparación de soluciones se emplearon tanto reactivos como agua de alta pureza. Las soluciones siempre se

prepararon poco antes de su utilización para evitar cualquier contaminación o envejecimiento de la misma con el tiempo.

2.6.1 Verificación de la pureza de las soluciones y limpieza del material empleado

Debido a lo expresado anteriormente las soluciones preparadas y el material de vidrio a emplear deben estar libres de contaminantes. Para verificar dicha pureza se utiliza un electrodo de trabajo de Pt y se burbujea N_2 durante 20 min para eliminar el O_2 en la solución a testear. Se polariza el electrodo durante 10 min a 0,2 V y seguidamente, sin abrir el circuito, se realiza un barrido en sentido anódico hasta 1,40 V a $0,05 V s^{-1}$. Si la solución no contiene impurezas el primer ciclo anódico y el subsiguiente deben coincidir, como se ilustra en la Figura 2.16. Este procedimiento asegura que todo el material utilizado se encuentra libre de impurezas.

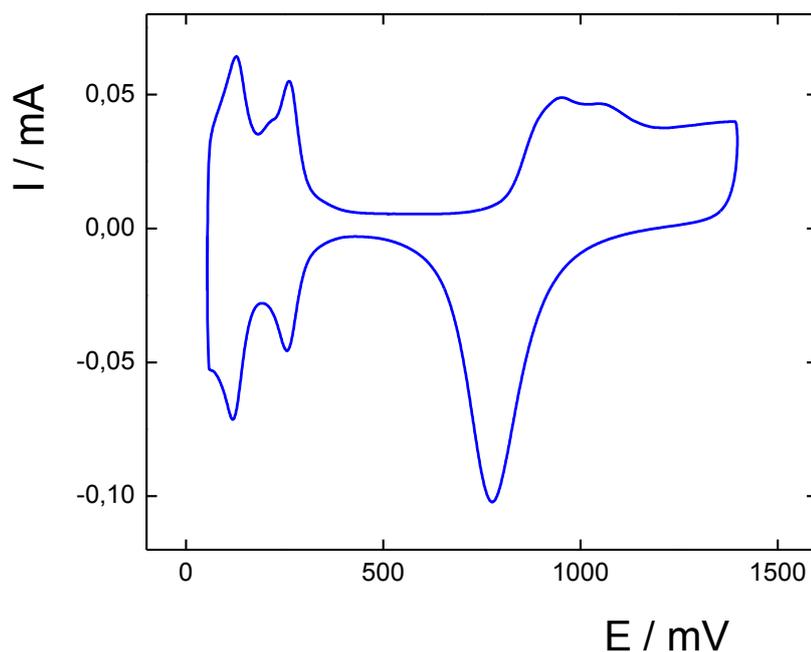


Fig. 2.16. Voltograma de Pt para verificar pureza de la solución.

2.6.2 Limpieza del material de vidrio

El material de vidrio fue limpiado mediante una solución alcalina de KMnO_4 concentrado al menos 12 hs antes de su uso. El material se enjuaga repetidamente con agua ultrapura, luego con agua oxigenada levemente acidulada para eliminar los restos de KMnO_4 y finalmente se realizan sucesivos enjuagues nuevamente con agua ultrapura a fin de eliminar restos del peróxido de hidrógeno.

2.7 Gases

Los cilindros de gases de alta pureza (99.9999%) de nitrógeno y dióxido de carbono se encuentran ubicados fuera del laboratorio y están conectados a través de tuberías de acero inoxidable a cuatro estaciones de trabajo que poseen válvulas reguladoras de presión y de caudal de salida. Si bien los gases empleados son de alta pureza, se los hace pasar a través de un tren de purificación/humidificación final. El mismo consiste en dos burbujeadores conteniendo H_2SO_4 concentrado y por último un burbujeador con agua para humidificar el gas seco. Entre cada burbujeador se coloca un recipiente pulmón con retorno automático del fluido al recipiente original para evitar el contacto entre el ácido sulfúrico y el agua. El dispositivo utilizado se ilustra en la Figura 2.17.



Fig. 2.17. Tren de purificación de gases.

Finalmente, el manejo del monóxido de carbono fue comentado en el ítem 2.2.4.

2.8 Otros equipos utilizados

- Unidad metalizadora por *sputtering* marca Emitech – Quorumtech modelo K550x, provista de blancos de oro, platino, iridio, rodio y paladio. Se ilustra en la Figura 2.18.



Fig. 2.18. Unidad metalizadora por sputtering Emitech-Quorumtech.

- Ultrasonicador Cole-Parmer modelo 08849-02.

Referencias

- [1] T. Biegler, D.A. J. Rand, R. Woods, J. Electroanal. Chem. 29 (1971) 269-277.
- [2] S. Trasatti, O.A. Petrii, Pure Appl. Chem. 63 (1991) 711-734.
- [3] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, Electrochim. Acta 31 (1986) 1051-1061.
- [4] L. Fan, Q. Tao, M. Li, L. W. Lia, D. Chen, Y. Chen, Chin. J. Chem. Phys. 23 (2010) 534-548.
- [5] M.A. Montero, J.L.Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, J. Phys. Chem. C 217 (2013) 25269-25275.
- [6] M.A. Montero, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, J. Power Sources 254 (2014) 218-223.

Capítulo 3

Oxidación de HCOOH sobre metales: Rol del CO_{ad}

3.1 Introducción

Como ya fue expresado en el capítulo 1, la celda de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC) presenta la siguiente reacción anódica (FAO),



El mecanismo de la reacción involucra tres especies adsorbidas, CO_{ad}, HCOO_{ad} y OH_{ad}. Este resulta notoriamente más simple que los correspondientes a las reacciones anódicas de las celdas de metanol directo (DMFC) y etanol directo (DEFC). Además, a diferencia de la oxidación de CO, su evaluación experimental se simplifica notoriamente debido a la ausencia de las complicaciones derivadas de la manipulación del CO gaseoso, como se describe en el capítulo 2.

3.1.1 Análisis de los mecanismos cinéticos

A pesar de la atención prestada a la reacción de oxidación de HCOOH sobre electrodos metálicos, particularmente sobre platino, su mecanismo cinético sigue siendo incierto. Los diferentes autores sólo coinciden en que el mecanismo de reacción implica básicamente dos vías paralelas, directa e indirecta respectivamente [1-11]. La ruta directa comienza a partir de la etapa de electroadsorción de HCOOH dando un intermedio activo que luego se oxida a CO₂. Mientras tanto, el intermediario monóxido de carbono adsorbido (CO_{ad}) se forma en la ruta indirecta. En este contexto, debe tenerse en cuenta que a temperatura ambiente el ácido fórmico es termodinámicamente inestable, ya que su descomposición mediante los procesos de deshidrogenación y deshidratación

tiene valores negativos de las energías libres de Gibbs de reacción, aunque las velocidades de reacción correspondientes son insignificantes. Sin embargo, en contacto con metales como los que usualmente se emplean como electrocatalizadores, la descomposición espontánea es fuertemente catalizada, involucrando especies adsorbidas [12-14]. En Electroquímica esta situación corresponde al potencial de circuito abierto (OCP). En consecuencia, los estudios cinéticos de la electrooxidación de ácido fórmico deben considerar la ocurrencia simultánea de ambos procesos, catalíticos (deshidrogenación y / o deshidratación) y electrocatalíticos (directos y / o indirectos), que están acoplados por intermediarios de reacción que son comunes a ambos.

Por otra parte, la revisión de la literatura indica que el estudio cinético de la FAO se llevó a cabo preferiblemente sobre la base de la respuesta voltamétrica en una solución de HCOOH con H₂SO₄ o HClO₄ como electrolito soporte [1-11]. Hay algunos estudios que también utilizaron mediciones cronoamperométricas [6-10]. Un avance importante se logró al acoplar técnicas espectroscópicas (ATR-FTIRS, ATR-SEIRAS, etc.) a los barridos voltamperométricos, lo que permitió la identificación de las especies adsorbidas, así como su localización en una dada región de potencial del barrido potenciodinámico [6-10,15-17]. Las especies detectadas a través de estas técnicas fueron CO_{ad} y HCOO_{ad}. También hay un consenso general en que sobre electrodos de platino la contribución de la ruta indirecta que involucra al CO_{ad} es casi insignificante [6-10,16]. En relación con la ruta directa, el HCOO_{ad} fue históricamente considerado como el intermediario activo, conduciendo a la formación de CO₂ a través de la siguiente etapa determinante de la velocidad [5],

$$HCOO_{ad} \rightarrow CO_2 + H^+ + e^- \quad (3.2)$$

Sin embargo, recientemente ha sido propuesto por diferentes autores que la reacción (3.2) no ocurre y que el HCOO_{ad} es sólo un espectador de la reacción [7,8,11,15]. Esta conclusión se basa en la ausencia de una relación lineal entre la intensidad de la banda del HCOO_{ad} en la señal espectroscópica (I_{HCOO}), que es una medida del cubrimiento superficial (θ_{HCOO}), y la corriente de oxidación (I). Se encontró que I_{HCOO} permanece invariante durante la aplicación de un pulso de potencial desde 1,2 V a 0,75 V [7] o una potenciostatización de 300 s a 0,7 V durante el barrido de potencial [15], mientras que la corriente I disminuye. Otro resultado extremadamente interesante obtenido en este último trabajo fue la

diferencia en el signo de las pendientes correspondientes a las derivadas (dI/dE y dI_{HCOO}/dE), medidas al reinicio del barrido anódico después de mantener el potencial a 0,7 V (Figuras 6a1 y 6d1 en la ref. 15). Este comportamiento se repitió para el barrido de potencial en la dirección catódica (Figuras 7a1 y 7d1 en la ref. 15). Estos resultados, junto con los correspondientes al barrido de potencial, se utilizaron para justificar el carácter de espectador-bloqueador de sitios adjudicado al HCOO_{ad}. Sin embargo, los resultados sólo demuestran que la reacción (3.2) no se verifica, lo cual no implica que el HCOO_{ad} no participe como intermediario de la FAO. Evidencia a favor de su participación en la reacción será mostrada más adelante.

Por otro lado, debe tenerse en cuenta que la interpretación de la dependencia corriente-potencial obtenida por barridos voltamperométricos es extremadamente compleja. En este caso la respuesta de la corriente está determinada básicamente por la suma de las contribuciones pseudocapacitivas debidas a la variación del cubrimiento de los diferentes intermediarios de reacción involucrados, pero también existen otras contribuciones debidas a los procesos de adsorción / desorción de aniones y a la readsorción del ácido fórmico. La dinámica de todos estos procesos, acoplados entre sí, configura un sistema complejo difícil de interpretar sin un modelo que establezca relaciones de causa-efecto. El problema es que tal modelo cinético debe incluir balances de masa diferenciales de todas las especies que participan en esos procesos dinámicos, constituyendo un sistema demasiado complejo para ser resuelto y obtener conclusiones confiables. Dado que el mecanismo de reacción es invariante independientemente del método experimental utilizado, las mediciones deberían diseñarse de forma tal de permitir una interpretación más sencilla de los resultados obtenidos, reduciendo al máximo las aproximaciones cinéticas a ser aplicadas.

En este contexto, en el presente capítulo se describirá el estudio de la reacción de oxidación del ácido fórmico sobre Pt, Pd, Ir, Rh y Au con énfasis en la dilucidación del papel desempeñado por los intermediarios adsorbidos CO_{ad} y HCOO_{ad}. Para ello se utilizarán técnicas de cronoamperometría en estado estacionario acoplada con *stripping* voltamperométrico, voltametría cíclica y dependencia temporal del potencial a circuito abierto.

3.1.2 Rol del proceso de descomposición espontánea del HCOOH

Como ya se indicó en el ítem 3.1.1, en solución líquida el ácido fórmico también se puede descomponer mediante catalizadores sólidos, principalmente los mismos metales utilizados en la oxidación electrocatalítica. Esta reacción tiene lugar a través de dos posibles procesos químicos, la deshidrogenación,



y la deshidratación,



Las energías libres de Gibbs de ambas reacciones son negativas, por lo que ambas están termodinámicamente favorecidas [18]. Por lo tanto, la descomposición de ácido fórmico en soluciones acuosas sobre catalizadores metálicos se produce espontáneamente [19-23]. En este contexto, resulta de interés analizar la relación entre este proceso espontáneo y la reacción de electrooxidación.

Entre los diferentes metales que se emplean en ambas reacciones catalíticas y electrocatalíticas, uno de los más activos es el paladio, que tiene la característica de ser un metal que absorbe hidrógeno. Además, es aceptado que la descomposición de HCOOH sobre paladio en solución acuosa se verifica a través de la ruta de deshidrogenación, involucrando el hidrógeno adsorbido (H_{ad}) como intermediario [18,24,25], aunque de ser así el H_{ad} se debería absorber dentro de la matriz metálica (H_{ab}). La presencia de esta especie puede detectarse fácilmente en un electrodo de película delgada de Pd mediante la determinación del decaimiento del potencial a circuito abierto, donde se define la transición entre α-Pd / H y β-Pd / H a aproximadamente 0,05 V frente a RHE [26,27]. Por lo tanto, la reacción de electrooxidación del ácido fórmico sobre Pd también debería implicar hidrógeno adsorbido, así como una contribución en la corriente total medida debida a su oxidación.

Por otra parte el platino, a diferencia del paladio, cataliza la deshidratación del ácido fórmico, promoviendo la formación de CO_{ad}. Este hecho hace pensar que debe esperarse una marcada diferencia en el mecanismo de reacción de la FAO sobre ambos metales.

En este contexto, en este capítulo se mostrarán las evidencias que prueban cómo la descomposición catalítica espontánea afecta o determina la

electrooxidación del ácido fórmico sobre paladio, platino y los restantes metales analizados.

3.2 Estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico (FAO) sobre Pt

3.2.1 Parte experimental

Las determinaciones experimentales se llevaron a cabo en una celda de flujo. La misma fue diseñada y construida de forma tal que permite, operando a circuito cerrado y en flujo cuasi-pistón, el cambio de la solución electrolítica en unos segundos, evitando la mezcla de la solución anterior con la nueva. Los detalles de la misma fueron descriptos en el capítulo 2.

El electrodo de trabajo consistió en un disco de platino con un área geométrica de 0,28 cm². Un alambre Pt de alta área se utilizó como contraelectrodo. Finalmente, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de hidrógeno reversible (RHE) en una solución de H₂SO₄ 0,5 M.

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo casi en su totalidad en la celda de flujo. Se realizaron otros experimentos complementarios en un electrodo de disco rotante con el fin de evaluar aspectos difusionales de la reacción de oxidación del ácido fórmico. Estas experiencias se realizaron en una celda especialmente construida para el uso de un electrodo rotatorio. Se utilizaron dos soluciones de electrolito, solución de H₂SO₄ 0,5 M y solución de HCOOH x M + H₂SO₄ 0,5 M, siendo x = 0,1 M, 0,5 M, 1,0 M. Se prepararon con agua de alta pureza (PureLab, Elga LabWater) y reactivos de grado analítico. La solución de ácido sulfúrico se desaireó con gas nitrógeno de alta pureza (Air Products), mientras que las soluciones que contenían ácido fórmico fueron saturadas con nitrógeno o dióxido de carbono de alta pureza (Air Products) cuando se requiere evaluar teóricamente el potencial de equilibrio de la FAO. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (25 °C).

3.2.1.1 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP)

Con el fin de establecer la presencia de intermediarios adsorbidos originados en la descomposición espontánea de HCOOH catalizada por platino,

las mediciones de OCP se llevaron a cabo en solución 0,5 M HCOOH + 0,5 M H_2SO_4 en la celda de flujo. El electrodo de trabajo se polarizó primero a 1,2 V durante 1 min para oxidar cualquier especie adsorbida y luego se abrió el circuito, permitiendo que los procesos que se verifican en la interfase electrodo / solución evolucionaran espontáneamente. La variación del OCP en el tiempo se registró durante 10 min y luego se cerró el circuito eléctrico al potencial alcanzado en este momento. Manteniendo este potencial, la solución se cambió a H_2SO_4 0,5 M y luego se aplicó una *stripping* voltamperométrico a una velocidad de barrido de $0,05 \text{ V s}^{-1}$ hasta 1,4 V en la dirección anódica, seguida por el barrido voltamperométrico en dirección catódica hasta 0,05 V.

3.2.1.2 Mediciones de la curva corriente-potencial de la FAO

El estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico se llevó a cabo mediante la aplicación de un programa de potencial en solución HCOOH x M + H_2SO_4 0,5 M ($x = 0,1 \text{ M}, 0,5 \text{ M}, 1,0 \text{ M}$), que comenzó manteniendo el potencial a 1,2 V durante 1 min con el fin de oxidar cualquier especie que pudiera estar adsorbida sobre la superficie del electrodo. A continuación, se aplicó un pulso de potencial a un valor deseado ($0,3 \text{ V} \leq E_s \leq 0,9 \text{ V}$) y la corriente resultante se registró como una función del tiempo durante 10 min. El valor de la corriente medido en este momento se asignó al potencial aplicado. Después de este período y manteniendo este potencial, la solución electrolítica se cambió a H_2SO_4 0,5 M. A continuación, se aplicó un *stripping* voltamperométrico a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ desde este potencial hasta 1,4 V en la dirección anódica seguida por el barrido catódico hasta 0,05 V.

Las mediciones cronoamperométricas se complementaron con voltamperometría cíclica, llevada a cabo en las tres concentraciones diferentes de HCOOH (0,1 M, 0,5 M y 1,0 M) a una velocidad de barrido de $0,01 \text{ V s}^{-1}$ entre 0,2 y 1,2 V.

3.2.2 Resultados

3.2.2.1 Caracterización del área del electrodo

La superficie real del electrodo de trabajo utilizado en celda de flujo se evaluó a partir de la carga de hidrógeno depositada a subpotencial (*underpotential deposited hydrogen*, H_{UPD}), medida a partir del perfil potenciodinámico registrado a 0,05 V s⁻¹ en la solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂, siendo el límite inferior del barrido de potencial 0,07 V [28]. La carga resultante, después de descontar la contribución de la capacidad de la doble capa, representa el 77% de una monocapa de H_{UPD}. El valor obtenido fue de 97,3 μC y, por lo tanto, teniendo en cuenta que la carga de deposición de una monocapa es de 218 μC cm², el área electroquímica resultante es de 0,58 cm². Como el área geométrica es de 0,28 cm², el factor de rugosidad correspondiente es igual a 2,05.

3.2.2.2 Potencial a circuito abierto (OCP) y *stripping* voltamperométrico

La Figura 3.1a muestra la dependencia transitoria del OCP registrado en la solución HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M. Se observa en primer lugar una disminución lenta del potencial durante aproximadamente 80 s, correspondiente a la reducción del óxido de Pt por el HCOOH [29]. Este es un proceso químico lento, aún más si se tiene en cuenta que el espesor del óxido debería ser menor que el de una monocapa. Después de un decaimiento rápido del potencial se alcanza una meseta, siendo el valor del OCP después de 10 min igual a 0,25 V.

La respuesta del *stripping* voltamperométrico aplicado después de la medición del OCP en la solución de H₂SO₄ 0,5 M se muestra en la Figura 3.1b. Este perfil exhibe un pico anódico a aproximadamente 0,76 V, que es el mismo que el observado para la oxidación del CO_{ad}.

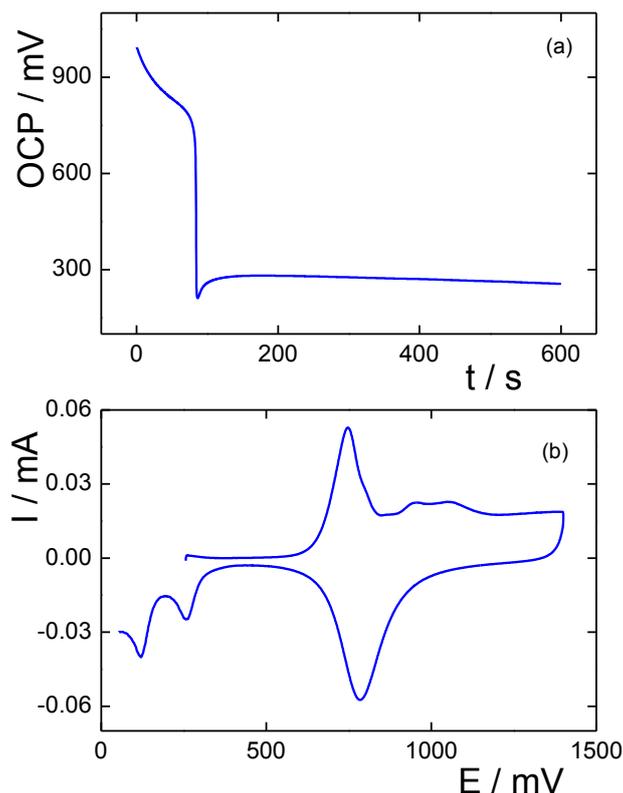


Fig. 3.1: (a) Transiente OCP después de polarización a 1,2 V sobre Pt en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M; (b) *Stripping* voltamperométrico después de (a) a 0,05 V s⁻¹ en H₂SO₄ 0,5 M.

3.2.2.3 Electrooxidación del ácido fórmico sobre platino

Las mediciones cronoamperométricas de la oxidación del ácido fórmico se llevaron a cabo en las soluciones HCOOH x M + H₂SO₄ 0,5 M (x = 0,1 , 0,5 , 1,0), en el rango de potencial 0,3 V ≤ E_s ≤ 0,9 V. La dependencia de los valores de corriente medidos después de 10 min de potenciostatización en función del potencial aplicado se muestra en la Figura 3.2a para los tres valores de concentración de la solución de HCOOH. Se observa un marcado incremento de la corriente entre 0,4 y 0,5 V y una pronunciada disminución a partir de 0,8 V, independientemente de la concentración de ácido fórmico. Además, la Figura 3.3 ilustra los resultados de los *strippings* voltamperométricos en solución de H₂SO₄ 0,5 M aplicados después de la cronoamperometría. Se muestran los perfiles potenciodinámicos correspondientes al caso de la solución HCOOH x M + H₂SO₄ 0,5 M y diferentes valores del potencial del pulso.

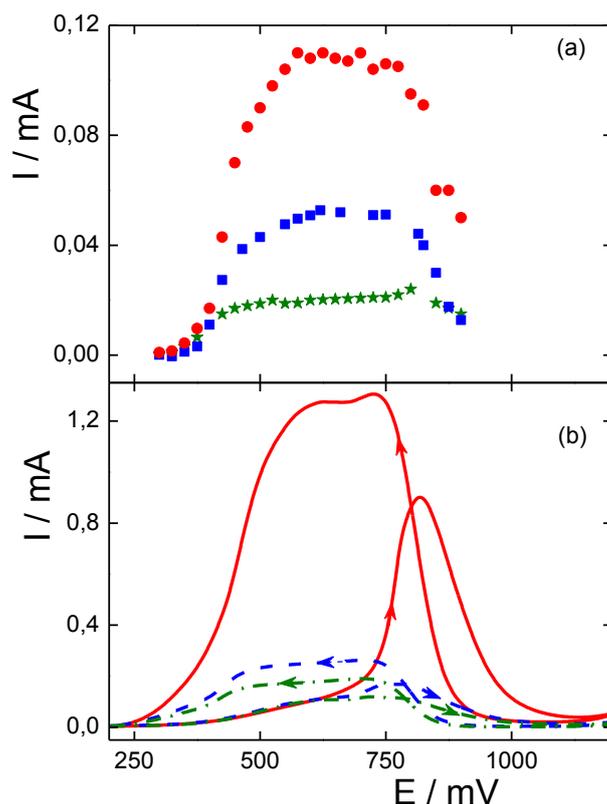


Fig. 3.2: (a) Corriente de estado estacionario obtenida después de 10 min de polarización a diferentes potenciales sobre Pt en $\text{HCOOH } x \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5 M}$. x : (●) 1 M; (■) 0,5 M; (★) 0,1 M. (b) Barridos potenciodinámicos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$. (línea continua) 1 M; (línea de rayas) 0,5 M; (línea de rayas y puntos) 0,1 M.

El pico de oxidación a 0,76 V, ya observado después de las mediciones de OCP, se obtiene también para los pulsos de potencial inferiores a 0,6 V, indicando la misma naturaleza de las especies adsorbidas en ambos casos. Mientras tanto, para valores de potencial superiores a 0,6 V, el perfil es el mismo que el correspondiente al voltamograma blanco. Se evaluó la carga del pico de *stripping* (calculado como la diferencia entre el área voltamétrica bajo el pico y la que corresponde al voltamograma blanco) para cada pulso de potencial. Esta carga es una medida de la cantidad de intermediario de reacción irreversiblemente adsorbido sobre la superficie del electrodo cuando la reacción fue interrumpida por la sustitución de la solución (por la de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5 M}$) con el circuito eléctrico cerrado. La dependencia de esta carga con el valor del potencial del pulso se muestra en la Figura 3.4. Debe observarse que la comparación de

estos resultados con los mostrados en la Figura 3.2a indica claramente que cuando la concentración de intermediario adsorbido es máxima, la corriente de oxidación del ácido fórmico es casi insignificante. Por el contrario, en el intervalo de potenciales donde tiene lugar la reacción, la cantidad de especies irreversiblemente adsorbidas es nula.

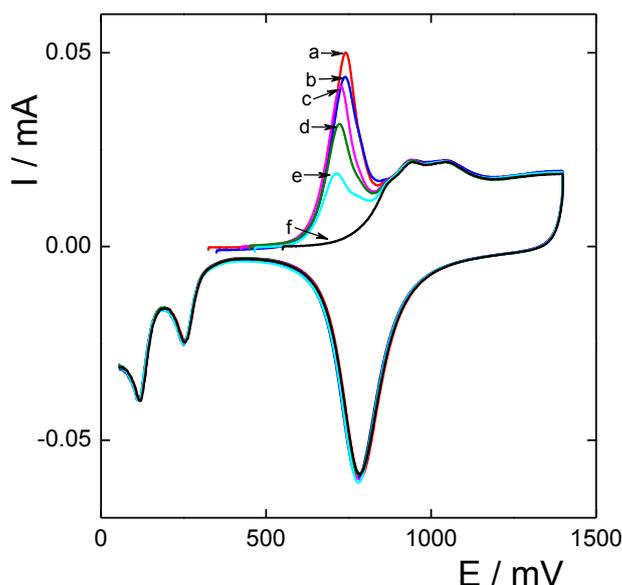


Fig. 3.3: *Stripping* voltamperométrico a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ después de 10 min de polarización en HCOOH $0,5 \text{ M}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$. Es: (a) $0,325 \text{ V}$; (b) $0,350 \text{ V}$; (c) $0,425 \text{ V}$; (d) $0,450 \text{ V}$; (e) $0,465 \text{ V}$; (f) $0,500 \text{ V}$.

Además, la Figura 3.2b muestra los perfiles corriente-potencial obtenidos mediante la aplicación de un barrido potenciodinámico a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ en las soluciones $\text{HCOOH } x \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ M}$ ($x = 0,1; 0,5; 1,0$). Se puede apreciar en cada caso la histéresis bien conocida entre el ciclo anódico y el ciclo catódico, siendo el perfil de este último más similar a la respuesta correspondiente al estado estacionario (Figura 3.2a). Sin embargo, los valores de la corriente son casi un orden de magnitud mayor en el caso del perfil voltamperométrico con respecto al estado estacionario.

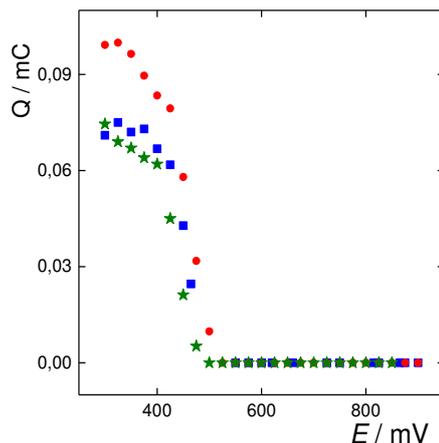


Fig. 3.4: Carga del pico de *stripping* voltamperométrico para diferentes potenciales de polarización en HCOOH x M + H₂SO₄ 0,5 M. x : (●) 1 M; (■) 0,5 M; (★) 0,1 M.

3.2.2.4 Respuesta de la FAO a la variación de la concentración de HCOOH

La celda de flujo diseñada para esta tesis permite el reemplazo completo de la solución electrolítica en pocos segundos, manteniendo el electrodo polarizado a un potencial dado. Por lo tanto, fue posible analizar el comportamiento cinético de la oxidación del ácido fórmico en etapas sucesivas de cambios de concentración, donde se reemplazó la solución manteniendo el potencial aplicado durante todo el proceso. El experimento se inició mediante la aplicación de un pulso de potencial dado en la solución que contiene el reactivo, HCOOH x M + H₂SO₄ 0,5 M ($x = 0,1$ M, 0,5 M, 1,0 M), durante un cierto período de tiempo. Manteniendo este potencial, la solución fue reemplazada por la del electrolito soporte (H₂SO₄ 0,5 M) y se mantuvo durante otro periodo de tiempo. A continuación, la solución se cambió de nuevo a la que contenía HCOOH y esta secuencia se repitió varias veces. La Figura 3.5 muestra la respuesta obtenida cuando el electrodo se sometió a un pulso de potencial a 0,6 V y la concentración de la solución que contenía HCOOH fue $x = 0,1$ M. En este caso la secuencia se repitió tres veces. Es importante notar la alta velocidad a la que se anula la reacción en la solución de electrolito soporte, así como su recuperación inmediata cuando la solución vuelve a ser la que contiene HCOOH.

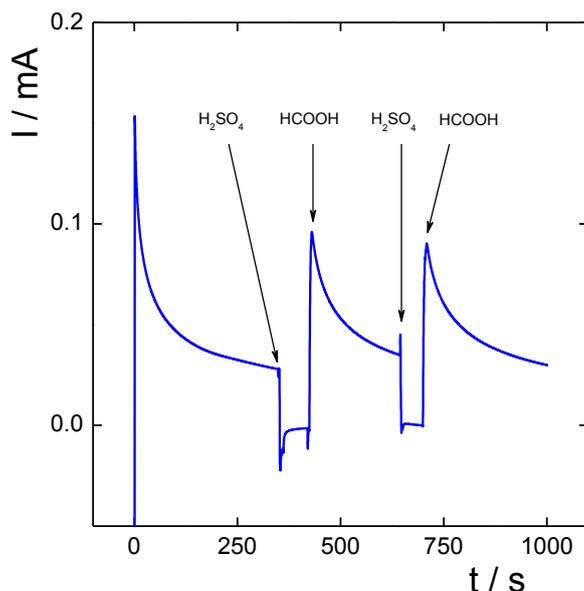


Fig. 3.5: Efecto de pulsos de concentración de HCOOH sobre la respuesta cronoamperométrica a $E = 0,6 \text{ V}$ en HCOOH $0,1 \text{ M}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$.

3.2.2.5 Efecto de la adsorción de CO en la FAO

Es bien conocido que la capa de monóxido de carbono adsorbido está presente en la superficie del electrodo durante la oxidación del ácido fórmico, ya que hay muchas evidencias espectroscópicas [7,8,15-17]. Sin embargo, a diferencia de la reacción de electrooxidación del CO ($E > 0,9 \text{ V}$) [30], la FAO se verifica a potenciales significativamente más bajos ($0,5 \text{ V} \leq E \leq 0,9 \text{ V}$). Por lo tanto, la adición de CO en la solución donde la FAO está teniendo lugar podría dar información sobre el papel del CO_{ad} en ella. Así, se realizó el siguiente experimento, llevado a cabo en una celda convencional debido a las precauciones que se deben tomar para el uso de CO gaseoso. Se aplicó al electrodo de trabajo un pulso de potencial de $0,6 \text{ V}$ en la solución de HCOOH $0,5 \text{ M}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ con burbujeo de gas nitrógeno durante 400 s . Luego el N_2 fue reemplazado por CO durante un período de otros 400 s . Finalmente, el CO fue desplazado por N_2 y la potenciostatización se mantuvo durante otros 1200 s . La Figura 3.6 muestra la respuesta de la corriente en función del tiempo, donde se puede observar que inmediatamente después de la sustitución del nitrógeno por CO la corriente descendió a cero. Después de esto, cuando el CO fue

sustituido por N₂, la corriente continúa siendo cero a pesar de que el ácido fórmico está siempre presente en la solución electrolítica.

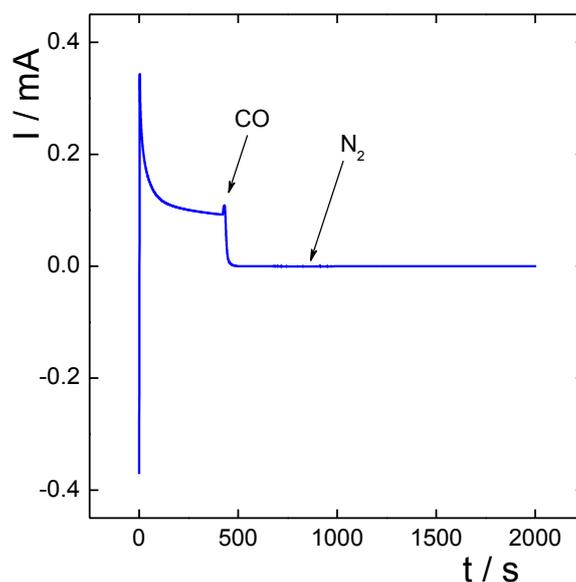


Fig.3.6: Efecto del burbujeo de CO sobre la respuesta cronoamperométrica a $E = 0,6 \text{ V}$ en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M.

3.2.2.6 Efecto de la rotación del electrodo en la FAO

En el contexto del estudio llevado a cabo, también se consideró importante determinar si existe alguna contribución difusional sobre la velocidad de la reacción de oxidación del ácido fórmico. Así, se evaluó la dependencia de la corriente de oxidación con la velocidad de rotación del electrodo. El experimento se realizó en una celda especialmente construida para el uso de un electrodo rotatorio. Se aplicó un pulso de potencial de 0,6 V en la solución HCOOH 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M y durante la potenciostatización se varió la velocidad de rotación en el intervalo comprendido entre 200 y 3000 rpm, aumentando así como disminuyendo el valor aplicado. La Figura 3.7 muestra la gráfica corriente-tiempo resultante, donde se puede observar que la velocidad de rotación no tiene ninguna influencia sobre la corriente.

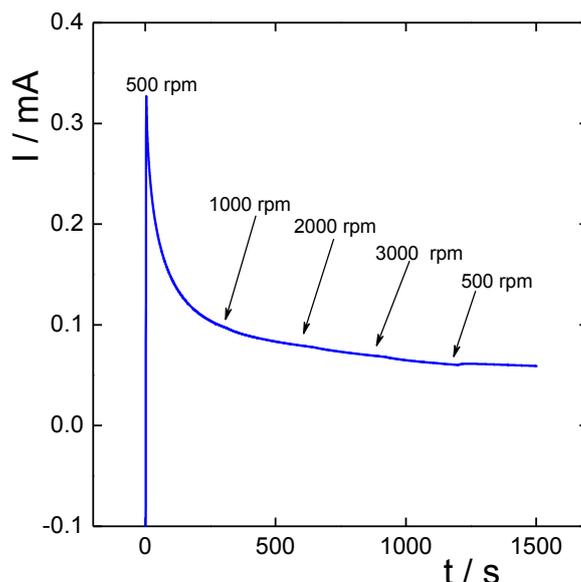


Fig. 3.7: Efecto de la rotación del electrodo sobre la respuesta cronoamperométrica a $E = 0,6$ V en HCOOH 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M.

3.2.3 Discusión de los resultados sobre Pt

La reacción de oxidación del ácido fórmico (3.1) se estudió en solución de HCOOH 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M conteniendo CO₂, siendo $x = 0,1$ M, 0,5 M y 1 M, en una celda de flujo mediante mediciones cronoamperométricas. El diseño especial de la celda permitió un rápido reemplazo de la solución electrolítica, en pocos segundos, permitiendo por primera vez la evaluación de los intermediarios de reacción irreversiblemente adsorbidos en la solución de electrolito de soporte (H₂SO₄ 0,5 M), mediante aplicación de *stripping* voltamperométrico. Estos experimentos se complementaron también con otras determinaciones (circuito abierto, soluciones saturadas de CO, electrodo de disco rotante) con el fin de dilucidar qué intermediarios de reacción participan en el mecanismo de reacción.

El primer resultado analizado aquí corresponde al comportamiento del electrodo de platino cuando se sumerge en la solución que contiene HCOOH a circuito abierto. Como ya se ha indicado, es bien sabido que el Pt es un buen catalizador para la descomposición espontánea de ácido fórmico [15]. Se encontró que el valor del OCP en la solución 0,5 M HCOOH + 0,5 M H₂SO₄ es igual a 0,25 V (Figura 3.1a). El *stripping* voltamperométrico realizado a partir de

este potencial en la solución libre de HCOOH (Figura 3.1b) muestra un pico de electrooxidación a 0,76 V. Tanto las evidencias electroquímicas [31,32] como espectroscópicas [7,8,15-17] indican que este pico corresponde a la especie CO_{ad}. Por lo tanto, se considera que en estas condiciones se produce la siguiente reacción de adsorción disociativa espontánea,



La reacción (3.5) es la primera etapa del proceso espontáneo, independiente del potencial, de deshidratación del ácido fórmico catalizada por el platino. El CO_{ad} formado podría participar de otras reacciones si el potencial del electrodo se incrementa con respecto al valor del OCP. Teniendo en cuenta este resultado y con el fin de dilucidar el comportamiento del electrodo de Pt frente a la electrooxidación del ácido fórmico, se comparan las respuestas corriente - potencial en estado estacionario (Figura 3.2a) con las correspondientes a los perfiles voltamperométricos mostrados en la Figura 3.2b. Como ya se ha mencionado, los valores de corriente correspondientes al barrido catódico son casi un orden de magnitud mayores que los del estado estacionario. Esta diferencia indica claramente la significativa contribución pseudocapacitiva originada en la variación continua del cubrimiento superficial de las especies adsorbidas, la que dificulta la interpretación. Por lo tanto, el énfasis se pone en el análisis de la dependencia *I-E* en el estado estacionario (Figura 3.2a). Se puede observar que en todos los casos la FAO tiene lugar en el rango de potencial comprendido entre 0,40 y 0,90 V. Los *strippings* voltamperométricos, registrados después de cada pulso de potencial, revelan la cantidad de intermediarios de reacción irreversiblemente adsorbidos en cada caso (Figura 3.3). Estos perfiles muestran un pico de electrooxidación único asignado a CO_{ad}, como en la respuesta obtenida después de la medición de OCP (Figura 3.1b). La correspondiente variación de las cargas del pico de electrooxidación en función de los potenciales de polarización se muestra en la Figura 3.4. Es importante resaltar que esta dependencia está de acuerdo con la variación de la intensidad de la banda integrada para el CO_{ad} (*I_{CO}*) en función del potencial, la que es proporcional al cubrimiento superficial correspondiente, medida por H. Okamoto et al. [15]. Estos resultados fueron obtenidos aplicando un barrido anódico a 0,1 V s⁻¹ simultáneamente con espectroscopía ATR-SEIRAS para CO_{ad} adsorbido en forma lineal. Teniendo en cuenta que estos perfiles

voltamperométricos muestran histéresis entre los barridos anódico y catódico y que los pulsos cronoamperométricos en estado estacionario aplicados en el presente trabajo comenzaron a 1,2 V, donde la superficie de Pt está parcialmente oxidada, hasta el potencial seleccionado, se considera más apropiado comparar la respuesta en estado estacionario con los del barrido potenciodinámico catódico. Por otra parte, se puede evaluar el cubrimiento superficial de CO_{ad} correspondiente (θ_{CO}) a partir de las cargas de pico obtenidas a partir del *stripping* voltamperométrico (Figura 3.4), sobre la base de que la monocapa de CO_{ad} sobre platino policristalino se alcanza con una carga de 287 $\mu\text{C cm}^{-2}$ [33]. Los valores máximos de cubrimiento, obtenidos en el intervalo de potencial de 0,30 - 0,35 V, para las diferentes concentraciones de HCOOH son 0,42 (0,1 M), 0,45 (0,5 M) y 0,59 (1,0 M). Estos valores son inferiores a los correspondientes a la saturación ($\theta_{CO}^{sat} = 0,66$), que se alcanzó en el caso de la electroadsorción de CO [33] o electrooxidación [30]. Estos valores más bajos de θ_{CO} explican la razón por la que su electrooxidación durante la FAO tiene lugar 0,50 V más catódica que en el caso de la reacción de oxidación del CO (COOR), donde $E \geq 0,90$ V [30]. En el presente caso la fuente de CO_{ad} es la adsorción disociativa espontánea del HCOOH (reacción 3.5), que define un cubrimiento superficial menor que el de saturación y permite así la electroadsorción del agua sobre los sitios libres,



La reacción (3.6) es muy rápida y por lo tanto se considera en equilibrio a cualquier valor de potencial [30,34]. La misma comienza a observarse a $E \geq 0,50$ V en planos cristalinos de bajo índice del Pt [35] e incluso a potenciales inferiores en Pt policristalino [36]. La presencia de OH_{ad} junto con CO_{ad} explica la drástica disminución del CO_{ad} (Figura 3.4), debido a la siguiente reacción bien conocida,



Si el cubrimiento superficial del CO_{ad} fuera el correspondiente a la saturación y teniendo en cuenta que a estos potenciales no puede ser desplazado por el OH_{ad}, entonces no habría sitios libres y la reacción (3.6) no sería factible en esta región de potencial y por lo tanto tampoco la reacción (3.7), como en el caso de la COOR [30]. La dependencia corriente en función del tiempo obtenida cuando se agrega CO en la solución donde está teniendo lugar la FAO

(Figura 3.6) confirma este resultado. Se puede observar la inhibición total inmediata de la corriente, que permanece anulada después de la eliminación del CO en solución por burbujeo de N₂ durante más de 40 min. En este contexto, la reacción espontánea (3.5) seguida de las reacciones electroquímicas (3.6) y (3.7) definen una ruta de reacción en la región de potencial comprendida entre 0,4 V y 0,5 V, aunque su contribución a la oxidación del ácido fórmico no es significativa. Por lo tanto, debe considerarse otra ruta de reacción que involucre a otros intermediarios de reacción, para describir la FAO en el intervalo de potencial comprendido entre 0,5 y 0,9 V. En este sentido, debe tenerse en cuenta que la presencia de HCOO_{ad} se observó espectroscópicamente [7,10,15], originado en la siguiente reacción de electroadsorción,



Sin embargo, el *stripping* voltamperométrico (Figura 3.3) no muestra ninguna especie adsorbida en ese rango de potencial, lo que demuestra que este proceso de adsorción es altamente reversible. Esta conclusión se confirma con los resultados mostrados en la Figura 3.5, obtenidos manteniendo el potencial del electrodo a 0,6 V en la solución que contiene el reactivo (HCOOH 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M) durante un cierto periodo de tiempo. Luego, a potencial constante, la solución fue sustituida por la del electrolito soporte (H₂SO₄ 0,5 M), donde la corriente cayó inmediatamente a cero. Después, cuando la solución se cambió nuevamente por la que contiene HCOOH, la corriente se restableció instantáneamente. Como puede observarse en la Figura 3.5, esta secuencia se repitió varias veces con el mismo resultado, indicando un comportamiento altamente reversible del intermediario de reacción. Este resultado también es apoyado por evidencias espectroscópicas [6-8,15], que muestran que la única especie adsorbida para E > 0,5 V es el HCOO_{ad}.

El problema que sigue sin resolverse es la ausencia de una relación lineal entre la corriente de la FAO y θ_{HCOO} , lo que invalida la reacción (3.2) [7,15]. En este sentido, la consideración del HCOO_{ad} como un espectador-bloqueador de sitios no está de acuerdo con los perfiles $I(E)$ y $\theta_{HCOO}(E)$. El valor máximo de θ_{HCOO} (cerca de 0,65 V, Figura 2a4 en la referencia [15]), que debería producir una inhibición máxima de la reacción, no es acompañado por una disminución de la corriente [7,15]. Además, ninguna de las propuestas alternativas (adsorción

débil de HCOO⁻, etc.) puede explicar los resultados obtenidos por H. Okamoto et al. [15], explicados en la Introducción. En este contexto, es razonable considerar que el OH_{ad} originado en la electroadsorción de agua (3.6) permite la siguiente reacción química superficial,



Así, la reacción (3.9) se propone como la etapa determinante de la velocidad de la FAO y, junto con las reacciones (3.6) y (3.8), define la ruta de reacción principal. El mecanismo cinético propuesto, en el que HCOO_{ad} se convierte en un intermediario de reacción, está de acuerdo con todos los resultados experimentales obtenidos para la FAO. Por ejemplo, la invariancia en el tiempo de θ_{HCOO} [15] cuando el barrido de potencial se detiene a 0,7 V en ambas direcciones, anódica (Figuras 6a2 y 6d2) y catódica (Figuras 7a2 y 7d2) [15]. Un comportamiento similar fue observado por Y.X. Chen et al. [7] durante un pulso de potencial de 1,2 V a 0,75 V (Figura 6c en la referencia [7]). Esta invariancia se acompaña de una disminución de la corriente, que no puede asignarse a una contribución de la difusión del HCOOH, ya que el transitorio de la Figura 3.7 demuestra claramente que la corriente de la FAO no se ve afectada por cambios en la velocidad de rotación. Dicha disminución debería originarse en una lenta disminución del cubrimiento superficial de OH_{ad} debido a la adsorción lenta del anión HSO₄⁻, hasta alcanzar el cubrimiento de estado estacionario. Otro resultado muy importante puede observarse en las figuras mencionadas anteriormente de la referencia [15], que se relaciona con el signo diferente de las pendientes de la curva corriente - potencial (dI / dE) y de la intensidad de banda del HCOO_{ad} (dI_{HCOO} / dE), cuando se reanuda el barrido de potencial después del mantenimiento del potencial en 0,7 V (Figuras 6 y 7 en la referencia [15]). Este resultado, que no recibió mucha atención, contiene información sustancial sobre el mecanismo cinético de la FAO. El aumento de θ_{HCOO} observado cuando se reinicia el barrido anódico (Figura 6d1 [15]) implica que los sitios activos liberados por la reacción (3.9) son preferiblemente ocupados por HCOO_{ad}, produciendo una disminución en θ_{OH} . Este proceso modifica la velocidad de la reacción (3.9), ya que es proporcional al producto $\theta_{HCOO} \theta_{OH}$. Por lo tanto, para determinar la influencia en la velocidad de reacción de dicha ocupación preferencial, se realizó un balance de los sitios activos al

comienzo del barrido potenciodinámico después del mantenimiento del potencial (véase el Apéndice). Puede demostrarse a partir de este balance que la pendiente de la dependencia corriente - potencial en este punto ($^{\circ}$) verifica la siguiente expresión,

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)^{\circ} \propto \theta_{OH}^{\circ} - \theta_{HCOO}^{\circ} \quad (3.10)$$

La ecuación (3.10) demuestra que cuando $\theta_{HCOO}^{\circ} > \theta_{OH}^{\circ}$, como en estas condiciones experimentales, se verifica simultáneamente que,

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)^{\circ} < 0 \quad (3.11)$$

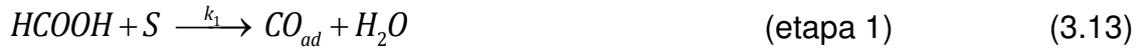
$$\left(\frac{d\theta_{HCOO}}{dE}\right)^{\circ} > 0 \quad (3.12)$$

Las ecuaciones (3.11) y (3.12) están de acuerdo con los resultados experimentales. Los autores llevaron a cabo también el barrido potenciodinámico en la dirección catódica después de mantener el potencial a 0,7 V durante 300 s (Figuras 7a1 y 7d1 en la referencia [15]). Como es de esperar, la corriente y la intensidad de la banda del HCOO_{ad} toman los mismos valores que en el caso anterior, así como las respectivas pendientes, y por lo tanto θ_{HCOO}° y θ_{OH}° tendrán también los mismos valores. Estos resultados validan la hipótesis de que la FAO en solución ácida procede básicamente a través de la ruta que implica la electroadsorción altamente reversible del ácido fórmico (reacción 3.8) seguida por la reacción superficial (3.9), etapa determinante de la velocidad, que involucra al OH_{ad} generado por el agua (reacción 3.6).

3.2.4 Resolución del mecanismo cinético de la FAO sobre Pt

En base a los resultados descritos en el ítem 3.2.3, se propone un mecanismo cinético para la reacción de oxidación del ácido fórmico sobre platino, se resuelven las ecuaciones cinéticas en estado estacionario y finalmente se realiza la correlación de las dependencias experimentales corriente - potencial, con la evaluación de las constantes cinéticas correspondientes. A pesar de los numerosos tratamientos cinéticos ya publicados para la FAO, según nuestro conocimiento este es el primer estudio que propone un mecanismo, su resolución y su posterior aplicación a la correlación de resultados experimentales.

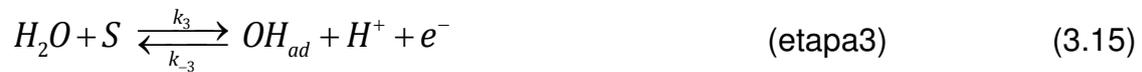
El mecanismo que se propone consta de cinco etapas. La primera de ellas es la adsorción disociativa espontanea del HCOOH, que se considera irreversible,



donde S es un sitio activo sobre la superficie del electrodo. La otra reacción que involucra al HCOOH, que depende del potencial, conduce a la especie adsorbida HCOO_{ad},



La electrosorción de agua también forma parte del mecanismo cinético, produciendo OH_{ad},



La formación del producto CO₂ tiene lugar a través de las siguientes etapas, que se consideran irreversibles,



El mecanismo cinético está constituido por dos rutas. Las etapas (1), (3) y (4) constituyen la ruta del CO_{ad} que se verifica a bajos potenciales (E < 0,50 V). Por otro lado, la ruta del HCOO_{ad} está formada por las etapas (2), (3) y (5) y tiene lugar a potenciales mayores a 0,4 V.

3.2.4.1 Deducción de las ecuaciones cinéticas

En estado estacionario, la densidad de corriente (*j*) de la reacción de oxidación está relacionada con las velocidades de reacción (*v_i*) de las etapas electroquímicas (2), (3) y (4) mediante la siguiente expresión,

$$j = F(v_2 + v_3 + v_4) \quad (3.18)$$

Las siguientes relaciones también son válidas,

$$v_3 = v_4 + v_5 \quad (3.19)$$

$$v_2 = v_5 \quad (3.20)$$

Las correspondientes velocidades de reacción de las etapas elementales están dadas por las siguientes expresiones,

$$v_1 = k_1^* c_{\text{HCOOH}} (1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{HCOO}} - \theta_{\text{OH}}) \quad (3.21)$$

$$v_2 = k_2^* c_{\text{HCOOH}} (1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{HCOO}} - \theta_{\text{OH}}) e^{\alpha fE} - k_{-2}^* c_{\text{H}^+} \theta_{\text{HCOO}} e^{-(1-\alpha)fE} \quad (3.22)$$

$$v_3 = k_3 (1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{HCOO}} - \theta_{\text{OH}}) e^{\alpha fE} - k_{-3}^* c_{\text{H}^+} \theta_{\text{OH}} e^{-(1-\alpha)fE} \quad (3.23)$$

$$v_4 = k_4 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{OH}} e^{\alpha fE} \quad (3.24)$$

$$v_5 = k_5 \theta_{\text{HCOO}} \theta_{\text{OH}} \quad (3.25)$$

θ_i es el cubrimiento superficial del intermediario adsorbido i (i : OH_{ad}, HCOO_{ad}, CO_{ad}), que se define como la relación entre la cantidad de especie adsorbida i y la que corresponde a la saturación de la superficie. $k_{\pm j}$ es la constante específica de la velocidad de reacción de la etapa j , siendo j : (1), (2), (3), (4), (5) en el sentido directo (+) e inverso (-). c_m es la concentración de la especie m (m : HCOOH, H⁺). Las constantes k_1 , k_2 , k_{-2} y k_{-3} quedan definidas de la siguiente forma: $k_1 = k_1^* c_{\text{HCOOH}}$; $k_2 = k_2^* c_{\text{HCOOH}}$; $k_{-2} = k_{-2}^* c_{\text{H}^+}$; $k_{-3} = k_{-3}^* c_{\text{H}^+}$. α es el factor de simetría, considerado igual para las etapas electroquímicas (2), (3) y (4). Finalmente, E es el potencial referido a RHE en la solución electrolítica y $f = F/RT$.

La resolución del mecanismo cinético, incluyendo ambas rutas, requiere ecuaciones en función del potencial para el cubrimiento superficial de los tres intermediarios de reacción adsorbidos $\theta(E)$. Estas expresiones pueden obtenerse aplicando la condición de estado estacionario a cada una de ellas ($d\theta / dt = 0$). Sin embargo, para el caso particular del CO_{ad}, $\theta_{\text{CO}}(E)$ se evaluó por cronoamperometría y voltametría de *stripping*, como se describe en el ítem 3.2. La correspondiente dependencia experimental (Fig. 3.4) se correlacionó con la siguiente función,

$$\theta_{\text{CO}}(E) = \frac{a}{1 + e^{b(E-c)}} \quad (3.26)$$

En la ecuación (3.26) a , b y c son coeficientes calculados a partir de la correlación. Por otra parte, la condición de estado estacionario aplicada a OH_{ad} y HCOO_{ad} conduce a las siguientes expresiones,

$$\frac{d\theta_{OH}}{dt} = k_3(1 - \theta_{CO} - \theta_{HCOO} - \theta_{OH})e^{\alpha fE} - k_{-3}\theta_{OH}e^{-(1-\alpha)fE} - k_4\theta_{CO}\theta_{OH}e^{\alpha fE} - k_5\theta_{HCOO}\theta_{OH} = 0 \quad (3.27)$$

$$\frac{d\theta_{HCOO}}{dt} = k_2(1 - \theta_{CO} - \theta_{HCOO} - \theta_{OH})e^{\alpha fE} - k_{-2}\theta_{HCOO}e^{-(1-\alpha)fE} - k_5\theta_{HCOO}\theta_{OH} = 0 \quad (3.28)$$

A partir de las ecuaciones (3.27) y (3.28) se obtienen dos ecuaciones para θ_{OH} ,

$$\theta_{OH} = \frac{k_3(1 - \theta_{CO} - \theta_{HCOO})e^{\alpha fE}}{k_3 e^{\alpha fE} + k_{-3}e^{-(1-\alpha)fE} + k_4\theta_{CO}e^{\alpha fE} + k_5\theta_{HCOO}} \quad (3.29)$$

$$\theta_{OH} = \frac{k_2(1 - \theta_{CO} - \theta_{HCOO})e^{\alpha fE} + k_{-2}\theta_{HCOO}e^{-(1-\alpha)fE}}{k_2 e^{\alpha fE} + k_5\theta_{HCOO}} \quad (3.30)$$

Sustituyendo la ecuación (3.26) en las ecuaciones (3.29) y (3.30) y luego igualando, se obtiene la expresión implícita para $\theta_{HCOO}(E)$. Así, se obtuvo el sistema de ecuaciones para la correlación de la curva experimental $j(E)$. Esta curva se obtuvo previamente para tres valores diferentes de la concentración de HCOOH (0,1 M, 0,5 M y 1 M) en H₂SO₄ 0,5 M (Figura 3.2a).

3.2.4.2 Correlación de los resultados experimentales

Tabla 3.1: Coeficientes de la ecuación (3.26) obtenidos de la correlación de $\theta_{CO}(E)$ (Fig. 3.4).

CHCOOH	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
0,1 M	0,4175	57,9307	0,4351
0,5 M	0,4347	59,1717	0,4549
1,0 M	0,5775	45,3807	0,4576

El cubrimiento superficial del monóxido de carbono adsorbido (Figura 3.4) se correlacionó con la ecuación (3.26). Los valores de los coeficientes a , b y c se ilustran en la Tabla 3.1 para los tres valores diferentes de la concentración de HCOOH (0,1 M, 0,5 M y 1 M) en H_2SO_4 0,5 M. La calidad de la correlación se puede apreciar en la Fig. 3.8.

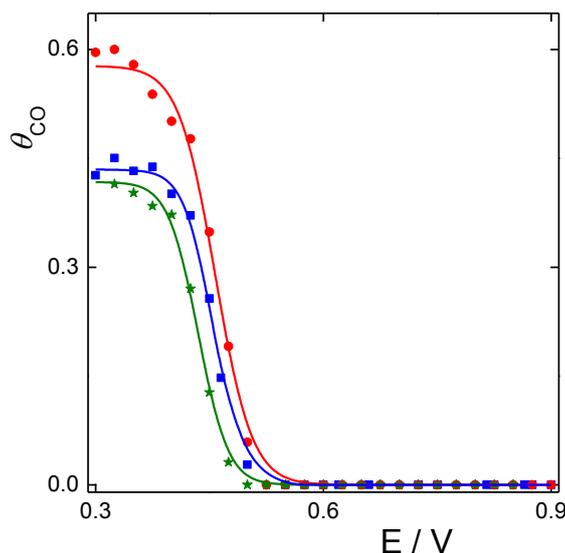


Fig. 3.8. Dependencia $\theta_{\text{CO}}(E)$. Experimental: (★) HCOOH 0,1 M; (■) HCOOH 0,5 M; (●) HCOOH 1 M (Fig. 3.4). (—) Correlación (ecuación 3.26).

La dependencia experimental de la densidad de corriente con el potencial en estado estacionario para la oxidación del ácido fórmico se correlacionó con el sistema de ecuaciones del mecanismo cinético propuesto deducidas en el ítem anterior. La correlación se realizó mediante el método de mínimos cuadrados no lineales, utilizando el software Micromath Scientist 3.1.

Las constantes cinéticas evaluadas se muestran en la Tabla 3.2 para las diferentes concentraciones de HCOOH. La calidad de la regresión se puede observar en las Figuras 3.9a (0,1 M), 3.10a (0,5 M) y 3.11a (1 M), donde los puntos son los datos experimentales y las líneas continuas son las curvas simuladas con las constantes cinéticas calculadas.

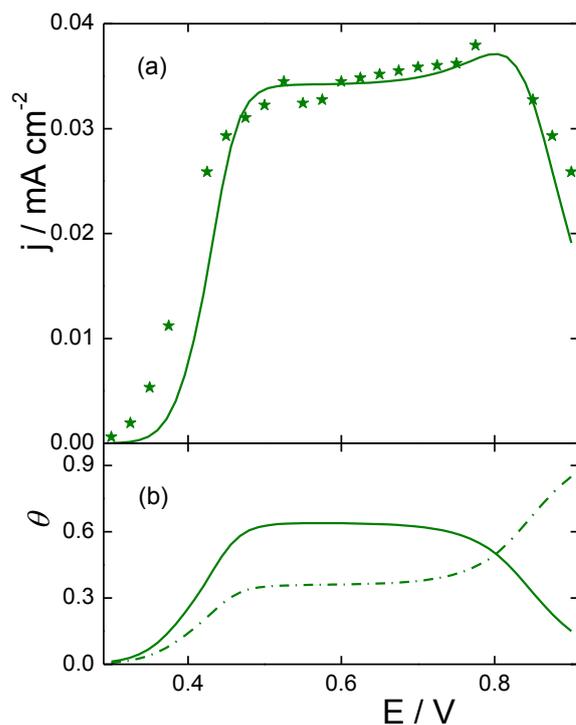


Fig. 3.9. (a) Dependencia $j(E)$ en HCOOH 0,1 M. (★) Datos experimentales; (—) Simulación. (b) Dependencias simuladas: (—) $\theta_{\text{HCOO}}(E)$; (---) $\theta_{\text{OH}}(E)$.

Tabla 3.2: Constantes cinéticas obtenidas por correlación de datos experimentales $j(E)$ (Figura 3.2a).

Constantes cinéticas($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	1M HCOOH	0.5M HCOOH	0.1M HCOOH
k_2	$8,013 \times 10^{-10}$	$2,99 \times 10^{-10}$	$5,298 \times 10^{-10}$
k_{-2}	0,0072	0,00406	0,0029
k_3	0,443	0,620	1,0198
k_{-3}	$6,4 \times 10^6$	$1,2 \times 10^7$	$9,98 \times 10^6$
k_4	$2,0 \times 10^{-13}$	$1,12 \times 10^{-13}$	$9,5 \times 10^{-14}$
k_5	$3,94 \times 10^{-9}$	$1,856 \times 10^{-9}$	$7,695 \times 10^{-10}$

Además, las Figuras 3.9b (0,1 M), 3.10b (0,5 M) y 3.11b (1 M) muestran las dependencias con el potencial del cubrimiento superficial del HCOO_{ad} (línea continua) y OH_{ad} (línea de rayas), obtenidas a partir de la simulación. Se puede apreciar que θ_{OH} aumenta hasta 0,5 V, donde alcanza una meseta y luego aumenta de nuevo a potencias superiores a 0,7 V. Mientras tanto, θ_{HCOO} muestra un comportamiento similar al de θ_{OH} hasta 0,75 V, aunque con mayores valores. Luego se observa una disminución en los valores de θ_{HCOO} , que coincide con la disminución de los valores de la densidad de corriente de la FAO.

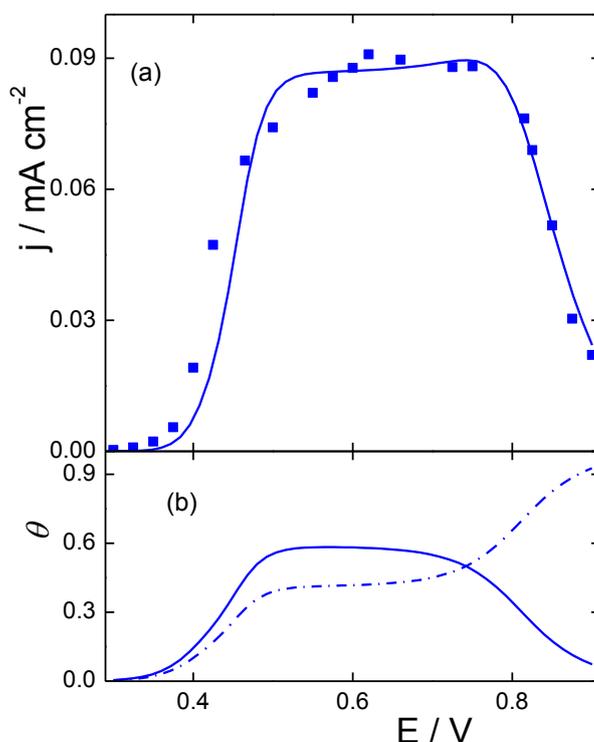


Fig. 3.10. (a) Dependencia $j(E)$ en HCOOH 0,5 M. (■) Datos experimentales; (—) Simulación. (b) Dependencias simuladas: (—) $\theta_{\text{HCOO}}(E)$; (---) $\theta_{\text{OH}}(E)$.

Aunque el cubrimiento superficial de HCOO_{ad} no pudo medirse debido a su rápida descomposición a circuito abierto, las curvas simuladas pueden compararse con las obtenidas por H. Okamoto et al. [15] por espectroscopía ATR-SEIRAS. La Figura 2a4 [15] muestra la dependencia de la intensidad de banda integrada del HCOO_{ad} durante la aplicación de voltamperometría cíclica a la velocidad de barrido más lenta dentro de las que se utilizaron en ese trabajo

(0,1 V s⁻¹) en una solución de HCOOH 0,1 M + H₂SO₄ 0,5 M. La curva correspondiente al barrido catódico (círculos abiertos con línea discontinua) es la más adecuada para la comparación con los presentes resultados, obtenidos en condiciones de estado estacionario. Se puede apreciar un buen acuerdo entre esta curva experimental y los calculados aquí a partir de la resolución del mecanismo cinético. También es importante señalar que, como se expresó en el ítem anterior, el θ_{HCOO} debe ser mayor que el θ_{OH} en la región de potencial donde la FAO tiene lugar. Esta condición es necesaria para explicar otro resultado obtenido por H. Okamoto et al., la diferencia de signo observada entre las pendientes de la curva corriente - potencial (dI/dE) y de la curva intensidad de banda del HCOO_{ad} - potencial (dI_{HCOO}/dE), cuando se reanuda el barrido potenciodinámico después del mantenimiento del potencial en 0,7 V durante 300 s, Figuras 6 (a1 y d1) y Figuras 7 (a1 y d1).

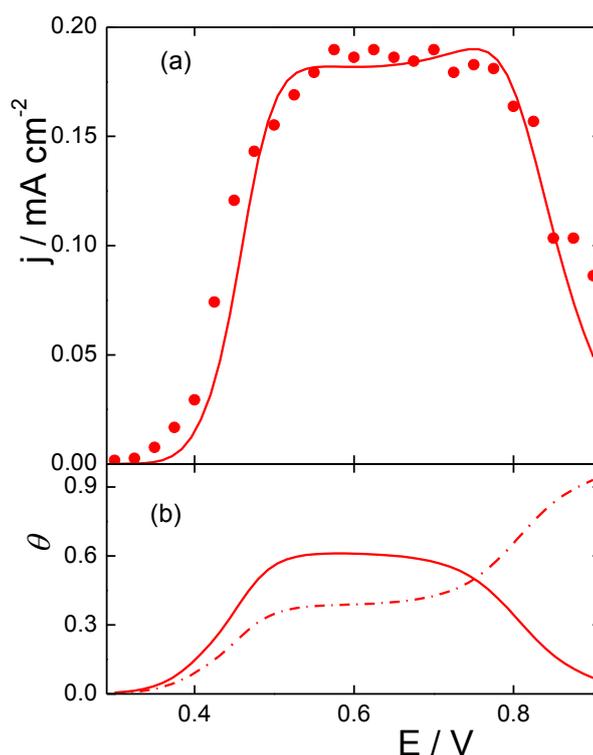


Fig. 3.11. (a) Dependencia $j(E)$ en HCOOH 1 M. (●) Datos experimentales; (—) Simulación. (b) Dependencias simuladas: (—) $\theta_{HCOO}(E)$; (---) $\theta_{OH}(E)$.

Por lo tanto, todas las evidencias experimentales disponibles son consistentes con el mecanismo propuesto, que fue completamente resuelto por

primera vez, pudiendo describir la reacción de oxidación de ácido fórmico en todo el rango de potenciales.

3.2.5 Conclusiones

A través de la utilización de una celda de flujo con un nuevo diseño junto con la aplicación de diferentes técnicas (medición del potencial a circuito abierto, cronoamperometría, *stripping* voltamperométrico, pulsos de concentración y electrodo de disco rotante) y teniendo en cuenta evidencias espectroscópicas de la literatura, se propuso un mecanismo cinético para la electrooxidación del ácido fórmico sobre platino en solución ácida. Se cuantificó por primera vez el cubrimiento superficial de CO_{ad} en estado estacionario en el rango $0,3 \leq E / V \leq 0,9$. Se encontró que la adsorción de CO_{ad} sólo se observa en el intervalo de potencial $E < 0,5$ V, siendo siempre menor que el valor correspondiente a la saturación. Este hecho permite la adsorción de OH_{ad} y por lo tanto la desorción oxidativa de CO_{ad} para producir CO₂. A $E > 0,5$ V, se forma el HCOO_{ad} que actúa como intermediario activo de la FAO, siendo su reacción con el OH_{ad} la etapa determinante de la velocidad de la ruta cinética principal.

El mecanismo cinético propuesto está constituido por dos rutas, la ruta del CO_{ad} a bajos potenciales y la del HCOO_{ad} a altos potenciales. El mismo está de acuerdo con todos los resultados experimentales presentados aquí y permite además la interpretación de resultados anteriores.

La resolución analítica del mecanismo cinético en condiciones de estado estacionario permitió la correlación de la curva experimental $j(E)$, a partir de la cual se obtuvieron las constantes cinéticas de las etapas elementales. Se calcularon además las dependencias con el potencial de los cubrimientos superficiales de los intermediarios adsorbidos HCOO_(ad) y OH_(ad), las que están de acuerdo con resultados obtenidos por otros autores [15].

3.3 Estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico (FAO) sobre Pd

3.3.1 Parte experimental

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en la celda de flujo descrita en el Capítulo 2. Uno de los recipientes de alimentación contiene una solución de HCOOH 1M + H₂SO₄ 0,5 M. El otro contiene una solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada con H₂ o N₂. Las soluciones se prepararon con agua ultra pura (PureLab, Elga LabWater). Se utilizó un electrodo de hidrógeno en la misma solución (RHE) como electrodo de referencia y un alambre de paladio de gran área como contraelectrodo. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (~ 22 °C).

3.3.1.1 Preparación y caracterización de los electrodos

Los electrodos de trabajo se prepararon mediante sputtering sobre un sustrato de carbono vítreo (SPI-GlasTM 25) a partir de un blanco de paladio (Goodfellow Corp.) en atmósfera de Ar (0,1 mbar), usando un equipo Emitech K500X, operado a 30 mA durante 240 s. Previamente a la deposición de Pd, el sustrato se pulió como espejo y se sometió a limpieza ultrasónica en agua ultrapura. Luego se caracterizó por voltamperometría cíclica para asegurar una superficie de deposición limpia y reproducible.

La morfología superficial de los electrodos de Pd se caracterizó mediante AFM. Las imágenes se obtuvieron usando un microscopio Agilent modelo 5400, operado en modo tapping y procesado con el software WSxM 6.2. El electrodo también se caracterizó electroquímicamente por voltamperometría cíclica.

3.3.1.2 Mediciones de circuito abierto (OCP) y cronoamperometría

Las determinaciones de OCP consistieron en una secuencia de pasos. En primer lugar, se registró un perfil potenciodinámico a 0,1 Vs⁻¹ en la solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂. Luego se aplicó un potencial de 1 V durante 60 s en la misma solución para asegurar una condición inicial reproducible, con la superficie libre de especies adsorbidas derivadas del HCOOH. A continuación, la solución de electrolito se cambió a HCOOH 1 M + H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂, manteniendo el circuito eléctrico cerrado a 1 V por otros 60 s. Una vez transcurrido este lapso de tiempo se abrió el circuito y se registró el OCP durante 2400 s. Finalizado el mismo se cerró el circuito al potencial OCP, se cambió la

solución por H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂ e inmediatamente se llevó a cabo un *stripping* voltamperométrico a 0,01 V s⁻¹ en el sentido anódico hasta 1,1 V, seguido de un segundo ciclo voltamperométrico.

Con el fin de evaluar si la ausencia de CO_{ad} se extiende a todo el dominio de potenciales de la FAO se realizaron experiencias de *stripping* voltamperométrico luego de mantener el potencial constante durante un cierto tiempo en el rango de ocurrencia de la FAO. Para ello se repitió el programa de potenciales aplicado en el estudio del OCP, aunque en este caso se aplicaron pulsos de 2400 s a diferentes potenciales (E_s) correspondientes a la región donde tiene lugar la oxidación de HCOOH sobre paladio ($0,10 \leq E_s / V \leq 0,50$).

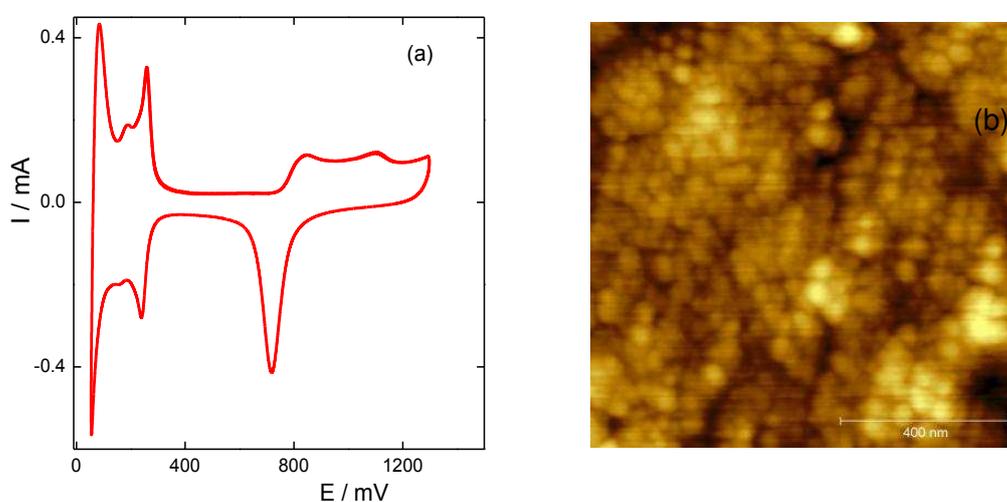


Fig. 3.12. (a) Perfil voltamperométrico del electrodo de Pd en H₂SO₄ 0,5 M a 0,1 V s⁻¹; (b) Micrografía del Pd nanoestructurado obtenida por AFM.

3.3.2 Resultados

3.3.2.1 Caracterización del electrodo

La Figura 3.12a muestra el voltograma del electrodo de Pd en una solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada de N₂. Se puede observar que el proceso de absorción de hidrógeno, confinado a una delgada película metálica, permite distinguir los picos voltamperométricos correspondientes a la adsorción / desorción del hidrógeno depositado a subpotencial (H_{UPD}). Este perfil es parecido a los ya obtenidos en condiciones similares [26,27]. Además, la Figura 3.12b muestra la morfología superficial del electrodo de trabajo.

3.3.2.2 Potencial a circuito abierto (OCP) y *stripping* voltamperométrico

La Figura 3.13A muestra los transitorios de potencial resultantes de las mediciones de OCP. El comportamiento del Pd en presencia de ácido fórmico (solución de HCOOH 1 M + H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂) muestra una disminución muy rápida de potencial, que obtiene el valor 0,06 V en menos de 0,2 s (línea a).

El potencial arriba a una meseta con un valor promedio de 0,05 V donde permanece aproximadamente 250 s y luego disminuye de nuevo alcanzando un valor cercano a 0,01 V después de 2400 s (línea a). Se observa un comportamiento similar (línea b) cuando el HCOOH es sustituido por H₂ (solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada con H₂), siendo en este caso el decrecimiento del potencial más lento que en el anterior, necesitando cerca de 55 s para alcanzar la meseta. En este contexto, es bien sabido que en la solución saturada de H₂ la meseta con un valor promedio de 0,05 V corresponde a la transición de la fase α a la β del sistema Pd-H [26,27]. De este modo, la comparación entre ambos decaimientos del OCP evidencia que la adsorción espontánea de ácido fórmico sobre Pd conduce a la adsorción y posterior absorción de hidrógeno.

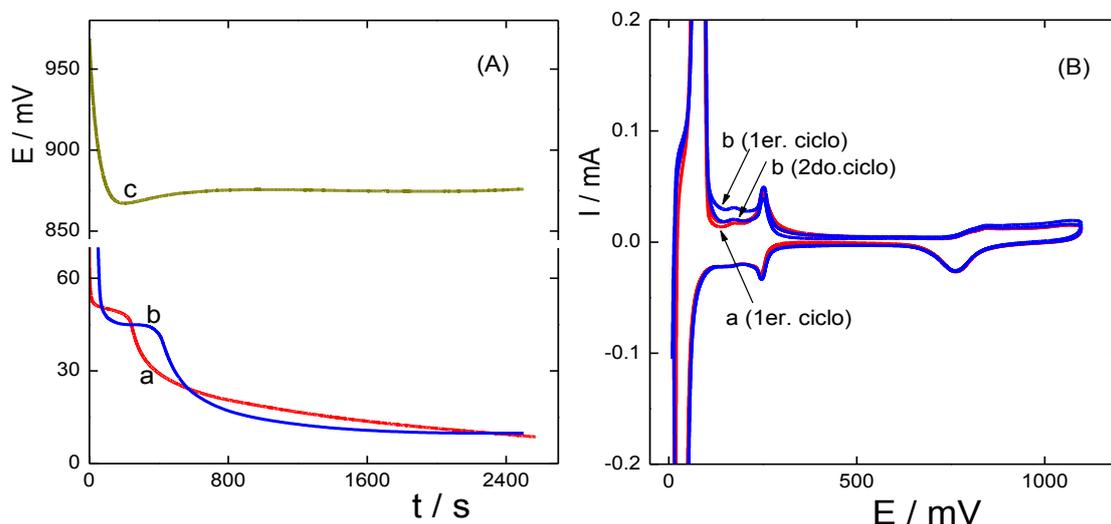


Fig. 3.13. (A) Respuesta OCP vs. tiempo después de polarización a 1,0 V en (a) HCOOH 1 M - H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂; (b) H₂SO₄ 0,5 M saturada con H₂; (c) H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂; (B) *Stripping* voltamperométrico a 0,01 V

s⁻¹ en H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂ después de OCP en las soluciones (a) y (b).

Además, también se demuestra que los procesos de descomposición espontánea de HCOOH y formación de H_{ad} son dos órdenes de magnitud más rápidos que la adsorción de hidrógeno desde el hidrógeno molecular disuelto. Finalmente, por razones de comparación, el transitorio de OCP (línea c) también se registró en la solución blanco (solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada de N₂). La Figura 3.13B muestra los perfiles obtenidos del *stripping* voltametrico aplicado en la solución blanco después de las determinaciones de OCP en la solución que contiene HCOOH (línea a) y en la solución saturada con H₂ (línea b). Ambos perfiles son prácticamente idénticos, exhibiendo en el barrido anódico el pico a 0,09 V de la electrooxidación del hidrógeno absorbido, el pico correspondiente a la electrodesorción del hidrógeno H_{UPD} a 0,25 V y finalmente el proceso característico de formación de óxido a partir de 0,7 V. Además, el barrido catódico muestra las contribuciones de la reducción del óxido de Pd, la adsorción del H_{UPD} y finalmente la absorción y desprendimiento del hidrógeno. Por otra parte, la Figura 3.13B muestra que el primer ciclo del caso a se asemeja al primer ciclo del caso b, mostrando ambos solamente la presencia del hidrógeno absorbido y del H_{UPD}. Este hecho ratifica que la adsorción a circuito abierto en solución de HCOOH produce la absorción de hidrógeno y que no se observa ninguna evidencia de procesos de electrooxidación de especies adsorbidas que contienen carbono, incluyendo CO_{ad}, el que produce un pico agudo cerca de 0,90 V [37].

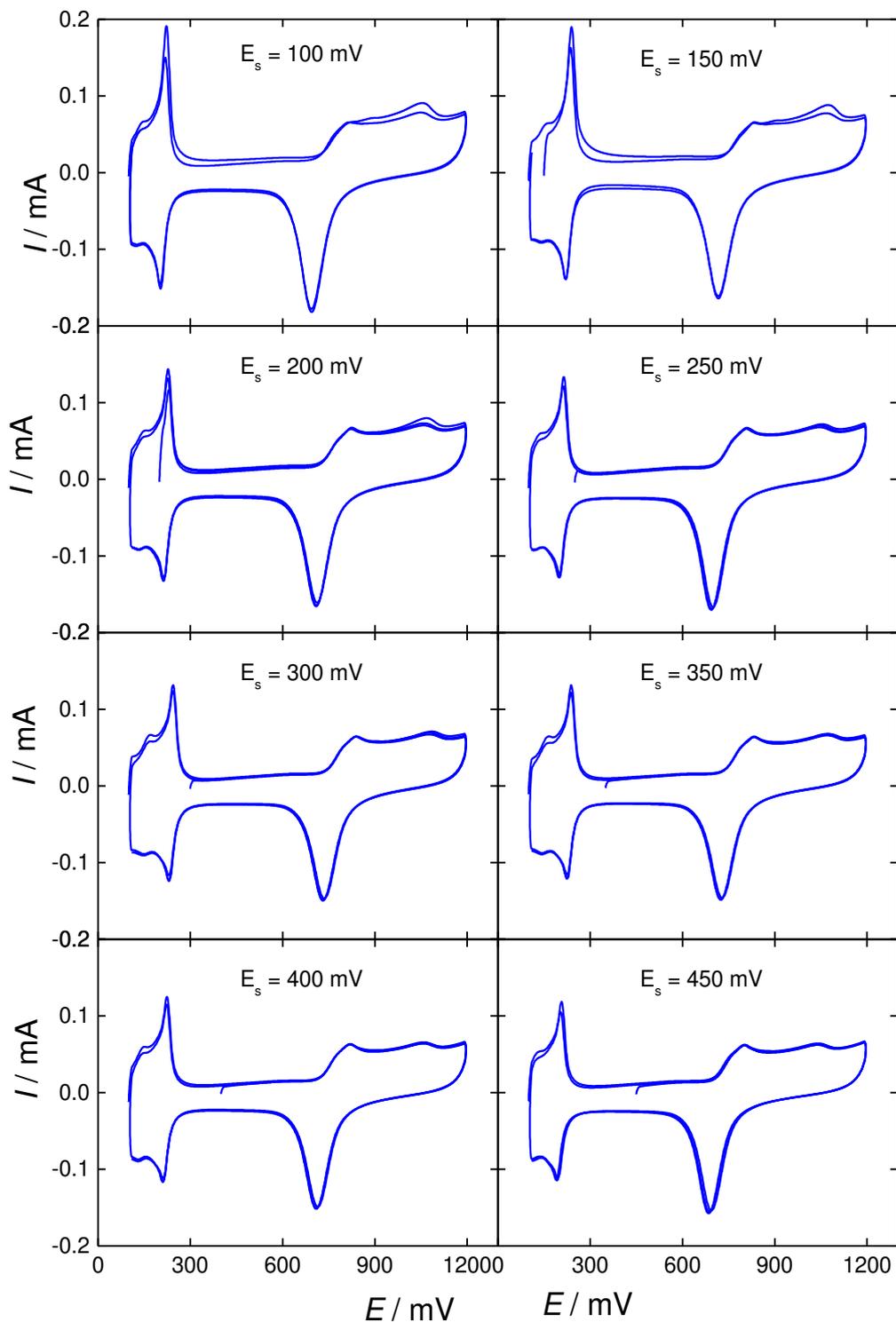


Fig. 3.14: *Stripping* voltamperométrico a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 0,5 M saturada con N_2 luego de potencioestabilizar a los valores de E_s indicados en la figura.

3.3.2.3 Electrooxidación de Ácido Fórmico sobre paladio

En cada una de las determinaciones cronoamperométricas, una vez cumplido el periodo de aplicación del pulso y manteniendo el circuito cerrado, se reemplazó la solución que contiene HCOOH por H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂. A continuación se aplicó el *stripping* voltamperométrico a 0,01 V s⁻¹ desde E_s hasta 1,1 V, seguido por un ciclo voltamperométrico entre 0,02 V y 1,1 V. La Figura 3.14 muestra los perfiles potenciodinámicos correspondientes a E_s / V: 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40 y 0,45; respectivamente. Se concluye inmediatamente que el paladio en las condiciones descritas no deja ningún tipo de residuo orgánico sobre su superficie. Ello comprueba que la conducta observada a circuito abierto se extiende a todo el rango de potenciales donde tiene lugar la reacción de oxidación de ácido fórmico.

También se estudió la FAO a través de la aplicación de un barrido potenciodinámico lento (0,01 V s⁻¹). La respuesta se ilustra en la Figura 3.15. Se aprecia inmediatamente, a diferencia del caso del platino, que los barridos anódico y catódico son prácticamente coincidentes. Por lo tanto, salvo una pequeña contribución capacitiva, puede considerarse que la respuesta obtenida es puramente faradaica y por ende similar a la de estado estacionario.

En la Figura 3.15 se observa un aumento exponencial de la corriente entre 0,056 V y 0,35 V, luego un incremento casi lineal hasta alcanzar un máximo a 0,46 V y finalmente una disminución significativa. Se puede apreciar que el proceso de oxidación tiene lugar a potenciales significativamente más bajos en comparación con los observados para otras moléculas orgánicas simples (metanol, acetaldehído, CO, etc.) [5-7]. Este resultado refuerza los obtenidos mediante OCP (Fig. 3.13) y cronoamperometría (Fig. 3.14) que demuestran que sobre Pd en soluciones conteniendo HCOOH no se observa CO_{ad} irreversiblemente adsorbido, lo que también está de acuerdo con evidencias espectroscópicas [38]. A su vez destacan el papel clave desempeñado por el H_{ad} en la electrooxidación de HCOOH. Contrariamente, la capacidad del platino de deshidratar el HCOOH da lugar a un proceso de inhibición por la formación de CO_{ad}.

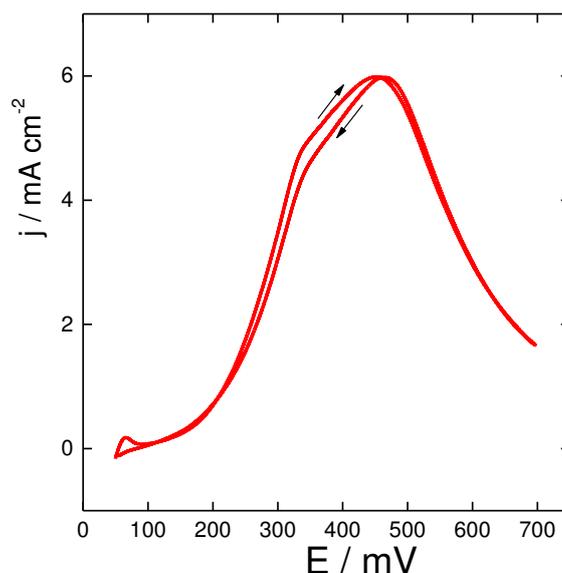


Fig. 3.15. Barrido potenciodinámico a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ en HCOOH 1 M - H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂.

3.3.3 Discusión de los resultados

Los resultados mostrados en la Figura 3.13 confirman que durante la adsorción del ácido fórmico sobre Pd se produce la absorción de hidrógeno. Si se tiene en cuenta que previo a este proceso de absorción se requiere la adsorción en la superficie [39,40], entonces durante el decaimiento OCP se estaría produciendo la reacción,

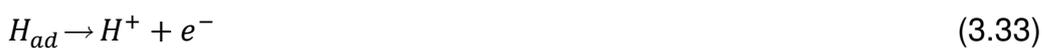


Dado que en el *stripping* voltamperométrico realizado luego del transiente OCP (Fig. 3.13B), así como en los que se registran luego de los pulsos de potencial (Fig. 3.14) no se detectan especies adsorbidas, se concluye que el HCOO_{ad} se descompone rápidamente según,



Esta hipótesis se sustenta además por la rapidez del decaimiento del OCP, ya que en HCOOH es 5 veces más rápido que en presencia de hidrógeno molecular en la solución. Por otra parte la especie H_{ad} resultante de las etapas (3.31) y (3.32) es absorbida en el paladio, como se demuestra por la presencia de la transición de fase α-Pd/H - β-Pd/H (Figura 3.13A, línea a). Por ello se infiere que la recombinación del H_{ad} (etapa de Tafel) y la formación de dióxido de

carbono en la etapa (3.32) explican la descomposición espontánea (circuito abierto) del ácido fórmico. Sin embargo, se debe hacer notar que cuando se impone un potencial mayor a 0 V, el H_{ad} es altamente inestable y se oxidará. En este contexto y teniendo en cuenta la ausencia de CO_{ad} en la región de potencial $0,10 \leq E / V \leq 0,50$, se puede concluir que la corriente anódica corresponde a la electrooxidación de H_{ad}, a través de la etapa de Volmer,



Por otra parte, la disminución de la corriente a partir de los 0,46 V (Figura 3.15) puede explicarse por la inhibición de sitios activos debido a la reacción de electroadsorción reversible del agua, ecuación (3.15), fenómeno observado previamente en los estudios de la reacción de oxidación de hidrógeno sobre Pt [41] y Ru [42] en condiciones similares, junto con la adsorción de bisulfato [38].

En consecuencia, el mecanismo cinético que interpreta la evidencia experimental encontrada incluye cuatro etapas elementales de reacción, dadas en las ecuaciones (3.31), (3.32), (3.33) y (3.15). Se puede apreciar que el mecanismo propuesto involucra el H_{ad} y la ausencia de CO_{ad}, lo que establece una diferencia fundamental en el análisis cinético de la FAO sobre paladio con respecto al platino. Este mecanismo, que es propuesto por primera vez, exhibe una marcada diferencia con propuestas recientes [23] y permite explicar la particular actividad electrocatalítica del paladio frente a la FAO. Por otra parte, el mecanismo de reacción no solo permite interpretar la FAO, sino que como un caso particular también explica la descomposición espontánea del HCOOH en contacto con Pd (catálisis heterogénea), cuyos productos son hidrógeno molecular y dióxido de carbono. Esta interpretación no había sido considerada con anterioridad.

Finalmente, se hace notar que la alta velocidad de adsorción de hidrógeno, sumada a su elevada velocidad de electrooxidación, también explica el hecho de que los perfiles correspondientes a los barridos anódicos y catódicos de la Fig. 3.15 casi se superponen.

3.3.4 Resolución del mecanismo cinético de la FAO sobre Paladio

Los resultados analizados en el ítem anterior se describen mediante el mecanismo cinético mencionado precedentemente. Las etapas del mismo son las siguientes,



El mecanismo cinético consta de tres etapas elementales y dos intermediarios adsorbidos, a los que se suma el proceso de electroadsorción de equilibrio del agua, que da lugar al OH_{ad} que actúa como inhibidor de sitios.

En estado estacionario, la densidad de corriente (j) de la reacción de oxidación está relacionada con la velocidad de reacción de la etapa elemental 3 mediante la siguiente expresión,

$$j = 2Fv_3 \quad (3.38)$$

Las correspondientes velocidades de reacción de las etapas elementales están dadas por las siguientes ecuaciones,

$$v_1 = k_1^* c_{HCOOH} (1 - \theta)^2 = k_1 (1 - \theta)^2 \quad (3.39)$$

$$v_2 = k_2 \theta_{HCOO} \quad (3.40)$$

$$v_3 = k_3 \theta_H e^{\alpha fE} \quad (3.41)$$

$$v_4 = k_4 (1 - \theta) e^{\alpha fE} - k_{-4}^* c_{H^+} \theta_{OH} e^{-(1-\alpha)fE} = 0 \quad (3.42)$$

Las constantes cinéticas k_1 y k_4 quedan definidas de la siguiente forma:

$k_1 = k_1^* c_{HCOOH}$ y $k_{-4} = k_{-4}^* c_{H^+}$. Además, $k_4 = k_4 / k_{-4}$. Por otra parte, el cubrimiento superficial total θ es,

$$\theta = \theta_H + \theta_{OH} + \theta_{HCOO} \quad (3.43)$$

La resolución del mecanismo requiere las dependencias del cubrimiento de los tres intermediarios de reacción adsorbidos. Estas expresiones se obtienen aplicando la condición de estado estacionario a cada una de ellas ($d\theta / dt = 0$).

De este modo resultan las siguientes expresiones,

$$\frac{d\theta_H}{dt} = k_1(1-\theta)^2 + k_2\theta_{HCOO} - k_3\theta_H e^{\alpha fE} = 0 \quad (3.44)$$

$$\frac{d\theta_{HCOO}}{dt} = k_1(1-\theta)^2 - k_2\theta_{HCOO} = 0 \quad (3.45)$$

A las que suma la etapa de equilibrio electroadsorción de agua,

$$K_4 = \frac{\theta_{OH} e^{-fE}}{1-\theta} \quad (3.46)$$

A partir de las ecuaciones (3.43-3.46) se obtiene la siguiente ecuación implícita en θ_{HCOO} ,

$$\left(1 + \frac{2k_2}{k_3} e^{-\alpha fE}\right) \theta_{HCOO} - \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} (K_4 e^{\alpha fE} + 1) \sqrt{\theta_{HCOO}} = 1 \quad (3.47)$$

La relación entre θ_{OH} y θ_{HCOO} es,

$$\theta_{OH} = K_4 \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} e^{fE} \sqrt{\theta_{HCOO}} \quad (3.48)$$

y entre θ_H y θ_{HCOO} ,

$$\theta_H = \frac{2k_2}{k_3} e^{-\alpha fE} \theta_{HCOO} \quad (3.49)$$

La dependencia analítica $f(\theta_{HCOO}, E, k_1, k_2, k_3, K_4) = 0$ dada por la ecuación (3.47), junto con las ecuaciones (3.48), (3.49) y (3.38), permite correlacionar la dependencia experimental $j(E)$ y acceder a los parámetros cinéticos. La correlación se realizó mediante el método de mínimos cuadrados no lineales, utilizando el software Micromath Scientist 3.1. Las constantes cinéticas evaluadas se muestran en la Tabla 3.3. La calidad de la regresión se puede observar en la Figura 3.16a, donde los puntos corresponden al valor medio de las respectivas curvas anódica y catódica de la Figura 3.15. Las líneas continuas son las curvas simuladas con las constantes cinéticas calculadas. Por otra parte, en la Figura 3.16b se muestran las dependencias con el potencial del cubrimiento superficial de las especies adsorbidas HCOO_{ad}, OH_{ad} y H_{ad}, obtenidas a partir de la simulación. Se puede apreciar que θ_{HCOO} aumenta hasta aproximadamente 0,45 V y luego decrece. Por su parte, θ_H decrece continuamente, como es de esperar, con el incremento del potencial. Finalmente, θ_{OH} comienza a observarse a partir de los 0,45 V y crece inhibiendo los sitios de adsorción del ácido fórmico.

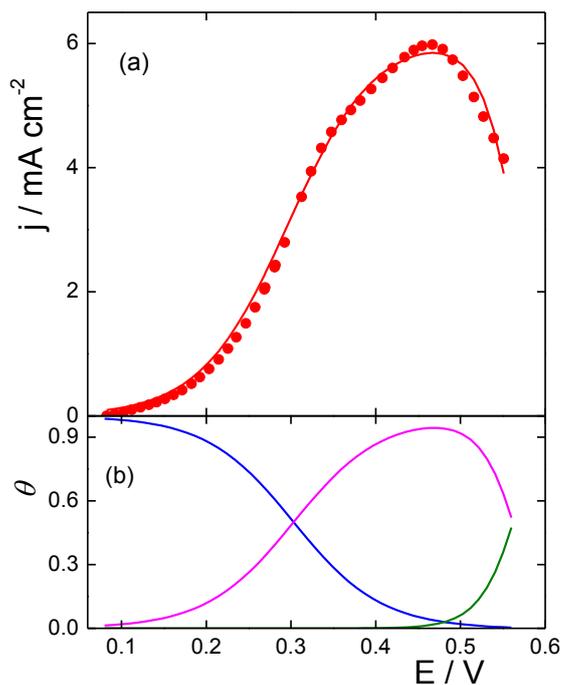


Fig. 3.16. (a) Dependencia $j(E)$ en HCOOH 1 M. (●) Datos experimentales; (—) Simulación. (b) Dependencias simuladas: (magenta) $\theta_{HCOO}(E)$; (verde) $\theta_{OH}(E)$; (azul) $\theta_H(E)$.

Tabla 3.3: Constantes cinéticas obtenidas por correlación de datos experimentales $j(E)$ (Figura 3.16).

Constantes cinéticas (mol cm ⁻² s ⁻¹)	
k_1	$8,0 \times 10^{-2}$
k_2	$1,622 \times 10^{-8}$
k_3	$8,14 \times 10^{-11}$
K_4	$5,00 \times 10^{-7}$

3.3.5 Conclusiones

Se encontraron nuevas evidencias relacionadas con la reacción de oxidación del ácido fórmico sobre paladio a través de diferentes mediciones experimentales realizadas en una celda de flujo. Los resultados obtenidos demuestran que la ausencia de CO_{ad} y la formación de hidruro de paladio durante

las experiencias a circuito abierto indican que la descomposición espontánea del HCOOH sobre Pd es un proceso de deshidrogenación. El mismo fue interpretado a través de las etapas de adsorción disociativa del ácido fórmico para producir H_{ad} y HCOO_{ad} (3.31), seguida por la descomposición del formiato adsorbido liberando CO₂ y H_{ad} (3.32). El H_{ad} se absorbe en el paladio masivo (H_{ab}) formando α/β PdH,



Sin embargo, al ocurrir sobre nanopartículas, las mismas se saturan rápidamente, por lo que en estado estacionario se libera hidrógeno molecular a través de la bien conocida etapa de Tafel,



Por otra parte cuando se estudia la reacción de electrooxidación de ácido fórmico sobre paladio, se observa una conducta claramente asociada a la ausencia del CO_{ad}, es decir la ausencia del proceso de inhibición característico en el platino, por lo que el HCOOH se oxida a potenciales significativamente menores. Asimismo se concluye que la corriente drenada durante su electrooxidación se origina en la etapa de electrodesorción de Volmer (3.33). Este hecho marca una diferencia sustantiva con el comportamiento del platino en similares condiciones y permitió por primera vez describir analíticamente la dependencia corriente - potencial de la FAO sobre paladio. Así, se resolvió el mecanismo de reacción, se correlacionó la dependencia $j(E)$ y se calcularon las constantes cinéticas. Se obtuvieron las dependencias simuladas de los cubrimientos superficiales de HCOO_(ad), H_(ad) y $\theta_{OH(ad)}$.

3.4 Estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Ir

3.4.1 Parte experimental

Las medidas electroquímicas se realizaron en la celda de flujo descrita en el Capítulo 2. Uno de los recipientes de alimentación contiene una solución de HCOOH 1M + H₂SO₄ 0,5 M. El otro contiene una solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂ o CO₂. Las soluciones se prepararon con agua ultra pura (PureLab, Elga LabWater). Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo

de hidrógeno en la misma solución (RHE) y un alambre de platino de gran área actuó como contraelectrodo. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (~ 22 °C).

3.4.1.1 Preparación y caracterización de los electrodos

Los electrodos de trabajo se prepararon mediante sputtering sobre un sustrato de carbono vítreo (SPI-Glas™ 25) a partir de un blanco de iridio (Goodfellow Corp.) en atmósfera de Ar (0,1 mbar), usando el equipo de sputtering Emitech K500X, aplicando una corriente de 40 mA durante 4 min. Previamente a la deposición de Ir, el sustrato se pulió a espejo y se sometió a limpieza ultrasónica en agua ultrapura. Luego se caracterizó por voltamperometría cíclica para asegurar una superficie de deposición limpia y reproducible. Para reducir la capa de óxido de Ir superficial se realizó un tratamiento térmico mediante calentamiento en corriente de H₂ en un horno tubular hasta 700°C, temperatura que se mantuvo durante 30 min, enfriándose luego hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los electrodos así obtenidos fueron caracterizados morfológicamente mediante microscopía SEM (Figura 3.17).

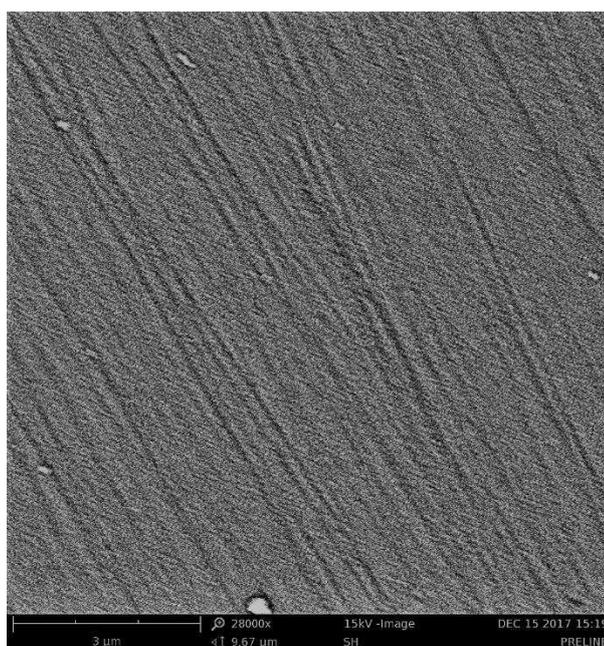


Fig. 3.17. Micrografía del Ir obtenida por SEM.

El electrodo también se caracterizó electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica en solución H₂SO₄ 0,5 M a 0,1 V s⁻¹ entre 0,10 ≤ E / V ≤ 1,20. La respuesta obtenida, que se ilustra en la Figura 3.18, presenta los picos de electroadsorción/desorción de H_{UPD} y la contribución de la electroadsorción/desorción del oxígeno característico del iridio metálico [43].

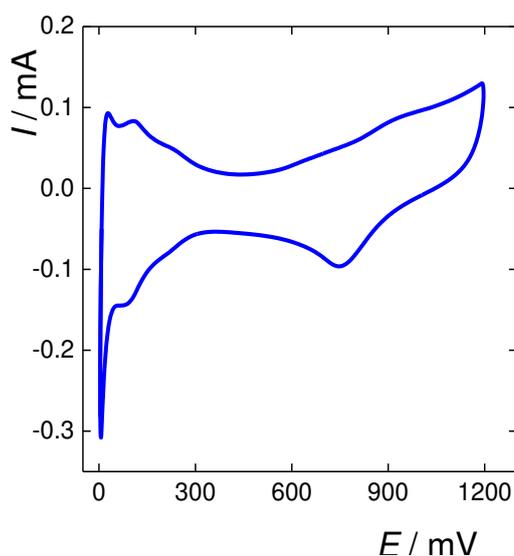


Fig. 3.18. Perfil voltamperométrico del electrodo de Iridio en H₂SO₄ 0,5 M a 0,1 V s⁻¹.

3.4.1.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP) y cronoamperometría

Las determinaciones de OCP se realizaron siguiendo un programa de potenciales similar al empleado previamente en Pt y Pd. En primer lugar, se registró un perfil potenciodinámico en la solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂. Luego se aplicó un potencial de 1 V durante 60 s en la misma solución para asegurar una condición inicial reproducible, con la superficie libre de especies adsorbidas derivadas del HCOOH. A continuación, la solución de electrolito se cambió a HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂, manteniendo el circuito eléctrico cerrado a 1 V por otros 60 s. Después de esto, el circuito se abrió y se registró el OCP durante 2400 s. Finalizado el mismo se cerró el circuito al potencial OCP, se cambió la solución por H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂ e inmediatamente se llevó a cabo un *stripping* voltamperométrico a 0,01 V s⁻¹ en el sentido anódico hasta 1,1 V, seguido de un segundo ciclo voltamperométrico.

El estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico se llevó a cabo mediante la aplicación de un programa de potencial en solución HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M, que comenzó manteniendo el potencial a 1,2 V durante 1 min con el fin de oxidar cualquier especie que pudiera estar adsorbida sobre la superficie del electrodo. A continuación, se aplicó un pulso de potencial a un valor deseado ($0,1 \text{ V} \leq E_s \leq 0,9 \text{ V}$) y la corriente resultante se registró en función del tiempo durante 10 min. El valor de la corriente medido en ese momento se asignó al potencial aplicado. Después de ese período y manteniendo este potencial, la solución electrolítica se cambió a H₂SO₄ 0,5 M. A continuación, se aplicó un *stripping* voltamperométrico a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ desde ese potencial hasta 1,2 V en la dirección anódica seguida por el barrido catódico hasta 0,0 V.

Las mediciones cronoamperométricas se complementaron con barridos voltamétricos a $0,001 \text{ V s}^{-1}$ entre 0,02 y 1,1 V.

3.4.2 Resultados y Discusión

3.4.2.1 Potencial a circuito abierto y *stripping* voltamperométrico

La variación del potencial a circuito abierto (OCP) en solución de HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M durante 2400 s se ilustra en la Figura 3.19, pudiéndose observar que el potencial desciende hasta un valor de 0,05 V. Luego presenta una conducta inusual caracterizada por un aumento del potencial hasta aproximadamente 0,14 V, seguido de una nueva caída.

La respuesta al *stripping* voltamperométrico después del transiente OCP se muestra en la Figura 3.20, observándose un pico a 0,90 V que corresponde a la corriente de electrooxidación de CO_{ad} sobre la superficie del electrodo.

3.4.2.2 Electrooxidación del ácido fórmico sobre Ir

En cada una de las determinaciones cronoamperométricas, una vez cumplido el periodo establecido y manteniendo el circuito cerrado, se reemplazó la solución por H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂. A continuación se aplicó el *stripping* voltamperométrico a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ desde E_s hasta 1,1 V, seguido por un ciclo voltamperométrico entre 0,02 V y 1,1 V. Los perfiles potenciodinámicos

correspondientes a los valores de E_s / V : 0,01, 0,02, 0,03 y 0,04 se muestran en la Figura 3.21.

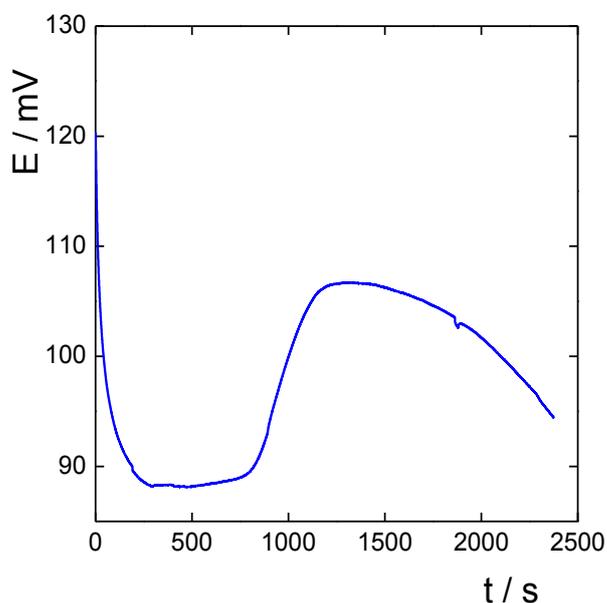


Fig. 3.19. Transiente OCP después de polarización a 1 V sobre Ir en HCOOH 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M

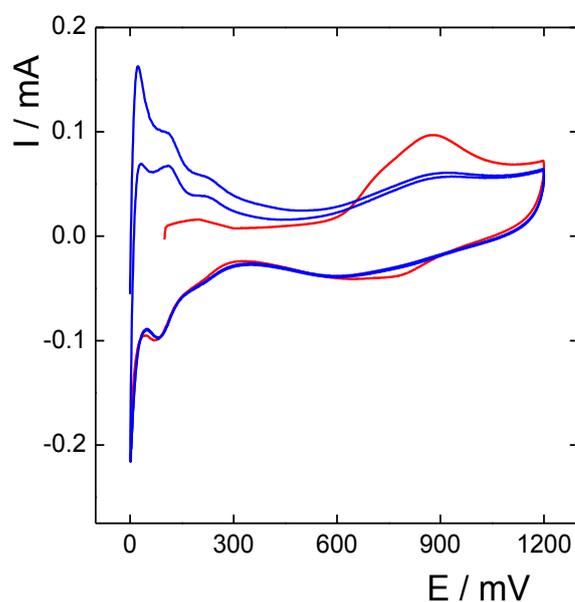


Fig. 3.20. *Stripping* voltamperométrico después del transiente OCP en H_2SO_4 0,5 M a $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Los valores de la carga de electrooxidación del CO_{ad} correspondiente a cada una de las experiencias ilustradas en la Figura 3.21 se muestran en la Tabla 3.4, así como en la Figura 3.22. Puede observarse que el decaimiento del

cubrimiento por CO_{ad} se verifica a potenciales menores que para el caso del platino.

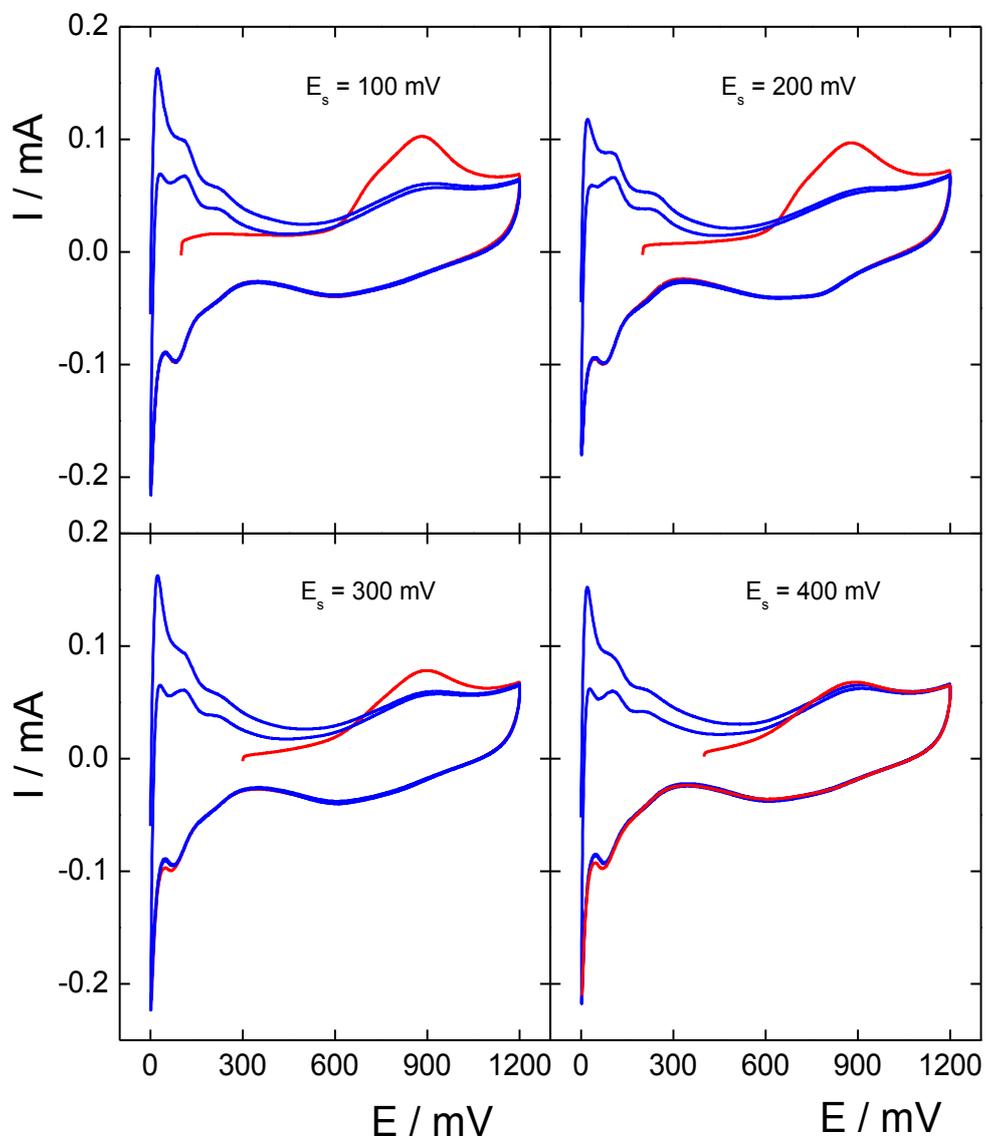


Fig. 3.21: *Stripping* voltamperométrico a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 0,5 M saturada con N_2 luego de potencioestatizar a los valores de E_s indicados en la figura.

Tabla 3.4. Cargas involucradas en el proceso de *stripping* voltamperométrico en función de E_s.

E _s / V	Q / mC
0,100	0,247
0,200	0,242
0,300	0,101
0,400	0,007
0,500	0,000

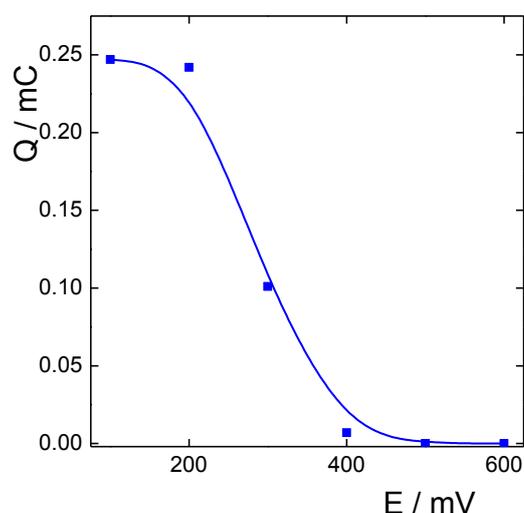


Fig 3.22. Cargas involucradas en el proceso de *stripping* en HCOOH 0,5 M.

También se evaluó la respuesta voltamétrica a baja velocidad de barrido en el rango de potenciales comprendidos entre $0,0 \leq E / V \leq 1,10$) sobre el electrodo de iridio. El perfil potenciodinámico (Figura 3.23) muestra valores de corriente anódicos, aunque se observa una fuerte histéresis entre el barrido creciente de potencial y el barrido en el sentido inverso. Consecuentemente, se requirió de determinaciones de estado estacionario para evaluar la actividad electrocatalítica del Iridio frente a la FAO. El resultado obtenido se muestra en la Fig. 3.24 (curva azul). Se observa que la dependencia de estado estacionario presenta un máximo de corriente a 0,60 V, el que decae rápidamente, a diferencia del platino que define una meseta. En la Figura 3.24 también se muestra la dependencia de la carga de oxidación de CO_{ad} con el potencial.

Los resultados obtenidos muestran que el Iridio se comporta en forma similar al platino. Sin embargo la mayor oxifilicidad del Ir, manifestada en su

facilidad para formar óxidos, se traduce en una más rápida inhibición de la FAO debida a la electroadsorción del agua para generar OH_{ad}. En otras palabras la FAO está limitada entre la inhibición por formación de CO_{ad} en la región de bajos potenciales y la electroadsorción de agua. Esta última, que constituye la fuente de oxígeno para la oxidación del HCOOH a través de un mecanismo similar al planteado para el platino, termina inhibiendo la reacción a potenciales más altos.

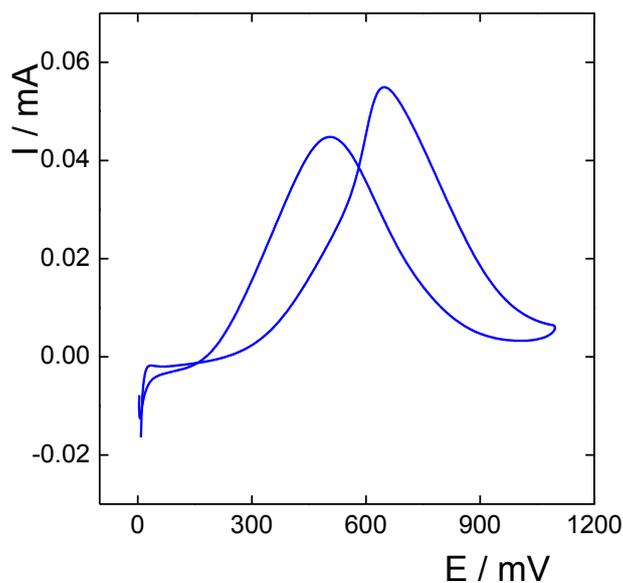


Fig. 3.23. Perfil potenciodinámico de la FAO sobre Iridio en HCOOH 0,5 M a 0,001 V s⁻¹.

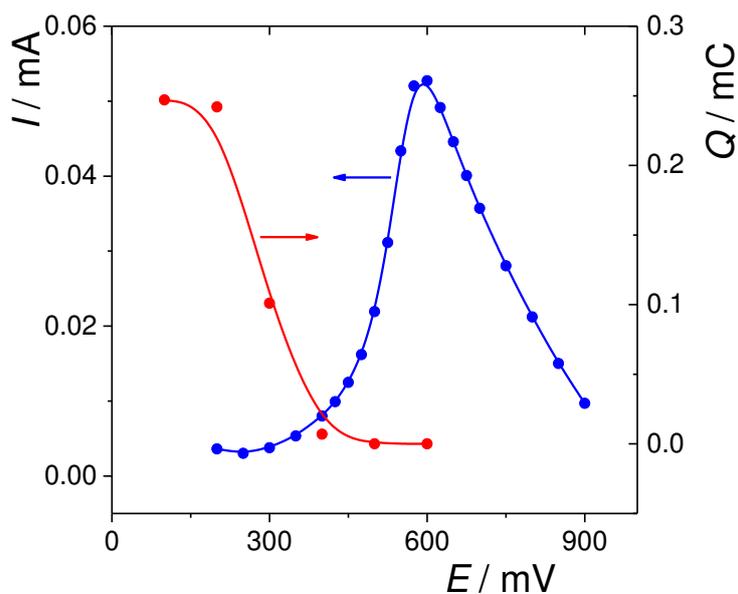


Fig. 3.24: Corriente (azul) y carga de CO (rojo) vs. potencial de la FAO sobre Iridio en HCOOH 0,5 M.

3.5 Estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Rh

3.5.1 Parte experimental

Las medidas electroquímicas se realizaron en la celda de flujo descrita en el Capítulo 2.

Uno de los recipientes de alimentación contiene una solución de HCOOH 1M + H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂ o CO₂ según fuese requerido. El otro contiene una solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada con H₂ o N₂. Las soluciones se prepararon con agua ultra pura (PureLab, Elga LabWater). Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de hidrógeno en la misma solución (RHE) y un alambre de platino de gran área actuó como contraelectrodo. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (~ 22 °C).

3.5.1.1 Preparación y caracterización de los electrodos

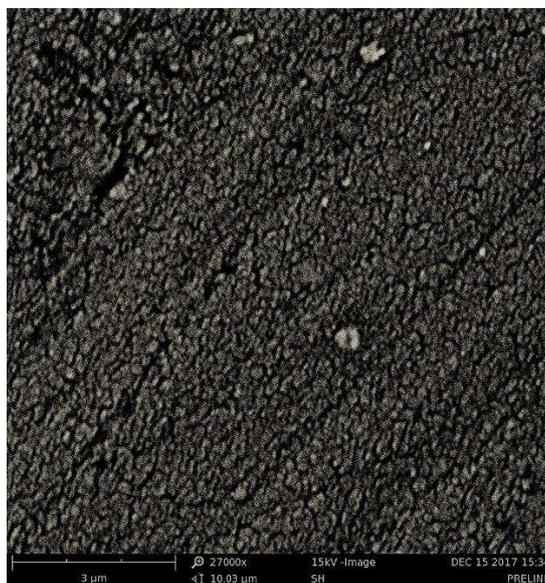


Fig. 3.25: Micrografía de Rh obtenida por SEM

Los electrodos de trabajo se prepararon mediante pulverización sobre un sustrato de carbono vítreo (SPI-GlasTM 25) a partir de un *target* de Rodio (Goodfellow Corp.) en atmósfera de Ar (0,1 mbar), usando el equipo Emitech K500X, aplicando una corriente de 0,040 A durante 4 min. Previamente a la

deposición de Rh, el sustrato se pulió a espejo y se sometió a limpieza ultrasónica en agua ultrapura. Luego se caracterizó por voltamperometría cíclica para asegurar la presencia de una superficie de deposición limpia y reproducible.

La morfología superficial del electrodo de Rh se caracterizó por SEM (Figura 3.25). El electrodo también se caracterizó electroquímicamente por voltamperometría cíclica en medio ácido. La respuesta obtenida se ilustra en la Figura 3.26. El área de Rh fue calculada como se describió en el Capítulo 2, siendo esta de $2,88 \text{ cm}^2$.

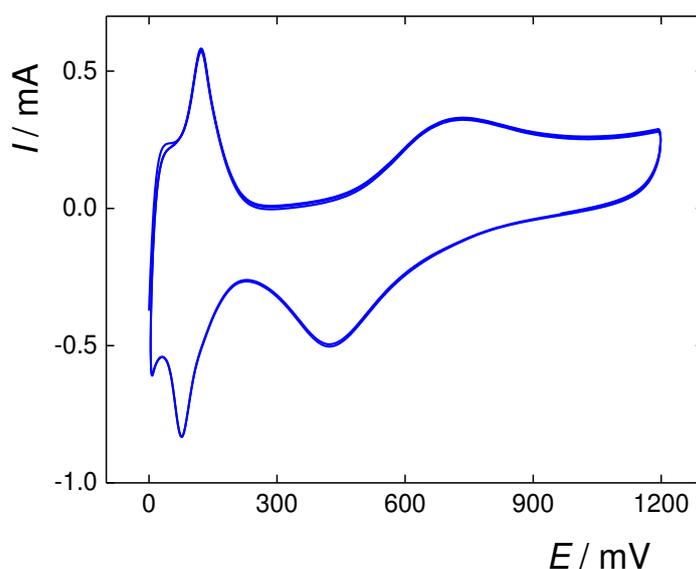


Fig. 3.26. Perfil voltamperométrico del electrodo de Rh en H_2SO_4 0,5 M a $0,1 \text{ s}^{-1}$.

El perfil potenciodinámico presenta los picos de electroadsorción / desorción de H_{UPD} y la contribución de la electroadsorción / desorción del oxígeno característico del rodio metálico [44].

3.5.1.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP) y cronoamperometría

Las determinaciones de OCP se realizaron siguiendo un programa de potenciales similar a la empleada previamente en Pt, Pd e Ir. En primer lugar, se registró un perfil potenciodinámico en la solución de H_2SO_4 0,5 M saturada con N_2 . Luego se aplicó un potencial de 1 V durante 60 s en la misma solución para asegurar una condición inicial reproducible, con la superficie libre de especies adsorbidas. A continuación, la solución de electrolito se cambió a HCOOH 0,5 M

+ H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂, manteniendo el circuito eléctrico cerrado a 1 V por otros 60 s. Después de esto, el circuito se abrió y se registró el OCP durante 2400 s. Inmediatamente después se cerró el circuito al potencial OCP, se cambió la solución por H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂ e inmediatamente se llevó a cabo un *stripping* voltamperométrico a 0,01 V s⁻¹ en el sentido anódico hasta 1,1 V, seguido de un segundo ciclo voltamperométrico.

El estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico se llevó a cabo mediante la aplicación de un programa de potencial en solución HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M, que comenzó manteniendo el potencial a 1,2 V durante 1 min con el fin de oxidar cualquier especie que pudiera estar adsorbida sobre la superficie del electrodo. A continuación, se aplicó un pulso de potencial a un valor deseado ($0,2 \text{ V} \leq E_s \leq 0,95 \text{ V}$) y la corriente resultante se registró como una función del tiempo durante 2400 s. El valor de la corriente medido en este momento se asignó al potencial aplicado. Después de este período y manteniendo este potencial, la solución electrolítica se cambió a H₂SO₄ 0,5 M. A continuación, se aplicó un *stripping* voltamperométrico a 0,01 V s⁻¹ desde este potencial hasta 1,2 V en la dirección anódica seguida por el barrido catódico hasta 0,0 V con el fin de evaluar la presencia de CO_{ad}.

Las mediciones cronoamperométricas se complementaron con voltamperometría cíclica, llevada a cabo a una velocidad de barrido de 0,01 V s⁻¹ entre 0,02 y 1,1 V.

3.5.2 Resultados y Discusión

3.5.2.1 Potencial a circuito abierto y *stripping* voltamperométrico

Se realizó la medición del potencial a circuito abierto (OCP) en solución de HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M durante 2400 s. En la Figura 3.27 se muestra la curva correspondiente al OCP, pudiéndose observar en primer lugar una abrupta caída del potencial, alcanzando 0,17 V, seguida de una oscilación amortiguada que se estabiliza en 0,27 V, para luego iniciar una leve disminución.

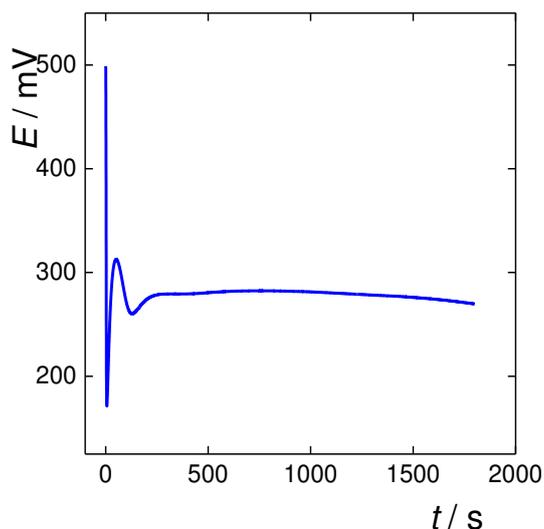


Fig. 3.27: Transiente OCP después de polarización a 1 V sobre Rh en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M

A continuación y partiendo del potencial de reposo se realizó el *stripping* voltamperométrico siguiendo el mismo procedimiento que en los casos anteriores. La respuesta se muestra en la Figura 3.28, observándose un pico a aproximadamente 0,70 V que corresponde a la electrooxidación de CO_{ad} sobre la superficie del electrodo de rodio [44], que como es de esperar no se evidencia en los siguientes barridos.

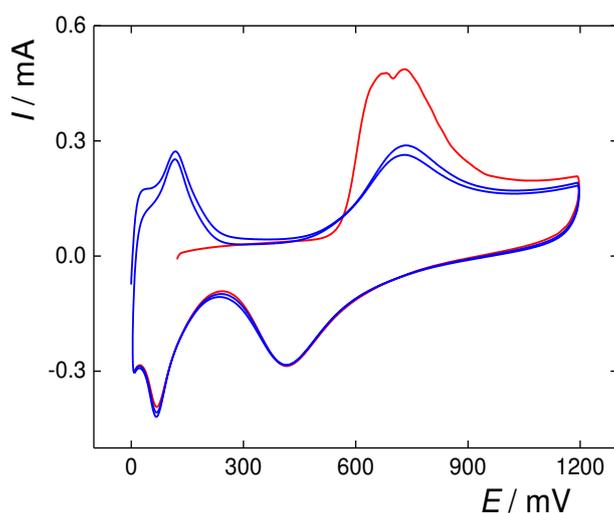


Fig. 3.28. *Stripping* voltamperométrico después del transiente OCP en H₂SO₄ 0,5 M a 0,05 V s⁻¹.

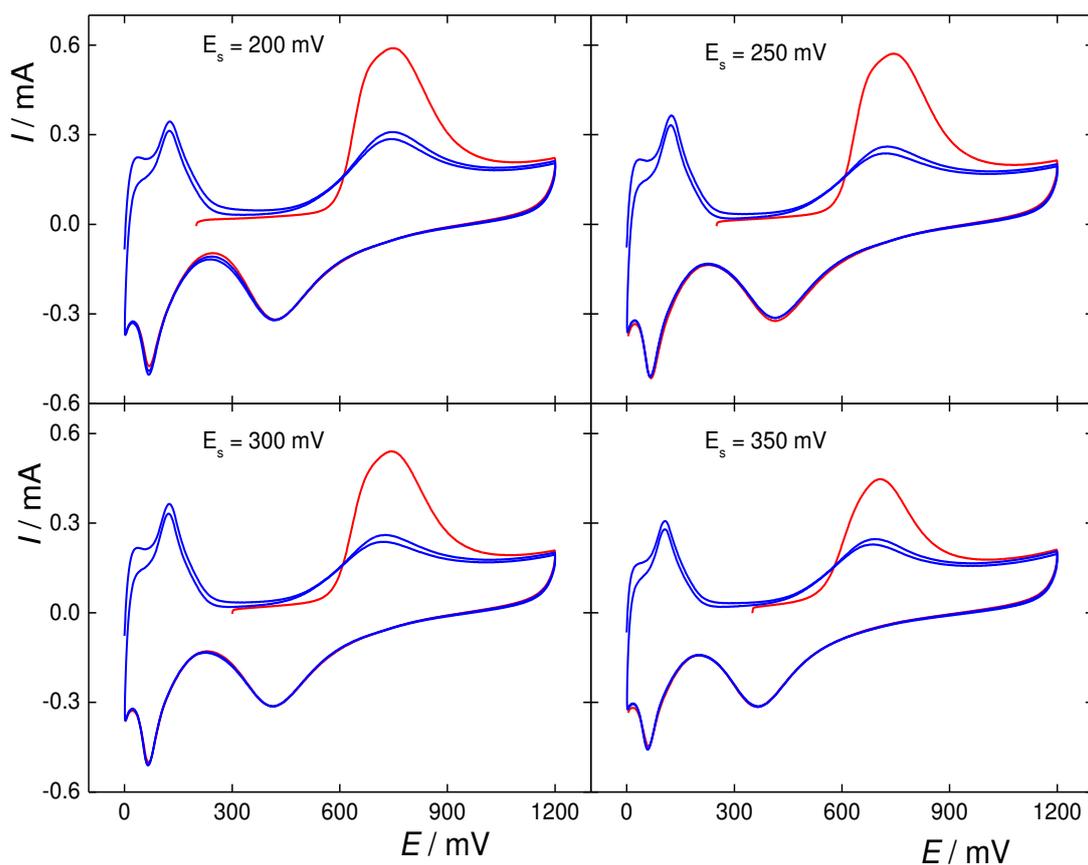


Fig. 3.29. *Stripping* voltamperométrico a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 0,5 M saturada con N_2 luego de potencioestatar a los valores de E_s indicados en la figura.

3.5.2.2 Electrooxidación del ácido fórmico sobre Rh

Cuando se realizan las experiencias de *stripping* voltamperométrico luego de potencioestatar a potenciales donde se verifica la FAO en estado estacionario (Fig. 3.29), se encuentra un comportamiento muy similar al iridio. Se observa un rápido decrecimiento de la carga de electrodesorción del CO_{ad} con el aumento del potencial, como se muestra en la Figura 3.30. Los mismos son formalmente similares a los informados en la literatura en similares condiciones [45]. Las cargas involucradas para cada uno de los potenciales evaluados se ilustran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Cargas involucradas en el proceso de *stripping* voltamperométrico sobre Rh en función de E_s.

E _s / V	Q / mC
0,200	1,340
0,250	1,450
0,300	1,257
0,350	0,818
0,400	0,098
0,450	0,000

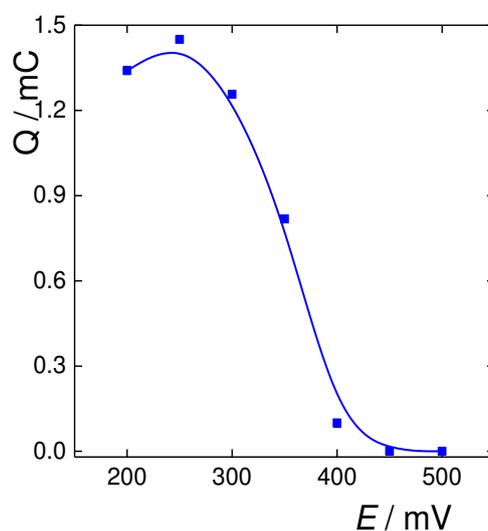


Fig 3.30. Cargas involucradas en el proceso de *stripping* voltamperométrico en HCOOH 0,5 M.

También se evaluó la respuesta voltamétrica del HCOOH sobre el electrodo de rodio, entre $0,00 \leq E_s / V \leq 1,10$ a $0,01 \text{ V s}^{-1}$. La Fig. 3.31 muestra en el barrido anódico un pico a 0,67 V y en el barrido catódico exhibe un pico anódico a 0,35 V, con una gran histéresis, en concordancia con lo observado en la literatura [45].

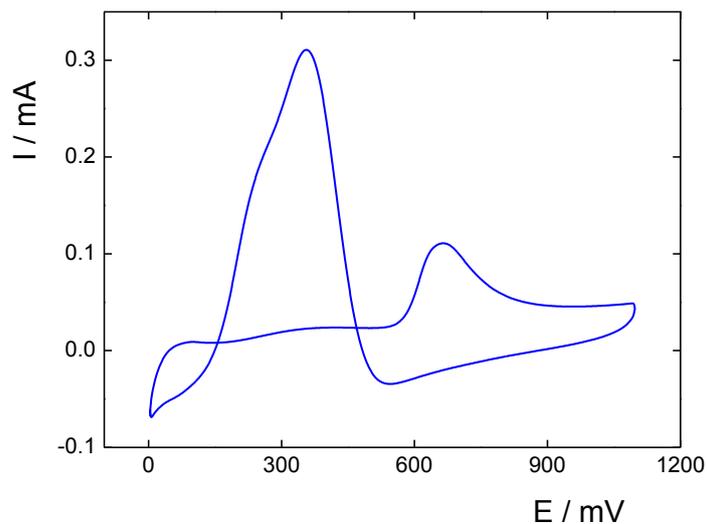


Fig. 3.31. Oxidación voltamétrica de HCOOH 0,5 M sobre Rh a 0,01 V s⁻¹.

Para analizar la actividad electrocatalítica del Rh frente a la FAO se recurrió nuevamente a la cronoamperometría, aplicando un programa de pulsos comprendidos entre $0,20 \leq E_s / V \leq 0,95$ durante de 5 min, tiempo al cual se alcanza el estado estacionario. En la Figura 3.32 se muestra tanto la dependencia de la corriente de estado estacionario como de la carga de CO_{ad} con el potencial.

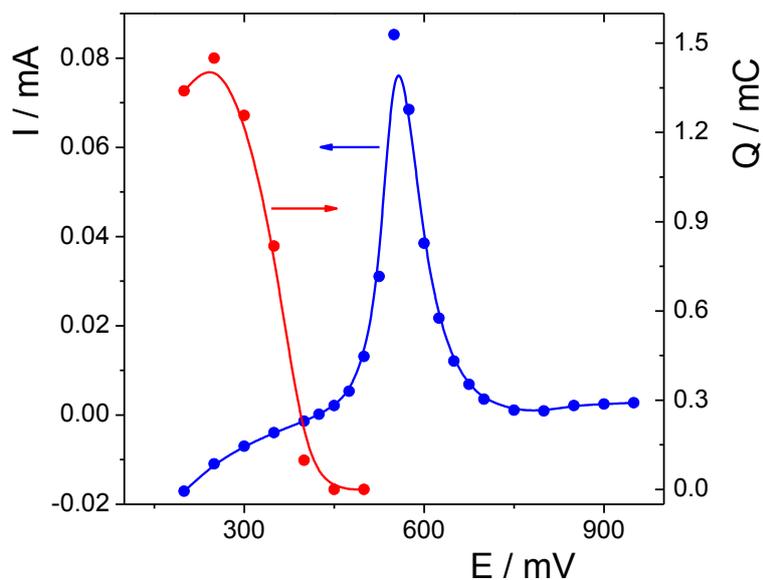


Fig. 3.32 Corriente (azul) y carga de CO (rojo) vs. potencial de la FAO sobre Rodio en HCOOH 0,5 M.

La corriente presenta un máximo a 0,55 V, siendo su comportamiento muy similar al del iridio. Las conductas observadas para la FAO en estado estacionario para el platino, iridio y rodio presentan un denominador común donde a bajos potenciales la electroadsorción del HCOOH da lugar a la formación de CO_{ad} que inhibe la FAO. Cuando la electroadsorción del agua para generar OH_{ad} permite la reducción del cubrimiento del CO_{ad}, se viabiliza la oxidación del fórmico, la cual termina siendo inhibida por el crecimiento del OH_{ad} a potenciales mayores. En este sentido, se aprecia que tanto el Ir como el Rh generan OH_{ad} a potenciales menores que el Pt y por ende restringen el dominio de potenciales donde se verifica la FAO. En conclusión, por encima de los 0,50 V, los dos metales mencionados presentarían el mismo mecanismo de reacción que el platino. Sin embargo, la existencia de un proceso catódico a $E < 0,45$ V deberá ser estudiada ya que no se conoce cuál o cuáles son las formas reducidas del HCOOH que dan lugar a estas corrientes.

3.6 Estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Au

3.6.1 Parte experimental

Las medidas electroquímicas se realizaron en la celda de flujo descrita en el Capítulo 2. Uno de los recipientes de alimentación contiene una solución de HCOOH 1M + H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂ o CO₂ según fuese requerido. El otro contiene una solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada con H₂ o N₂. Las soluciones se prepararon con agua ultra pura (PureLab, Elga LabWater). Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de hidrógeno en la misma solución (RHE) y un alambre de oro de gran área actuó como contraelectrodo. Todas las determinaciones electroquímicas fueron realizadas a temperatura ambiente, incluidas la evaluación del área real del electrodo y se llevaron a cabo en la celda de flujo, tal como se detalló en el capítulo 2.

3.6.1.1 Preparación y caracterización de los electrodos

Como electrodo de trabajo se empleó un disco de Au (99.99%) de 1 cm de diámetro, que fue pulido a espejo con la secuencia de pulido ya mencionada

y se sometió a limpieza ultrasónica en agua ultrapura. Luego se caracterizó por voltamperometría cíclica en solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada con nitrógeno, a una velocidad de barrido de 0,1 V s⁻¹ entre 0,0 ≤ E / V ≤ 1,6. La respuesta voltamétrica característica del oro en medio ácido [46] se ilustra en la Figura 3.33.

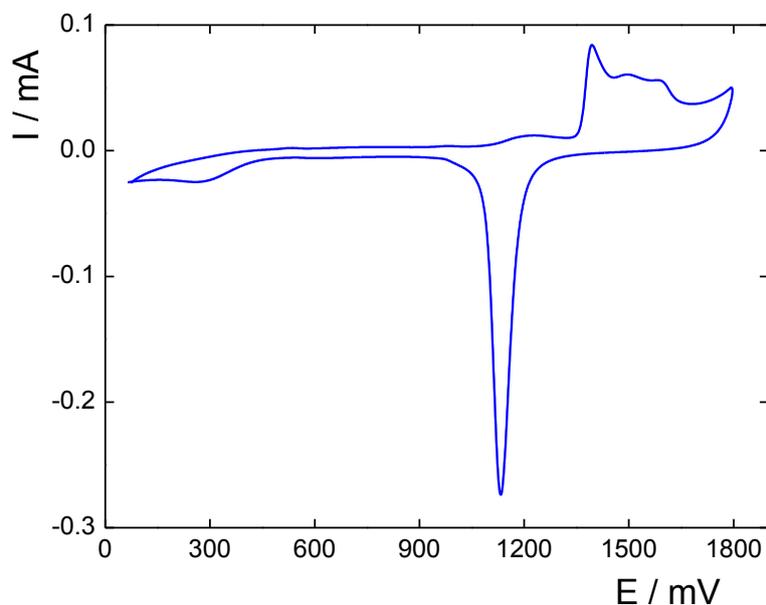


Fig. 3.33. Perfil voltamperométrico del electrodo de Au en H₂SO₄ 0,5 M a 0,1 V s⁻¹.

3.6.1.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP) y cronoamperometría

Las determinaciones de OCP se realizaron siguiendo un programa de potenciales preestablecido, ya empleado en los otros metales. En primer lugar, se registró un perfil potenciodinámico en la solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂. Luego se aplicó un potencial de 1,4 V y a circuito cerrado se desplazó la solución original por otra con HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂. Transcurridos 60 s se abrió el circuito y se registró el OCP. Inmediatamente después se cerró el circuito al potencial OCP, se cambió la solución por H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂ y se llevó a cabo un *stripping* voltamperométrico a 0,05 V s⁻¹ en el sentido anódico hasta 1,1 V, seguido de un segundo ciclo voltamperométrico.

El estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico se llevó a cabo mediante la aplicación de un programa de potencial en solución HCOOH 0,5 M

+ H₂SO₄ 0,5 M, que comenzó manteniendo el potencial a 1,2 V durante 1 min con el fin de oxidar cualquier especie que pudiera estar adsorbida sobre la superficie del electrodo. A continuación, se aplicó un pulso de potencial a un valor deseado ($0,3 \text{ V} \leq E_s \leq 1,6 \text{ V}$) y la corriente resultante se registró como una función del tiempo durante 2400 s. El valor de la corriente medido en este momento se asignó al potencial aplicado. Después de este período y manteniendo este potencial, la solución electrolítica se cambió a H₂SO₄ 0,5 M. A continuación, se aplicó un *stripping* voltamperométrico a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ desde este potencial hasta 1,8 V en la dirección anódica seguida por el barrido catódico hasta 0,0 V con el fin de evaluar la presencia de CO_{ad}.

Las mediciones cronoamperométricas se complementaron con voltamperometría cíclica, llevada a cabo a una velocidad de barrido de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ entre 0,02 y 1,6 V.

3.6.2 Resultados y Discusión

3.6.2.1 Potencial a circuito abierto (OCP) y *stripping* voltamperométrico

Se realizó la medición del potencial a circuito abierto (OCP) en solución de HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M durante 600 s. En la Figura 3.34 se muestra la curva correspondiente, pudiéndose observar que el potencial presenta una onda alrededor de 0,585 V que está relacionada con la reacción de reducción del óxido superficial por el ácido fórmico. Posteriormente se produce un abrupto descenso hasta alcanzar un mínimo a 0,525 V para luego incrementarse hasta alcanzar un valor constante alrededor de los 0,535 V. Esta conducta deberá ser analizada en un futuro.

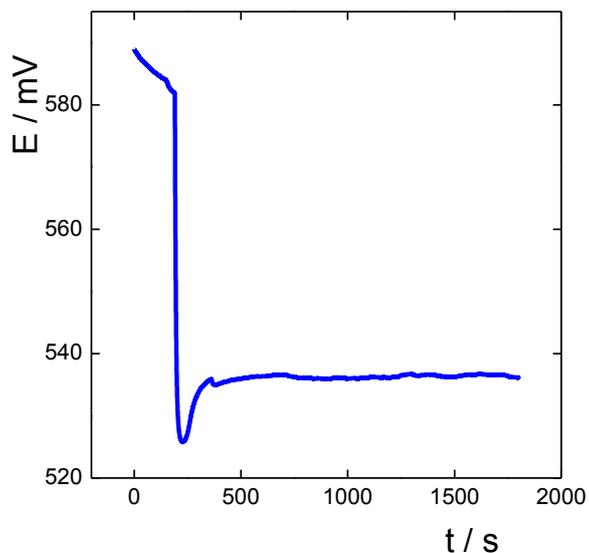


Fig. 3.34. Transiente OCP después de polarización a 1,4 V sobre Au en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M

A continuación de las medidas de OCP se procedió a cambiar la solución por una de H₂SO₄ 0,5 M y se realizó el *stripping* voltamperométrico partiendo desde el último potencial leído hasta 1,8 V a una velocidad de barrido de 0,05 V s⁻¹. En la Figura 3.35 se muestra el voltagrama resultante, donde no se evidencia adsorción de CO sobre Au, lo cual es consistente con resultados de la bibliografía correspondientes a determinaciones espectroscópicas [47].

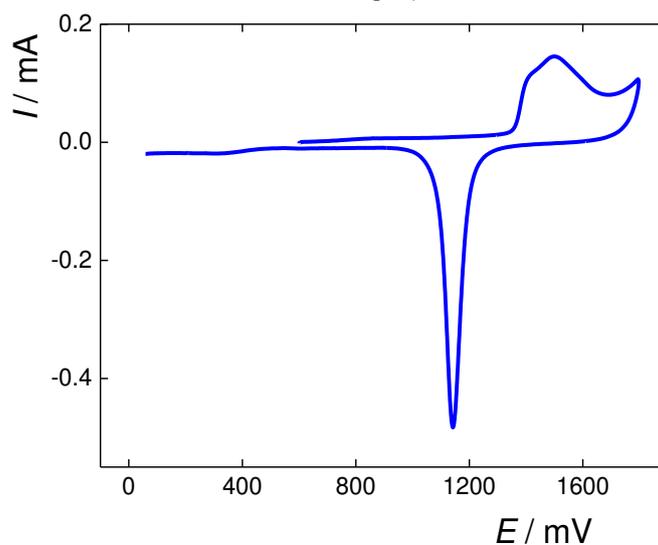


Fig. 3.35. *Stripping* voltamperométrico después de medir OCP sobre Au en H₂SO₄ 0,5 M a 0,05 V s⁻¹

3.6.2.2 Electrooxidación de ácido fórmico

La Figura 3.36 muestra a modo de ejemplo los perfiles potenciodinámicos obtenidos, para $E_s = 0,4$ V y $E_s = 0,7$ V, en las experiencias de *stripping* voltamperométrico realizadas luego de potencioestatar durante 10 min a potenciales donde se verifica la FAO en estado estacionario. En todos ellos se repitió la respuesta obtenida después del OCP, es decir que se verifica que el monóxido de carbono no se adsorbe sobre oro. Este resultado es consistente con evidencias espectroscópicas obtenidas por otros autores. Cuesta et al. [47] realizaron estudios mediante espectroscopía ATR-SEIRA sobre un electrodo de oro policristalino para evaluar los intermediarios presentes en la oxidación de

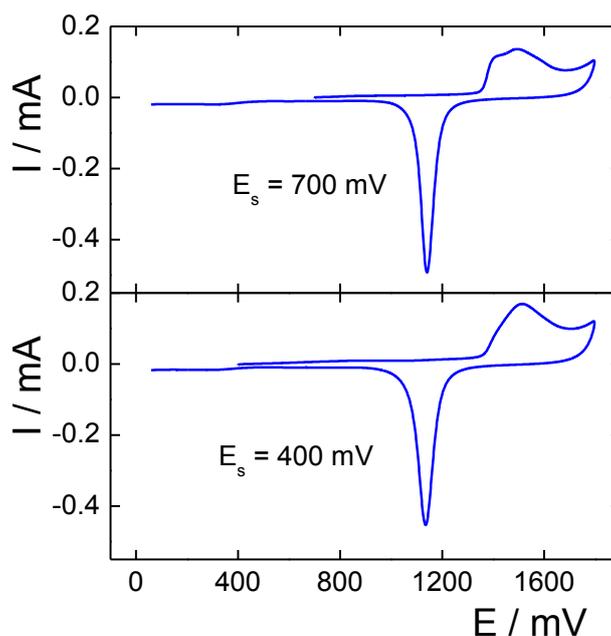


Fig. 3.36 Stripping voltamétrico a $0,05$ V s⁻¹ en H₂SO₄ $0,5$ M saturada con N₂ luego de potencioestatar a los valores de E_s indicados en la figura.

HCOOH. Los resultados obtenidos permitieron descartar la presencia de CO adsorbido, ya que no aparece en el espectro la señal de la frecuencia de vibración correspondiente al mismo, resultado que es concordante con lo observado en las experiencias de *stripping* (Figuras 3.35 y 3.36). En cambio se

observa a 1327 cm^{-1} la señal correspondiente HCOO_{ad} y a 3300 y 1650 cm^{-1} las señales correspondientes al *stretching* del OH y al *bending* del agua.

Se evaluó también la respuesta voltamétrica del HCOOH sobre el electrodo de oro, entre $0,00 \leq E / \text{V} \leq 1,60$ a $0,01\text{ V s}^{-1}$. La Figura 3.37 muestra en el barrido anódico un proceso faradaico entre $0,50 \leq E / \text{V} \leq 1,00$. El incremento del potencial por encima de $1,00\text{ V}$ muestra un incremento significativo de la corriente alcanzando un pico a $1,43\text{ V}$ para luego, durante el barrido catódico, decaer a valores de corriente prácticamente nulos en el rango de potenciales comprendidos entre $1,60 \geq E / \text{V} \geq 1,20$. Finalmente, a partir de $1,00\text{ V}$ el barrido catódico coincide con el anódico como se mencionó previamente, hecho que indicaría que la respuesta voltamétrica a partir de este potencial sería puramente faradaica.

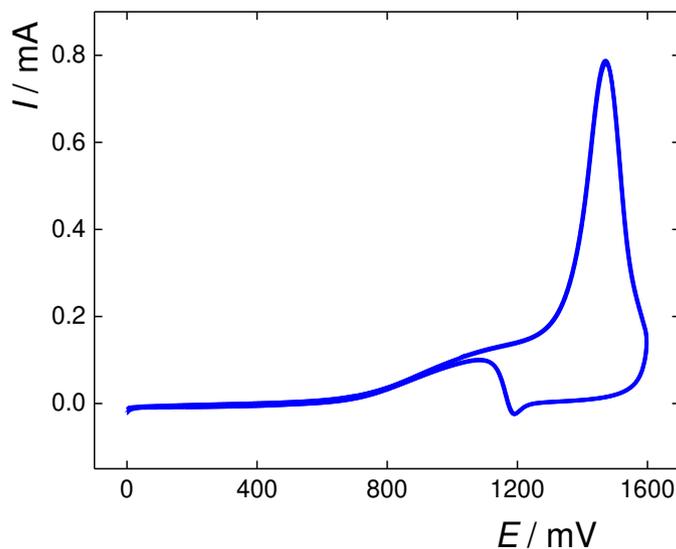


Fig. 3.37 Perfil potenciodinámico en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5M sobre Au a $0,1\text{ V s}^{-1}$.

Es de hacer notar que el voltagrama mostrado en la Figura 3.37 es similar al obtenido por Beltramo et al. en solución de HCOOH 0,05 M + H₂SO₄ 0,5 M [48]. Se hace notar que en dicho trabajo [48] se observa una correlación directa entre las intensidades SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) y la corriente de oxidación del HCOOH en el dominio de potenciales de $0,80\text{ V}$ a $1,0\text{ V}$. Por otra parte, Cuesta et. al [47] encontraron mediante espectroscopia ATR-FTIR la presencia de HCOO_{ad} en el dominio de potenciales comprendido entre

$0,50 \leq E / V \leq 1,00$, siendo las intensidades de las bandas de adsorción cualitativamente proporcionales a las corrientes de oxidación medidas. Por otra parte, Cuesta et. al informan la aparición de bioxalato adsorbido $H(COO)_{2ad}$ a $E > 1,00$ V, lo cual explicaría la histéresis observada.

Para eliminar las contribuciones pseudocapacitivas y disponer de información cinética más fácilmente interpretable, se realizaron determinaciones cronoamperométricas para evaluar la oxidación de ácido fórmico sobre oro, aplicando un programa de pulsos. Los resultados se muestran en la Figura 3.38.

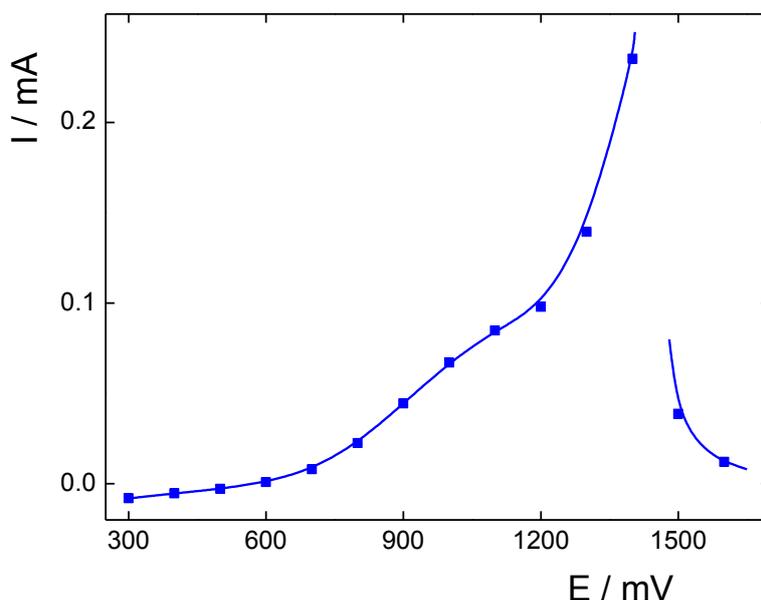


Fig. 3.38 Electrooxidación de HCOOH 0,5 M sobre Au en estado estacionario.

Puede observarse una conducta marcadamente diferente a las encontradas en los cuatros casos anteriores, ya que no se observa la presencia de CO_{ad}, ni se puede encontrar evidencia de la participación del H_{ad}. Una observación detallada de la dependencia ilustrada en la Figura 3.38 permite discernir tres dominios diferentes de reacción. Uno comprendido entre $0,50 \leq E_s / V \leq 1,00$ coincidente con el observado voltaméricamente donde se considera que la reacción procede vía la formación de HCOO_{ad} en concordancia con la evidencia espectroscópica [48, 49]. Teniendo en cuenta que en este dominio de potencial la especie SO₄H hidratada se adsorbe sobre el Au, no observándose la presencia de OH_{ad} [50,51], se concluye que la FAO sobre oro se verifica a través de la electroadsorción del HCOOH,



seguida de la reacción de electrodesorción,



Por otra parte una segunda región, que se inicia a ~ 1,0 V y culmina abruptamente en 1,40 V, presenta una conducta diferenciada que podría explicarse en términos de la adsorción de HCOO_{ad} y H(COO)_{2ad}, tal como lo muestra la evidencia espectroscópica [49]. Teniendo en cuenta la presencia de OH_{ad} [50,51] se puede considerar que la FAO involucra la formación de CO₂ a partir de ambas especies adsorbidas. Finalmente, el decaimiento abrupto a partir de E_s > 1.40 V está probablemente asociado a la inhibición de los sitios activos por una reestructuración superficial de especies oxigenadas adsorbidas. Claramente este dominio de altos potenciales requerirá de más estudios.

3.7 Conclusión general

En este capítulo se evaluaron los aspectos cinéticos que determinan el comportamiento de electrodos de Pt, Pd, Ir, Rh y Au frente a la reacción de electrooxidación de ácido fórmico en medio de ácido sulfúrico. Del análisis global de las conductas observadas se pudieron obtener las conclusiones que se detallan a continuación.

La determinación de la dependencia de la corriente de electrooxidación de ácido fórmico con el potencial de electrodo en estado estacionario, acoplado al empleo de una celda de flujo que permitió establecer el dominio de potenciales donde se presenta el CO_{ad} y la cantidad del mismo mediante el *stripping* voltamperométrico. Este último mostró ser una herramienta muy simple y útil, ya que permitió reproducir por primera vez la dependencia del cubrimiento de CO_{ad} con el potencial obtenida espectroscópicamente.

Se estableció que la FAO sobre Pt, Ir y Rh presenta el mismo mecanismo de reacción, involucrando los mismos intermediarios e incluyendo el proceso de inhibición del CO_{ad}, como fue descrito en detalle en el ítem 3.2.2.5. Por otra parte en los casos del paladio y del oro, se verificó la ausencia de CO_{ad}, aunque presentan diferente mecanismo de reacción. En el caso del Pd la corriente observada es consecuencia de la oxidación del H_{ad}, como se describe en el ítem

3.3.3, mientras que en el oro la FAO sigue la ruta del HCOO_{ad} que se verifica en el platino.

Apéndice

Deducción de la ecuación (3.10)

H. Okamoto et al. [15] llevaron a cabo experiencias que consistieron en barridos voltamperométricos combinados con un mantenimiento del potencial a 0,7 V, con la medida simultánea de las intensidades de banda (ATR-SEIRAS) de las especies adsorbidas CO_{ad} (CO_L y CO_B) y HCOO_{ad}. Cuando el barrido potenciodinámico se reinicia después de la potenciostatización a 0,7 V durante 300 s, la pendiente de la corriente (Figure 6a1) es,

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)^o < 0 \quad (A1)$$

La intensidad de banda del HCOO_{ad}, equivalente al cubrimiento superficial (Figure 6d1) es,

$$\left(\frac{d\theta_{HCOO}}{dE}\right)^o > 0 \quad (A2)$$

La evidencia dada por la ecuación (A2) implica que el cubrimiento superficial constante alcanzado (θ_{HCOO}^o) se incrementa con el reinicio del barrido de potencial. Como la reacción (3.9) determina la velocidad, la corriente será proporcional a los cubrimientos superficiales de HCOO_{ad} y OH_{ad},

$$I(E) \propto \theta_{HCOO}(E) \theta_{OH}(E) \quad (A3)$$

Considerando un grado de avance ξ para la reacción (3.9), a medida que el potencial E aumenta después de la potenciostatización a 0,7 V, una cantidad ξ sitios serán liberados por el OH_{ad} y 2ξ sitios por el HCOO_{ad}. Teniendo en cuenta que tales sitios serán rápidamente ocupados por el HCOO_{ad}, como se observó experimentalmente (Figura 6d1), se puede escribir el siguiente balance,

$$\theta_{OH}(E) = \frac{n_{OH}(E)}{n_{OH}^{max}} = \frac{n_{OH}^o - \xi}{n_{OH}^{max}} = \theta_{OH}^o - \frac{\xi}{n_{OH}^{max}} \quad (A4)$$

En el caso del balance para el HCOO_{ad}, éste implica la pérdida de ξ moles debido a la reacción y la readsorción de $1,5 \xi$ moles, resultando una ganancia de $0,5 \xi$ moles,

$$\theta_{HCOO}(E) = \frac{n_{HCOO}(E)}{n_{HCOO}^{max}} = \frac{n_{HCOO}^o + 0.5 \xi}{n_{HCOO}^{max}} = \theta_{HCOO}^o + \frac{0.5 \xi}{n_{HCOO}^{max}} \quad (A5)$$

donde n_i^{max} (i = HCOO, OH) son los números de moles adsorbidos correspondientes a una monocapa. Siendo n^s el número total de sitios, la relación entre ellos es,

$$n_{OH}^{max} = 2 n_{HCOO}^{max} = n^s \quad (A6)$$

Sustituyendo n^s en (A4) y (A5),

$$\theta_{OH}(E) = \theta_{OH}^o - \frac{\xi}{n^s} \quad (A7)$$

$$\theta_{HCOO}(E) = \theta_{HCOO}^o + \frac{\xi}{n^s} \quad (A8)$$

Reemplazando (A7) y (A8) en (A3),

$$I(E) \propto \theta_{HCOO}^o \theta_{OH}^o + \frac{\xi}{n^s} (\theta_{OH}^o - \theta_{HCOO}^o) - \left(\frac{\xi}{n^s}\right)^2 \quad (A9)$$

La correspondiente derivada es,

$$\frac{dI(E)}{dE} \propto \frac{dI(E)}{d\xi} \propto \frac{(\theta_{OH}^o - \theta_{HCOO}^o)}{n^s} - \frac{2\xi}{n^{s^2}} \quad (A10)$$

Así, la pendiente cuando se reinicia el barrido voltamperométrico después de la potenciostatización es,

$$\left(\frac{dI(E)}{dE}\right)^o \propto \lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{dI(E)}{d\xi} \propto \frac{(\theta_{OH}^o - \theta_{HCOO}^o)}{n^s} \quad (3.10)$$

Bibliografía

- [1] C. Rice, S. Ha, R.I. Masel, A. Wieckowski, *J. Power Sources* 115 (2003) 229.
- [2] M. Weber, J.T. Wang, S. Wasmus, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* 143, (1996) L158.
- [3] M. Zhao, C. Rice, R.I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A131.
- [4] A. Capon, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.* 44 (1973) 239.
- [5] S.G. Sun, J. Clavilier, A. Bewick, *J. Electroanal. Chem.* 240 (1988) 147.
- [6] G. Samjeské, A. Miki, S. Ye, M. Osawa, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 16559.
- [7] Y.X. Chen, S. Ye, M. Heinen, Z. Jusys, M. Osawa, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9534.
- [8] Y.X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *Langmuir* 22 (2006) 10399.
- [9] V. Grozovski, F.J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J.M. Feliu, *ChemPhysChem* 12 (2011) 1641.
- [10] M. Osawa, K. Komatsu, G. Samjeské, T. Uchida, T. Ikeshoji, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 1159.
- [11] J. Xu, D. Yuan, F. Yang, D. Mei, Z. Zang, Y.X. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 4387.
- [12] Z.L. Wang, Y. Ping, J.M. Yan, H.L. Wang, Q. Jiang, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 4850.
- [13] M. Ojeda, E. Iglesia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 4800.
- [14] M.A. Barteau, *Catal. Lett.* 8 (1991) 175.
- [15] H. Okamoto, Y. Numata, T. Gojuki, Y. Mukoyama, *Electrochim. Acta* 116 (2014) 263.
- [16] J. Joo, T. Uchida, A. Cuesta, M.T.M. Koper, M. Osawa, *Electrochim. Acta* 129 (2014) 127.
- [17] I.J. McPherson, P.A. Ash, R.M. J. Jacobs, K.A. Vincent, *Chem. Commun.* 52 (2016) 12665.
- [18] N. Akiya, P.E. Savage, *AIChE J.* 44 (1998) 405-415.
- [19] B.J. O'Neill, E.I. Gurbuz, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 290 (2012) 193-201.
- [20] D.O.M. Ruthven, R.S. Upadhye, *J. Catal.* 21 (1971) 39-47.
- [21] C. Hu, J.K. Pulleri, S.W. Ting, K.Y. Chan, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 381-390.

- [22] Y. Shiozawa, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, J. Yoshinobu, *J. Chem. Phys.* 143 (2015) 234707-7.
- [23] K. Tedsree, T. Li, S. Jones, C.W.A. Chan, K.M.K. Yu, P.A.J. Bagot, E.A. Marquis, G.D.W. Smith, S.C.E. Tsang, *Nature Nanotechnology* 6 (2011) 302-307.
- [24] M. Ojeda, E. Iglesia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 4800-4803.
- [25] S. Zhang, O. Metin, D. Su, S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 3681-3684.
- [26] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1937-A1942.
- [27] M.S. Rau, P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 208-212.
- [28] R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 49 (1974) 217.
- [29] J.E. Oxley, G.K. Johnson, B.T. Buzalski, *Electrochim. Acta* 9 (1964) 897.
- [30] M.S. Rau, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 1893.
- [31] S. Brimaud, S. Pronier, C. Coutanceau, J.M. Leger, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1703.
- [32] T. Vidakovic, M. Christov, K. Sundmacher, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5606.
- [33] M.A. Montero, J.L. Fernandez, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 25268.
- [34] 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.
- [35] H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, *Electrocatalysis* 6 (2015) 295.
- [36] N.M. Markovic, P.N. Ross, *Surf. Sci. Rep.* 45 (2002) 117.
- [37] B. Losiewicz, L. Birry, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* 611 (2007) 26-34.
- [38] H. Miyake, T. Okada, G. Samjeske, M. Osawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3662-3669.
- [39] K.C. Hong, K. Sapru, *Int. J. Hydrogen Energy* 12 (1987) 165-170.
- [40] M.V.C. Sastri, B. Viswanathan, R.S.A. Babu, Kinetics of metal hydride formation and decomposition, en: M.V.C. Sastri, B. Viswanathan, S.S. Murthy (Eds.), *Metal Hydrides: fundamentals and applications*, Narosa Publishing, India, 1998.

- [41] M.S. Rau, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, J. Power Sources 229 (2013) 210-215.
- [42] M.S. Rau, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, Electrochim. Acta 55 (2010) 5014-5018.
- [43] M.A. Montero, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, J. Electroanal. Chem. 783 (2016) 106-111.
- [44] I. Paseka, J. Sol. State Electrochem. 11 (2006) 52-58.
- [45] L.H. Leung, M.J. Weaver, J. Phys. Chem. 93 (1989) 7218-7226.
- [46] A.C. Chialvo, W.E. Triaca, A.J. Arvia, J. Electroanal. Chem. 171 (1984) 303-316.
- [47] A. Cuesta, G. Cabello, F.W. Hart, M. Escudero-Escribano, C. Vas-Domínguez, L.A. Kibler, M. Osawa, C. Gutierrez, Catalysis Today 202 (2013) 79-86.
- [48] G.L. Beltrame, T.E. Shubina, M.T.M Kopper, Chem. Phys. Chem. 6 (2005) 2597-2606.
- [49] Z. Jusys, R.J. Behm, J. Electroanal. Chem. 800 (2017) 60-76.
- [50] K. Ataka, M. Osawa, Langmuir 14 (1998) 951-959.
- [51] N. García Araez, P. Rodríguez, H.J. Bakker, M.T.M Kopper, J. Phys. Chem. 116 (2012) 4786-4792.

Capítulo 4

Oxidación de HCOOH sobre electrodos bimetálicos: Rol del CO_{ad}

4.1 Introducción

Es bien conocido que la velocidad de reacción de muchas reacciones electroquímicas, en las mismas condiciones experimentales, depende marcadamente del material electródico sobre el que tiene lugar. Tal fenómeno, por el que pueden producirse variaciones en la velocidad de reacción de varios órdenes de magnitud, se define como electrocatálisis y está asociado al proceso de adsorción de al menos un intermediario, cuya energía libre de adsorción depende de la naturaleza del electrodo y por ende condiciona la velocidad global de reacción. Es importante recordar, aunque parezca una obviedad, que dicha energía de adsorción depende de la temperatura, presión, potencial aplicado y naturaleza de la interfase, pero *nunca* de los procesos de transferencia de masa hacia o desde el electrodo. Consecuentemente, la actividad electrocatalítica de un dado material electródico es una propiedad específica de la interfase (naturaleza del electrodo, reacción electroquímica y medio electrolítico) libre de todo proceso de transferencia de masa de reactivos y productos. Esta observación es importante por cuanto para aquellas reacciones que presentan contribución difusional, la simple lectura de la corriente a un dado sobrepotencial o la evaluación de la densidad de corriente de intercambio sin corrección por efecto difusional, conducen ineludiblemente a evaluaciones incorrectas de la actividad electrocatalítica. Del mismo modo, la forma convencional de cotejar actividades electrocatalíticas mediante la simple comparación de respuestas

voltamétricas también *es en general* incorrecta, ya que la curva corriente-potencial potenciodinámica presenta histéresis debido a la existencia de procesos pseudocapacitivos, dando dos lecturas diferentes al mismo potencial, dependiendo del signo del barrido (anódico o catódico). Los mismos se originan en la variación del cubrimiento superficial de los intermediarios, cuya contribución puede ser muy significativa, por lo que se requiere de un análisis más detallado para la interpretación correcta de dichos resultados, hecho que ya fue mostrado en el capítulo anterior. Contrariamente, la ausencia de histéresis durante un barrido voltamperométrico lento puede considerarse una respuesta puramente faradaica, como en los casos de la FAO sobre paladio (Figura 3.15) y sobre oro en el dominio de potenciales de $0,50 \leq E / V \leq 1,00$ (Figura 3.37).

En este marco, un acabado conocimiento de los factores que determinan la actividad electrocatalítica de una reacción (mecanismo de reacción, naturaleza del sitio de adsorción, etc.) es lo que permite proponer alternativas para incrementar la velocidad de reacción, como por ejemplo el empleo de los denominados electrodos bimetálicos. Esta expresión es un poco ambigua, ya que más allá de lo obvio, dos metales, existen varias alternativas entre las que pueden citarse: (i) sistemas bicapas, los que incluyen submonocapas de adátomos metálicos [1-4], decoración de escalones [5,6] y nanopartículas tipo core/shell [7-10], (ii) aleaciones, las que incluyen la exposición de la superficie de una aleación (electrodos aleados) [11,12] y las nanopartículas aleadas [13-15].

La morfología de la superficie en este tipo de electrodos merece una especial atención si se pretende comprender la dinámica de la reacción, ya que claramente la misma presenta áreas con actividad electrocatalítica diferenciada. Por lo general cuando se analizan las respuestas electroquímicas de electrodos bimetálicos, se los trata como si la superficie expuesta fuese equivalente a una solución bidimensional, es decir isótropa. Sin embargo, el análisis a modo de ejemplo de la aleación metálica Ru-Pd [16-21], permite concluir que esta consideración es incorrecta. La Figura 4.1 muestra el diagrama de equilibrio de fases del sistema binario Ru-Pd [16]. Puede apreciarse rápidamente que, dependiendo de la composición global y de la temperatura, puede presentarse una única fase solución o dos fases de naturaleza diferente.

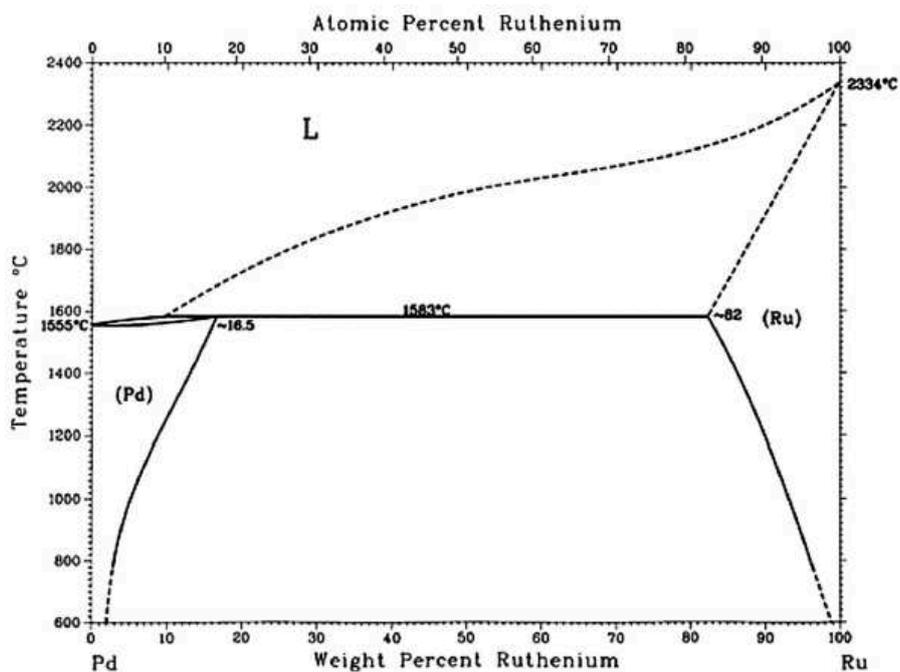


Fig. 4.1: Diagrama de fases del sistema Ru-Pd [16].

Además, dependiendo del tratamiento térmico (temperatura y tiempo) que reciba el material, se pueden tener diferentes estructuras metaestables como se puede apreciar en las Figuras 4.2 y 4.3.

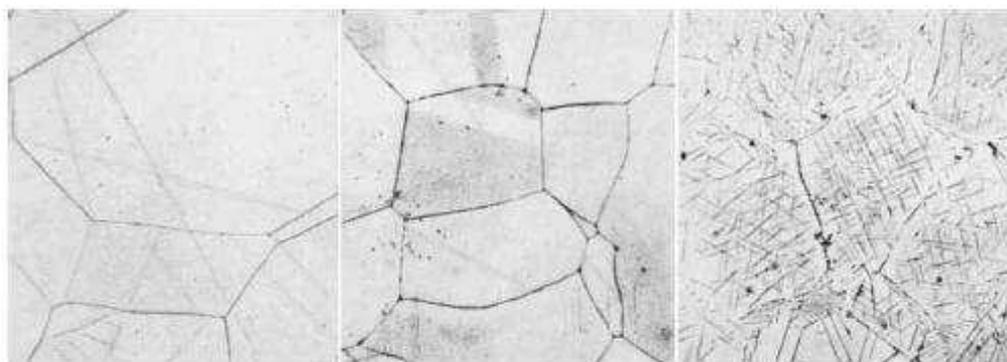
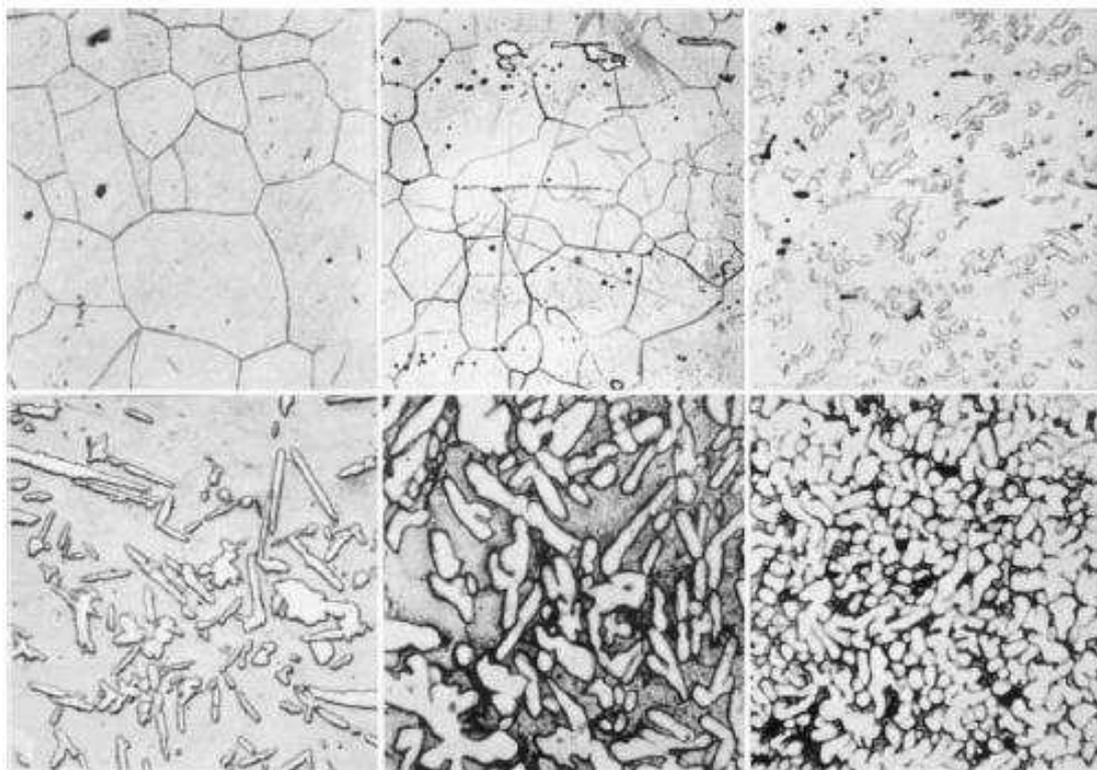


Fig. 2 Microstructure of 5.94 at.% Ru-Pd, quenched from 1571°C, × 215

Fig. 3 Microstructure of 5.94 at.% Ru-Pd, quenched from 1575°C, showing incipient fusion, × 215

Fig. 4 Widmanstätten structure of 15.07 at.% Ru-Pd, quenched from 1500°C, reheated and quenched after 64 hours at 1300°C, × 215

Fig. 4.2: Efecto del tratamiento térmico de aleaciones de Ru-Pd [16].



Microstructures of ruthenium-palladium alloys after quenching from 1500°C
 Fig. 5 10.97 at.% Ru, × 120; Fig. 6 15.83 at.% Ru, × 120; Fig. 7 20.35 at.% Ru × 120;
 Fig. 8 25.86 at.% Ru, × 120; Fig. 9 61.20 at.% Ru, × 215; Fig. 10 71.09 at.% Ru, × 215

Fig. 4.3: Efecto del tratamiento térmico de aleaciones de Ru-Pd [16].

Puede observarse que la segregación de fases depende fuertemente del tratamiento térmico recibido. Por otra parte estas imágenes son muy importantes para tomar conciencia de que, al utilizar aleaciones que presentan diferentes fases, se genera una juntura o línea de contacto (usualmente denominada borde de grano) entre ambas fases, la que debe ser considerada en el análisis cinético. Concretamente, la diferente naturaleza de cada fase da lugar a especies adsorbidas y cubrimientos superficiales diferenciados y a nuevas alternativas de reacción nunca antes consideradas. En otras palabras la superficie electródica puede presentar una estructura mosaico formada por diferentes fases (k) de distinta naturaleza o composición. Cada una de ellas presentará un área electroactiva (A_k) y una actividad electrocatalítica específica (j_k), las que no pueden discriminarse en un estudio electroquímico convencional, ya que la corriente medida resultaría,

$$I = \sum_k j_k A_k \quad (4.1)$$

que como se verá más adelante es solo una aproximación.

Es necesario hacer notar que la ecuación (4.1) presupone una ausencia total de contribución de corriente originada en fenómenos asociados a las juntas. Del mismo modo, cuando se emplean técnicas espectroscópicas para caracterizar especies adsorbidas, la señal medida no permite discriminar cuál es el dominio (k) donde se genera la señal analizada. Este hecho aumenta su complejidad cuando las aleaciones corresponden a micro y/o nanopartículas, donde los procesos de segregación de fases son función del tamaño de la partícula. Se hace notar que en estos casos la historia previa (método de preparación por ej.) de la nanopartícula bimetálica condiciona fuertemente su estructura y morfología, tal como se ilustra en la Figura 4.4 [21].

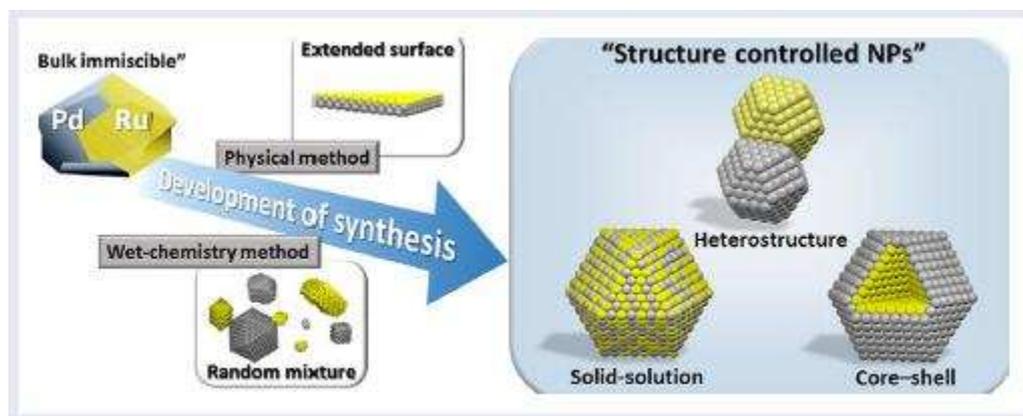


Fig. 4.4: Posibles reordenamientos atómicos en nanopartículas de Ru-Pd [21].

En este contexto, uno de los objetivos de la presente tesis es el de realizar un estudio integral de la actividad electrocatalítica de un nuevo ámbito de reacción: la discontinuidad superficial de naturaleza química que implica la junta metálica heteroatómica (M_1/M_2).

El concepto de discontinuidad superficial como ámbito de reacción fue introducido y desarrollado en nuestro laboratorio [22-24] y se centra en el rol que juegan las discontinuidades morfológicas (escalones, etc.) o de naturaleza química (junta intermetálica) sobre la cinética global de la reacción. De estos dos tipos de discontinuidades, las juntas intermetálicas son motivo de estudio en este capítulo de la presente tesis.

En primer lugar se hace notar que la junta intermetálica (M_1/M_2) describe la frontera de dos metales, los que presentan comportamientos diferenciados frente a una misma reacción electródica, como surge de los resultados

analizados en el capítulo anterior. Por otra parte, la proximidad de especies adsorbidas a ambos lados de la junta intermetálica permiten inferir procesos imposibles de observar sobre cada una de las superficies metálicas: (i) difusión superficial de intermediarios adsorbidos a través de la junta (*spillover*), (ii) reacción entre especies adsorbidas a ambos lados de la junta y (iii) adsorción específica de intermediarios en la junta. Consecuentemente, se puede esperar una contribución a la velocidad de reacción originada en procesos propios de la junta intermetálica.

4.2 Antecedentes de actividad electrocatalítica de electrodos bimetálicos

Existen antecedentes del estudio de la actividad electrocatalítica de electrodos bimetálicos conformados por un sustrato metálico (M₁) cubiertos parcialmente con una monocapa del metal M₂ [5,11,12,14,18,25-28]. Los mismos están basados en la comparación de la respuesta experimental densidad de corriente en función del potencial $j(E)$, donde j se define como la relación entre la corriente medida experimentalmente y el área del electrodo. Aquí es donde surge la controversia, ya que una revisión de los criterios empleados muestra que en muchos casos no se describe cómo fue evaluada el área, sospechándose que se usó el área geométrica [5,11,12]. En otros trabajos se evaluó la carga del óxido sin discriminar la contribución de los metales [14,25], o se utilizó la carga de H_{UPD}, donde uno de los componentes no presenta adsorción H_{UPD} [18,26-28]. Inmediatamente surge que los criterios empleados en la evaluación de la densidad de corriente de este tipo de electrodos son incorrectos y las conclusiones a las que se arriba acerca de la actividad electrocatalítica del electrodo bimetálico respecto de la de los metales que lo componen son inciertas.

La pregunta es entonces ¿cómo evaluar esta contribución? La respuesta fue el desarrollo del concepto de corriente de exceso [22,23] que se describe en el siguiente ítem.

4.3 Corriente de exceso

Una consecuencia inmediata de los análisis realizados precedentemente

es la necesidad de establecer un criterio cuantitativo para evaluar la actividad electrocatalítica del electrodo bimetalico. La Figura 4.5 permite introducir en forma esquemática el concepto de corriente de exceso [22].

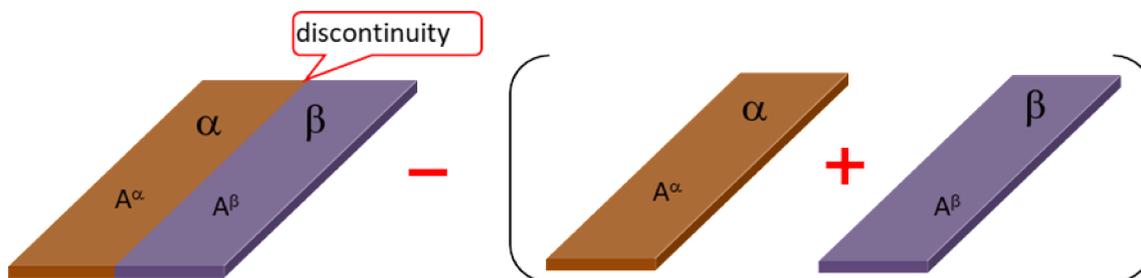


Fig. 4.5. Esquema que describe la contribución de la junta intermetálica a la actividad electrocatalítica del electrodo bimetalico [22].

Como puede apreciarse en la Figura 4.5, el electrodo bimetalico (izquierda) presenta dos regiones bien definidas identificadas como α , con un área A_α , y β , con un área A_β , siendo la región adyacente a la discontinuidad, de unas pocas filas de átomos, la junta intermetálica. Si una reacción electrocatalítica se verifica sobre el electrodo bimetalico a un dado potencial, entonces la corriente de exceso (I_{exc}) se define como la diferencia entre la corriente drenada por el electrodo bimetalico y la suma de las corrientes (I_k) drenadas por cada uno de los electrodos k de área A_k ($k = \alpha, \beta$) que lo componen aisladamente, lo que queda expresado como,

$$I_{exc} = I_{(\alpha+\beta)} - (I_\alpha + I_\beta) \quad (4.2)$$

La ecuación (4.2) puede ser reescrita en términos de densidad de corriente de cada uno de los electrodos monometálicos (j_k),

$$I_{exc} = I_{(\alpha+\beta)} - (j_\alpha A_\alpha + j_\beta A_\beta) \quad (4.3)$$

Puede observarse que el segundo término del segundo miembro es un caso particular de la ecuación (4.1). Claramente surge que si I_{exc} es nula la junta no tiene efecto alguno sobre la reacción en estudio, si es positiva la junta participa catalizando la reacción y si es negativa la junta participa a través de algún proceso inhibiendo la reacción.

La determinación de la corriente de exceso requiere la evaluación de las áreas de cada una de las fases metálicas involucradas en los electrodos bimetalicos a ser analizados.

A continuación se describen los resultados obtenidos para la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre electrodos de Pt-Pd, Pd-Rh, Au-Pd y Pt-Au.

4.4 Estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Pt-Pd

4.4.1 Antecedentes

El electrodo bimetálico platino-paladio ha sido estudiado sobre diferentes configuraciones que incluyen aleaciones [11], nanopartículas aleadas [29] y nanopartículas decoradas [30,31], mediante voltamperometría cíclica. En general en todos los casos se informa un aparente aumento de la actividad electrocatalítica. Sin embargo, todos excepto [29] expresan la corriente por unidad de masa y aclaran que la misma se "normalizó" con respecto al área de H_{UPD}, especificando además que lo hacen sobre el platino, antes de proceder a la decoración con paladio [31]. Por lo tanto, como fue comentado previamente, el procedimiento experimental para evaluar la actividad electrocatalítica no permite obtener conclusiones confiables.

4.4.2 Parte experimental

Como base para armar el electrodo de trabajo se empleó un disco de Pt de 1 cm de diámetro, que fue pulido a espejo con la secuencia de pulido mencionada anteriormente y se sometió a limpieza ultrasónica en agua ultrapura. Luego se caracterizó por voltamperometría cíclica. El electrodo bimetálico fue preparado mediante el empleo de la técnica de revelado por impacto de electrones de un film de polimetilmetacrilato, usando una malla de acero inoxidable de 200 mesh sobre el disco de platino, como fue descrito en el capítulo 2. Luego se realizó la electrodeposición de Pd en una solución de Pd(NO₃)₂ 5 mM + H₂SO₄ 0,5 M, aplicando una corriente de 0,02 A durante 40 min.

Para determinar el área real del electrodo se realizó un voltograma en H₂SO₄ 0,5 M a una velocidad de barrido de 0,1 V s⁻¹ entre 0,05 y 1,4 V, donde se empleó el pico de reducción correspondiente a cada uno de los óxidos de ambos

metales. Previamente se realizó una deconvolución de los mismos ya que éstos se superponen parcialmente.

Las condiciones en las que se llevaron a cabo las determinaciones experimentales de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Pt-Pd fueron las mismas que se describieron en el capítulo 3 para el estudio de la FAO sobre los metales puros (celda de flujo, soluciones electrolíticas, electrodo de referencia, etc.). Las técnicas electroquímicas (potencial a circuito abierto, *stripping* voltamperométrico, cronoamperometría para el análisis de la reacción en estado estacionario, etc.) también están descritas en el capítulo anterior.

4.4.3 Resultados y Discusión

4.4.3.1 Caracterización y evaluación del área de los electrodos

La Figura 4.6 muestra la imagen SEM del electrodo bimetálico Pt-Pt preparado mediante revelado por impacto de electrones.

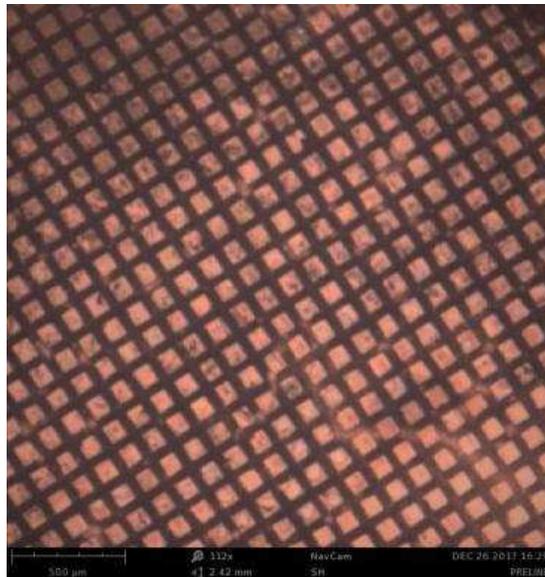


Fig. 4.6. Micrografía del electrodo de Pt-Pd obtenida por SEM.

La Figura 4.7 muestra los voltagramas en solución de H₂SO₄ 0,5 M a una velocidad de barrido de 0,1 V s⁻¹, correspondientes a los electrodos de platino y paladio.

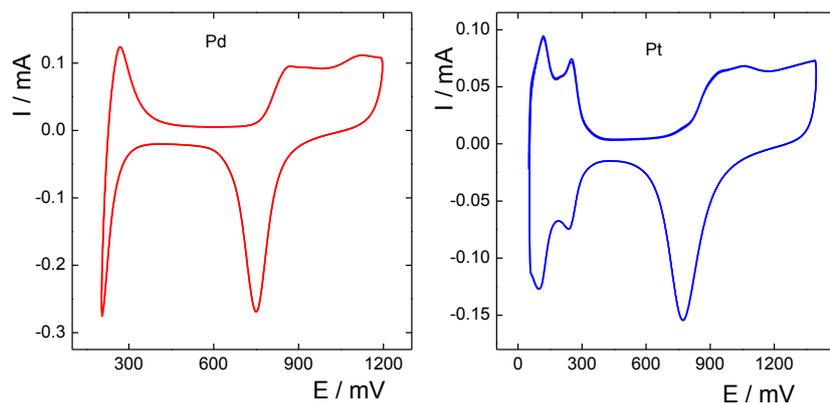


Fig. 4.7. Perfiles voltamperométricos de los electrodos de Pd y Pt en H_2SO_4 0,5 M a $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Por otra parte, la Figura 4.8 muestra el voltagrama en el mismo medio del electrodo bimetalico Pt-Pd. En este caso puede apreciarse la superposición parcial de los picos de reducción de óxido de ambos metales. Las áreas correspondientes a cada metal fueron evaluadas a partir de la carga de electroreducción de óxido siguiendo el procedimiento establecido en el capítulo 2. En el caso particular del electrodo bimetalico Pd-Pt se procedió a la deconvolución del pico en la contribución del paladio (más catódica) y la del platino (más anódica). De los cálculos realizados se obtuvo un área de platino de $0,47 \text{ cm}^2$ y un área de paladio de $0,44 \text{ cm}^2$ en el electrodo bimetalico. Por otra parte, para los electrodos monometalicos utilizados se obtuvo $0,83 \text{ cm}^2$ en el caso del electrodo de platino y $1,35 \text{ cm}^2$ para el electrodo de paladio.

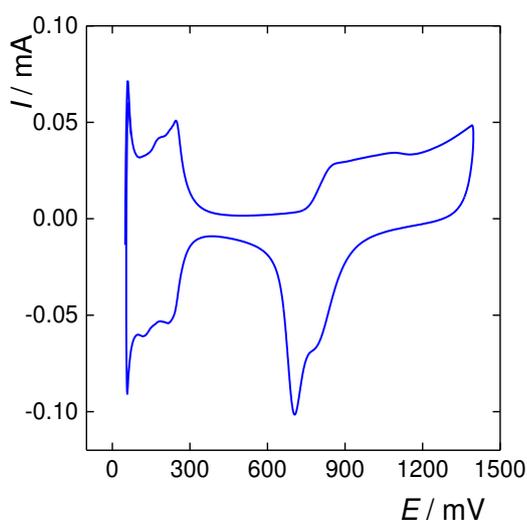


Fig. 4.8. Perfil voltamperométrico del electrodo bimetalico de Pt-Pd en H_2SO_4 0,5 M a $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

4.4.3.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP)

Se evaluó el comportamiento del electrodo bimetálico a circuito abierto. Para ello, después de aplicar un pulso a 1,0 V durante 60 s en HCOOH 0,5M + H₂SO₄ 0,5M, se abrió el circuito y se siguió el potencial en el tiempo durante 1800 s. La Figura 4.9 muestra la evolución temporal del potencial, el cual exhibe un brusco descenso alcanzando una meseta a 0,195 V, para luego mostrar un ascenso y posterior descenso alcanzando el valor 0,202 V a 1800 s.

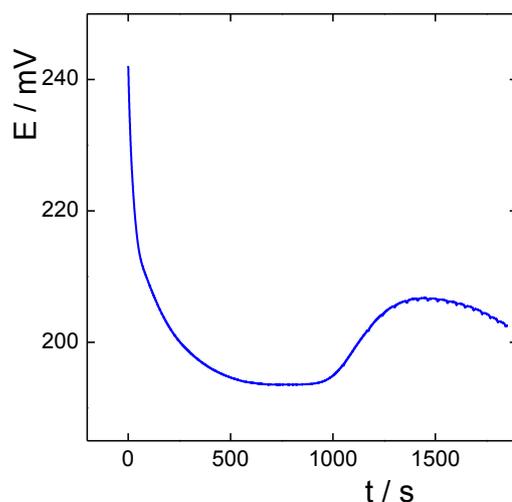


Fig. 4.9. Transiente OCP después de polarización a 1,0 V sobre Pt-Pd en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M.

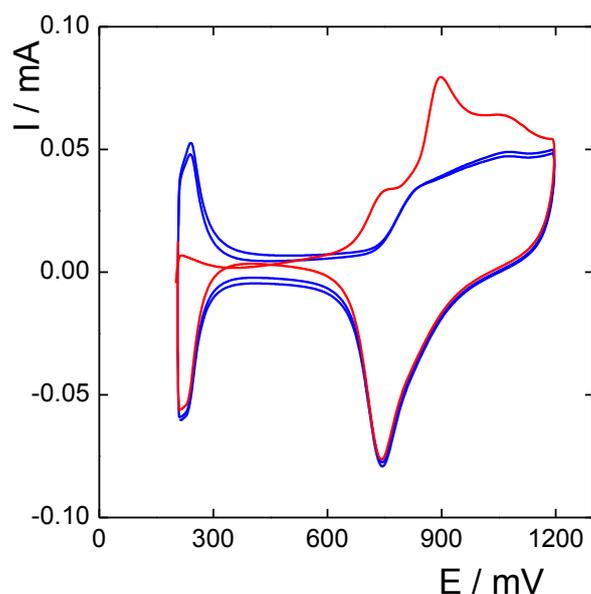


Fig. 4.10. *Stripping* voltamperométrico después de medir OCP sobre Pt-Pd a 0,05 V s⁻¹ en H₂SO₄ 0,5 M.

Transcurridos los 1800 s se cerró el circuito a 0,202 V, se renovó la solución con H₂SO₄ 0,5 M y se realizó el barrido potenciodinámico anódico hasta 1,20 V a una velocidad de barrido de 0,05 V s⁻¹. La Figura 4.10 muestra el *stripping* voltamperométrico, el que exhibe dos picos, uno localizado a 0,75 V que puede asignarse a la oxidación del CO_{ad} sobre platino [32] y otro a aproximadamente 0,90 V que corresponde a la electrooxidación del CO_{ad} sobre paladio [33].

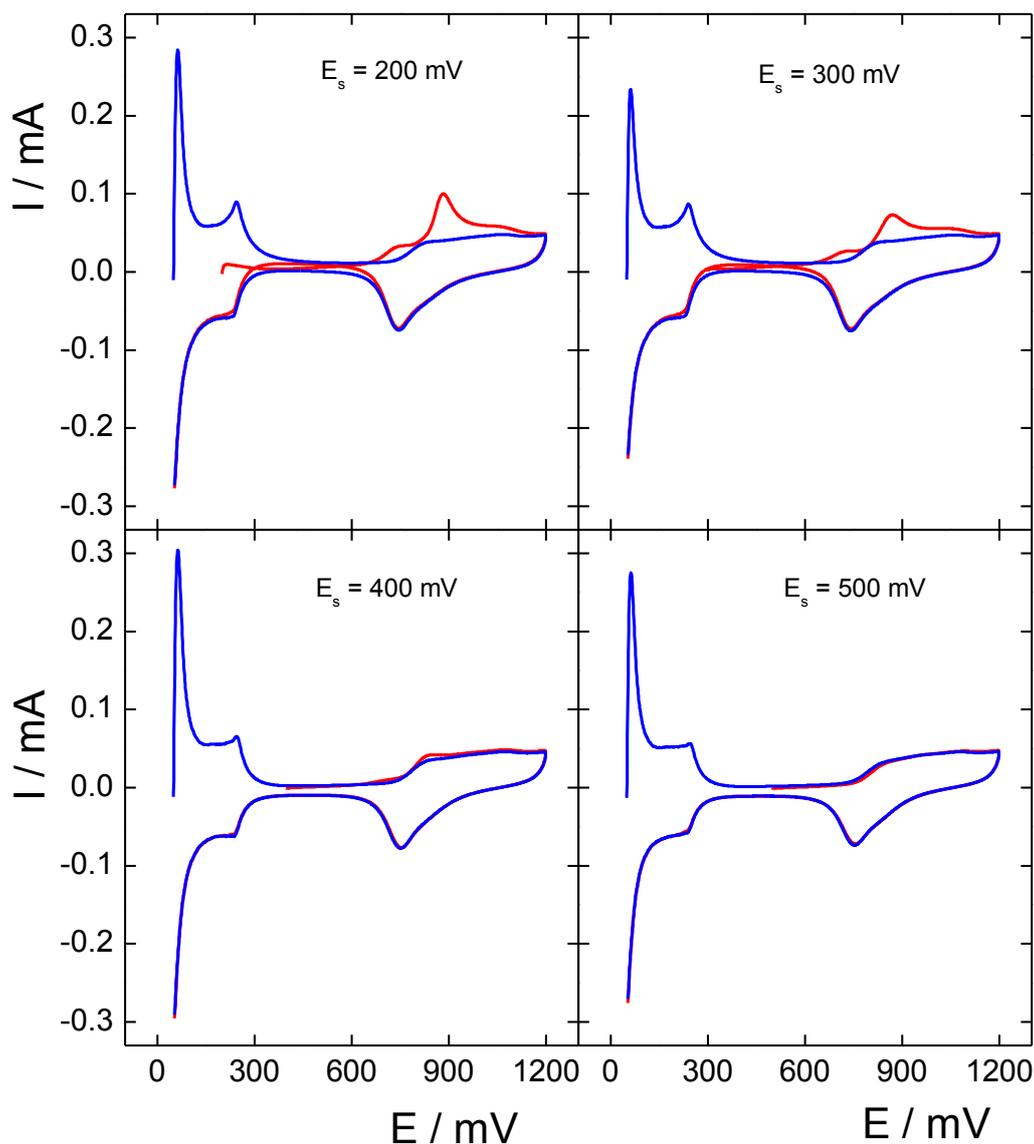


Fig. 4.11. *Stripping* voltamperométrico a 0,05 V s⁻¹ en H₂SO₄ 0,5 M saturada con N₂ luego de potencioestabilizar a los valores de E_s indicados en la figura.

4.4.3.3 *Stripping* voltamperométrico posterior a pulsos de potencial

Se realizaron experiencias de *stripping* voltamperométrico después de potencioestatar a 1,0 V durante 60 s, seguido de un pulso de 300 s a potenciales comprendidos entre $0,20 < E_s / V < 0,50$. Las dependencias voltamétricas resultante se ilustran en la Figura 4.11. Puede apreciarse una conducta similar a la observada para el potencial a circuito abierto, aunque se manifiesta un rápido decaimiento de las cargas del CO_{ad} tanto para el Pt como el Pd con el incremento del potencial. Las cargas involucradas para cada uno de los potenciales evaluados se ilustran en la Tabla 4.1, así como en la Figura 4.12.

Tabla 4.1. Cargas involucradas en el proceso de *stripping* voltamperométrico sobre Pt-Pd en función del potencial del pulso.

E_s / mV	$Q_{\text{Pt}} / \text{mC}$	$Q_{\text{Pd}} / \text{mC}$
200	0,066	0,224
300	0,061	0,204
400	0,018	0,067
500	0,000	0,000
600	0,000	0,000

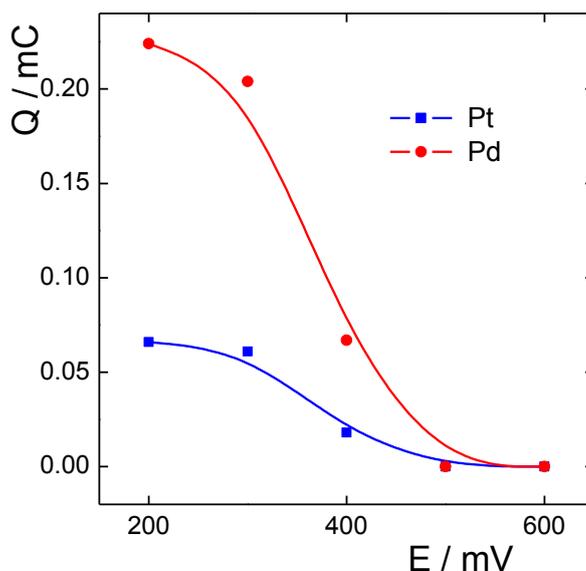


Fig. 4.12. Cargas involucradas en el proceso de *stripping* posterior a cada pulso de potencial sobre Pt-Pd en HCOOH 0,5 M.

4.4.3.4 Electrooxidación de ácido fórmico sobre Pt-Pd

La respuesta voltamétrica del electrodo bimetalico Pt-Pd en solución de HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M se ilustra en la Figura 4.13 a dos velocidades de barrido, 0,05 y 0,01 V s⁻¹. Se observa, paradójicamente, un incremento de la histéresis de la corriente con la disminución de la velocidad de barrido.

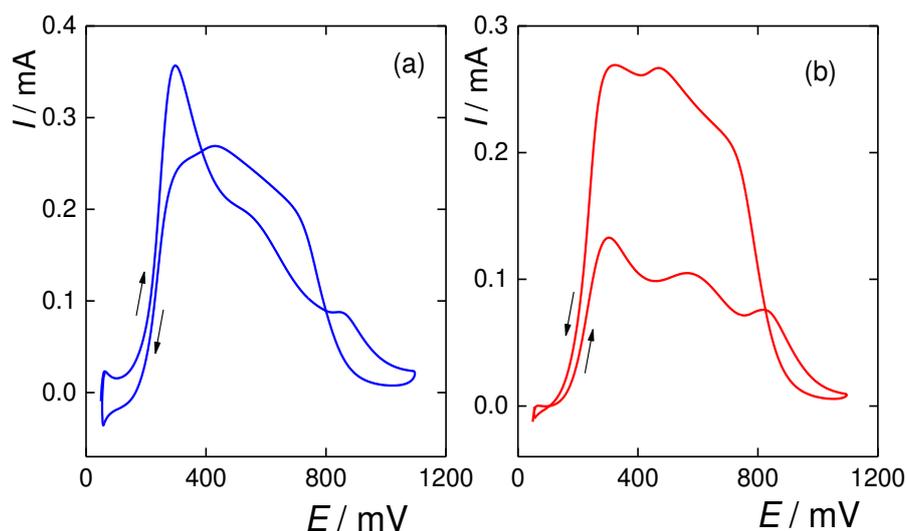


Fig. 4.13. Perfil potenciodinámico de la FAO sobre Pt-Pd en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M. (a) 0,05 V s⁻¹; (b) 0,01 V s⁻¹.

Por otra parte la dependencia de estado estacionario, resultante de evaluaciones cronoamperométricas del electrodo bimetalico a los diferentes potenciales en la región de la FAO ($0,10 < E_s / V < 0,90$) se muestran en la Figura 4.14. En la misma se incluyeron las gráficas correspondientes a las cargas involucradas en el proceso de *stripping* en HCOOH 0,5 M posterior a pulsos de potencial en la región de adsorción de CO.

La Figura 4.15 ilustra las densidades de corriente medidas en los electrodos monometalicos Pd y Pt, necesarios para la evaluación de la corriente de exceso a través de la ecuación (4.3).

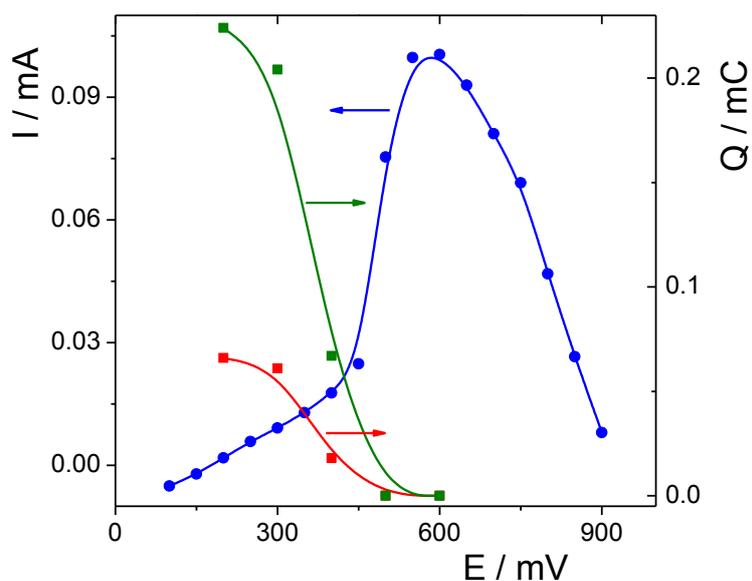


Fig. 4.14. Corriente cronoamperométrica (azul) y cargas de CO_{ad} sobre Pt (rojo) y sobre Pd (verde) vs. potencial de la FAO sobre Pt-Pd en HCOOH 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M.

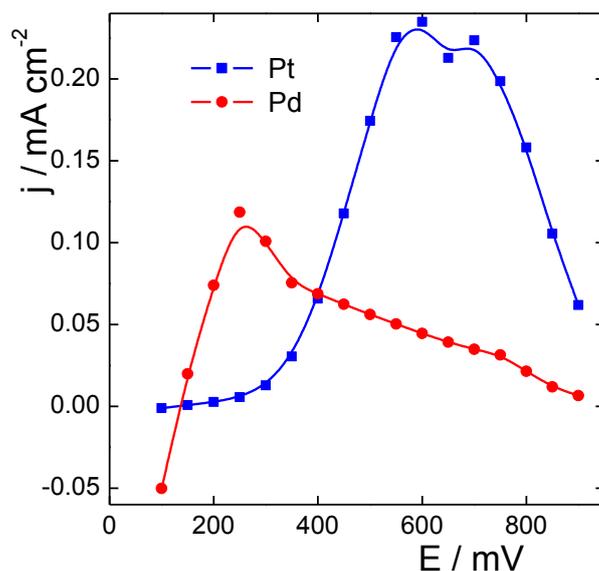


Fig. 4.15. Densidades de corriente de estado estacionario de la FAO sobre los electrodos monometálicos Pd y Pt obtenidas mediante cronoamperometría en HCOOH 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M.

Con toda la información disponible se procedió a evaluar la corriente de exceso para la oxidación de ácido fórmico sobre el electrodo bimetálico Pt-Pd. Los resultados que se ilustran en la Figura 4.16 son sorprendentes, ya que a

diferencia de lo que reflejan los antecedentes mencionados en el ítem 4.4.1 el exceso de corriente es básicamente negativo. Este resultado inesperado es en realidad una consecuencia del comportamiento marcadamente diferente de cada uno de los metales frente a la FAO y además pone de manifiesto la importancia del rol que juega la existencia de una junta intermetálica sobre la conducta global del electrodo.

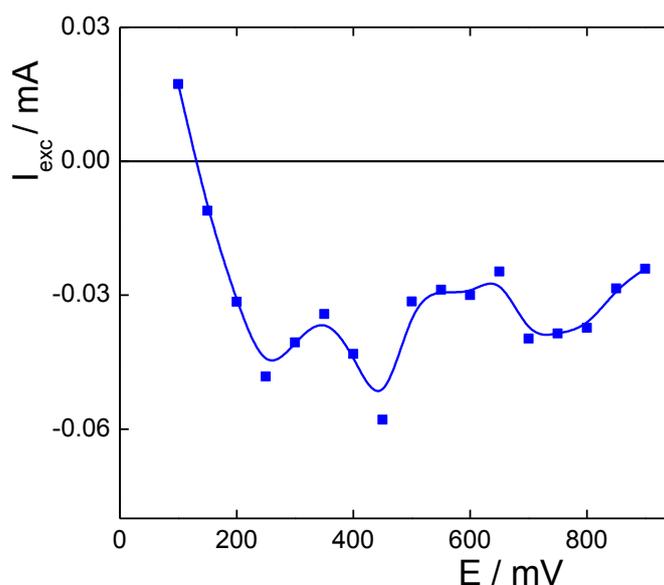


Fig 4.16. Corriente de exceso de la oxidación de HCOOH sobre el electrodo bimetalítico Pt-Pd.

Esta conducta puede ser explicada si se tiene en cuenta que el *stripping* voltamperométrico resultante de la adsorción de CO_(g) sobre paladio [38] exhibe la aparición del pico de electrooxidación de CO_{ad}. Sin embargo los estudios realizados previamente y descriptos en el Capítulo 3 prueban que la adsorción del HCOOH sobre paladio no genera CO_{ad} como producto de la adsorción disociativa de éste. Consecuentemente, la única fuente de CO_{ad} en la superficie de electrodo es el proveniente de la adsorción sobre platino, que evidentemente difunde superficialmente y a través de un proceso de *spillover* en la junta llega al paladio y produce el cubrimiento parcial del mismo inhibiendo la FAO.

En este contexto, también es posible explicar el aumento de la histéresis de la corriente con la disminución de la velocidad de barrido durante la oxidación voltamétrica. Lo que estaría ocurriendo es que, cuanto más lento es el barrido,

mayor es el proceso de difusión superficial y por ende mayor la inhibición por CO_{ad}. Al alcanzarse valores altos de potencial, la superficie se limpia ya que se produce la reducción de la película de óxido dando lugar a mayores valores de corriente de oxidación de ácido fórmico. Los resultados obtenidos permiten describir el mecanismo de reacción sobre el electrodo bimetálico Pt-Pd a través de las siguientes etapas,



En base a la evidencia obtenida de los procesos de *stripping*, se ha considerado que solo el CO_{ad} presenta *spillover* (ecuación 4.12). Las restantes especies adsorbidas han sido consideradas con contribución despreciable a la difusión superficial a través de la juntura, debido a la alta velocidad de oxidación de los mismos una vez formada.

4.5 Estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Au-Pd

4.5.1 Antecedentes

El electrodo bimetálico oro-paladio ha sido estudiado sobre diferentes configuraciones que incluyen nanopartículas aleadas [28,34,35], nanopartículas decoradas [36] y nanopartículas *core@shell* [37]. En todos los estudios los

autores “normalizan” la corriente con el área del paladio, evaluada a través de la carga de los picos voltamperométricos H_{UPD} o de la carga de reducción del óxido. Obviamente, el área medida es menor a la real ya que no contempla la contribución del oro, lo cual da lugar a valores de densidad de corriente aparente mayores a los verdaderos. Además, como fue comentado previamente, las condiciones empleadas para evaluar la actividad electrocatalítica no permiten obtener conclusiones válidas y menos aún plantear mecanismos de reacción [28].

4.5.2 Parte experimental

En el estudio de la corriente de exceso de la FAO en el sistema Au-Pd se emplearon tres electrodos diferentes: un disco de carbón con sputtering de Pd, un disco de carbón con sputtering de Au, y un disco de Au con sputtering de Pd. Este último fue obtenido por el método de fabricación que emplea una máscara de vinilo microperforado sobre el sustrato de Au en el que se realiza el sputtering (método descrito anteriormente).

Las condiciones en que se llevaron a cabo las determinaciones experimentales de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Au-Pd fueron las mismas que se describieron en el Capítulo 3 para el estudio de la FAO sobre los metales puros (celda de flujo, soluciones electrolíticas, electrodo de referencia, etc.). Las técnicas electroquímicas (potencial a circuito abierto, *stripping* voltamperométrico, cronoamperometría para el análisis de la reacción en estado estacionario, etc.) también están descritas en el capítulo anterior.

4.5.3 Resultados y Discusión

4.5.3.1 Caracterización y evaluación del área de los electrodos

La Figura 4.17 muestra la imagen SEM del electrodo bimetálico Au-Pd preparado mediante revelado por impacto de electrones.

Los voltagramas en solución de H₂SO₄ 0,5 M a una velocidad de barrido de 0,1 V s⁻¹, correspondientes a los electrodos de oro y paladio, se muestran en

la Figura 4.18. Los mismos exhiben los perfiles característicos en dicho medio de los metales analizados.

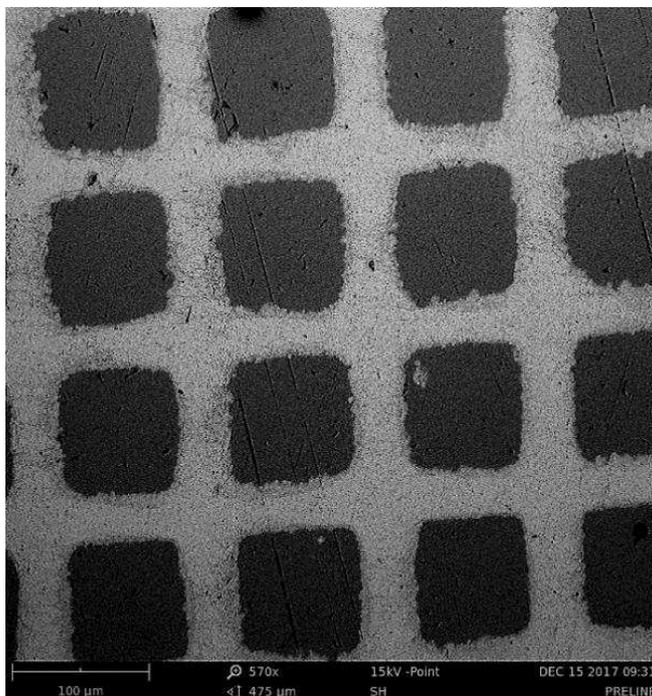


Fig. 4.17. Micrografía SEM de electrodo de Au-Pd.

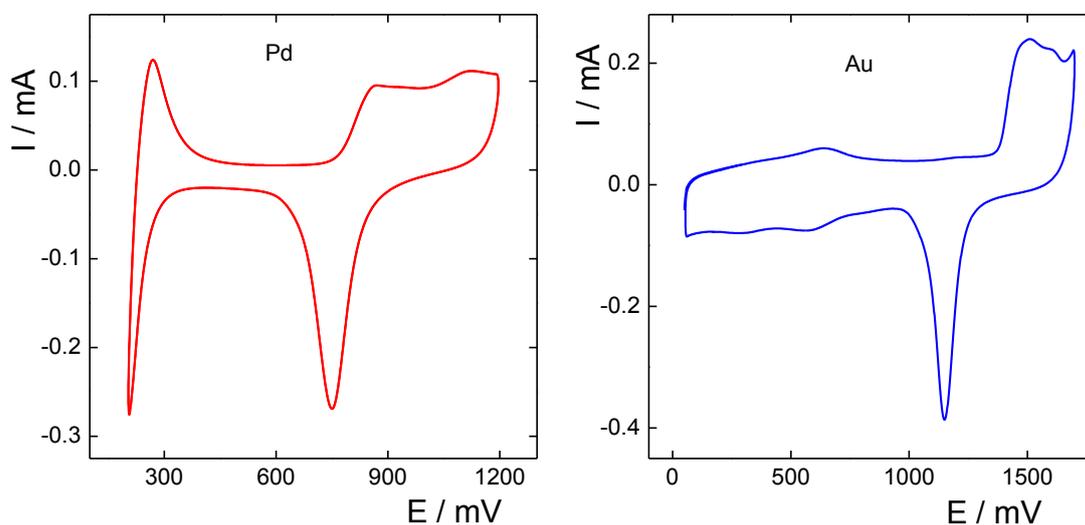


Fig. 4.18. Perfiles voltamperométricos de los electrodos de Au y Pd en H_2SO_4 0,5 M a $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Por otra parte, la Figura 4.19 muestra el voltagrama en H_2SO_4 0,5 M a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ del electrodo bimetalico Au-Pd, observándose que en este caso los picos

de la reducción de los óxidos están separados por aproximadamente 0,60 V y sin solapamiento.

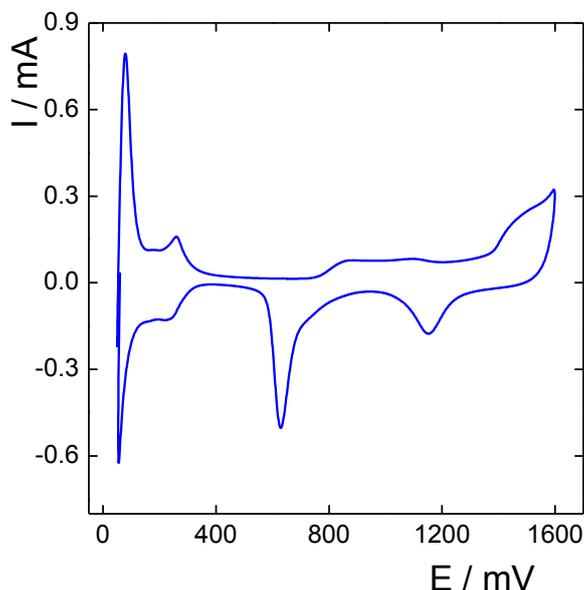


Fig. 4.19. Perfil voltamperométrico del electrodo bimetalico de Au-Pd en H₂SO₄ 0,5 M a 0,1 V s⁻¹.

Para el cálculo de las áreas se emplearon los picos de reducción de los óxidos correspondientes. Para ello se requiere del valor asociado a la carga de una monocapa de óxido, el que es igual a 0,42 mC cm⁻² para el Au y a 0,25 mC cm⁻² para el Pd. El área del electrodo de Au es de 0,96 cm² y el área del electrodo de Pd es de 1,35 cm². Por otra parte, en el electrodo bimetalico el área de Au es de 0,465 cm² y la de Pd es de 0,55 cm².

4.5.3.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP)

El comportamiento del electrodo bimetalico a circuito abierto se ilustra en la Figura 4.20. Después de aplicar un pulso a 1,0 V durante 60 s en HCOOH 0.5M + H₂SO₄ 0,5 M, se abrió el circuito y se siguió el potencial en el tiempo durante 2400 s.

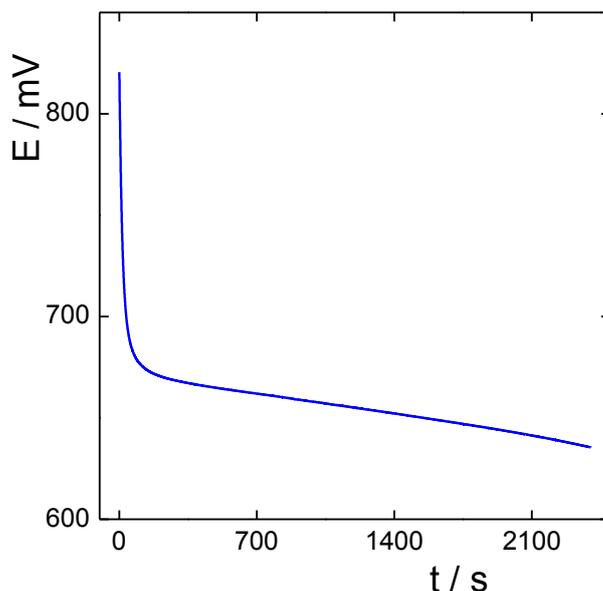


Fig. 4.20. Transiente OCP después de polarización a 1,0 V sobre Au-Pd en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M.

Se observa un brusco descenso del potencial hasta 0,70 V y luego se establece un descenso lineal lento. A 2400 s se arriba a 0,635 V sin indicios de alcanzar un valor estacionario. Nótese que si se compara con las respuestas de los metales puros, el comportamiento del electrodo parece estar determinado por el oro, a pesar de que este metal tiene un área expuesta menor que el paladio.

4.5.3.3 *Stripping* voltamperométrico posterior a pulsos de potencial

Se realizaron experiencias de *stripping* voltamperométrico después de potencioestatar a 1,0 V durante 60 s, seguido de un pulso de 300 s a potenciales comprendidos entre $0,20 < E_s / V < 0,50$. Las dependencias voltamétricas resultantes se ilustran en la Figura 4.21.

Cuando se analizan los *stripping* voltamperométricos obtenidos a los distintos potenciales, incluyendo el de reposo, sólo se percibe una pequeña variación en la dependencia de la corriente voltamétrica cuando se compara el primer y segundo ciclo. Este hecho lleva a concluir que la diferencia se debe

solamente al efecto de la adsorción de sulfatos sobre la formación del óxido, con ausencia total de CO_{ad} .

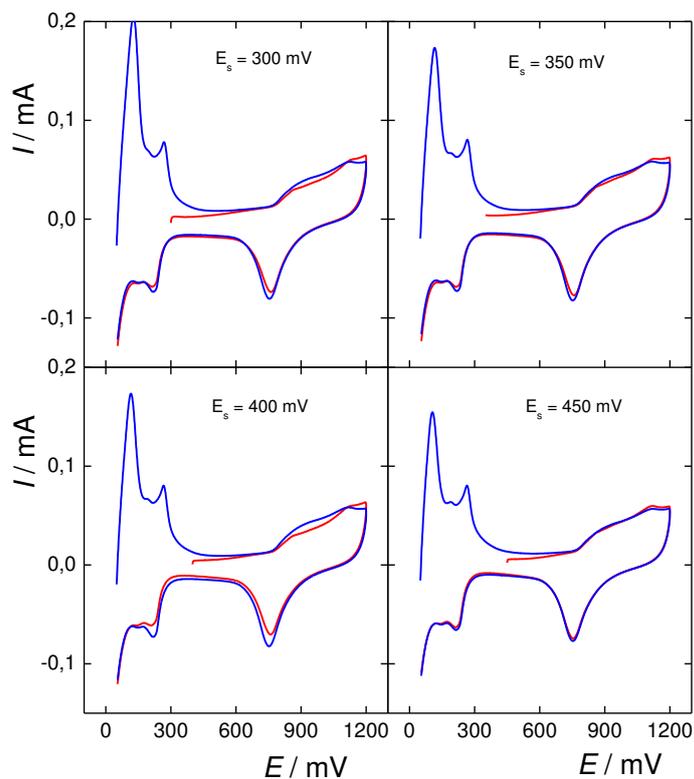


Fig. 4.21. *Stripping* voltamperométrico a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ sobre Au-Pd en H_2SO_4 0,5 M saturada con N_2 luego de potencioestatar distintos valores de E_s .

4.5.3.4 Electrooxidación de ácido fórmico sobre Au-Pd

La respuesta voltamétrica del electrodo bimetálico Au-Pd en solución de HCOOH 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M se ilustra en la Figura 4.22 a $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

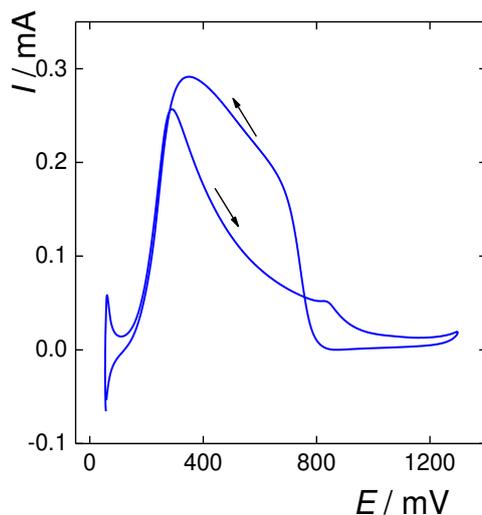


Fig. 4.22. Perfil potenciodinámico de la FAO sobre Au-Pd en HCOOH 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M a $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

Por otra parte la dependencia de estado estacionario, resultante de evaluaciones cronoamperométricas del electrodo bimetálico a los diferentes potenciales ensayados se muestran en la Figura 4.23. Los mismos son el resultado de un programa que se inicia manteniendo el potencial en 1,0 V durante 60 s y luego aplicando un pulso al valor deseado ($0,10 < E_s / \text{V} < 0,55$) con una duración de 600 s, tras lo cual la corriente es considerada de estado estacionario.

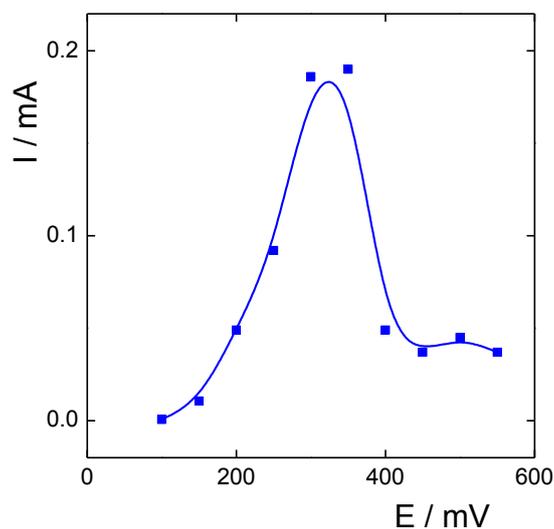


Fig. 4.23. Corriente cronoamperométrica vs. potencial de la FAO sobre Au-Pd en HCOOH 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M.

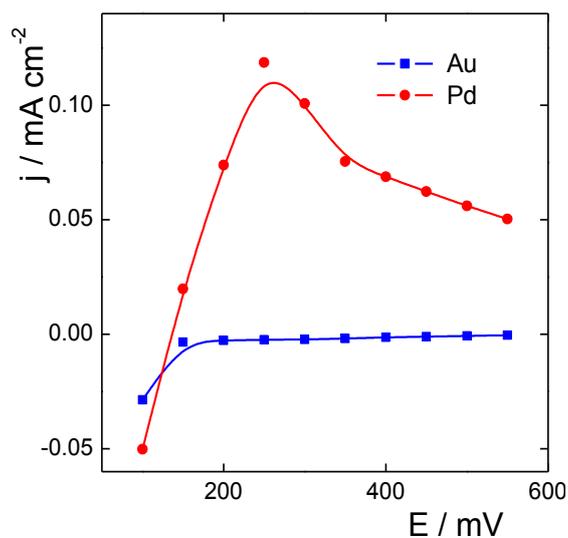


Fig. 4.24. Densidades de corriente de estado estacionario de la FAO sobre los electrodos monometalicos Au y Pd obtenidas mediante cronoamperometría en HCOOH 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M.

Las densidades de corriente medidas experimentalmente en los electrodos metalicos Pd y Au descritos precedentemente, necesarios para la evaluación de la corriente de exceso a través de la ecuación (4.3), se ilustran en la Figura 4.24.

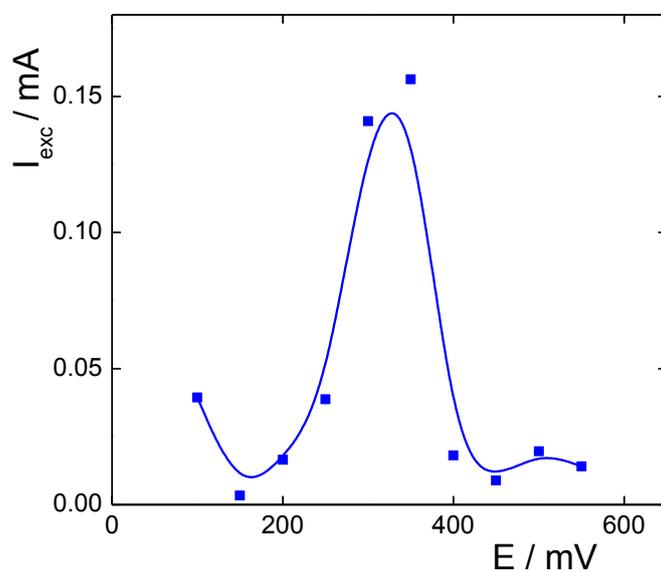
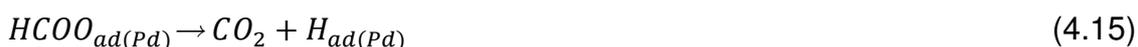
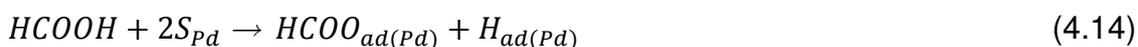


Fig. 4.25. Corriente de exceso de la oxidación de HCOOH sobre el electrodo bimetalico Pd-Au.

Con toda la información disponible se procede a evaluar la corriente de exceso correspondiente al sistema Au-Pd. La Figura 4.25 muestra la dependencia resultante, la cual se manifiesta positiva en todo el dominio de potenciales analizados. Se aprecia que en el intervalo de potenciales $0,15 < E / V < 0,30$, donde tiene lugar la oxidación del ácido fórmico como surge tanto de la respuesta voltamétrica como de la respuesta de estado estacionario, el electrodo de Au-Pd exhibe un efecto sinérgico.

El efecto sinérgico observado en el caso del electrodo de Pd-Au podría ser explicado en base al *spillover* de algún intermediario, con la reacción verificándose sobre el oro. Para avanzar en la interpretación es necesario tener en cuenta que el mecanismo de la FAO sobre paladio está dado por las siguientes reacciones, como fue descrito en el ítem 3.3.4 del capítulo 3.



Dado que sobre el oro el HCOO_{ad} no se adsorbe a potenciales menores a 0,50 V y que en este dominio de potenciales la FAO no se verifica sobre oro, solo se dispone de las especies adsorbidas sobre el Pd. En este sentido, se podría considerar un derrame de H_{ad(Pd)} hacia el oro, facilitando su desorción oxidativa,



El tiempo de vida medio del H_{ad(Au)}, a diferencia del H_{ad(Pd)}, es extremadamente pequeño, lo que implica que el proceso de desorción oxidativa se verificaría en la juntura metálica del lado del oro. Por otra parte, el abrupto decaimiento de la corriente observado en la Figura 4.23, que acompaña la histéresis que tiene lugar en el barrido potenciodinámico (Figura 4.22) se corresponde con el proceso de inhibición por electroadsorción de agua para formar OH_{ad}.

4.6 Estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Au-Rh

4.6.1 Antecedentes

No se ha encontrado ningún antecedente relacionado con el empleo del electrodo bimetálico Au-Rh.

4.6.2 Parte experimental

El electrodo bimetálico Au-Rh fue preparado mediante el empleo de la técnica de revelado por impacto de electrones de un film de polimetilmetacrilato, usando una malla de acero inoxidable de 200 mesh sobre un disco de oro, como fue descrito en el capítulo 2. Sobre esta superficie se realizó la electrodeposición de Rh. Por otra parte, para los electrodos metálicos se empleó un disco de Au de 1 cm de diámetro, que fue pulido a espejo con la secuencia de pulido ya mencionada y se sometió a limpieza ultrasónica en agua ultrapura y un disco de carbón vítreo recubierto por sputtering con Rh.

Las condiciones en que se llevaron a cabo las determinaciones experimentales de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Au-Rh fueron las mismas que se describieron en el capítulo 3 para el estudio de la FAO sobre los metales puros (celda de flujo, soluciones electrolíticas, electrodo de referencia, etc.). En este caso un alambre de oro de gran área actuó como contraelectrodo. Las técnicas electroquímicas (potencial a circuito abierto, *stripping* voltamperométrico, cronoamperometría para el análisis de la reacción en estado estacionario, etc.) también están descriptas en el capítulo anterior.

4.6.3 Resultados y Discusión

4.6.3.1 Caracterización y evaluación del área de los electrodos

La Figura 4.26 muestra la imagen SEM del electrodo bimetálico Au-Rh preparado mediante revelado por impacto de electrones. A su vez, la Figura 4.27 muestra los voltagramas en solución de H₂SO₄ 0,5 M a una velocidad de barrido de 0,1 V s⁻¹, correspondientes a los electrodos de oro y rodio. Los voltagramas exhiben los perfiles característicos en esta solución electrolítica de los metales analizados.

Por otra parte, la Figura 4.28 muestra dos voltagramas correspondientes al electrodo bimetálico Au-Rh, con dos límites anódicos diferentes. El primero fue

realizado con un límite anódico de 1,20 V y permite observar que el perfil voltamperométrico refleja únicamente la respuesta del rodio. El segundo, cuyo límite superior es de 1,60 V exhibe la contribución de ambos metales, caracterizadas por un retardo en el inicio de la oxidación del Au y de la reducción del óxido de rodio.

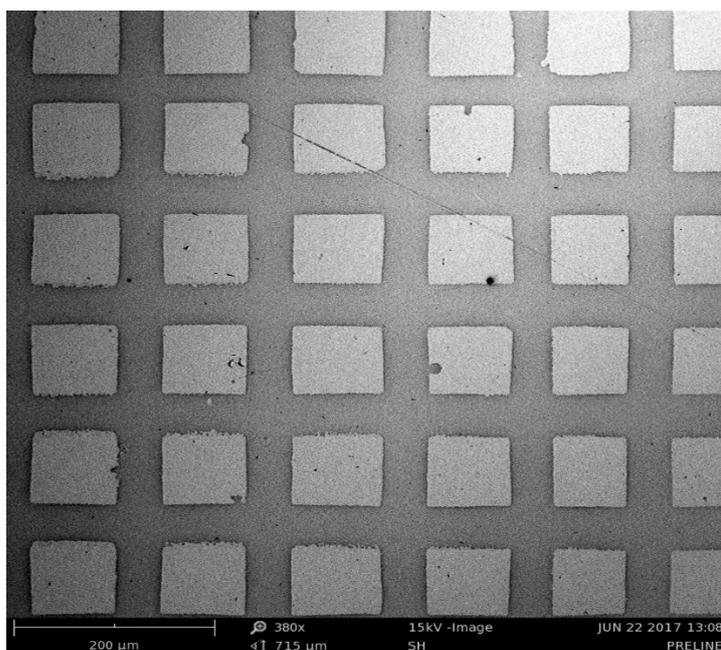


Fig. 4.26. Imagen SEM del electrodo bimetálico Au-Rh.

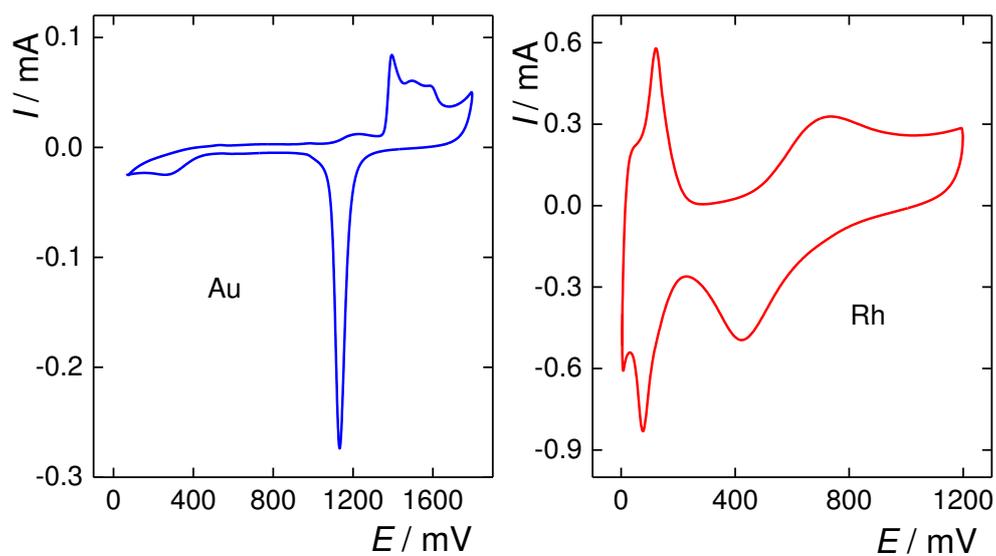


Fig. 4.27. Voltagramas de electrodos de Au y Rh en H_2SO_4 0,5M a $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Las áreas de los electrodos fueron evaluadas según los procedimientos descritos en el capítulo 2. Así resultaron para el electrodo de Au 0,40 cm² y para el de Rh 5,86 cm². En el electrodo bimetalico el Au presentó un área de 0,80 cm² y el Rh 2,64 cm².

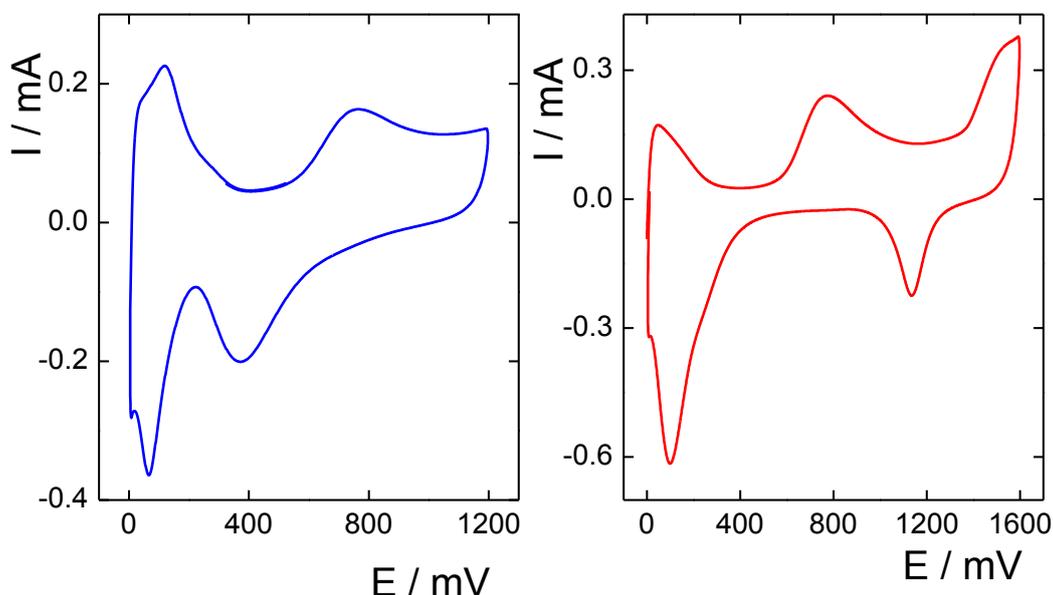


Fig. 4.28. Voltagramas del electrodo de Au-Rh en H₂SO₄ 0,5 M a 0,1 V s⁻¹ a diferente límite anódico.

4.6.3.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP)

El comportamiento del electrodo bimetalico a circuito abierto se ilustra en la Figura 4.29. Las determinaciones de OCP se realizaron siguiendo un procedimiento similar a los casos previamente estudiados en solución de HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M durante 1800 s después de aplicar un pulso a 1,0 V durante 60 s.

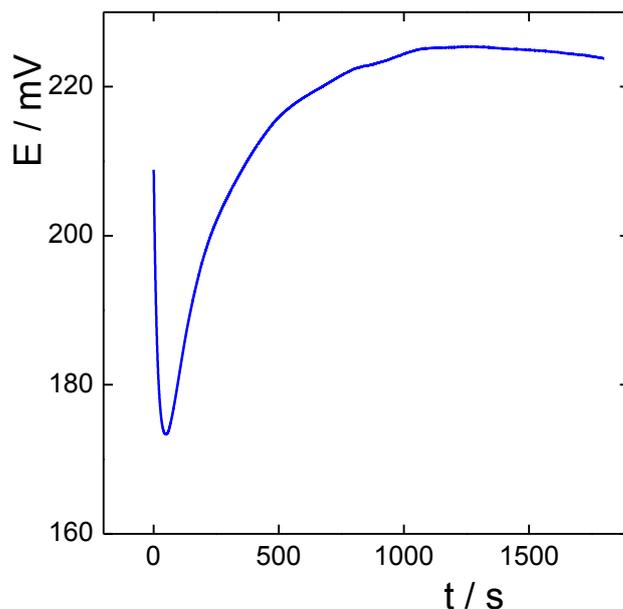


Fig. 4.29. Transiente OCP después de polarización a 1,0 V sobre Au-Rh en HCOOH 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M.

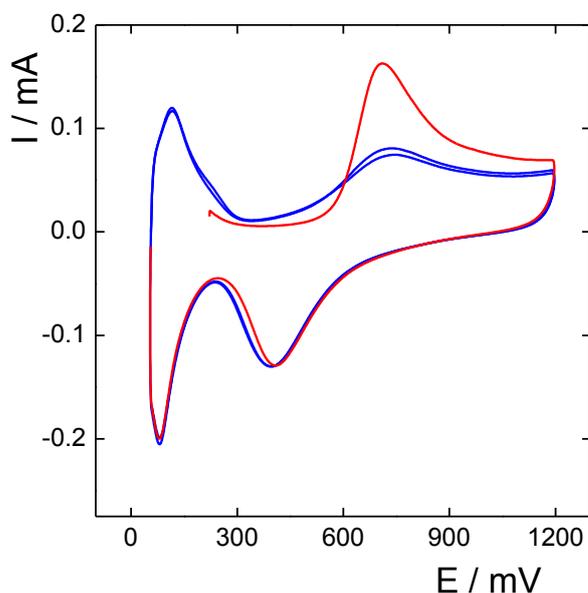


Fig. 4.30. *Stripping* voltamperométrico después del transiente OCP sobre Au-Rh en H_2SO_4 0,5 M a $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Se puede observar que el potencial desciende abruptamente hasta un valor cercano a los 0,17 V, para luego comenzar a incrementarse y alcanzar el valor de 0,223 V a 1800 s. El *stripping* voltamperométrico realizado a partir del OCP a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ es ilustrado en la Figura 4.30. El mismo muestra en el primer

barrido un pico anódico correspondiente a la oxidación de CO adsorbido sobre el rodio.

4.6.3.3 *Stripping* voltamperométrico posterior a pulsos de potencial

También se realizaron los *stripping* voltamperométricos después de las experiencias cronoamperométricas de 500 s en el dominio de potenciales $0,20 < E_s / V < 0,60$. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.31.

Las cargas correspondientes al *stripping* del CO_{ad} son cuantificadas y mostradas en la Tabla 4.2. La dependencia con el potencial del pulso se muestra en la Figura 4.32, donde puede observarse que a 0,60 V desaparece el CO_{ad}.

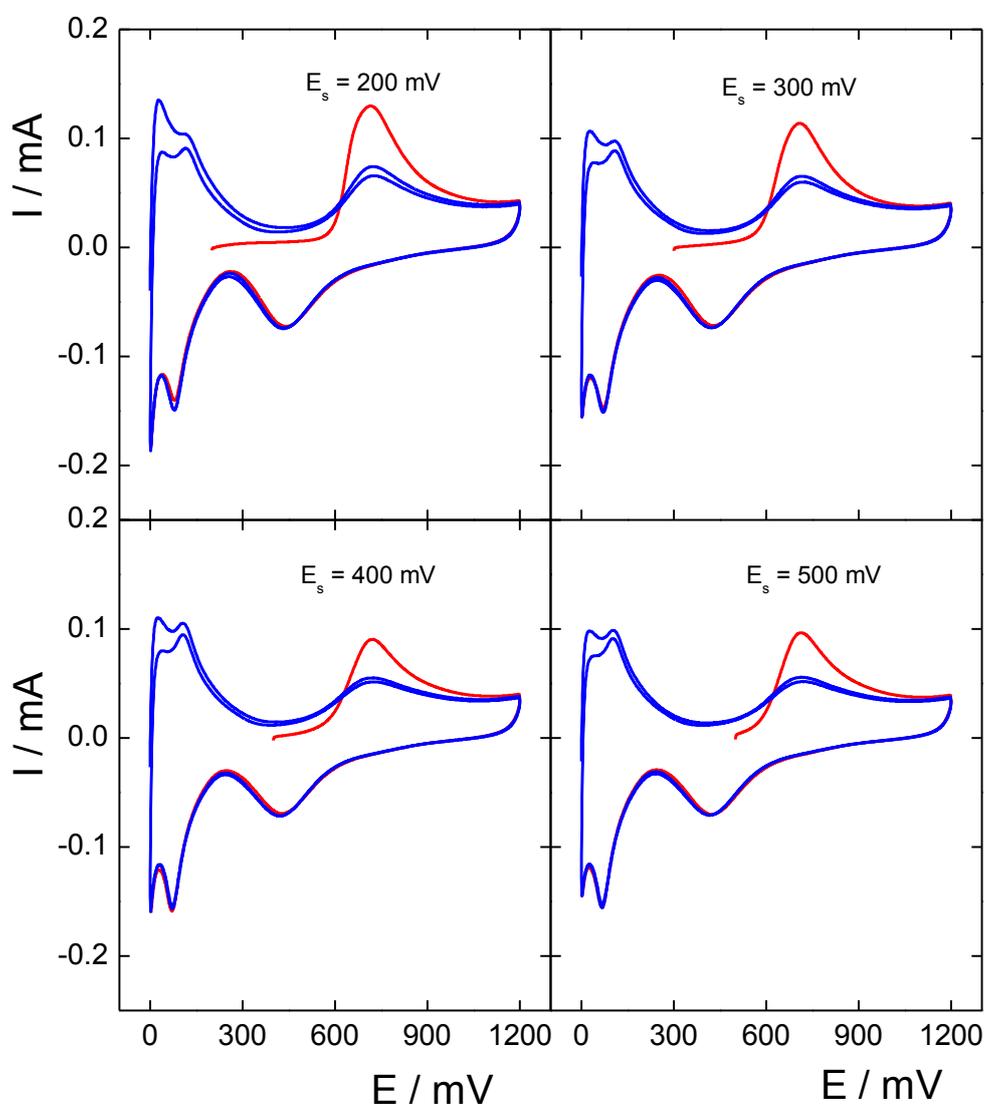


Fig. 4.31. *Stripping* voltamperométrico a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ sobre Au-Rh en H_2SO_4 0,5 M luego de potencioestabilizar a los valores de E_s indicados en la figura.

Tabla 4.2. Cargas involucradas en el proceso de *stripping* voltamperométrico sobre Au-Rh en función de E_s.

E _s / mV	Q / mC
200	1,38
300	1,16
400	0,83
500	0,95
600	0

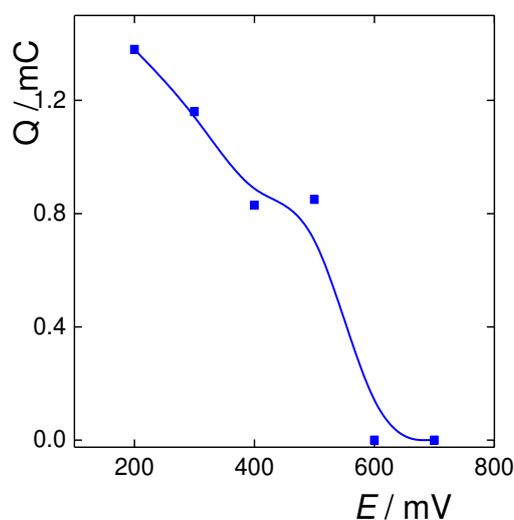


Fig. 4.32. Cargas involucradas en el proceso de *stripping* posterior a cada pulso de potencial sobre Au-Rh en HCOOH 0,5 M.

4.6.3.4 Electrooxidación de ácido fórmico sobre Au-Rh

La oxidación de ácido fórmico mediante voltamperometría cíclica a bajas velocidades se describe en la Figura 4.33.

La Figura 4.33 muestra una fuerte inhibición de la FAO en el barrido anódico y un importante incremento de la corriente durante el barrido catódico. Por otra parte, la variación de la corriente de estado estacionario para la oxidación de ácido fórmico, obtenida a través de las determinaciones cronoamperométricas, se muestra en la Figura 4.34. Se incluyó también la variación de la carga de adsorción de CO_{ad}.

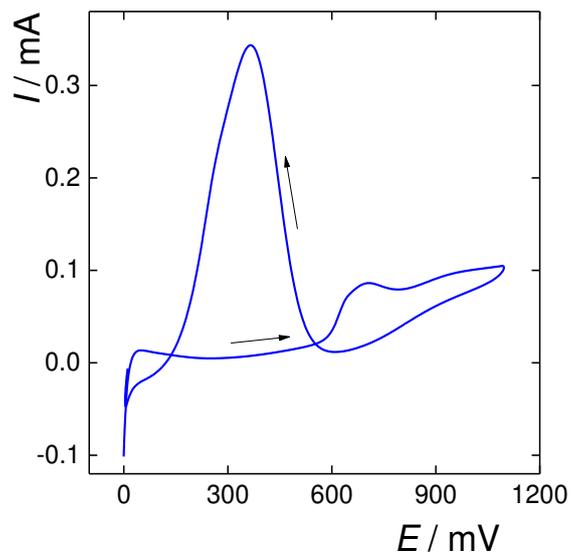


Fig. 4.33. Perfil potenciodinámico de la FAO sobre Au-Rh en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M a 0,05 V s⁻¹.

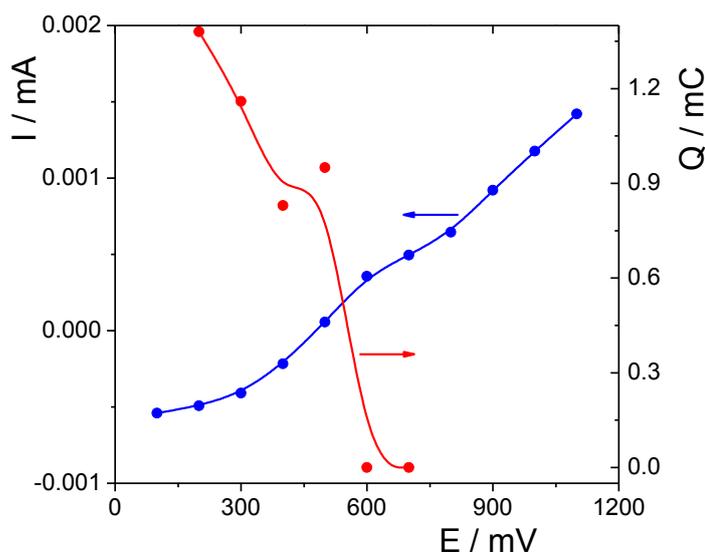


Fig. 4.34 Corriente cronoamperométrica (azul) y carga de oxidación de CO sobre Rh (rojo) vs. potencial de la FAO sobre Au-Rh en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M.

Al comparar los resultados de la oxidación de HCOOH sobre Rh puro (Fig. 3.32) con los de Au-Rh (Fig. 4.34) se ve claramente que el rodio presenta un pico de oxidación cuyo máximo se encuentra a 0,60 V aproximadamente, no evidenciándose el mismo en este caso. Por otra parte se observa, al igual que en el electrodo de Rh una zona de corrientes catódicas entre 0,20 y 0,40 V, por

lo que se puede concluir que este electrodo presenta una buena actividad electrocatalítica para la reducción del CO_2 . Los procesos anódicos netos se manifiestan a partir de 0,45 V, aunque se aprecia a 0,60 V un quiebre en la dependencia corriente - potencial, indicando la aparición a partir de estos potenciales de la contribución del Au a la FAO.

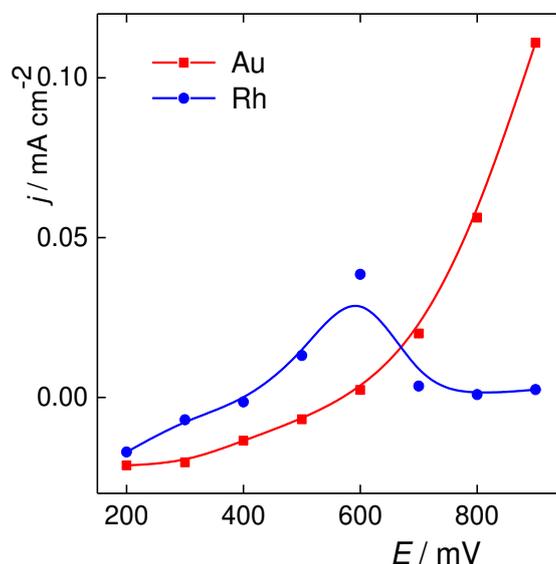


Fig. 4.35. Densidades de corriente de estado estacionario de la FAO sobre los electrodos monometálicos Au y Rh obtenidas mediante cronoamperometría en HCOOH 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M.

Las densidades de corriente medidas experimentalmente en los electrodos metálicos Au y Rh descritos precedentemente, necesarios para la evaluación de la corriente de exceso a través de la ecuación (4.3), se ilustran en la Figura 4.35.

Con los resultados cronoamperométricos de los tres sistemas (Au, Rh y Au-Rh) y disponiendo de las áreas electródicas correspondientes, se procedió al análisis de la corriente de exceso para la oxidación de ácido fórmico, que se ilustra en la Figura 4.36. La misma muestra un exceso positivo en el dominio de potenciales comprendido entre 0,2 y 0,5 V y negativo para potenciales mayores. Este comportamiento podría estar asociado al proceso de difusión de OH_{ad} desde el rodio hacia el oro. La aparición de OH_{ad} se manifiesta en el Rh a bajos

potenciales, los cuales podrían difundir a través de la junta intermetálica, inhibiendo la FAO sobre el oro.

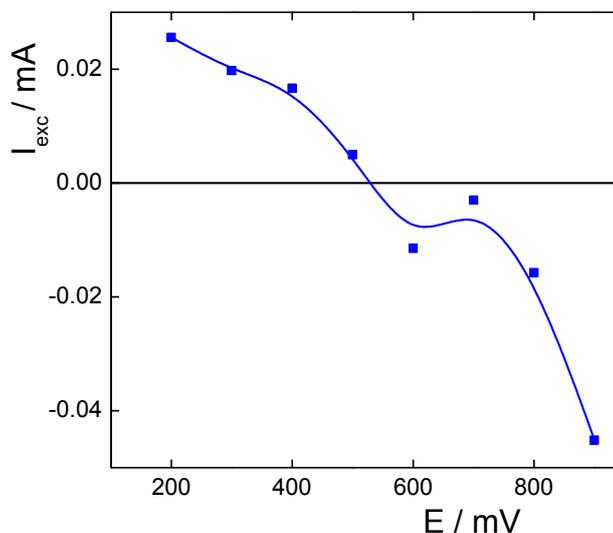


Fig 4.36. Corriente de exceso de la oxidación de HCOOH sobre el electrodo bimetalico Au-Rh.

4.7 Estudio de la reacción de oxidación de ácido fórmico sobre Au-Pt

4.7.1 Antecedentes

Electrodos bimetalicos de Au-Pt fueron evaluados reiteradamente como electrocatalizadores para la reacción de electrooxidación de ácido fórmico [5,39-45]. Ellos incluyen sustrato de Pt parcialmente cubierto por Au [5,41,42], Au parcialmente cubierto con Pt [39,40,43], aleación Pt-Au [44] y electrodos con estructura core-shell Pt@Au y Au@Pt [45]. La revisión de los trabajos mencionados permite obtener algunas conclusiones importantes para el análisis futuro de los resultados que se obtuvieron en el presente trabajo de tesis. En primer lugar se aprecia que la respuesta voltamétrica del electrodo bimetalico presenta una disminución selectiva de los denominados sitios débil y fuertemente adsorbidos en la dependencia corriente-potencial correspondientes a los H_{UPD} del platino. Este hecho marca claramente que el proceso de preparación del electrodo bimetalico produce una inhibición selectiva de sitios superficiales del platino desnaturalizando las propiedades del mismo como adsorbente. Por otra parte en todos los trabajos mencionados se informa un

aumento de la actividad electrocatalítica respecto del platino puro, aunque como fue descrito en el ítem 4.2 dichas conclusiones presentan una fuerte incertidumbre.

4.7.2 Parte experimental

Para llevar a cabo estas experiencias se empleó la celda de flujo descrita anteriormente, teniendo como electrodos de trabajo un disco de Au policristalino, un disco de platino policristalino y dos electrodos bimetálicos Au-Pt. Uno de ellos fue preparado aplicando a un disco de Pt una malla de serigrafía que actúa como máscara y posterior electrodeposición de Au. Por otra parte un segundo tipo de electrodo se obtuvo por deposición espontánea, sumergiendo el electrodo de Pt en una solución de H₂AuCl₄ 1 mM - HClO₄ 0,5 M. Los tres electrodos fueron caracterizados por microscopía SEM y por voltamperometría cíclica en medio ácido con el fin de obtener las áreas correspondientes en cada caso.

4.7.3 Resultados y discusión

4.7.3.1 Caracterización y evaluación del área de los electrodos

La Figura 4.37 muestra el electrodo bimetálico Au-Pt obtenido a partir de la electrodeposición de Au sobre un electrodo de platino empleando una malla de serigrafía como pantalla.

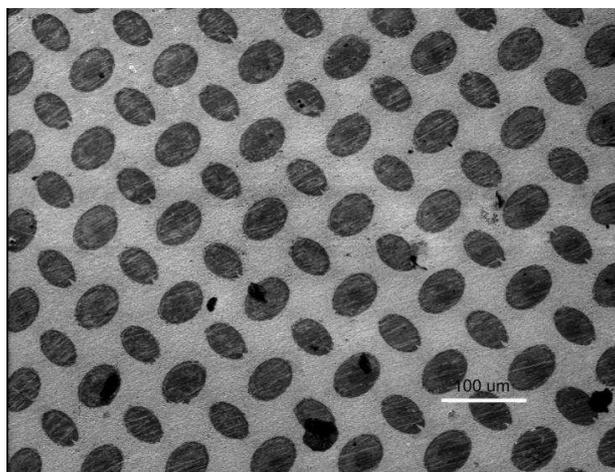


Fig.4.37. Imagen SEM del electrodo bimetálico Au-Pt obtenido por electrodeposición.

Por otra parte, las micrografías SEM sobre electrodos de Au-Pt preparados por deposición espontánea de Pt sobre oro no permiten discernir los dominios metálicos. Contrariamente, no ocurre lo mismo cuando se analiza la respuesta voltamétrica, donde se pone de manifiesto el carácter bimetalico del electrodo.

La caracterización electroquímica se ilustra en las Figuras 4.38 (electrodos monometálicos) y 4.39 (electrodo bimetalico) a través de los perfiles voltamperométricos analizados en solución H₂SO₄ 0,5 M. Puede apreciarse que el electrodo bimetalico presenta una buena definición de la contribución del platino, reproduciendo los picos característicos y una menor contribución del oro, que se manifiesta en el pico catódico de reducción del óxido ubicado a 1,12 V. Es importante hacer notar que dada la facilidad de disolución anódica del oro y para evitar modificaciones en la superficie del electrodo bimetalico, el barrido anódico se limitó a 1,40 V, con excepción de la caracterización voltamétrica (Figura 4.39) donde en una única oportunidad se barrió hasta 1,60 V.

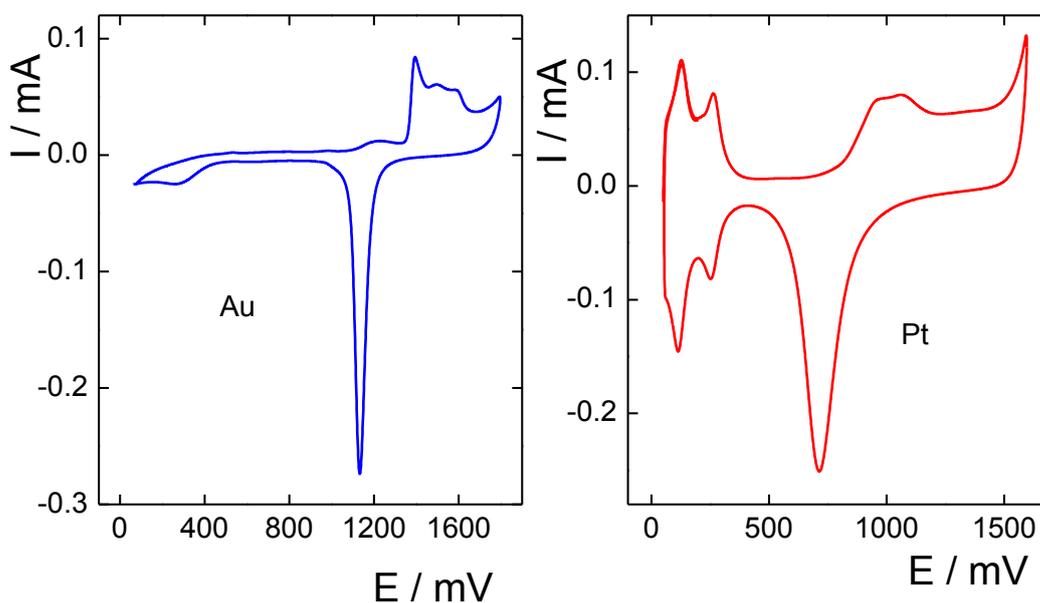


Fig.4.38. Voltagramas de los electrodos de Au y Pt en H₂SO₄ 0,5 M a 0,1 V s⁻¹.

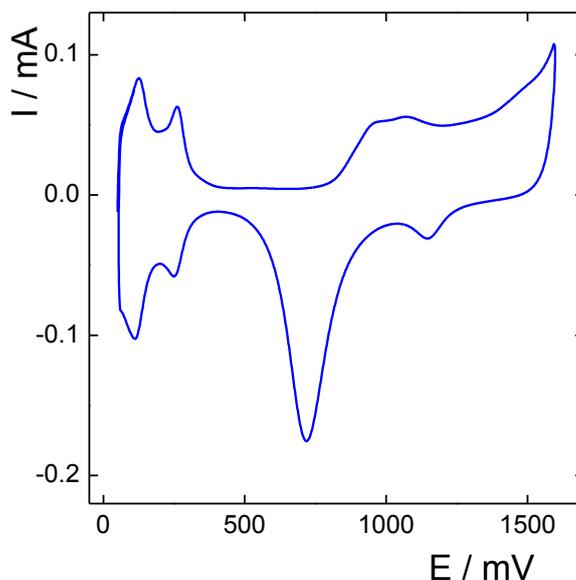


Fig. 4.39. Perfil voltamperométrico del electrodo bimetálico de Au-Pt en H₂SO₄ 0,5 M a 0,1 V s⁻¹.

Las áreas se calcularon con los picos de reducción de los óxidos teniendo en cuenta el valor de la carga asociada a una monocapa de óxido de los respectivos metales, siguiendo el procedimiento establecido en el capítulo 2. Se obtuvieron para el electrodo de Au un área de 0,46 cm² y para el Pt de 1,02 cm², por otra parte el electrodo bimetálico presentó un área de Pt de 0,67 cm² y de Au de 0,09 cm².

4.7.3.2 Mediciones del potencial a circuito abierto (OCP)

Se realizó la medición del potencial a circuito abierto (OCP) en solución de HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M durante 3000 s. En la Figura 4.40 se muestra la curva correspondiente, pudiéndose observar un rápido descenso hasta alcanzar un mínimo de potencial de 0,21 V a los pocos segundos de iniciado el mismo, seguido de un crecimiento hasta alcanzar un máximo a 0,23 V a los 250 s. Finalmente tiene lugar un decaimiento lento de la corriente, arribándose a un valor aproximadamente constante a partir de los 1000 s.

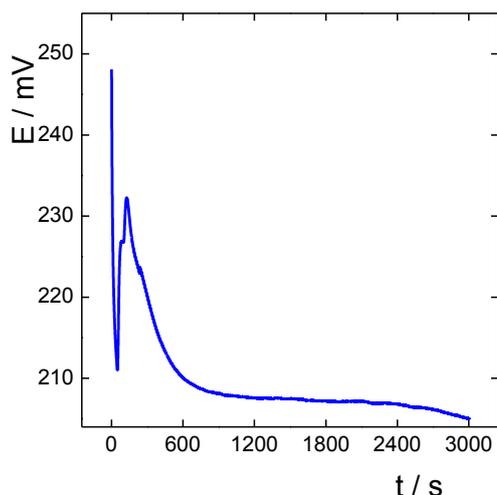


Fig.4.40 Transiente OCP después de polarización a 1,0 V sobre Au-Pt en HCOOH 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M.

Finalizado el OCP se realizó el *stripping* voltamperométrico para caracterizar la presencia de especies irreversiblemente adsorbidas. La respuesta se ilustra en la Figura 4.41. El mismo exhibe un pico de oxidación a aproximadamente 0,75 V, que corresponde al proceso de electrooxidación del CO_{ad} .

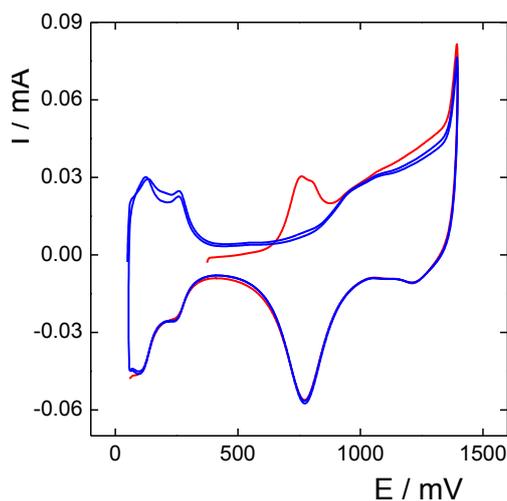


Fig. 4.41. *Stripping* voltamperométrico después del transiente OCP sobre Au-Pt en H_2SO_4 0,5 M a $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

4.7.3.3 *Stripping* voltamperométrico posterior a pulsos de potencial

Las respuestas corriente - potencial correspondientes al *stripping* voltamperométrico a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en H_2SO_4 0,5 M, posterior a la respuesta cronoamperométrica de 600 s de duración en HCOOH 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M y sin apertura del circuito, se ilustra en la Figura 4.42 en el rango de potenciales de $0,30 \leq V \leq 0,55 \text{ V}$. En las mismas se observa que la carga de electrooxidación de la especie irreversiblemente adsorbida disminuye con el potencial, desapareciendo para $E \geq 0,55 \text{ V}$. La evaluación de dicha carga se ilustra en la Tabla 4.3.

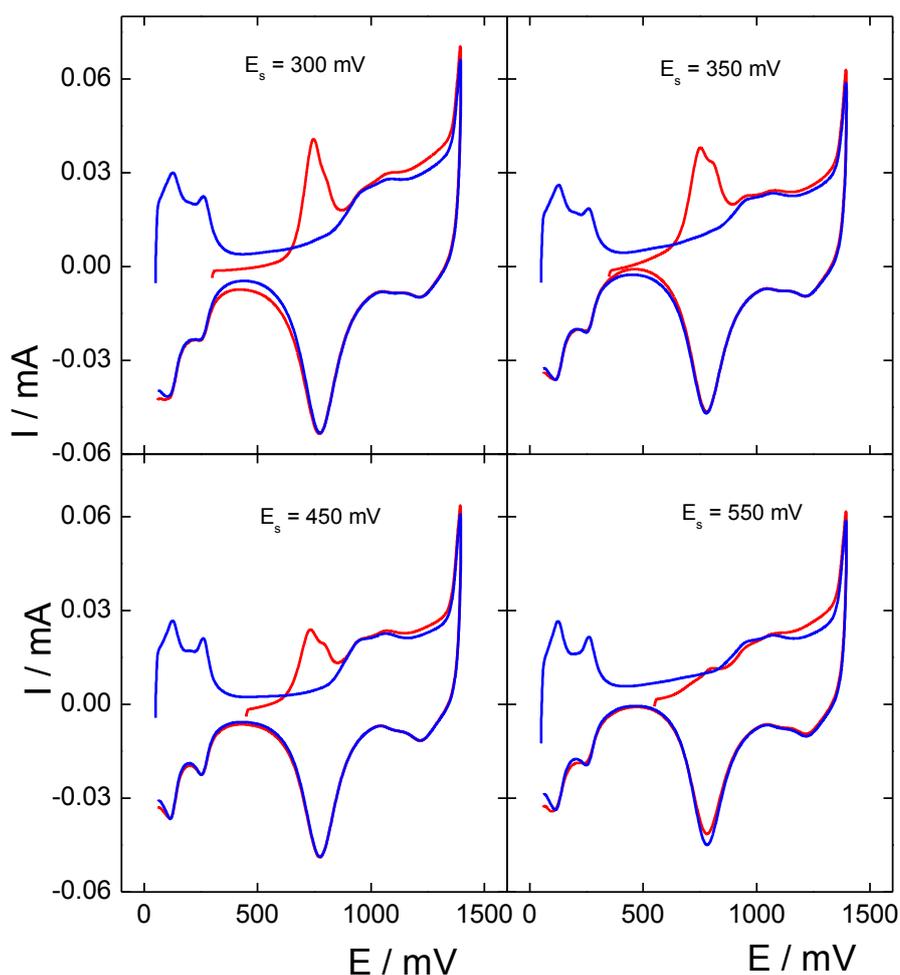


Fig.4.42. *Stripping* voltamperométrico a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ sobre Au-Pt en H_2SO_4 0,5 M luego de potencioestatar a los valores de E_s indicados en la figura.

La Figura 4.43 muestra las cargas correspondientes a la electroadsorción de CO_{ad} . Se hace notar que siendo que el Au no produce CO_{ad} , la dependencia de la carga del proceso de electrooxidación del ácido fórmico debería ser

semejante a la observada para el Pt. (Fig. 3.8). Sin embargo rápidamente puede apreciarse un aplanamiento de la curva sigmoideal correspondiente al Pt, lo cual indica que de alguna forma la juntura intermetálica Au-Pt origina una acumulación de CO_{ad}, por lo que es dable esperar algún efecto sobre la FAO.

Tabla 4.3. Cargas involucradas en el proceso de *stripping* voltamperométrico sobre Au-Pt en función del potencial del pulso.

E _s / mV	Q / mC
300	0,2306
350	0,1714
400	0,1594
450	0,1018
500	0,0956
550	0,0000
600	0,0000

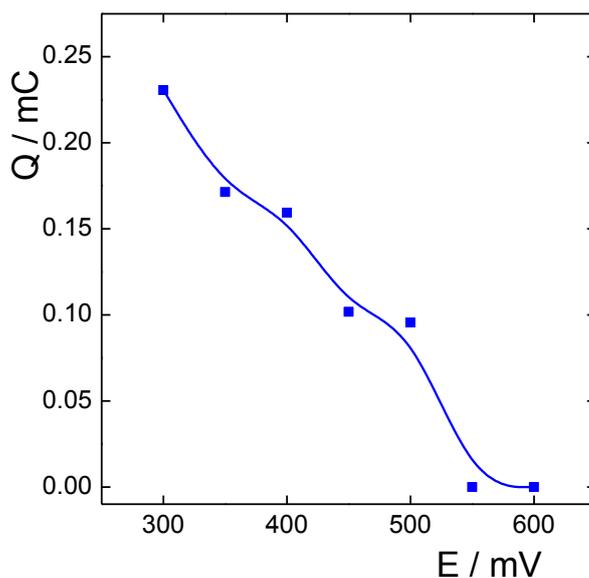


Fig. 4.43. Cargas involucradas en el proceso de *stripping* posterior a cada pulso de potencial sobre Au-Pt en HCOOH 0,5 M.

4.7.3.4 Electrooxidación de ácido fórmico sobre Au-Pt

La respuesta voltamétrica en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M a 0,050 V s⁻¹ correspondiente al electrodo bimetálico Au-Pt obtenido por electrodeposición se ilustra en la Figura 4.44.

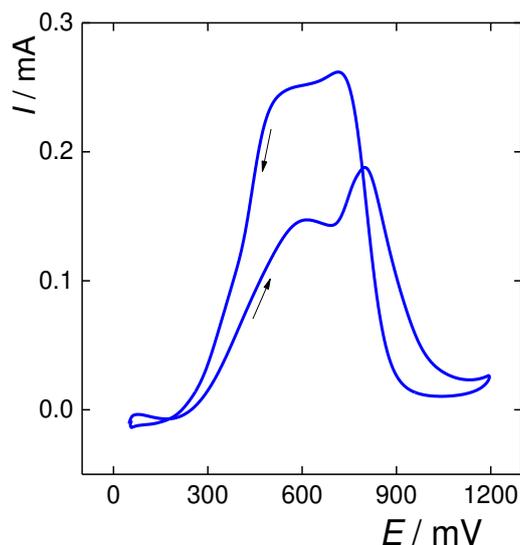


Fig. 4.44. Perfil potenciodinámico de la FAO sobre Au-Pt en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M a 0,050 V s⁻¹.

Cabe aclarar que el perfil obtenido no difiere de la respuesta correspondiente al caso del electrodo preparado por deposición espontánea de Pt. Se hace notar que en estas condiciones la corriente siempre pertenece al dominio anódico cuando $E > 0,25$ V, del mismo modo que se percibe una fuerte histéresis. Por otra parte, la respuesta de estado estacionario obtenida a partir de las experiencias cronoamperométricas muestra una conducta marcadamente diferente, como puede apreciarse en la Figura 4.45.

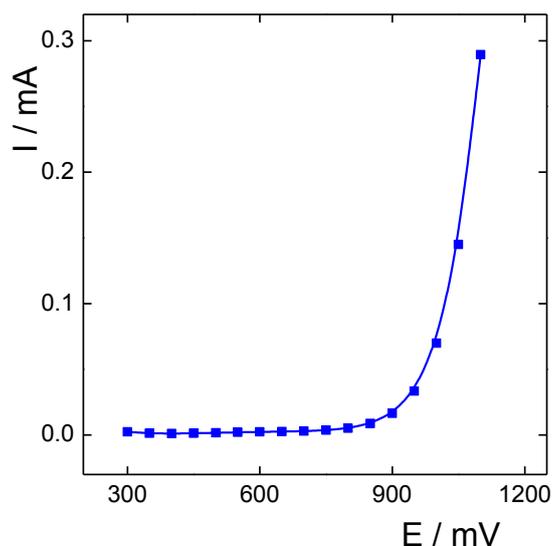


Fig.4.45. Corriente cronoamperométrica vs. potencial de la FAO sobre Au-Pt en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M.

Las dependencias densidad de corriente - potencial para cada uno de los elementos puros se ilustra en la Figura 4.46.

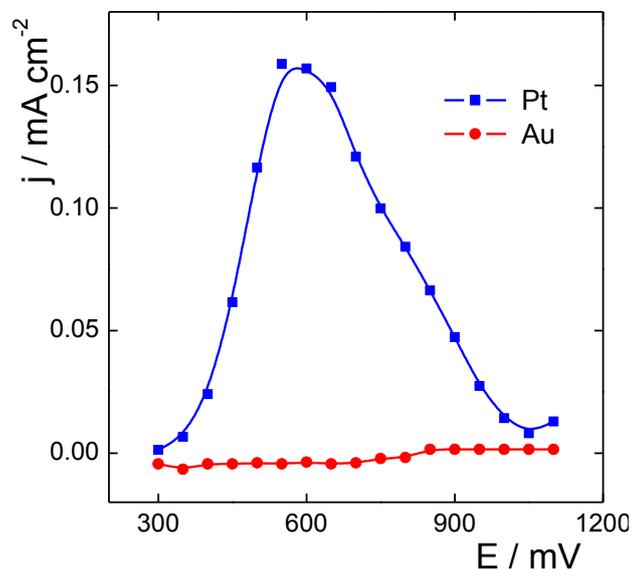


Fig. 4.46. Densidades de corriente de estado estacionario de la FAO sobre los electrodos monometálicos Au y Pt obtenidas mediante cronoamperometría en HCOOH 0,5 M + H₂SO₄ 0,5 M.

En la Figura 4.46 se aprecia la importante contribución del electrodo de Pt, cuando se lo compara con el Au. Finalmente, con los resultados cronoamperométricos de los tres sistemas (Au, Pt y Au-Pt) se procedió al análisis de la corriente de exceso para la oxidación de ácido fórmico. La dependencia de la corriente de exceso ilustrada en la Figura 4.47 refleja una desviación negativa, es decir un fenómeno de inhibición de la FAO por la presencia de la junta intermetálica Au-Pt.

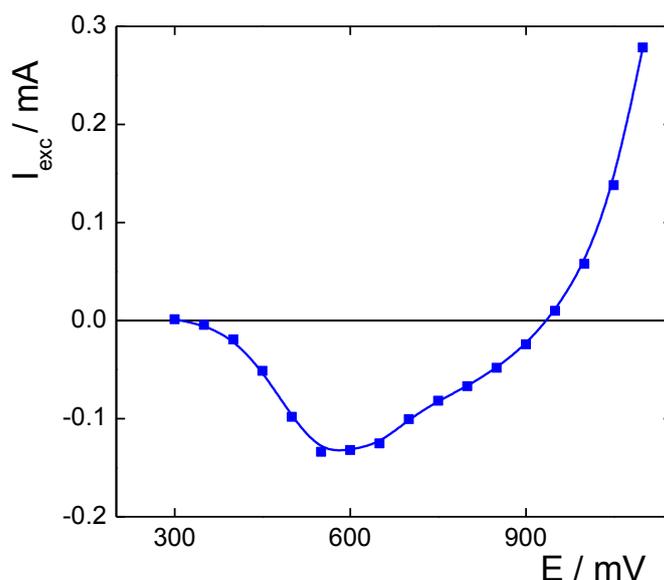


Fig. 4.47. Corriente de exceso de la oxidación de HCOOH sobre el electrodo bimetalálico Au-Pt.

Este resultado contradice los antecedentes conocidos del estudio de la FAO sobre este tipo de electrodos bimetálicos. Se hace notar que fue verificado a través de varias determinaciones independientes. En este contexto, una explicación tentativa surge del hecho de que por un lado el *stripping* voltamperométrico exhibe una mayor acumulación de CO_{ad} que en el Pt puro. Es altamente probable que dicha acumulación se verifique alrededor de la junta intermetálica Au-Pt. Por otra parte la presencia de un proceso catódico observado sobre oro a $E \leq 0.5$ V que involucre al CO ad, esté afectando la respuesta global del electrodo y provoca la disminución de actividad electrocatalítica. La evidencia acumulada indica que se deberá estudiar la naturaleza de los productos de reacción sobre el oro a bajos potenciales.

Finalmente se hace evidente que la simple comparación de las corrientes resultantes de experiencias voltamétricas está lejos de representar una forma válida de obtener conclusiones acerca de la actividad electrocatalítica de electrodos bimetalálicos.

4.8 Conclusión general

Los resultados obtenidos en el estudio de la oxidación de ácido fórmico sobre electrodos bimetalicos son importantes, ya que ponen en evidencia un conjunto de hechos asociados a la presencia de CO_{ad} no considerados y/o tenidos en cuenta hasta el presente en los trabajos reportados en la bibliografía. Una de las conclusiones está relacionada con la importancia de reconocer que la cinética de una reacción que tiene lugar sobre un electrodo bimetalico, que presenta superficies expuestas de ambos metales, no puede ser descrito a través de un único mecanismo de reacción y menos aún con un único conjunto de parámetros cinéticos. En el mismo sentido, se mostró que no necesariamente los intermediarios adsorbidos sobre uno de los metales deben estar presentes en el otro metal. Este hecho origina una serie de consecuencias nunca antes planteadas ni analizadas, que obligan a repensar el análisis e interpretación cinética de reacciones electrocatalizadas por electrodos bimetalicos. Una de ellas es que el mecanismo de reacción podrá ser diferente sobre cada uno de los metales. Otra consecuencia específica de los resultados obtenidos es que ciertos metales que poseen buena actividad electrocatalítica para la FAO, pierden esta cualidad al constituir un electrodo bimetalico. Un ejemplo es el caso del paladio, sobre cuya superficie no se produce la adsorción del inhibidor CO_{ad} proveniente del ácido fórmico. Sin embargo, los resultados obtenidos sobre el electrodo de Pt-Pd indican la presencia de la especie CO_{ad} sobre el paladio, proveniente del platino a través del fenómeno de *spillover* sobre la junta intermetálica. Contrariamente, el *spillover* de especies intermediarias desde un metal hacia el otro puede promover el aumento de la actividad electrocatalítica, como es el caso del sistema Au-Pd.

Bibliografía

- [1] C. Qiu, Y. Guo, J. Zhang, H. MaY. Cai, *Mat. Chem. Phys.* 127 (2011) 484-488.
- [2] N. Kristian, Y. Yan, X. Wang, *Chem. Commun.* (2008) 353-355.
- [3] M. Baldauf, D.M. Kolb, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 11375-11381.
- [4] M. Arenz, V. Stamenkovic, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Surf. Sci.* 573 (2004) 57-66.
- [5] H. Liu, N. Tian, M. P. Brandon, J. Pei, Z. Huangfu, C. Zhan, Z. Zhou, C. Hardacre, W. Lin, S. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 16415-16423.
- [6] S. Strbac, S. Petrovic, R. Vasilic, J. Kovac, A. Zalar, Z. Rakocevic, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1461-1467.
- [7] M.D. Obradovich, Y. M. Maksimov, K. I. Maslakov, *Electrochim. Acta* 130 (2014) 351-360.
- [8] J. Chen, Y. Li, Z. Gao, G. Wang, J. Tian, C. Jiang, S. Zhu, R. Wang, *Electrochem. Commun.* 37 (2013) 24-27.
- [9] W. Zhou, J.Y. Lee, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1725-1729.
- [10] D. Chen, C. Li, H. Liu, F. Ye, J. Yang, *Scientific Reports* 5 (2015) 11949.
- [11] M. Arenz, V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, K. Wandelt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4242-4251.
- [12] L.J. Zhang, Z.Y. Wang, D.G. Xia, *J. Alloys Comp.*, 426 (2006) 268-271.
- [13] S. Zhang, Y. Shao, G. Yin, Y. Lin, *J. Power Sources* 195 (2010) 1103-1106.
- [14] A. Januszewska, G. Dercz, A. Lewera, R. Jurczakowski, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 19817-19825.
- [15] K. Ding, L. Liu, Y. Cao, X. Yan, H. Wei, Z. Guo, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 7326 -7337.
- [16] D. Wu, K. Kusada, H. Kitagawa, *Sci. Technol. Adv. Mat.* 17 (2016) 583-596.
- [17] D. Wu, M. Cao, M. Shen, R. Cao, *ChemCatChem* 6 (2014) 1731-1736.
- [18] K. Miao, Y. Luo, J. Zou, J Yang, F. Zhang, L. Huang, J. Huang, X. Kang, S. Chen, *Electrochim. Acta* 251 (2017) 588-594.
- [19] D. Wu, Z. Zheng, S. Gao, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8051-8057.
- [20] E. A. Monyoncho, S. Ntais, F. Soares, T. K. Woo, E. A. Baranova, *J. Power Sources* 287 (2015) 139-149.

- [21] A. S. Darling, J. M. Yorke, *Platinum Metals Rev.* 4 (1960) 104-110.
- [22] A.C. Chialvo, "A new tool for electrochemical studies: Excess current density", *Proceedings of the International Symposium on Electrocatalysis: New Concepts and Approaches*, Maragogi, Brasil, 2012.
- [23] M.S. Rau, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Power Sources* 216 (2012) 464.
- [24] M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Nro. GP-003, Rosario, abril de 2013.
- [25] B. Gralec, A. Lewera, *Appl. Catal. B: Env.* 192 (2016) 304-310.
- [26] X. Bi, R. Wang, Y. Ding, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 10039-10043.
- [27] B. Yan, C. Wang, H. Xu, K. Zhang, S. Li, Y. Du, *ChemPlusChem* 82 (2017) 1121 -1128.
- [28] Y. Liu, L. Wang, G. Wang, C. Deng, B. Wu, Y. Gao, *J. Chem. Phys. C* 114 (2010) 21417-21422.
- [29] E.A. Baranova, N. Miles, P. H.J. Mercier, Y.L. Page, B. Patarachao, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 8182-8188.
- [30] H. Lee, S. E. Habas, G. A. Somorjai, P. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 130 (2008) 5406-5407.
- [31] F.J. Vidal-Iglesias, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Electrocatal.* 3 (2012) 313-323.
- [32] Z. Jusys, H. Massong, H. Baltruschat, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1093-1098.
- [33] L. Fan, Q. Tao, M. Li, L. W. Lia, D. Chen, Y. Chen, *Chin. J. Chem. Phys.* 23 (2010) 534-548.
- [34] T. Maiyalagan, X. Wang, A. Manthiram, *RSC Adv.* 4 (2014) 4028-4033.
- [35] L. Wang, Y. Wang, H. Guo, J. Huang, Y. Zhao, Q. Liu, X. Wu, J. Zeng, *Part. Part. Syst. Charact.* (2014) DOI: 10.1002/ppsc.201400130.
- [36] I. Park, K. Lee, S. J. Yoo, Y. Cho, Y. Sung, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4339-4345.
- [37] C. Hsu, C. Huang, Y. Hao, F. Liu, *Nanosc. Res. Lett.* 6 (2013) 113.
- [38] B. Losiewicz, I. Birry, A. Lasia⁸²
- [40] E.J.E. Scheijen, G.L. Beltramo, S. Hoepfener, T.H.M. Housmans, M.T.M. Koper, *J. Sol. State Electrochem.* 12 (2008) 483-495.

- [41] P.S. Capellari, G. Garcia, J. Florez-Montaña, C.A. Barbero, E. Pastor, G. Planes, J. Power Sources 296 (2015) 290-297.
- [42] X. Bi, R. Wang, Y. Ding, Electrochim. Acta 56 (2011) 10039-10043.
- [43] Z. Huang, Y. Liu, F. Xie, Y. Fu, Y. He, M. Ma, Q. Xie, S. Yao, Chem. Commun. 48 (2012) 12106-12108.
- [44] Q. Zhang, R. Yue, F. Jiang, H. Wang, C. Zhai, P. Yang, Y. Du, Gold Bull. 46 (2013) 175-184.
- [45] M.D. Obradovic, A.V. Tripkovic, S.L. Gojkovic, Electrochim. Acta 55 (2009) 204-209.

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se abordó en forma integral el estudio del rol del CO_a en la reacción de electrooxidación de ácido fórmico sobre electrodos bimetálicos que presentan junta intermetálica. Para avanzar en el objetivo propuesto se estudió el rol del CO_{ad} sobre el comportamiento cinético de cinco electrodos metálicos: Pt, Pd, Ir, Rh, Au. Los mismos ya habían recibido atención en muchos estudios previos, donde se acopló la voltamperometría con la espectroscopia. Desafortunadamente, la continua perturbación del potencial de electrodo vía barridos potenciodinámicos en reacciones que involucran rutas de reacción simultáneas, con varios intermediarios adsorbidos, todos acoplados entre sí, configura un sistema complejo, imposible de interpretar sin un modelo que establezca relaciones de causa-efecto. La resolución de este problema requiere de un modelo cinético que tenga en cuenta la dinámica de fenómenos superficiales altamente complejos, que incluye balances de masa temporales de todas las especies que participan en la reacción. Consecuentemente, las interpretaciones realizadas hasta el presente en este tipo de electrodos son altamente especulativas y no permiten obtener conclusiones valederas. Más grave aun es el problema cuando se trata de electrodos bimetálicos, donde no solo se duplica el problema anterior sino que se agrega la posible transferencia de especies adsorbidas a través de la junta intermetálica.

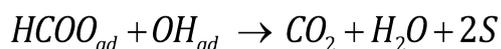
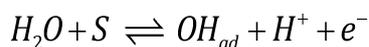
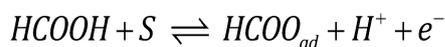
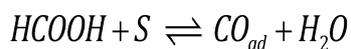
En este contexto, el trabajo de tesis se basó en el hecho de que el mecanismo de una reacción es invariante e independiente del método experimental utilizado para su estudio. Por lo tanto, el máximo aprovechamiento de un diseño experimental sencillo puede permitir una interpretación más rigurosa de los resultados obtenidos. Así se recurrió a técnicas electroquímicas simples, incluyendo el empleo de una celda de flujo de renovación rápida de electrolito a circuito cerrado, lo que permitió la cuantificación del cubrimiento por

CO_{ad} en experiencias cronoamperométricas, tanto de electrodos mono como bimetalicos.

Estudio de la FAO sobre electrodos metálicos

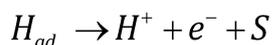
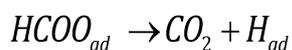
Se analizaron cinco metales (Pt, Pd, Ir, Rh y Au), donde los dos primeros fueron casos emblemáticos sobre los cuales se establecieron los valores de los parámetros cinéticos del mecanismo de reacción propuesto para cada uno de ellos. Si bien se describirán las conclusiones obtenidas para cada uno de los electrodos estudiados, existe un común denominador en la conducta de todos ellos. La presencia de CO_{ad}, originado en la adsorción / electroadsorción del HCOOH, inhibe la reacción de oxidación de ácido fórmico. Por lo tanto, la capacidad del metal de generar las condiciones para su electrodesorción oxidativa define el umbral inferior de ocurrencia de la FAO. Por otra parte, la formación de OH_{ad} por electroadsorción de agua, además de ser la fuente de oxígeno requerido en la reacción, define el límite superior de la FAO por inhibición de los sitios de reacción.

Platino: se concluyó que la FAO sobre platino se verifica a través de dos rutas, involucrando tres especies adsorbidas. Se estableció la dependencia experimental del cubrimiento de CO_{ad} de estado estacionario, la que coincidió con evidencia espectroscópica disponible en bibliografía, validando la técnica de *stripping* utilizada. El mecanismo de reacción involucra las siguientes etapas elementales,



Asimismo la resolución del mecanismo de reacción no solo permitió evaluar las cinco constantes específicas de velocidad de reacción, sino que permitió reproducir la dependencia experimental $j(E)$ y evaluar la dependencia del cubrimiento superficial de las especies adsorbidas con el potencial.

Paladio: La adsorción de HCOOH da lugar a la formación de H_{ab} y se verifica a través del *stripping* voltamperométrico la ausencia de CO_{ad} . La interpretación de la evidencia experimental lograda conduce al siguiente mecanismo de reacción,



La etapa de electroadsorción de agua no participa de la FAO, pero da lugar a la inhibición de la reacción. La resolución del mecanismo de reacción, al igual que en el caso anterior, permitió evaluar las cuatro constantes específicas de velocidad de reacción, reproducir la dependencia experimental $j(E)$ y simular la dependencia con el potencial del cubrimiento superficial de las especies adsorbidas.

Iridio: Se determinó vía *stripping* voltamperométrico la dependencia del cubrimiento por CO_{ad} con el potencial, observándose que el mismo está presente en un menor rango de potenciales que en el platino. En base a la evidencia espectroscópica disponible y los resultados obtenidos se concluye que el mecanismo descrito para el platino es operativo en iridio, aunque el carácter más oxifílico da lugar a un proceso de inhibición por OH_{ad} a potenciales menores que el platino.

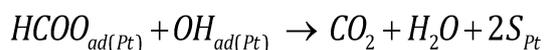
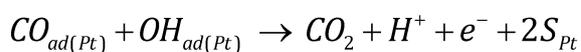
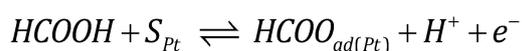
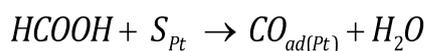
Rodio: A través de la realización del *stripping* voltamperométrico se estableció la dependencia del cubrimiento por CO_{ad} con el potencial, el cual es bastante similar al del iridio. En base a la evidencia espectroscópica disponible y los resultados obtenidos y el similar carácter oxifílico, se concluye que el mecanismo de la FAO es el mismo que en el iridio, presentando el mismo proceso de inhibición por OH_{ad} .

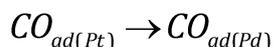
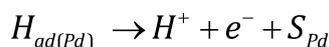
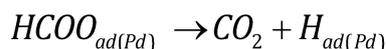
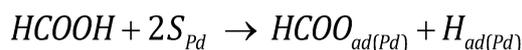
Oro: Presenta un comportamiento bastante diferenciado de los casos anteriores. Se determinó por *stripping* voltamperométrico la ausencia de CO_{ad} . En base a la evidencia espectroscópica disponible y los resultados obtenidos se concluye que la FAO se verifica a través de la ruta del $HCOO_{ad}$ operativa en el platino.

Estudio de la FAO sobre electrodos bimetálicos

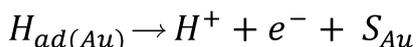
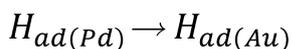
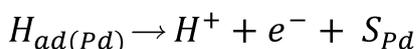
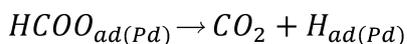
Los resultados obtenidos en el estudio de los electrodos bimetálicos han sido muy valiosos, ya que ponen en evidencia un conjunto de hechos no considerados y/o tenidos en cuenta hasta el presente en los estudios de la FAO sobre este tipo de electrodos. En primer lugar, se concluyó que un electrodo bimetálico que presenta superficies expuestas de ambos metales no puede ser descrito con un único mecanismo de reacción y un único conjunto de parámetros cinéticos. En el mismo sentido, se mostró que no necesariamente los intermediarios adsorbidos sobre uno de los metales deben estar presentes en el otro metal. Este hecho origina consecuencias nunca antes planteadas ni analizadas que obligan a repensar el análisis e interpretación cinética de reacción sobre electrodos bimetálicos. Las mismas se ilustran en los casos evaluados experimentalmente.

Platino-paladio: El *stripping* voltamperométrico mostró la presencia de CO_{ad} sobre platino como era previsible, pero inesperadamente también se observó sobre paladio. Este hecho explica la disminución de la actividad electrocatalítica del Pt-Pd respecto de cada uno de ellos, reflejado en el exceso de corriente siempre negativo. Siendo que el $HCOOH$ no aporta CO_{ad} , se concluyó que la única fuente de CO_{ad} en la superficie de electrodo es el proveniente de la adsorción sobre platino, el que evidentemente difunde superficialmente, atraviesa la juntura (*spillover*) e inhibe parcialmente sitios en el paladio. Este caso pasa a ser emblemático ya que el paladio, que puede ser considerado uno de los mejores electrocatalizadores monometálicos para la FAO, deja de serlo al formar una juntura bimetálica con platino. Las etapas elementales de reacción involucradas en el mecanismo propuesto para interpretar los resultados obtenidos son,





Paladio-Oro: En este caso se sabe que en los dos metales la adsorción del ácido fórmico no da lugar a la formación de CO_{ad} , siendo los respectivos mecanismos de reacción significativamente diferentes. Sin embargo, la corriente de exceso es positiva en el dominio de ocurrencia de la FAO. A partir de la evidencia disponible se concluyó que siendo el tiempo de vida medio del $H_{ad(Au)}$ extremadamente pequeño, a diferencia del $H_{ad(Pd)}$, se produciría el proceso de desorción oxidativa en la junta metálica del lado del oro, liberando sitios sobre el paladio y por ende favoreciendo la reposición de $HCOO_{ad}$. En este caso el mecanismo operativo sería,



Oro-rodio: Este es otro caso emblemático ya que la corriente de exceso, a diferencia de los anteriores, presenta a bajos potenciales una corriente de exceso positiva donde se verifica una corriente catódica o de reducción de CO_2 . Contrariamente, se encuentra una corriente de exceso negativa en el dominio de potenciales donde se verifica la FAO, lo cual podría estar asociado al proceso de difusión de especies adsorbidas en el rodio. La razón de ello es que el Rh es inhibido por la aparición de OH_{ad} , la que se manifiesta a bajos potenciales, los cuales podrían difundir a través de la junta intermetálica e inhibir la FAO.

Oro-Platino: La FAO se verifica sobre ambos metales tal como se describió en los metales puros, aunque la junta promueve un comportamiento inhibitorio de la reacción. Nuevamente se observa que la presencia de oro da lugar a un comportamiento diferenciado. Se sospecha que la junta Au-Pt promovería el

proceso levemente catódico que se observa sobre el oro a potenciales ≤ 0.5 V donde participaría el CO ad. Esta conducta del oro indica que se deberá estudiar con mayor detalle la naturaleza de los productos de la FAO a bajos potenciales.

En resumen, los hechos descritos precedentemente origina una serie de cuestionamientos nunca antes planteados ni analizados, que obligan a repensar el análisis e interpretación cinética de reacciones electrocatalizadas por electrodos bimetálicos, siendo este el puntapié inicial para dichos estudios.