



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.

Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.

[Ir directamente al índice](#)

Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores

Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .

[Anar directament a l'índex](#)

Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.

UNIVERSIDAD DE ALICANTE
Facultad de Ciencias



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE ELECTRODOS
MONOCRISTALINOS DE PLATINO (Pt(111), Pt(110) y Pt(100))
EN MEDIO ALCALINO. ADSORCION IRREVERSIBLE Y
OXIDACION DE METANOL Y FORMALDEHIDO.**

*Memoria presentada para aspirar al grado de
Doctor en Ciencias -Sección Químicas-*

Emilia Morallón Núñez

Directores del trabajo:

D. Antonio Aldaz Riera
Catedrático de Química Física

D. José Luis Vázquez Picó
Profesor Titular de Química Física

Alicante, Julio 1993



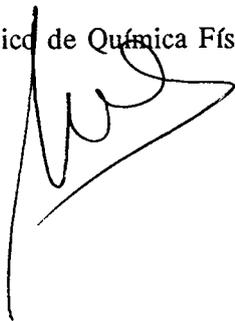
D. Antonio Aldaz Riera, Catedrático de Química Física y Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante y D. José Luis Vázquez Picó, Profesor Titular de Química Física de la Universidad de Alicante

CERTIFICAMOS:

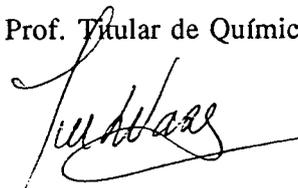
Que Dña. EMILIA MORALLON NUÑEZ, Licenciada en Ciencias (Sección Químicas) ha realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante al trabajo que bajo el título: **COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE ELECTRODOS MONOCRISTALINOS DE PLATINO (Pt(111), Pt(110) y Pt(100)) EN MEDIO ALCALINO. ADSORCION IRREVERSIBLE Y OXIDACION DE METANOL Y FORMALDEHIDO**, constituye su Memoria para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias (Sección Químicas), reuniendo, a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento con la legislación vigente, firmamos el presente certificado.

D. Antonio Aldaz Riera
Catedrático de Química Física



D. José Luis Vázquez Picó
Prof. Titular de Química Física



Alicante, 16 de Julio de 1993



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Deseo expresar mi agradecimiento José Luis Vázquez y Antonio Aldaz por su constante formación durante estos años, su apoyo, estímulo y acertada dirección durante la realización de este trabajo.

Asimismo también deseo agradecer a Juan Manuel Pérez su colaboración y ayuda en la realización de los espectros infrarrojos presentados en este trabajo.

Además, quiero agradecer a mis compañeros del Departamento de Química Física de los que caben destacar a María del Mar López de Atalaya, Paco Cases, José González y María Jesús Llorca, con los que me une una agradable amistad. Así como a Javier Medina por su amistad y participación en la elaboración de muchas de las figuras presentadas en este trabajo.

Una mención especial merecen mi familia y como no Diego, sin cuya ayuda y ánimo no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Quiero agradecer a los Prof. C. Lamy y Prof. D. Kolb por permitirme realizar sendas estancias en sus respectivos laboratorios que han complementado el trabajo experimental de esta Tesis.

Por último deseo agradecer a la Generalitat Valenciana la concesión de una beca de Formación del Personal Investigador.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A Diego
A mis padres
A mi familia



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INDICE

I. INTRODUCCION	1
1.1. Objetivos.	2
1.2. Técnicas utilizadas.	3
1.3. Revisión bibliográfica.	4
1.1.1. Metanol	4
1.1.2. Formaldehído.	8
1.1.3. CO.	9
1.2. Estructura general de la Tesis.	12
1.3. Bibliografía.	15
II. EXPERIMENTAL	
2.1. Notación y estructura de superficies monocristalinas de platino	21
2.2. Preparación de superficies monocristalinas de platino.	24
2.1.2. Descontaminación térmica de las superficies de platino (tratamiento a la llama).	26
2.3. Técnicas de caracterización interfacial.	27
2.4. Disoluciones y reactivos.	41
2.5. Descripción y limpieza de la célula electroquímica.	41
2.6. Experiencias de formación y aislamiento de especies fuertemente adsorbidas.	43
2.7. Parámetros cuantitativos.	44
2.8. Bibliografía.	46

III. CARACTERIZACION DE LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL DE ELECTRODOS DE PLATINO MONOCRISTALINO.	49
3.1. Pt(111).	49
3.1.1. Caracterización en disoluciones de NaHCO ₃ .	55
3.1.1.1. Efecto de la adsorción específica de aniones en NaHCO ₃ .	59
3.1.2. Caracterización en disoluciones de Na ₂ CO ₃ .	62
3.1.2.1. Efecto de la adsorción específica de aniones en Na ₂ CO ₃ .	63
3.1.3. Caracterización en disoluciones de NaOH.	68
3.1.3.1. Efecto de la adsorción específica de aniones en NaOH.	72
3.1.5. Estudio comparativo del comportamiento del Pt(111) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ y NaOH.	75
3.1.6. Comportamiento del Pt(111) en presencia de aniones sulfato en disoluciones de NaOH.	79
3.1.6.3. Estudio realizado mediante LEED y XPS.	88
3.2. Pt(110).	91
3.2.1. Caracterización en disoluciones de NaHCO ₃ .	95
3.2.2. Caracterización en disoluciones de Na ₂ CO ₃ .	101
3.2.3. Caracterización en disoluciones de NaOH.	102
3.2.4. Caracterización de la estructura superficial del Pt(110) mediante LEED y XPS en medio Na ₂ CO ₃ y H ₂ SO ₄ .	107
3.3. Pt(100)	117
3.3.1. Caracterización en disoluciones de NaHCO ₃ .	121
3.3.2. Caracterización en disoluciones de Na ₂ CO ₃ .	125
3.3.3. Caracterización en disoluciones de NaOH.	126
3.3.4. Estudio comparativo del comportamiento del Pt(100) en las tres disoluciones: NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ y NaOH.	129
3.4. Conclusiones.	139
3.5. Bibliografía.	141

IV. ESTUDIO VOLTAMETRICO DE LA OXIDACION DE CO	
ADSORBIDO SOBRE ELECTRODOS MONOCRISTALINOS DE Pt.	145
4.1. Pt(111).	145
4.1.1. NaHCO ₃ 0.1M.	145
4.1.2. Na ₂ CO ₃ 0.1M.	151
4.1.3. NaOH 0.1M.	155
4.1.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de CO sobre Pt(111) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ y NaOH.	157
4.2. Pt(110).	157
4.2.1. NaHCO ₃ 0.1M.	159
4.2.2. Na ₂ CO ₃ 0.1M.	164
4.2.2.1. Estudio voltamétrico de la posible transformación (1x2) → (1x1) de la estructura superficial del Pt(110) mediante la adsorción irreversible de CO en Na ₂ CO ₃ 0.1M.	172
4.2.2.3. Estudio mediante LEED de la modificación de la estructura superficial de un electrodo Pt(110) inducida por CO.	184
4.2.3. NaOH 0.1M.	187
4.2.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de CO sobre Pt(111) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ y NaOH.	190
4.3. Pt(100).	191
4.3.1. NaHCO ₃ 0.1M.	191
4.3.2. Na ₂ CO ₃ 0.1M.	195
4.3.3. NaOH 0.1M.	198
4.3.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de CO sobre Pt(100) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ y NaOH.	200
4.4. Bibliografía.	201

V. EFECTO DE LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL DE ELECTRODOS MONOCRISTALINOS DE PLATINO EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL METANOL EN MEDIO ALCALINO.	203
V.1. ADSORCION IRREVERSIBLE DE METANOL EN MEDIO ALCALINO.	203
5.1.1. Pt(111).	203
5.1.1.1. NaHCO ₃ 0.1M.	203
5.1.1.2. Na ₂ CO ₃ 0.1M.	205
5.1.1.3. NaOH 0.1M.	207
5.1.1.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(111) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ y NaOH.	208
5.1.2. Pt(110).	209
5.1.2.1. NaHCO ₃ 0.1M.	209
5.1.2.2. Na ₂ CO ₃ 0.1M.	211
5.1.2.3. NaOH 0.1M.	216
5.1.2.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(110) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ y NaOH.	218
5.1.3. Pt(100).	220
5.1.3.1. NaHCO ₃ 0.1M.	220
5.1.3.2. Na ₂ CO ₃ 0.1M.	221
5.1.3.3. NaOH 0.1M.	222
5.1.3.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(100) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ y NaOH.	
V.2. OXIDACION DE METANOL EN MEDIO ALCALINO.	225
5.2.1. NaHCO₃ 0.1M.	225
5.2.1.1. Pt(111).	225
5.2.1.2. Pt(110).	225
5.2.1.3. Pt(100).	228

5.2.1.4. Comparación del comportamiento de los tres electrodos monocristalinos frente a la oxidación de metanol en NaHCO ₃ .	230
5.2.2. Na₂CO₃ 0.1M.	233
5.2.2.1. Pt(111).	233
5.2.2.2. Pt(110).	233
5.2.2.3. Pt(100).	235
5.2.2.4. Comparación del comportamiento de los tres electrodos monocristalinos frente a la oxidación de metanol en Na ₂ CO ₃ .	237
5.2.3. NaOH 0.1M.	238
5.2.3.1. Pt(111).	238
5.2.3.2. Pt(110).	241
5.2.3.3. Pt(100).	241
5.2.3.4. Comparación del comportamiento de los tres electrodos monocristalinos frente a la oxidación de metanol en NaOH.	243
V.3. CONCLUSIONES.	244
VI. EFECTO DE LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL DE ELECTRODOS MONOCRISTALINOS DE PLATINO EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL FORMALDEHIDO EN MEDIO ALCALINO	247
VI.1.ADSORCION IRREVERSIBLE DE FORMALDEHIDO EN MEDIO ALCALINO.	247
6.1.1. Pt(111).	247
6.1.1.1. NaHCO ₃ 0.1M.	247
6.1.1.2. Na ₂ CO ₃ 0.1M.	249
6.1.1.3. NaOH 0.1M.	252
6.1.1.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de formaldehido sobre Pt(111) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ y NaOH.	253

6.1.2. Pt(110).	255
6.1.2.1. NaHCO ₃ 0.1M.	255
6.1.2.2. Na ₂ CO ₃ 0.1M.	255
6.1.2.3. NaOH 0.1M.	257
6.1.2.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(110) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ y NaOH.	258
6.1.3. Pt(100).	259
6.1.3.1. NaHCO ₃ 0.1M.	259
6.1.3.2. Na ₂ CO ₃ 0.1M.	260
6.1.3.3. NaOH 0.1M.	261
6.1.3.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(100) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ y NaOH.	263
VI.2. OXIDACION DE FORMALDEHIDO EN MEDIO ALCALINO.	265
6.2.1. NaHCO₃ 0.1M.	265
6.2.1.1. Pt(111).	265
6.2.1.2. Pt(110).	267
6.2.1.3. Pt(100).	267
6.2.1.4. Comparación del comportamiento de los tres electrodos monocristalinos frente a la oxidación de formaldehído en NaHCO ₃ .	270
6.2.2. Na₂CO₃ 0.1M.	273
6.2.2.1. Pt(111).	273
6.2.2.2. Pt(110).	275
6.2.2.3. Pt(100).	275
6.2.2.4. Comparación del comportamiento de los tres electrodos monocristalinos frente a la oxidación de formaldehído en Na ₂ CO ₃ .	278
6.2.3. NaOH 0.1M.	281
6.2.3.1. Pt(111).	281

6.2.3.2. Pt(110).	281
6.2.3.3. Pt(100).	284
6.2.3.4. Comparación del comportamiento de los tres electrodos monocristalinos frente a la oxidación de formaldehído en NaOH.	285
VI.3. CONCLUSIONES.	286
VI.4. BIBLIOGRAFIA.	287
VII. ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LAS ESPECIES ADSORBIDAS PROCEDENTES DEL METANOL Y FORMALDEHIDO EN MEDIO ALCALINO.	289
7.1. Estudio realizado mediante espectroscopía SNIFTIRS	290
7.1.1. Espectros obtenidos en la adsorción de metanol sobre un electrodo de platino policristalino.	290
7.1.2. Espectros obtenidos en la adsorción de formaldehído sobre un electrodo de platino policristalino.	297
7.1.3. Espectros obtenidos en disoluciones de bicarbonato libres de sustancia orgánica.	299
7.2 Estudio realizado mediante espectroscopía EMIR.	300
7.2.1 Espectros obtenidos en la adsorción de CO sobre Pt(100) en Na ₂ CO ₃ 0.1M.	300
7.2.2 Espectros EMIR de las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(100) en Na ₂ CO ₃ 0.1M.	307
7.3. Conclusiones.	309
7.4 Bibliografía.	310
VIII. CONCLUSIONES GENERALES.	313



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPITULO I

I. INTRODUCCION

El estudio de la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos sencillos es un tema de especial interés en electrocatálisis [1,2]. Ello se debe fundamentalmente a la necesidad de obtener información a nivel atómico y molecular sobre los procesos que dichas moléculas orgánicas sufren en la superficie del electrodo, tanto por razones fundamentales como con vistas a su aplicación en el desarrollo de procesos de producción de energía en pilas de combustible. En base a estos estudios se ha podido constatar que la oxidación electrocatalítica de moléculas orgánicas sencillas (metanol, ácido fórmico, etc), es una reacción sensible a la estructura superficial del electrocatalizador (que no es otro que el platino, para la mayoría de los sistemas). Por este motivo, el estudio de los diferentes procesos electroquímicos superficiales que tienen lugar sobre electrodos de platino, se ha visto relanzado en los últimos años por el descubrimiento de propiedades de este material que se manifiestan solamente con superficies de estructura bien definida.

Mediante el empleo de este tipo de electrodos de platino, se ha demostrado que la reacción de adsorción de hidrógeno es un proceso sensible a la estructura superficial. El estudio, realizado principalmente en medio ácido [3], ha demostrado la relación existente entre la distribución de los diferentes estados de adsorción de hidrógeno, la simetría, y el orden a gran distancia, de los dominios bidimensionales presentes en la superficie del electrodo.

Este tipo de información sobre la sensibilidad a la estructura, se ha obtenido gracias fundamentalmente al desarrollo de técnicas de preparación de superficies de platino bien definidas y al uso de interfases platino-electrolito limpias desde el momento de su formación [4,5].

Diferentes estudios realizados utilizando electrodos monocristalinos de platino con superficies bien ordenadas han puesto de manifiesto que las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos (como metanol, ácido fórmico, etc) presentan como característica común un mecanismo de dos vías, que transcurre a través de los denominados intermedios activos ó intermedios venenosos. Los intermedios venenosos son especies estables que se hallan fuertemente adsorbidas, dando lugar a un bloqueo (envenenamiento) de la superficie del electrodo que provoca su desactivación. La naturaleza de estos intermedios fuertemente adsorbidos ha sido sujeto de discrepancia durante largo tiempo. Existen dos posibles candidatos a dichas especies: CO [6, y referencias citadas] y CHO [7,8], aunque parece claramente demostrado que es la primera especie la causante de la inhibición. Para oxidarse completamente a CO₂ ambas especies necesitan interaccionar con especies que contengan oxígeno; se ha aceptado generalmente como fuente de dichas especies oxigenadas el agua ó los aniones OH⁻ en disoluciones alcalinas.

La mayoría de estos estudios se han realizado en medio ácido, a pesar de que el medio alcalino presenta ciertas ventajas, como son el que otros metales sean tan activos como el platino, ó el que la reacción de oxidación pueda ser insensible a la estructura superficial del electrodo. No obstante, el uso de disoluciones alcalinas no está exenta de desventajas, siendo la más importante la progresiva carbonatación de la disolución debida a la retención del CO₂ formado en la oxidación, lo que hace disminuir el pH así como las densidades de corriente. En este sentido, para mantener el pH deben ser añadidos KOH ó NaOH en la misma proporción que el combustible ya que se consumen como éste [1].

1.1. Objetivo.

El objetivo de este trabajo de Tesis ha sido realizar un estudio básico del comportamiento de las superficies monocristalinas del platino en medio alcalino; así como de la oxidación y adsorción irreversible de pequeñas moléculas orgánicas en

dichas superficies, en vistas a su posible aplicación al desarrollo de pilas de combustible.

Debido a que en medio alcalino varios autores han propuesto que la reacción de oxidación de metanol [ref. 98 de 1] y formaldehído [ref. 109 de 1] son insensibles a la estructura superficial del electrodo, se ha llevado a cabo un estudio del efecto de la estructura superficial de electrodos monocristalinos de platino sobre la adsorción irreversible de pequeños compuestos orgánicos, y sobre la cinética de la reacción de oxidación de metanol y formaldehído en medio alcalino.

En medio ácido la principal especie que inhibe la reacción de oxidación de estas moléculas orgánicas es el CO adsorbido; por tanto, se ha estudiado la adsorción irreversible de CO sobre estos electrodos con el fin de realizar un estudio comparativo con las especies adsorbidas procedentes del metanol y formaldehído.

Además, se han caracterizado los electrodos con estructura superficial bien definida mediante el estudio de las reacciones de adsorción de hidrógeno y oxígeno en los distintos electrolitos empleados, analizándose además el efecto de la adsorción específica de diferentes aniones en el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno, principalmente en el Pt(111) con el fin de esclarecer la naturaleza del pico anómalo que aparece a altos potenciales.

1.2. Técnicas utilizadas.

La principal técnica experimental utilizada ha sido la voltametría cíclica. La utilización de un sólo método electroquímico parece limitar la obtención de información; sin embargo, se trata de una técnica muy potente y flexible que permite determinar la características superficiales del electrodo in-situ, es decir, en las mismas condiciones que en la medida electrocatalítica y conduce a la determinación precisa de la cantidad de intermedios adsorbidos a diferentes potenciales. Además, también puede proporcionar

información cuantitativa tanto del mecanismo de reacción como de la actividad electrocatalítica del electrodo.

Se han utilizado además otras técnicas en menor medida, como difracción de electrones de baja energía (LEED: **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction), Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS: **X**-**R**ay **P**hotoelectron **S**pectroscopy), Espectroscopía infrarroja electromodulada de reflexión (EMIRS: **E**lectrochemically **M**odulated **I**nfra**R**ed **S**pectroscopy) y Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (SNIFTIRS: **S**ubtractively **N**ormalized **I**nterfacial **F**ourier **T**ransform **I**nfra**R**ed **S**pectroscopy) , las cuales han permitido contrastar sus resultados con los obtenidos mediante voltametría.

1.3. Revisión bibliográfica de las reacciones de oxidación y adsorción irreversible de metanol, formaldehído y CO.

Las moléculas orgánicas sencillas como el metanol, formaldehído y ácido fórmico, poseen muchas ventajas desde el punto de vista de su uso como sustancias a oxidar en una pila de combustible. Son relativamente no tóxicos, fáciles de manejar y de manipular, poseen una alta densidad energética, del orden de 5 Kwh/kg [2], y pueden obtenerse a partir de la biomasa.

Estos tres compuestos se han estudiado en una gran variedad de electrodos y en diferentes condiciones experimentales, siendo el preferido el metanol debido al hecho de que en su oxidación completa hasta CO_2 se generan 6 electrones en comparación con 4 y 2 del formaldehído y el ácido fórmico respectivamente.

1.3.1 Metanol.

En los últimos años se han llevado a cabo estudios de la oxidación del metanol con superficies bien definidas del platino (monocristales) con el fin de esclarecer la influencia de la estructura superficial en dicha reacción. Clavilier y col. [9] y Adzic y col. [10] encontraron un pronunciado efecto sobre la oxidación de la estructura superficial del electrodo en planos de platino de bajos y altos índices. Además, trabajos

recientes han mostrado que el envenamiento de la superficie del electrodo es sensible a la estructura. Lamy y col. [11] compararon la oxidación de CO, ácido fórmico y metanol llegando a la conclusión de que, debido a la similitud de los comportamientos del metanol y el CO en los planos de platino estudiados, en la oxidación de ambos compuestos intervienen especies del tipo CO. Por otro lado, hay un acuerdo general de que el plano (111) es el menos susceptible a envenamiento, siendo la superficie (100) la que más se envena [12-14].

El veneno intermediario de la oxidación electrocatalítica del metanol y ácido fórmico fué aislado por Clavilier y col. [13,15,16] en medio ácido sobre superficies de Pt con estructura cristalina bien definida. Se demostró que este veneno intermediario procedía de la adsorción disociativa del ácido fórmico ó del metanol, oxidándose a un potencial elevado. A los potenciales en los que este veneno es estable, los sitios de la superficie de Pt están bloqueados por él, impidiendo la reacción principal. Demostraron que la adsorción disociativa de pequeñas moléculas orgánicas sobre Pt era un proceso espontáneo en el que la intervención del hidrógeno adsorbido, contrariamente a lo que se pensaba hasta entonces, no era estrictamente necesario para la formación del veneno. Se observó que la disociación espontánea no solamente dependía de la estructura cristalina superficial sino también de la estructura de la molécula orgánica.

Mediante la técnica EMIRS (Electrochemically Modulated Infrared Reflectance Spectroscopy) [14,17-21], se ha observado que el veneno intermediario en la oxidación de estos compuestos es la especie CO adsorbida de diversas formas sobre la superficie del Pt (linealmente, doblemente ligado ó con un mayor número de coordinación), hecho éste que es apoyado por la medida del número de electrones transferidos por sitio de platino bloqueado en la oxidación del veneno aislado mediante la técnica de J. Clavilier [15]. Estos resultados contrastan con la especie COH ó HCO propuesta como intermedio venenoso por otros autores. La existencia de esta especie ha sido sugerida por experiencias electroquímicas que dan lugar a 3 electrones por sitio de hidrógeno para

su oxidación [22], así como mediante espectrometría de masas acoplada a la experiencia electroquímica (DEMS [7,23,24] y ECTDMS [8,25,26]).

Estudios posteriores realizados por Kunimatsu y col. [27-29] utilizando espectroscopía IR de reflexión-absorción con modulación de la polarización de la luz incidente (PM-IRRAS) para el estudio de los intermedios adsorbidos procedentes de CO, metanol y ácido fórmico, probaron que el CO adsorbido linealmente era el adsorbato principal procedente de la adsorción disociativa del metanol y ácido fórmico sobre electrodos de Pt en medio ácido.

Sin embargo, la diferencia entre las propiedades electrocatalíticas de los electrodos de Pt pulido empleados en los estudios de espectroscopía IR y los catalizadores de Pt poroso separados por una membrana de Teflon también porosa, empleados en los estudios DEMS, no está todavía clara, por lo que el desacuerdo entre las dos técnicas puede deberse, en parte, a las diferencias entre las condiciones experimentales, como ya sugirieron Beden y col. [30]. Se cree [18,27-29] que la gran diferencia en las áreas superficiales y en las estructuras de los electrodos, produce grados de recubrimiento de las especies muy dispares, lo cual parece influir en la naturaleza química del veneno. Además, espectros IR realizados sobre electrodos monocristalinos y policristalinos [19-21,31,32] han revelado la existencia de tres especies intermedias (CO enlazado a uno ó dos Pt y una especie del tipo formilo), dependiendo la proporción entre ellas de la orientación cristalográfica que se utilice [18,32]. De una forma similar, la técnica de espectrometría de masas muestra un comportamiento diferente en la oxidación de CO según se use una u otra orientación [33]. Por lo tanto, parece ser que las diferencias existentes entre electrodos lisos (pulidos) y porosos de Pt deben de ser debidas al grado de subdivisión y a la proporción de caras cristalográficas que quedan expuestas, ó que son activas, en la reacción. La presencia de especies adsorbidas tipo formilo también ha sido detectada por Iwasita y col. mediante espectros SNIFTIRS en medio ácido [31].

Una segunda diferencia importante entre estas dos técnicas experimentales (DEMS y EMIRS) es la escala de tiempos de medida, ya que mientras que EMIRS es una técnica de estado estacionario, esencialmente, en la que es necesario la acumulación de espectros durante 10-20 minutos para obtener una relación señal/ruido satisfactoria, DEMS, sin embargo, precisa de tiempos comparativamente más cortos para realizar las medidas. Esta diferencia es importante, ya que se sabe que los espectros EMIRS evolucionan con el tiempo [17-21].

Por todo ello, parece ser que EMIRS detecta como especie adsorbida CO (probablemente la especie veneno estable), mientras que DEMS solo puede detectar a las especies desorbidas, lo cual implica que estas especies son las más débilmente adsorbidas sobre la superficie. Dicho de otra manera, mediante DEMS se están detectando a los intermedios débilmente adsorbidos de la reacción, los cuales parecen ser que sean CHO ó COH. Por todo ello se sugiere que el CO es el veneno y CHO ó COH son las especies intermedias activas [34], siendo estas últimas especialmente estables en disoluciones diluidas de metanol [8].

Todos los trabajos comentados anteriormente han sido realizados en medio ácido (HClO₄ ó H₂SO₄). Sin embargo, en medio alcalino existen muy pocos trabajos que traten este tema [35-38].

Lamy y col. [35] realizaron un estudio de la oxidación de metanol sobre monocristales de platino en NaOH 0.1M sugiriendo que el mecanismo de oxidación en las tres orientaciones cristalográficas estudiadas ((111), (110) y (100)) debía ser muy parecido.

Caram y Gutiérrez [38] han estudiado mediante voltametría y Espectroscopía de Reflectancia a Potencial Modulada (PMRS) la electroadsorción de metanol sobre platino en NaOH 1M. En este medio, estos autores deducen a partir del voltagrama la presencia de CO como única especie procedente de la quimisorción del metanol, observando

además en el espectros PMRS un máximo a 280 nm asignado a CO doblemente ligado al platino.

1.3.2 Formaldehído.

La oxidación de formaldehído, así como la naturaleza de las especies adsorbidas producidas en su adsorción no ha sido tan estudiada como el caso del metanol. Sin embargo, la oxidación de formaldehído es de interés no sólo por su posible aplicación en una pila de combustible, sino también debido a que es un molécula intermediaria en la oxidación de metanol y otras moléculas orgánicas más grandes. Además, su reactividad sobre electrodos de platino policristalino es muy alta en disoluciones alcalinas si se compara con su comportamiento en medio ácido [39].

Al igual que en el caso del metanol, el intermediario venenoso que se ha propuesto en base al número de electrones por molécula oxidada (2) ha sido CO adsorbido [40-44]. Sin embargo, también se han propuesto como especies formadas indirectamente COH [40,45,46] y C(OH)₂ [41,46]. La especie CO está fuertemente unida bloqueando al electrodo como se ha detectado por EMIRS en disoluciones de HClO₄ [47] y NaOH [43,44].

Nishimura y col. [48] han realizado investigaciones paralelas mediante PM-IRRAS y DEMS detectando como especie adsorbida predominantemente CO linealmente unido a la superficie del platino (liso ó poroso).

Adzic y col. [49] realizaron un estudio de la oxidación del formaldehído sobre superficies bien orientadas del platino en NaOH 0.1M, indicando que esta reacción no presenta sensibilidad a la estructura superficial del electrodo.

1.3.3. CO.

La electrooxidación y electroadsorción de CO sobre diferentes metales nobles han sido extensamente estudiadas, especialmente sobre platino, debido principalmente a que el CO, como se ha visto anteriormente, es un intermedio en la reacción de oxidación de diferentes moléculas orgánicas sencillas (como metanol, ácido fórmico, glucosa, etc.) [1,2].

Los resultados obtenidos en estos estudios en los que se han utilizado diferentes técnicas (voltametría, EMIRS, SNIFTIRS, etc.) han mostrado claramente no sólo la sensibilidad de la electrooxidación del CO a parámetros tales como el pH, temperatura y composición de la disolución, sino también la gran dependencia de esta reacción al estado superficial del electrodo en lo que se refiere a morfología y estructura superficial [1,6].

La gran mayoría de estos trabajos se han realizado en medio ácido (HClO_4 y H_2SO_4) siendo muy pocos los trabajos en medio alcalino.

A continuación se expone una revisión de estos estudios realizados principalmente con electrodos de platino con estructura superficial bien definida.

En la bibliografía se han utilizado dos métodos para la obtención de distintos recubrimientos de CO, bien a partir de una disolución diluida de CO ó bien por oxidación parcial de una superficie totalmente recubierta de CO [50-53].

La oxidación de CO adsorbido sobre Pt(111) en medio ácido, da lugar a dos picos principales asignándose a CO lineal y doblemente ligado a la superficie del platino. Estudios realizados mediante espectroscopía infrarroja in-situ [50,54-57] detectan la presencia de estos dos modos de enlace, obteniéndose bandas de CO_{ads} entre 2000-2100 cm^{-1} y 1800-1850 cm^{-1} correspondientes a CO lineal y doblemente unido respectivamente, por analogía con resultados obtenidos en alto vacío [50,58]. Se ha

observado que la intensidad relativa de dichas bandas varía con el potencial aplicado [55,57], el recubrimiento de CO [50,57] y el pH de la disolución [57]. La existencia de un tercer modo de enlace correspondiente a CO triplemente unido ha sido propuesto para explicar la presencia de una banda a $1770\text{-}1790\text{ cm}^{-1}$ cuando el CO se encuentra en la disolución [54,57,59].

Dependiendo del método de obtención del recubrimiento de CO (disolución diluida u oxidación parcial) se observan diferencias en la variación de la frecuencia de la banda de CO lineal con el recubrimiento de CO [50]. Así, si el método utilizado es oxidación parcial se observan variaciones de 5 cm^{-1} para θ_{CO} entre 0.1 y 0.6, mientras que si son disoluciones diluidas se observan variaciones de hasta 40 cm^{-1} para recubrimientos entre 0.04 y 0.6. Este comportamiento diferente lo han asignado los autores a la formación de islas compactas de CO en función del recubrimiento [50,57,59,60]. De este modo, en los recubrimientos formados por oxidación parcial, existe una gran proporción de moléculas de CO formando islas, mientras que por el otro método se obtienen zonas menos compactas y más pequeñas de CO [50]. Teniendo en cuenta esto, se ha propuesto que la oxidación de CO sobre Pt(111) se produce inicialmente de forma aleatoria sobre la superficie recubierta por islas compactas de CO, y que posteriormente esta oxidación se produce predominantemente en los límites de dichas islas [50,56].

Estudios voltamétricos de la oxidación de CO adsorbido sobre Pt(111) en medio sulfúrico sugieren dos tipos de distribución de las moléculas de CO sobre la superficie [53]: tipo I que consiste en la dispersión de pequeñas islas cuya oxidación se produce en un pico a 0.75V, con dominios estrechos superficiales libres de CO, y tipo II con islas anchas de CO y grandes dominios libres de CO, que da lugar a un pico a 0.83V. Para ambas distribuciones se obtienen valores de número de electrones por átomo de platino que suponen la existencia de CO lineal y doblemente ligado a la superficie [53].

La oxidación de CO sobre Pt(100) en medio ácido da lugar a varios picos dependiendo del recubrimiento de éste [52], llegando a observarse hasta 5 picos de oxidación. Los autores para explicar esta multiplicidad de picos proponen la existencia de reconstrucción parcial de la superficie Pt(100)-(1x1) con la existencia de dominios Pt(100)-(5x20).

Mediante espectroscopía infrarroja realizadas sobre Pt(100) se distinguen dos bandas de absorción entre 2020-2065 cm^{-1} y 1810-1870 cm^{-1} correspondientes a CO lineal y doblemente unido a la superficie respectivamente [55,57,61,63]. En este caso, también se observa una variación de la intensidad relativa de ambas bandas con el recubrimiento y el potencial aplicado [59,63].

La oxidación de CO sobre Pt(110) en medio ácido ha sido estudiada mediante espectroscopía infrarroja [57,62-65] y voltametría [66,67]. En esta superficie a diferencia de lo observado con Pt(111) y Pt(100) sólo se observa una banda correspondiente al CO linealmente unido (2090 cm^{-1}). La variación de la frecuencia de dicha banda con el recubrimiento está determinada como en las otras dos superficies del platino, por el método de obtener el recubrimiento.

La oxidación de CO sobre esta superficie Pt(110) ha sido ampliamente estudiada en fase gas [68-75]. Esta superficie presenta una estructura reconstruida del tipo Pt(110)-(1x2) observada por LEED [76] y STM [72]. En la oxidación de CO sobre Pt(110)-(1x2) se observan fenómenos de oscilación que se han asociado a transformaciones de la estructura superficial inducidas por el CO adsorbido y reguladas por el recubrimiento de éste [68-70]. De esta forma, se ha observado que el CO produce la transformación de la estructura (1x2) a la (1x1) y viceversa [68-71]. Así, para recubrimientos mayores de 0.5 se considera que toda la superficie es del tipo (1x1) [72].

Esta transformación de la estructura superficial también se ha propuesto en disolución. Estudios infrarrojos realizados en ácido sulfúrico [59,63] también proponen

la transformación de la estructura superficial Pt(110)-(1x2) a la Pt(110)-(1x1) para explicar la discontinuidad observada en la frecuencia de absorción del CO adsorbido con el recubrimiento de éste.

Los trabajos de oxidación de CO sobre platino realizados en medio alcalino son muy escasos [77-80] y están realizados principalmente en platino policristalino. Mediante voltametría [77] se obtiene dos picos de oxidación de CO sobre Pt(100) y Pt(111); sin embargo, sólo se observa un pico en el caso de Pt(110). Los autores los han asignado a CO lineal y doblemente ligado respectivamente. En el caso del Pt(111) obtienen un pico adicional para altos recubrimientos de CO que lo han asignado a CO unido a tres átomos de platino.

1.4. Estructura general de la Tesis.

1.4.1. Capítulo II.

Este capítulo constituye la parte experimental de la Tesis. En él se exponen las técnicas experimentales utilizadas, así como los electrodos y células empleados en este trabajo.

1.4.2. Capítulo III.

En este capítulo se estudia la caracterización de los electrodos de platino con estructura superficial bien definida en los tres medios alcalinos empleados (NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH). Dicha caracterización se ha realizado mediante el estudio de la reacción de adsorción-desorción de hidrógeno por voltametría. Además, se ha analizado el efecto de la adsorción específica de aniones en la adsorción de hidrógeno sobre Pt(111). También se presentan las experiencias realizadas con un electrodo Pt(110) mediante un sistema LEED acoplado a una cámara electroquímica, con el fin de determinar la estructura superficial de dicho electrodo. En este mismo sistema se ha analizado por XPS el Pt(111) en disoluciones $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Estos experimentos se han realizado en el Laboratorio de Electroquímica de la Universidad de Ulm

(Alemania). Los temas objeto de este capítulo han dado origen a las siguientes publicaciones:

1. "Electrochemical behaviour of basal single crystal Pt electrodes in alkaline medium", E. Morallón, J.L. Vázquez and A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 288 (1990) 217.
2. "Electrochemical behaviour of Pt(110) in carbonate and bicarbonate solutions", E. Morallón, J.L. Vázquez, A. Aldaz and J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 316 (1991) 263.
3. "Electrochemical behaviour of Pt(111) in alkaline media. Effect of specific adsorption of anions", E. Morallón, J.L. Vázquez and A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 334 (1992) 323.
4. "Behaviour of Pt(111) in NaOH solutions in presence of sulphate anions", E. Morallón, J.L. Vázquez, A. Aldaz and R.S. Zhai, *J. Electroanal. Chem.*, en prensa.
5. "Behaviour of Pt(100) and Pt(111) surfaces in bicarbonate solutions. Study by voltammetric and SNIPTIRS techniques" E. Morallón, J.L. Vázquez, J.M. Pérez and A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, enviado.

1.4.3. Capítulo IV.

Como se ha visto en los apartados 1.1.2 y 1.1.3, en medio ácido el CO es la principal especie que bloquea la superficie del electrodo de platino en la oxidación de metanol y formaldehído (veneno), por este motivo en este capítulo se estudia la adsorción irreversible de CO en los tres medios alcalinos y en las tres superficies monocristalinas de platino. Los resultados obtenidos en este capítulo han permitido analizar la naturaleza de las especies adsorbidas obtenidas en el caso del metanol y formaldehído. Se ha prestado especial interés en el estudio de la superficie Pt(110) debido a la posible modificación de la estructura superficial como consecuencia de esta adsorción. Esta modificación se ha estudiado mediante LEED.

Parte de este capítulo ha sido publicado en los siguientes artículos:

1. "Electrochemical studies of adsorbed CO on Pt(110) in a carbonate solution: structural surface modification", E. Morallón, J.L. Vázquez, R. Duo and A. Aldaz, *Surface Sci.*, 265 (1992) 95.

2. "Adsorption of CO on a Pt(110) surface in a carbonate solution: Voltammetric investigation of the possible (1x2) \rightarrow (1x1) structural transformation", E. Morallón, J.L. Vázquez, R. Duo and A. Aldaz, *Surface Sci.*, 278 (1992) 33.

3. "Electrochemical and EMIRS studies of CO and methanol adsorption on a Pt(100) electrode in carbonate medium", E. Morallón, J.L. Vázquez, J.M. Pérez, B. Beden, F. Hahn, J.M. Leger and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 344 (1993) 289.

1.4.4. Capítulo V.

En este capítulo se estudia la oxidación y la adsorción irreversible de metanol. En la oxidación de metanol se ha analizado la evolución de la densidad de corriente con el número de ciclos de oxidación observando la desactivación de los electrodos. Mediante la técnica de adsorción a circuito abierto, desarrollada por J. Clavilier, se han aislado las especies adsorbidas procedentes del metanol. Los trabajos publicados relacionados con este capítulo son:

1. "Voltammetric behaviour of adsorbed residues from the adsorption of formaldehyde and methanol on a Pt(111) electrode", F. Cases, E. Morallón, J.L. Vázquez and J.M. Pérez, *Anal. Lett.*, 24 (1991) 1591.

2. "Irreversible adsorption of methanol on Pt(110) in carbonate solution", E. Morallón, F. Cases, J.L. Vázquez and A. Aldaz, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 1883.

1.4.5. Capítulo VI.

En este capítulo se estudia la oxidación y adsorción irreversible de formaldehído en los tres electrolitos alcalinos considerados en esta Tesis. Se ha seguido el mismo esquema que en el caso del metanol (capítulo V).

1.4.6. Capítulo VII.

En este capítulo se estudian mediante espectroscopía infrarroja las especies adsorbidas procedentes del CO, metanol y formaldehído. Mediante EMIRS se han estudiado las especies adsorbidas procedentes del CO y metanol sobre Pt(100); estos experimentos se han realizado en el Laboratoire de Chimie I de la Universidad de Poitiers (Francia). Asimismo, mediante SNIFTIRS se han estudiado las especies adsorbidas sobre un electrodo policristalino. Los resultados obtenidos en este capítulo han permitido confirmar los deducidos por voltametría en los capítulos V y VI. Parte de este capítulo ha sido publicado en:

1. "Electrochemical and EMIRS studies of CO and methanol adsorption on a Pt(100) electrode in carbonate medium", E. Morallón, J.L. Vázquez, J.M. Pérez, B. Beden, F. Hahn, J.M. Léger and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 344 (1993) 289.
2. "Formation of CO during adsorption on platinum electrode of methanol, formaldehyde, ethanol and acetaldehyde in carbonate medium" J.M. Pérez, E. Muñoz, E. Morallón, F. Cases, J.L. Vázquez and A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, enviado.

1.4.7 Capítulo VIII.

En este capítulo se presentan las conclusiones generales que pueden extraerse de este trabajo de Tesis.

1.5. Bibliografía.

1. R. Parsons y T. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, 257 (1988) 9.
2. C. Lamy, *E. Acta*, 29 (1984) 1581.
3. A. Rodes, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante (1991).
4. J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet y R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 205.
5. D. Zurawski, L. Rice, M. Hourani y A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 230 (1987) 221.
6. B. Beden, C. Lamy, N.R. de Tacconi y A.J. Arvía, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 691.

7. J. Willsau, O. Wolter y J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, 185 (1985) 163.
8. S. Wilhelm, T. Iwasita y W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.*, 238 (1987) 383.
9. J. Clavilier, C. Lamy y J.M. Léger, *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1981) 249.
10. R.R. Adzic, A.V. Tripkovic y W.E. O'Grady, *Nature*, 296 (1982) 5853.
11. C. Lamy, J.M. Leger, J. Clavilier y R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 71.
12. S. Motoo y N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.*, 197 (1986) 209.
13. S.G. Sun y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 95.
14. S. Juanto, B. Beden, F. Hahn, J.M. Léger y C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 237 (1987) 119.
15. J. Clavilier y S.G. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 471.
16. S.G. Sun, Tesis Doctoral, Universidad Paris VI, (1986).
17. B. Beden, A. Bewick y C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 147.
18. B. Beden, F. Hahn, S. Juanto, C. Lamy y J.M. Léger, *J. Electroanal. Chem.*, 225 (1987) 215.
19. B. Beden, S. Juanto, J.M. Léger y C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 238 (1987) 323.
20. B. Beden, F. Hahn, J.M. Léger, C. Lamy y M.I. Dos Santos, *J. Electroanal. Chem.*, 258 (1989) 463.
21. B. Beden, F. Hahn, C. Lamy, J.M. Léger, N.R. Tacconi, R.O. Lezna y A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.*, 261 (1989) 401.
22. T. Iwasita, W. Vielstich y E. Santos, *J. Electroanal. Chem.*, 229 (1987) 367.
23. J. Willsau y J. Heitbaum, *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 943.
24. J. Willsau y J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, 185 (1985) 181.
25. S. Wilhelm, W. Vielstich, H.W. Buschmann y T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 229 (1987) 377.
26. W. Vielstich, P.A. Christensen, S.A. Weeks y A. Hamnett, *J. Electroanal. Chem.*, 242 (1988) 327.
27. K. Kunitatsu, *J. Electroanal. Chem.*, 213 (1986) 149.
28. K. Kunitatsu y H. Kita, *J. Electroanal. Chem.*, 218 (1987) 155.

29. K. Kunimatsu, J. Electroanal. Chem., 145 (1983) 219.
30. B. Beden, M.C. Morin, F. Hahn y C. Lamy, J. Electroanal. Chem., 229 (1987) 353.
31. T. Iwasita y F.C. Nart, J. Electroanal. Chem., 317 (1991) 291.
32. S. Chang, L.H. Leung, M.J. Weaver, J. Phys. Chem., 94 (1990) 6013.
33. E. Santos, E.P.M. Leiva, W. Vielstich y U. Linke, J. Electroanal. Chem., 227 (1987) 199.
34. J.B. Goodenough, A. Hamnett, B.J. Kennedy y S.A. Weeks, Electrochim. Acta, 32 (1987) 1233.
35. C. Lamy, J.M. Léger y J. Clavilier, J. Electroanal. Chem., 135 (1982) 321.
36. B. Beden, F. Kardigan, C. Lamy, J.M. Léger, J. Electroanal. Chem., 142 (1982) 171.
37. L.D. Burke y K.J. O'Dwyer, Electrochim. Acta, 35 (1990) 1821.
38. J.A. Caram y C. Gutiérrez, J. Electroanal. Chem., 323 (1992) 213.
39. M. Enyo, J. Appl. Electrochem., 15 (1985) 907.
40. V.E. Kazarinov, Yu.B. Vassiliev, V.N. Andreev y S.A. Kuliev, J. Electroanal. Chem., 123 (1981) 345.
41. T. Loucka y J. Weber, J. Electroanal. Chem., 21 (1969) 329.
42. P. Sidheswaran y H. Lal, J. Electroanal. Chem., 34 (1972) 173.
43. P. Olivi, L.O.S. Bulhoes, B. Beden, F. Hahn, J.M. Léger y C. Lamy, J. Electroanal. Chem., 330 (1992) 583.
44. M. Avramov-Ivic, R.R. Adzic, A. Bewick y M. Razaq, J. Electroanal. Chem., 240 (1988) 161.
45. M. Beltowska-Brzezinska y J. Heitbaum, J. Electroanal. Chem., 183 (1985) 167.
46. M.C. Spasojevic, R.R. Adzic y A.R. Despic, 109 (1980) 261.
47. T. Solomon, Surf. Sci., 176 (1986) 593.
48. K. Nishimura, R. Ohnishi, K. Kunimatsu y M. Enyo, J. Electroanal. Chem., 258 (1989) 219.
49. R.R. Adzic, M.L. Avramov-Ivic y A.V. Tripkovic, Electrochim. Acta, 29 (1984) 1353.

50. S.C. Chang y M.J. Weaver, *J. Chem. Phys.*, 92 (1990) 4582.
51. L.W.H. Leung, A. Wieckowski y M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 6985.
52. L. Palaikis, D. Zurawski, M. Hourani y A. Wieckowski, *Surface Sci.*, 199 (1988) 183.
53. J.M. Feliu, J.M. Orts, A. Fernandez-Vega, A. Aldaz y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 296 (1990) 191.
54. F. Kitamura, M. Takahashi y M. Ito, *Surface Sci.*, 223 (1989) 493.
55. F. Kitamura, M. Takeda, M. Takahashi y M. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, 142 (1987) 318.
56. N. Furuya, S. Motoo y K. Kunimatsu, *J. Electroanal. Chem.*, 239 (1988) 347.
57. S.C. Chang y M.J. Weaver, *Surface Sci.*, 238 (1990) 142.
58. C.W. Olsen y R.I. Masel, *Surface Sci.*, 201 (1988) 444.
59. Y. Kinomoto, S. Watanabe, M. Takahashi y M. Ito, *Surface Sci.*, 242 (1991) 538.
60. S.C. Chang, J.D. Roth y M.J. Weaver, *Surface Sci.*, 244 (1991) 113.
61. S.C. Chang, J.D. Roth, Y. Ho y M.J. Weaver, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* 54/55 (1990) 1185.
62. F. Kitamura, M. Takahashi y M. Ito, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 3320.
63. S. Watanabe, Y. Kinomoto, F. Kitamura, M. Takahashi y M. Ito, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 54/55 (1990) 1205.
64. M.J. Weaver, S.C. Chang, L.W.H. Leung, X. Jiang, M. Rubel, M. Szklarczyk, D. Zurawski y A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 327 (1992) 247.
65. S.C. Chang y M.J. Weaver, *Surface Sci.*, 230 (1990) 222.
66. J.M. Léger, B. Beden, C. Lamy y S. Bilmes, *J. Electroanal. Chem.*, 170 (1984) 305.
67. B. Beden, S. Bilmes, C. Lamy y J.M. Léger, *J. Electroanal. Chem.*, 149 (1983) 295.
68. M. Eiswirth, P. Moller y G. Ertl, *Surface Sci.*, 208 (1989) 13.
69. S. Ladas, R. Imbihl y G. Ertl, *Surface Sci.*, 197 (1988) 153.
70. M. Eiswirth y G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, 60 (1988) 1526.
71. T. Gritsh, D. Coulman, R.J. Behm y G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1989) 1086.

72. T. Gritsh, D. Coulman, R.J. Behm y G. Ertl, *Appl. Phys. A* 49 (1989) 403.
73. G. Ertl, *Catal. Lett.*, 9 (1991) 219.
74. G. Ertl, *Science*, 254 (1991) 1750.
75. M. Sander y R. Imbihl, *Surface Sci.*, 255 (1991) 61.
76. M. Salmeron y G.A. Somorjai, *Surface Sci.*, 91 (1980) 373.
77. J.M. Leger, B. Beden y C. Lamy, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91 (1987) 336.
78. K. Kunimatsu, K. Shimazy y H. Kita, *J. Electroanal. Chem.*, 256 (1988) 371.
79. E. Santos y M.C. Giordano, *J. Electroanal. Chem.*, 172 (1984) 201.
80. S. Sun y A. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, 323 (1992) 319.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPITULO II



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II. EXPERIMENTAL

2.1. Notación y estructura de superficies monocristalinas de platino.

Si un cristal ideal, que consiste en una disposición regular e infinita de átomos (ó iones), es cortado por un plano y se eliminan todos los átomos cuyos centros quedan a un lado de dicho plano, entonces se dice que el cristal que queda posee una superficie atómicamente plana [1]. Esta superficie puede especificarse a partir de los índices de Miller (hkl), que corresponden a los número enteros más pequeños cuya relación es la misma que existe entre las inversas de las coordenadas de los puntos de corte del plano con unos ejes situados en el seno del cristal.

El sistema cristalino del platino es una red cúbica centrada en las caras (Figura 2.1); la disposición relativa de los planos de base, se basa en el modelo de esferas compactas. Los planos de base son aquellos con índices de Miller más bajos ((111), (110) y (100)). En la Figura 2.1 se han representado los planos de base y sus disposiciones atómicas en el caso del platino. Las superficies cuya orientación se aleja unos pocos grados de los planos de base se denominan normalmente superficies vecinales. La Figura 2.2 muestra el triángulo estereográfico en el cual están representadas algunas de estas superficies vecinales.

Se admite generalmente que el hidrógeno, en estas superficies de índices bajos, se adsorbe sobre los sitios octaédricos de la red cúbica centrada en las caras. Con esta hipótesis es posible determinar la carga eléctrica teórica correspondiente a una monocapa de hidrógeno. Cuando todos los sitios octaédricos están ocupados se adsorbe un átomo de hidrógeno por átomo de platino superficial.

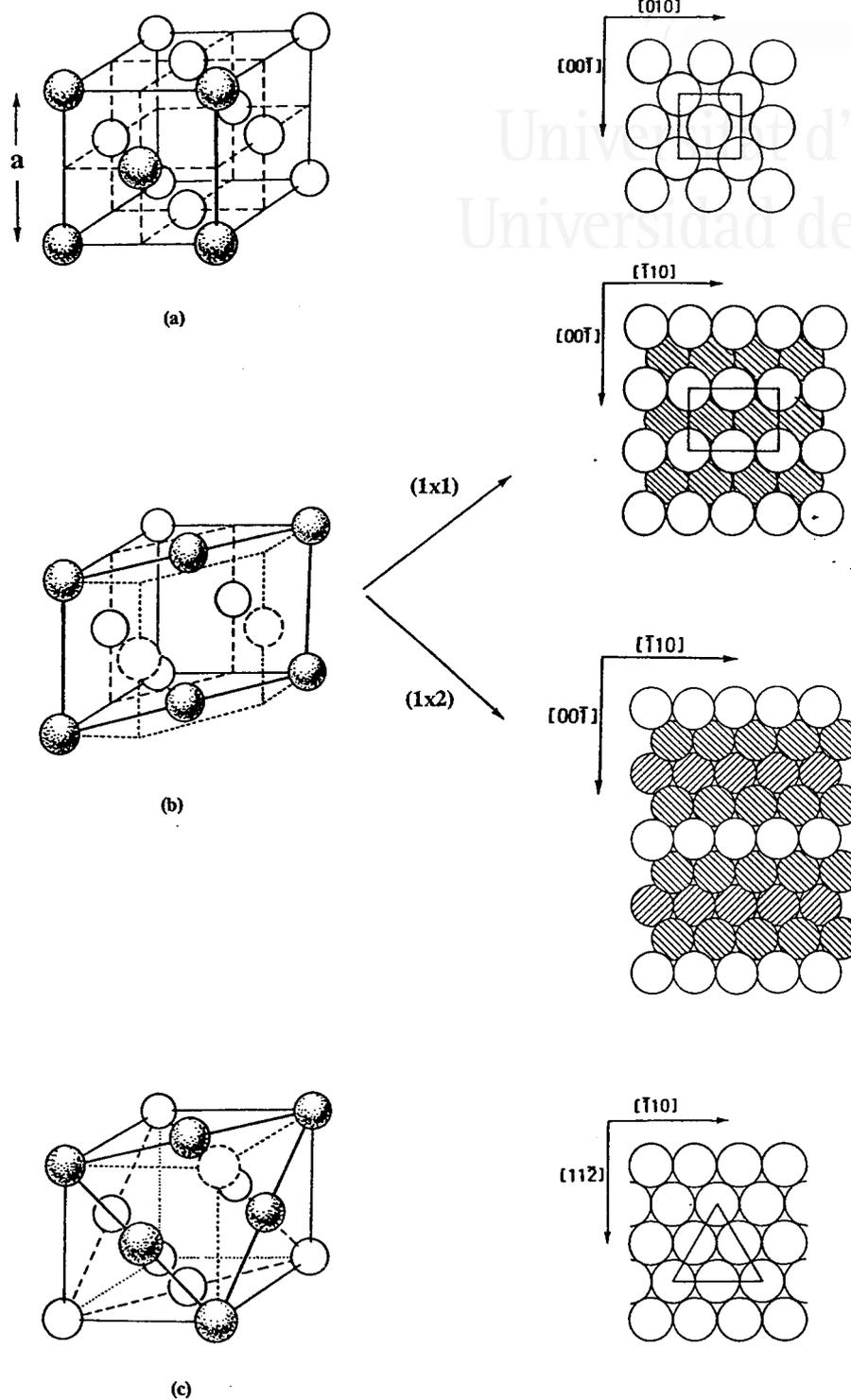


Figura 2.1. Representación de los tres planos base de un cristal cúbico centrado en las caras. (a) (100), (b) (110) y (c) (111).

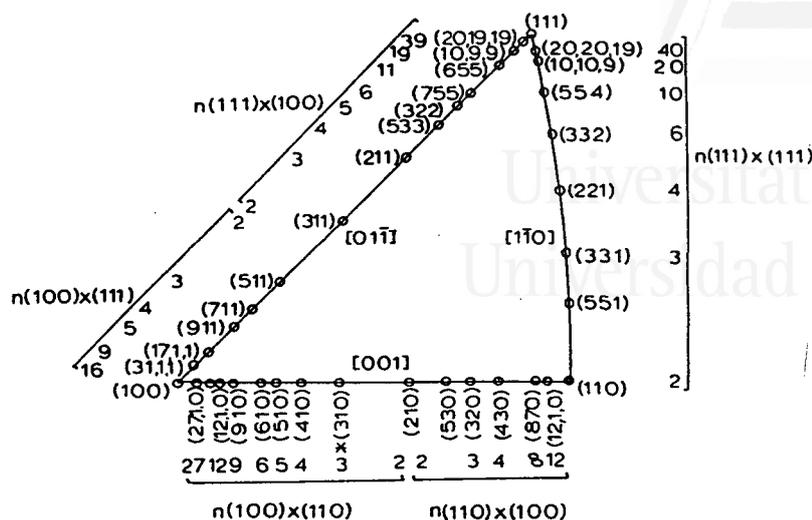


Figura 2.2. Triángulo estereográfico indicando algunas de las superficies vecinales. Se incluyen los índices de Miller y la notación de terrazas y escalones.

La formación de hidrógeno adsorbido en medio alcalino tiene lugar durante el barrido voltamétrico negativo según la reacción:



que se invierte en el barrido positivo.

De esta forma, los valores de carga eléctrica teórica correspondientes a los planos de base y para las estructuras superficiales (1x1) son:

$$Q_{(111)} = \frac{2e^-}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2} = 241 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

$$Q_{(110)} = \frac{2e^-}{\sqrt{2}a^2} = 147 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

$$Q_{(100)} = \frac{2e^-}{a^2} = 208 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

Las superficies (111) y (100) presentan una mayor densidad atómica que la superficie (110), y por tanto tienen valores más pequeños de energía superficial siendo más estables. En este sentido, dada la menor estabilidad de la superficie (110) puede sufrir más fácilmente fenómenos de reconstrucción. En fase gas se ha visto que la estructura estable es la (110)-(1x2) [2]. El valor de carga eléctrica teórica para esta estructura superficial (110)-(1x2) es de $222 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [3].

2.2. Preparación de superficies monocristalinas de platino.

La superficie de un electrodo policristalino consiste en pequeños dominios de diferentes planos cristalográficos. La evidencia experimental indica que los distintos planos exhiben diferentes propiedades químicas. La identificación de procesos químicos específicos al sitio sólo puede realizarse si las superficies con estructura superficial uniforme son estudiadas independientemente. Además, la presencia de especies, incluso a pequeñas concentraciones, pueden influenciar profundamente el proceso químico interfacial, por tanto, la preparación, ordenamiento y verificación de la limpieza de la superficie constituye un paso inicial en las investigaciones a nivel atómico de reacciones interfaciales [4].

Las superficies de platino con estructura bien definida estudiadas en este trabajo han sido preparadas siguiendo el método desarrollado por Clavilier en el Laboratorio de Electroquímica Interfacial del C.N.R.S. [4-8].

Las superficies se obtienen por orientación, corte y pulido de monocristales esféricos de platino. Estos se preparan fundiendo el extremo de un hilo de este material (99.99%), de 0.5 mm de diámetro, dispuesto verticalmente en la llama de un mechero gas-oxígeno. La elevada tensión superficial del platino favorece la formación de una gota esférica de metal fundido. Fundiendo progresivamente nuevas porciones de hilo, la gota crece hasta alcanzar un diámetro aproximado de 1.8-2.0 mm. El enfriamiento lento de la gota permite la cristalización de un monocristal de platino.

El proceso de crecimiento y enfriamiento de la esfera puede seguirse mediante un sistema óptico que proyecta sobre una pantalla la imagen del cristal a alta temperatura. De esta forma, pueden observarse la aparición, a medida que la esfera solidifica, de una serie de zonas planas que corresponden a las facetas de orientación (111).

La posición de los ejes del monocristal de platino se determinan a partir de las facetas (111). Para ello, el monocristal se monta en el centro de un goniómetro con cuatro ejes de rotación calibrados y situado en el extremo de un banco óptico de 2.5 m de longitud. Un laser He-Ne, montado en el otro extremo del banco óptico, permite la localización de las facetas (111) en la superficie del monocristal. Utilizando el rayo reflejado sobre las mismas, el cristal puede orientarse de manera que el eje de rotación vertical del goniómetro coincida con la dirección que define la zona cristalográfica a la que pertenece la orientación que se desea dar a la superficie. Una vez que las dos facetas (111) correspondientes se sitúan en el mismo plano horizontal que el rayo laser incidente, la rotación horizontal del cristal permite localizar, con una precisión de 1', el ángulo correspondiente a la orientación de la superficie que se desea preparar.

Una vez orientado el cristal, se fija la posición del goniómetro y el cristal se inmoviliza en su soporte mediante la aplicación de una resina epóxido. Esta última evita además el redondeado de los bordes del cristal durante el pulido y disminuye la presión ejercida por el disco de la pulidora al aumentar el área sobre la que éste se apoya. De esta manera se evita una perturbación demasiado profunda de la superficie.

Para el corte y pulido de la superficie se ha empleado una pulidora especial, unida al banco óptico. El disco de la pulidora es perpendicular al eje del banco óptico y está animado de un movimiento planetario. En una primera etapa, un disco de papel abrasivo, adherido sobre el disco de la pulidora, se utiliza para cortar el cristal hasta, aproximadamente, la mitad del diámetro del mismo. En una segunda etapa, la superficie obtenida se pule utilizando una suspensión de polvo de diamante pulverizada sobre un

disco de nylon. El tamaño de grano de la suspensión se hace disminuir de 6 a $1/4 \mu\text{m}$ a lo largo del proceso de pulido. La superficie obtenida al final del pulido se caracteriza por presentar brillo especular. La precisión de la orientación final es del orden de los 3'. Finalmente, el cristal se extrae de su soporte y la resina se disuelve en cloroformo. Posteriormente se trata a la llama durante media hora aproximadamente con el fin de reorganizar la estructura superficial.

2.2.1. Descontaminación térmica de las superficies de platino (tratamiento a la llama).

Antes de cada experiencia de voltametría se procedió a realizar un tratamiento térmico del electrodo, con el fin de obtener una superficie limpia. En dicho tratamiento, propuesto inicialmente por Clavilier y col. [9,10], que consiste en calentar el electrodo en una llama gas-aire, se aprovechan las propiedades catalíticas del platino para oxidar las especies adsorbidas en su superficie. Por otro lado, la movilidad de los átomos superficiales a alta temperatura favorece la reorganización de la superficie y la desaparición de defectos existentes en ésta última. Posteriormente se protege, durante el traslado a la célula electroquímica, de una eventual contaminación por la atmósfera del laboratorio con una gota de agua ultrapura.

El contacto con la disolución de trabajo se realiza por capilaridad utilizando un microelevador, mediante la llamada técnica de "dipping" [11], bajo control potencioestático (Figura 2.3).

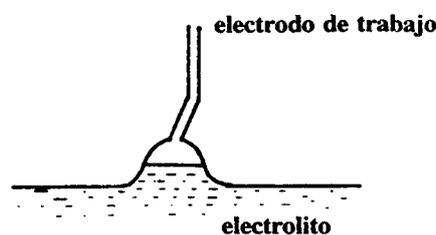


Figura 2.3. Disposición del electrodo de trabajo en la célula electroquímica, con la superficie de estructura bien definida en contacto con la disolución (técnica "dipping").

2.3. Técnicas de caracterización interfacial.

2.3.1. Caracterización electroquímica (Voltametría cíclica).

La técnica utilizada ha sido la voltametría cíclica de barrido lineal [12,13], en la cual el electrodo de trabajo se somete a una rampa de potencial a partir del valor inicial E_i y la corriente se registra como una función del potencial aplicado. Una vez alcanzado un potencial final E_f , el barrido se invierte.

La aplicabilidad de esta técnica a la caracterización interfacial deriva del hecho de que la mayoría de los procesos heterogéneos son fuertemente dependientes de la estructura cristalográfica de la superficie del electrodo. Así, el análisis del voltagrama cíclico en la región de adsorción-desorción de hidrógeno ha sido ampliamente utilizado en la identificación de los sitios de platino superficiales [5,8,14-16]. La integración, en función del tiempo, de la corriente asociada a cada estado proporciona la cantidad de carga intercambiada por la especie adsorbida, mientras que el rango de potenciales en el que el pico voltamétrico aparece es característico de la especie adsorbida y de su coordinación con los átomos superficiales del electrodo.

El programa de potencial se aplicó utilizando un potenciostato HQ Instruments, modelo 101, controlado por un generador de señales EG & G PAR, modelo 175. Las curvas de corriente frente a potencial aplicado al electrodo de trabajo se obtuvieron con un registrador X-Y Philips PM 8133. La velocidad de barrido que se utilizó fue de 50 mV/s.

2.3.2 Técnicas basadas en alto vacío.

2.3.2.1 Difracción de electrones de baja energía (LEED).

La técnica de difracción de electrones de baja energía se usa con mucha frecuencia en el estudio de las superficies cristalinas. Para una discusión detallada de esta técnica pueden verse las referencias 14 y 15.

Esta técnica consiste en irradiar la superficie con un haz de electrones de una energía dada [17,18]. La fracción de electrones elásticamente difractados, es decir, aquellos que no pierden energía en el proceso de difracción, es la que suministra la información sobre la estructura superficial. Estos electrones difractados al chocar con una pantalla fluorescente producen las figuras de difracción. La ventaja del LEED, como técnica de análisis de la estructura superficial, se debe a la baja energía cinética utilizada (de 50 a 500 eV), lo cual permite: i) que el recorrido libre medio de los electrones sea mínimo, lo cual proporciona la sensibilidad superficial de la técnica, es decir, el haz incidente no penetra demasiado en la superficie haciendo que el haz difractado refleje las propiedades de los átomos superficiales y no las del interior del cristal y ii) las longitudes de onda de De Broglie ($\lambda_e = (150/E_e)^{1/2}$, donde E_e viene dada en eV y λ_e en Å) son del mismo orden de magnitud que las dimensiones de las redes cristalinas. Por todo esto, en el LEED, la presencia (ó ausencia) de figuras de difracción es una consecuencia del orden (ó desorden) de la disposición atómica cerca de la superficie. Las localizaciones de los haces difractados definen la red inversa de la superficie real. Las distancias relativas entre las manchas de difracción y su simetría pueden utilizarse para determinar el tamaño de la celdilla unidad superficial que caracteriza la ordenación de los átomos superficiales. La estructura superficial del espacio real puede ser reconstruida a partir de los vectores de la celda unidad del espacio real generados a partir de los vectores de la red inversa, de acuerdo con las siguientes relaciones:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{z}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{z}} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{z} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{z}}$$

donde \vec{a} y \vec{b} son los vectores de red del espacio real, \vec{a}^* y \vec{b}^* son los vectores unitarios de la red inversa y \vec{z} es el vector normal a la superficie.

La anchura coherente del haz de electrones (anchura en la cual los paquetes de ondas de electrones pueden dar lugar a interferencias constructivas) utilizada en las fuentes LEED es típicamente de 100 Å. Por este motivo, puntos de difracción intensos

sólo aparecen si los dominios ordenados son de, como mínimo, $(100 \text{ \AA})^2$ de tamaño; la difracción de dominios más pequeños conduce a un ensanchamiento de los puntos ó manchas de difracción, y a un descenso de su intensidad.

El análisis de los experimentos de difracción basado únicamente en la geometría de las figuras de difracción proporciona información sobre la periodicidad de los puntos superficiales que provocan la dispersión de los electrones. En ciertos casos favorables, se puede obtener un información adicional sobre la geometría de las especies adsorbidas ó sobre el grupo puntual de simetría. Sin embargo, hay que destacar que la localización de los átomos en la red superficial no puede ser determinada sin un análisis de la intensidad de los haces difractados [4].

2.3.2.2 Espectroscopía Foteoeléctrica de Rayos X (XPS).

Esta técnica, que se utiliza ampliamente en el análisis de la composición de superficies [19-21], está basada en el efecto fotoeléctrico. De este modo, la superficie sólida se irradia con rayos X que producen la salida de un electrón de un nivel interno del átomo. La energía cinética (E_c) del fotoelectrón emitido viene dada por:

$$E_c = h\nu - E_B$$

donde $h(\nu)$ es la energía del haz de rayos X incidente, y E_B es la energía de enlace del electrón emitido.

Hay que destacar que esta expresión sólo es válida en el caso ideal de moléculas gaseosas. Cuando se trata de sustancias sólidas ó líquidas debido al contacto entre la muestra y el espectrómetro, se produce un potencial de contacto (en el caso de muestras conductoras) ó una carga superficial positiva en la misma lo cual motiva que no se pueda determinar la E_B a partir del espectro de XPS sin introducir las correcciones adecuadas.

En el caso de los experimentos XPS comentados en este trabajo de Tesis, la corrección debida al espectrómetro se ha determinado midiendo la desviación del nivel de Fermi del electrodo de platino estudiado. Esta corrección se aplica a los diferentes átomos estudiados (O, S, Na, C, etc).

La energía de enlace de un electrón procedente de un nivel interno del átomo estudiado se ve modificada por el entorno atómico y el estado de oxidación en el que se encuentra (desplazamiento químico). El desplazamiento químico depende de la carga del átomo, de la carga de los átomos vecinos y de los procesos de relajación intra e inter atómicos. Aproximadamente puede decirse que a mayor estado de oxidación de un cierto elemento, mayor energía de enlace.

En un proceso electroquímico, en la energía de enlace del átomo estudiado influye, además del entorno químico, el potencial al cual ha sido sacado el electrodo de la disolución antes de su transferencia a la cámara de ultra alto vacío, este efecto se conoce como desplazamiento electroquímico [22].

La comparación de los valores de E_B con los materiales de referencia (tablas de energías de enlace) proporciona información sobre el estado de oxidación y compuesto existente. Por otro lado, el análisis cuantitativo se basa en el cálculo de la intensidad, que es proporcional al número de átomos que se encuentran dentro del volumen detectado. Para este análisis cuantitativo el área de los picos, corregida la línea base, se toma como la intensidad.

2.3.2.3 Dispositivo experimental.

La etapa más crítica de un experimento acoplado de ultra alto vacío y electroquímico (UHV-EC) es la transferencia del electrodo entre la célula electroquímica (a presión ambiental) y la cámara de análisis superficial (en alto vacío). Idealmente, la transferencia no va acompañada de cambio en la estructura superficial y/o composición.

En el estudio de monocristales, la mejor técnica UHV-EC incluye la fabricación de un aparato multi-técnica de análisis superficial, en el cual la cámara electroquímica está físicamente unida a la cámara de alto vacío. Todo el aparato está construido en acero inoxidable y debe ser calentado a 200 °C en alto vacío para alcanzar condiciones de alta limpieza. Las condiciones de alto vacío se mantienen mediante una combinación de bombas de sublimación de titanio y bombas turbomoleculares ó iónicas. El traslado del electrodo entre las cámaras electroquímica y la de análisis superficial (cámara de alto vacío) se realiza mediante un manipulador de la muestra. Una válvula aísla el compartimento electroquímico del resto del sistema. Es preferible mantener la cámara electroquímica en condiciones de alto vacío cuando no se utiliza con el fin de preservar la limpieza. La célula electroquímica, a su vez, está localizada fuera de la cámara electroquímica comunicándose con ella mediante otra válvula, la célula sólo se introduce en la cámara electroquímica tras llenar ésta hasta presión ambiental con un gas inerte de alta pureza. El aparato UHV-EC utilizado en el presente trabajo es el que se encuentra en el Departamento de Electroquímica de la Universidad de Ulm (Alemania). La Figura 2.4 muestra el esquema de dicho aparato.

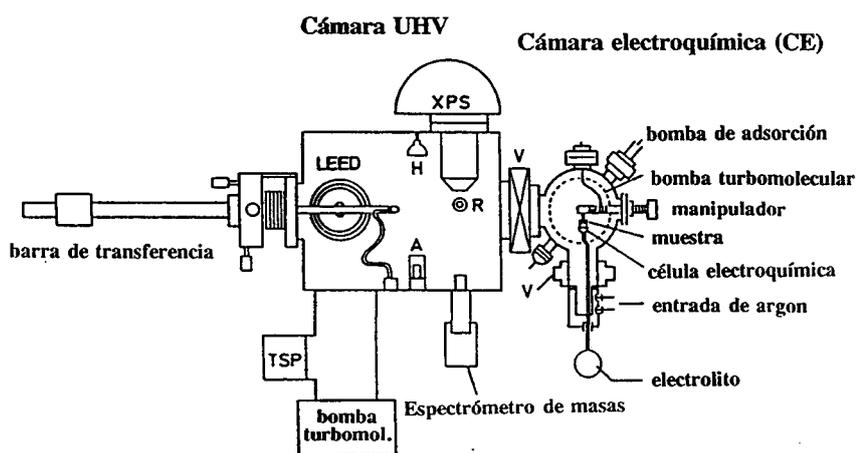


Figura 2.4. Equipo experimental LEED-XPS acoplado a una cámara electroquímica utilizado en este trabajo.

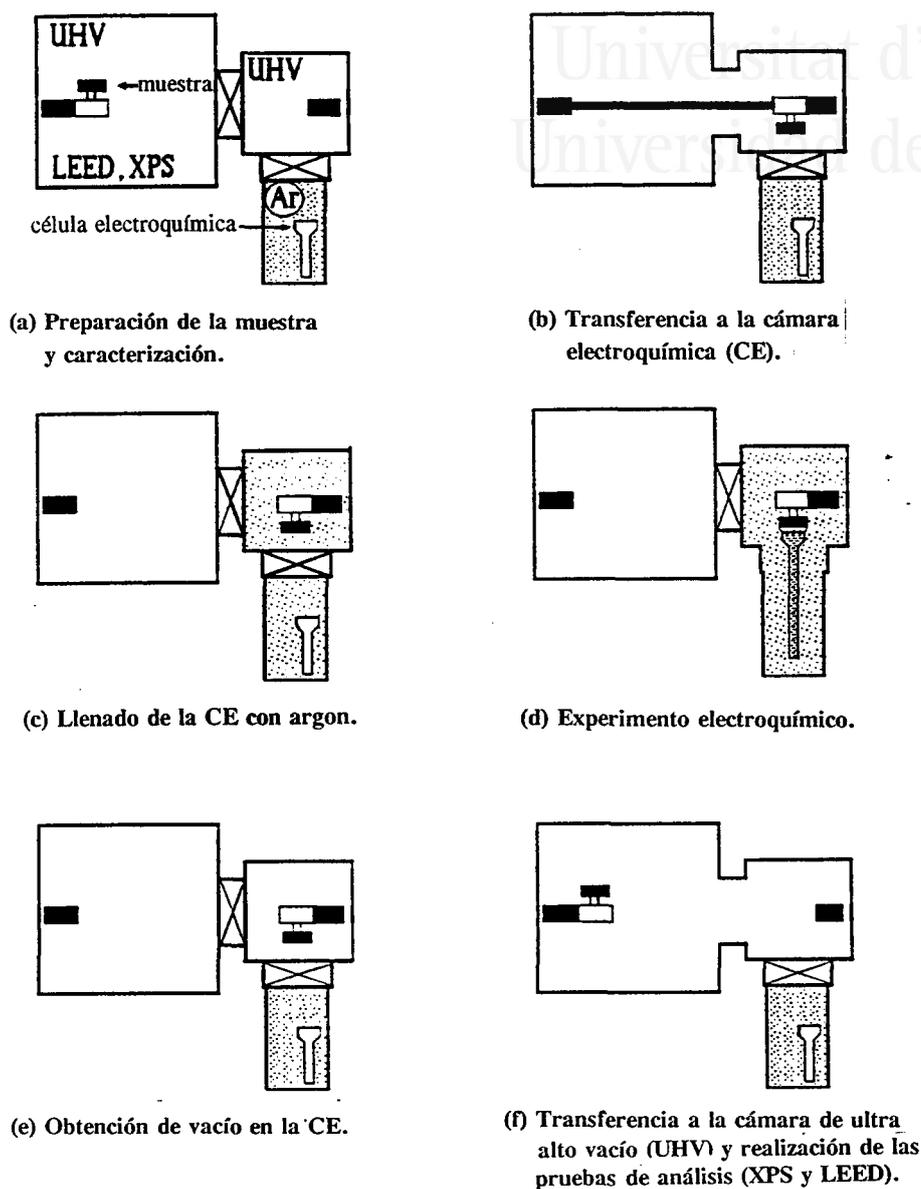


Figura 2.5. Esquema a seguir en un experimento de transferencia LEED-XPS acoplado a una cámara electroquímica, para la caracterización antes y después del experimento electroquímico.

Los experimentos incluyen los siguientes pasos. Inicialmente, se prepara la superficie del electrodo en la cámara de alto vacío mediante ciclos de bombardeo con Ar^+ (5×10^{-2} Pa, 550 V, 60 minutos) y tratamiento térmico (≈ 800 °C, 30 minutos). Tras este tratamiento la superficie se caracteriza por LEED y XPS. Tras la preparación de la superficie, el electrodo se transfiere a la cámara auxiliar (cámara electroquímica) que posteriormente se llena con argón 6N. Luego, se abre la válvula externa y se introduce la célula electroquímica con el fin de realizar el experimento de voltametría; tras éste se saca la célula, se cierra la válvula externa y se ponen en marcha la bombas de sublimación hasta alcanzar una presión inferior a 10^{-6} Torr. Llegado a este punto, se puede transferir el electrodo de nuevo a la cámara de alto vacío. Cuando la presión en esta cámara es de unos 10^{-8} mbar se comienza la investigación estructural por LEED y XPS. La Figura 2.5 muestra los pasos a seguir en un experimento de este tipo.

La Figura 2.6 muestra la disposición del electrodo durante la experiencia electroquímica. Puede observarse que sólo la cara deseada del monocristal es la que se encuentra en contacto con la disolución.

Los electrodos empleados en estas experiencias fueron los siguientes:

Pt(111) de área superficial 0.42 cm^2 .

Pt(110) de área superficial 0.50 cm^2 .

En el caso del Pt(110) se han utilizado dos tratamientos previos de la superficie del electrodo, con el fin de conseguir partir de dos estructuras superficiales diferentes. Así con el tratamiento comentado previamente (bombardeo con Ar^+ : 5×10^{-2} Pa, 550 V, 60 minutos y tratamiento térmico: ≈ 800 °C, 30 minutos), se obtiene la estructura estable (110)-(1x2). Para obtener una estructura superficial inicial (110)-(1x1), tras éste tratamiento se observa el espectro LEED comprobando que la estructura superficial es (110)-(1x2) y se vuelve a bombardear el electrodo con Ar^+ (5×10^{-2} Pa, 500 V, 20 minutos) obteniéndose la figura de difracción correspondiente a la estructura superficial (110)-(1x1).

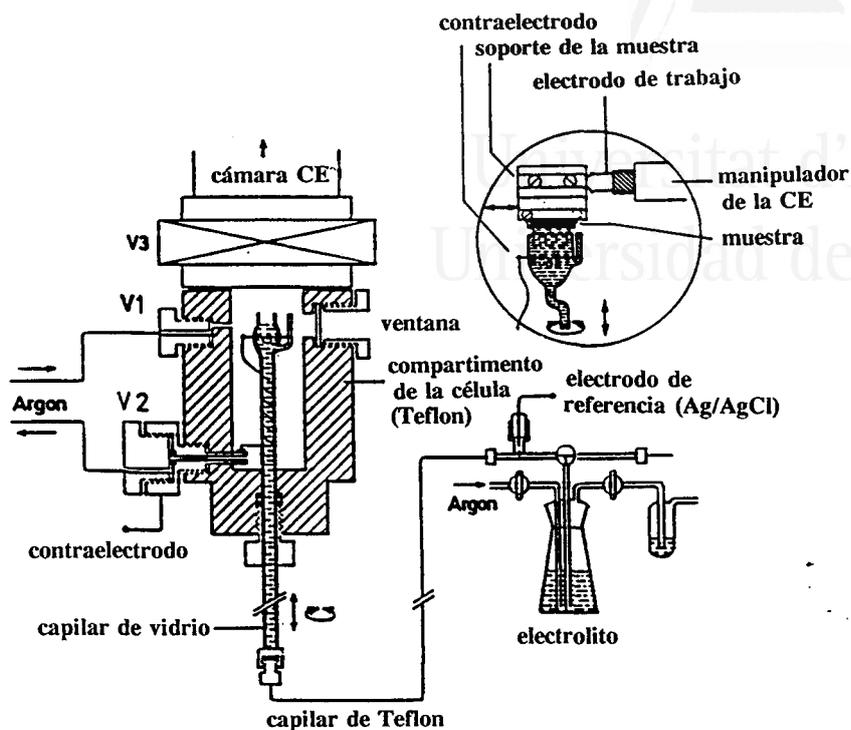


Figura 2.6. Compartimento de la célula electroquímica acoplado a un equipo LEED-XPS que muestra la disposición del electrodo de trabajo y la célula electroquímica.

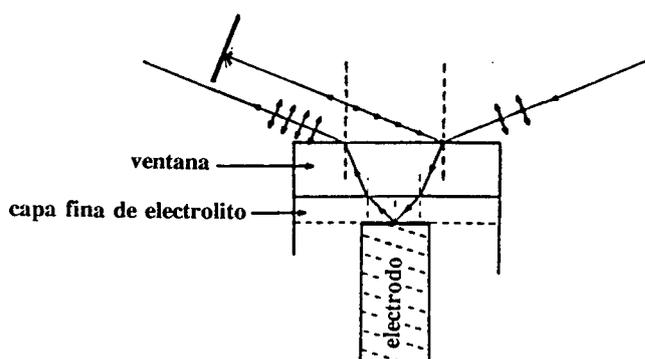


Figura 2.7. Reflexión externa del haz IR. Entre la ventana y el electrodo se encuentra una capa muy fina de disolución.

2.3.3. Espectroscopía Infrarroja.

Esta técnica permite obtener información de la naturaleza de las especies adsorbidas, de su forma de adsorción, así como permite distinguir entre especies en disolución y especies superficiales. Los detalles de dicha técnica se encuentran en varias referencias [23,24].

Existen principalmente dos problemas en la medida de espectros infrarrojos en la interfase electrodo-electrolito. Uno de ellos, que se produce siempre que la radiación infrarroja pasa a través de la disolución, es la absorción de la mayoría de la radiación por el disolvente, principalmente si éste es el agua. El otro problema es la sensibilidad, ya que el número de moléculas bajo estudio es normalmente pequeño, mientras que las fuentes infrarrojas son débiles y los detectores tienen un ruido importante. Esto normalmente significa que la cantidad total de radiación absorbida por la especie de interés es pequeña comparada con el ruido del detector.

El problema del disolvente se minimiza mediante la utilización de una célula de reflexión externa que presenta una capa muy fina (1-100 μm) de disolvente entre la ventana y el electrodo de trabajo (thin layer) (Figura 2.7). El haz IR pasa a través de la ventana y de la disolución, reflejándose especularmente en la superficie del electrodo llegando al detector tras pasar a través de la disolución y de la ventana. A pesar de esto, es difícil distinguir entre especies en disolución y especies adsorbidas ó electrogeneradas, por tanto, es necesario realizar una modulación del potencial. El potencial del electrodo se cambia de un valor E_1 , donde la reflectancia es $R_1(\nu)$, a un valor E_2 , donde la reflectancia es $R_2(\nu)$. La cantidad medida es función de:

$$\frac{\Delta R(\nu)}{R} = \frac{R_2(\nu) - R_1(\nu)}{R_1(\nu)}$$

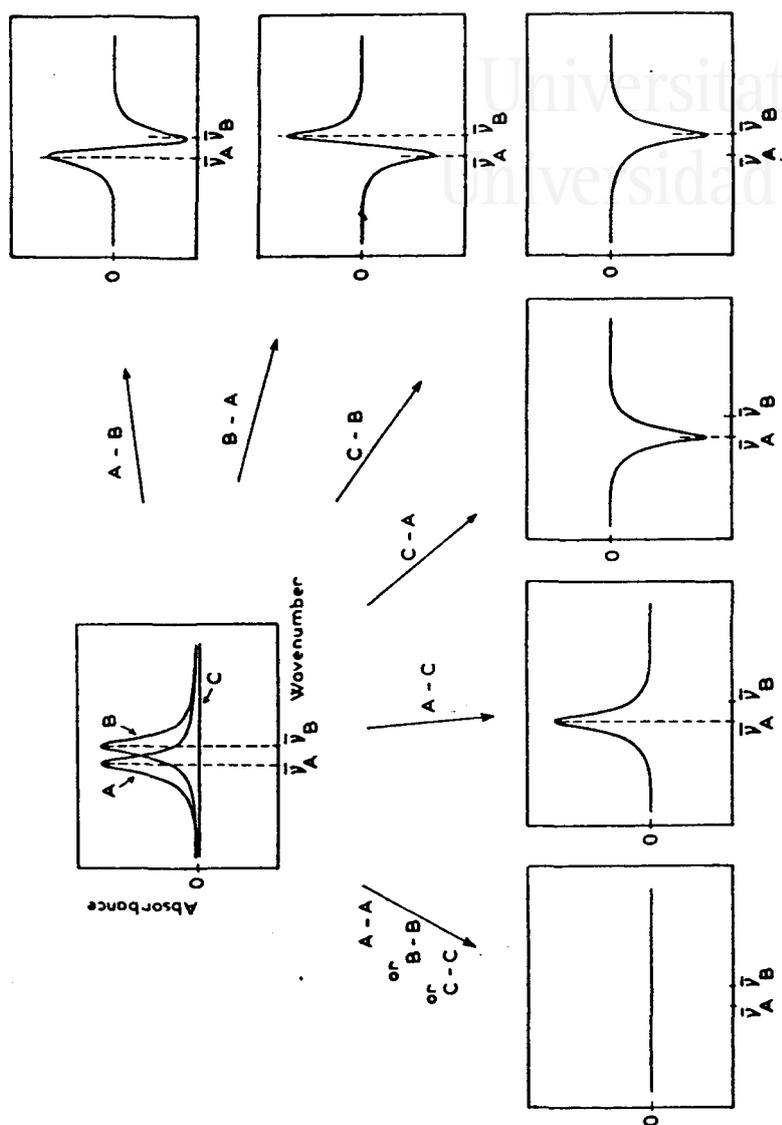


Figura 2.8. Ejemplos de posibles formas de las bandas SNIFTIRS y EMIRS de acuerdo con las bandas absolutas a los potenciales límites (A y B), ó bien en combinación con la señal del fondo (C) (Tomado de la referencia [24]).

y el espectro se representa como $\Delta R/R$ frente al número de onda (ν). Por tanto, el espectro es un espectro diferencia, que muestra cambios en la reflectancia causados por el cambio del potencial.

El tipo de perturbación del potencial depende de si el espectrómetro es dispersivo ó del tipo de transformada de Fourier (FTIR). En los dispersivos la variación de la reflectancia con el potencial se recoge a número de onda constante (EMIRS, IRRAS, etc.), mientras que en los FTIR la variación de la reflectancia con el número de onda se realiza a potencial constante (SNIFTIRS, etc.).

La Figura 2.8 muestra la forma de las posibles bandas en los experimentos de EMIRS y SNIFTIRS, dependiendo de las combinaciones que se realicen de las bandas de absorción a cada uno de los potenciales, observándose la posible aparición de bandas bipolares.

2.3.3.1 SNIFTIRS.

La técnica SNIFTIRS [23-25] consiste en la utilización de un espectrómetro por transformada de Fourier. Puesto que toda la radiación de la fuente está pasando a través del espectrómetro todo el tiempo, la señal medida en el detector es lo suficientemente grande como para permitir una rápida adquisición de datos. El interferograma, que es la intensidad de la radiación en función de la posición del espejo del interferómetro, contiene el espectro codificado.

En este caso, se recoge el espectro a cada potencial separadamente y luego se procesan con el ordenador. La Figura 2.9 muestra un diagrama de bloques de la instrumentación necesaria para esta técnica.

Los experimentos SNIFTIRS descritos en el presente trabajo se han realizado con un espectrómetro Nicolet 5PC FTIR equipado con un detector MCT enfriado con nitrógeno líquido. El compartimento de la muestra está purgado a través de todo el

experimento con aire comprimido libre de CO_2 y H_2O mediante un compresor de aire limpio Balston 75-50.

El electrodo utilizado en estas experiencias fue un disco de platino policristalino de 8 mm de diámetro (99.99% de pureza). Este disco se montó en un tubo de vidrio y su superficie se pulió con alúmina de varios tamaños (1, 0.3 y 0.05 μm). Antes de cada experiencia el electrodo se somete a varios ciclos entre 0.06 y 1.6V/RHE hasta obtener un voltagrama estable. Como contraelectrodo se utilizó un electrodo de platino y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl, si bien todos los potenciales se han referido a la escala RHE (no se observó contaminación por cloruros). La célula utilizada es del mismo tipo que la utilizada en EMIRS (thin layer) se realizó de vidrio Pyrex, con una ventana de CaF_2 [26]. El ángulo de incidencia de la radiación fue aproximadamente de 60° con respecto a la normal a la superficie del electrodo.

Los espectros SNIFTIRS se obtuvieron recogiendo 920 interferogramas a cada valor de potencial (2 barridos/s, resolución 8 cm^{-1}). El potencial se alternó 10 veces a cada uno de los potenciales recogiendo cada vez 92 interferogramas, posteriormente se promediaron a cada potencial.

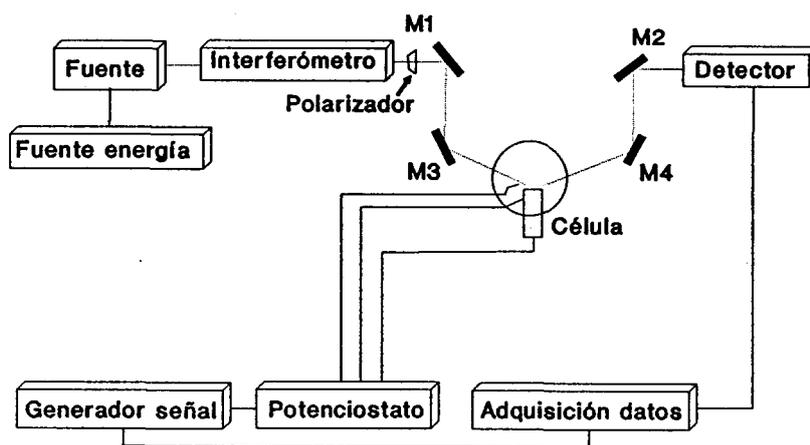


Figura 2.9. Diagrama de bloques de la instrumentación utilizada en un experimento SNIFTIRS.

Los espectros de las bandas absolutas se obtuvieron comparando cada uno de los espectros a cada potencial con sustancia orgánica en la disolución con un espectro referencia tomado en la disolución test (en ausencia de compuesto orgánico) y manteniendo la misma posición de la célula electroquímica.

2.3.3.2 EMIRS.

Básicamente, consiste en estudiar la interacción de la radiación incidente con una capa adsorbida ó superficie metálica de un electrodo, modulando el potencial a una frecuencia dada (ω_0) (generalmente de unos 10 Hz). Los límites de los pulsos (ΔE) se eligen con el fin de inducir una perturbación ó bien en el grado de recubrimiento de una especie adsorbida (en los casos en los que la especie adsorbida no varía con el potencial) ó bien en la constante de fuerza de los enlaces intramoleculares de las especies ó de los enlaces que une la especie a la superficie (en este caso el recubrimiento se mantiene constante) [24].

Los detalles experimentales han sido descritos en varias referencias [27]. La Figura 2.10 muestra el equipo instrumental necesario. Este equipo permite recoger pequeños cambios de reflectividad relativa ($\Delta R/R$), del orden de 10^{-4} a 10^{-5} , que es suficiente para observar submonocapas de especies adsorbidas en un área pequeña del electrodo ($\approx 0.5 \text{ cm}^2$).

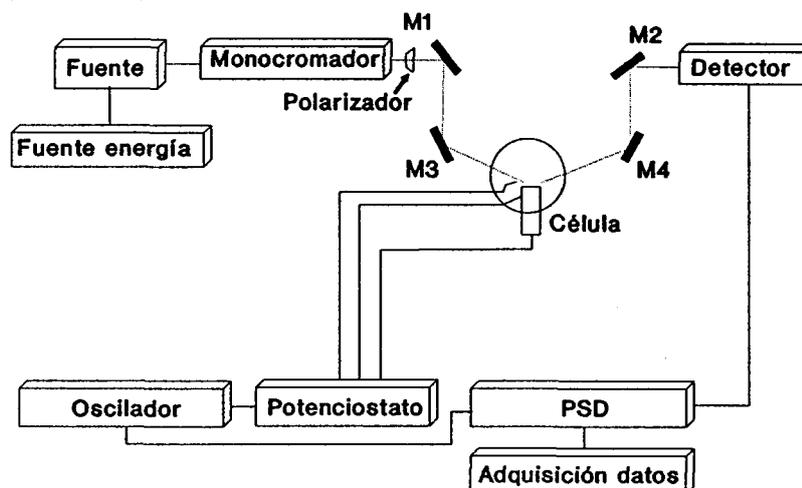


Figura 2.10. Diagrama de bloques de la instrumentación utilizada en un experimento EMIRS.

El equipo utilizado en este trabajo ha sido el que se encuentra en el Laboratoire de Chimie I, Université de Poitiers, Poitiers (Francia).

En los experimentos EMIRS se ha utilizado la misma técnica que para la adsorción irreversible de las especies adsorbidas voltamétricamente (método I, sección 2.6.2). Brevemente este método consiste en introducir el electrodo, tratado térmicamente y protegido con una gota de agua ultrapura en una disolución del compuesto a estudio, durante 2 minutos a potencial abierto; a continuación se introduce, a potencial controlado durante otros 2 minutos en la disolución test libre de compuesto. Pasado este tiempo se comienza la modulación del potencial y la toma de espectros. De esta forma la molécula bajo estudio (CO ó metanol) está adsorbida en la superficie del electrodo y por tanto ni el CO ni el metanol se encuentran en la disolución. Este método establece una nueva forma de trabajar con EMIRS. Además, se ha utilizado el método usual de trabajar con EMIRS, es decir, con el CO y el metanol en la disolución a una concentración dada (método II).

El espectrómetro utilizado fue un EMIRS III (HI-TEK), equipado con un detector MCT (Infrared Associates). El potencial del electrodo se moduló a una frecuencia de 13.5 Hz y la señal resultante se desmoduló mediante un amplificador lock-in (PAR 5204) y procesada en un sistema de adquisición de datos Nicolet 4094. Los potenciales se midieron frente a un electrodo de sulfato mercurioso pero todos se han referido a la escala RHE.

El electrodo de Pt(100) utilizado en estos experimentos fue un monocristal de platino cilíndrico pulido sucesivamente con alúmina hasta 0.05 μm . La superficie orientada del electrodo tiene un área de 12 mm² y requiere especial atención con el fin de mantenerla limpia y libre de defectos una vez preparada y particularmente durante la adquisición de datos, por este motivo, sólo se realizaron cinco espectros que fueron promediados.

2.4. Disoluciones y reactivos.

Las disoluciones empleadas fueron preparadas a partir de agua ultrapura producida por un sistema Millipore MilliQ con una resistividad eléctrica a 20°C del orden de 10 Mohm.cm. Como electrolitos soportes se utilizaron bicarbonato sódico, carbonato sódico e hidróxido sódico, de concentración 0.1M, preparados a partir de reactivos Merck pro analysi. En los casos del Na₂CO₃ y NaOH se emplearon también reactivos Merck suprapur no obteniéndose diferencia en el comportamiento con la calidad p.a.. También se emplearon disoluciones de bicarbonato sódico preparadas a partir de Na₂CO₃ y HClO₄ Merck suprapur, observándose el mismo comportamiento que con NaHCO₃ de calidad Merck p.a..

Los compuestos orgánicos utilizados fueron: metanol (Merck p.a.) y formaldehído; preparado a partir de una disolución de paraformaldehído (Merck Pro síntesis) mediante reflujo durante 4 horas [28].

Los reactivos utilizados para estudiar la presencia de diferentes aniones (KCl, KBr, KI y Na₂SO₄) fueron todos de calidad Merck suprapur, salvo el Na₂SO₄ que se preparó a partir de NaOH y H₂SO₄ de la misma calidad.

Se emplearon además disoluciones de CO (N45) en el correspondiente electrolito soporte. Para el electrodo de referencia se utilizó hidrógeno (N48). Las disoluciones de trabajo fueron deoxigenadas burbujeando argón (N50) durante 15-30 minutos. La disolución se mantiene bajo una atmósfera de este gas durante toda la experiencia. Todos los gases fueron suministrados por la Sociedad Española de Oxígeno.

2.5. Descripción y limpieza de la célula electroquímica.

Se ha utilizado el sistema de tres electrodos para todas las medidas electroquímicas empleando una célula sin separación de compartimentos construida en vidrio Pyrex.

Los electrodos son:

a) un electrodo de referencia: que es un electrodo reversible de hidrógeno (RHE: Reversible Hydrogen Electrode), en contacto con una disolución del electrolito soporte idéntica a la disolución de trabajo, de la que se separó mediante un capilar llamado Luggin. Todos los potenciales están referidos a la escala RHE.

b) Un electrodo de trabajo; que es en cada caso un electrodo monocristalino de platino de orientaciones (111), (110) y (100). El hilo de platino en el que se ha preparado el monocristal, se monta en un capilar de vidrio, asegurándose el contacto eléctrico con hilo de cobre mediante presión mecánica entre ambos. Este montaje permite manejar rápida y cómodamente el monocristal durante la experiencia.

c) Un contraelectrodo: hilo de platino en forma de espiral de la misma pureza que el electrodo de trabajo.

La elevada reactividad del platino para la adsorción de compuestos orgánicos, así como la elevada sensibilidad de la técnica de voltametría imponen unas condiciones de limpieza especialmente exigentes. Así, la célula electroquímica se limpió inicialmente con ácido sulfúrico concentrado durante varias horas. Posteriormente se lava con agua ultrapura repetidas veces. Previamente a cada experiencia, se limpia la célula calentándola hasta ebullición con agua ultrapura en presencia de pequeñas cantidades de H_2SO_4 Merck suprapur y a continuación varias veces con agua ultrapura.

Antes de cada experiencia, se obtiene el voltagrama del electrolito fondo en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno con el fin de comprobar la limpieza de la célula y de la disolución de trabajo.

2.6. Experiencias de formación y aislamiento de especies fuertemente adsorbidas.

2.6.1. Adsorción irreversible de CO.

La adsorción irreversible de CO se realizó directamente en la célula electroquímica bajo atmósfera de argón, a partir de una disolución del electrolito de trabajo + CO a circuito abierto. La exposición del electrodo durante diferentes tiempos y distintas concentraciones de CO permite obtener distintos recubrimientos de CO adsorbido. Tras la adsorción del CO, el electrodo se saca de la disolución y se deja en atmósfera de argón (dentro de la célula y protegido con una gota de CO + disolución de trabajo). Tras esto, se elimina el CO de la disolución mediante burbujeo con argón durante el tiempo necesario para la total eliminación del CO (aproximadamente 5 min). El electrodo se introduce de nuevo en la disolución (protegido aún con la gota de CO + disolución de trabajo) a potencial controlado (E_{ads}) durante el tiempo de adsorción (t_{ads}) de unos 2 minutos. Antes de comenzar el programa de polarización la gota de la disolución + CO se elimina de la proximidad del electrodo por agitación.

2.6.2 Adsorción irreversible de metanol y formaldehído.

El método utilizado en el presente trabajo permite realizar el aislamiento sobre electrodos de platino liso (monocristalino, poliorientado y monoorientado) [29-31]. El electrodo sufre un tratamiento térmico como el descrito anteriormente, siendo transferido inmediatamente a un recipiente en donde el electrodo se pone en contacto a circuito abierto con una disolución acuosa 0.1M de la especie orgánica a estudiar. Después de dos minutos el electrodo es transferido a la célula electroquímica, que contiene el electrolito fondo en atmósfera de argón. En este paso se transporta una gota de la disolución orgánica que protege la superficie del electrodo. El exceso de disolución orgánica permite renovar las moléculas de la especie adsorbida que han sido oxidadas durante la transferencia.

La introducción del electrodo en el seno del electrolito se realiza a potencial controlado siendo su valor de 0.2V, si no se dice lo contrario. Este valor de potencial

permite mantener a las especies intermedias sobre la superficie sin oxidarlas electroquímicamente.

El exceso de disolución sobre el electrodo es eliminada mediante burbujeo con argón. La cantidad de disolución orgánica introducida en la célula es despreciable, la concentración orgánica en el interior de la célula será del orden de 10^{-6} M. La experiencia prueba que, en estas condiciones de trabajo, se puede ignorar la existencia de tal concentración orgánica y estudiar mediante voltametría cíclica el comportamiento de la especies intermedias aisladas sobre la superficie del electrodo.

2.7. Parámetros cuantitativos.

La integración de la carga se efectúa según la fórmula:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} i(t) dt = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$$

$$E = E_0 \pm vt$$

donde $dE = v dt$, E es el potencial, t el tiempo, i la intensidad y v la velocidad de barrido.

De este modo se determinaron las cargas de adsorción-desorción de hidrógeno, así como las de oxidación de CO y de las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible.

En todos los casos las cargas correspondientes a la adsorción-desorción de hidrógeno se calcularon como semisuma de las cargas medidas en los procesos totales de adsorción y desorción de hidrógeno respectivamente.

A partir de estas cargas pueden obtenerse los siguientes parámetros:

S_b : Fracción de superficie bloqueada para la adsorción de hidrógeno, por las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible.

$$S_b = \frac{Q_H - Q_{Hox}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_{Hox}}{Q_H}$$

donde Q_{Hox} es la carga de adsorción-desorción de hidrógeno en presencia de especies adsorbidas, y Q_H es la carga neta de adsorción-desorción de hidrógeno correspondiente al voltograma en el electrolito fondo.

S_r : Fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas.

$$S_r = \frac{Q_{Hr}}{Q_H}$$

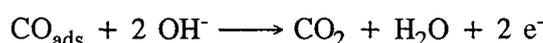
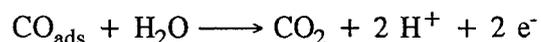
donde Q_{Hr} es la carga total de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas.

n : número de electrones intercambiados por sitio de adsorción liberado tras la oxidación de las especies adsorbidas.

$$n = \frac{Q_{ox}}{Q_{Hr} - Q_{Hox}}$$

donde Q_{ox} es la carga de oxidación correspondiente a las especies adsorbidas.

En el caso de ser CO la única especie adsorbida (adsorción irreversible de CO), y en el caso de la que la presencia de CO adsorbido no produzca modificación de la estructura superficial, puede calcularse el recubrimiento de CO como moléculas de éste por átomo de platino superficial de la superficie inicial, a partir de la carga de oxidación de CO, teniendo en cuenta que se intercambian 2 electrones por molécula de CO según la reacción [32]:



$$\theta_{\text{CO}} = \frac{Q_{\text{CO}}/2}{Q_{\text{H}}}$$

donde Q_{CO} es la carga neta correspondiente a la oxidación de las especies CO_{ads} .

En todas las ecuaciones anteriores las cargas se han considerado tras corrección de la carga correspondiente a la doble capa.

2.8. Bibliografía.

1. J.F. Nicholas, "An Atlas of Models of Crystal Surfaces". Gordon and Breach Science Publishers, Inc., N.Y., 1965.
2. M. Salmeron y G.A. Somorjai, *Surface Sci.*, 91 (1980) 373.
3. D. Armand y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 263 (1989) 109.
4. M.P. Soriaga, *Progress in Surf. Sci.*, 39 (1992) 325.
5. J. Clavilier, Tesis Doctoral, Universidad de Paris (1968).
6. J. Clavilier, D. Armand, S.G. Sun y M. Petit, *J. Electroanal. Chem.*, 205 (1986) 267.
7. S.G. Sun, Tesis Doctoral. Universidad de Paris VI (1986).
8. A. Rodes, Tesis Doctoral. Universidad de Alicante (1991).

9. J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 211.
10. J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet y R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 205.
11. D. Dickertman, F.D. Koppitz, J.W. Schultze. *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 967.
12. A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical methods", Cap. 7, J. Wiley, New York (1980).
13. Southampton Electrochemistry Group. "Instrumental Methods in Electrochemistry", Cap. 6, Ellis Horwood, Chichester, (1985).
14. G.G. Will, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 451.
15. D. Aberdam, R. Durand, R. Faure y F. El-Omar, *Surf. Sci.*, 171 (1986) 303.
16. J. Clavilier, "Electrochemical Surface Science", M.P. Soriaga, ed., American Chemical Society, Washington, DC (1988).
17. G.A. Somorjai, "Fundamentos de química de superficies", Ed. Alhambra, (1975).
18. L.J. Clarke. "Surface Crystallography. An Introduction to Low Energy Electron Diffraction". John Wiley & Sons. New York. (1984).
19. C. Defosse, "Characterization of Heterogeneous Catalysis", Ed. F. Delaney, Cap.6, p. 225. Marcel Dekker, INC, NY and Basel, 1984.
20. P.M.A. Sherwood, *Chem. Soc. Rev.*, 14 (1985) 1.
21. R. Kötz, "Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry", p. 409, C. Gutierrez and C. Melendres (eds.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1990.
22. R. Kötz, H. Neff y K. Müller, *J. Electroanal. Chem.*, 215 (1986) 331.
23. J.K. Foley, C. Korzeniewski, J.L. Daschbach y S. Pons, "Electroanalytical Chemistry. A Series of Advances". Ed. A.J. Bard, Vol. 14 (19...).
24. B. Beden y C. Lamy, "Spectroelectrochemistry- Theory and Practice". Ed. R.J. Gale, Plenum, New York, Cap. 5 (1986).
25. S. Pons *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 495.
26. P.A. Christensen, A. Hamnett y P.R. Trebellick, *J. Electroanal. Chem.*, 242 (1988) 23.

27. A. Bewick, K. Kunitatsu, B.S. Pons y J.W. Russell, *J. Electroanal. Chem.*, 160 (1984) 47.
28. R.R. Adzic, M.L. Avramov-Ivic y A.V. Tripkovic, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1353.
29. J. Clavilier y S.G. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 471.
30. S.G. Sun y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 95.
31. F. Cases, M. López-Atalaya, J.L. Vázquez, A. Aldaz y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 278 (1990) 433.
32. J.M. Orts, Tesis Doctoral. Universidad de Alicante (1991).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPITULO III



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III. CARACTERIZACION DE LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL DE ELECTRODOS DE PLATINO MONOCRISTALINO.

3.1. Pt(111).

El comportamiento electroquímico de la superficie Pt(111) en diferentes electrolitos, ha sido ampliamente estudiado [1-15]; sin embargo, existen serias discrepancias respecto a la asignación de los picos voltamétricos que aparecen a potenciales más positivos de los obtenidos en un platino policristalino.

Las curvas voltamétricas del Pt(111) en medio ácido (H_2SO_4), publicadas por primera vez por Clavilier y col. [1,2], presentan a potenciales más positivos de los que corresponden claramente a hidrógeno, picos asociados a otros estados de adsorción en la región 0.3-0.5V/RHE. Estos "picos anómalos" presentan una carga eléctrica correspondiente a un tercio de una monocapa de hidrógeno y han sido asociados a estados de adsorción de hidrógeno. En medio perclórico [2], estos estados inusuales de adsorción aparecen a potenciales aún más positivos que los obtenidos en H_2SO_4 0.5M. Este comportamiento puede ser explicado a partir del efecto de la adsorción específica de aniones. Además, recientemente Clavilier y col. [3,4] han investigado el comportamiento electroquímico de 15 orientaciones de platino pertenecientes a la zona $[\bar{1}10]$ correspondientes a Pt(S)[n(111)x(111)] en varias concentraciones de ácido sulfúrico. Los resultados han conducido a la conclusión de que los estados de adsorción sobre las terrazas, pueden ser divididos en dos estados principales, uno débilmente adsorbido y otro fuertemente adsorbido ó llamado inusual, y corresponden ambos a la transferencia de un electrón por sitio de adsorción y por ad-especie.

Al Jaaf-Golze y col. [5] estudiaron las curvas voltamétricas del Pt(111) en diferentes medios ácidos. En electrolitos como el $HClO_4$ y HF, estos autores han asociado los picos anómalos con la adsorción de iones hidroxilos; en ácido sulfúrico

estos estados de adsorción inusuales han sido asignados a la adsorción de aniones sulfato ó bisulfato. Wagner y Ross [6] han expresado su acuerdo con esta interpretación en base a la dependencia de estos picos anómalos con el pH y con la concentración de aniones.

A pesar de que el comportamiento electroquímico del Pt(111) ha sido extensamente estudiado en medio ácido, no ocurre así en medio alcalino. Recientemente, Lamy y col. [7,8] han presentado las curvas voltamétricas del Pt(111) en NaOH 0.1M sin ningún comentario al respecto. Wagner y Ross [9] han realizado un estudio más extenso del comportamiento del Pt(111) en disoluciones de NaHCO_3 5×10^{-3} M + Na_2CO_3 2×10^{-3} M (pH=10) y NaOH 7×10^{-3} M (pH=12). En el rango de potencial utilizado en este trabajo, se observan dos zonas bien diferenciadas; una entre 0 y 0.4V/RHE) en forma de "plateau" con un pico pequeño a 0.33V y la otra entre 0.55 y 0.8V, consistente en un pico ancho a 0.7V. Los autores sugieren por analogía con el proceso en electrolitos que contienen sulfato, que la primera zona corresponde a la región "normal de hidrógeno" mientras que el pico ancho a 0.7V corresponde a la adsorción específica de OH^- .

Recientemente, Kita y col. [10] han mostrado que en NaOH 0.1M la zona de hidrógeno observada para el Pt(111) entre 0.05 y 0.35V/RHE es de forma plana y de naturaleza similar a la observada en H_2SO_4 y HClO_4 . En la región a potenciales más positivos, observan dos picos en el caso de disoluciones alcalinas: $P_{\text{O},1}$ (a 0.76V y con una carga eléctrica de $170 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) y $P_{\text{O},2}$ (a 1.06V), que los autores han atribuido a la adsorción de OH del agua y al O del OH respectivamente. Además, han resaltado que la adsorción de estas especies no afectan a la estructura superficial del electrodo.

Marinkovic y col. [15] han estudiado esta superficie en NaOH 0.1M y concluyen que el pico a 0.77V corresponde a la formación de PtOH debido a que la oxidación de compuestos orgánicos (etilenglicol) en este medio coincide con el potencial de dicho pico.

Es bien conocido que la adsorción específica de aniones produce un cambio en los potenciales en los cuales se produce la adsorción de hidrógeno y de oxígeno. Esto significa que las energías de adsorción del hidrógeno y del oxígeno se ven afectadas por la adsorción específica competitiva de aniones. Estos aniones desplazan la adsorción-desorción de hidrógeno hacia potenciales menos positivos ejerciendo un efecto contrario en el caso de la adsorción-desorción de oxígeno, esto es, el desplazamiento de este último proceso hacia potenciales más positivos. Teniendo en cuenta este efecto, y con el fin de profundizar en la naturaleza de la zona voltamétrica que se obtiene a potenciales elevados, varios autores han estudiado la influencia de la adsorción específica de aniones (cloruro y bromuro [12-14] y (bi)sulfato en disolución de HClO_4 [16]) en la adsorción de hidrógeno y de oxígeno sobre Pt(111). Salaita et al. [12,13], mediante espectroscopía Auger, difracción de electrones de baja energía (LEED) y voltametría de barrido lineal, han observado que la adsorción del halógeno es más intensa en medio ácido que en disoluciones alcalinas, y además, que esta adsorción es más fuerte para valores intermedios de potencial que para valores de potencial muy positivos ó muy negativos. Estos autores sugieren que en disoluciones acuosas de bromuro, la forma adsorbida es el átomo de Br, el cual sufre una desorción reductiva a aniones bromuro a partir de $-0.1\text{V} / \text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat})$. Esta desorción reductiva da lugar a un pico voltamétrico muy bien definido (pico 2 en la Figura 3.1), que corresponde a una transición estructural de la capa adsorbida de halógeno, que incluye además de la desorción reductiva del Br, la reconstrucción de la capa adsorbida de Br de una estructura (3x3) a una (4x4) ($\text{Pt}(111)(3\times 3)\text{-Br} + x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}(111)(4\times 4)\text{-Br} + x\text{Br}^-$). Estas transiciones van seguidas de la eliminación total del Br de la superficie antes ó en el límite negativo de potencial ($\text{Pt}(111)(4\times 4)\text{-Br} + (1-x)\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}(111)(1\times 1) + (1-x)\text{Br}^-$). También sugieren que la desorción reductiva del Br a pH 7.8 no está directamente acoplada a la adsorción de hidrógeno; sin embargo, el pico de reducción del Br adsorbido (pico 2 en Figura 3.1) y los picos de desorción de hidrógeno (picos 3,4 y 5 en la misma figura) se solapan fuertemente cuando el pH es menor de 8. Cuando el pH es 10 y 12.1, el pico 1 claramente reversible es producido por la adsorción de especies oxigenadas.

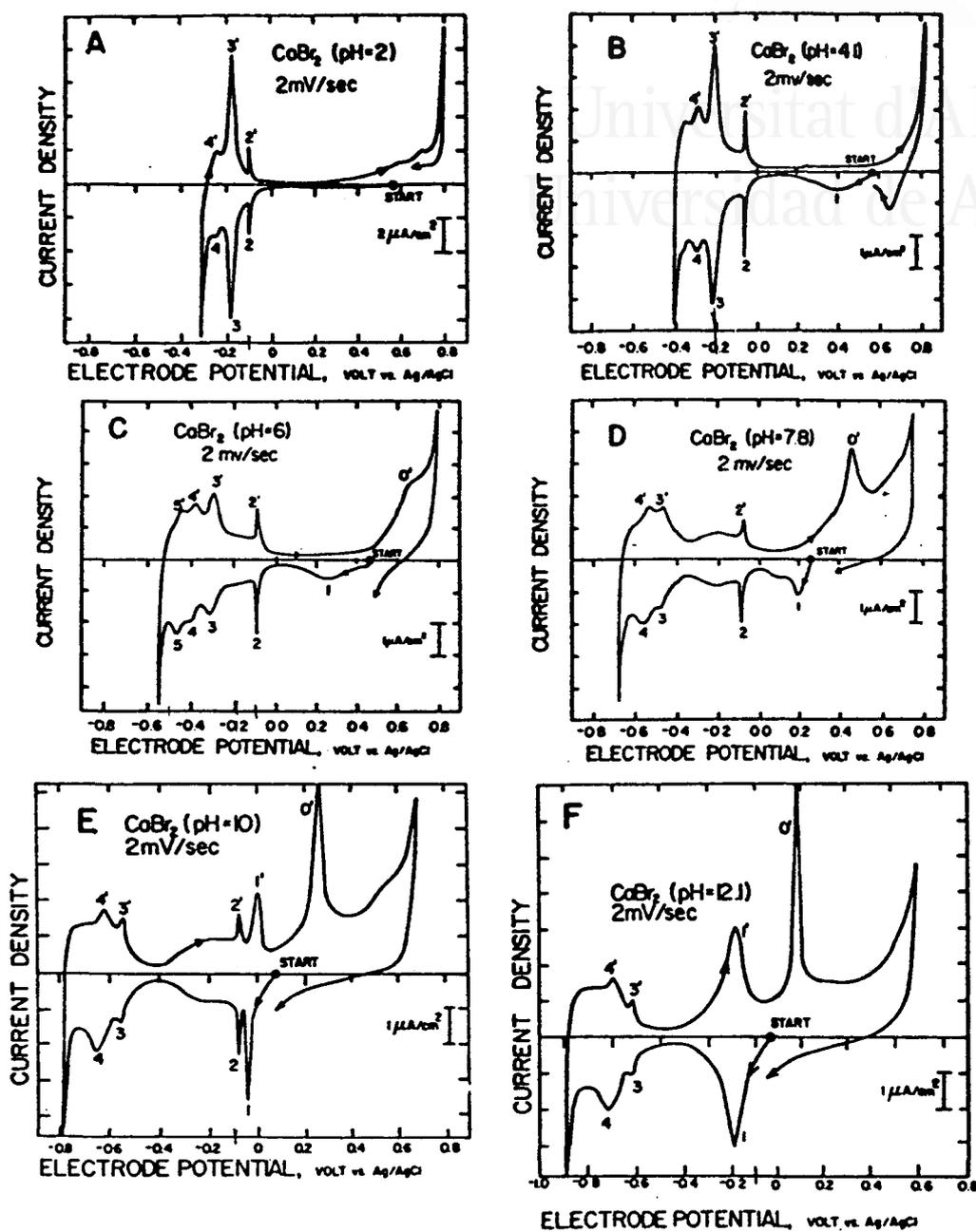


Figura 3.1. Voltagramas de Pt(111) en CaBr_2 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$. (A) pH 2; (B) pH 4.1; (C) pH 6; (D) pH 7.8; (E) pH 10; (F) pH 12.1, $v = 2 \text{ mV/s}$. (Tomada de la referencia 12).

Markovic y col. [14] han analizado el efecto de los aniones cloruro en la adsorción de hidrógeno sobre Pt(111) en medio HClO_4 . Estos autores han observado que trazas de cloruro modifican drásticamente la curva voltamétrica en la zona de potenciales positivos. Así, los picos agudos y reversibles obtenidos en ausencia de anión cloruro en la zona de potenciales más positivos, se desplazan hacia potenciales aún más positivos y, con el aumento de la concentración de aniones cloruro llegan a ser más irreversibles disminuyendo su tamaño. Sin embargo, trazas y pequeñas concentraciones de cloruro tienen poco efecto en la región de adsorción de hidrógeno débil. En presencia de altas concentraciones de cloruro, los picos de adsorción-desorción de hidrógeno llegan a ser más intensos y agudos, indicando un solapamiento entre los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno y cloruro.

Por último, el comportamiento del Pt(111) en medio perclórico se ha estudiado en presencia de aniones como HSO_4^- y H_2PO_4^- [16]. Concentraciones muy bajas de estos aniones (trazas) producen la aparición de un pico pequeño y ancho de reducción a potenciales menos positivos. La presencia de aniones en la disolución produce un desplazamiento de los estados inusuales de adsorción de hidrógeno hacia potenciales menos positivos. Al aumentar la concentración de aniones, el pico ancho de reducción aumenta, produciendo una inicial irreversibilidad y desplazamiento hacia potenciales aún menos positivos, mientras que los picos de los estados inusuales cambian y disminuyen en altura. Sin embargo, la zona correspondiente al hidrógeno débilmente adsorbido no se ve prácticamente modificada por la presencia de estos aniones, por otro lado, la adsorción de oxígeno se desplaza hacia potenciales más positivos.

De todo lo comentado anteriormente, es clara la importante controversia existente sobre la interpretación de la naturaleza de los estados inusuales de adsorción en el caso del Pt(111).

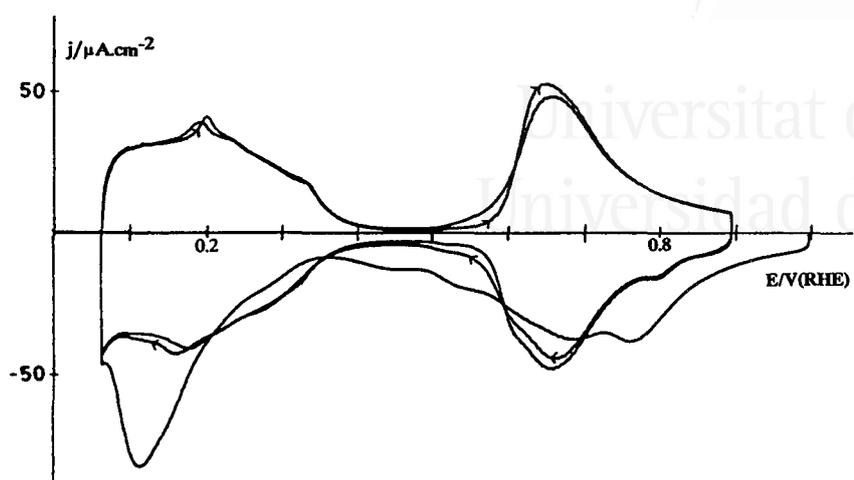


Figura 3.2. Voltagrama de un electrodo Pt(111) en NaHCO_3 0.1M. $E_{\text{inicial}} = 1.0\text{V}$, (—) primer barrido del programa de polarización $1.0 \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.06\text{V}$; (---) segundo barrido entre 0.06 y 0.89V. $v = 50$ mV/s.

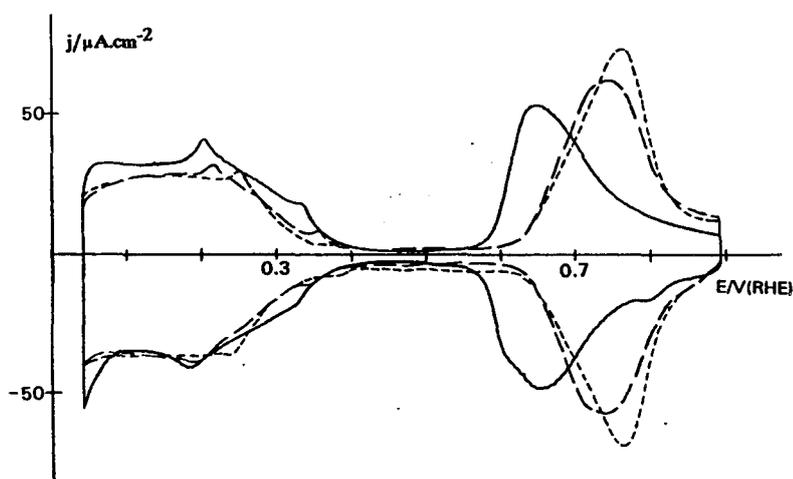


Figura 3.3. Voltagramas de un electrodo Pt(111) tratado a la llama en NaHCO_3 0.1M (—), Na_2CO_3 0.1M (---) y NaOH 0.1M (----). $v = 50\text{mV/s}$.

3.1.1. Caracterización en disoluciones de NaHCO_3 .

La Figura 3.2 nos muestra el voltagrama correspondiente a un electrodo Pt(111) tratado a la llama y puesto en contacto con una disolución NaHCO_3 0.1M a un potencial controlado de 1V. Durante el primer ciclo dentro del programa de polarización $1 \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.89\text{V}$, aparece un pico de reducción a 0.77V correspondiente a la reducción del óxido térmico creado durante el tratamiento del electrodo a la llama. A potenciales menos positivos aparecen varios picos, mal definidos, que se solapan con el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno. Dicho proceso aparece durante este primer ciclo bastante asimétrico. Esta asimetría desaparece durante el segundo ciclo y se obtiene un voltagrama reversible y estable con el número de barridos, que presenta dos zonas claramente definidas (Figura 3.3 línea continua). El perfil voltamétrico es muy parecido a los obtenidos en Na_2CO_3 y NaOH (Figura 3.3) que se comentarán en los apartados 3.1.2 y 3.1.3. La zona entre 0.07 y 0.4V muestra un "plateau", y se ha asignado al hidrógeno débilmente adsorbido. La carga eléctrica correspondiente a esta zona es $152 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con corrección de la carga asociada a la doble capa. La región que aparece a potenciales más positivos (entre 0.5 y 0.85V) consiste en un pico ancho casi reversible a 0.65V durante el barrido positivo.

La carga eléctrica total, definida como la semisuma de las cargas medidas durante la adsorción y la desorción entre 0.07 y 0.85V (Figura 3.3, línea continua) es $289 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con corrección de la carga asociada a la doble capa. Este valor es mayor que el teórico deducido considerando la transferencia de un electrón por sitio de adsorción en una estructura (111) ($241 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Este hecho junto con la no simetría del pico ancho a 0.65V, sugieren que el perfil voltamétrico observado en la Figura 3.3, línea continua, es causado por la existencia de varios procesos solapados. Como se ha comentado en la introducción, existen diversas interpretaciones respecto a la naturaleza de la especie que origina este pico. Por tanto, con el fin de clarificar dicha asignación ha sido necesario utilizar aniones que se adsorban específicamente sobre la superficie del platino tales como el Cl^- , Br^- y I^- , ya que estos aniones presentan una influencia

bien conocida en los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno y de oxígeno electroquímico. Este estudio se describirá en el apartado siguiente (3.1.1.1).

Si ciclamos entre 0.07 y 0.47V el voltagrama es prácticamente estable tras 10 minutos de ciclado (Figura 3.4). Durante el primer barrido hasta 0.89V se observa una pequeña diferencia pero no aparecen nuevos picos de oxidación. Esta pequeña diferencia puede deberse a la presencia de contaminación a muy bajos niveles en la disolución de bicarbonato. Como se verá en los apartados 3.2 y 3.3 este resultado contrasta con los obtenidos en las superficies Pt(110) y Pt(100), en las cuales los voltagramas no son estables dentro de esta región de potencial.

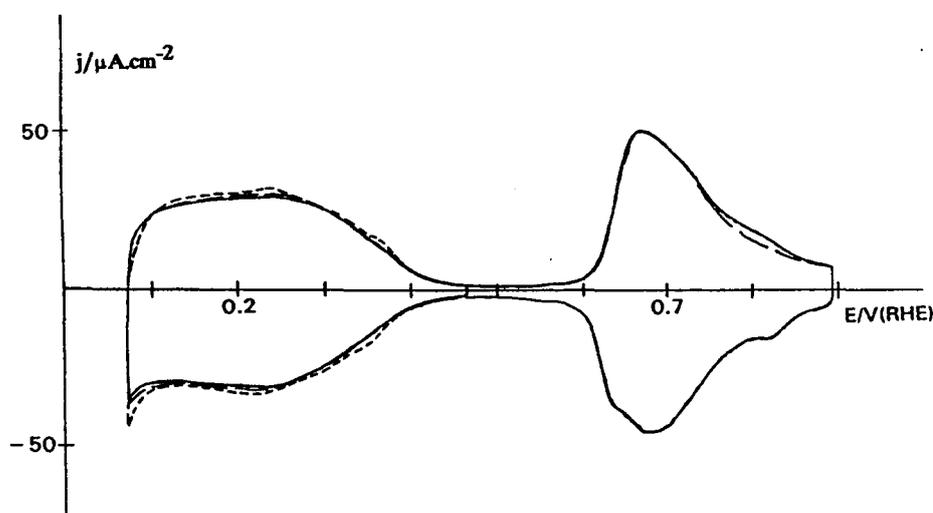


Figura 3.4. Voltagramas de un electrodo Pt(111) en NaHCO_3 0.1M. (—) tras 10 minutos de ciclado entre 0.7 y 0.47V; (---) primer barrido y (- - -) segundo barrido hasta 0.89V. $v = 50$ mV/s.

El efecto de la adsorción-desorción electroquímica de oxígeno a distintos recubrimientos sobre los estados de adsorción es analizado en la Figura 3.5. Para esto, se parte de un voltagrama estabilizado como el de la Figura 3.3 (línea continua) y se aumenta el límite superior de potencial. La línea continua de esta figura presenta el voltagrama estabilizado entre 0.07 y 1.3V; este voltagrama se caracteriza por la ausencia de picos a potenciales superiores a 0.8V. Este comportamiento contrasta con el obtenido en disoluciones de carbonato e hidróxido sódico (como se verá en los apartados 3.1.2 y 3.1.3). La línea discontinua de la Figura 3.5 corresponde al primer barrido hasta potenciales cercanos a 1.7V, en el cual la corriente que aparece a partir de $\approx 1.6V$ se debe al desprendimiento de oxígeno. Los efectos de este primer barrido hasta valores muy positivos de potencial sobre el perfil voltamétrico estabilizado a 1.3V son los siguientes: el primero es la disminución del pico ancho a 0.65V y el segundo es la aparición de nuevos estados superficiales a 0.24 y 0.40V en la región correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno débilmente adsorbido. Estos hechos se ven acentuados si el barrido se mantiene durante un cierto tiempo en el rango de potencial correspondiente a la línea discontinua de la Figura 3.5.

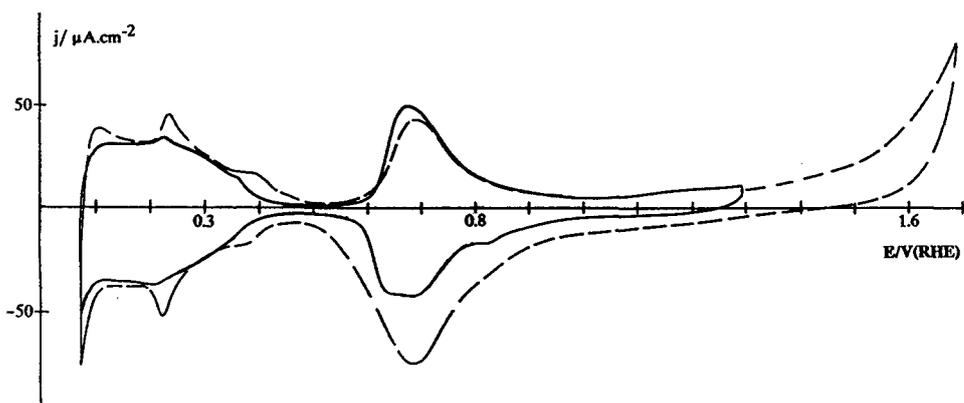


Figura 3.5. Voltagrama estabilizado de un electrodo Pt(111) entre 0.07 y 1.3V. (—) primer barrido hasta 1.69V. NaHCO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s.

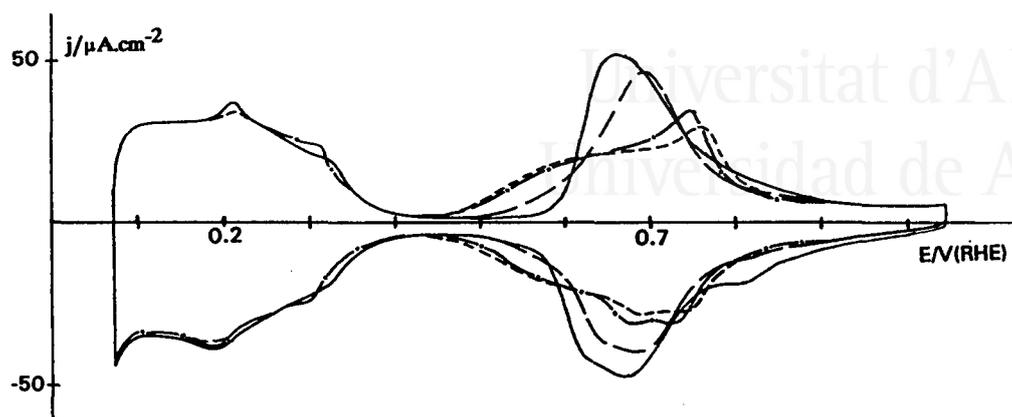


Figura 3.6. Voltagramas de un electrodo Pt(111) tratado a la llama en disoluciones de NaHCO_3 0.1M + KBr c ; — $c = 0$ M; — — $c = 1.5 \times 10^{-4}$ M; - - - $c = 2 \times 10^{-3}$ M; - . - . $c = 3.5 \times 10^{-3}$ M. $v = 50$ mV/s.

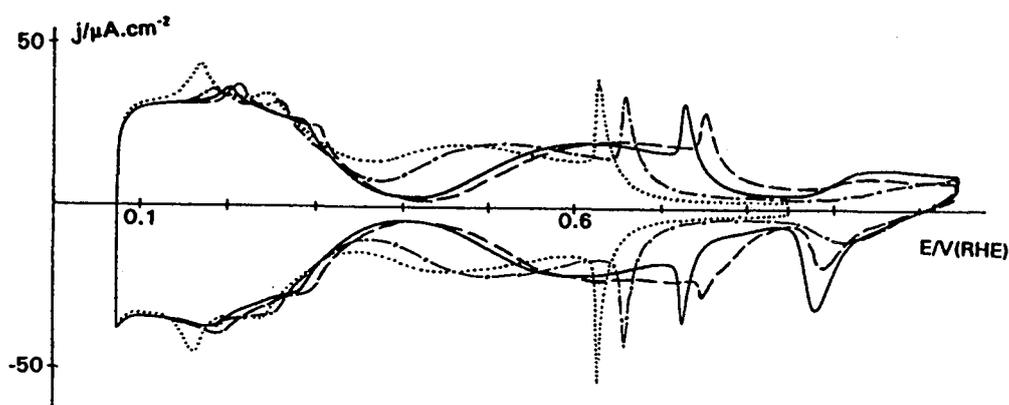


Figura 3.7. Voltagramas de un electrodo Pt(111) tratado a la llama en disoluciones de NaHCO_3 0.1M + KBr c : — $c = 5 \times 10^{-3}$ M; — — $c = 1.5 \times 10^{-2}$ M; - - - $c = 0.1$ M; $c = 0.3$ M. $v = 50$ mV/s.

Todos estos efectos pueden considerarse producidos por la modificación de la estructura superficial del electrodo como consecuencia de la repetida adsorción-desorción electroquímica de oxígeno, ya que es la responsable de la aparición de sitios de adsorción (110) y (100) que producen los picos a 0.24 y 0.4V sobre esta superficie Pt(111).

3.1.1.1. Efecto de la adsorción específica de aniones en NaHCO_3 .

La adición de NaCl en distintas concentraciones a una disolución de NaHCO_3 0.1M, no produce cambio significativo en el perfil voltamétrico. Esto nos lleva a la conclusión de que el anión cloruro no se adsorbe específicamente sobre la superficie Pt(111) en este medio debido a su competición con los OH^- . Por este motivo, para analizar el efecto de la adsorción específica de aniones se utilizará el anión bromuro, que presenta una mayor adsorción específica que los aniones cloruro.

El efecto de la adición de distintas concentraciones de bromuro (desde $1.5 \times 10^{-4}\text{M}$ a $3.5 \times 10^{-3}\text{M}$) sobre el voltagrama estabilizado se presenta en la Figura 3.6. En esta figura, puede observarse que el voltagrama característico en NaHCO_3 0.1M cambia progresivamente con el aumento de la concentración de KBr. Al aumentar la concentración de bromuro se observa inicialmente una disminución y ensanchamiento del pico a 0.65V y el desplazamiento del máximo hacia potenciales más positivos; posteriormente, se produce el desdoblamiento de este pico en, al menos, dos picos durante el barrido positivo: uno a potenciales más positivos y otro ancho a potenciales menos positivos respecto al pico inicial a 0.65V. De este modo, el pico a 0.65V evoluciona de tal forma que para concentraciones de bromuro entre $5 \times 10^{-3}\text{M}$ y 0.3M (Figura 3.7) los voltagramas muestran dos picos altamente reversibles; uno agudo y otro ancho que se desplazan hacia potenciales menos positivos al aumentar la concentración de Br^- . Desde concentraciones de bromuro de 10^{-2}M hasta 0.3M el perfil voltamétrico se mantiene reversible y simétrico, mostrando un desplazamiento de la zona comprendida entre 0.35 y 0.8V hacia potenciales menos positivos. Durante este drástico

cambio, la zona asociada al hidrógeno débilmente adsorbido (0.07-0.4V) no se ve prácticamente modificada.

La carga eléctrica total medida entre 0.07 y 0.85V así como su variación con la concentración de bromuro se muestra en la Tabla 3.1. En esta tabla se presentan: i) la carga total sin corrección de la doble capa (Q_T); ii) la carga total con corrección de la doble capa (Q_C); iii) la carga eléctrica asociada con la primera zona (Q_1 , entre 0.07 y 0.5V) y con la segunda zona (Q_2 entre 0.5 y 0.89V), ambas corregidas para la doble carga, y iv) la diferencia entre las cargas eléctricas totales en presencia y en ausencia de anión bromuro (ΔQ) (obtenida al restar a la carga eléctrica total la carga medida en ausencia de anión bromuro).

Tabla 3.1: Valores de las cargas eléctricas medidas para Pt(111) en NaHCO_3 0.1M + KBr cM: cargas totales Q_T y Q_C sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa, Q_1 y Q_2 asociadas a la primera y segunda zona, y la diferencia ΔQ entre las cargas en presencia y en ausencia de aniones bromuro.

$c/$ M	$Q_T/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	$Q_C/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	$Q_1/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	$Q_2/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\Delta Q/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0	330	289	152	137	-
1.5×10^{-4}	312	271	154	117	18
$2 \cdot 10^{-3}$	307	266	152	114	23
3.5×10^{-3}	304	263	150	113	26
5×10^{-3}	295	254	152	102	35
1.5×10^{-2}	284	243	151	92	46
0.1	290	249	152	97	40
0.3	289	248	-	-	45

En esta tabla 3.1 puede verse que la carga total (Q_T) disminuye inicialmente y después se mantiene prácticamente constante con el aumento de la concentración de KBr. Sin embargo, Q_1 se mantiene constante en todo el rango de concentraciones de KBr, mientras que Q_2 disminuye en la misma proporción que la carga total (Q_T). Hay que tener en cuenta que para altas concentraciones la separación entre ambas zonas se hace más difícil debido al solapamiento de ambas. Finalmente, la carga total tras corrección de la doble capa (Q_C) alcanza a altas concentraciones de bromuro ($\geq 1.5 \times 10^{-3}$ M) un valor muy cercano al teórico para un electrón por sitio de adsorción en una estructura ideal (111) ($241 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

Esta disminución de la carga total con el aumento de la concentración de bromuro, sugiere que la adsorción específica del anión bromuro produce la separación de los procesos involucrados en el pico a 0.65V, desplazando uno de ellos a potenciales más positivos, y por tanto disminuyendo la carga eléctrica total en rango entre 0.07 y 0.89V, y el otro a potenciales menos positivos.

El desplazamiento hacia potenciales menos positivos de parte del pico a 0.65V es compatible con una especie adsorbida tipo hidrógeno. Por otro lado, el desplazamiento de parte de la zona hacia potenciales más positivos sería compatible con la existencia de una especie adsorbida oxigenada. Esta especie oxigenada es la que origina el exceso de carga eléctrica medida entre 0.07 y 0.85V para esta orientación en NaHCO_3 (ver Tabla 3.1). Este exceso de carga eléctrica (ΔQ) alcanza un valor medio de $42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (intervalo de concentraciones $5 \times 10^{-3}\text{M}$ -0.3M).

Otro hecho que se observa en la Figura 3.7 es la aparición de dos picos entre 0.85V y 1.05V con el aumento de la concentración de KBr; estos picos son muy similares a los obtenidos en disoluciones de ácido sulfúrico. La altura de estos picos crece con la concentración de anión bromuro hasta un valor de $1.5 \times 10^{-2}\text{M}$, y a partir de entonces empieza a disminuir. Por el momento, la naturaleza de dichos picos no puede ser asignada.

3.1.2. Caracterización en disoluciones de Na_2CO_3 .

La Figura 3.3 (— —), muestra el voltagrama cíclico de la superficie Pt(111) tratada a la llama e introducida en Na_2CO_3 0.1M. Al igual que en el caso anterior el voltagrama consta de dos zonas bien definidas.

La primera entre 0.04 y 0.4V puede asociarse al hidrógeno débilmente adsorbido. La carga eléctrica, definida como en el caso del bicarbonato, alcanza un valor de $155 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con corrección de la doble capa. La segunda zona entre 0.5 y 0.89V consiste en un pico ancho y reversible a 0.74V.

La carga eléctrica total medida entre 0.04 y 0.89V es $309 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con corrección de la doble capa. Como ocurre en el caso del bicarbonato, este valor es mayor que el teórico para un electrón por sitio de adsorción en una superficie de Pt(111). Por lo tanto, dos procesos de adsorción pueden estar superpuestos en el pico ancho a 0.74V. Para comprobar esta posibilidad, se ha estudiado la influencia de la adsorción específica de aniones que se discutirá en el apartado siguiente (3.1.2.1).

La Figura 3.8 muestra la influencia de la adsorción-desorción electroquímica de oxígeno en un electrodo cuyo estado inicial corresponde al de la Figura 3.3, línea discontinua. La línea discontinua de la Figura 3.8 muestra el voltagrama estabilizado entre 0.04 y 1.3V, en este caso se observa un pico a 1.03V correspondiente a la oxidación superficial del electrodo (adsorción electroquímica de oxígeno). La correspondiente reducción se observa en el barrido negativo, dando lugar a varios picos, principalmente a 1V y 0.78V. Este último se solapa con el pico catódico observado a 0.74V. Ciclos repetidos hasta 1.3V no modifican el perfil voltamétrico correspondiente a la Figura 3.3, línea discontinua. Si se aumenta el límite superior hasta 1.5V se observa un cambio progresivo en el voltagrama, observándose una disminución del pico a 0.74V y la aparición de dos picos a 0.23 y 0.38 V en la zona correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno débilmente ligado (Figura 3.7, línea continua) después de 5 ciclos hasta 1.5V.

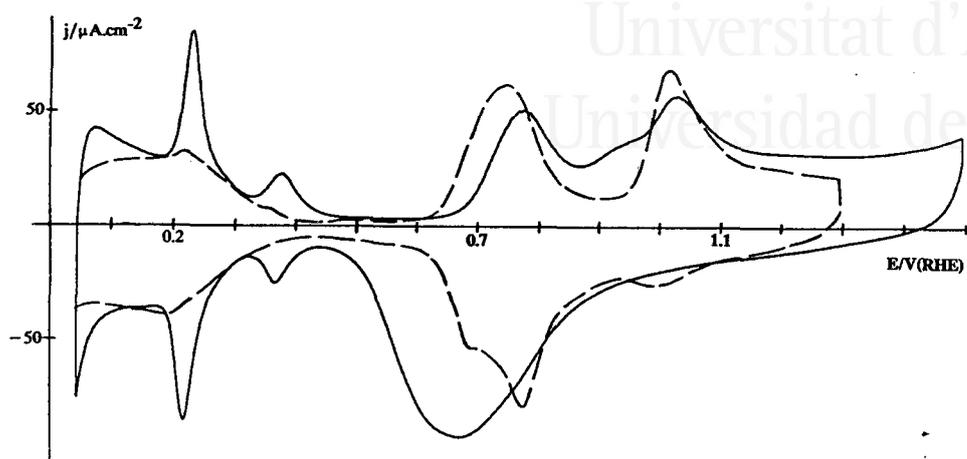


Figura 3.8. Voltograma estabilizado de un electrodo Pt(111) entre 0.04 y 1.3V. (—) quinto barrido entre 0.04 y 1.5V. Na_2CO_3 0.1M, $v=50\text{mV/s}$.

Estos cambios en el voltograma del Pt(111) se asocian, al igual que en el caso del bicarbonato, a la ruptura de la estructura superficial del electrodo con la aparición de sitios de adsorción (110) y (100).

3.1.2.1. Efecto de la adsorción específica de aniones en Na_2CO_3 .

Como era de esperar, al igual que en el caso del bicarbonato, la adición de NaCl a una disolución Na_2CO_3 0.1M no modifica el voltograma característico del Pt(111). Por tanto, utilizamos KBr para estudiar el efecto de la adsorción específica de un anión.

El efecto de la adición de KBr (desde $5 \times 10^{-3} \text{M}$ a 0.3M) sobre el comportamiento voltamétrico del Pt(111) en este medio se muestra en la Figura 3.9. Concentraciones inferiores a $5 \times 10^{-3} \text{M}$ no producen un efecto apreciable en el perfil voltamétrico. Puede observarse que la primera zona (entre 0.07 y 0.45V) no se ve prácticamente alterada. Por el contrario, la segunda zona se ve drásticamente modificada respecto a su estado inicial, mostrando dos picos reversibles, uno bien definido a 0.8V y un pico ancho a potenciales menos positivos. Este pico ancho tiene las mismas características que el observado en presencia de KBr en disoluciones de bicarbonato (Figuras 3.6 y 3.7). La segunda zona ahora está más expandida en potencial que en ausencia de KBr, pero incluso una concentración de 0.3M KBr no produce el mismo efecto que en el caso del Pt(111) en medio bicarbonato.

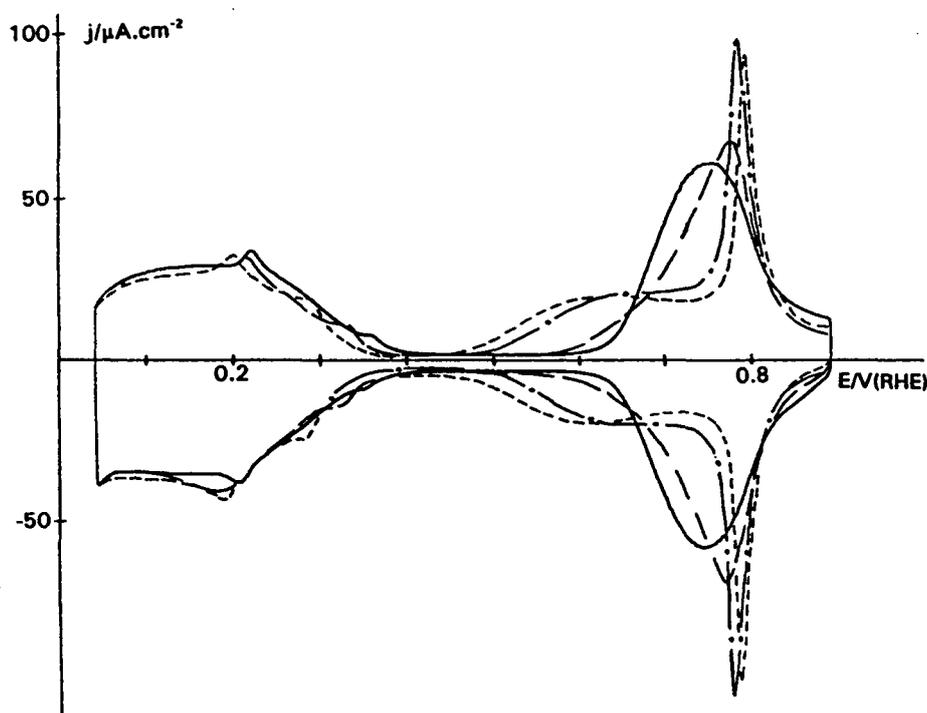


Figura 3.9. Voltagramas de un electrodo Pt(111) tratado a la llama en disoluciones de Na_2CO_3 0.1M + KBr c : — $c = 0 \text{ M}$; — — $c = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$; ---- $c = 0.1 \text{ M}$; — . — . — $c = 0.3 \text{ M}$. $v = 50 \text{ mV/s}$.

Las cargas eléctricas totales medidas entre 0.04 y 0.89V, con y sin corrección de la doble capa (Q_C y Q_T respectivamente), junto con las cargas eléctricas asociadas a la primera y a la segunda zonas (Q_1 y Q_2 respectivamente) y la diferencia entre la carga eléctrica total en ausencia y en presencia de aniones bromuro (ΔQ), se presentan en la Tabla 3.2.

Puede observarse que los valores de estas cargas permanecen prácticamente constantes con el aumento de la concentración de KBr, incluso para una concentración de 0.3M. Esto nos indica que el anión bromuro no es capaz de separar totalmente los procesos implicados en el pico a 0.74V. Este comportamiento contrasta con el obtenido para disoluciones de bicarbonato (ver Figuras 3.6 y 3.7). Por tanto, se ha utilizado el anión I^- , cuya adsorción específica es más fuerte que el anión bromuro.

Tabla 3.2: Valores de las siguientes cargas eléctricas medidas para Pt(111) en Na_2CO_3 0.1M + KBr cM: cargas totales Q_T y Q_C sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa, Q_1 y Q_2 asociadas a la primera y segunda zona, y la diferencia ΔQ entre la carga en presencia y en ausencia de aniones bromuro.

$c/$ M	$Q_T/$ $\mu C.cm^{-2}$	$Q_C/$ $\mu C.cm^{-2}$	$Q_1/$ $\mu C.cm^{-2}$	$Q_2/$ $\mu C.cm^{-2}$	$\Delta Q/$ $\mu C.cm^{-2}$
0	353	309	155	154	-
$5 \cdot 10^{-3}$	348	303	156	147	5
0.1	348	304	156	148	5
0.3	340	295	148	147	13

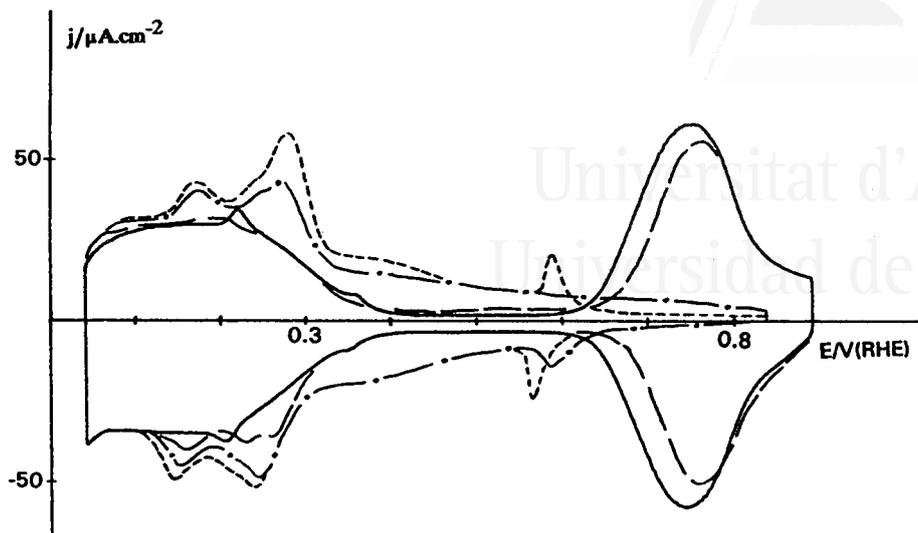


Figura 3.10. Voltagramas de un electrodo Pt(111) tratado a la llama en disoluciones de Na_2CO_3 0.1M + KI c : — $c = 0$ M; - - - $c = 10^{-5}$ M; - . - . $c = 10^{-4}$ M; - - - $c = 3 \times 10^{-4}$ M. $v = 50$ mV/s.

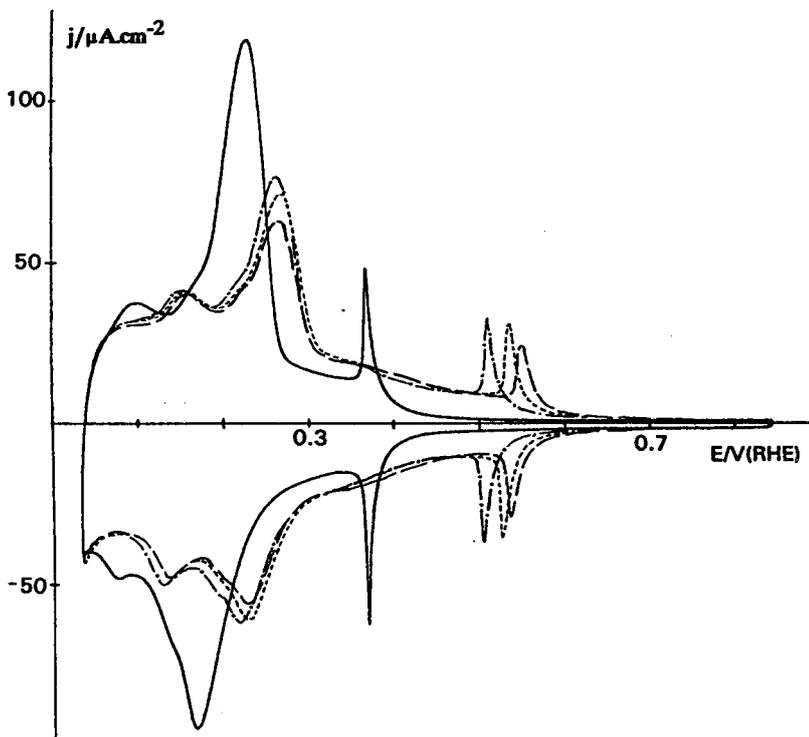


Figura 3.11. Voltagramas de un electrodo Pt(111) tratado a la llama en disoluciones de Na_2CO_3 0.1M + KI c : - - - $c = 5 \times 10^{-4}$ M; - - - $c = 10^{-3}$ M; - . - . $c = 0.3$ M. $v = 50$ mV/s.

La Figura 3.10 muestra el efecto de la adición de distintas concentraciones de KI (desde $8.8 \times 10^{-6} \text{M}$ a $3 \times 10^{-4} \text{M}$), en el comportamiento voltamétrico del Pt(111) en disoluciones de carbonato. El aumento de la concentración de KI produce inicialmente una disminución del pico a 0.74V y un aumento de la carga a potenciales menos positivos. A $3 \times 10^{-4} \text{M}$ KI el pico a 0.74V ha desaparecido y se observan dos picos casi reversibles aproximadamente a 0.6V. La zona correspondiente al hidrógeno débilmente adsorbido muestra la presencia de dos picos aproximadamente a 0.28V y 0.17V. Esta modificación indica el desplazamiento de parte del pico a 0.74V a potenciales menos positivos.

La Figura 3.11 muestra la influencia de concentraciones superiores de KI (de $5 \times 10^{-4} \text{M}$ a 0.3M). En esta figura se observa que el voltagrama mantiene su forma al aumentar la concentración de KI, los picos que aparecían como casi reversibles a 0.6V para concentraciones de I^- de $3 \times 10^{-4} \text{M}$ (Figura 3.10) aumentan en reversibilidad y se desplazan en el mismo sentido que el perfil total al aumentar la concentración de KI.

La Tabla 3.3 muestra los valores de las cargas eléctricas medidas durante la evolución del voltagrama descrita anteriormente en las Figuras 3.10 y 3.11. Puede observarse que la carga eléctrica total, con corrección de la carga correspondiente a la doble capa (Q_C), medida entre 0.04 y 0.89V, disminuye con el aumento de la concentración de KI y a partir de 10^{-4}M permanece prácticamente constante y con un valor muy cercano al teórico para un electrón por sitio de adsorción en una superficie de Pt(111). Por lo tanto, como en el caso del anión bromuro en disoluciones de bicarbonato, el anión ioduro produce la desaparición, en el rango de potenciales en el cual se está integrando, de un proceso que se ha desplazado a potenciales más positivos. El desplazamiento hacia potenciales menos positivos es característico, como en el caso del bicarbonato, de una especie adsorbida tipo hidrógeno y el desplazamiento hacia potenciales más positivos con la adsorción de una especie oxigenada. El exceso de carga eléctrica (ΔQ) en ausencia de KI en la disolución, que alcanza un valor medio de $59 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (intervalo de concentración 10^{-4}M a 0.3M), estaría asociada con este segundo

proceso. Este valor es mayor que el obtenido en disoluciones de bicarbonato ($42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

Tabla 3.3: Valores de las siguientes cargas eléctricas medidas para Pt(111) en Na_2CO_3 0.1M + KI cM: cargas totales Q_T y Q_C sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa, Q_1 y Q_2 asociadas a la primera y segunda zona, y la diferencia ΔQ entre la carga en presencia y en ausencia de aniones ioduro.

$c/$ M	$Q_T/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	$Q_C/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	$Q_1/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	$Q_2/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\Delta Q/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
0	353	309	155	154	-
10^{-5}	324	281	158	123	29
10^{-4}	289	245	-	-	64
3×10^{-4}	297	252	-	-	56
5×10^{-4}	294	249	-	-	59
10^{-3}	296	252	-	-	57
0.3	293	248	-	-	60

3.1.3. Caracterización en disoluciones de NaOH.

El voltograma característico y estable de un electrodo Pt(111) tratado a la llama e introducido en NaOH 0.1M, muestra dos zonas bien diferenciadas (Figura 3.3, línea discontinua, ----). La primera zona entre 0.04 y 0.4V corresponde al hidrógeno débilmente adsorbido. La carga eléctrica asociada a esta zona es $155 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ tras corrección de la doble capa. La carga eléctrica total medida entre 0.04 y 0.89V es $307 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ tras corrección de la doble capa, este valor vuelve a ser mayor que el teórico para una estructura superficial Pt(111), y por tanto, se puede suponer que existen varios procesos involucrados entre 0.04 y 0.89V al igual que ocurría en disoluciones de

NaHCO_3 y Na_2CO_3 . La zona entre 0.5 y 0.89V puede asignarse tentativamente a hidrógeno fuertemente adsorbido junto con alguna contribución de oxidación superficial. Esta asignación será comprobada con la adsorción específica de aniones.

El efecto de la adsorción electroquímica de oxígeno hasta valores de 1.3V no modifica el perfil voltamétrico correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno (ver Figura 3.12). En esta figura se observa un pico a 1.03V correspondiente a la adsorción electroquímica de oxígeno; la correspondiente desorción se produce en un pico irreversible que se solapa con el pico catódico a 0.77V. Este comportamiento es muy parecido al observado en disoluciones de carbonato sódico; ambos medios presentan gran similitud en los voltagramas (Figuras 3.8 y 3.12 respectivamente).

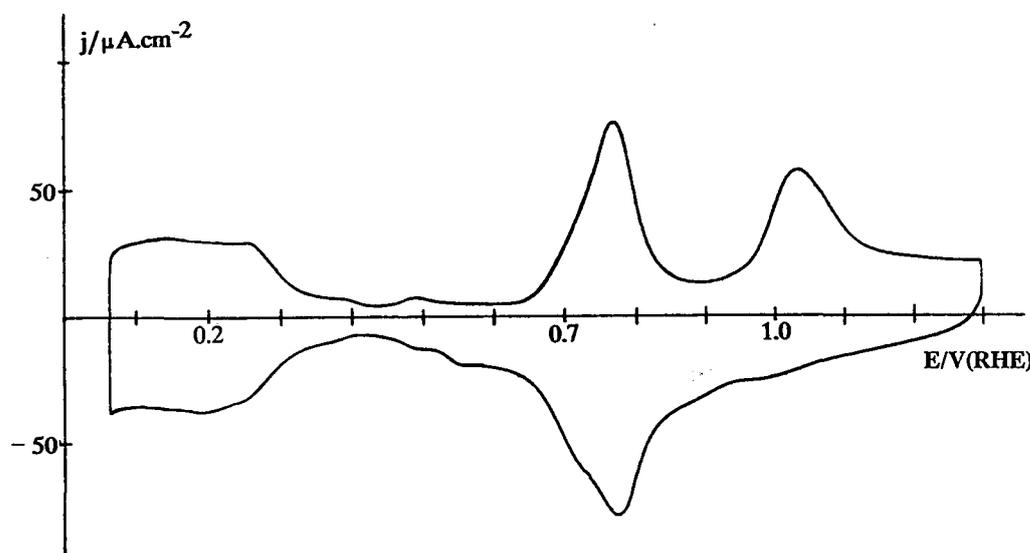


Figura 3.12. Voltagrama estabilizado de un electrodo Pt(111) hasta 1.3V. NaOH 0.1M, $v = 50$ mV/s.

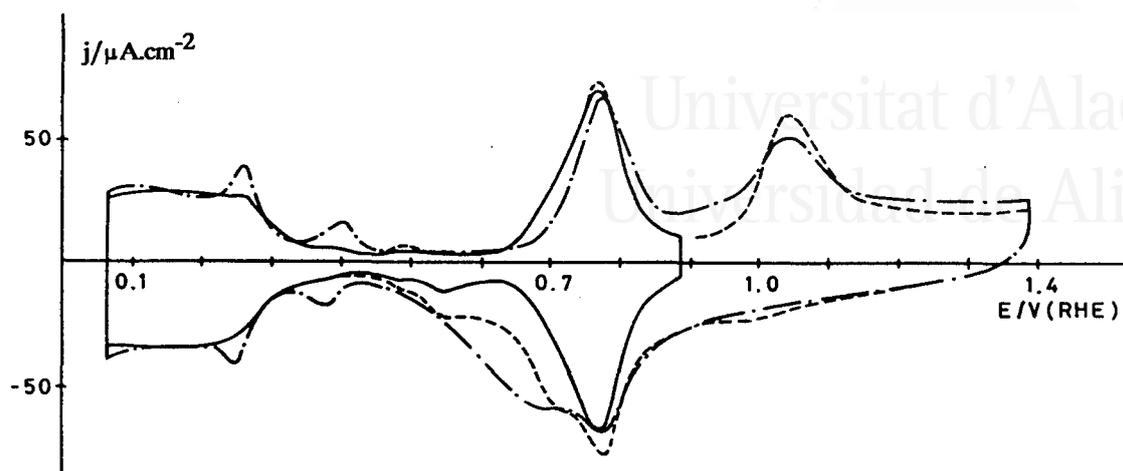


Figura 3.13. Voltagramas obtenidos con un electrodo Pt(111) en NaOH 0.1M. (—) voltagrama estabilizado entre 0.06 y 0.89V, primer barrido (---) y tras varios barridos (-.-) de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.4 V/RHE. Efecto en los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno.

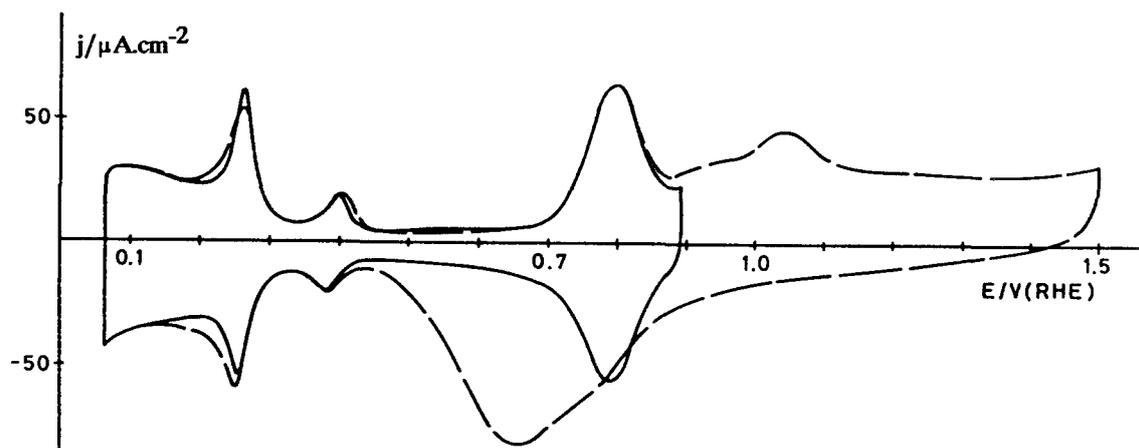


Figura 3.14. Voltagrama de un electrodo Pt(111) tras varios ciclos hasta 1.5 V/ERH (---); (—) barrido tras la oxidación entre 0.06 a 0.89 V/RHE. NaOH 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$.

El efecto de la adsorción electroquímica de oxígeno a altos recubrimientos se observa en la Figura 3.13. Si se alcanza un valor de potencial de 1.4V, la distribución de los estados de adsorción superficiales se ve modificada, lo que se manifiesta claramente en la región del hidrógeno débilmente adsorbido (0.06-0.4V). Cuando se realiza un solo barrido hasta 1.4V, únicamente se observa un pequeño cambio en la forma del voltograma, indicando una ligera modificación de la estructura superficial inicial del Pt(111). Después de varios barridos el perfil voltamétrico se ve fuertemente modificado (Figura 3.13). El principal cambio observado es la aparición de picos de adsorción-desorción de hidrógeno a 0.26 y 0.4V indicativos de la presencia de sitios (110) y (100), (estas orientaciones se analizarán en los apartados 3.2 y 3.3).

Si se aumenta el potencial hasta 1.5V se produce una modificación más rápida y mayor en el voltograma (Figura 3.14). Si después de varios ciclos a 1.5V (Figura 3.14) el barrido se restringe de nuevo a la zona comprendida entre 0.06 y 0.89V, no se obtiene el voltograma característico del Pt(111) (Figura 3.3, línea discontinua, ----). Para obtener este voltograma es necesario someter al electrodo de nuevo al tratamiento térmico.

Como hemos dicho en la introducción, Wagner y Ross [9] asociaron el pico a 0.77V a la adsorción de OH^- que, considerando la zona de potencial en la que aparece, podría ser una explicación razonable. Sin embargo, esta asignación no explica la estabilidad de la estructura superficial cuando el electrodo se cicla hasta 1.3V (Figura 3.12). Así, si el pico ancho a 0.77V corresponde a adsorción de OH^- (recubrimiento de 0.54), el proceso de oxidación que existe a altos potenciales (1.3V, ver Figura 3.12) podría corresponder a la formación de PtO con un recubrimiento de 0.48. Las reacciones de formación-reducción de PtO modificarían la estructura superficial, causando su reconstrucción; sin embargo este fenómeno no aparece hasta 1.4V (Figura 3.12).

Además, si admitimos la explicación de Wagner y Ross tendríamos que aceptar que el proceso de adsorción-desorción de OH^- a un recubrimiento de 0.54 es altamente reversible, lo cual es poco probable.

3.1.3.1. Efecto de la adsorción específica de aniones en NaOH.

La adición de KCl ó KBr a la disolución de NaOH 0.1M en concentraciones inferiores de 0.3M, obviamente no produce ningún cambio en el perfil voltamétrico. Este hecho indica que los aniones cloruro y bromuro no se adsorben específicamente en la superficie de Pt(111) en este medio. Es necesario utilizar un anión cuya adsorción específica sea más fuerte que los anteriores (bromuro y cloruro), por este motivo se ha utilizado yoduro.

La Figura 3.15 presenta el efecto de la adición de KI (hasta 3×10^{-5} M) en el comportamiento electroquímico del electrodo Pt(111) en disolución de NaOH 0.1M. En esta figura pueden observarse los siguientes hechos: i) la disminución de la carga y la altura correspondiente al pico ancho a 0.77V, ii) el desplazamiento de este pico hacia potenciales más positivos, y iii) la aparición de una corriente de adsorción-desorción en la zona de la doble capa que aumenta con la concentración de KI. Los voltagramas aparecen asimétricos en esta zona para bajas concentraciones de KI (Figura 3.15).

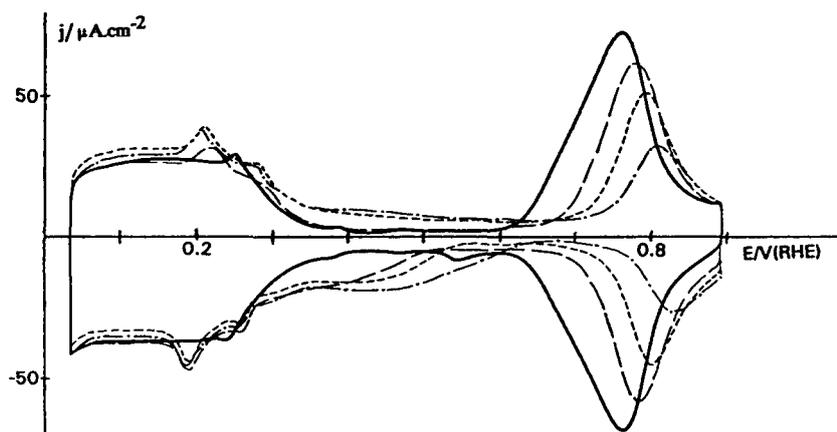


Figura 3.15. Voltagramas de un electrodo Pt(111) tratado a la llama en disoluciones de NaOH 0.1M + KI *c*: — *c* = 0 M; - - - *c* = 10^{-5} M; --- *c* = 2×10^{-5} M; -.-.- *c* = 3×10^{-5} M. $v = 50$ mV/s.

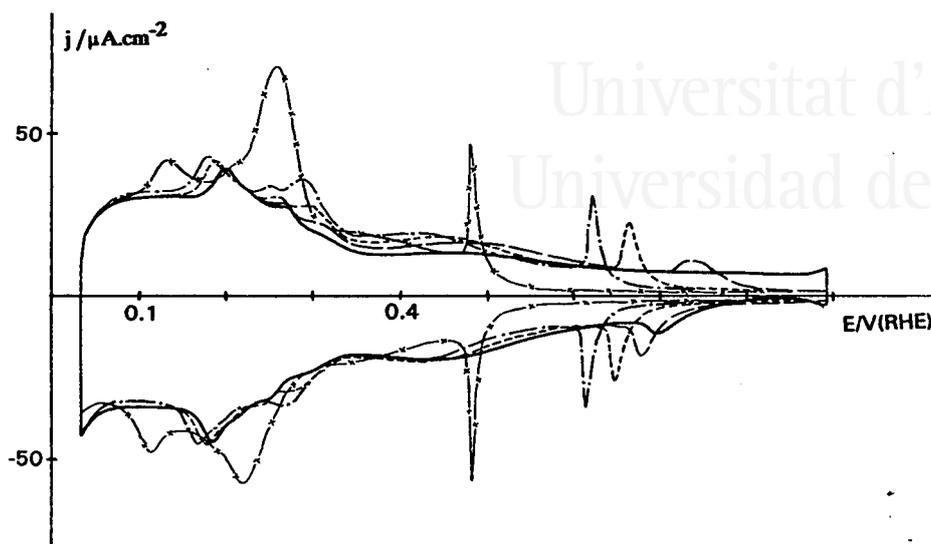


Figura 3.16. Voltagramas de un electrodo Pt(111) tratado a la llama en disoluciones de NaOH 0.1M + KI c : — $c = 6 \times 10^{-5}$ M; - - - $c = 10^{-4}$ M; ---- $c = 3 \times 10^{-4}$ M; - . - . - $c = 10^{-3}$ M; -x-x- $c = 0.1$ M. $v = 50$ mV/s.

La Figura 3.16 muestra el comportamiento cuando la concentración de KI varía entre 6×10^{-5} M y 0.1M. Se observa la desaparición del pico ancho a 0.77V y la aparición, para una concentración de KI 10^{-4} M, de dos picos que son casi reversibles a 0.7V. Un aumento en la concentración del anión produce un desplazamiento de estos picos a potenciales menos positivos aumentando la reversibilidad del proceso, de tal forma, que para una concentración de KI de 10^{-3} M, estos picos aparecen totalmente reversibles a 0.62V. Al aumentar la concentración de KI desde 10^{-3} M hasta 0.1 M, los picos reversibles que aparecían a 0.62V se van desplazando hacia potenciales menos positivos, manteniendo su alta reversibilidad. Para KI 0.1M aparecen además dos picos claramente desarrollados a 0.26 y 0.13V en la zona del hidrógeno débilmente adsorbido.

La Tabla 3.4 recoge la carga eléctrica total medida entre 0.04 y 0.89V, con (Q_C) y sin (Q_T) corrección de la doble capa, correspondiente a los voltagramas presentados en las Figuras 3.14 y 3.15. Puede observarse que la carga eléctrica (Q_C) disminuye con el aumento de la concentración de yoduro alcanzando un valor prácticamente constante (238-242 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) a partir de 6×10^{-5} M KI. Este valor es muy cercano al teórico para un electrón por sitio de adsorción en una superficie Pt(111) (241 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

Tabla 3.4: Valores de las cargas eléctricas medidas en las Figuras 3.14 y 4.15 para Pt(111) en NaOH 0.1M + KI cM: carga total Q_T y Q_C sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa, Q_1 y Q_2 asociadas a la primera y segunda zona respectivamente, y la diferencia ΔQ entre la carga total en presencia y en ausencia de aniones yoduro.

$c/$ M	$Q_T/$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$Q_C/$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$Q_1/$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$Q_2/$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\Delta Q/$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
0	363	307	148	159	-
10^{-5}	339	283	169	114	24
2×10^{-5}	324	268	186	83	39
3×10^{-5}	309	253	204	49	54
6×10^{-5}	295	239	-	-	68
10^{-4}	294	238	-	-	69
3×10^{-4}	299	243	-	-	64
10^{-3}	298	242	-	-	65
0.1	297	241	-	-	66

Este resultado es similar al obtenido en disoluciones de bicarbonato y carbonato. El anión ioduro, por tanto, produce la separación de los procesos superpuestos en el pico ancho a 0.77V en NaOH 0.1M. Así, la existencia de una especie adsorbida oxigenada podría ser responsable del exceso de carga eléctrica que existe en NaOH (ΔQ), en ausencia de KI. Este exceso de carga eléctrica alcanza un valor medio de 66 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (intervalo de concentración entre 6×10^{-5} M y 0.1M).

3.1.5. Estudio comparativo del comportamiento del Pt(111) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH.

Los voltagramas de un electrodo Pt(111) para los tres medios alcalinos estudiados (Figura 3.3) muestran dos zonas bien diferenciadas, como en el caso de disoluciones de HClO_4 [2,18] y HF [9].

Tabla 3.5: Comparación de los valores de las cargas eléctricas medidas para Pt(111) en ausencia de KBr ó KI en los tres medios alcalinos: carga total Q_T y Q_C sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa, Q_1 y Q_2 asociadas a la primera y segunda zona respectivamente, y relación de cargas Q_2 y Q_C .

	$Q_T/$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$Q_C/$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$Q_1/$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$Q_2/$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	Q_2/Q_C
NaOH	363	307	148	159	0.52
Na_2CO_3	353	309	155	154	0.49
NaHCO_3	330	289	152	137	0.47

De la comparación de las cargas eléctricas medidas en cada medio (NaHCO_3 pH=9.5, Na_2CO_3 pH=11.5 y NaOH pH=12.5) en ausencia de KBr ó KI (Tabla 3.5) puede deducirse: i) todas las cargas eléctricas tras corrección de la doble capa (Q_C) son mayores que el valor teórico considerando un electrón por sitio de adsorción para una superficie de Pt(111); ii) la carga eléctrica asociada al hidrógeno débilmente adsorbido

(Q_1) es prácticamente independiente de la naturaleza de la disolución alcalina utilizada y es muy cercana al valor obtenido en disoluciones de HClO_4 [2,18] y HF [9], y iii) la carga eléctrica relacionada con la segunda zona a potenciales más positivos (Q_2) disminuye en el sentido NaOH , Na_2CO_3 y NaHCO_3 . iv) La relación entre la carga eléctrica (Q_2) y la carga total (Q_C) es muy parecida para los tres medios alcalinos estudiados, si bien disminuye ligeramente al pasar desde NaOH a NaHCO_3 , como se recoge en la Tabla 3.5).

Estos resultados y fundamentalmente los valores de carga eléctrica asociada a la segunda zona (Q_2) pueden indicar una disminución en la cantidad de especie oxigenada adsorbida al pasar de NaOH al NaHCO_3 . Este hecho puede asociarse no sólo a la disminución del pH sino también a la existencia de adsorción específica del anión bicarbonato. La evidencia de la adsorción específica de los aniones HCO_3^- está soportada por los siguientes hechos: i) en disoluciones de NaHCO_3 , el voltograma del Pt(111) muestra un desplazamiento de la segunda zona hacia potenciales menos positivos (Figura 3.3) que los obtenidos en el caso de disoluciones de Na_2CO_3 y NaOH . ii) En disoluciones de NaHCO_3 , la oxidación superficial del Pt(111) hasta 1.3V está inhibida (Figura 3.5). La corriente asociada con la oxidación de la superficie comienza aproximadamente a 1.5V mientras que en disoluciones de Na_2CO_3 y NaOH esta oxidación presenta claramente un pico a 1.03V. Este efecto no puede ser producido exclusivamente por la disminución del pH de la disolución.

El efecto de la adsorción específica de aniones ioduro y bromuro en el comportamiento del Pt(111) es muy parecido en los tres medios alcalinos. Un aumento en la concentración del anión produce: i) una disminución en la carga eléctrica total (Q_C), alcanzando un valor, tras la corrección de la carga asociada a la doble capa, que es muy cercano al teórico para un electrón por sitio de adsorción en una superficie Pt(111)-(1x1). ii) Para bajas concentraciones del anión, se observa un cambio en el perfil voltamétrico correspondiente a la zona a potenciales más positivos, mientras que la zona a potenciales menos positivos (zona correspondiente al hidrógeno débilmente

adsorbido) prácticamente no se ve modificada a concentraciones no muy elevadas de anión, y iii) a altas concentraciones se observa un desplazamiento hacia potenciales menos positivos de la zona a altos potenciales (segunda zona) y el voltograma es reversible y muy parecido en las tres disoluciones alcalinas.

Tabla 3.6: Comparación de los valores de carga eléctrica de la Tabla 3.5 para un electrodo Pt(111) ($Q' = Q - \Delta Q$) a las que se les ha restado la carga asociada con las especies oxigenadas en ausencia de KBr ó KI (valor medio de ΔQ) en los tres medios alcalinos.

	$Q'_T /$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$Q'_C /$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$Q_1 /$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\Delta Q /$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$Q'_2 /$ $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	Q'_2 / Q'_C
NaOH	297	241	148	66	93	0.39
Na ₂ CO ₃	294	250	155	59	95	0.38
NaHCO ₃	288	247	152	42	95	0.38

La Tabla 3.6 muestra los valores de las cargas eléctricas, presentadas en la Tabla 3.5, corregidas con respecto al valor de la carga eléctrica asociada a la especie oxigenada que aparece como proceso solapado en el pico ancho de la segunda zona ($Q' = Q - \Delta Q$) en cada electrolito. También se incluye en la Tabla 3.6 el valor medio de ΔQ (carga eléctrica asociada con la adsorción de especies oxigenadas) obtenido para las tres disoluciones alcalinas estudiadas. Puede observarse que la carga eléctrica asociada con la segunda zona (Q'_2), que ha sido tentativamente asignada al hidrógeno fuertemente adsorbido, alcanza un valor muy parecido en los tres medios alcalinos (93-95 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Además, la relación entre las cargas eléctricas una vez corregidas (Q'_2/Q'_C) son también muy parecidas y alcanzan un valor muy cercano al obtenido en medio ácido sulfúrico (1/3) [17].

ΔQ aumenta con el pH, resultado que está de acuerdo con la hipótesis de que este exceso de carga está producida por la adsorción de especies oxigenadas sobre la superficie (oxidación superficial) que está favorecida por el aumento del pH.

La carga total (sin corrección de la carga asociada a la doble capa) medida incluyendo la corrección de la carga eléctrica debida a la formación del óxido (Q_T), así como el perfil voltamétrico, son en una buena aproximación, casi independientes de la naturaleza del anión.

Tabla 3.7: Comparación de las cargas eléctricas totales sin corrección de la carga asociada a la doble capa (Q_T) para el Pt(111) en diferentes electrolitos, obtenidas tras corrección de las cargas eléctricas asociadas con la especie oxigenada en el caso de los electrolitos estudiados en este trabajo.

	$Q_T^*/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$
NaOH 0.1M	297
NaOH 0.1M + KI 0.1M	297
Na ₂ CO ₃ 0.1M	294
Na ₂ CO ₃ 0.1M + KI 0.3M	293
NaHCO ₃ 0.1M	288
NaHCO ₃ 0.1M + KBr 0.3M	289
H ₂ SO ₄ 0.5M	295 [3]
HClO ₄ 0.1M	290 [18]
HClO ₄ 0.1M + KCl 10 ⁻² M	290 [18]

* Datos de este trabajo salvo que se indique referencia.

Así, la Tabla 3.7 presenta los valores de la carga eléctrica total para diferentes electrolitos ácidos y alcalinos. Todos los valores están comprendidos en el rango 288-297 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Estos resultados experimentales prueban que la naturaleza del anión estudiado no tiene especificidad con respecto a su contribución a la carga eléctrica total. Este hecho está, además, de acuerdo con la hipótesis de que la posible contribución de la carga eléctrica transferida del anión a la carga total si existe, es despreciable.

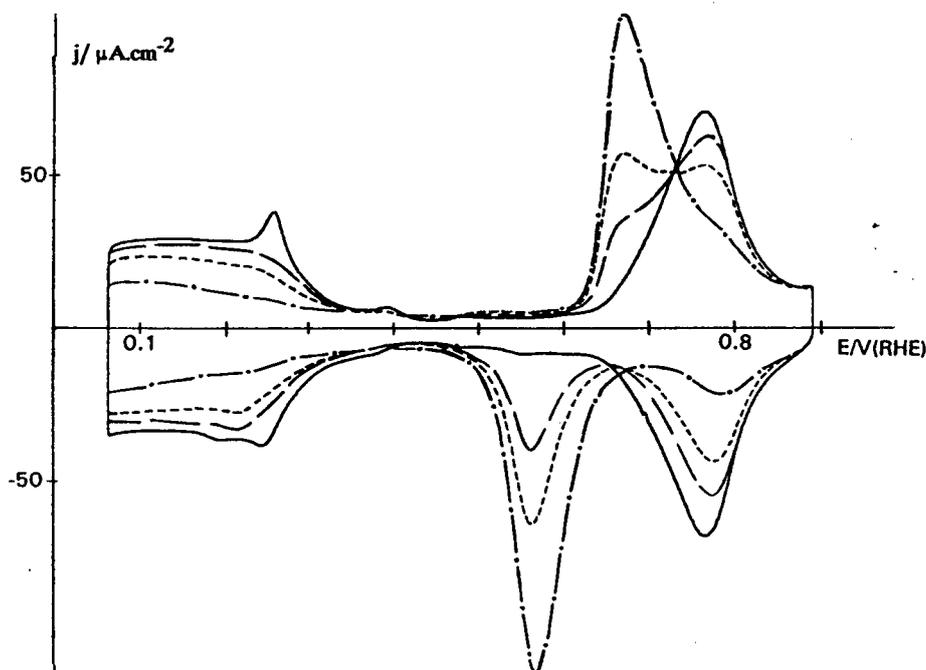


Figura 3.17. Voltagramas de un electrodo Pt(111) tratado a la llama en NaOH 0.3M + Na₂SO₄ 10⁻²M. $v = 50$ mV/s. Tiempos de ciclado: (—) 3 min, (— —) 13 min, (— · —) 24 min y (— · — ·) 60 min.

3.1.6. Comportamiento del Pt(111) en presencia de aniones sulfato en disoluciones de NaOH.

Durante el estudio de la influencia del tipo de anión en el comportamiento del Pt(111) en medio NaOH, se observó una "modificación anómala" del perfil voltamétrico cuando este electrodo se ciclaba en disoluciones de NaOH+Na₂SO₄. Este apartado expone el estudio de esta modificación anómala que no se observa con las otras

orientaciones del platino en las mismas condiciones, de ahí que la hallamos denominado "anómala".

La Figura 3.17 muestra el efecto en el comportamiento voltamétrico del Pt(111) ciclado entre 0.06 y 0.89V en una disolución NaOH 0.3M+Na₂SO₄ 10⁻²M. El perfil voltamétrico cambia con el tiempo de ciclado mostrando la progresiva aparición de un pico catódico a 0.56V y un pico anódico a 0.67V. Estos picos se denominarán de ahora en adelante como "picos irreversibles". Al mismo tiempo los picos anódico y catódico a 0.77V disminuyen y puede observarse, que la carga correspondiente al hidrógeno débilmente adsorbido entre 0.06 y 0.4V disminuye progresivamente.

Tabla 3.8: Variación de la carga eléctrica total para Pt(111) Q_T y Q_C , sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa con el tiempo de ciclado entre 0.06 y 0.89V, en NaOH 0.3M + Na₂SO₄ 10⁻²M.

t(min)	$Q_T(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$Q_C(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$
3	358	301
8	357	300
13	356	298
24	349	292
33	345	288
43	348	290
60	340	282

La Tabla 3.8 muestra la evolución con el tiempo de ciclado (t) de la carga eléctrica total sin (Q_T) y con (Q_C) corrección de la carga asociada a la doble capa (ambas medidas entre 0.06 y 0.89V). Puede observarse que estos valores permanecen prácticamente constantes durante el tiempo de ciclado estudiado (se observa una disminución máxima del 5-6% tras 60 min de ciclado que puede deberse a una pequeña contaminación como consecuencia del elevado del tiempo de ciclado).

Un aumento de la concentración de sulfato ó de NaOH favorece la aparición de los picos irreversibles, disminuyendo el tiempo de ciclado necesario para su observación.

En la Figura 3.18 se ha representado la carga eléctrica total correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno (medida a partir de la carga de hidrógeno débilmente adsorbido y considerando ésta como $2/3$ de la carga total) frente a la carga asociada con el pico catódico a 0.56V. Se observa una variación lineal de pendiente unidad. Este resultado nos indica, por tanto, que se produce la transferencia de un electrón por sitio de hidrógeno bloqueado por especie adsorbida responsable de los picos (sitio de adsorción).

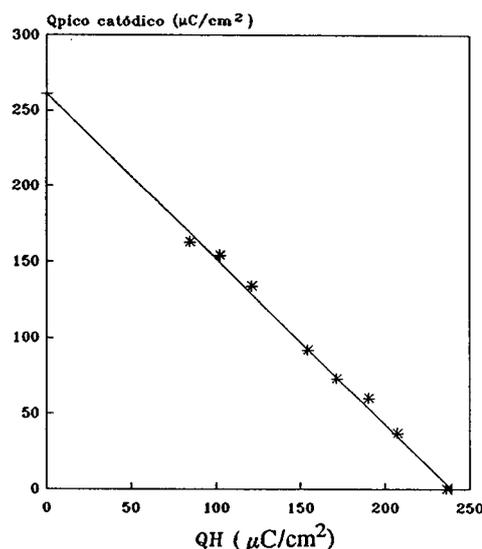


Figura 3.18. Representación de la carga eléctrica correspondiente al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno frente a la carga eléctrica asociada con el pico catódico a 0.56V.

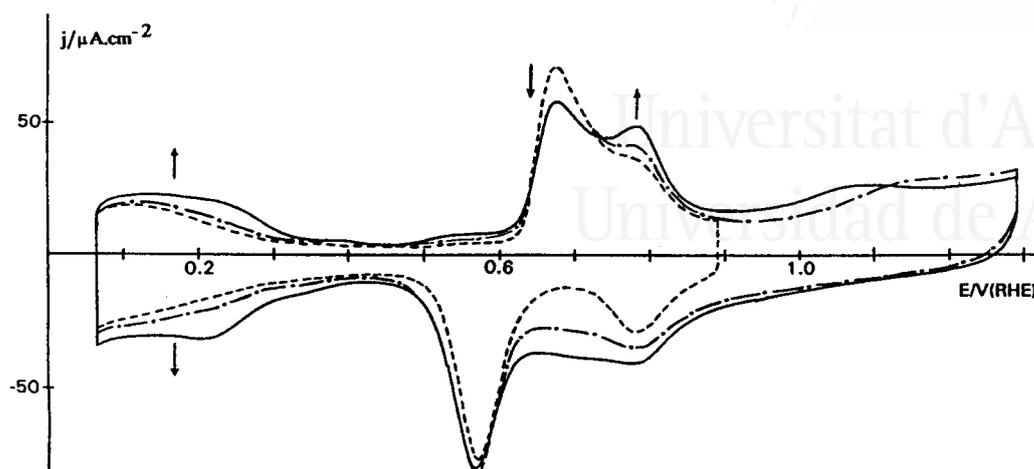


Figura 3.19. Voltagramas de un electrodo Pt(111) en NaOH 0.3M + Na₂SO₄ 10⁻²M. (-----) tras 60 min de ciclado entre 0.06 y 0.89V, (— · — · —) primer y (——) vigésimo ciclo hasta 1.3V. $v = 50$ mV/s.

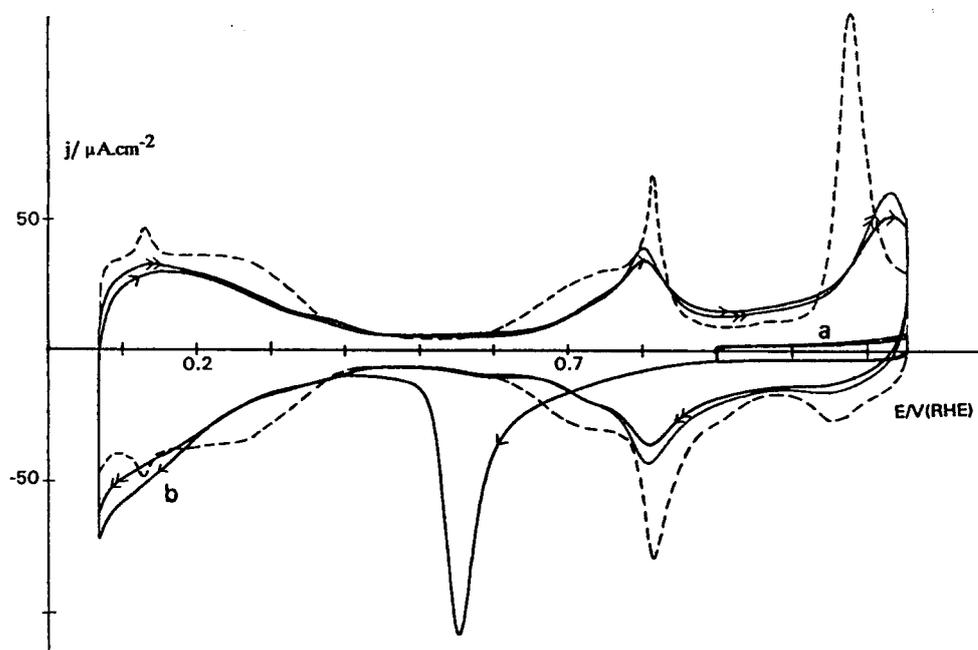


Figura 3.20. Voltagramas de un electrodo Pt(111) tomado en las condiciones de la Figura 3.17 (— · — · —) e introducido a 0.9V en HClO₄ 0.1M. $v = 50$ mV/s. (-----) voltograma estabilizado en HClO₄ 0.1M.

Programa de polarización:

(a) 0.9 → 1.16 → 0.89 (2 barridos); (b) 0.9 → 0.06 → 1.16 →

0.9V (3 barridos); (——→) primer y (——→) segundo barridos.

Efecto sobre los picos irreversibles de:***Adsorción-desorción repetida de oxígeno electroquímico.***

La Figura 3.19 muestra el efecto sobre los "picos irreversibles" del aumento del límite superior de potencial hasta 1.3V. El estado inicial del electrodo, antes de aumentar el potencial, corresponde a la línea punteada de la Figura 3.19. Puede observarse que el pico de oxidación superficial a 1.03V, característico de esta superficie Pt(111) en NaOH (Figura 3.12), está significativamente bloqueado y aparece ligeramente desplazado hacia potenciales más positivos. Cuando se realizan varios ciclos entre 0.06 y 1.3V, se observa una disminución de los picos irreversibles, a la vez que el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno aumenta.

Oxígeno.

Cuando el electrodo, mostrando los "picos irreversibles", se pone en contacto con oxígeno (procedente del aire ó agua ultrapura) sigue manteniendo este comportamiento.

Medio ácido.

Los "picos irreversibles" permanecen estables tras 24 h en disolución de HClO₄ ó H₂SO₄ a circuito abierto.

Con el fin de profundizar en el comportamiento electroquímico de estos picos irreversibles, se ha estudiado su evolución en HClO₄ 0.1M. El electrodo mostrando los picos irreversibles (Figura 3.17, tras 60 min de ciclado) se introduce a un potencial controlado de 0.9V en HClO₄ 0.1M. La Figura 3.20 muestra el voltograma obtenido cuando el barrido de potencial se inicia hacia potenciales positivos, ciclando el electrodo entre 0.9 y 1.16V (curva a). Se observa el bloqueo total del proceso de adsorción de oxígeno. Después de estos ciclos (curva a), se disminuye el límite inferior de potencial hasta 0.06V, observándose durante el primer barrido negativo un pico catódico puntiagudo a 0.55V seguido del proceso de adsorción-desorción de hidrógeno a potenciales menos positivos (curva b). En los siguientes ciclos entre 0.06 y 1.16V, no

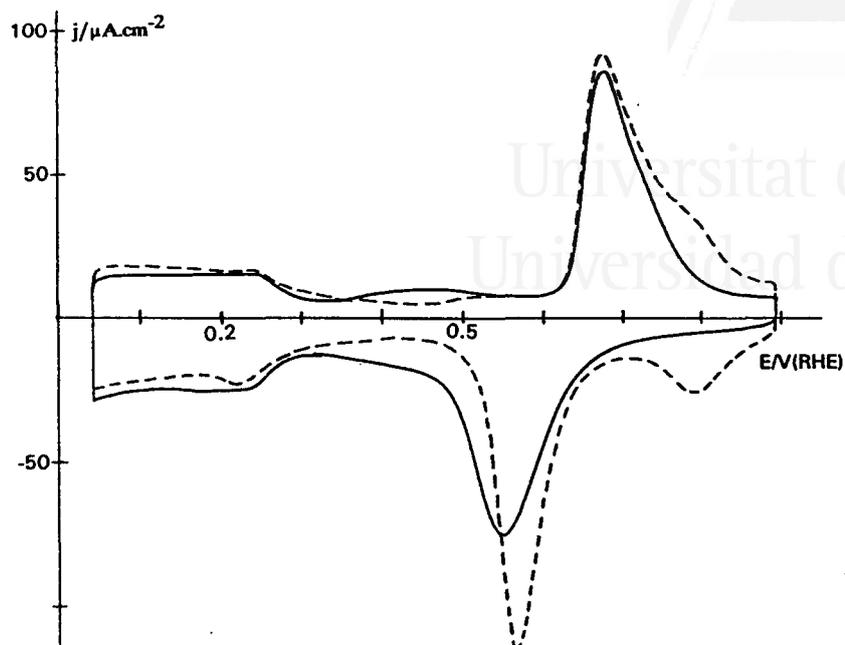


Figura 3.21. Voltagramas de un electrodo Pt(111) en NaOH 0.3M + Na₂SO₄ 10⁻² M + KI *c*: (-----) *c* = 0, (————) *c* = 10⁻³M. *v* = 50 mV/s.

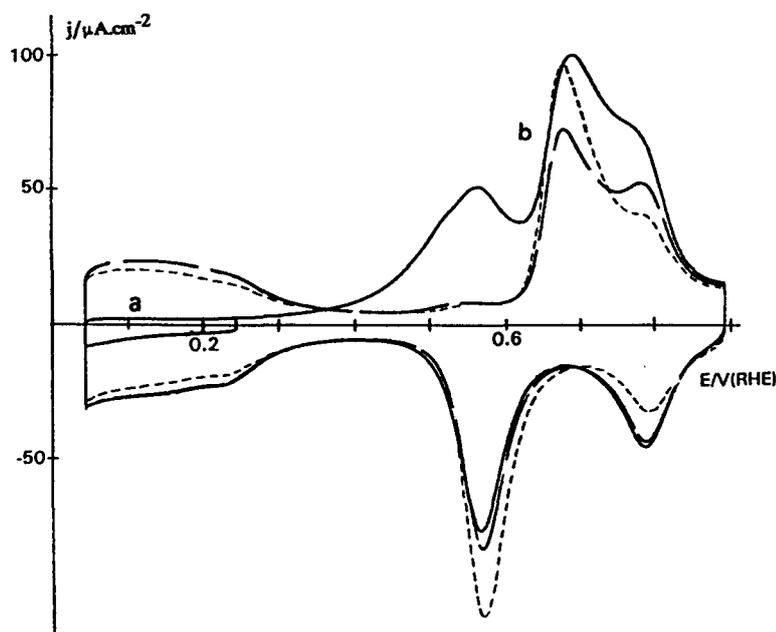


Figura 3.22. Comportamiento voltamétrico de CO irreversiblemente adsorbido sobre Pt(111) con el par de picos irreversibles. (-----) estado inicial antes de la adsorción de CO. NaOH 0.3M+Na₂SO₄ 10⁻²M. *v* = 50 mV/s.

Programa de polarización:

(a) 0.2 (2 min) → 0.04 → 0.25 → 0.04V; (b) 0.04 → 0.89 → 0.04V (2 barridos); (————) primer y (———) segundo ciclos.

se alcanza totalmente el voltagrama característico del Pt(111) en HClO_4 , como se observa en la Figura 3.20, en la que además, se ha representado con línea punteada el voltagrama característico en este medio ácido perclórico. El pico catódico a 0.55V debemos asociarlo a la reducción de la especie adsorbida responsable de los "picos irreversibles".

Si este estudio se realiza en medio sulfúrico se observa el mismo comportamiento, aparición de un pico catódico muy similar tanto en forma como en potencial al obtenido en medio perclórico.

Adsorción específica del anión ioduro.

La presencia del anión ioduro en la disolución elimina muy lentamente los picos irreversibles. La Figura 3.21, línea continua, muestra el efecto de la presencia de I^- en los picos irreversibles formados en $\text{NaOH } 0.3\text{M} + \text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-2}\text{M}$. Puede observarse la desaparición de los pequeños picos a 0.8V (picos anódico y catódico de la Figura 3.21, línea discontinua), así como el aumento de la carga a potenciales menos positivos (entre 0.35 y 0.55V). El hidrógeno débilmente adsorbido no se ve prácticamente modificado por la presencia del I^- . Sin embargo, se produce una disminución de $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ en la carga total medida entre 0.06 y 0.89V. De acuerdo con el apartado 3.1.3.1 [19], esta disminución podría asociarse a un desplazamiento a potenciales más positivos de especies oxigenadas adsorbidas sobre el electrodo como consecuencia de la adsorción del anión I^- . Luego, el aumento de carga a potenciales menos positivos (0.35-0.55V) puede asociarse con un desplazamiento del hidrógeno fuertemente adsorbido, que todavía está presente sobre el electrodo en presencia de las especies adsorbidas responsables de los picos irreversibles.

Adsorción irreversible de CO.

La Figura 3.22 muestra el perfil voltamétrico de la oxidación de CO adsorbido irreversiblemente sobre un electrodo que presenta los "picos irreversibles". En esta figura puede observarse que el hidrógeno débilmente adsorbido, que permanece sobre

el electrodo en presencia de las especies responsables de los picos irreversibles, se ve totalmente bloqueado por el CO adsorbido (curva a). La oxidación de éste da lugar a varios picos entre 0.4 y 0.89V (curva b). Tras la oxidación del CO adsorbido el electrodo mantiene los picos irreversibles (Figura 3.22, ————, segundo barrido del programa b) aunque han disminuido respecto al estado inicial (-----). Se necesitan varios experimentos como el descrito en esta figura para la desaparición total de los "picos irreversibles".

Adsorción irreversible de metanol.

La adsorción irreversible de metanol a 0.2V produce un efecto parecido al obtenido con el CO adsorbido. Sin embargo, la desaparición de los "picos irreversibles" es más lenta que en el caso del CO, probablemente debido a la menor cantidad de CO adsorbido formado en el caso del metanol.

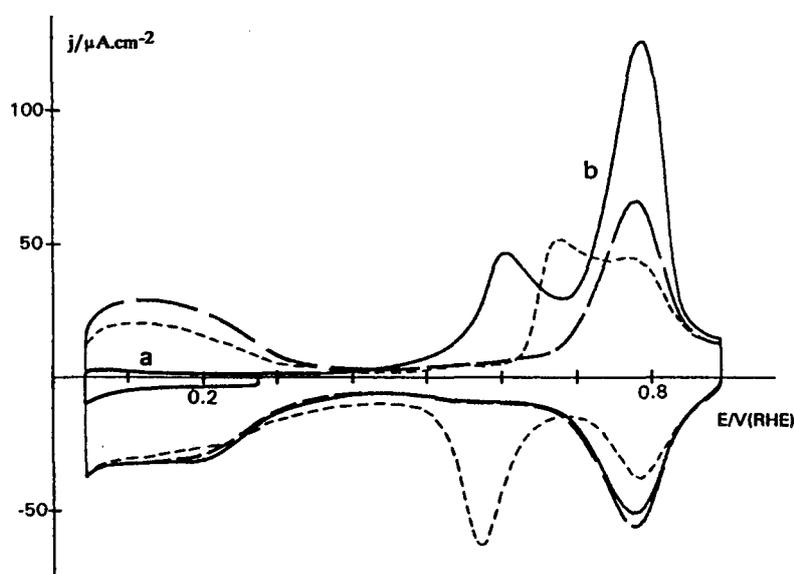


Figura 3.23. Comportamiento voltamétrico de la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(111) con los picos irreversibles. (-----) estado inicial antes de la adsorción en NaOH 0.3M + Na₂SO₄ 10⁻²M. $v = 50$ mV/s. Programa de polarización: (a) 0.04 (2 min) \rightarrow 0.28 \rightarrow 0.03V; (b) 0.03 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.03V (2 barridos); (————) primer y (— — — —) segundo barridos.

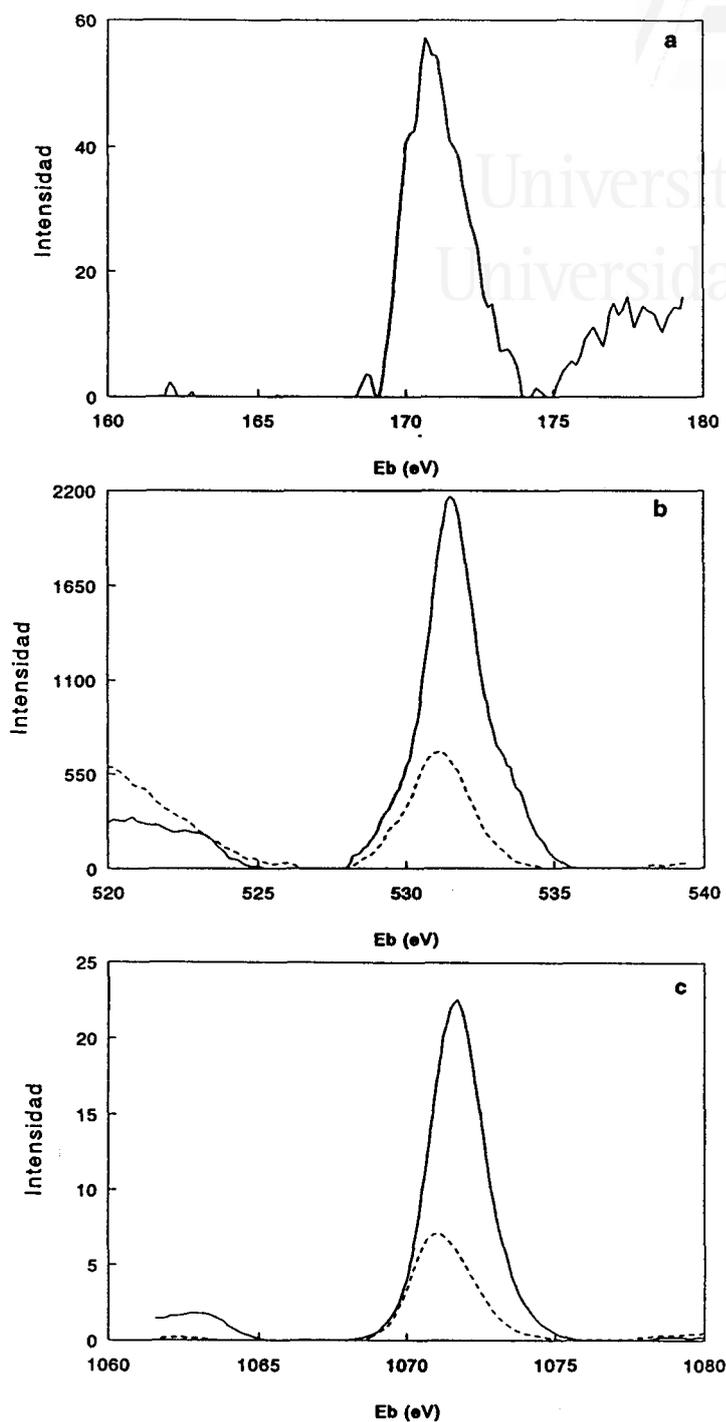


Figura 3.24. Espectros XPS de un electrodo Pt(111) tras emersión a 0.62V de NaOH 0.3M (—) y de NaOH 0.3M + Na₂SO₄ 0.1M (---) tras 1h de ciclado entre 0.04 y 0.89V. (a) S 2p, (b) O 1s y (c) Na 1s.

Adsorción irreversible de formaldehído.

La adsorción irreversible de formaldehído en este medio también da lugar a CO adsorbido (capítulo VI) pero a diferencia del CO y el metanol, la adsorción irreversible de éste a potenciales menores ó iguales a 0.2V, produce la eliminación total de dichos picos durante la primera adsorción (Figura 3.23). Sin embargo, no se obtiene el voltograma característico del Pt(111) en NaOH sino que todavía aparece parcialmente bloqueado.

3.1.6.3. Estudio realizado mediante LEED y XPS.

Con el fin de conocer el efecto de los picos irreversibles sobre la estructura superficial del Pt(111) y la naturaleza de las especies adsorbidas responsables de los picos irreversibles, se realizaron difractogramas LEED y espectros XPS de la superficie tras ponerla en contacto con NaOH 0.3M y NaOH 0.3M + Na₂SO₄ 0.1M (en este último electrolito tras 1 h de ciclado entre 0.06 y 0.89V).

Los espectros XPS obtenidos para el electrodo sacado de la disolución a 0.62V, tras obtener un voltograma como el de la Figura 3.17 tras 60 min de ciclado, se muestran en la Figura 3.24. Estos espectros han sido realizados tras lavar el electrodo con agua pirolítica y transferir la muestra a la cámara de ultra alto vacío. La emisión del nivel S-2p muestra la presencia de una especie adsorbida sobre la superficie que contiene azufre. Junto con el pico del S-2p, pueden detectarse picos correspondientes al O-1s y Na-1s (Figura 3.24 b y c). Las energías de enlace del Pt-4f_{7/2}, O-1s, Na-1s y S-2p se recogen en la Tabla 3.9. La comparación de las energías de enlace del pico S-2p con los datos recogidos de la ref.20 (Tabla 3.10) indican que el pico S-2p está desplazado hacia energías de enlace muy altas (Figura 3.24 a). Este resultado sugiere que el S adsorbido en la superficie de Pt tiene un entorno más electronegativo que el que presenta en el anión SO₄²⁻.

Tabla 3.9: Energías de enlace del Pt 4f_{7/2}, O 1s, Na 1s y S 2p de los espectros XPS de la Figura 3.24.

	Pt 4f _{7/2} /eV	O 1s /eV	Na 1s /eV	S 2p /eV
0.3M NaOH	71.2	531.1	1070.9	-
0.3 M NaOH + 0.1M Na ₂ SO ₄	71.2	531.3	1071.6	170.5

Tabla 3.10: Energías de enlace del Pt 4f_{7/2}, O 1s, Na 1s y S 2p tomadas de la referencia [20] para diferentes compuestos.

	Pt 4f _{7/2} /eV	O 1s /eV	Na 1s /eV	S 2p /eV
Na ₂ S ₂ O ₃	-	531.4	-	<u>SS</u> 161.4 <u>SS</u> 167.5
Na ₂ SO ₃	-	531.5	-	166.2
Na ₂ SO ₄	-	531.9	1070.7-1071.3	168.5
Na ₂ S	-	-	-	161.6
S _n	-	-	-	164
Pt	70.9	-	-	-

El análisis de la estequiometría del O frente al S en la disolución de NaOH 0.3M + Na₂SO₄ 0.1M es complejo debido a que a la señal del O 1s contribuyen varios compuestos (NaOH, Na₂SO₄ y H₂O). Sin embargo, podemos considerar la relación O/Na en la disolución NaOH 0.3M libre de Na₂SO₄ y así calcular la contribución de la NaOH a la señal correspondiente al O, restando éste valor de la señal total de O 1s podemos obtener la contribución correspondiente a la S-especie adsorbida. La relación O/S obtenida de esta forma es 2.5, lo cual podría corresponder al S₂O₅²⁻; sin embargo, la consideración de este compuesto como especie adsorbida responsable de los picos irreversibles parece poco probable.

El alto valor de la energía de enlace de la S-especie puede explicarse cualitativamente considerando la adsorción del SO₄²⁻. De esta forma, los electrones del anión se transferirían hacia el metal, reduciéndose la densidad electrónica del anión adsorbido y como consecuencia aumentaría la energía de enlace del S. Sin embargo, la situación real es bastante compleja debido a que a la energía de enlace están contribuyendo dos efectos: por un lado el estado final relajado de la especie adsorbida (debido al apantallamiento de los electrones metálicos) y por otro lado el desplazamiento electroquímico [21]. Sin embargo, ambos efectos van en dirección contraria a la observada, es decir, disminuyen la energía de enlace.

Cuando se saca el electrodo tras obtener el voltograma en una disolución NaOH 0.3M a 0.62V, se observa por LEED una estructura superficial (1x1); sin embargo, no se observaron figuras de difracción en el espectro LEED cuando la disolución fue NaOH 0.3 M + Na₂SO₄ 0.1M después de ciclar y obtener los picos irreversibles. Este último resultado sugiere que la superficie del electrodo está cubierta por especies adsorbidas que no permiten observar difractogramas LEED.

Todos estos resultados sugieren que en disoluciones de NaOH+Na₂SO₄ es posible la formación y adsorción de una especie que contiene azufre (S-especie). Esta

adsorción produce un par redox superficial que no se adsorbe sobre las superficies Pt(110) y Pt(100) ya que no se observa este comportamiento en estas orientaciones.

De la constancia en la carga eléctrica total, medida entre 0.06 y 0.89V, y de la disminución en los picos correspondientes a la adsorción-desorción del hidrógeno (Figura 3.17), estas S-especies desplazan progresivamente al hidrógeno de la superficie.

Por otro lado, estas S-especies son electroquímicamente estables en medio alcalino pero en medio ácido se desorben dando lugar a un pico de reducción a 0.55V.

Estas S-especies reaccionan químicamente con el formaldehído produciendo la desaparición de los picos irreversibles.

3.2. Pt(110).

Es sabido que la orientación Pt(110) sufre en fase gas una reconstrucción superficial desde la estructura Pt(110)-(1x1) a Pt(110)-(1x2) y viceversa, ambas observadas por LEED [22].

El problema más importante que se plantea en la interpretación de la reconstrucción superficial es el mecanismo a nivel atómico ó microscópico mediante el cual transcurre el proceso. En este sentido, el modelo más sencillo es el denominado "missing row" que se obtiene considerando la desaparición de una fila de átomos de platino en la estructura (1x1) y originando así la (1x2) (Figura 3.25). Campuzano y col. [23] tuvieron en cuenta el problema de la transferencia de materia introducido por este modelo en esta reconstrucción reversible $(1x1) \rightleftharpoons (1x2)$ y sugieren que esta transición se produce a través de una reacción de orden-desorden, en la cual no se requieren grandes transferencias de materia.

Se sabe que en fase gas, las superficies monocristalinas de muchos metales sufren reestructuración ó reconstrucción bajo la influencia de diferentes tratamientos ó

bien por la adsorción de átomos ó moléculas [24]. Así, la estructura superficial Pt(110)-(1x2) estable en fase gas se transforma en la (1x1) mediante calentamiento en vacío (estudio realizado mediante LEED-AES [22]) ó bajo la influencia de CO adsorbido (estudio realizado por STM) [25-27].

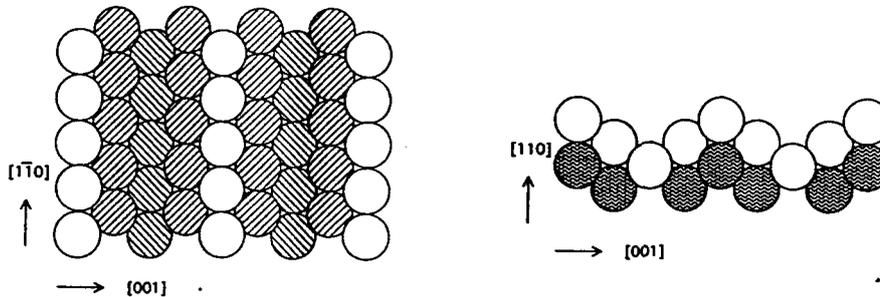


Figura 3.25. Vista lateral y frontal de la estructura superficial (110)-(1x2). Modelo de "missing row".

Los estudios realizados en fase gaseosa permiten utilizar técnicas espectroscópicas mediante las cuales es relativamente sencillo determinar el tipo de estructura superficial existente. Estos estudios indican que la estructura más estable en fase gas es la (1x2). Sin embargo, los estudios realizados en disolución están basados fundamentalmente en experiencias voltamétricas en las que se calcula la carga asociada al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno. Esta carga, se compara con la teórica determinada para las estructuras (1x1) y (1x2) y con los resultados en fase gas. Mediante estas comparaciones se sugiere el tipo de estructura superficial existente en el electrodo en contacto con la disolución. Hay que destacar que se trata de un procedimiento indirecto, que está influenciado por el modelo utilizado para el cálculo de la carga teórica.

Los valores teóricos más aceptados de carga eléctrica asociados al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno son $148 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $222 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para las estructuras

superficiales Pt(110)-(1x1) y Pt(110)-(1x2) respectivamente. Estos valores son los considerados en este trabajo como ya se vieron en el capítulo II.

De este modo, Armand y Clavilier [28] han estudiado esta superficie (110) en medio ácido, mostrando que en H_2SO_4 0.5M se obtienen varios valores de carga asociada al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno, que varían de 222 a $190 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, dependiendo de las condiciones de ciclado del electrodo. Junto con la disminución de la carga con el ciclado, observan un desdoblamiento del inicialmente único estado de hidrógeno a 0.135V en dos estados a 0.125 y 0.145V. Este comportamiento de disminución de la carga, lo han explicado los autores como el efecto de un proceso de reconstrucción parcial de la superficie en las condiciones de la experiencia electroquímica desde una estructura Pt(110)-(1x2) hacia una estructura Pt(110)-(1x1), en donde la estructura (1x2) presenta un 50% más de átomos superficiales. Además, han observado que este grado de reconstrucción superficial aumenta con la adsorción específica de los aniones del electrolito y depende del número de ciclos aplicados.

Yeager y col. [29] han estudiado esta superficie, Pt(110), en HClO_4 0.1M mediante un sistema LEED acoplado a una célula electroquímica. Estos autores deducen que la estructura superficial estable del Pt(110) en este electrolito es (1x2), con una carga de hidrógeno de $190 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ medida en el voltagrama. La estructura superficial (110)-(1x2) ha sido confirmada por LEED. También, Yeager y col. [30,31] han estudiado esta superficie en HF 0.1M obteniendo una estructura (1x2) en este electrolito.

En medio alcalino, Scortichini y Reilley [32] estudiaron el comportamiento del Pt(110) en NaOH 0.1M y en NaHCO_3 0.1M. Los voltagramas obtenidos presentan un único pico correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno, irreversible en el caso de NaHCO_3 0.1M y con un ligero desdoblamiento en el caso de NaOH 0.1M. El valor de carga eléctrica es similar a la obtenida en ácido sulfúrico ($200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

Kita y col. [10] presentan un voltagrama del Pt(110) en NaOH 0.1M, mostrando un único pico a 0.3V con dos pequeños hombros entre 0.35 y 0.42V. La carga eléctrica de adsorción-desorción de hidrógeno es $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, y lo asocian, por similitud con medio sulfúrico, a una estructura superficial Pt(110)-(1x2).

Sin embargo, Marinkovic y col. [15], han estudiado esta misma superficie en NaOH 0.1M mostrando un voltagrama que difiere de los obtenidos por los otros autores [10,32]. Este voltagrama presenta un pico a 0.32V, con una carga medida entre 0.05 y 0.5V de $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Este valor es menor que el teórico calculado por estos autores ($294 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) para la estructura (110)-(1x1), y el voltagrama que obtienen lo asocian a una estructura (1x1). Este artículo presenta discrepancias en cuanto al valor de carga calculado para esta estructura (110)-(1x1) que hasta ahora se ha considerado como $147 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

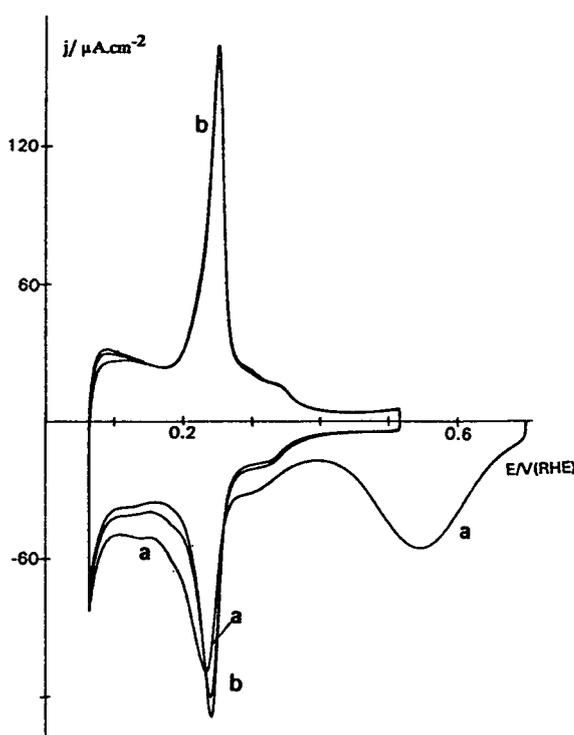


Figura 3.26. Voltagramas de un electrodo Pt(110) tratado a la llama durante el primer (a), segundo y tercer (b) ciclos. Potencial inicial 0.7 V/RHE. (a) 0.7 V \rightarrow 0.06 V \rightarrow 0.51 V. (b) 0.51 V \rightarrow 0.06 V \rightarrow 0.51 V (dos ciclos). NaHCO₃ 0.1M, $v = 50 \text{ mV/s}$.

Parece pues bastante aceptado, [10,28-32] que la superficie de Pt(110) presenta en disolución y en todos los electrolitos estudiados (H_2SO_4 , HClO_4 , NaOH y NaHCO_3) una superficie reconstruída (1x2) por analogía a los resultados obtenidos en fase gas. Tan sólo el trabajo de Marinkovic y col. [15] muestra discrepancias en cuanto a la asignación de la estructura superficial en disolución y en medio alcalino.

3.2.1. Caracterización en disoluciones de NaHCO_3 .

La Figura 3.26 muestra el comportamiento voltamétrico de un electrodo Pt(110) tratado a la llama e introducido a 0.7V en una disolución de NaHCO_3 0.1M. Durante el primer barrido negativo aparece un pico a 0.54V correspondiente a la reducción del óxido, formado en el tratamiento térmico; a continuación se observa el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno caracterizado por dos picos a 0.24V (pico anódico) y 0.23V (pico catódico). La carga eléctrica, medida durante la primera adsorción de hidrógeno entre 0.13 y 0.51V es de $202 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $173 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa). Este último valor, que es mayor que el teórico ($147 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) para una superficie Pt(110)-(1x1), es próximo al obtenido en HClO_4 0.1M [28], en el cual se ha considerado que este exceso de carga frente a la teórica es debido a una reconstrucción parcial de la superficie. Por tanto, podríamos suponer que en bicarbonato se produce una reconstrucción en grado parecido al caso del perclórico.

A diferencia del comportamiento observado en Na_2CO_3 y NaOH [33] (se estudiarán en los apartados 3.2.2 y 3.2.3), el voltagrama no es estable con el ciclado entre 0.06 y 0.51V. El proceso de adsorción-desorción de hidrógeno se bloquea lenta y progresivamente. El voltagrama obtenido después de 6 ciclos se muestra en la Figura 3.27, curva a. El proceso de adsorción-desorción de hidrógeno presenta los dos picos reversibles a 0.25V y el valor de la carga eléctrica, medida en el rango de adsorción-desorción de hidrógeno entre 0.13V y 0.51V, disminuye a $187 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $157 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente).

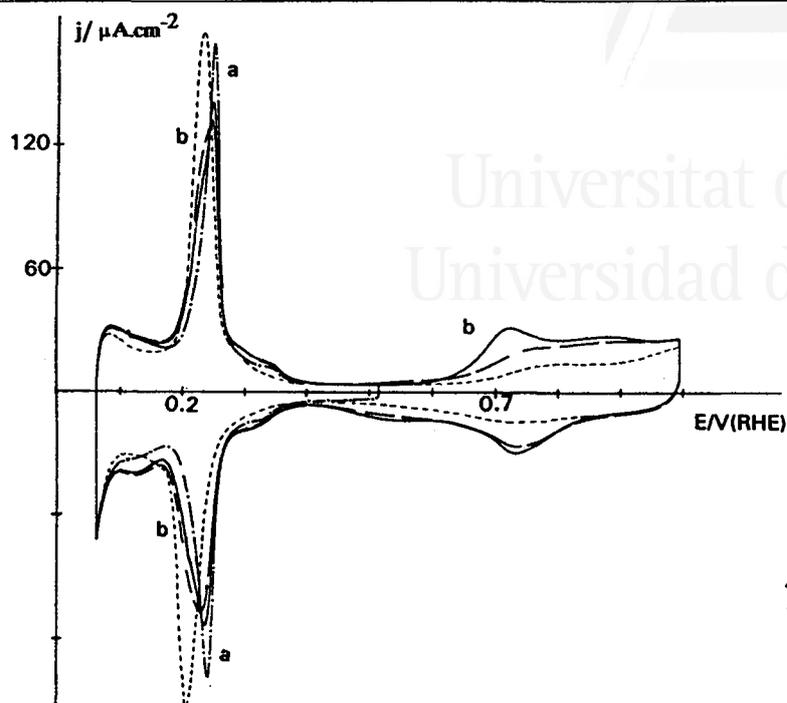


Figura 3.27. Voltagramas de un electrodo Pt(110), obtenidos tras la Figura 3.26 durante (a) el sexto ciclo (---) entre 0.06 V y 0.51 V, (b) el primer ciclo (—), el segundo ciclo (---) y el vigésimo ciclo (----) hasta 0.99 V. NaHCO_3 0.1M, $v = 50$ mV/s.

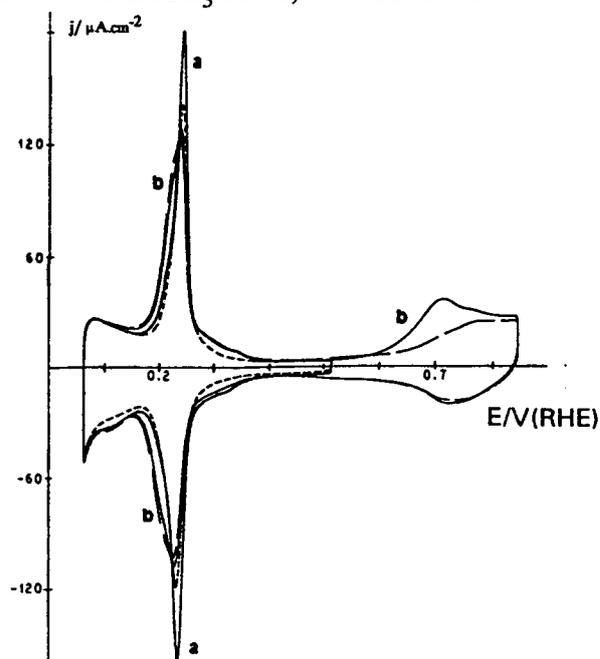


Figura 3.28. Voltagramas de un electrodo Pt(110), obtenidos tras la Figura 3.26, durante (a) el cuarto (—) y el décimocuarto (---) ciclos entre 0.06 V y 0.51 V, (b) el primer (—) y el segundo (---) ciclos hasta 0.84V. NaHCO_3 0.1M, $v = 50$ mV/s.

La Figura 3.27, curva b, muestra, tras los 6 primeros ciclos previos entre 0.06 y 0.51V, el primer barrido en la zona de adsorción-desorción de oxígeno y su efecto en la posterior adsorción-desorción de hidrógeno. A 0.72V aparece un pequeño pico de oxidación seguido por un pico de reducción a 0.73V durante el barrido negativo. El pico de oxidación a 0.72V no aparece en el siguiente barrido positivo y el pico de reducción disminuye ligeramente.

Cuando se realizan más de 6 ciclos previos entre 0.06 y 0.51V, la altura del pico de oxidación a 0.72V aumenta (Figura 3.28).

Durante el primer barrido positivo hasta un potencial de 0.99V (Figura 3.27, curva b), la carga total medida entre 0.4 y 0.99V en la región de adsorción de oxígeno es siempre mayor que la carga correspondiente al proceso de reducción medida durante el barrido negativo entre los mismos límites de potencial. La Figura 3.29 muestra la variación de este exceso de carga eléctrica con el número de ciclos previos entre 0.06 y 0.51V. La existencia de esta diferencia de cargas indica la presencia de un proceso de oxidación superpuesto a la oxidación superficial del electrodo.

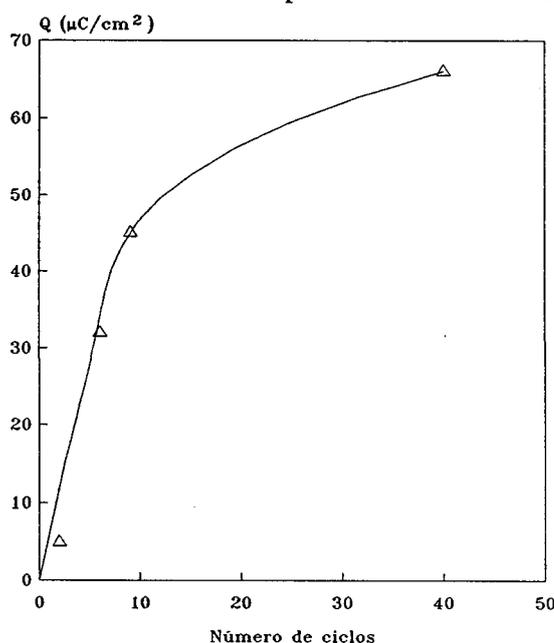


Figura 3.29. Variación del exceso de carga anódica con el número de ciclos entre 0.06V y 0.51 V de un electrodo Pt(110) en NaHCO₃ 0.1M.

El número de electrones por sitio de adsorción del pico de oxidación a 0.72V obtenido en la Figura 3.27 es cercano a 1.6 (determinado restándole a la carga eléctrica medida en el proceso de oxidación hasta 0.99V la correspondiente al proceso de reducción durante el primer barrido).

Además, el potencial de este pico de oxidación coincide con el obtenido para la oxidación del CO adsorbido irreversiblemente en el mismo medio, como se muestra en la Figura 3.30. El número de electrones por sitio de adsorción para este proceso de oxidación a 0.73V es 1.65.

Estos datos sugieren la posible asignación del pico de oxidación a 0.72V obtenido en disoluciones de bicarbonato a la oxidación de CO adsorbido. Esta especie CO puede originarse bien en la reducción del bicarbonato, como ocurre en un electrodo de mercurio [34], ó bien en la del CO_2 [35,36] que, en este caso, procedería de la disociación del bicarbonato.

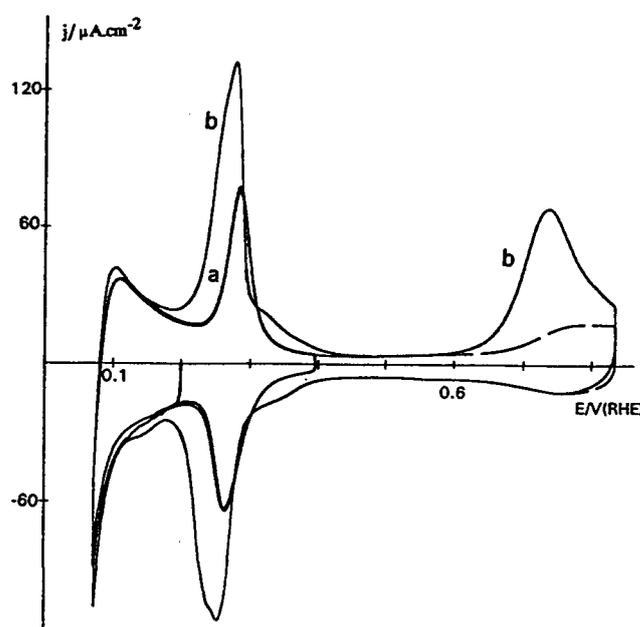


Figura 3.30. Voltograma obtenido tras la adsorción irreversible de CO en un electrodo Pt(110). $E_{\text{ads}} = 0.2$ V/RHE, $t_{\text{ads}} = 2$ min. Programa de polarización: (a) $0.2 \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.4 \rightarrow 0.07$ V (dos ciclos), (b) $0.07 \rightarrow 0.84 \rightarrow 0.07$ V (dos ciclos), (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. NaHCO_3 0.1M, $v = 50$ mV/s.

La carga eléctrica del pico a 0.72V, tras 6 ciclos entre 0.06 y 0.51V, alcanza un valor de $32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, que corresponde, aproximadamente, a $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ de sitios de hidrógeno bloqueados. Si añadimos esta cantidad a la carga de hidrógeno medida en el sexto ciclo ($157 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), se obtendría un valor de $177 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Esta carga es muy próxima al valor correspondiente al primer ciclo ($173 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), lo cual indica que la modificación de la superficie (basándose en el aumento de carga respecto al valor teórico calculado) se produce al comienzo de la experiencia y no como consecuencia de la adsorción de CO; es aceptable pues, suponer que la adsorción de CO a estos bajos recubrimientos no modifica la estructura superficial. De esta forma, la modificación superficial, que es la responsable del aumento de carga de hidrógeno por encima de $147 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, está probablemente causada por la adsorción específica del anión bicarbonato.

La repetida adsorción-desorción de oxígeno electroquímico hasta 0.99V produce la modificación de los estados de adsorción-desorción de hidrógeno (Figura 3.27). Se puede observar la aparición de un hombro a potenciales más negativos que 0.25V, que crece con el número de barridos, mientras que el pico a 0.25V observado en la curva a (Figura 3.27) disminuye. Tras 20 ciclos de adsorción-desorción de oxígeno hasta 0.99V (Figura 3.27, línea punteada), la carga de adsorción-desorción de hidrógeno es de $212 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $183 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente) y los picos aparecen a potenciales algo más negativos: 0.23V (desorción) y 0.21V (adsorción). Esto indica que la repetida adsorción electroquímica de oxígeno produce un cambio en la estructura superficial. Este efecto se verá más claramente en el caso del carbonato.

Si, después de estos 20 ciclos en la región de adsorción-desorción de oxígeno (Figura 3.27), se fija de nuevo el límite de potencial en 0.51V la forma del voltagrama permanece inalterado y para obtener el voltagrama inicial (Figura 3.26) es necesario el tratamiento térmico del electrodo. Hay que destacar, sin embargo, que si se cicla entre 0.06 y 0.51V se produce de nuevo el bloqueo de los sitios de adsorción-desorción de hidrógeno como consecuencia de la adsorción de CO.

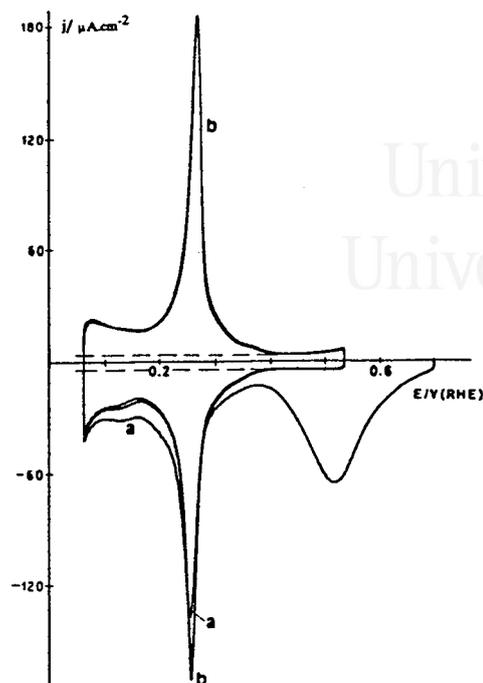


Figura 3.31. Voltagramas de un electrodo Pt(110) tratado a la llama durante el primer (a), segundo y tercer (b) ciclos. Potencial inicial 0.7 V/RHE. (a) 0.7 V \rightarrow 0.06 V \rightarrow 0.53 V. (b) 0.53 V \rightarrow 0.06 V \rightarrow 0.53 V. Límites de potencial para la medida de la carga de adsorción-desorción de hidrógeno: 0.13 V – 0.53 V. Na_2CO_3 0.1 M, $\nu = 50$ mV/s.

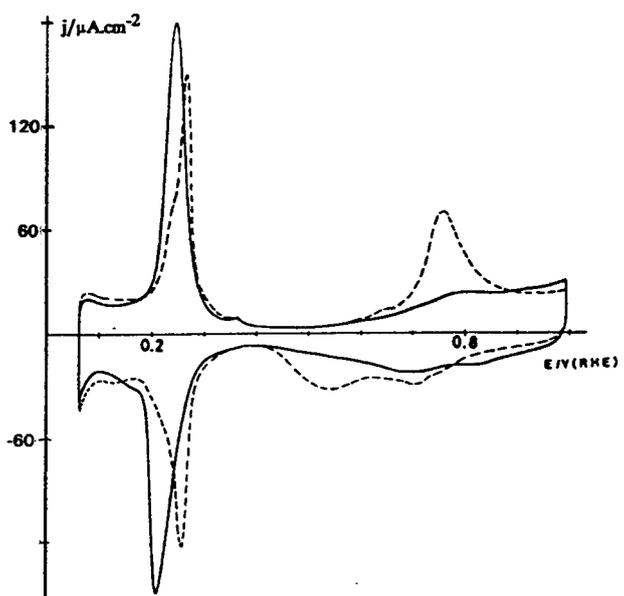


Figura 3.32. Voltagramas de un electrodo Pt(110) obtenidos tras la Figura 3.31. (-----) Voltagrama del primer proceso de adsorción-desorción de oxígeno hasta 0.99 V/RHE. (—) Voltagrama del vigésimo ciclo hasta 0.99 V/ERH. Na_2CO_3 0.1 M, $\nu = 50$ mV/s.

3.2.2. Caracterización en disoluciones de Na_2CO_3 .

La Figura 3.31 muestra el comportamiento voltamétrico de un electrodo Pt(110) tratado a la llama e introducido en una disolución de Na_2CO_3 0.1M a 0.7V. En esta figura se presentan los tres primeros ciclos. El primer barrido negativo muestra un pico a 0.53V debido a la reducción del óxido térmico formado durante el tratamiento del electrodo a la llama; a continuación, se observa un pico centrado a 0.27V asociado a la adsorción de hidrógeno. El primer proceso de adsorción-desorción de hidrógeno presenta una ligera irreversibilidad que desaparece en el siguiente ciclo y desde ese momento llega a ser altamente reversible mostrando dos picos a 0.27V (Figura 3.31, curva b). Hay que resaltar que los perfiles de desorción coinciden desde el primer barrido positivo. El voltagrama como se ha indicado, es estable con el número de barridos entre 0.06 y 0.53V, no observándose el efecto que se detectó en el caso del bicarbonato (bloqueo del electrodo por adsorción de CO).

La carga eléctrica correspondiente al hidrógeno adsorbido, definida como la semisuma de las cargas medidas durante la adsorción y la desorción entre 0.13V y 0.53V, es $176 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $147 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa). El último valor corresponde al teórico calculado para una superficie Pt(110)-(1x1) ($147 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), lo cual parece indicar que la superficie de Pt(110) no sufre reconstrucción hacia una estructura Pt(110)-(1x2) en este medio. Este resultado se diferencia del obtenido en ácido sulfúrico 0.5M, en el cual la carga medida es de aproximadamente $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ asociándose a una reconstrucción de la superficie hacia una estructura (110)-(1x2) [37].

La Figura 3.32 (línea punteada) muestra el voltagrama tras el primer ciclo de adsorción-desorción de oxígeno (límite superior de potencial 0.99V) y su efecto en el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno, partiendo inicialmente de un electrodo como el mostrado en la Figura 3.31, curva b. Durante el primer ciclo aparece un pico de oxidación a 0.75V (Figura 3.32, línea punteada) y dos picos de reducción a 0.7V y 0.54V. La relación de cargas anódica y catódica sin corrección de la doble capa es

:

1.07, medidas entre 0.4 y 0.99V, lo cual indica que en este primer ciclo hasta 0.99V no hay otro proceso más que la oxidación superficial.

Tras la primera adsorción-desorción de oxígeno aparecen dos picos solapados en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno (el pico a 0.27V presenta un hombro a 0.24V) (Figura 3.32, línea punteada). La adsorción-desorción repetida de oxígeno produce un cambio en la altura relativa de estos dos picos solapados, de tal forma que después de 20 ciclos sólo aparece un pico a 0.24V (Figura 3.32, línea continua). La carga de hidrógeno aumenta con el número de ciclos de adsorción-desorción de oxígeno pasando de $176 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Figura 3.31, curva b, 0 ciclo) a $195 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (línea discontinua en Figura 3.32, tercer ciclo) y a $228 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (línea continua de Figura 3.32, vigésimo ciclo).

El aumento de carga en la adsorción-desorción de hidrógeno y el cambio producido en el perfil voltamétrico de este proceso sugieren la existencia de una modificación de la estructura superficial. Debe resaltarse que la cantidad de oxígeno adsorbido electroquímicamente ha disminuido desde el primer ciclo al ciclo número 20 (Figura 3.32) mientras que la carga de hidrógeno aumenta. Esto puede ser interpretado bien por la aparición de una posible competición entre el anión del electrolito y la adsorción de oxígeno con la modificación de la estructura superficial ó bien porque la concentración de sitios que adsorben oxígeno en la región a bajo potencial ha disminuido tras la reorganización superficial deducida del cambio en la adsorción de hidrógeno. Si tras estos ciclos, el límite superior de potencial se establece en 0.53V el perfil del voltagrama no recobra la forma de la Figura 3.31 y la carga de adsorción de hidrógeno permanece próxima a $228 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin corrección de la carga asociada a la doble capa).

3.2.3. Caracterización en disoluciones de NaOH.

La Figura 3.33 muestra el comportamiento de un electrodo Pt(110) tratado a la llama e introducido en una disolución de NaOH 0.1M. En esta figura se muestran el

primer y segundo ciclos tras la introducción del electrodo en la disolución a 0.7V. El primer barrido negativo muestra un pico a 0.53V correspondiente a la reducción del oxígeno adsorbido térmicamente, y el posterior proceso de adsorción-desorción de hidrógeno.

Los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno durante el primer ciclo son ligeramente asimétricos debido fundamentalmente a la presencia de un pequeño pico de reducción a 0.18V. Este pico prácticamente desaparece en el ciclo siguiente y, a partir de este momento, el perfil es simétrico y reversible, mostrando un único pico a 0.3V. Los picos catódico y anódico que se observan en la figura a 0.4V son debidos a la contribución de facetas de orientación (100), como puede demostrarse no sólo por el hecho de que coinciden con el pico principal que aparece durante el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno en Pt(100) en el mismo electrolito (Figura 3.43), sino porque desaparecen cuando el electrodo es levantado de la disolución formando el menisco ideal y por tanto, las contribuciones laterales del electrodo son eliminadas.

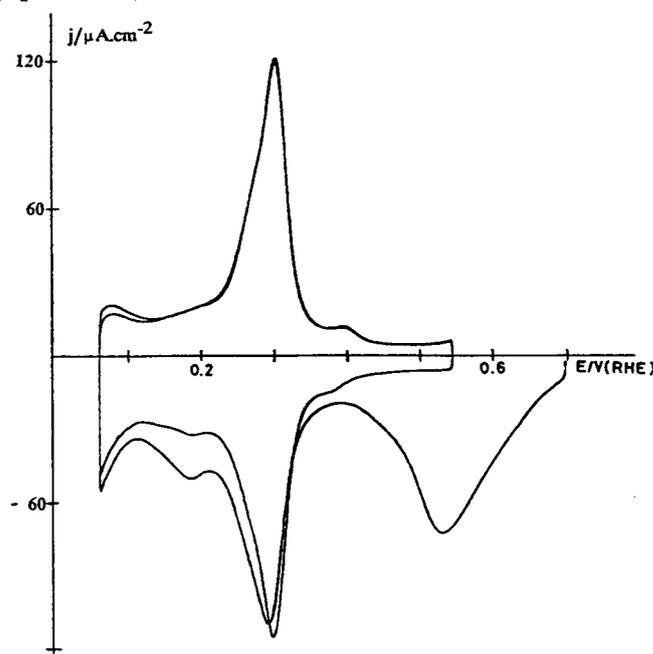


Figura 3.33. Voltagramas de un electrodo Pt(110) tratado a la llama, en NaOH 0.1M durante el primer y segundo ciclos. Potencial inicial 0.7 V/RHE. (→→) Primer ciclo, 0.7 → 0.06 → 0.54 V/ERH. (←←) Segundo ciclo, 0.54 → 0.06 → 0.54 V/RHE.

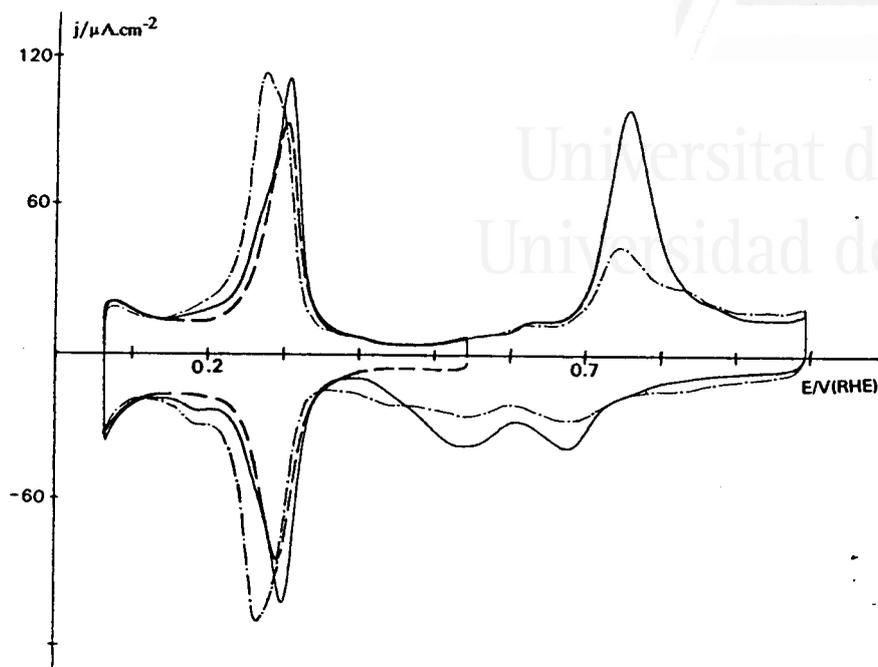


Figura 3.34. Voltagramas de un electrodo Pt(110). (----) Voltagrama estacionario tras cuatro ciclos entre 0.54 y 0.06 V/RHE. Voltagrama obtenido durante el primer (—) y el vigésimo (-·-·-) proceso de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1 V/RHE. NaOH 0.1M. $v = 50$ mV/s.

El voltagrama estabilizado, obtenido al ciclar entre 0.06 y 0.55V se presenta en la Figura 3.34 (línea discontinua). El proceso de adsorción-desorción de hidrógeno muestra un solo pico a 0.3V, que es estable siempre que se mantenga el límite superior de potencial por debajo de 0.55V.

La carga eléctrica medida entre 0.13V y 0.44V es 176 y 145 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa, respectivamente). Este último valor está de acuerdo con la carga correspondiente a una estructura (110)-(1x1) (carga teórica 147 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), lo cual nos indica que la superficie Pt(110) no está reconstruida en este electrolito. Este resultado contrasta con el obtenido en el mismo medio por Scortichini y Reilley [32], quienes han presentado un voltagrama con un ligero ensanchamiento del

pico de hidrógeno y una carga asociada con la adsorción de hidrógeno ($199 \pm 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) cercana a la obtenida por Armand y Clavilier en H_2SO_4 0.5M ($220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [37] y a la que se obtiene en ácido fosfórico 1M ($209 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [38]. Estos últimos valores de carga corresponden a una estructura Pt(110)-(1x2). Además, para concentraciones de H_2SO_4 inferiores (5×10^{-3} M) y en HClO_4 0.1M se han obtenido valores de carga intermedias ($160\text{-}170 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [28,39] indicando que la reconstrucción superficial no se ha completado. Estos resultados sugieren que la adsorción específica de los aniones (distintos de OH^-) y su concentración determinan el grado de reconstrucción observada.

Marincovik y col. [15] han considerado la estructura superficial (1x1) en este medio (NaOH 0.1M). Obtienen un perfil voltamétrico correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno similar al de la Figura 3.34 tras un gran número de ciclos hasta 0.99V. Estos autores consideran como carga teórica $295 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ tanto para la estructura superficial (110)-(1x1) como (110)-(1x2) [40]. En el voltagrama obtienen un valor de carga eléctrica de $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y atendiendo a este valor, consideran que la estructura superficial es (1x1) e indicando que no se ha completado la monocapa de hidrógeno. Sin embargo, por el mismo razonamiento podría considerarse que la estructura superficial es del tipo (110)-(1x2).

La Figura 3.34 presenta el comportamiento de un electrodo Pt(110) estabilizado (línea discontinua) cuando el límite superior de potencial se aumenta hasta 0.99V. La formación de óxido electroquímico muestra un pequeño hombro a 0.65V seguido de un pico a 0.75V. Durante el barrido negativo aparecen dos picos de reducción a 0.68 y 0.54V. Hay que destacar que el pico de reducción a 0.18V de nuevo aparece (este pico aparecía por primera vez en el primer barrido tras el tratamiento térmico, Figura 3.33), lo cual indica que está relacionado con la oxidación superficial, independientemente de que se trate de un óxido térmico ó electroquímico.

La oxidación superficial produce la transformación del pico a 0.3V, observándose la aparición de un hombro a 0.26V en el pico a 0.30V durante el primer

ciclo. La carga eléctrica obtenida para la desorción de hidrógeno en el primer ciclo de oxidación es de $162 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. La adsorción-desorción repetida de oxígeno (Figura 3.34, línea discontinua con puntos) produce una modificación de la superficie del electrodo, como lo muestra el cambio en la altura relativa de los dos picos solapados (hombro a 0.26 y pico a 0.30V). Además, la carga de adsorción-desorción de hidrógeno aumenta hasta alcanzar un valor de $187 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ en el 17 ciclo y $195 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ tras un mayor número de ciclos. Asimismo, la adsorción de oxígeno también se ve afectada por la adsorción-desorción de oxígeno (Figura 3.34). Así, la cantidad de óxido formado disminuye con el número de ciclos. Este efecto también se ha observado en el caso del carbonato (Figura 3.32). (La ausencia de contaminación se verificó comprobando que la relación de cargas de oxígeno adsorbido y desorbido era próxima a la unidad durante todo el proceso).

El aumento de carga observado en el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno sugiere que la adsorción-desorción repetida de oxígeno hasta 0.99V produce una modificación progresiva de la estructura (110)-(1x1) hacia la (110)-(1x2). Por tanto, el voltagrama obtenido por Scortichini y Reilley corresponde con un electrodo ya reconstruido, ya que es similar al obtenido tras ciclar en la zona de adsorción-desorción de oxígeno (Figura 3.34).

Si se comparan las cantidades de óxido formado en los tres medios estudiados, se verá que en el caso de disoluciones de bicarbonato (Figura 3.27) es menor que en carbonato sódico (Figura 3.32) y que en hidróxido sódico (Figura 3.34). Las cargas medidas durante el proceso de reducción del óxido superficial, en el primer ciclo hasta 0.99V, son: $248 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $217 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $166 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para el NaOH, Na_2CO_3 y NaHCO_3 respectivamente (sin corrección de la carga asociada a la doble capa). Estos valores sugieren que la adsorción específica de los aniones (exceptuando los OH^-) de los electrolitos aumentan en esa secuencia. (La cantidad de óxido formado se ha medido como reducción, evitando así la dificultad encontrada en el proceso de oxidación debido a la simultánea oxidación del CO adsorbido en el caso del bicarbonato).

3.2.4. Caracterización de la estructura superficial del Pt(110) mediante LEED y XPS en medio Na_2CO_3 y H_2SO_4 .

En esta sección vamos a exponer y comentar los resultados obtenidos en la caracterización mediante LEED y XPS de la estructura superficial de un electrodo Pt(110). El equipo utilizado, que se ha descrito en la sección experimental, consiste en un sistema LEED, Auger y XPS acoplado a una cámara electroquímica en la cual se lleva a cabo la experiencia voltamétrica.

Tras limpiar mediante bombardeo con Ar^+ y tratar térmicamente la superficie del electrodo en la cámara de alto vacío, se obtiene una superficie limpia que se caracteriza por LEED y XPS (Figura 3.35). El espectro LEED de esta Figura corresponde a una estructura superficial Pt(110)-(1x2), lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores en similares condiciones [22], indicando que esta estructura (1x2) es la más estable en alto vacío. El espectro XPS (Figura 3.35b) muestra la ausencia de contaminantes en la superficie. Los picos que aparecen alrededor de 400 y 800 eV corresponden al titanio, ya que el electrodo está montado en el soporte mediante dos hilos de dicho material que permiten el calentamiento de la muestra. El electrodo así preparado se transfiere a la cámara electroquímica, de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección experimental y se pone en contacto con Na_2CO_3 0.1M a 0.5V, se registra el voltagrama en la zona correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno (0.06-0.51V), Figura 3.36, apareciendo una pareja de picos, uno a 0.28V (anódico) y otro a 0.25V (catódico) de forma muy parecida a la obtenida en el caso de un electrodo preparado y tratado según el método de Clavilier (tratamiento a la llama) (Figura 3.31). Las cargas eléctricas totales medidas entre 0.15 y 0.5V (Figura 3.36) son $155 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $185 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con y sin corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente. Estos valores son muy próximos a los obtenidos en el apartado 3.2.2 (Figura 3.31) (147 y $176 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente).

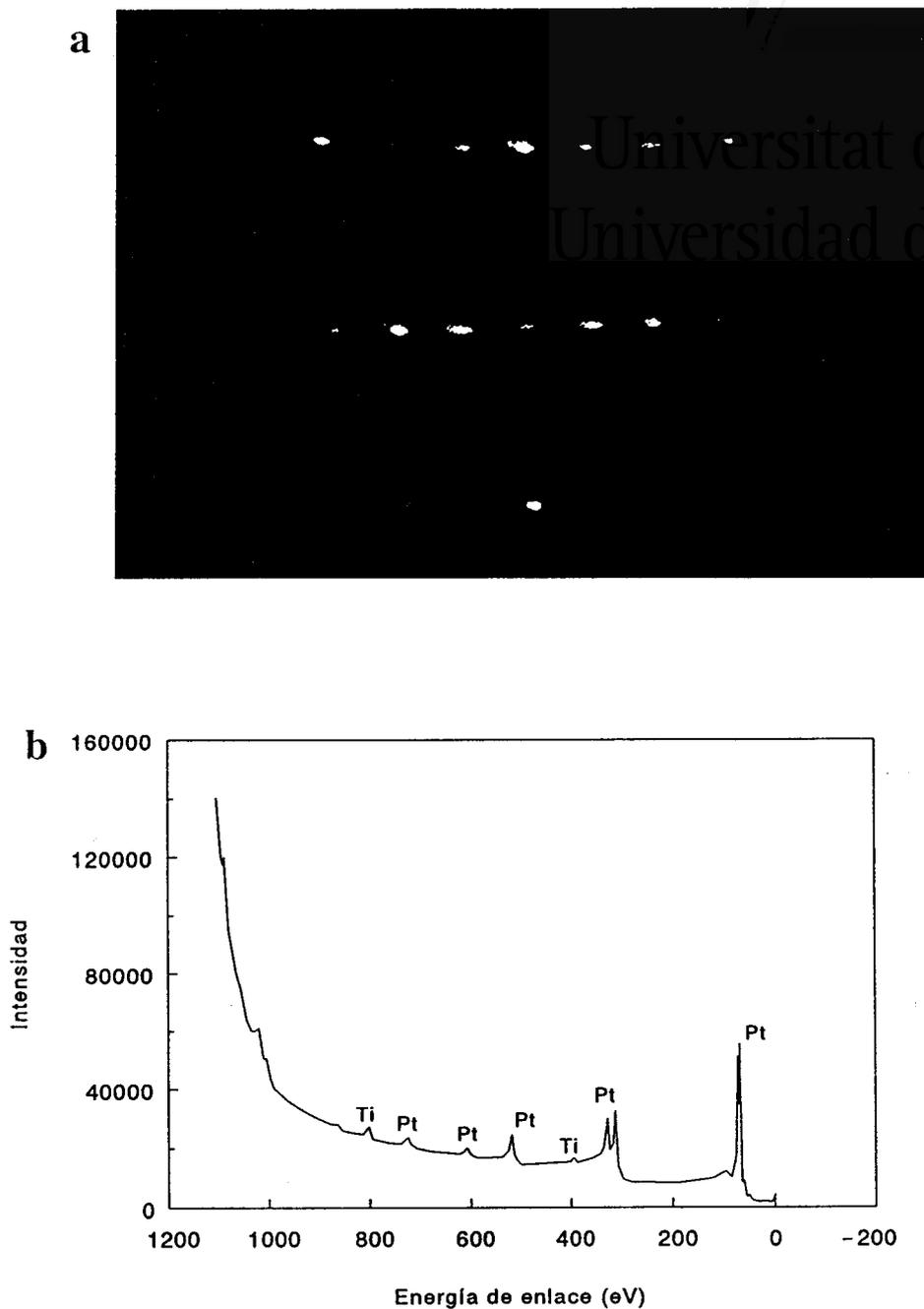


Figura 3.35. (a) Figura de difracción LEED de un electrodo Pt(110)-(1x2) tras bombardeo con Ar^+ y tratamiento térmico (antes de experiencia electroquímica). 60 V, 40s. (b) Espectro XPS del mismo electrodo de (a).

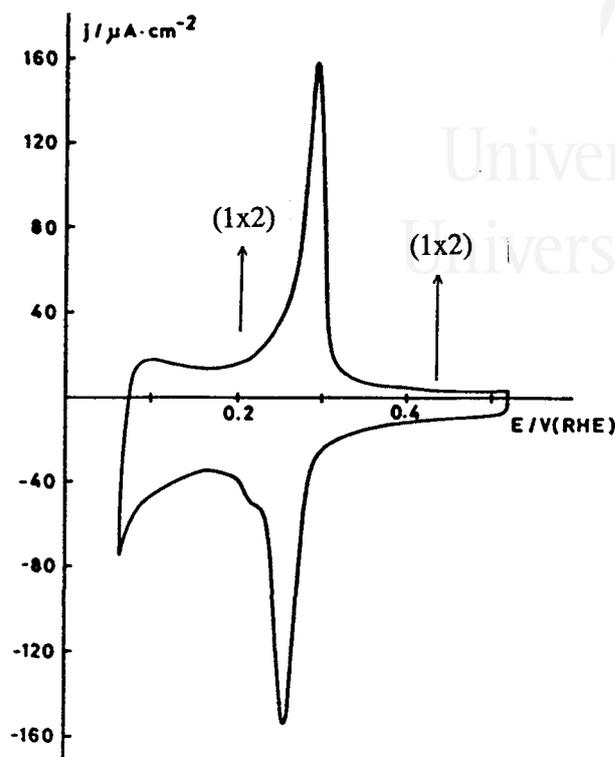


Figura 3.36. Voltagrama de un electrodo Pt(110)-(1x2) de la Figura 3.35. Las flechas indican los potenciales de emersión y el tipo de estructura superficial observada tras el voltagrama. Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s.

El espectro LEED obtenido para el electrodo tras el voltagrama de la Figura 3.36 (realizándose la emersión a potenciales que están a ambos lados del pico a 0.28V (ver Figura 3.36) y su transferencia a la cámara de alto vacío, muestra una estructura Pt(110)-(1x2) (Figura 3.37a). Esto indica que la estructura superficial del electrodo no se modifica como consecuencia de la experiencia voltamétrica (ciclado entre 0.06 y 0.51V). El espectro XPS se muestra en la Figura 3.37b, en el que se observan los picos correspondientes al oxígeno, carbono y sodio procedentes del electrolito.

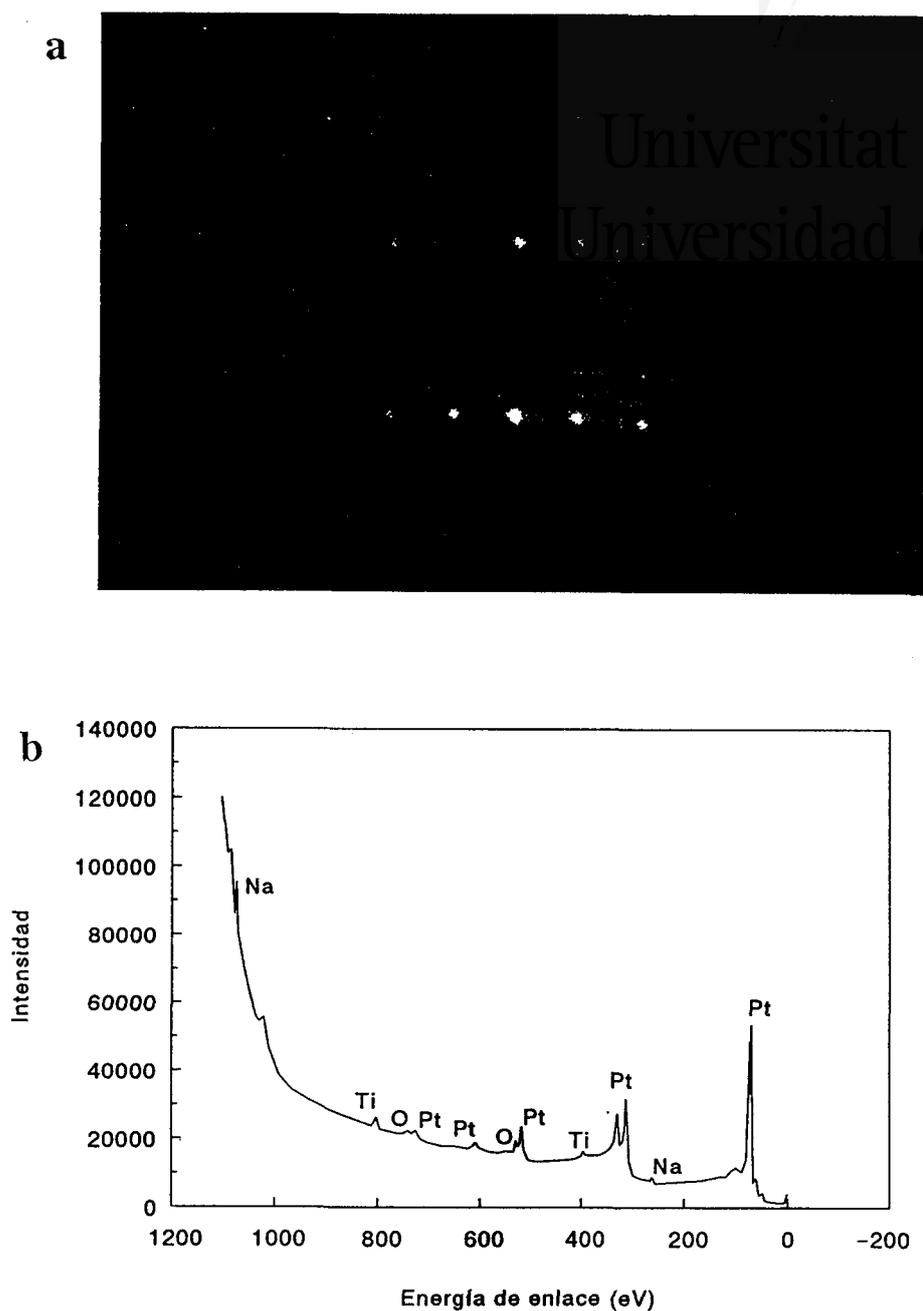


Figura 3.37. (a) Figura de difracción LEED (110)-(1x2) del electrodo Pt(110) de la Figura 3.36 obtenido tras emersión a 0.43V de Na_2CO_3 0.1M. 62 V, 60s. (b) Espectro XPS del mismo electrodo de (a).

Experimentos similares se han realizado con la estructura superficial Pt(110)-(1x1), que se ha obtenido a partir de una estructura Pt(110)-(1x2). Hay que destacar que esta estructura superficial es "metaestable" y está considerada como una "superficie desordenada" [23].

Antes de exponer los resultados obtenidos con esta superficie (110)-(1x1), se describirá el método de obtención de dicha estructura superficial. Se parte de la superficie limpia Pt(110)-(1x2), obtenida tras bombardeo con Ar^+ y tratamiento térmico según el método descrito en la sección experimental. Tras observar el espectro LEED (correspondiente a (110)-(1x2)), la superficie se somete de nuevo a un bombardeo con Ar^+ durante unos 20 min sin tratamiento térmico posterior con el fin de provocar la reconstrucción superficial. El espectro LEED indica la existencia de una estructura superficial (110)-(1x1) (Figura 3.38a); el espectro XPS muestra la limpieza de la superficie (Figura 3.38b). El electrodo se transfiere de igual forma a la cámara electroquímica y se pone en contacto con Na_2CO_3 0.1M a 0.5V; tras esto, se recoge el voltagrama entre los mismos límites que en el caso anterior (0.06-0.51V), obteniéndose la Figura 3.39. Este perfil voltamétrico presenta un pico ancho aproximadamente a 0.31V (pico anódico) y 0.26V (pico catódico). La carga eléctrica total medida entre 0.18 y 0.43V es $207 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $249 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con y sin corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente. Por tanto, se ha producido un aumento de carga del 38% al pasar de un voltagrama a otro (comparar Figuras 3.36 y 3.39). Si se transfiere nuevamente el electrodo a la cámara de alto vacío, tras la emersión de la disolución electrolítica a potenciales situados a ambos lados del pico a 0.31V, se observa mediante LEED la misma estructura inicial Pt(110)-(1x1) (Figura 3.40); nuevamente el espectro XPS indica la ausencia de impurezas sobre la superficie a excepción del electrolito utilizado.

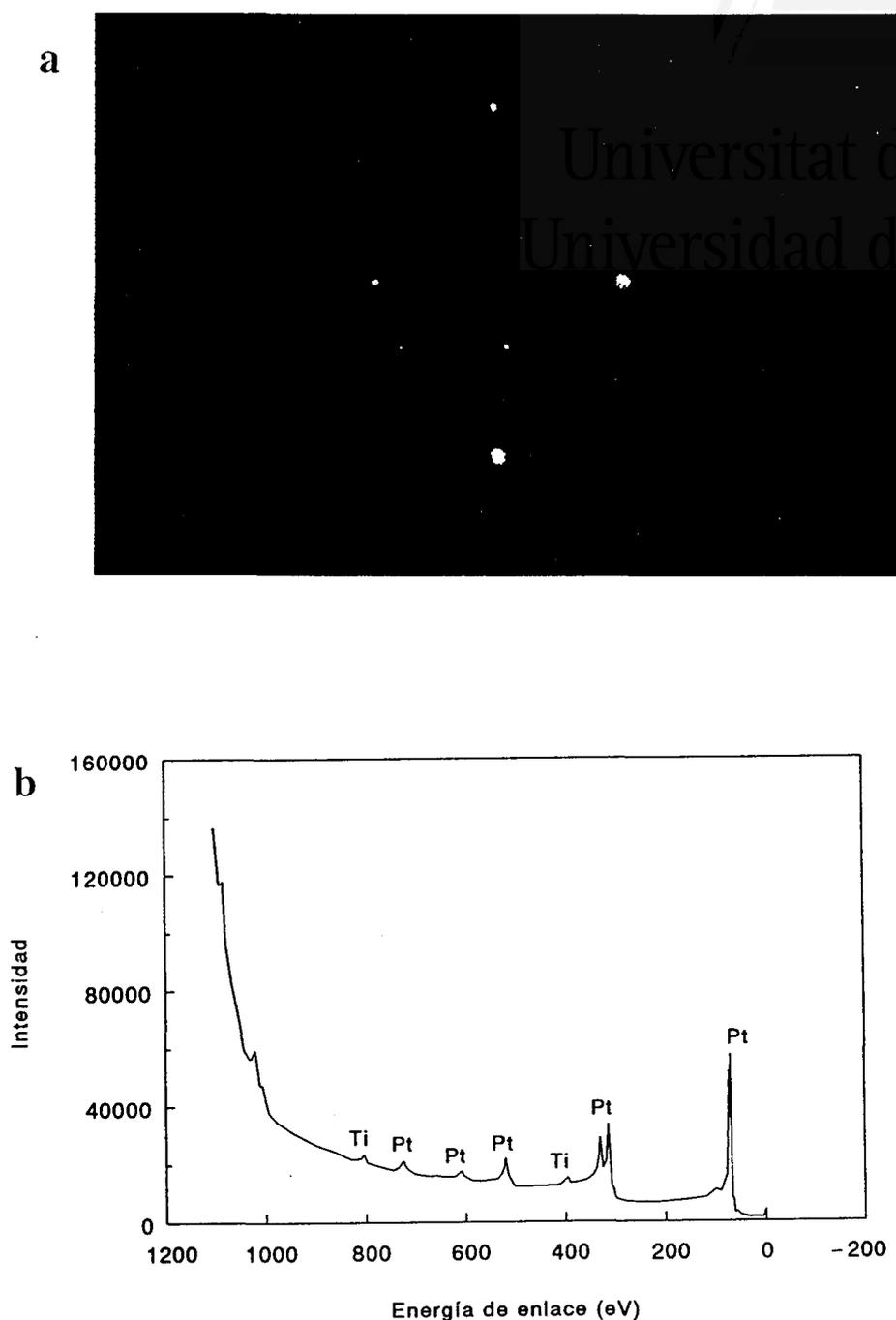


Figura 3.38. (a) Figura de difracción LEED de un electrodo Pt(110)-(1x1) tras bombardeo con Ar^+ , tratamiento térmico y nuevo bombardeo con Ar^+ (antes de experiencia electroquímica). 60V, 40s. (b) Espectro XPS del mismo electrodo de (a).

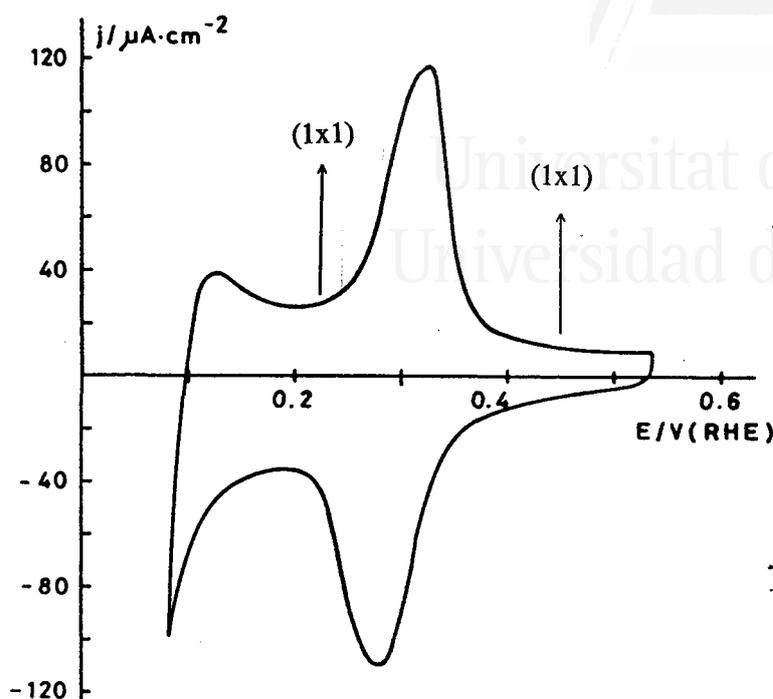


Figura 3.39. Voltamograma del electrodo Pt(110)-(1x1) de la Figura 3.38. Las flechas indican los potenciales de emersión y el tipo de estructura superficial observada tras el voltamograma. Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s.

Estos resultados sugieren, por tanto, que las estructuras superficiales Pt(110)-(1x2) y Pt(110)-(1x1) son estables en disoluciones de Na_2CO_3 0.1M dentro de la zona de adsorción-desorción de hidrógeno (0.06 y 0.51V), y que la estructura que inicialmente presenta la superficie Pt(110) después del tratamiento térmico y ciclado en la región entre 0.06 y 0.51V (Figura 3.31) en este electrolito, corresponde según LEED a una estructura superficial del tipo (110)-(1x2).

A continuación se ha realizado un estudio del efecto de la adsorción-desorción de oxígeno en ambas estructuras superficiales (110)-(1x2) y (110)-(1x1). Partiendo de una superficie Pt(110)-(1x2) (observada por LEED y que da lugar al voltamograma de la Figura 3.36) y al someterla a varios ciclos en la zona de adsorción-desorción de

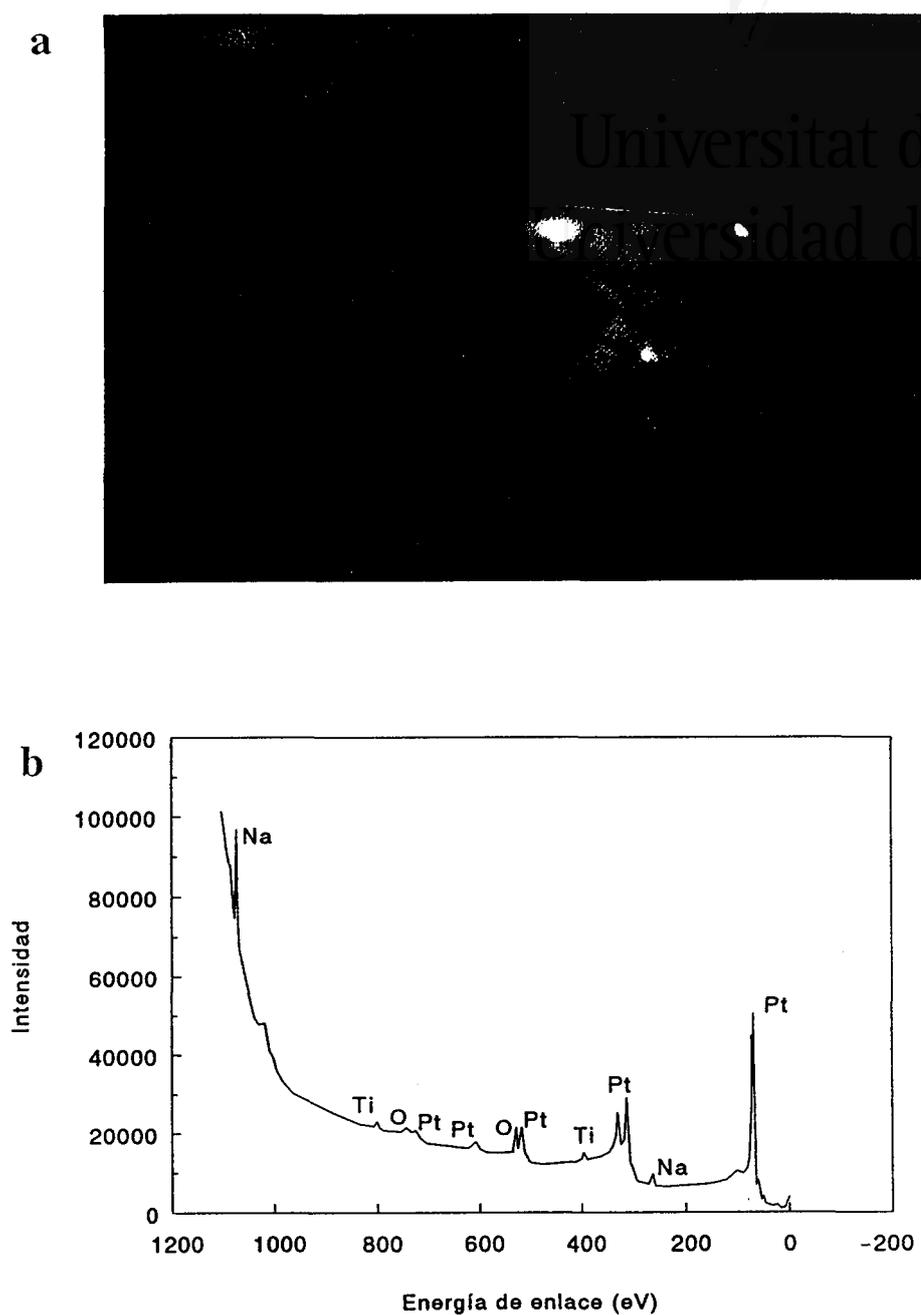


Figura 3.40. (a) Figura de difracción LEED (110)-(1x1) del electrodo Pt(110) de la Figura 3.39, obtenida tras emersión a 0.44V de Na_2CO_3 0.1M. 95V, 60s. (b) Espectro XPS del mismo electrodo de (a).

oxígeno hasta 1V se obtiene el voltagrama de la Figura 3.41. En este voltagrama se observan los mismos cambios comentados en el apartado 3.2.2 para un voltagrama estabilizado como el de la Figura 3.31 y sometido a la adsorción-desorción de oxígeno electroquímico; es decir, el ensanchamiento del pico principal a 0.28V y el aumento de la carga eléctrica asociada al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno. La estructura superficial que se observa mediante LEED tras la emersión del electrodo a 0.43V es la correspondiente a Pt(110)-(1x1) (Figura 3.40).

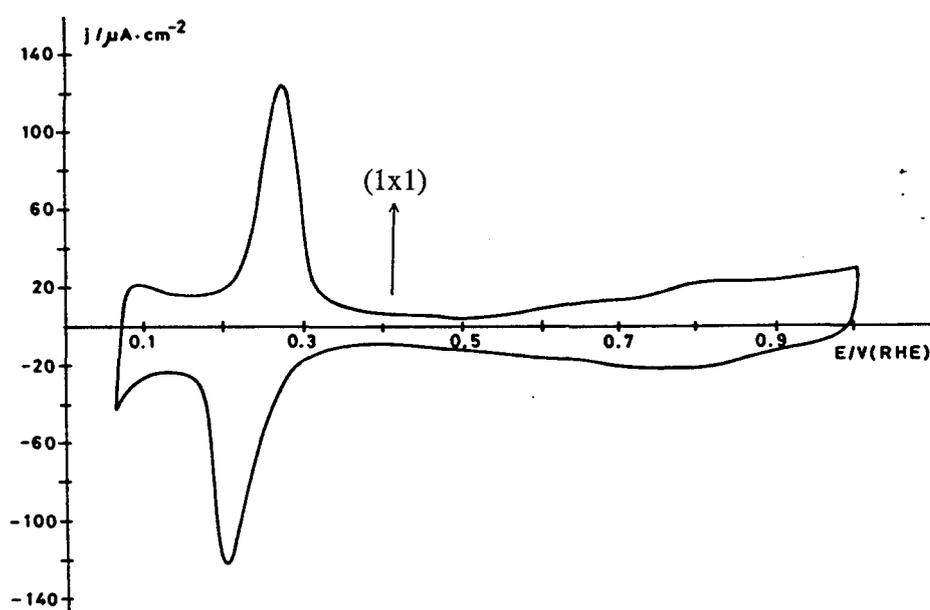


Figura 3.41. Voltagrama de un electrodo Pt(110), que presenta inicialmente una figura de difracción LEED (110)-(1x2), tras 30 ciclos de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1V. La flecha indica el potencial de emersión y el tipo de estructura superficial observada tras el voltagrama. Na_2CO_3 0.1M, $v=50\text{mV/s}$.

Por otro lado, si se parte de una superficie Pt(110)-(1x1) (observada por LEED y que da lugar al voltagrama de la Figura 3.39), y se cicla en la zona de adsorción-desorción de oxígeno, no se observa, prácticamente, cambio en el voltagrama y la estructura superficial que se observa por LEED tras la emersión del electrodo es Pt(110)-(1x1).

Todos estos resultados contrastan con las conclusiones obtenidas mediante voltametría cíclica. De acuerdo con la voltametría, al electrodo de la Figura 3.31 se le asignó una estructura superficial (110)-(1x1) no reconstruida del electrodo Pt(110), basándose en el valor de la carga eléctrica corregida para la doble capa, el cual se aproxima al valor teórico para una estructura Pt(110)-(1x1) suponiendo un electrón por átomo de platino. Sin embargo, este voltagrama de la Figura 3.31 es similar al obtenido para una estructura superficial Pt(110)-(1x2) de acuerdo con lo observado por LEED (Figura 3.36).

Por otro lado, en la bibliografía se encuentran distintos valores de carga eléctrica teórica tanto para la estructura (1x1) como para la (1x2) [10,15,28-32]. Así, en el caso de la estructura (1x1) se pueden encontrar 147 ó 295 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y para la estructura (1x2) 220 ó 295 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

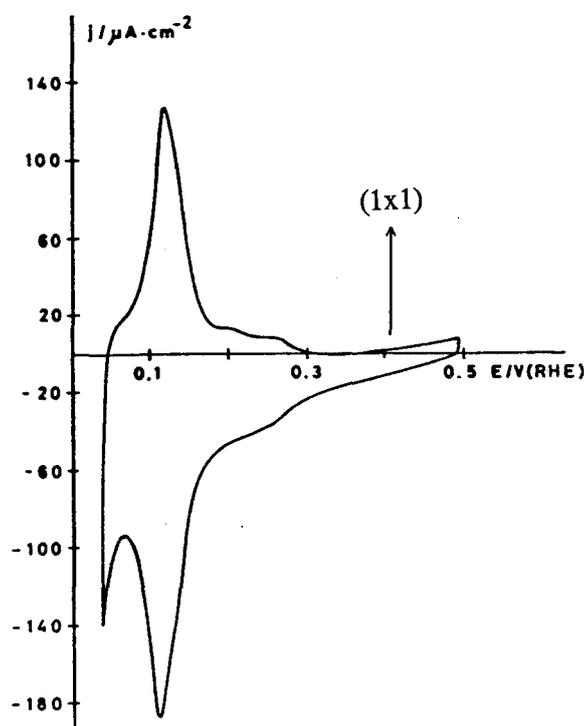


Figura 3.42. Voltagrama de un electrodo Pt(110) de estructura superficial (1x2) antes de la experiencia electroquímica. La flecha indica el potencial de emersión y el tipo de estructura superficial observada tras el voltagrama. H_2SO_4 0.5M. $v = 50\text{mV/s}$.

Como comparación se ha estudiado mediante estas técnicas (LEED y XPS) la superficie del Pt(110) en H_2SO_4 0.5M. La Figura 3.42 muestra el voltagrama obtenido para una superficie inicial Pt(110)-(1x2) obtenida tras bombardeo con Ar^+ y tratamiento térmico. El perfil voltamétrico es similar al obtenido para un electrodo Pt(110) tratado a la llama [28]. La carga eléctrica medida entre 0.09 y 0.47V es 264 y 229 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente). La Figura 3.43 muestra los diagramas de difracción obtenidos antes y después de la experiencia electroquímica. Puede observarse que el diagrama de la Figura 3.43b corresponde a la estructura superficial (110)-(1x1).

De nuevo, en este electrolito (H_2SO_4 0.5M) no coincide el valor de la carga eléctrica y por tanto la asignación de la estructura superficial realizada mediante voltametría con la observada por LEED.

3.3. Pt(100).

La superficie de Pt(100) presenta en H_2SO_4 0.5M varios perfiles voltamétricos dependiendo de su tratamiento (térmico ó electroquímico). Los dos perfiles límites S_I y S_{II} se obtienen dependiendo de las condiciones del pretratamiento térmico de la superficie Pt(100), en presencia de oxígeno ó de hidrógeno respectivamente. Estos dos perfiles límites (S_I y S_{II}) se caracterizan por tener alturas relativas distintas de los estados de adsorción-desorción de hidrógeno a 0.27 y 0.37V, correspondiendo a diferentes modos de orden bidimensional a gran distancia, y se puede pasar de una situación a otra mediante tratamiento térmico ó electroquímico [41]. El estado S_I puede obtenerse mediante tratamiento térmico y enfriamiento en presencia de oxígeno ó a partir del estado S_{II} mediante ciclado entre 0.06 y un límite positivo de potencial en el que se produzca el comienzo de la adsorción de oxígeno. La forma S_{II} , que presenta el estado a 0.37V más desarrollado, puede obtenerse mediante tratamiento térmico y enfriamiento en $\text{H}_2 + \text{Ar}$ (atmósfera reductora) ó a partir del estado S_I mediante ciclado a alta velocidad entre 0.05 y 1V. Para todos los perfiles voltamétricos se ha

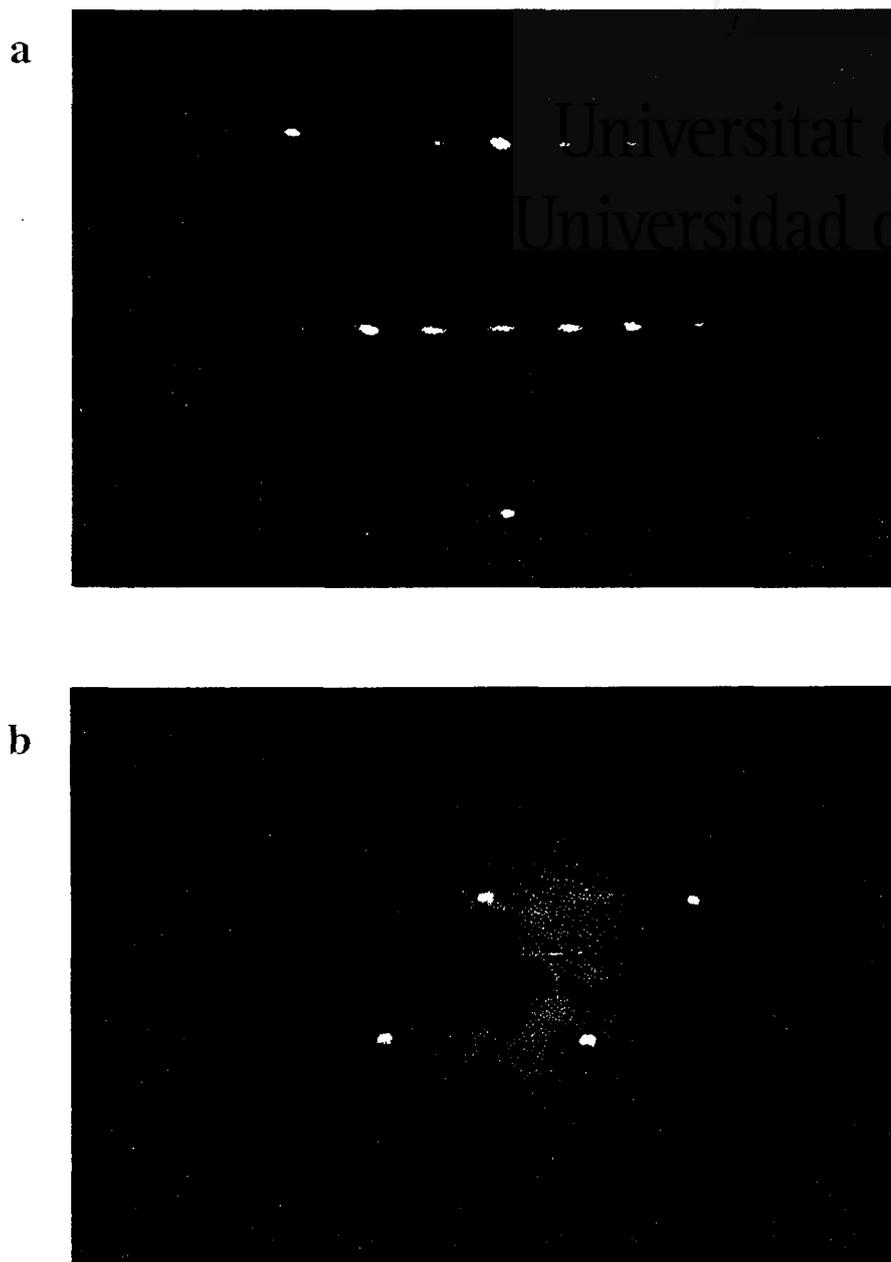


Figura 3.43. (a) Figura de difracción LEED (110)-(1x2) obtenido tras bombardeo con Ar^+ y tratamiento térmico, antes de experiencia electroquímica.
(b) Figura de difracción LEED (110)-(1x1) del electrodo Pt(110) de la Figura 3.42 obtenido tras emersión a 0.46V de H_2SO_4 0.5M. 94V, 60s.

obtenido una carga de hidrógeno casi constante (valor medio $212 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) y que se aproxima al valor teórico para una estructura Pt(100)-(1x1) ($208 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [41,42].

En HClO_4 0.1M esta superficie también ha mostrado varios perfiles voltamétricos dependiendo del tratamiento aplicado al electrodo, es decir, dependiendo de la cantidad de oxígeno adsorbida durante este tratamiento [43-45]. A diferencia de lo que ocurre en H_2SO_4 0.5M estos perfiles no son totalmente reversibles y la carga de hidrógeno varía de una situación a la otra, observándose un aumento de un 22% con respecto a la obtenida en ácido sulfúrico. Este elevado valor de carga se ha asociado con un aumento en la densidad de estados de adsorción de hidrógeno debido a una posible reconstrucción de la superficie hacia una estructura Pt(100)hex (23.7% más densa), sin descartarse en este electrolito la posible contribución de especies oxigenadas [43-45].

Estos resultados en medio ácido, indican la complejidad de esta superficie, y el papel que va a jugar la adsorción específica del anión del electrolito.

En medio alcalino se encuentran muy pocos trabajos que estudien esta superficie Pt(100) [10,15,46]. Kita y col. [10] han mostrado la diferencia en el perfil voltamétrico de esta orientación NaOH 0.1M con el obtenido en H_2SO_4 0.5M, mientras que la carga eléctrica en ambos electrolitos es la misma ($200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) correspondiendo a una monocapa de hidrógeno.

Marinkovic y col. [15] han estudiado esta superficie en NaOH 0.1M y asignan los picos que aparecen a más bajos potenciales (0.28 y 0.38V) como consecuencia de la presencia de imperfecciones (escalones) en la superficie Pt(100), mientras que los picos a más altos potenciales (0.46 y 0.56V) con la adsorción de hidrógeno en terrazas (100). La carga eléctrica que obtienen es $214 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, muy cercana a la correspondiente a una monocapa de hidrógeno ($208 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

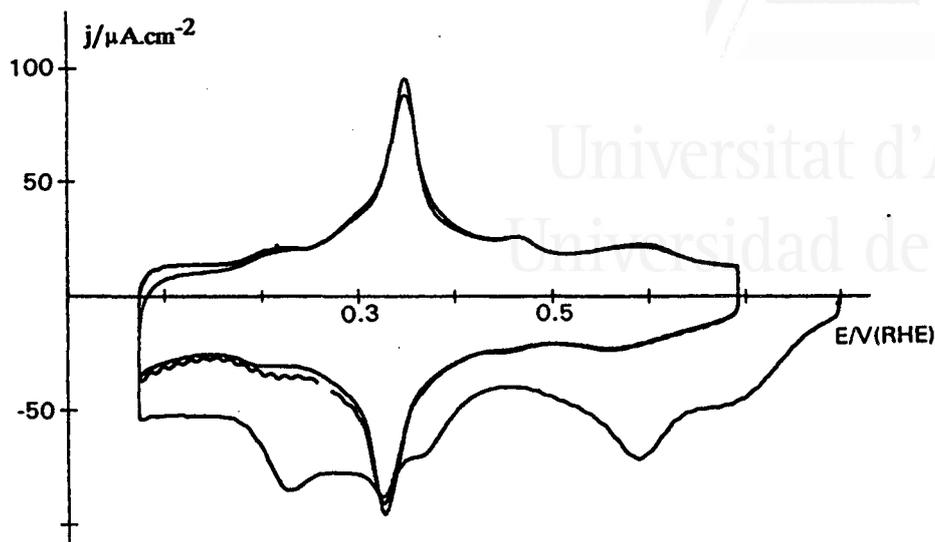


Figura 3.44. Voltagramas de un electrodo Pt(100) tratado a la llama. Potencial inicial 0.8V. (→→) primer ciclo 0.8 → 0.07 → 0.69V, (—) segundo ciclo y (---) tercer ciclo, 0.69 → 0.07 → 0.69V. NaHCO_3 0.1M. $v = 50 \text{ mV/s}$.

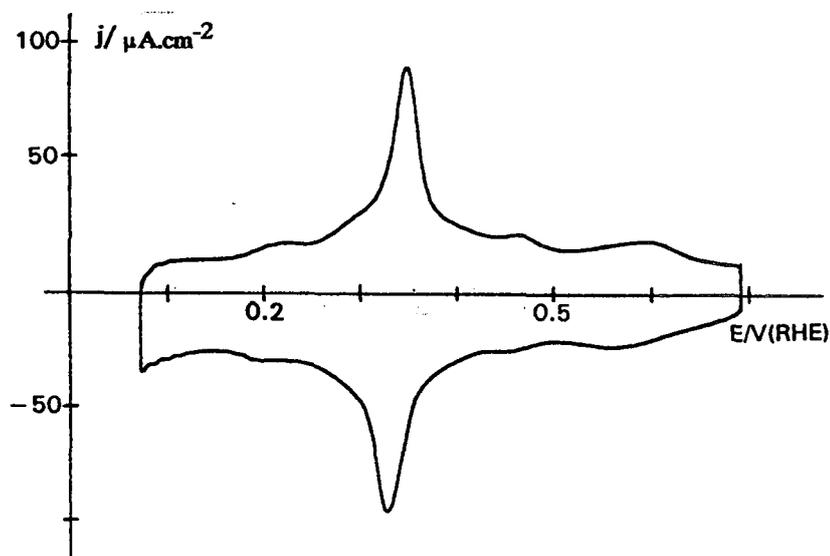


Figura 3.45. Voltagrama de un electrodo Pt(100) durante el quinto ciclo entre 0.69 y 0.07V. NaHCO_3 0.1M. $v = 50 \text{ mV/s}$.

En este trabajo el tratamiento previo utilizado en el estudio de esta superficie es el descrito en el capítulo II, que consiste en el tratamiento del electrodo a la llama gas+aire y su posterior enfriamiento con agua ultrapura en presencia de oxígeno.

3.3.1. Caracterización en disoluciones de NaHCO_3 .

En la Figura 3.44 se ha representado el voltograma obtenido con una superficie Pt(100) tras tratamiento térmico, e introducción en NaHCO_3 0.1M a 0.8V. En esta figura se han representado los tres primeros barridos. Durante el primer barrido se observa la reducción entre 0.45 y 0.8V del oxígeno adsorbido durante el tratamiento térmico; a continuación, se produce la adsorción de hidrógeno. Esta primera adsorción aparece irreversible con respecto a la desorción durante el barrido positivo. Durante los siguientes barridos entre 0.06 y 0.69V, el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno aumenta en reversibilidad, obteniéndose finalmente un voltograma como el mostrado en la Figura 3.45.

Este voltograma presenta un pico principal bien definido a 0.36V con un pico de menor intensidad a 0.22V, así como dos picos anchos que se extienden hasta 0.69V. La carga total medida entre 0.15 y 0.69V es $330 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, sin corrección de la doble capa. Esta carga se define como la semisuma de la carga total del proceso de adsorción y desorción entre 0.15 y 0.69V.

Si consideramos como doble capa la extrapolación de la doble capa a 0.69V (ver Figura 3.45), la carga corregida que se obtiene es de $218 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. El valor de la carga corregida es muy próxima a la teórica calculada para una estructura del tipo (100)-(1x1) suponiendo un electrón por átomo de platino ($208 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Por tanto, parece razonable en primera aproximación asignar los estados entre 0.15 y 0.69V a estados de adsorción-desorción de hidrógeno.

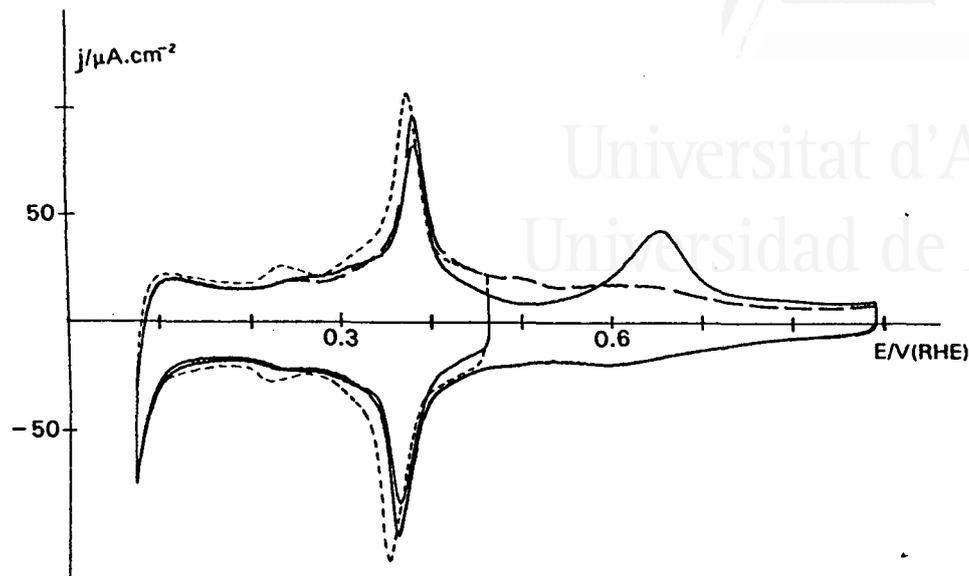


Figura 3.46. Voltagrama de un electrodo Pt(100) tratado a la llama. (----) segundo ciclo entre 0.07 y 0.47V, (—) tras 10 min. entre 0.07 y 0.47V, (—) primer barrido y (— —) segundo barrido hasta 0.89V. NaHCO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s.

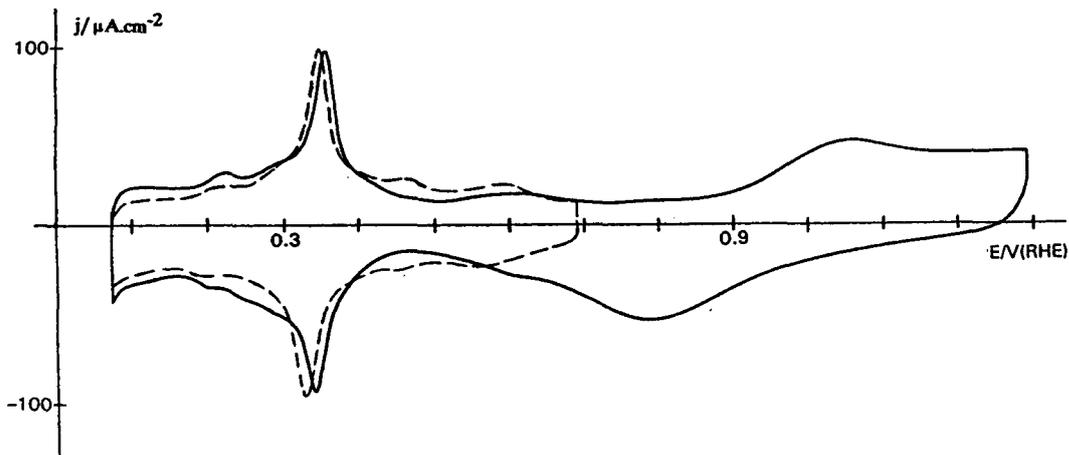


Figura 3.47. Voltagramas de un electrodo Pt(100) en NaHCO_3 0.1M. (— —) quinto ciclo entre 0.07 y 0.69V y (—) tras varios ciclos de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.3V. $v = 50$ mV/s.

Sin embargo, no podemos descartar la posibilidad de que en los estados entre 0.45 y 0.69V estén contribuyendo especies oxigenadas, que podrían explicar el alto valor de corriente a 0.69V y el anormalmente elevado valor de la capacidad diferencial.

El voltagrama de esta orientación Pt(100), al igual que ocurría con el Pt(110) en este electrolito (apartado 3.2.1), no es estable con el número de barridos entre 0.07 y 0.47V. El proceso de adsorción-desorción de hidrógeno se bloquea lenta y progresivamente con el número de barridos (Figura 3.46). Si tras 10 minutos de ciclado entre 0.07 y 0.47V, aumentamos el límite superior de potencial a 0.89V, se observa un pico de oxidación a 0.65V que no aparece durante el segundo barrido positivo. La altura y carga de este pico aumenta con el número de ciclos previos entre 0.07 y 0.47V. El rango de potencial en el cual aparece coincide con el obtenido para la oxidación de CO irreversiblemente adsorbido (capítulo IV). Por tanto, podemos asignar este pico de la Figura 3.46, al igual que en el caso del Pt(110), a la oxidación de CO adsorbido.

Partiendo del voltagrama de la Figura 3.45, si aumentamos el límite superior de potencial hasta 1.3V, podemos observar el efecto de la repetida adsorción-desorción de oxígeno electroquímico sobre los estados de adsorción-desorción de hidrógeno (Figura 3.47). El mayor efecto se observa en los estados de adsorción de hidrógeno entre 0.4 y 0.69V, los cuales disminuyen con el número de ciclos entre 0.06 y 1.3V. Además, se observa un aumento en la zona entre 0.06 y 0.2V así como un pequeño desplazamiento del pico principal a potenciales más positivos. Este efecto se ha explicado en medio ácido considerando la perturbación de la estructura superficial mediante la introducción de defectos al azar como consecuencia de la repetida adsorción-desorción de oxígeno [45].

La adsorción de oxígeno origina varios picos entre 0.7 y 1.3V, observándose la correspondiente reducción en un pico principal a 0.8V durante el barrido negativo.

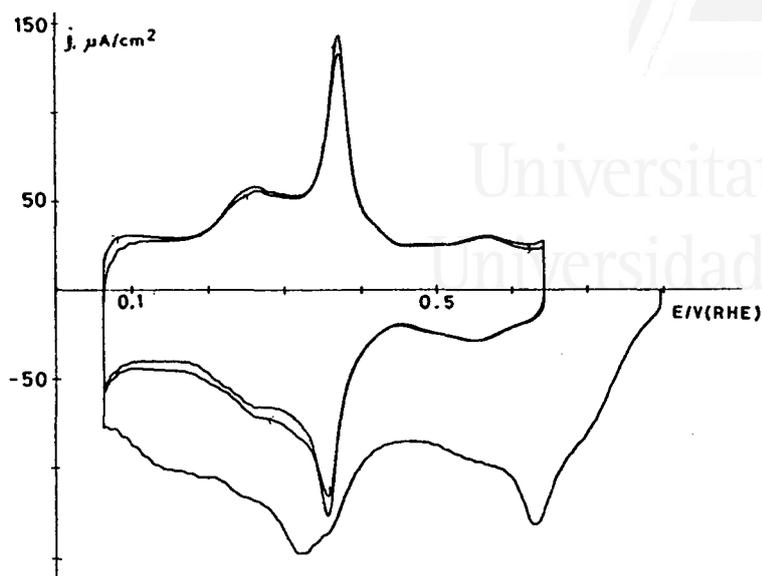


Figura 3.48. Voltagramas de un electrodo Pt(100) tratado a la llama. Potencial inicial 0.8V. (—→) primer ciclo 0.8 → 0.06 → 0.63V, (—) segundo ciclo y (----) tercer ciclo, 0.63 → 0.06 → 0.63V. Na_2CO_3 0.1M. $v = 50\text{mV/s}$.

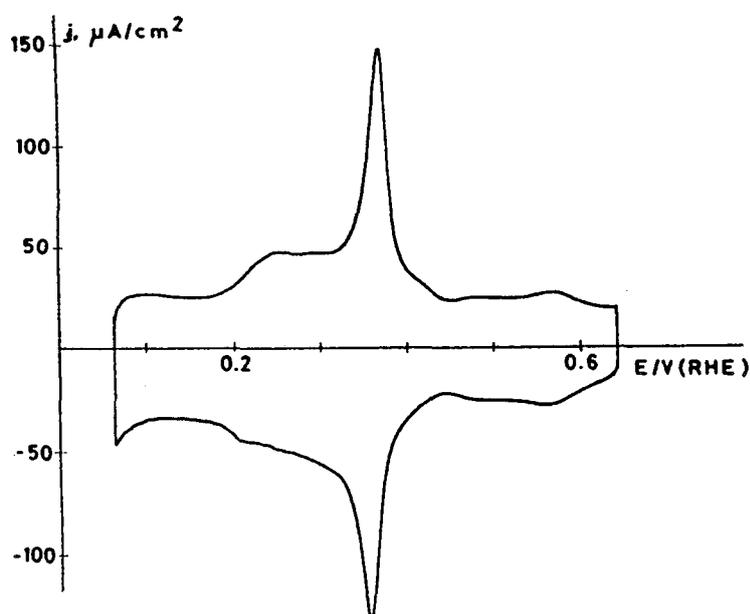


Figura 3.49. Voltograma estabilizado de un electrodo Pt(100) entre 0.63 y 0.06V. Na_2CO_3 0.1M. $v = 50\text{mV/s}$.

3.3.2. Caracterización en disoluciones de Na_2CO_3 .

La Figura 3.48 muestra el voltagrama correspondiente a un electrodo Pt(100) tratado térmicamente e introducido en una disolución de Na_2CO_3 0.1M a 0.8V. El primer barrido negativo presenta características similares al obtenido en NaHCO_3 0.1M. En este sentido, se puede observar la reducción del oxígeno térmicamente adsorbido entre 0.45 y 0.8V. A partir de este barrido se obtiene un voltagrama reversible y estable como el de la Figura 3.49. En esta figura se observa un pico principal a 0.37V, un pico ancho a potenciales menos positivos así como dos picos no muy bien definidos que se extienden hasta 0.65V. La carga eléctrica total medida entre 0.15 y 0.65V es $357 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sin corrección de la carga asociada a la doble capa. Considerando el valor de corriente constante observado a 0.65V se obtiene un valor de carga eléctrica corregida de $227 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. En este caso el anormalmente valor de carga de la doble capa ($130 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) es superior al obtenido en disoluciones de NaHCO_3 0.1M ($118 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Como en el caso del bicarbonato, es posible considerar que en la zona 0.45-0.65V existan también especies oxigenadas que explicarían el alto valor de la corriente obtenida.

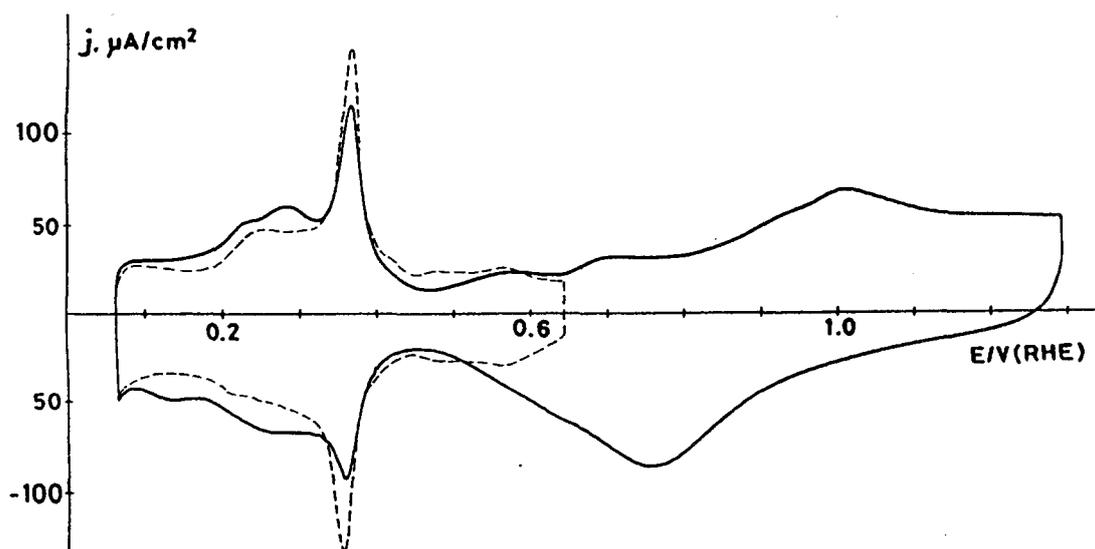


Figura 3.50. Voltagramas de un electrodo Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M. (—) quinto ciclo entre 0.06 y 0.63V y (---) tras varios ciclos de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.3V. $v = 50 \text{ mV/s}$.

La Figura 3.50 muestra el efecto de la adsorción repetida de oxígeno electroquímico sobre los estados de adsorción de la Figura 3.49. Se ha observado que ciclos repetidos de adsorción-desorción de oxígeno hasta potenciales de 1.3V modifican el voltagrama característico de esta superficie Pt(100). Los efectos que se observan son la disminución del pico a 0.37V así como la de los estados a potenciales más positivos. Además, junto con esta disminución se observa un aumento de los estados de adsorción a más bajos potenciales (0.06 y 0.2V). Estos resultados sugieren que la adsorción-desorción repetida de oxígeno a altos recubrimientos perturba la estructura superficial del electrodo.

3.3.3. Caracterización en disoluciones de NaOH.

La Figura 3.51 muestra la evolución del voltagrama en los tres primeros ciclos tras tratamiento térmico e introducción del electrodo Pt(100) a 0.8V. Durante el primer ciclo se observan las mismas características que en los casos anteriores. Tras la reducción del oxígeno adsorbido térmicamente entre 0.45 y 0.8V, se produce la adsorción de hidrógeno, mostrando una asimetría que desaparece tras los dos siguientes ciclos. Hay que destacar que durante estos tres ciclos el proceso de desorción de hidrógeno es prácticamente estable.

La Figura 3.52 muestra el voltagrama simétrico y estable obtenido tras el quinto ciclo. Este voltagrama, que presenta una gran simetría, consta de cuatro picos a 0.28, 0.39, 0.47 y 0.56V. La carga eléctrica total medida entre 0.15 y 0.63V es $414 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sin corrección de la doble capa. El valor de carga corregida la carga asociada a la doble capa es $245 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Por tanto, el valor de la carga correspondiente a la doble capa en este electrolito ($169 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) es mucho mayor que el observado en los casos anteriores, por lo que es bastante probable que en la región 0.45-0.65V existan especies oxigenadas que justifiquen el valor tan elevado.

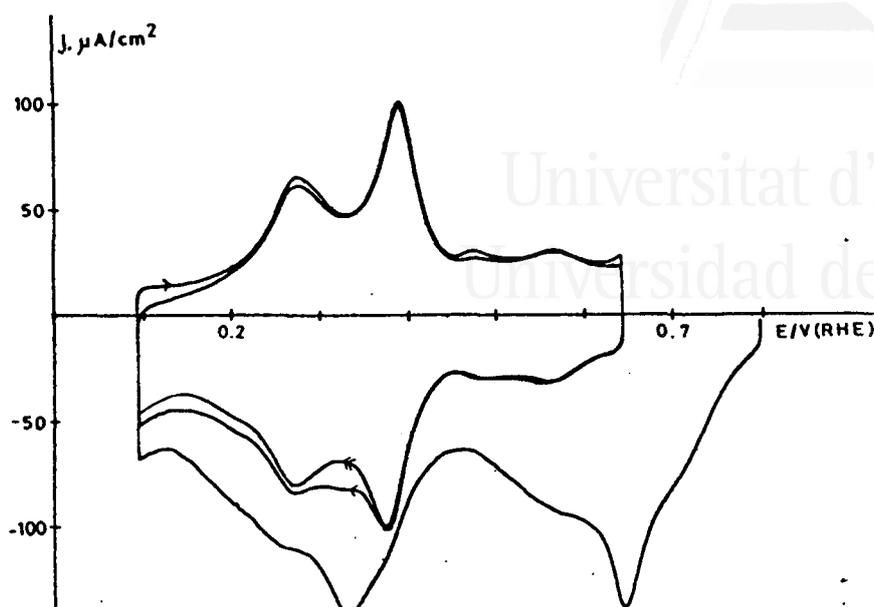


Figura 3.51. Voltagramas de un electrodo Pt(100) durante los primeros tres ciclos. Potencial inicial 0.8 V/RHE. (—) Primer ciclo, 0.8 → 0.1 → 0.63 V/RHE. - (---, ---) Segundo y tercer ciclos, 0.63 V → 0.1 → 0.63 V/RHE. NaOH 0.1M, $v = 50$ mV/s.

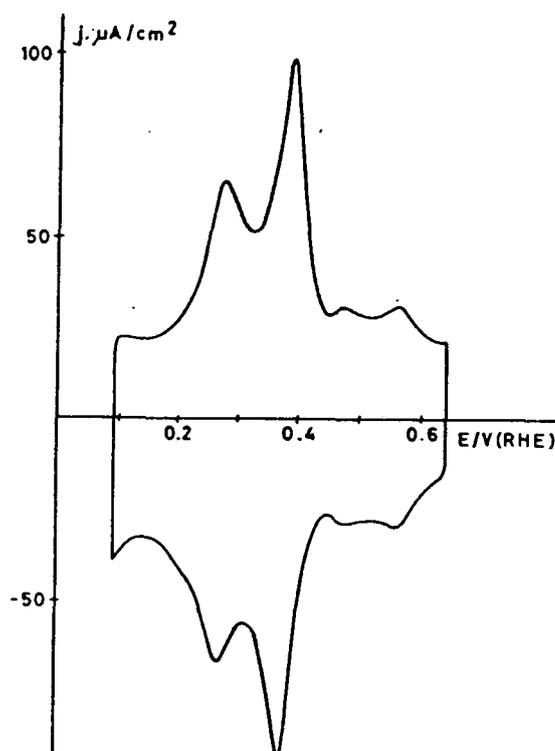


Figura 3.52. Voltagrama estabilizado de un electrodo Pt(100) entre 0.63 y 0.1 V/RHE. NaOH 0.1M, $v = 50$ mV/s.

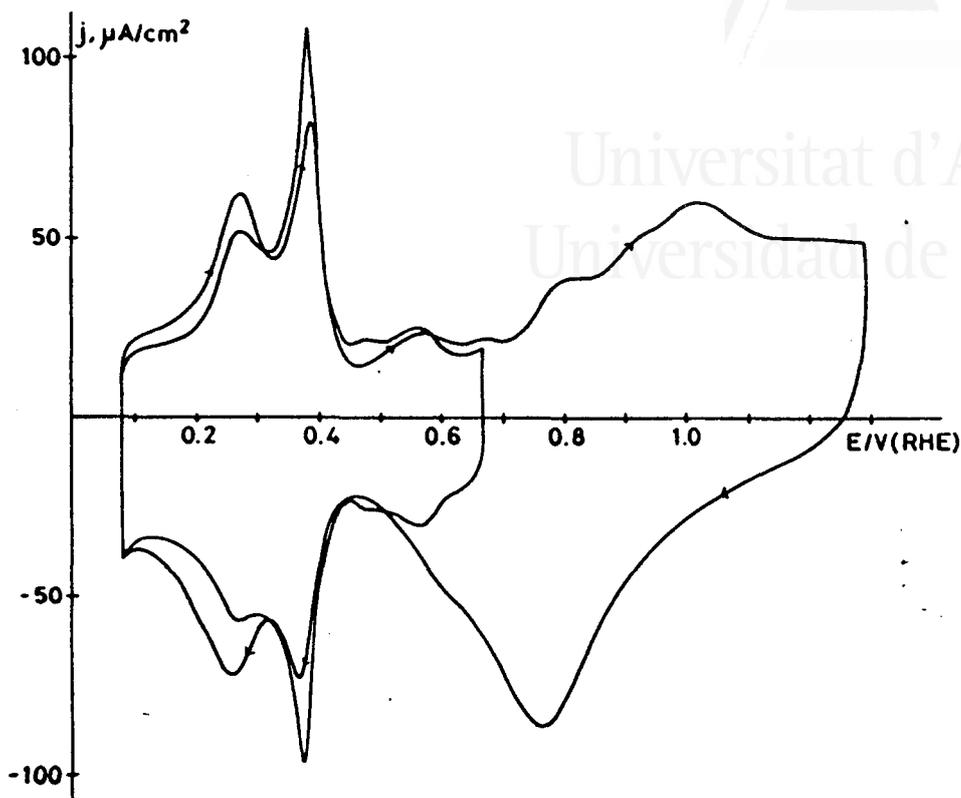


Figura 3.53. Voltagramas de un electrodo Pt(100) mostrando el efecto de varios ciclos de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.3 V/RHE en la adsorción-desorción de hidrógeno. NaOH 0.1M, $v = 50$ mV/s.

Este voltagrama es muy parecido al obtenido por otros autores [10,15], los cuales han asociado los estados observados entre 0.06 y 0.65V a la adsorción de hidrógeno, con una carga eléctrica, corregida la carga asociada a la doble capa, próxima a la teórica para una estructura superficial Pt(100)-(1x1) ($208 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

El efecto de varios ciclos de adsorción-desorción de oxígeno a 1.3V en el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno se observa en la Figura 3.53. Este

voltagrama muestra que la adsorción-desorción de oxígeno disminuye el estado a 0.39V y aumenta el estado 0.28V. Un efecto más pronunciado se produce en los estados de adsorción a 0.47 y 0.56V. Es importante resaltar que estas modificaciones ocurren sin la aparición de nuevos estados definidos de adsorción de hidrógeno debido a otras orientaciones, hecho que ocurría en el caso del Pt(111) cuando se producía la adsorción-desorción de oxígeno a altos recubrimientos. Este resultado indica que la perturbación de la superficie probablemente ocurre mediante la creación de defectos al azar.

3.3.4. Estudio comparativo del comportamiento del Pt(100) en las tres disoluciones: NaHCO₃, Na₂CO₃ y NaOH.

La Tabla 3.11 recoge las cargas eléctricas medidas para la orientación Pt(100) en los tres electrolitos alcalinos estudiados. Además a efectos comparativos se incluye la carga correspondiente en H₂SO₄ 0.5M [45] y HClO₄ 0.1M [45].

Tabla 3.11. Comparación de los valores de cargas eléctricas para Pt(100) en distintos medios: carga total Q_T y Q_C sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa (Q_{dc}) en los rangos de potencial indicados.

	$Q_T/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	$Q_C/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	$Q_{dc}/$ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	Rango/ V
NaHCO ₃ 0.1M	330	212	118	0.15-0.7
Na ₂ CO ₃ 0.1M	357	227	130	0.13-0.65
NaOH 0.1M	414	245	169	0.15-0.63
H ₂ SO ₄ 0.5M *	264	205	59	0.15-0.51
HClO ₄ 0.1M *	325	258-262	63-66	0.15-0.74

* Datos tomados de la referencia 45.

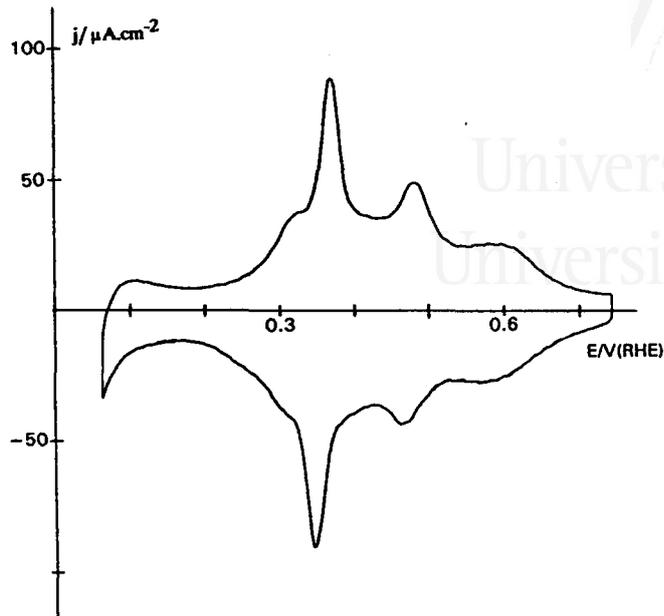


Figura 3.54. Voltagrama de un electrodo Pt(100) recién obtenido durante el quinto ciclo entre 0.74 y 0.07V. NaHCO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s.

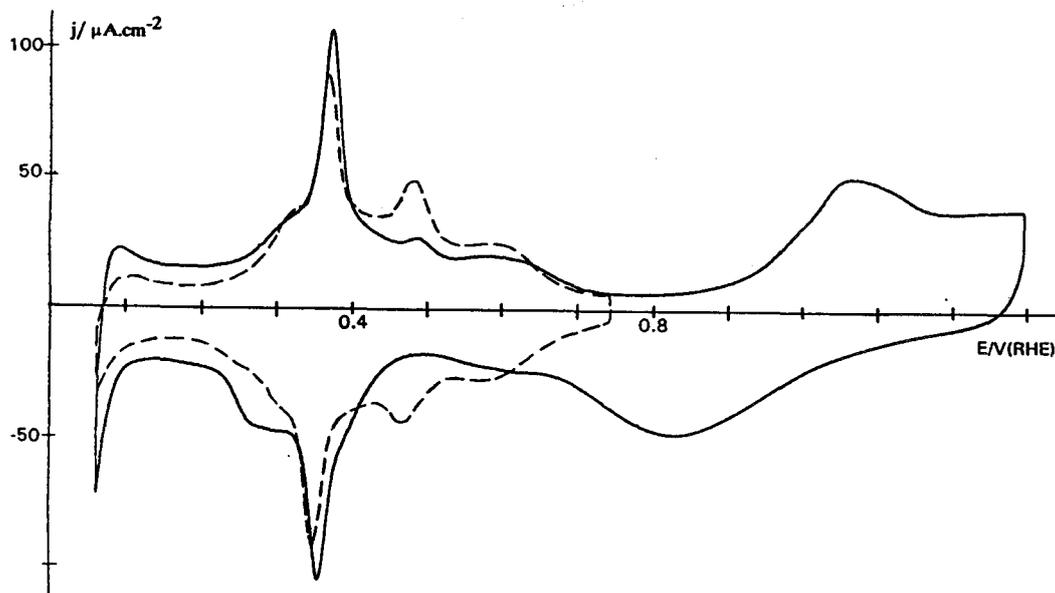


Figura 3.55. Voltagramas de un electrodo Pt(100) recién preparado en NaHCO_3 0.1M. (—) quinto ciclo entre 0.07 y 0.74V y (---) tras varios ciclos de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.3V. $v = 50$ mV/s.

Q_T es la carga total medida en el rango de potencial indicado, Q_C es el valor de carga corregida para la doble capa y Q_{dc} es dicho valor de carga de la doble capa.

En esta tabla se observa la discrepancia existente entre los valores de carga total en los tres electrolitos alcalinos, sobre todo en el caso de NaOH 0.1M. Junto con esta diferencia se observa que el valor de Q_{dc} aumenta en el orden $\text{NaHCO}_3 < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{NaOH}$, mientras que en medio ácido (H_2SO_4 y HClO_4) se encuentran dentro del mismo orden de magnitud. Además, los valores de Q_{dc} en medio alcalino son muy superiores a los encontrados en medio ácido.

Por tanto, para comprobar la influencia del envejecimiento del electrodo (cambio estructural debido a defectos al azar, etc.) se ha repetido el estudio con un monocristal Pt(100) recién obtenido. Antes se ha realizado un estudio en H_2SO_4 0.5M, pues además de ser el medio más utilizado es el único que da valores de carga eléctrica similares a los teóricos suponiendo un átomo de hidrógeno por átomo de platino superficial. El estudio de dicha superficie Pt(100) se comenta a continuación.

NaHCO₃ 0.1M:

La Figura 3.54 presenta el voltagrama estacionario para el electrodo Pt(100) tras el tratamiento térmico e introducción en NaHCO_3 0.1M. Este voltagrama muestra cuatro estados a 0.32, 0.37, 0.48 y un pico ancho a 0.58V (barrido positivo). Si se compara este voltagrama con el de la Figura 3.45, se observa que, a pesar de que los potenciales de los distintos estados son similares, la altura relativa de los mismos es diferente, siendo mayor la de los estados a más altos potenciales en este segundo electrodo. Hay que resaltar, además, la gran disminución de la corriente tanto a potenciales positivos (entre 0.7 y 0.75V) como a potenciales más negativos, antes de la evolución de hidrógeno (entre 0.06 y 0.2V), para el segundo electrodo.

La carga total, sin corrección de la doble capa, medida entre 0.15 y 0.7V es $330 \mu\text{C}/\text{cm}^2$; este valor es igual al obtenido para el primer electrodo (Figura 3.45) sin

:

embargo, la carga corregida para la doble capa es $262 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, valor superior al obtenido con el primer electrodo ($218 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

El efecto de la adsorción-desorción de oxígeno sobre el voltagrama de la Figura 3.54 se muestra en la Figura 3.55, observándose una gran disminución de los estados a potenciales más positivos (0.4-0.7V) y un aumento de la corriente entre 0.06 y 0.2V. El voltagrama entre 0.06 y 0.75V, que se obtiene tras varios ciclos repetidos de adsorción-desorción de oxígeno, se muestra en la Figura 3.56. Este voltagrama muestra gran similitud con el de la Figura 3.45, lo cual indica que la superficie del electrodo Pt(100) de la Figura 3.45 se encuentra perturbada mostrando, inicialmente, una importante cantidad de defectos superficiales. Estos defectos son responsables del aumento de la corriente entre 0.06 y 0.2V así como a potenciales positivos (p.e. 0.7V).

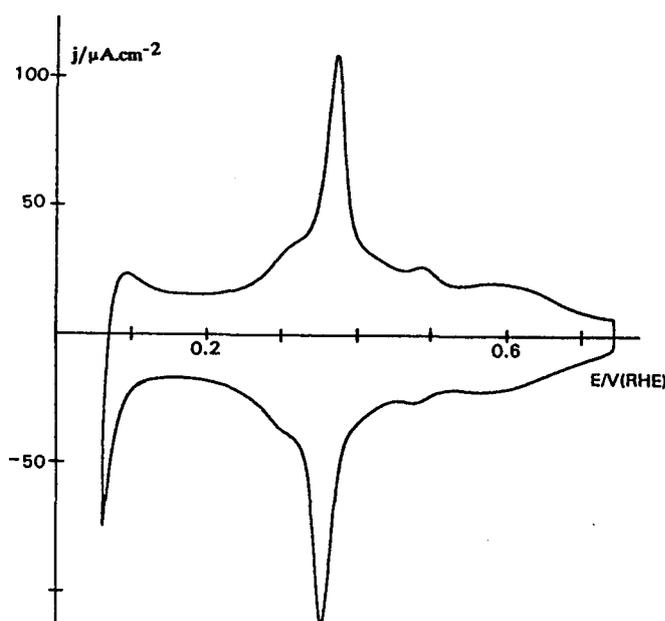


Figura 3.56. Voltagrama entre 0.07 y 0.74 de un electrodo Pt(100), recién obtenido, tras la Figura 3.55. NaHCO_3 0.1M. $v = 50\text{mV/s}$.

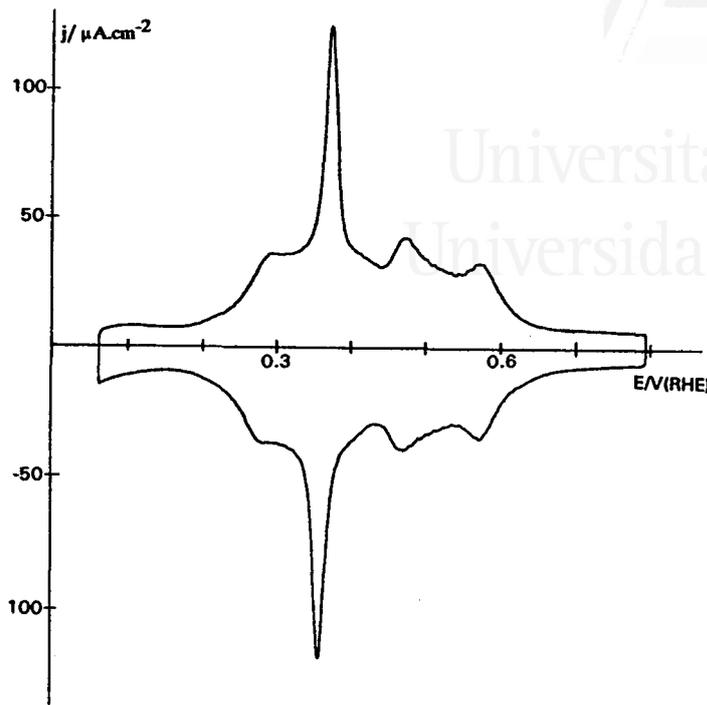


Figura 3.57. Voltograma estabilizado de un electrodo Pt(100), recién preparado, entre 0.79 y 0.06V. Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s.

Na_2CO_3 0.1M:

La Figura 3.57 muestra el voltograma estabilizado para una superficie Pt(100) recién obtenida en Na_2CO_3 , este voltograma muestra cuatro estados de adsorción a 0.29, 0.38, 0.48 y 0.58V (barrido positivo). Si se compara con el de la Figura 3.49 se observa, al igual que en el caso del bicarbonato, una diferencia en la altura relativa de dichos estados, principalmente en aquellos a potenciales más positivos (entre 0.4 y 0.65V). El hecho más destacado es la gran disminución de la corriente a potenciales más negativos (0.06-0.2V) así como a 0.7V.

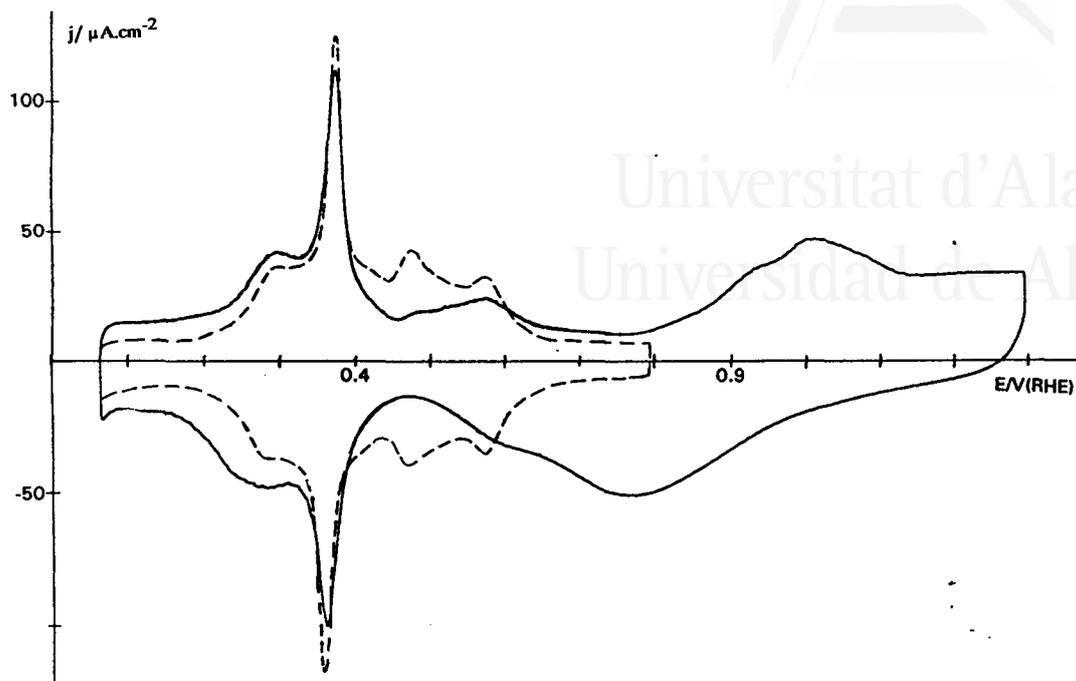


Figura 3.58. Voltagramas de un electrodo Pt(100), recién preparado, en Na_2CO_3 0.1M. (—) quinto ciclo entre 0.06 y 0.79V y (---) tras varios ciclos de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.3V. $v = 50\text{mV/s}$.

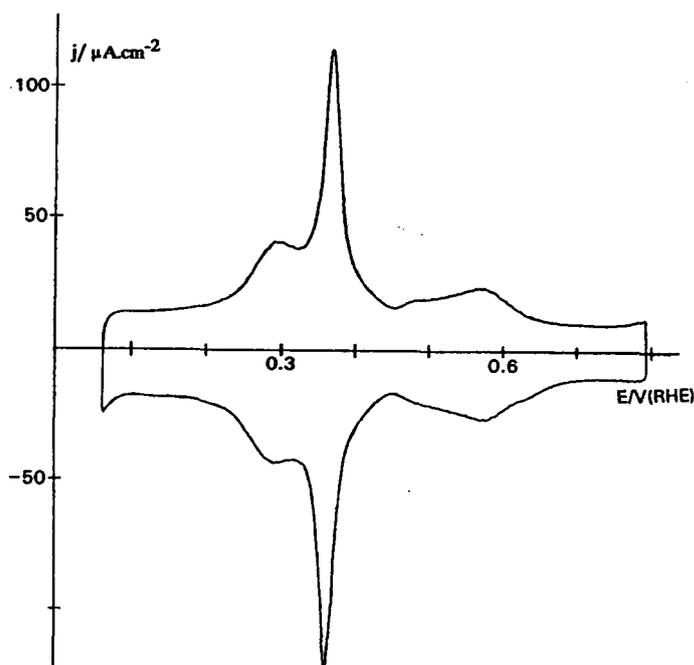


Figura 3.59. Voltagrama entre 0.06 y 0.79 de un electrodo Pt(100), recién obtenido, tras la Figura 3.58. Na_2CO_3 0.1M. $v = 50\text{mV/s}$.

La carga total sin corrección de la doble capa, medida entre 0.15 y 0.7V es 326 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, y la obtenida tras corrección de la doble capa es 254 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. El primer valor es inferior al obtenido con el primer electrodo (357 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), mientras que el segundo es superior (227 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

El efecto de la adsorción-desorción repetida de oxígeno se muestra en la Figura 3.58, en la cual se observan los mismos hechos que en el caso del bicarbonato; la disminución de los estados a potenciales más positivos y el aumento de la corriente entre 0.06 y 0.2V. El voltograma estabilizado entre 0.06 y 0.8V tras estos barridos en la zona de adsorción-desorción de oxígeno (Figura 3.59) muestra gran semejanza con el de la Figura 3.49.

NaOH 0.1M:

El voltograma estabilizado para el electrodo Pt(100) recién obtenido en NaOH 0.1M, se muestra en la Figura 3.60. Esta figura muestra cuatro estados a 0.3, 0.39, 0.48 y 0.57V (barrido positivo). Comparando este voltograma con el de la Figura 3.52, se observa que, si bien existen diferencias en las alturas relativas de estos estados, no ocurre así en los potenciales de pico; además, el voltograma de la Figura 3.60 muestra una mayor irreversibilidad.

La carga eléctrica total, sin corrección de la doble capa, medida entre 0.15 y 0.7V, es 339 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; el valor corregido es de 260 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. El primer valor, al igual que en el caso del carbonato, es menor al obtenido con el primer electrodo (414 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), mientras que el segundo valor es mayor (245 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

El efecto de la adsorción-desorción de oxígeno se muestra en la Figura 3.61, observándose las mismas características que en los casos anteriores; es decir, la disminución de los estados a potenciales más positivos y el aumento de la corriente entre 0.06 y 0.2V. La Figura 3.62 muestra el voltograma estabilizado entre 0.06 y 0.7V, tras varios barridos a 1.3V.

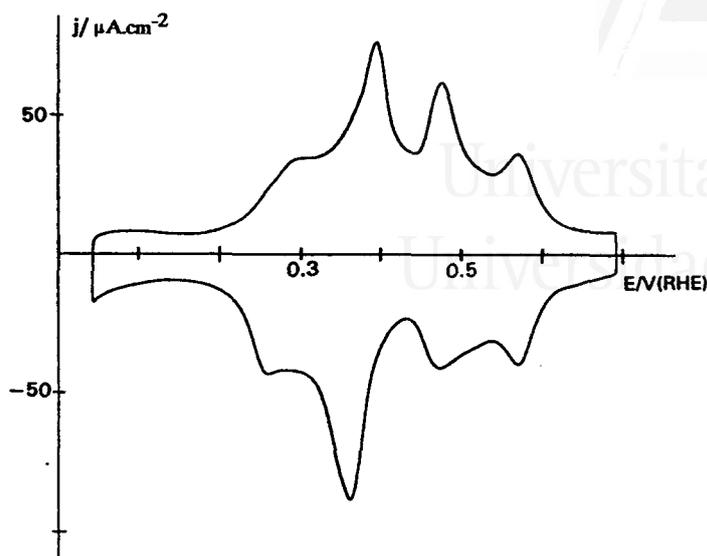


Figura 3.60. Voltograma estabilizado de un electrodo Pt(100), recién preparado, entre 0.69 y 0.06V. NaOH 0.1M. $v = 50 \text{ mV/s}$.

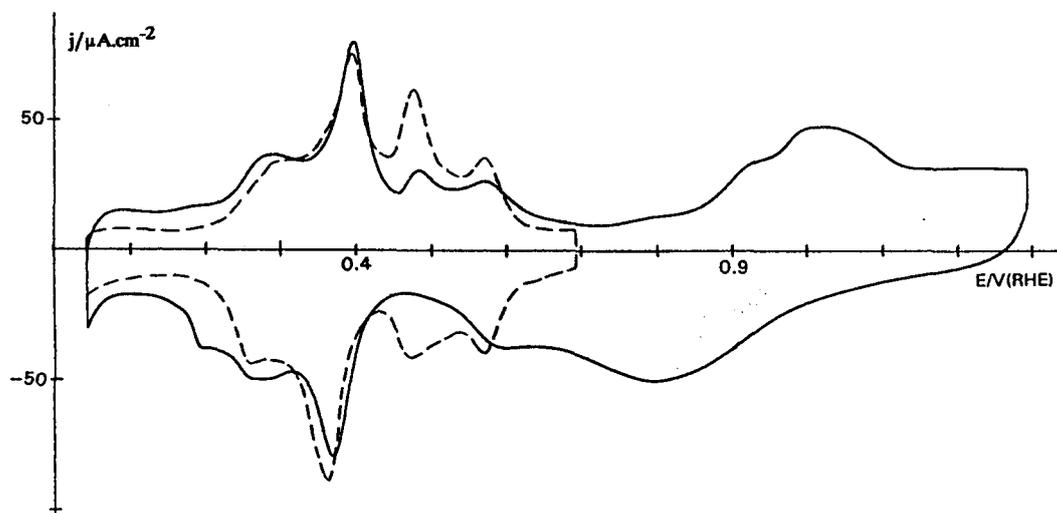


Figura 3.61. Voltagramas de un electrodo Pt(100), recién preparado, en NaOH 0.1M. (—) quinto ciclo entre 0.06 y 0.69V y (---) tras varios ciclos de adsorción-desorción de oxígeno hasta 1.3V. $v = 50 \text{ mV/s}$.

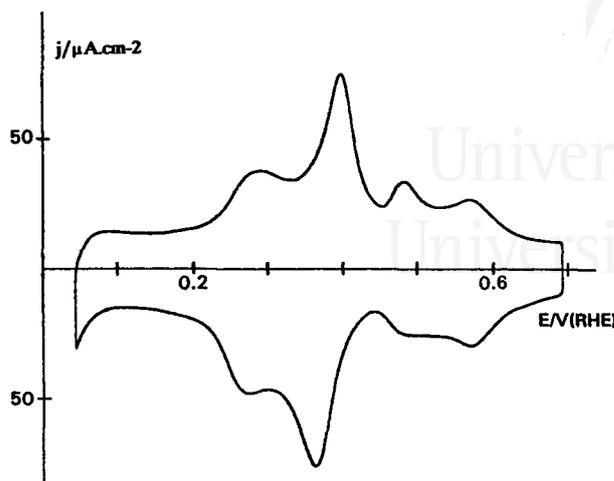


Figura 3.62. Voltagrama entre 0.06 y 0.79 de un electrodo Pt(100), recién obtenido, tras la Figura 3.61. NaOH 0.1M, $v = 50$ mV/s.

A continuación se comparan los datos obtenidos con este segundo electrodo Pt(100) en los tres medios alcalinos incluyendo los valores en H_2SO_4 0.5M y HClO_4 0.1M [45]. En esta tabla se recogen los mismos datos que en la Tabla 3.11.

Tabla 3.12. Comparación de los valores de cargas eléctricas para un Pt(100) recién obtenido en distintos medios: carga total Q_T y Q_C sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa (Q_{dc}) en los rangos de potencial indicados.

	$Q_T/$ $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$	$Q_C/$ $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$	$Q_{dc}/$ $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$	Rango/ V
NaHCO_3 0.1M	330	262	68	0.15-0.7
Na_2CO_3 0.1M	326	254	72	0.15-0.7
NaOH 0.1M	339	260	79	0.15-0.7
H_2SO_4 0.5M *	264	205	59	0.15-0.51
HClO_4 0.1M *	325	258-262	63-66	0.15-0.74

* Datos tomados de la referencia 45.

Puede observarse que la carga total (Q_T) es muy parecida en los tres medios alcalinos y es comparable con la obtenida en medio ácido (considerando aproximadamente el mismo rango de potenciales para dicho cálculo). Además, la carga de la doble capa es del mismo orden de magnitud no sólo en los tres electrolitos alcalinos sino también en medio ácido. La concordancia de resultados en ambos medios, hace más razonable este valor de carga que el obtenido con el Pt(100) de las Figuras 3.45, 3.49 y 3.52, que contiene un mayor número de defectos (Tabla 3.11). Por tanto, el valor de la doble capa no es una característica del electrolito utilizado sino de la superficie empleada.

El valor de carga eléctrica, corregida la carga asociada a la doble capa, (Q_C) en los tres medios alcalinos es prácticamente el mismo. Esta carga, si bien se parece a la de HClO_4 0.1M, es superior a la teórica para una estructura superficial Pt(100)-(1x1) ($208 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) (estructura superficial considerada en H_2SO_4 0.5M [42,45]). Este elevado valor de carga, que supone una superficie un 24% más densa puede explicarse de dos formas. Una es la explicación considerada para esta superficie Pt(100) en HClO_4 0.1M (tras enfriamiento del electrodo con agua saturada con $\text{H}_2 + \text{Ar}$), la cual considera que la superficie ha sufrido una reconstrucción hacia una estructura superficial del tipo Pt(100)hex [45]. La otra posibilidad consiste en tener en cuenta que en el rango de potenciales entre 0.4 y 0.7V existe contribución de especies oxigenadas al igual que en el caso de la superficie Pt(111) a elevados potenciales positivos (apartado 3.1.5). Por tanto, estas especies oxigenadas contribuirían a la carga total en, aproximadamente, 52, 44 y $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para los medios NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH respectivamente.

Esta última posibilidad ha sido sugerida por Gamboa-Aldeco y col. [47], los cuales han estudiado el efecto del anión bisulfato sobre el comportamiento del Pt(100) en HClO_4 0.1M. En este artículo, han observado que el rango de potencial en el cual se adsorbe el bisulfato sobre Pt(100) es más estrecho que en el caso del Pt(111). Este resultado lo han interpretado como consecuencia de la competición con alguna forma

descargada del agua sobre la superficie del platino ó bien, por la formación de Pt-OH en dicho rango de potencial (entre 0.1 y 0.4V/Ag/AgCl).

3.4. Conclusiones.

(III):

La superficie Pt(111) muestra dos zonas claramente diferenciadas en los tres medios alcalinos estudiados. Una localizada a más bajos potenciales que puede asociarse con el hidrógeno débilmente adsorbido. Su carga eléctrica (Q_1) varía entre 148 y 155 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Tabla 3.6). En la segunda zona, localizada a potenciales más positivos, aparecen varios procesos solapados. La adsorción específica de aniones (bromuro y yoduro) produce la separación de estos procesos.

Puede suponerse, del valor de carga eléctrica obtenida en presencia de altas concentraciones del anión y del efecto de la adsorción específica, que uno de estos procesos corresponde a un electrón por sitio y tentativamente podemos asociarlo a hidrógeno fuertemente adsorbido. El otro proceso puede deberse a la adsorción de especies oxigenadas. La carga eléctrica (Q'_2) asociada al primer proceso varía entre 93 y 95 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Tabla 3.6).

El valor de carga eléctrica (Q'_C), tras corrección de la carga asociada a la doble capa, correspondiente a la adsorción de hidrógeno se encuentra entre 241 y 250 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, que se aproxima al valor teórico para una superficie ideal Pt(111) (241 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

La adsorción de especies oxigenadas disminuye con el aumento de la adsorción específica de aniones y la disminución del pH (ver ΔQ en la Tabla 3.6).

La presencia de aniones sulfato en la disolución de NaOH produce la aparición de unos "picos irreversibles" asociados a la formación y adsorción de un par redox superficial (S-especies adsorbidas).

(110):

El valor de la carga eléctrica asociada al hidrógeno adsorbido en un electrodo Pt(110) tratado a la llama y obtenido de experiencias voltamétricas, sugiere que esta superficie presenta en Na_2CO_3 y NaOH una estructura superficial (1x1). Sin embargo, en NaHCO_3 el valor de la carga de hidrógeno adsorbida durante el primer barrido es, $173 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, mayor que la requerida para una monocapa de hidrógeno en una estructura superficial Pt(110)-(1x1), lo cual sugiere que la superficie está parcialmente modificada.

Estas asignaciones se basan en considerar como valor de la carga teórica $147 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para la estructura superficial (110)-(1x1) y $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para la (110)-(1x2).

Para los tres electrolitos, se observa un perfil voltamétrico en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno con un solo pico a 0.25 V (NaHCO_3), 0.27 V (Na_2CO_3) y 0.30 V (NaOH).

En el caso del bicarbonato se produce la formación y acumulación de CO adsorbido sobre la superficie del electrodo, que puede explicarse como producto de la reducción del HCO_3^- ó CO_2 .

De los experimentos LEED se deduce que en Na_2CO_3 la estructura superficial (110)-(1x2) presenta un voltagrama similar al obtenido con el Pt(110) tras el tratamiento a la llama y que corresponde a una carga eléctrica de adsorción-desorción de hidrógeno de $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Además, la estructura (110)-(1x1) presenta un voltagrama diferente al obtenido con la estructura (110)-(1x2), con una carga eléctrica asociada al mismo proceso de $214 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Estos resultados contrastan con los valores de carga teórica considerados hasta ahora y por tanto, suponen una asignación distinta a la deducida por voltimetría. Por este motivo, se hace necesaria una revisión del cálculo de la carga teórica asociada a cada una de las estructuras superficiales en el caso del Pt(110) y la realización de un estudio microscópico "in situ" de la estructura superficial del Pt(110) en presencia de diferentes electrolitos.

3.5. Bibliografía.

1. J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 211.
2. J. Clavilier, D. Armand y B.L. Wu, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 159.
3. J. Clavilier, K. El Achi and A. Rodes, *Chem. Phys.*, 141 (1990) 1.
4. J. Clavilier, K. El Achi and A. Rodes, *J. Electroanal. Chem.*, 272 (1989) 253.
5. K. Al Jaaf-Golze, D.M. Kolb and D. Scherson, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986) 353.
6. F.T. Wagner and P.N. Ross, Jr., *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 141.
7. C. Lamy, J.M. Leger and J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 321.
8. M.C. Morin, C. Lamy, J.M. Leger, J.L. Vázquez and A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 283 (1990) 287.
9. F.T. Wagner and P.N. Ross, Jr., *J. Electroanal. Chem.*, 250 (1988) 301.
10. H. Kita, S. Ye, A. Aramata and N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.*, 295 (1990) 317.
11. E. Morallón, J.L. Vázquez and A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 288 (1990) 217.
12. G.N. Salaita, D.A. Stern, F. Lu, H. Baltruschat, B.C. Schardt, J.L. Stickney, M.P. Soriaga, D.G. Frank and A.T. Hubbard, *Langmuir*, 2 (1986) 828.
13. D.A. Stern, H. Baltruschat, M. Martínez, J.L. Stickney, D. Song, S.K. Lewis, D.G. Frank and A.T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.*, 217 (1987) 101.
14. N. Markovic, M. Hanson, G. McDougall and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, 214 (1986) 555.
15. N.S. Marinkovic, N.M. Markovic y R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.*, 330 (1992) 433.
16. F. Cases, J.L. Vázquez, J.M. Pérez and A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 310 (1991) 403.
17. J. Clavilier, R. Durand, G. Guinet and R. Faure, *J. Electroanal. Chem.*, 127 (1981) 281.
18. J. Clavilier, A. Rodes, K. El Achi y M.A. Zamakhchari, *J. Chim. Phys.*, 88 (1991) 1291.
19. E. Morallón, J.L. Vázquez y A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 334 (1992) 323.

20. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Editado por G.E. Muilenberg). Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota (1979).
21. D.M. Kolb, Z. Phys. Chem. N.F., 154 (1987) 179.
22. M. Salmeron y G.A. Somorjai, Surface Sci., 91 (1980) 373.
23. J.C. Campuzano, A.M. Lahee y G. Jennings, Surface Sci., 152/153 (1985) 68.
24. G.A. Somorjai y M.A. Van Hove, Prog. Surf. Sci., 30 (1989) 201.
25. G. Ertl, Catal. Lett., 9 (1991) 219.
26. T. Gritsch, D. Coulman, R.J. Behm y G. Ertl, Appl. Phys. A, 49 (1989) 403.
27. T. Gritsch, D. Coulman, R.J. Behm y G. Ertl, Phys. Rev. Lett., 63 (1989) 1086.
28. D. Armand y J. Clavilier, J. Electroanal. Chem., 263 (1989) 109.
29. F.H. Feddrix, E.B. Yeager y B.D. Cahan, J. Electroanal. Chem., 330 (1992) 419.
30. E. Yeager, A. Homa, B.D. Cahan y D. Scherson, J. Vac. Sci. Technol., 20(3) (1982) 628.
31. A.S. Homa, E. Yeager y B.D. Cahan, J. Electroanal. Chem., 150 (1983) 181.
32. C.L. Scortichini y Ch.N. Reilley, J. Electroanal. Chem., 139 (1982) 247.
33. E. Morallón, J.L. Vázquez y A. Aldaz, J. Electroanal. Chem., 288 (1990) 217.
34. Y. Hori y S. Suzuki, J. Electrochem. Soc., 130(12) (1983) 2387.
35. A.M. Baruzzi, E.P.M. Leiva y M.C. Giordano, J. Electroanal. Chem., 189 (1985) 257.
36. M.L. Marcos, J. Gonzalez-Velasco, J.M. Vara, M.C. Giordano y A.J. Arvía, J. Electroanal. Chem., 281 (1990) 257.
37. D. Armand y J. Clavilier, J. Electroanal. Chem., 263 (1988) 109.
38. F. Cases, E. Morallón y J.L. Vázquez, Port. Electrochim. Acta, 7 (1989) 131.
39. F. Cases, Tesis Doctoral, Alicante, 1990.
40. N. Marinkovic, comunicación personal.
41. J. Clavilier, J.M. Feliu, A. Fernandez-Vega y A. Aldaz, J. Electroanal. Chem., 269 (1989) 175.
42. J. Clavilier y D. Armand, J. Electroanal. Chem., 199 (1986) 187.
43. D. Armand y J. Clavilier, J. Electroanal. Chem., 270 (1989) 331.

44. A. Rodes, M.A. Zamakhchari, K. El Achi y J. Clavilier, J. Electroanal. Chem., 305 (1991) 115.
45. A. Rodes, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1991.
46. E. Morallón, J.L. Vázquez y A. Aldaz. J. Electroanal. Chem., 288 (1990).
47. M.E. Gamboa-Aldeco, E. Herrero, P.S. Zelenay y A. Wieckowski, J. Electroanal. Chem., 348 (1993) 451.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPITULO IV



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV. ESTUDIO VOLTAMETRICO DE LA OXIDACION DE CO ADSORBIDO SOBRE ELECTRODOS MONOCRISTALINOS DE Pt.

Este capítulo presenta los resultados voltamétricos obtenidos en la oxidación de CO adsorbido sobre Pt(111), Pt(110) y Pt(100) en medio alcalino.

El procedimiento experimental para la adsorción irreversible de CO en condiciones de circuito abierto se ha descrito en la sección 2.6.1 del capítulo II. Este procedimiento consiste en la introducción del electrodo tras el tratamiento térmico, y protegido con una gota de agua, en una disolución de CO en el electrolito fondo. Pasados 2 minutos se saca el electrodo de dicha disolución y se mantiene en atmósfera de Ar dentro de la célula electroquímica durante el tiempo necesario para la total eliminación del CO disuelto en la disolución (≈ 5 minutos) mediante burbujeo con argón. A continuación se introduce de nuevo el electrodo en el electrolito soporte a potencial controlado (generalmente 0.2V) durante otros 2 minutos. Pasado este tiempo se comienza el barrido de potencial en el sentido negativo.

4.1. Pt(111).

4.1.1. NaHCO₃ 0.1M.

Las Figuras 4.1 a 4.4 muestran los voltagramas de la oxidación de CO adsorbido sobre Pt(111) en NaHCO₃ 0.1M, para distintos recubrimientos de CO.

En todos los casos se observa el bloqueo del hidrógeno débilmente ligado (curvas a en las figuras). Como se observa en la Figura 4.1, el hidrógeno fuertemente adsorbido también se ve afectado por la presencia del CO; en esta figura se aprecia el bloqueo parcial y el desplazamiento del pico a 0.67V a potenciales más positivos por efecto del CO adsorbido.

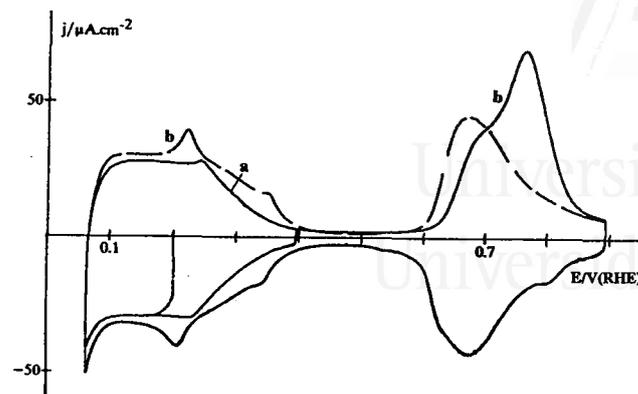


Figura 4.1. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(111) en NaHCO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.12$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.39 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.07V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

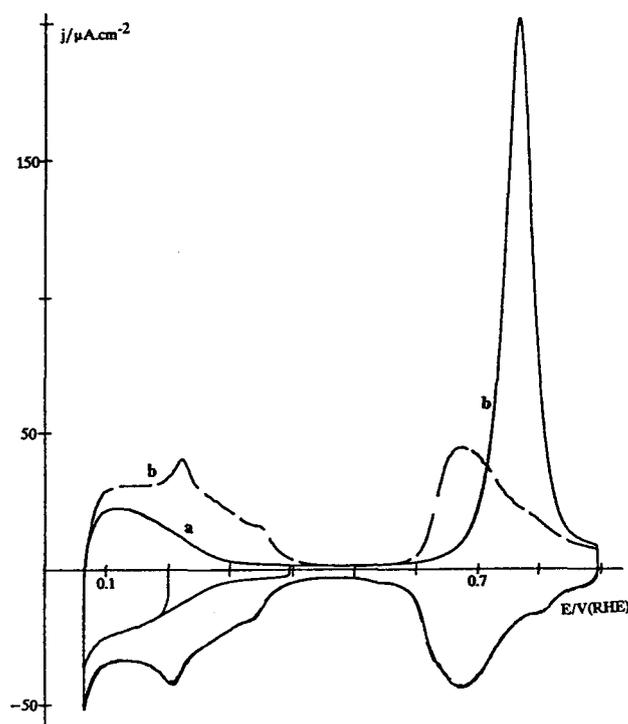


Figura 4.2. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(111) en NaHCO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.39$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.39 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.07V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

El recubrimiento de CO se ha calculado a partir de la carga de oxidación de éste, teniendo en cuenta que cada molécula de CO intercambia dos electrones en su oxidación (capítulo II). Además, en el cálculo de esta carga de oxidación se ha tenido en cuenta la cantidad de hidrógeno fuertemente adsorbido en presencia de CO. Así, dado que el cálculo de la carga asociada al hidrógeno fuertemente adsorbido no puede realizarse directamente del voltagrama debido al solapamiento de ambos procesos (ver p.e. Figura 4.1, picos a 0.77V y 0.67V), se ha calculado a partir de la carga de hidrógeno débilmente ligado en presencia de CO. En este sentido se ha considerado que la relación entre ambas cargas de hidrógeno es constante en la disolución soporte y en presencia de CO adsorbido; es decir, $Q_{Hd}/Q_{Ht}=2/3$ (sección 3.1.1).

Por último hay que tener en cuenta que la oxidación del CO se encuentra dentro del rango de potencial en el cual hemos considerado que se produce la adsorción de especies oxigenadas (sección 3.1.1). Es de destacar que en todas las figuras se observa que la corriente tras la oxidación del CO coincide con el electrolito soporte, lo cual apoya el solapamiento entre la adsorción de oxígeno electroquímico y la oxidación del CO. Por esto, en el cálculo de la carga de oxidación del CO tendremos que tener en cuenta dicha adsorción, restando la carga asociada a ellas deducida en el apartado 3.1.1 (Tabla 3.6).

A recubrimientos intermedios (Figuras 4.2 y 4.3) se observa tanto un aumento del pico a 0.77V como un mayor bloqueo de la adsorción-desorción de hidrógeno. En la Figura 4.3 se aprecia, además, la aparición de una pequeña onda entre 0.4 y 0.6V. Por último, a altos recubrimientos (Figura 4.4) se observa el aumento de la onda entre 0.4 y 0.6V, que aparece como un pico bien definido a 0.55V además del pico principal a 0.8V.

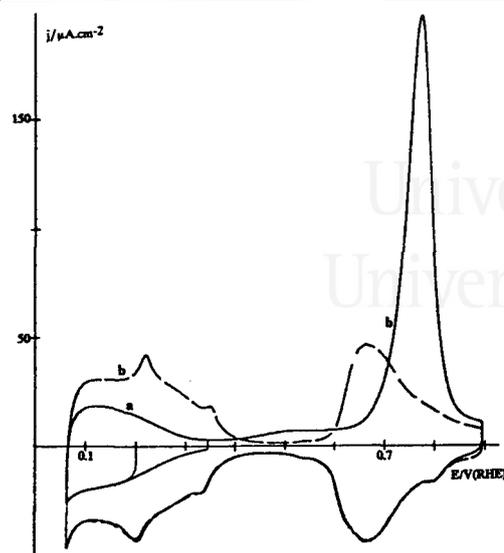


Figura 4.3. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(111) en NaHCO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.45$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.34 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.07V (—) primer ciclo y (— —) segundo ciclo.

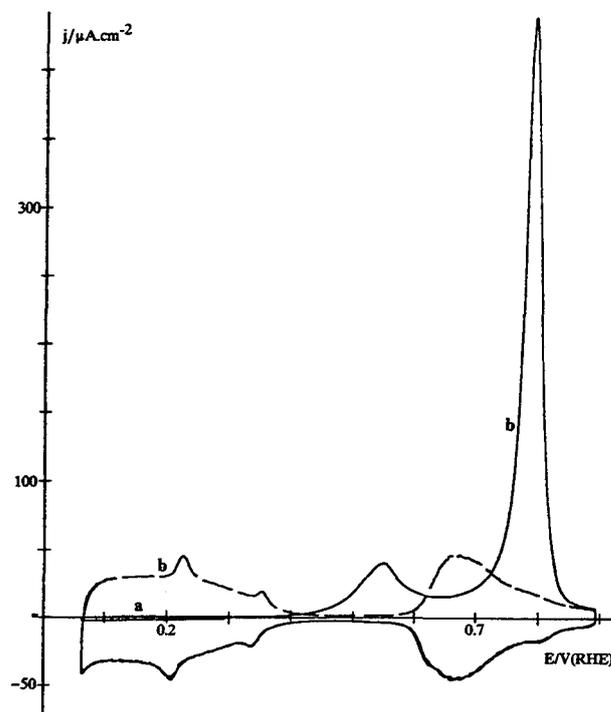


Figura 4.4. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(111) en NaHCO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.82$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.07V (—) primer ciclo y (— —) segundo ciclo.

La Tabla 4.1 recoge los valores de carga de oxidación de CO (Q_{CO}), potenciales de los picos de oxidación (E_p), así como los valores de n (número de electrones por sitio de adsorción), S_b (fracción de superficie bloqueada de platino, calculada a partir de la carga de hidrógeno en presencia de CO) y S_r (fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO), para los distintos recubrimientos de CO.

Tabla 4.1: Valores de carga de oxidación de CO, Q_{CO} , potenciales de los picos de oxidación, E_p , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_r , y número de electrones por sitio de adsorción, n para distintos recubrimientos de CO, θ_{CO} , obtenidos con un electrodo Pt(111) en NaHCO_3 0.1M.

θ_{CO}	$Q_{CO}/$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$E_p/$ V	S_b	S_r	n
0.12	60	0.77	0.28	0.93	1.28
0.38	188	0.77	0.63	0.95	1.33
0.45	223	0.50	0.70	0.98	1.33
		0.78			
0.69	340	0.50	0.98	0.98	1.45
		0.78			
0.82	406	0.55	1	0.95	1.76
		0.80			

En esta tabla se observa que el número de electrones calculados, para todos los recubrimientos de CO estudiados, se encuentran entre 1 y 2. Esto indica que en todos los recubrimientos existen especies CO unidas linealmente a la superficie (por un sólo átomo de platino) y que necesitan 2 electrones por átomo de platino para oxidarse, y especies CO puente (unidas a dos átomos de platino) y que requieren 1 electrón por átomo de platino en su oxidación. Sin embargo, al aumentar el grado de recubrimiento,

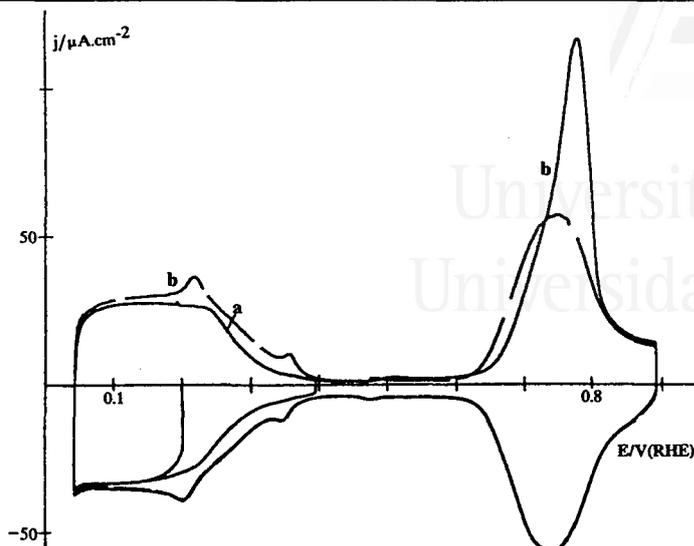


Figura 4.5. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(111) en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.16$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.39 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.07V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

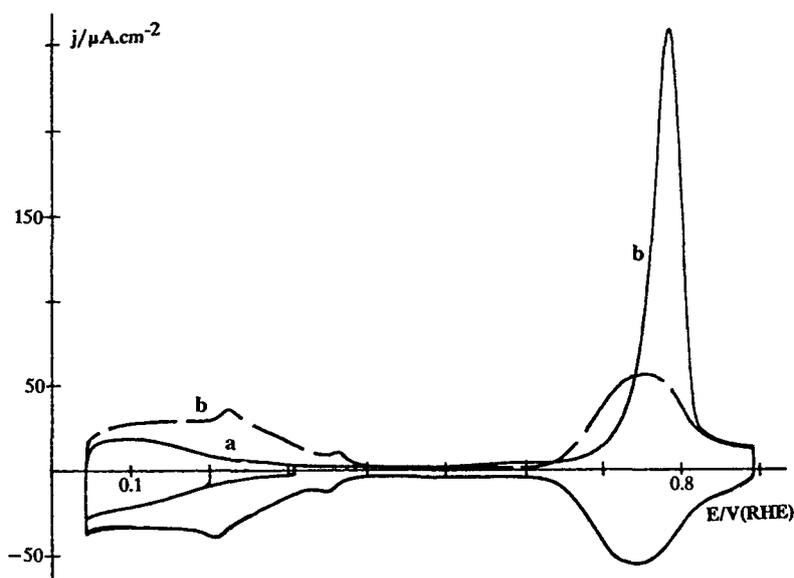


Figura 4.6. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(111) en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.39$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.04 \rightarrow 0.21 \rightarrow 0.04V. (b) 0.04 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.04V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

aumenta el número n , es decir aumenta la proporción de especies CO unidas linealmente.

4.1.2. Na_2CO_3 0.1M.

Las Figuras 4.5 a 4.8 muestran la oxidación de CO adsorbido sobre Pt(111) en Na_2CO_3 0.1M.

En todos los casos se observa el bloqueo de la adsorción-desorción de hidrógeno débilmente adsorbido (curvas a). El hidrógeno fuertemente adsorbido afectado por el CO se solapa con la oxidación del CO adsorbido. Este solapamiento es claro a bajos recubrimientos (Figura 4.5), para los cuales se observa un pico de oxidación a 0.78V, asimétrico, debido a la suma de la desorción de hidrógeno fuertemente ligado y la oxidación del CO. Esta modificación de la zona de hidrógeno fuertemente ligado indica que éste también se ve afectado por la presencia del CO en la superficie.

Al aumentar el recubrimiento (Figura 4.6) se produce el aumento del pico de oxidación a 0.78V y la aparición de una onda a potenciales menos positivos (entre 0.5 y 0.65V) que crece con el recubrimiento de CO (Figura 4.7).

Cuando el bloqueo de la superficie por el CO adsorbido es prácticamente total (es decir, no hay adsorción-desorción de hidrógeno en presencia de CO) (Figura 4.8) la onda a potenciales menos positivos aparece como varios picos solapados entorno a 0.59V.

En todos los casos la oxidación de CO (pico a 0.78V) se encuentra dentro del rango de potencial en el que hemos considerado, en el electrolito soporte (sección 3.1.2), que se está produciendo la adsorción de especies oxigenadas. Así, al igual que en el caso del bicarbonato en el cálculo de la carga de oxidación se ha de tener en cuenta la contribución de estas especies oxigenadas (Tabla 3.6).

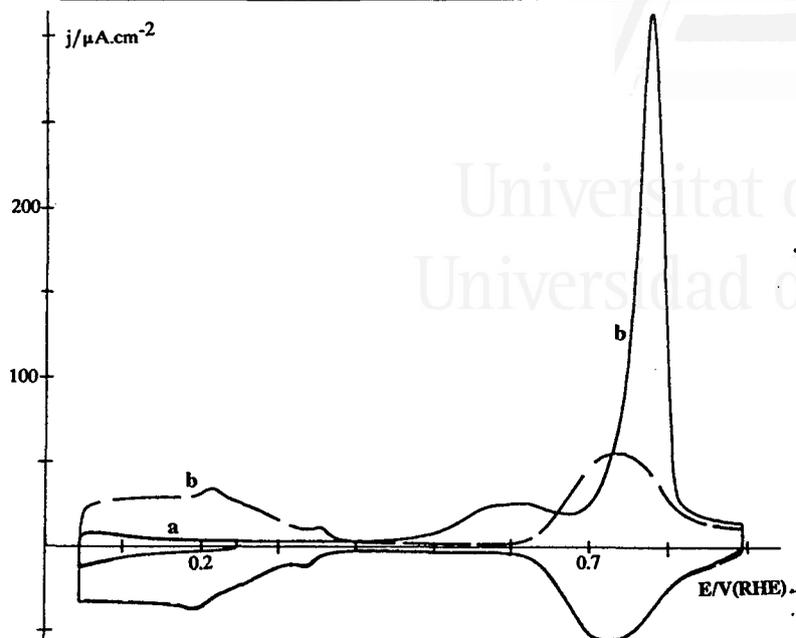


Figura 4.7. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(111) en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.70$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.04 \rightarrow 0.24 \rightarrow 0.04V. (b) 0.04 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.04V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

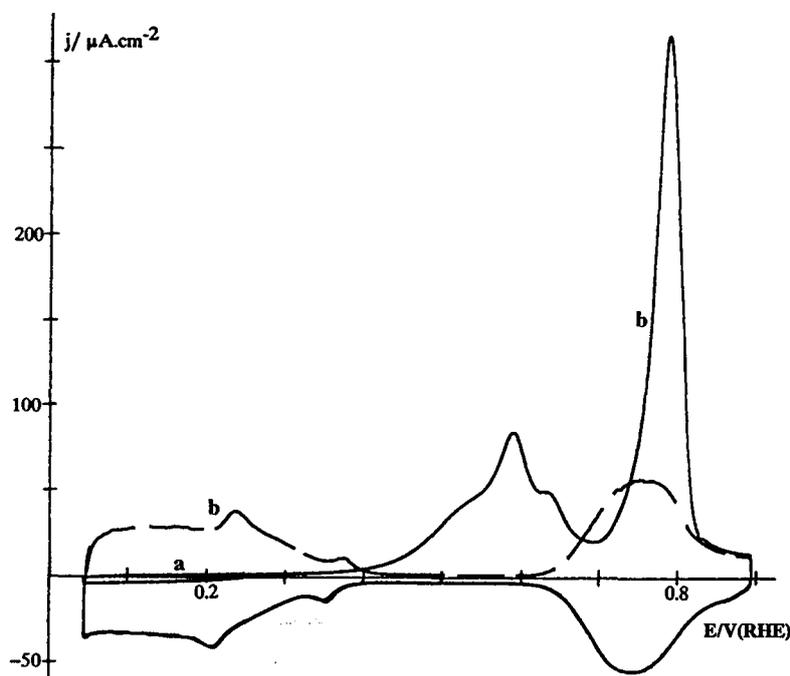


Figura 4.8. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(111) en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.92$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.04 \rightarrow 0.24 \rightarrow 0.04V. (b) 0.04 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.04V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

Debido a que la oxidación del CO se produce en el mismo rango de potenciales que la desorción de hidrógeno fuertemente ligado; en el cálculo de la carga de hidrógeno en presencia de CO se han tenido en cuenta las mismas consideraciones que en el caso del bicarbonato. Así, el cálculo de la carga de hidrógeno fuertemente adsorbido en presencia de CO se ha realizado a partir de la carga de hidrógeno débilmente adsorbido que es fácilmente medida en el voltagrama. En este cálculo se ha considerado que la proporción de ambas cargas frente a la total es constante, incluso en presencia de CO ($Q_{Hd}/Q_{Ht}=2/3$).

Tabla 4.2: Valores de carga de oxidación de CO, Q_{CO} , potenciales de los picos de oxidación, E_p , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_r , y número de electrones por sitio de adsorción, n para distintos recubrimientos de CO, θ_{CO} , obtenidos con un electrodo un electrodo Pt(111) en Na_2CO_3 0.1M.

θ_{CO}	$Q_{CO}/$ $\mu C/cm^2$	$E_p/$ V	S_b	S_r	n
0.16	78	0.78	0.24	1	1.30
0.39	196	0.79	0.66	1	1.20
0.60	300	0.59 0.79	0.91	0.97	1.36
0.70	348	0.60 0.78	0.94	0.95	1.55
0.92	460	0.59 0.79	1	0.98	1.88

La Tabla 4.2 recoge los valores de carga de oxidación del CO (Q_{CO}), potenciales de los picos de oxidación (E_p), fracción de superficie bloqueada (S_b), fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación

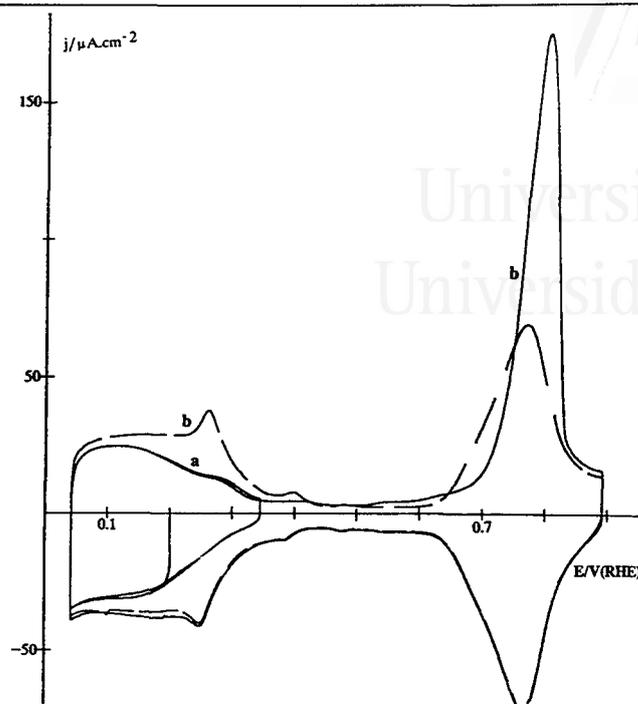


Figura 4.9. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(111) en NaOH 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{CO} = 0.29$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.04 \rightarrow 0.24 \rightarrow 0.04V. (b) 0.04 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.04V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

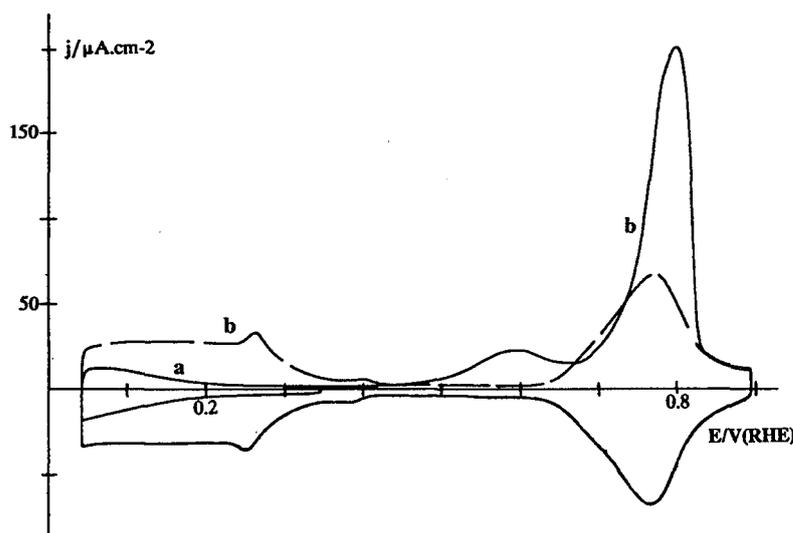


Figura 4.10. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(111) en NaOH 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{CO} = 0.54$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.04 \rightarrow 0.34 \rightarrow 0.04V. (b) 0.04 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.04V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

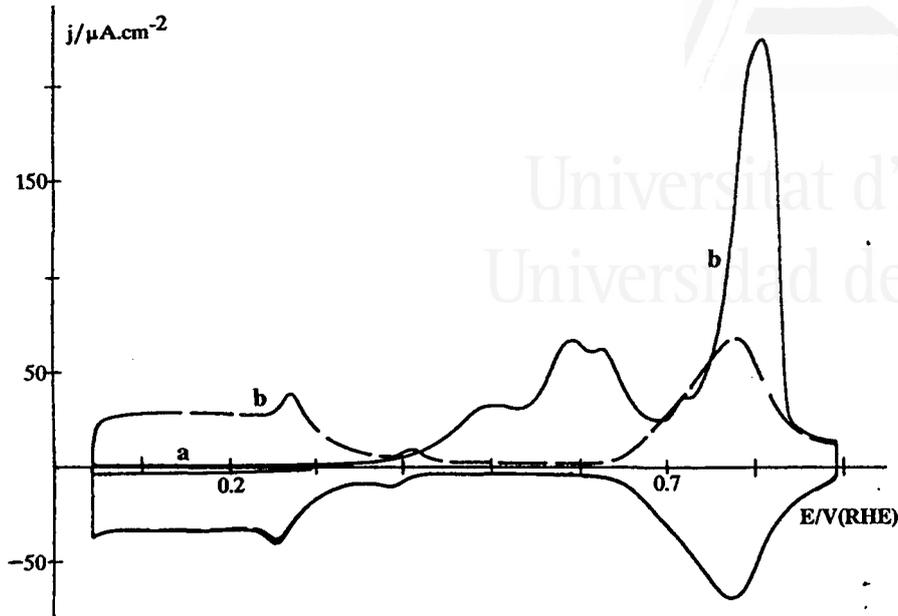


Figura 4.11. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(111) en NaOH 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.91$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.04 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.04V. (b) 0.04 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.04V (—) primer ciclo y (— —) segundo ciclo.

del CO (S_p) y número de electrones por sitio de adsorción (n) para los diferentes valores de recubrimiento de CO. Se observa en esta tabla la misma variación de n con el recubrimiento que en el caso del bicarbonato; así, a bajos recubrimientos, existen los dos tipos de CO adsorbido: lineal y puente, mientras que aumenta la proporción de CO lineal al crecer el recubrimiento.

4.1.3. NaOH 0.1M.

Las Figuras 4.9 a 4.11 muestran los voltogramas correspondientes a la oxidación de CO adsorbido sobre Pt(111) en NaOH 0.1M. Se observan las mismas características comentadas en los casos anteriores. Así, a bajos recubrimientos aparece un solo pico a 0.81V (Figura 4.9) cuya altura aumenta con el grado de recubrimiento (Figuras 4.10 y 4.11).

Junto con el aumento de este pico de oxidación, se produce la aparición de otros picos a potenciales menos positivos (entre 0.4 y 0.7V aproximadamente). En este electrolito se observa un desplazamiento del pico de oxidación a potenciales más positivos con respecto a los observados en NaHCO₃ y Na₂CO₃ (0.77 y 0.78V respectivamente). Además, es de destacar que, a elevados recubrimientos, la oxidación de CO se produce con la aparición de dos picos solapados, produciendo el ensanchamiento del pico a 0.81V.

Tabla 4.3: Valores de carga de oxidación de CO, Q_{CO} , potenciales de los picos de oxidación, E_p , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_r , y número de electrones por sitio de adsorción, n para distintos recubrimientos de CO, θ_{CO} , obtenidos con un electrodo Pt(111) en NaOH 0.1M.

θ_{CO}	$Q_{CO}/$ $\mu C/cm^2$	$E_p/$ V	S_b	S_r	n
0.29	142	0.81	0.40	0.90	0.89
0.54	266	0.60	0.92	1	1.20
		0.81			
0.61	303	0.60	0.90	0.96	1.42
		0.81			
0.91	439	0.50	1	0.96	1.84
		0.59			
		0.63			
		0.81			

La Tabla 4.3 recoge los valores de carga de oxidación de CO (Q_{CO}), fracción de superficie bloqueada (S_b), fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO (S_r) y número de electrones por sitio de

adsorción (n) calculados en este electrolito, observándose la misma secuencia que en los casos anteriores.

4.1.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de CO sobre Pt(111) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO₃, Na₂CO₃ y NaOH.

El Pt(111) presenta un comportamiento muy parecido en la oxidación de CO adsorbido en los tres electrolitos estudiados.

A bajos recubrimientos se observa un solo pico de oxidación cuyo máximo se encuentra entre 0.77 y 0.81V dependiendo del electrolito utilizado. A medida que aumenta el recubrimiento de CO se observa la aparición de varios picos de oxidación a potenciales menos positivos.

El número de electrones varía entre 1 y 2. Así, al aumentar el recubrimiento de CO dicho valor se aproxima a 2. Por tanto, podemos considerar que a bajos recubrimientos coexisten en la superficie especies CO lineal y doblemente adsorbidas, mientras que a altos recubrimientos predomina el CO linealmente unido a la superficie.

Por tanto, al igual que en medio ácido [1] la asignación de cada pico observado en el voltagrama a un modo de adsorción del CO no es correcta. La aparición de varios picos de oxidación de CO, puede estar relacionada con la distribución de las moléculas de CO en la capa adsorbida [1-3], es decir, puede suponerse la formación de islas más ó menos compactas de CO adsorbido en las que coexisten ambos modos de enlace del CO en la superficie (lineal y puente) y la oxidación de éste comenzaría por los bordes de dichas islas.

4.2. Pt(110).

En esta orientación Pt(110) mantendremos la asignación de las estructuras superficiales dada por voltametría, basándonos en el valor de carga eléctrica asociada a la adsorción-desorción de hidrógeno, que se comparan con los valores de carga

teóricos suponiendo un átomo de hidrógeno por átomo de platino superficial ($147 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para la estructura superficial (110)-(1x1) y $222 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para la estructura (110)-(1x2)).

Como ya se ha comentado en la sección 3.2, la superficie Pt(110) puede presentar reconstrucción en disolución como ocurre en fase gas. Además, esta reconstrucción de la estructura superficial puede producirse como consecuencia de la adsorción de átomos, moléculas ó iones [4].

Kunimatsu y col. [5,6] en medio sulfúrico sugirieron que la adsorción de CO sobre platino policristalino podría producir la reconstrucción de la estructura superficial. Furuya y col. [7] estudiaron esta posibilidad en Pt(111) en medio ácido sulfúrico, a potenciales dentro de la región de adsorción-desorción de hidrógeno débil comparando el voltograma de adsorción-desorción de hidrógeno antes y después de la adsorción de CO. Finalmente, estos autores no observaron cambios significativos en el voltograma debido a la alta estabilidad de esta superficie Pt(111).

Chang y col. [7] estudiaron por IRRAS la adsorción de CO sobre Pt(110) en medio ácido perclórico. Observaron una banda de absorción de CO a bajas frecuencias ($2030\text{-}2052 \text{ cm}^{-1}$) para recubrimientos de $\text{CO} \leq 0.6$ (obtenido mediante dosificación directa a partir de una disolución diluida de CO), junto con otra banda a altas frecuencias ($2060\text{-}2072 \text{ cm}^{-1}$) que se ve reemplazada por la primera para recubrimientos ≤ 0.4 . La banda a bajas frecuencias la asignaron tentativamente al CO unido a la superficie reconstruida (110)-(1x2). De la misma forma, Palaikis y col. [9] mediante comparación de resultados electroquímicos y en fase gas sugirieron que la superficie Pt(100) parcialmente recubierta de CO está parcialmente reconstruida en medio ácido perclórico.

4.2.1. NaHCO₃ 0.1M.

Las Figuras 4.12 a 4.14 muestran los voltagramas obtenidos en la oxidación de CO para diferentes recubrimientos, sobre un electrodo Pt(110) tras el tratamiento térmico.

En esta superficie está claramente diferenciada la adsorción-desorción de hidrógeno y la oxidación de CO adsorbido. En todos los casos la curva a de las figuras muestra este proceso de adsorción-desorción de hidrógeno en presencia de CO adsorbido, que aparece parcial ó totalmente bloqueado por éste dependiendo del recubrimiento.

Tanto a recubrimientos bajos como intermedios la oxidación de CO produce un solo pico a 0.74V (Figuras 4.12 y 4.13). A recubrimientos cercanos a la unidad (superficie totalmente bloqueada) aparecen varios picos solapados entre 0.4 y 0.84V con un máximo a 0.72V (Figura 4.14).

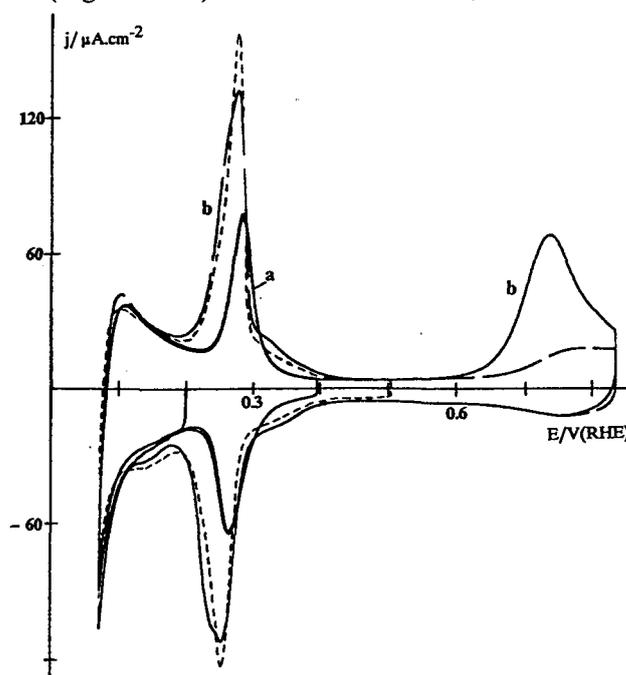


Figura 4.12. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) en NaHCO₃ 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{CO}^{(110)} = 0.38$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.39 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.84 \rightarrow 0.07V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (-----) Voltagrama en el electrolito fondo.

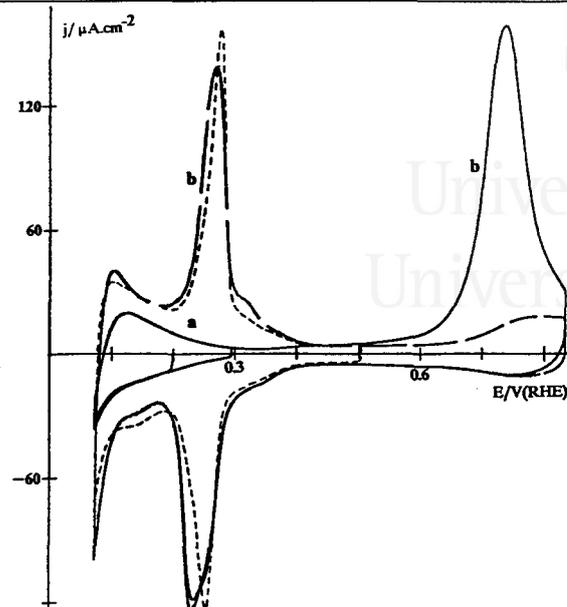


Figura 4.13. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) en NaHCO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} = 0.78$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.84 \rightarrow 0.07V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (-----) Voltograma en el electrolito fondo.

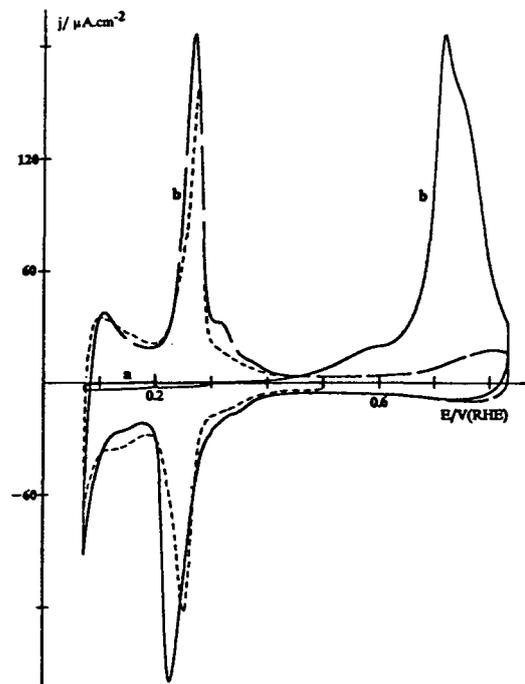


Figura 4.14. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) en NaHCO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} = 0.96$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.84 \rightarrow 0.07V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (-----) Voltograma en el electrolito fondo.

La Tabla 4.4 muestra, para distintos recubrimientos de CO, los valores de oxidación de CO (Q_{CO}), potenciales de los picos de oxidación (E_p), fracción de superficie bloqueada (S_b), fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO (S_r), número de electrones por sitio de adsorción (n) y los valores de las cargas eléctricas Q_T y Q_C correspondientes a la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente.

Sobre este electrodo Pt(110), debido a que el pico de oxidación se solapa con el pico correspondiente a la adsorción de oxígeno electroquímico (sección 3.2.1), la carga de oxidación del CO se ha calculado restándole la correspondiente a la reducción del óxido superficial durante el primer barrido negativo (ambas cargas medidas entre 0.4 y 0.84V).

El valor de recubrimiento de CO se ha definido en la sección 2.7 del capítulo II como moléculas de CO por átomo de platino superficial según la ecuación:

$$\theta_{CO} = \frac{Q_{CO}}{2Q_H}$$

siendo Q_H la carga de adsorción-desorción de hidrógeno obtenida en el electrolito fondo. Así, en este electrolito se ha aceptado $173 \mu C/cm^2$ como valor de Q_H obtenida durante el primer barrido.

La Tabla 4.4 muestra, para distintos recubrimientos de CO, los valores de oxidación de CO (Q_{CO}), potenciales de los picos de oxidación (E_p), fracción de superficie bloqueada (S_b), fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO (S_r), número de electrones por sitio de adsorción (n) y los valores de las cargas eléctricas Q_T y Q_C correspondientes a la adsorción-

Tabla 4.4: Valores de carga de oxidación de CO, Q_{CO} , potenciales de los picos de oxidación, E_p , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_r , y número de electrones por sitio de adsorción, n para distintos recubrimientos de CO, θ_{CO} y $\theta_{CO}^{(110)}$, Q_T y Q_C cargas de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de CO (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente) obtenidos con un electrodo Pt(110) en NaHCO_3 0.1M.

θ_{CO}	$\theta_{CO}^{(110)}$	$Q_{CO}/$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$E_p/$ V	S_b	S_r	n	$Q_T/$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$Q_C/$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
0	0	-	-	-	-	-		173
0.42	0.38	145	0.74	0.41	1.10	1.65	218	190
0.88	0.78	305	0.74	0.89	1.13	1.74	224	195
1.18	0.96	409	0.55	1	1.24	1.92	242	214
			0.72					

desorción de hidrógeno tras la oxidación, sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente.

La Tabla 4.4 muestra que para un bloqueo total de la superficie ($S_b=1$), el grado de recubrimiento, relacionado a la carga inicial de adsorción de hidrógeno en el electrolito soporte (θ_{CO}), es superior a la unidad. Considerando que la oxidación de CO consume 2 electrones por molécula de CO y que la adsorción-desorción de hidrógeno implica la transferencia de 1 electrón, para un mismo recubrimiento de hidrógeno y CO, la carga medida para la oxidación de CO debe ser el doble que la correspondiente de hidrógeno. El hecho de que para el bloqueo total de la superficie (es decir, $S_b=1$) el θ_{CO} sea superior a la unidad, sugiere que la carga de oxidación de CO considerada ha aumentado con respecto a la carga de hidrógeno que le correspondería de acuerdo con lo anterior comentado. Este aumento en la carga de oxidación de CO puede

explicarse considerando que la presencia de CO produce una modificación de la estructura superficial y que esta modificación ocurre durante la adsorción y no como consecuencia de la oxidación del CO. Si el cambio estructural ocurriera tras la oxidación de CO, no debería observarse aumento en dicha carga de oxidación.

La Tabla 4.4 también recoge los valores de carga asociada a la adsorción-desorción de hidrógeno (Q_T y Q_C sin y con corrección de la doble capa respectivamente), medidas entre 0.13 y 0.51V, tras la oxidación del CO. Como puede observarse, estos valores aumentan con el aumento del recubrimiento de CO haciéndose superiores en todos los casos a los obtenidos en el electrolito soporte (201 y 173 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente). Además, al aumentar la carga de oxidación de CO el valor de Q_C se aproxima al valor teórico para una estructura del tipo (110)-(1x2) (222 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Por otro lado, el perfil voltamétrico correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno cambia con respecto al obtenido en el electrolito soporte; esta diferencia se hace más importante a altos recubrimientos de CO (Figura 4.14). En esta figura se observa un aumento importante del pico principal, que ahora se ha desplazado a potenciales menos positivos (0.27V), y la aparición de un pequeño pico a 0.32V durante la desorción de hidrógeno.

Estos dos hechos, aumento de la carga de hidrógeno y cambio en el perfil voltamétrico correspondiente al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno, pueden explicarse aceptando un cambio en la estructura superficial del electrodo hacia una estructura en la cual se produce un aumento de la densidad electrónica superficial.

De acuerdo con todo lo comentado anteriormente, y debido al aumento de la carga de adsorción-desorción de hidrógeno como consecuencia de la modificación de la estructura superficial, el recubrimiento de CO definido en el capítulo II como moléculas de CO por átomo de platino superficial referido a la superficie inicial (en el electrolito soporte) en esta orientación Pt(110), está mejor expresado como moléculas de CO por

átomo de platino superficial referido a la superficie final tras la oxidación de CO, y por tanto, lo definiremos para esta orientación como:

$$\theta_{CO}^{(110)} = \frac{Q_{CO}}{Q_C}$$

siendo Q_C la carga eléctrica correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO (corregida la carga asociada a la doble capa). Así, a partir de ahora se tomará este valor como recubrimiento de CO para el Pt(110) en los demás electrolitos. Este valor de recubrimiento de CO para esta orientación, también se recoge en la Tabla 4.4.

La Tabla 4.4 muestra, además, la variación del número de electrones por sitio de adsorción (n) con el recubrimiento de CO; se aprecia el aumento de dicho valor con el grado de recubrimiento, hasta tal punto que cuando la superficie está totalmente bloqueada n se aproxima a 2. Estos valores de n son superiores a los obtenidos en el caso del Pt(111) para recubrimientos similares, indicando que sobre esta superficie existe mayor proporción de moléculas de CO unidas linealmente a la superficie.

4.2.2. Na_2CO_3 0.1M.

Las Figuras 4.15 a 4.18 muestran los voltagramas para la oxidación de CO en Na_2CO_3 0.1M sobre un electrodo Pt(110) tratado térmicamente. Además se incluye en todas las figuras el perfil voltamétrico obtenido en el electrolito soporte tras el tratamiento térmico (línea discontinua).

La Figura 4.15 presenta la curva voltamétrica obtenida para un recubrimiento de CO de 0.31. El proceso de adsorción-desorción de hidrógeno (entre 0.06 y 0.4V) está parcialmente bloqueado y durante el primer barrido hasta 0.74V aparece un pico

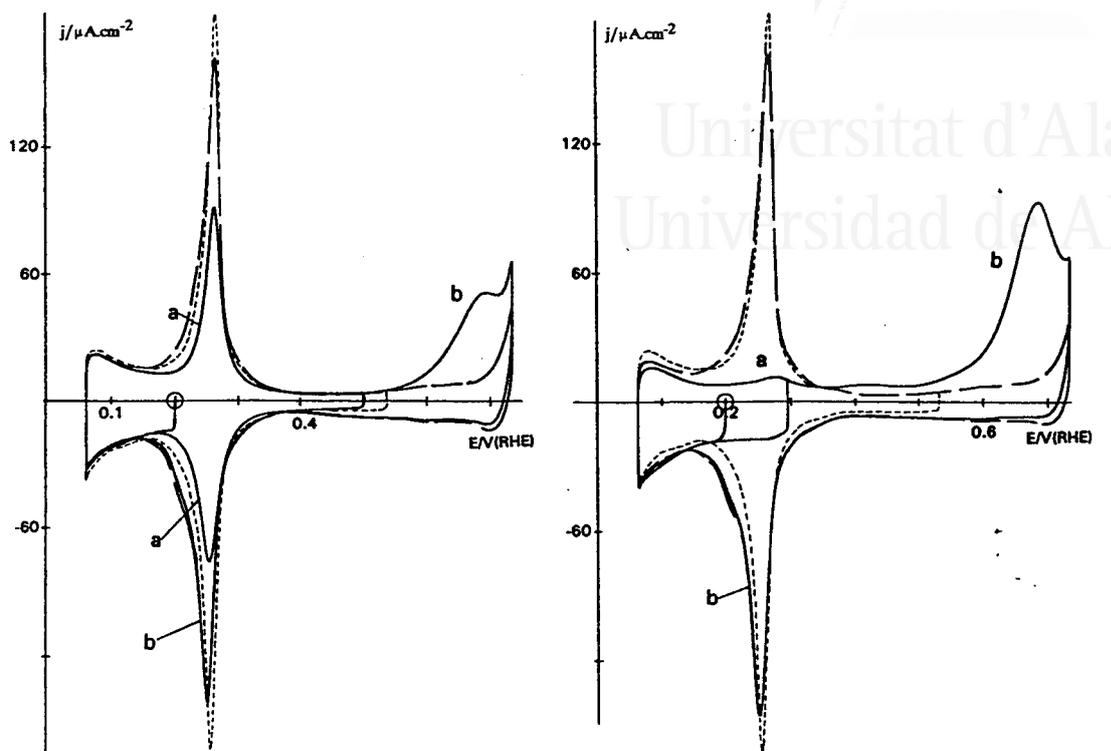


Figura 4.15. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} = 0.31$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.5 \rightarrow 0.07V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (.....) Voltagrama en el electrolito fondo.

Figura 4.16. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} = 0.58$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.07V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (.....) Voltagrama en el electrolito fondo.

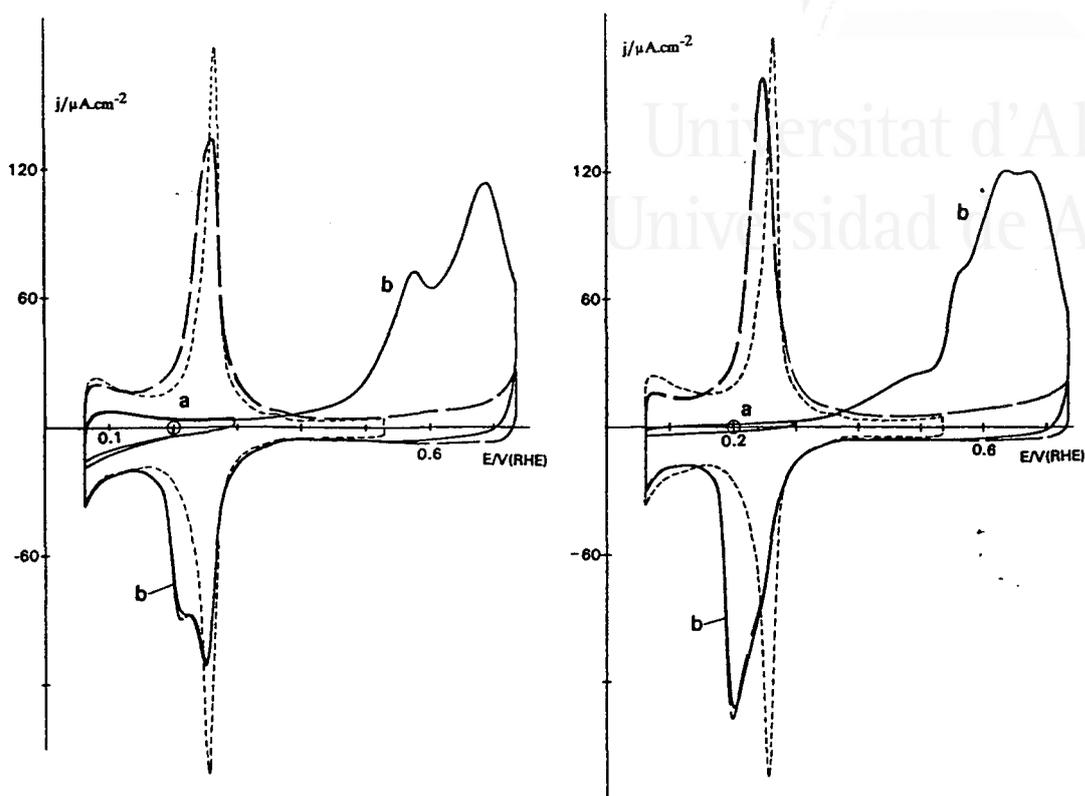


Figura 4.17. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} = 0.94$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.07V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (-----) Voltograma en el electrolito fondo.

Figura 4.18. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} \approx 1$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (-----) Voltograma en el electrolito fondo.

de oxidación a 0.69V correspondiente a la oxidación del CO adsorbido. En el siguiente barrido negativo de 0.74 a 0.06V, el perfil de adsorción de hidrógeno está ligeramente modificado mostrando un pico a 0.25V más ancho y de menor altura que el obtenido en la disolución soporte (Na_2CO_3 0.1M sin CO, línea discontinua en la Figura 4.15). La carga total de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO, medida entre 0.13 y 0.4V, es 168 y 152 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente).

La Figura 4.16 muestra el voltograma correspondiente a un recubrimiento de CO de 0.58. Puede observarse que la oxidación del CO comienza a potenciales más bajos que en la Figura 4.15 y que ésta produce un solo pico de oxidación al mismo potencial.

Para recubrimientos de CO altos ($0.9 < \theta < 1$) Figura 4.17, los sitios de adsorción de hidrógeno están fuertemente bloqueados y durante el primer barrido positivo se obtienen dos picos de oxidación bien definidos a 0.58 y 0.69V (Figura 4.17, curva b). En el siguiente barrido negativo de 0.74V a 0.06V, el perfil de adsorción de hidrógeno aparece fuertemente modificado en relación con el obtenido en la disolución soporte (Figura 4.17, línea discontinua). Dos picos catódicos solapados aparecen a 0.22 y 0.26V, siendo el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno asimétrico. La carga eléctrica para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO adsorbido, medida entre 0.13 y 0.4V, es 196 y 176 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente).

Cuando el recubrimiento de CO es la unidad (Figura 4.18), el voltograma obtenido durante el primer barrido positivo entre 0.06 y 0.74V, muestra cuatro picos solapados entre 0.35 y 0.74V (Figura 4.18, curva b). En el siguiente barrido negativo de 0.74 a 0.06V el pico de adsorción de hidrógeno de nuevo aparece fuertemente modificado en relación con el obtenido en la disolución soporte (Figura 4.18, línea punteada), mostrando un pico a 0.2V junto con un hombro a 0.25V. La carga total de

hidrógeno, tras la oxidación del CO adsorbido, medida entre 0.13 y 0.4V es 220 y 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente).

Los valores obtenidos a diferentes recubrimientos de CO para: i) el número de electrones por sitio de adsorción (n), ii) los potenciales de los picos de oxidación (E_p), iii) la carga eléctrica para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO adsorbido (Q_T y Q_C sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente) y iv) la carga eléctrica incluida en el proceso de oxidación del CO adsorbido (Q_{CO}) se recogen en la Tabla 4.5.

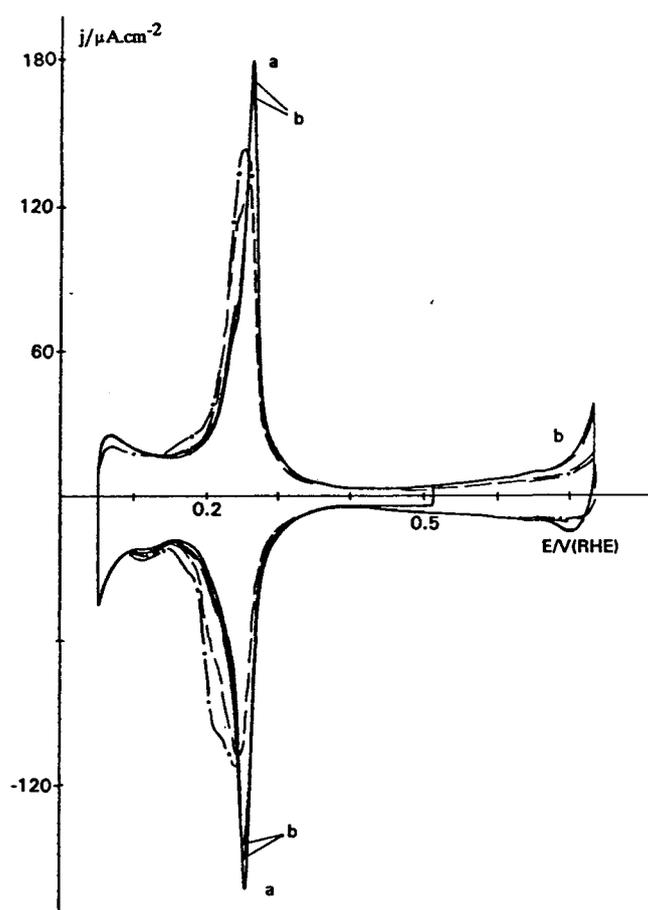


Figura 4.19. Voltagramas de un electrodo Pt(110) tratado a la llama en Na_2CO_3 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. (a) (—) estabilizado entre 0.06 y 0.51V, (b) (—) primer, (— —) segundo, (.....) vigésimo y (—.—) cuarenta y cinco ciclos entre 0.06 y 0.74V.

Se ha visto en la sección 3.2.2 que en medio Na_2CO_3 un electrodo Pt(110) tratado térmicamente no sufre reconstrucción si se evita la adsorción electroquímica de oxígeno. En estas condiciones, el voltagrama presenta un par de picos muy reversibles a 0.27V (líneas discontinuas de las Figuras 4.15 a 4.18). El valor de la carga de adsorción-desorción de hidrógeno es 167 y 147 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (medida entre 0.13 y 0.4V, sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente). El último valor coincide con el teórico asociado con un recubrimiento de hidrógeno por átomo de platino superficial en una estructura (110)-(1x1). Bajo los efectos de la adsorción-desorción de oxígeno hasta 0.99V (Figura 4.19) se produce una modificación de la estructura superficial, como muestra el aumento en la carga eléctrica de 167 y 147 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa) en el primer ciclo a 219 y 199 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa) tras el vigésimo ciclo hasta 0.99V y la aparición de dos picos solapados (0.24 y 0.27V) en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno.

La Tabla 4.5 muestra que la carga asociada al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno aumenta con el recubrimiento de CO. Por tanto, utilizando estos mismos argumentos, es decir, el cambio en el perfil voltamétrico y el valor de la carga eléctrica asociada al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno antes de la adsorción de CO y tras la oxidación del CO (Tabla 4.5), podemos sugerir que la adsorción de CO induce una modificación de la estructura superficial al igual que ocurre en fase gas [10,11]. Sin embargo, debido a que para eliminar el CO de la superficie tenemos que ir hasta potenciales de 0.74V, esta modificación podría ser producida por: i) la presencia del CO en la superficie, ii) una pequeña oxidación electroquímica de la superficie y iii) la acción conjunta de estos dos procesos.

Tabla 4.5: Valores de carga de oxidación de CO, Q_{CO} , potenciales de los picos de oxidación, E_p , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_r , y número de electrones por sitio de adsorción, n para distintos recubrimientos de CO, $\theta_{CO}^{(110)}$, Q_T y Q_C cargas de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de CO (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente) obtenidos con un electrodo Pt(110) en Na_2CO_3 0.1M.

$\theta_{CO}^{(110)}$	$Q_{CO}/$ $\mu C/cm^2$	$E_p/$ V	S_b	S_r	n	$Q_T/$ $\mu C/cm^2$	$Q_C/$ $\mu C/cm^2$
0	-	-	-	-	-	167	147
0.31	94	0.69	0.38	1.03	1.5	168	152
0.58	183	0.69	0.75	1.08	1.5	170	159
0.94	332	0.58	0.98	1.20	1.9	196	176
		0.69					
1.00	400	0.49	1	1.36	2.0	220	200
		0.59					
		0.64					
		0.68					

Para eliminar la posibilidad de que la modificación de la superficie esté sólo producida por la oxidación de la superficie hasta 0.74V, se realizó un experimento sin la adsorción de CO, en el cual la superficie fue oxidada hasta 0.74V. La Figura 4.19 muestra la influencia de la oxidación en el perfil de hidrógeno tras varios ciclos a 0.74V. Tras la adsorción-desorción repetida de oxígeno electroquímico el perfil de hidrógeno aparece modificado, produciéndose un ensanchamiento y disminución de la altura del pico a 0.25V respecto al obtenido antes de la adsorción de oxígeno (Figura 4.19, curva a). Así, para el 45 ciclo, aparecen dos picos solapados para el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno siendo la carga eléctrica obtenida para los distintos barridos entre 167-171 y 147-151 $\mu C/cm^2$ (sin y con corrección de la carga asociada

a la doble capa) para el primero y el vigésimo ciclo respectivamente, y 192-172 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa) para el 45 ciclo. Se debe resaltar que en los primeros dos ciclos hasta 0.74V (el mismo número de ciclos que se realiza en el estudio de la oxidación del CO) la modificación de la estructura superficial, si existe, es muy pequeña.

Para descartar la acción conjunta de la oxidación electroquímica de la superficie y la adsorción del CO, se realizó el siguiente experimento en el cual, tras la adsorción irreversible de CO a alto recubrimiento, el CO adsorbido se eliminó por oxidación al aire. Después de esto, el electrodo se introdujo de nuevo a 0.2V en la disolución soporte y se cicló entre 0.06 y 0.51V, evitando así la oxidación electroquímica de la superficie. El resultado obtenido se muestra en la Figura 4.20. La carga eléctrica obtenida para el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno es 204 y 184 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa) y aparecen dos picos solapados. Esta figura muestra claramente la existencia de una modificación de la estructura superficial producida sin oxidación electroquímica de la superficie. El mismo experimento se realizó sin adsorción de CO y se obtuvo un voltograma muy reversible con un par de picos a 0.27V así como una carga de hidrógeno igual a la obtenida tras el tratamiento térmico.

De todo esto se puede concluir que la adsorción de CO en Pt(110) en medio Na_2CO_3 induce una modificación de la estructura superficial causada por la adsorción irreversible de CO. Se ha visto que este proceso requiere un recubrimiento mínimo de CO, siendo claramente perceptible voltamétricamente para un recubrimiento de CO de aproximadamente 0.25.

Una vez analizada la transformación de la estructura superficial que sufre el electrodo Pt(110), tratado térmicamente, como consecuencia de la adsorción de CO, sería interesante estudiar la posible reversibilidad de esta transformación tal como ocurre en fase gas [10,11].

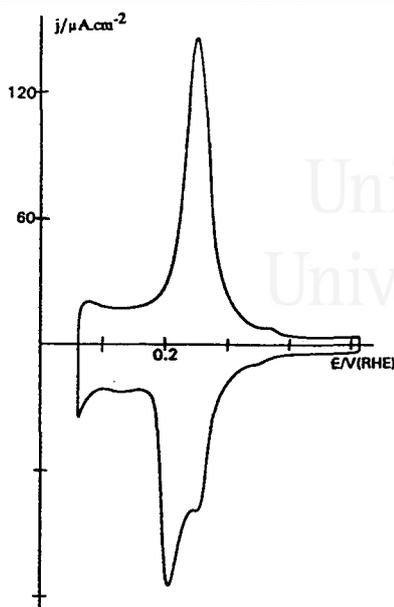


Figura 4.20. Voltagrama obtenido tras adsorber CO y posterior oxidación al aire. Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s.

4.2.2.1. Estudio voltamétrico de la posible transformación (1x2) \rightarrow (1x1) de la estructura superficial del Pt(110) mediante la adsorción irreversible de CO en Na_2CO_3 0.1M.

En esta sección se ha partido de dos estados iniciales de la superficie de Pt(110) sobre las cuales se ha realizado la adsorción de CO:

a) *Electrodo tipo I.*

Esta superficie se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento: i) un electrodo Pt(110) se trata a la llama y se enfría en agua ultrapura, con el fin de proteger la superficie del electrodo con una gota de agua durante su transferencia a la célula electroquímica. ii) Después de esto, el electrodo se introduce en la célula electroquímica, que contiene una disolución de H_2SO_4 0.5M, al potencial controlado de 0.8V. iii) El primer ciclo voltamétrico se obtiene siempre en el sentido negativo, es decir, hacia potenciales menos positivos. Este ciclo muestra un pico debido a la reducción del oxígeno adsorbido térmicamente y el siguiente proceso de adsorción-desorción de hidrógeno.

La Figura 4.21 presenta el voltagrama en el cuarto ciclo entre 0.06 y 0.51V. El proceso de adsorción-desorción de hidrógeno consiste principalmente en al menos dos estados de adsorción. La carga eléctrica correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno es 226 y 207 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (medida entre 0.08 y 0.4V, sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente). El perfil voltamétrico es muy parecido al obtenido por Clavilier y col. [12]. En estas condiciones, estudios realizados mediante voltametría han propuesto que la estructura superficial del electrodo Pt(110) corresponde a una del tipo (1x2) [12-14]. Posteriormente, esta estructura (110)-(1x2) ha sido comprobada por LEED [15].

Si electrodo en las condiciones de la Figura 4.21 (electrodo tipo I), se saca de la disolución de H_2SO_4 0.5M, se lava con agua ultrapura y se introduce a 0.7V en una disolución de Na_2CO_3 0.1M, se obtiene el voltagrama estabilizado de la Figura 4.22 (línea continua). El proceso de adsorción-desorción de hidrógeno en este voltagrama es asimétrico, mostrando un pico aproximadamente a 0.25V durante el proceso de desorción y un pico ancho a 0.23V durante el proceso de adsorción. La carga eléctrica correspondiente al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno alcanza un valor en este caso de 206 y 190 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (medida entre 0.13V y 0.4V) sin y con corrección de la doble capa respectivamente. Estas cargas son menores a las obtenidas en H_2SO_4 0.5M, esta diferencia puede deberse a la diferencia de límites de integración, ya que hemos mantenido los mismos límites que en el caso del carbonato con el fin de comparar con los valores de carga obtenidos tras el tratamiento térmico. Además, no debe descartarse una posible pequeña contaminación de la superficie del electrodo durante el proceso de transferencia de una célula a otra.

El voltagrama mostrado en la Figura 4.22 (línea continua) podría razonablemente asociarse a una estructura Pt(110)-(1x2) en disolución de carbonato ya que el electrodo presenta inicialmente una estructura superficial (1x2) (Figura 4.21) (estructura superficial aceptada en H_2SO_4 [12-15]) y su perfil voltamétrico es estacionario durante los primeros cuatro ciclos.

:

En la Figura 4.22 además se ha representado el voltograma estabilizado en Na_2CO_3 0.1M obtenido tras el tratamiento térmico del electrodo Pt(110), y que hemos supuesto voltaméricamente que corresponde a una estructura superficial del tipo (110)-(1x1).

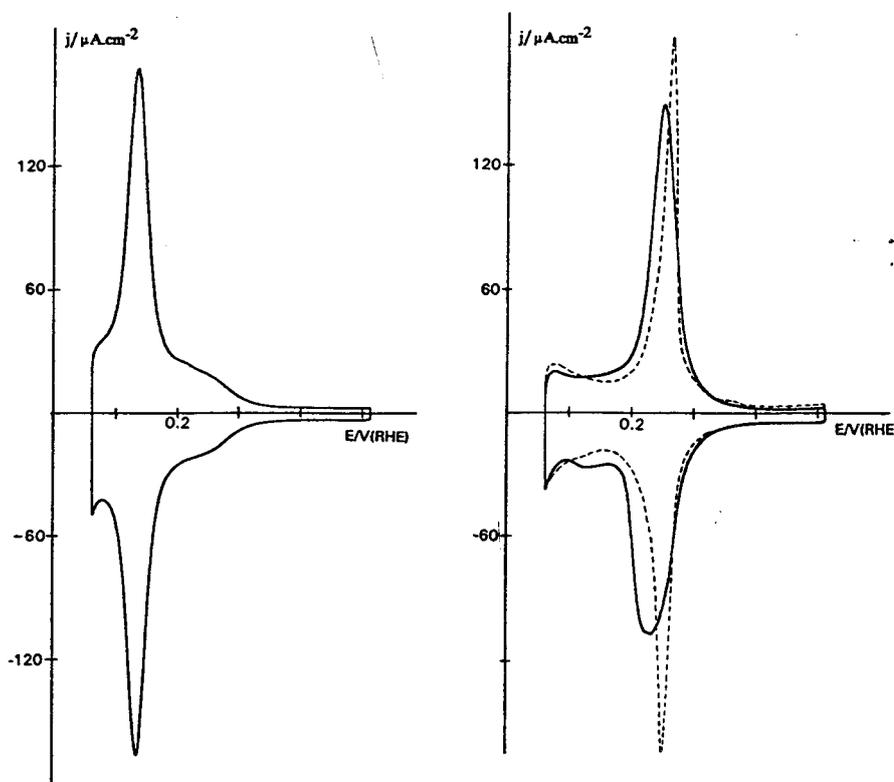


Figura 4.21. Voltograma de un electrodo Pt(110) tratado a la llama durante el cuarto ciclo entre 0.06 y 0.51V. (Electrodo tipo I) H_2SO_4 0.5M. $v = 50\text{mV/s}$.

Figura 4.22. (-----) Voltograma de un electrodo Pt(110) tratado a la llama. (——) Voltograma estabilizado tomado en las condiciones de la Figura 4.21. Na_2CO_3 0.1M. $v = 50\text{mV/s}$.

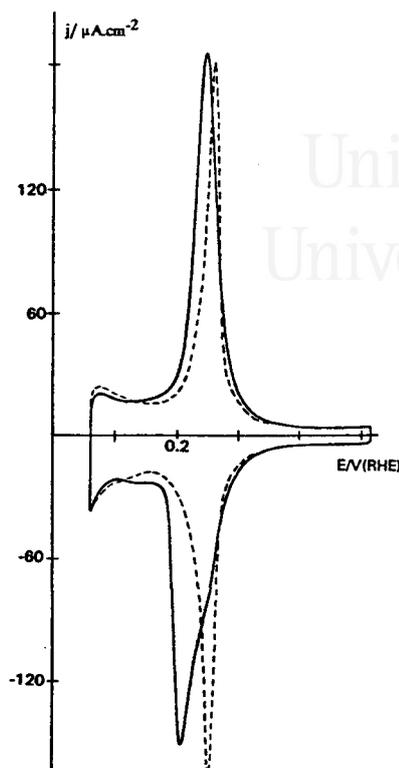


Figura 4.23. (-----) Voltagrama de un electrodo Pt(110) tratado a la llama. (—) Voltagrama tras adsorber CO (a altos recubrimientos) sobre un electrodo Pt(110) (electrodo tipo II) y posterior oxidación al aire. Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s.

b) Pt(110) modificado por la adsorción de CO (electrodo tipo II).

Este electrodo se preparó de la siguiente forma: i) tratamiento térmico como en el caso anterior. ii) El electrodo se introduce en una disolución de Na_2CO_3 0.1M a un potencial controlado de 0.7V; iii) éste se cicla entre 0.06 y 0.53V. En estas condiciones la carga eléctrica correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno es muy próxima al valor teórico para una estructura superficial (110)-(1x1) ($147 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). iv) Tras esto, se realiza la adsorción irreversible de CO a alto recubrimiento en una disolución de Na_2CO_3 -CO y posteriormente el CO adsorbido se oxida al aire. Tras este tratamiento, la carga eléctrica del proceso de adsorción-desorción de hidrógeno obtenida en Na_2CO_3 0.1M es 223 y $207 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, medida entre 0.13 y 0.4V (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente). Así, tras este

tratamiento se produce una modificación de la estructura superficial inicial como se ha estudiado en la sección anterior (4.2.2). La estructura más probable en vista de la carga eléctrica experimental obtenida de $207 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, parece corresponder a una del tipo (1x2). El voltagrama estabilizado para este electrodo tipo II se muestra en la Figura 4.23, línea continua. En esta figura se muestra además, el perfil de adsorción-desorción de hidrógeno obtenido en Na_2CO_3 0.1M tras el tratamiento térmico.

Ambos estados superficiales (electrodos tipo I y tipo II) pueden considerarse razonablemente a estructuras superficiales (110)-(1x2) y por tanto el paso a la estructura del tipo (110)-(1x1) supondría una disminución en la carga asociada al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno.

Una vez caracterizados los dos estados iniciales de la superficie de Pt(110) utilizados en este estudio pasamos a comentar los resultados obtenidos en la adsorción irreversible de CO sobre ambos estados superficiales iniciales del Pt(110).

Adsorción de CO sobre un electrodo Pt(110) tipo I.

Si un electrodo tipo I (Figura 4.21) se saca de la disolución de sulfúrico, se limpia con agua ultrapura y se introduce en una disolución de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$, el comportamiento obtenido para diferentes recubrimientos de CO se describe en las Figuras 4.24 a 4.26.

La Figura 4.24 muestra la curva voltamétrica obtenida para un recubrimiento de CO de 0.13. El proceso de adsorción-desorción de hidrógeno entre 0.06 y 0.39V está parcialmente bloqueado, curva a. Durante el primer barrido a 0.79V aparece un pico de oxidación a 0.72V correspondiente a la oxidación del CO adsorbido. El pico centrado a 0.76V corresponde a la adsorción electroquímica de oxígeno. En el siguiente barrido negativo de 0.79 a 0.06V el perfil de adsorción-desorción de hidrógeno (entre 0.4V y 0.06V) aparece sólo ligeramente modificado en relación con el obtenido para la estructura superficial inicial del Pt(110) (electrodo tipo I) en la disolución soporte

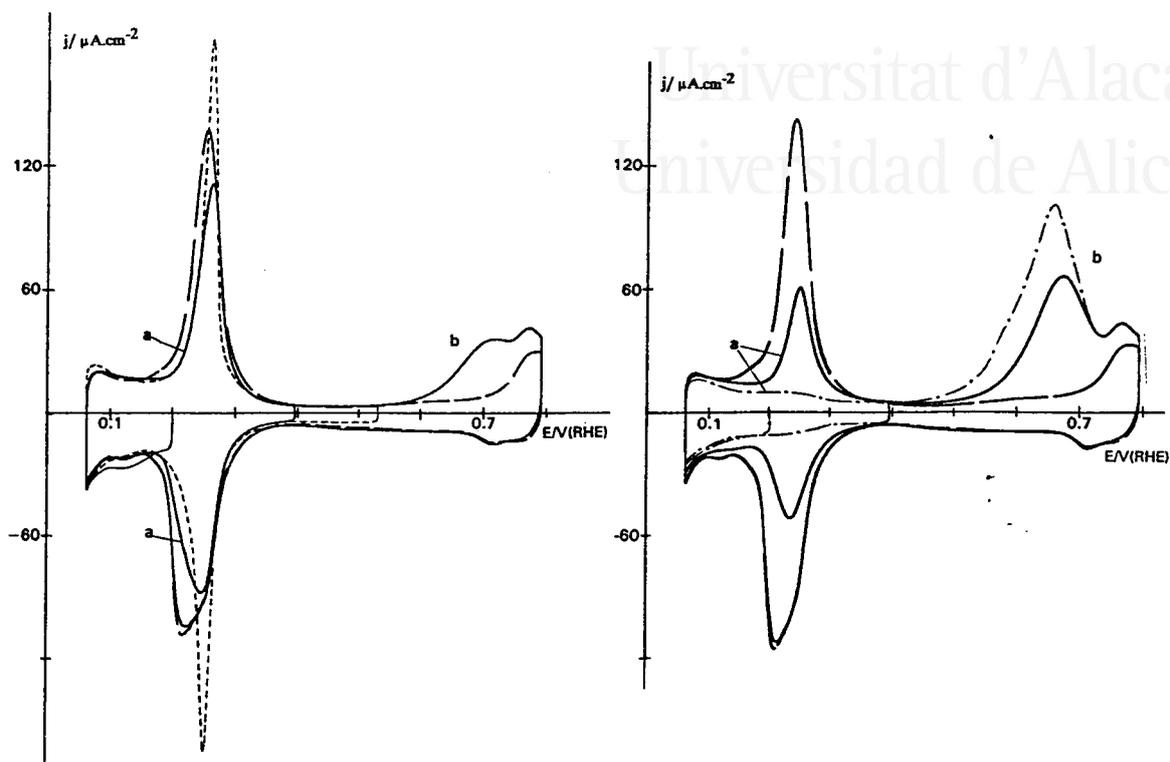


Figura 4.24. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) tipo I en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} = 0.13$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.39 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.79 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (.....) Voltograma en el electrolito fondo.

Figura 4.25. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) tipo I en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} = 0.35$ (—) y 0.58 (---). Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.39 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.79 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (.....) Voltograma en el electrolito fondo.

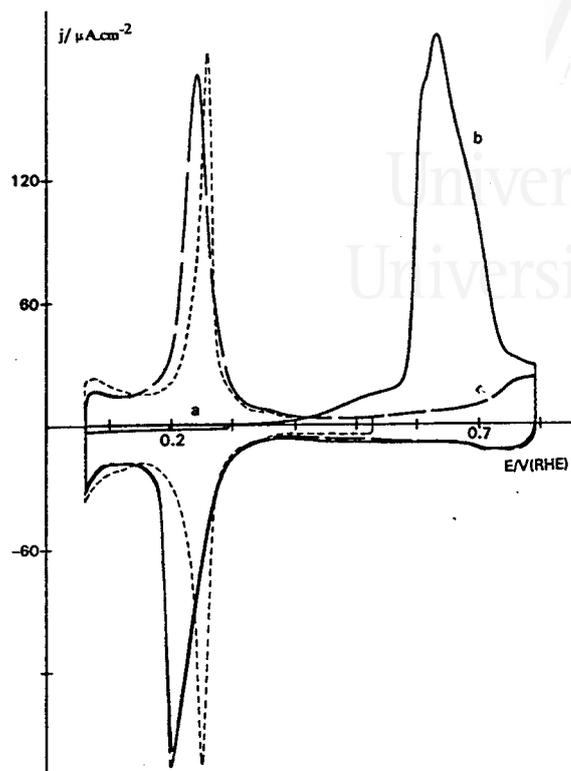


Figura 4.26. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) tipo I en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} \approx 1$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.79 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (----) Voltagrama en el electrolito fondo.

(disolución de Na_2CO_3 libre de CO, Figura 4.22, línea continua). La zona de potencial entre 0.79 y 0.4V muestra la reducción del oxígeno electroquímico. Debe resaltarse que en los dos primeros ciclos hasta 0.79V la modificación de la estructura superficial producida por la oxidación de la superficie es muy pequeña como se deduce de los perfiles voltamétricos similares obtenidos en estos ciclos (Figura 4.24, curva b, —) con el obtenido en la disolución soporte (Figura 4.22, línea continua). La carga eléctrica asociada con el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO adsorbido, medida entre 0.13 y 0.4V, es 200 y 183 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente).

La Figura 4.25 muestra los perfiles voltamétricos para recubrimientos de CO de 0.35 y 0.58. El comportamiento es muy parecido al comentado en la Figura 4.24. Para recubrimientos cercanos a la unidad (Figura 4.26) los sitios de adsorción de hidrógeno están totalmente bloqueados (curva a). Durante el primer barrido positivo a 0.79V, se observan varios picos de oxidación entre 0.4 y 0.75V. Tras la oxidación del CO adsorbido, los picos de adsorción-desorción de hidrógeno se modifican en relación con el pico obtenido para la estructura superficial inicial de electrodo Pt(110) tipo I en la disolución soporte (Figura 4.22, línea continua); la carga eléctrica medida entre 0.13 y 0.4V es 227 y 211 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente).

Los valores obtenidos para: i) el número de electrones por sitio de adsorción (n), ii) la carga eléctrica correspondiente al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO adsorbido (Q_T y Q_C sin y con corrección de la doble capa respectivamente) y iii) la carga eléctrica involucrada en el proceso de oxidación del CO adsorbido (Q_{CO}), para diferentes recubrimientos de CO se presentan en la Tabla 4.6.

Puede observarse en esta tabla que el valor de carga eléctrica correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de CO (Q_T y Q_C) no varía prácticamente con el recubrimiento de éste hasta un $\theta_{CO} \approx 0.6$. No obstante, al alcanzar valores altos de recubrimiento de CO (≈ 1) este valor de carga aumenta hasta alcanzar un valor de 211 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, observándose además, un cambio importante en el perfil voltamétrico correspondiente al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno (Figura 4.25). Por tanto, a partir de los valores de la carga eléctrica asociada con el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO adsorbido y del cambio en el perfil voltamétrico de este proceso, se puede deducir que la adsorción de CO sobre un electrodo tipo I en una disolución de Na_2CO_3 no produce una modificación de la estructura superficial inicial hacia una del tipo (110)-(1x1) (Figura 4.22, línea discontinua).

Tabla 4.6: Valores de carga de oxidación de CO, Q_{CO} , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_r , y número de electrones por sitio de adsorción, n para distintos recubrimientos de CO, $\theta_{CO}^{(110)}$, Q_T y Q_C cargas de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de CO (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente) obtenidos con un electrodo Pt(110) del tipo I en Na_2CO_3 0.1M.

$\theta_{CO}^{(110)}$	$Q_{CO}/$ $\mu C/cm^2$	S_b	S_r	n	$Q_T/$ $\mu C/cm^2$	$Q_C/$ $\mu C/cm^2$
0	-	-	-	-	206	190
0.13	46	0.23	0.96	1.09	200	183
0.18	64	0.33	0.95	1.11	197	181
0.35	132	0.53	1.00	1.32	206	190
0.58	220	0.84	0.99	1.39	205	189
0.91	386	1	1.11	1.83	227	211

De hecho puede observarse para $\theta_{CO}^{(110)} \approx 1$ un aumento de la carga eléctrica asociada a la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO adsorbido (Figura 4.26).

Debido a que otros autores [13,14] han visto que esta modificación de la estructura superficial requiere un cierto tiempo de exposición al CO se han realizado experimentos partiendo de un electrodo tipo I con tiempos de adsorción de 10 minutos al potencial controlado de 0.2V ó a circuito abierto. Estos experimentos han dado lugar al mismo comportamiento obtenido anteriormente, es decir, el aumento de la carga eléctrica asociada al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno.

Adsorción de CO en un electrodo Pt(110) tipo II.

Se ha demostrado (en la sección anterior 4.2.2) que la adsorción de CO a alto recubrimiento sobre una superficie de Pt(110)-(1x1) en una disolución de carbonato sódico 0.1M, induce una modificación de la estructura superficial. El valor de la carga eléctrica experimental asociada al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno es aproximadamente $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ tras corrección de la carga asociada a la doble capa (Figura 4.23, línea continua).

Si en las condiciones de la Figura 4.23, línea continua (electrodo tipo II), sacamos el electrodo y lo introducimos en una disolución $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}$ se obtiene que para bajos recubrimientos de CO, el perfil de adsorción-desorción de hidrógeno del electrodo Pt(110) tipo II aparece sólo ligeramente modificado en relación con el obtenido para la superficie inicial en la disolución soporte (Figura 4.23, línea continua).

La Figura 4.27 muestra la oxidación del CO adsorbido a altos recubrimientos sobre un electrodo tipo II. El proceso de adsorción-desorción de hidrógeno aparece totalmente bloqueado (curva a) y durante el primer barrido hacia 0.79V se observan varios picos de oxidación mal definidos entre 0.4 y 0.79V con la excepción del pico a 0.65V. El perfil de adsorción-desorción de hidrógeno, tras la oxidación del CO adsorbido (Figura 4.27, curva b, ———— ————), está modificado en relación con el estado inicial del electrodo (Figura 4.23, línea continua), mostrando un aumento en la carga eléctrica asociada al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno. Este valor es 240 y $224 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ medido entre 0.13 y 0.4V (sin y con corrección de la doble capa respectivamente). Este comportamiento es muy parecido al obtenido para altos recubrimientos de CO en un electrodo de Pt(110) tipo I (Figura 4.26).

De estos resultados puede proponerse que el electrodo tipo II no modifica su estructura superficial hacia una del tipo Pt(110)-(1x1) por la adsorción de CO. Además, del parecido perfil voltamétrico de la oxidación de CO adsorbido en los electrodos tipo

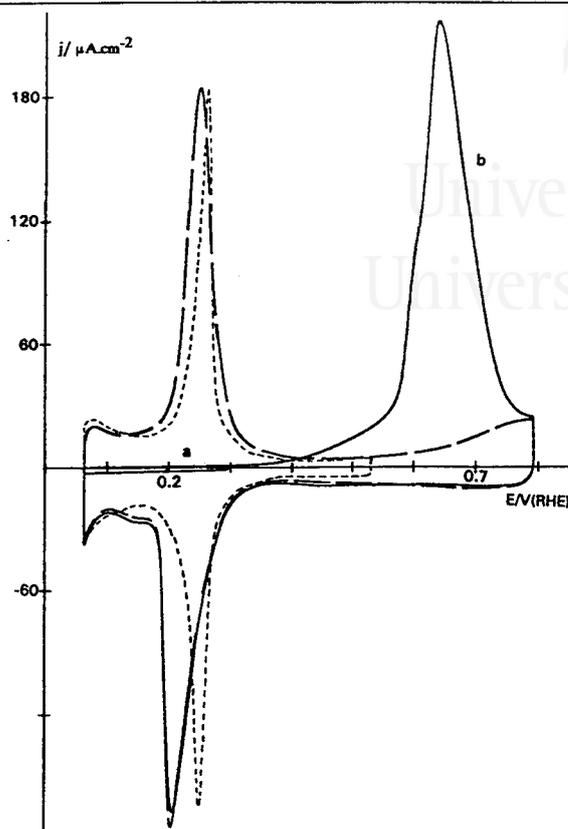


Figura 4.27. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) tipo II en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} \approx 1$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.79 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (-----) Estado inicial.

I y II (Figuras 4.26 y 4.27), puede proponerse que la estructura final de ambos electrodos tras la oxidación del CO es muy parecida.

En resumen podemos decir que el proceso de transformación superficial del Pt(110) por la adsorción de CO no es reversible. La estructura superficial (110)-(1x2) (propuesta en H_2SO_4 0.5M y tras la oxidación de CO en Na_2CO_3 0.1M) no cambia a una del tipo (110)-(1x1), que supondría una disminución en la carga correspondiente al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno. Sin embargo, el cambio (1x1) hacia (1x2) se ha propuesto por medidas voltamétricas en la sección 4.2.2.

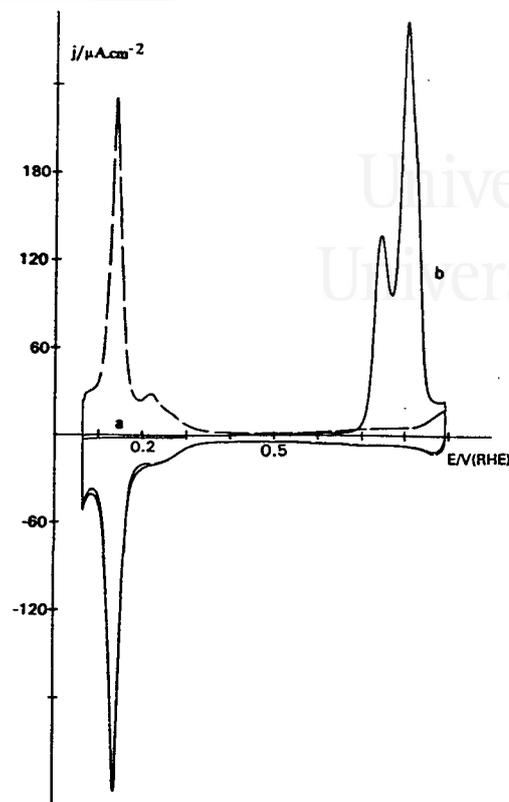


Figura 4.28. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) en H_2SO_4 0.5M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} \approx 1$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

Adsorción de CO sobre Pt(110) en H_2SO_4 0.5M.

La adsorción de CO se ha realizado también en H_2SO_4 0.5M. Se ha partido de un electrodo tratado térmicamente en el que se ha realizado la adsorción irreversible de CO en una disolución H_2SO_4 -CO. Para todos los recubrimientos estudiados, se han observado 2 picos de oxidación. Para altos recubrimientos de CO (θ_{CO} entre 0.84 y ≈ 1) se ha observado un aumento en la carga eléctrica asociada al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO adsorbido (244 y 225 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ medida entre 0.08 y 0.4V sin y con corrección de la doble capa

respectivamente) (Figura 4.28). Además, el perfil voltamétrico de este proceso cambia, produciéndose un aumento en la altura de los picos y la aparición de un pico irreversible localizado aproximadamente a 0.22V (pico III). Este pico también aparece cuando el electrodo se somete a diferentes tratamientos superficiales como se ha descrito en las refs. 9 y 13; esto indica que se produce una modificación en la estructura superficial. Gómez y col. [16] han estudiado la formación de este pico III sobre un electrodo Pt(110) con diferentes tratamientos superficiales, así como en diferentes superficies vecinales con sitios (110) en terrazas ó escalones, respectivamente. Estos autores han concluido que la formación de este pico se produce cuando existen dominios superficiales de un tamaño mínimo con sitios (110), no observándose este pico cuando los sitios (110) están lo suficientemente alejados.

Así, estos resultados voltamétricos indican que la adsorción de CO en medio sulfúrico induce una modificación de la estructura superficial, como en el caso de disoluciones de carbonato sódico, pero nunca esta transformación superficial va hacia una estructura (110)-(1x1) debido a que la carga asociada al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO aumenta en todos los casos.

4.2.2.2. Estudio mediante LEED de la modificación de la estructura superficial de un electrodo Pt(110) inducida por CO.

En las secciones 4.2.2 y 4.2.2.1 se han presentado los resultados voltamétricos obtenidos en la oxidación de CO adsorbido en Pt(110) en Na_2CO_3 0.1M. La deducción de que el CO induce un cambio en la estructura superficial se ha basado en el aumento de la carga eléctrica asociada a la adsorción-desorción de hidrógeno y en el cambio en el perfil voltamétrico de este proceso. Siempre se ha comparado el valor de carga con el teórico calculado para las dos estructuras superficiales propuestas en Pt(110) ($147 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para (110)-(1x1) y $222 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para (1x2)). A continuación se describirán los experimentos y resultados obtenidos utilizando LEED para compararlos con los deducidos de los datos voltamétricos.

Para estos experimentos se ha partido de las estructuras superficiales del Pt(110): (1x2) y (1x1), ambas estructuras comprobadas por LEED, y preparadas según el procedimiento descrito en la sección 2.3.2.3 del capítulo II. A continuación, dicha superficie se transfirió a la cámara electroquímica (previamente llena con Ar) y se puso en contacto con una disolución de Na_2CO_3 0.1M saturada con CO durante 2 min a 0.2V. Tras este tiempo se pasa Ar (5 min) por la disolución con el fin de eliminar el CO de ésta y a continuación se recoge el voltagrama.

La Figura 4.29 muestra el voltagrama obtenido para la oxidación de CO sobre una superficie inicial Pt(110)-(1x2) comprobada por LEED. En este voltagrama se observa el bloqueo de la adsorción-desorción de hidrógeno (curva a) por el CO; durante el primer barrido hasta 0.75V aparecen los picos de oxidación del CO. En el barrido negativo entre 0.75 y 0.06V se observa el desbloqueo de la adsorción de hidrógeno. Se han realizado dos barridos en la zona de adsorción-desorción de oxígeno hasta 0.75V; el segundo con el fin de comprobar que todo el CO ha sido oxidado. Se obtienen dos picos de adsorción-desorción de hidrógeno, anchos y asimétricos a 0.21 y 0.28V para la adsorción y desorción respectivamente.

En estas condiciones, se saca el electrodo de la disolución al potencial de 0.45V, se lava con agua pirodestilada y se transfiere nuevamente a la cámara de alto vacío con el fin de observar el espectro LEED. La Figura 4.30 muestra el espectro obtenido, el cual corresponde a una estructura Pt(110)-(1x1). Por tanto, la adsorción de CO a altos recubrimientos sobre una estructura superficial inicial Pt(110)-(1x2) produce la transformación a una estructura superficial (110)-(1x1).

Este mismo experimento se realiza pero partiendo inicialmente de una estructura superficial Pt(110)-(1x1) comprobada por LEED. El voltagrama de la oxidación de CO que se obtiene es muy parecido al de la Figura 4.29 y el espectro LEED obtenido tras la adsorción y oxidación del CO es del tipo Pt(110)-(1x1). Por tanto, la adsorción de CO a altos recubrimientos no modifica la estructura superficial inicial Pt(110)-(1x1).

:

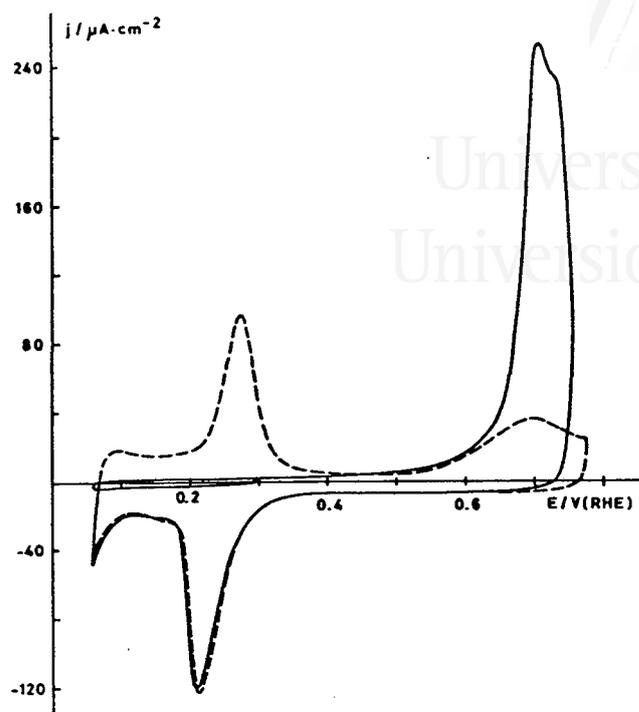


Figura 4.29. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre Pt(110)-(1x2) en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50\text{mV/s}$.



Figura 4.30. Figura de difracción LEED (110)-(1x1) de un electrodo Pt(110) tras la adsorción y oxidación de CO (a altos recubrimientos) sobre Pt(110)-(1x2) y emersión a 0.43V. 44V, 90s.

De todos estos resultados podemos decir que la adsorción de CO sobre Pt(110)-(1x2) induce un cambio a la estructura Pt(110)-(1x1), pero a diferencia de lo que ocurre en fase gas esta transformación no es reversible en las condiciones del experimento realizado (recubrimiento elevado de CO). Es decir, la estructura superficial (110)-(1x1) no se ve modificada por la adsorción y oxidación de CO en Na_2CO_3 0.1M.

4.2.3. NaOH 0.1M.

Las Figuras 4.31 a 4.33 muestran la oxidación de CO adsorbido sobre Pt(110) en NaOH 0.1M tras el tratamiento térmico.

En las Figuras 4.31 y 4.32 no se observan picos bien definidos de oxidación de CO, aparece una onda de oxidación ancha entre 0.4 y 0.74V. A bloqueo total de la superficie se observan picos más definidos en el mismo rango de potenciales (Figura 4.33).

Tabla 4.7: Valores de carga de oxidación de CO, Q_{CO} , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_r , y número de electrones por sitio de adsorción, n para distintos recubrimientos de CO, $\theta_{\text{CO}}^{(110)}$, Q_T y Q_C cargas de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de CO (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente) obtenidos con un electrodo Pt(110) en NaOH 0.1M.

$\theta_{\text{CO}}^{(110)}$	$Q_{\text{CO}}/$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	S_b	S_r	n	$Q_T/$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$Q_C/$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
0	-	-	-	-		150
0.59	201	0.85	1.13	1.37	194	169
0.91	351	0.97	1.28	1.87	216	192
0.97	385	1	1.33	1.93	228	199

:

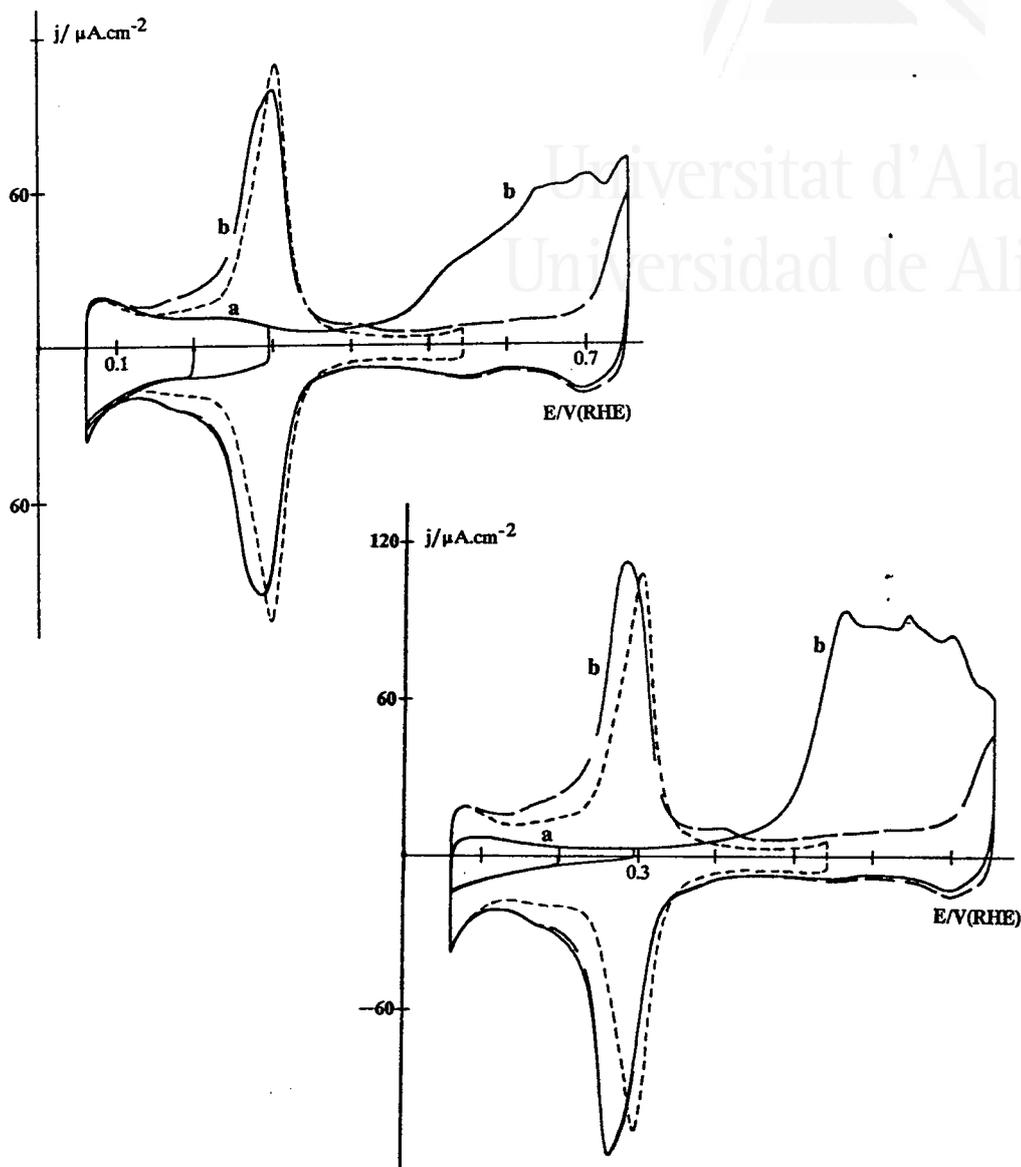


Figura 4.31. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) en NaOH 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} = 0.31$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (-----) Voltagrama en el electrolito fondo.

Figura 4.32. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) en NaOH 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} = 0.91$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (-----) Voltagrama en el electrolito fondo.

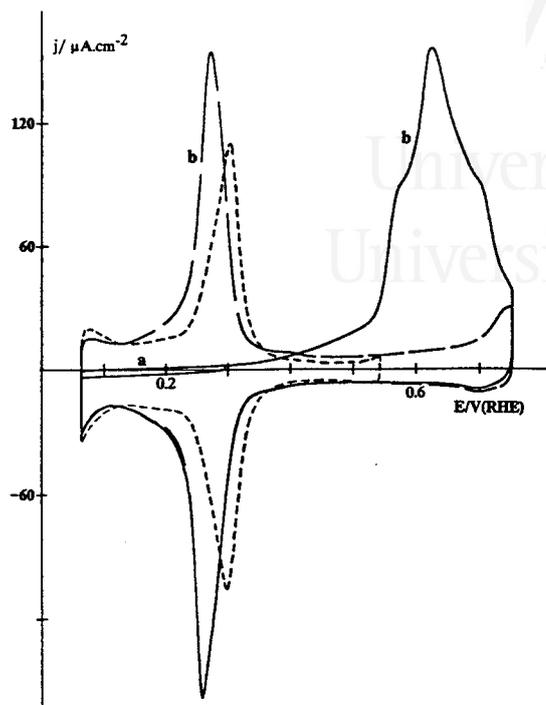


Figura 4.33. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(110) en NaOH 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}}^{(110)} = 0.97$.

Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (.....) Voltagrama en el electrolito fondo.

En todos los casos se observa que el perfil de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de CO cambia con respecto al obtenido en el electrolito fondo, así como el aumento en la carga asociada a este proceso (Tabla 4.7). Este cambio se observa claramente para recubrimientos próximos a la unidad (Figura 4.33). Por tanto, se pueden realizar las mismas consideraciones que en el caso del carbonato; es decir, el cambio de la estructura superficial como consecuencia de la adsorción de CO.

La Tabla 4.7 presenta la variación de n con el recubrimiento de CO, observándose valores comparables a los obtenidos en bicarbonato y carbonato. En este caso, también se obtiene un valor de fracción de superficie recuperada superior a la

unidad, que como en los casos anteriores, está relacionado con el aumento en la carga eléctrica asociada al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO debido a la modificación de la estructura superficial del electrodo.

4.2.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de CO sobre Pt(110) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO₃, Na₂CO₃ y NaOH.

Puede observarse un comportamiento muy parecido de este electrodo Pt(110) en los tres medios alcalinos para la oxidación de CO adsorbido a partir de disoluciones de distintas concentraciones de CO. En todos los casos se observa un aumento del número de electrones por sitio de adsorción con el recubrimiento de CO, siendo además este valor superior al obtenido en un electrodo Pt(111). Esto indica una mayor proporción de especies linealmente unidas a la superficie en este electrodo.

Además, se observa en los tres electrolitos una modificación del perfil voltamétrico correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno (esta transformación se obtiene a recubrimientos de CO bajos ≥ 0.25 en Na₂CO₃, mientras que en NaOH se produce una transformación apreciable a recubrimientos más altos ≥ 0.59), y un aumento de la carga asociada a este proceso, que alcanza valores próximos a 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ tras corrección de la carga asociada a la doble capa. Por tanto, **voltaméricamente** (atendiendo al valor de carga eléctrica correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno) se puede deducir una modificación de la estructura superficial inicial del electrodo por la adsorción de CO de una estructura superficial (110)-(1x1) a una del tipo (110)-(1x2), pero este cambio según lo visto en Na₂CO₃ 0.1M no es reversible.

Estudios realizados mediante LEED muestran, sin embargo, que la estructura superficial inicial (1x2), tras la adsorción y oxidación de CO a altos recubrimientos en Na₂CO₃, cambia a una del tipo (1x1), mientras que el cambio (1x1) \longrightarrow (1x2) no se observa. Ambas superficies iniciales ((1x2) y (1x1)) muestran un voltagrama muy parecido para la oxidación del CO irreversiblemente adsorbido.

4.3. Pt(100).

4.3.1. NaHCO₃ 0.1M.

Las Figuras 4.34-4.37 muestran los resultados voltamétricos de la adsorción y oxidación de CO sobre Pt(100) en NaHCO₃ 0.1M para diferentes recubrimientos de CO.

Parece conveniente recordar que el recubrimiento de CO se ha definido como:

$$\theta_{CO} = \frac{Q_{CO}}{2Q_H}$$

siendo Q_H la carga eléctrica correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno determinada experimentalmente en el electrolito soporte (tras corrección de la carga asociada a la doble capa) (sección 3.3.1).

Para valores bajos de θ_{CO} (< 0.38) (Figura 4.34), la oxidación del CO adsorbido da lugar a dos picos a 0.63 y 0.76V. A recubrimientos entre 0.38 y 0.91 dichos picos aumentan en intensidad (Figura 4.35) apareciendo a 0.67 y 0.78V. A recubrimientos elevados (Figuras 4.36 y 4.37) se observa la aparición de varios picos de oxidación. Dicha oxidación comienza, a estos recubrimientos, a potenciales menos positivos (entre 0.35 y 0.90V).

La Tabla 4.8 muestra la variación de n con el recubrimiento observándose en todos los casos un valor próximo a 2. En esta superficie, al igual que ocurría en la superficie de Pt(110), se obtienen valores de recubrimiento de CO superiores a la unidad y que sugieren la existencia de un posible proceso de reconstrucción de la superficie inducido por el CO adsorbido, sobretudo a recubrimientos de éste altos, ya que a los potenciales positivos alcanzados (0.89V) no aparece oxidación superficial como para justificar una reconstrucción superficial. Esta modificación de la estructura superficial produciría el aumento de la densidad atómica superficial con respecto a la determinada en el electrolito fondo.

:

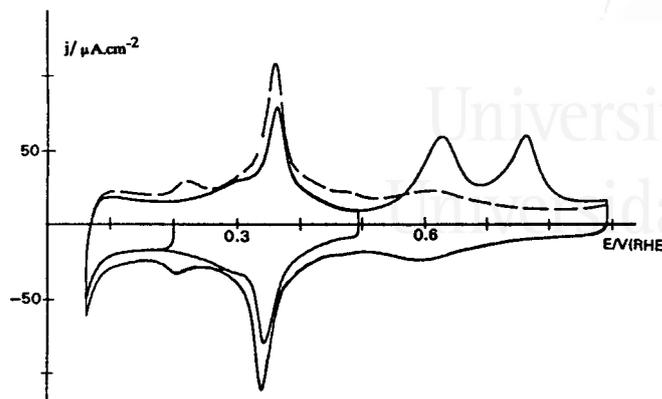


Figura 4.34. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(100) en NaHCO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.38$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.49 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.07V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

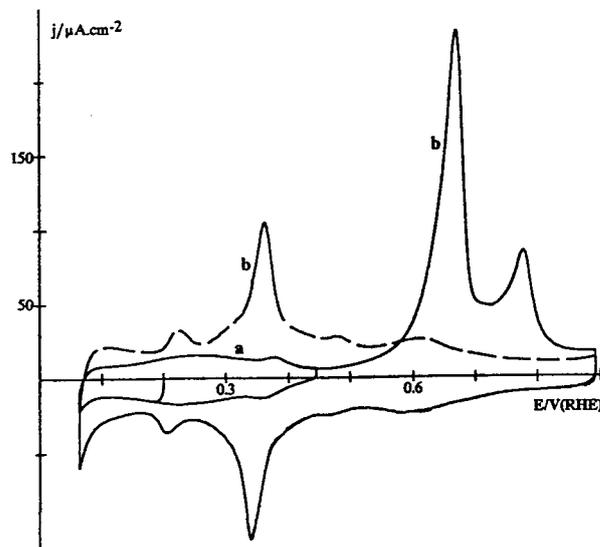


Figura 4.35. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(100) en NaHCO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.91$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.44 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.07V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

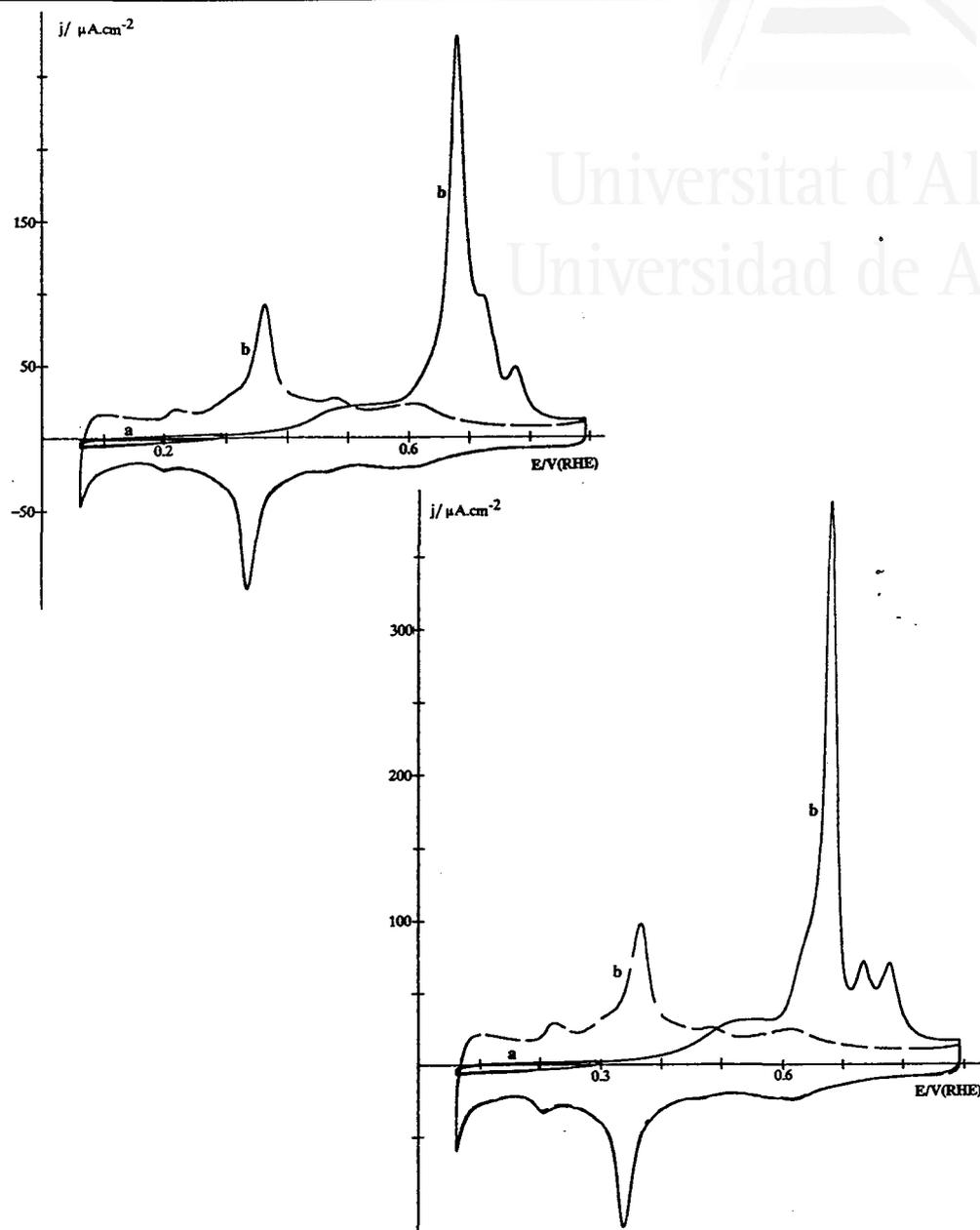


Figura 4.36. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(100) en NaHCO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} \approx 1$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.07V, (—) primer ciclo y (— —) segundo ciclo.

Figura 4.37. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(100) en NaHCO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} \approx 1$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.07V, (—) primer ciclo y (— —) segundo ciclo.

Tabla 4.8: Valores de carga de oxidación de CO, Q_{CO} , potenciales de los picos de oxidación, E_p , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_r , y número de electrones por sitio de adsorción, n para distintos recubrimientos de CO, θ_{CO} , Q_T y Q_C cargas de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de CO (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente) obtenidos con un electrodo Pt(100) en $NaHCO_3$ 0.1M.

θ_{CO}	Q_{CO} $\mu C/cm^2$	$E_p/$ V	Q_T $\mu C/cm^2$	Q_C $\mu C/cm^2$	S_b	S_r	n
0	-	-	330	212	-	-	-
0.38	163	0.63 0.77	340	232	0.41	1.09	1.55
0.91	384	0.67 0.78	351	243	0.75	1.15	2.03
1.03	436	0.55 0.68 0.73 0.78	301	217	1	1.02	2.01
1.20	507	0.55 0.68 0.74 0.78	336	228	1	1.08	2.23

4.3.2. Na_2CO_3 0.1M.

Las Figuras 4.38-4.40 muestran los resultados obtenidos en la oxidación de CO adsorbido sobre Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M.

La Figura 4.38 muestra el voltagrama para la oxidación de CO a recubrimiento intermedio ($\theta_{\text{CO}} \approx 0.56$). Puede observarse el bloqueo de los sitios de adsorción-desorción de hidrógeno (curva a) que aparecen claramente diferenciados de la oxidación del CO. Durante el primer barrido hasta 0.84V se obtienen varios picos de oxidación entre 0.45 y 0.80V.

La Figura 4.39 muestra el voltagrama correspondiente a un recubrimiento de CO de 0.71. En esta figura, la oxidación del CO da lugar a 3 picos a 0.62, 0.71 y 0.78V, observándose principalmente el aumento del pico a 0.62V. Para altos recubrimientos de CO (Figura 4.40) la adsorción-desorción de hidrógeno está totalmente bloqueada ($S_b = 1$) y la oxidación del CO da lugar a varios picos entre 0.35 y 0.80V. En este caso, al igual que en el caso del bicarbonato, se observa que el comienzo de la oxidación aparece a potenciales menos positivos. Ambos voltagramas (en NaHCO_3 y Na_2CO_3) son muy parecidos (Figuras 4.37 y 4.40).

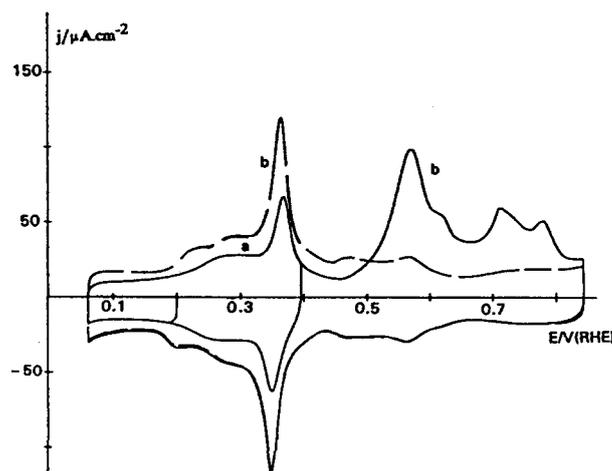


Figura 4.38. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.58$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.39 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.84 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

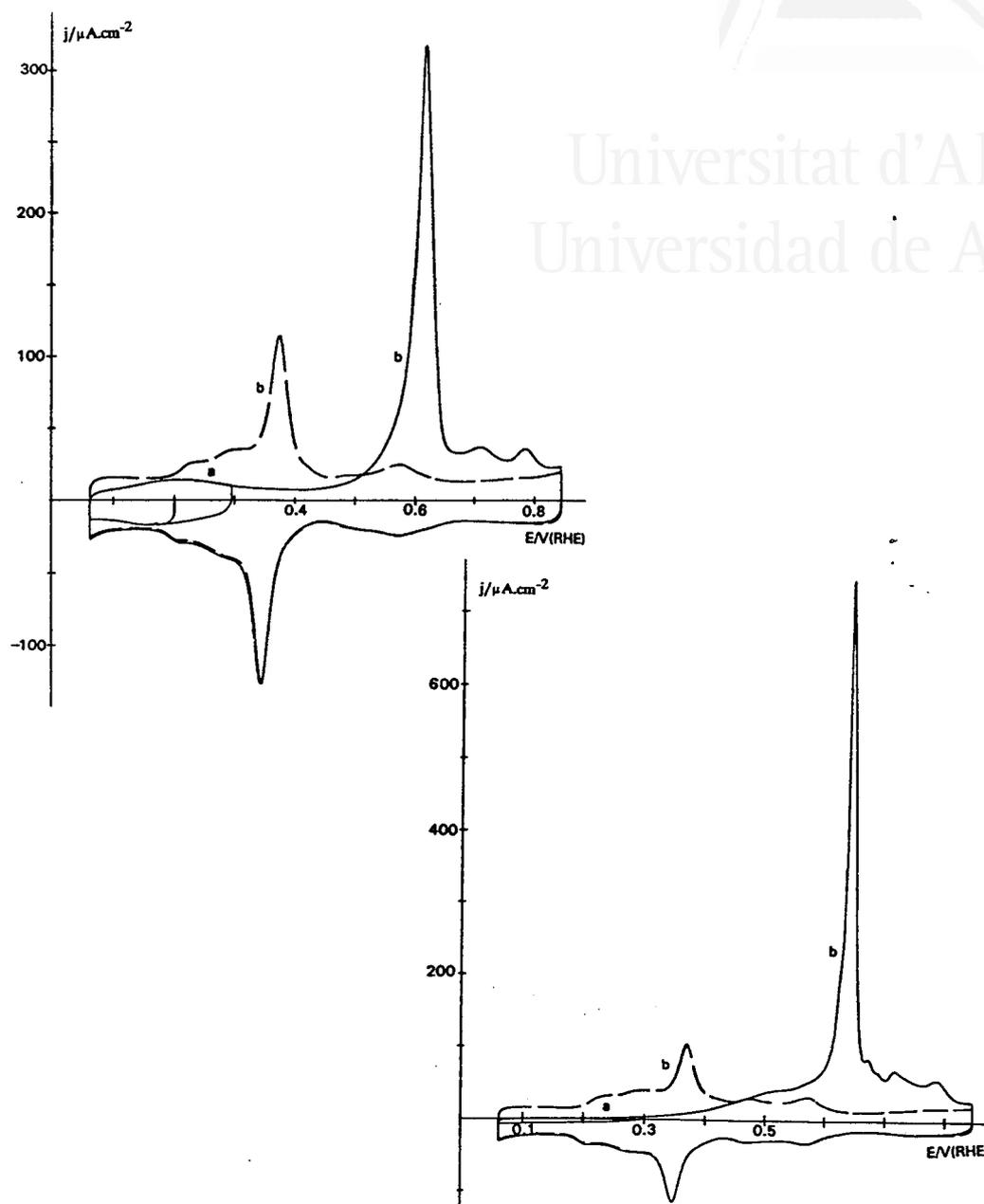


Figura 4.39. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.71$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.84 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

Figura 4.40. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} \approx 1$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.84 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

La Tabla 4.9 muestra el aumento de n con el recubrimiento de CO, que alcanza valores superiores a 2 y cercanos a 3 para altos recubrimientos. Este resultado contrasta con los obtenidos con las otras orientaciones del platino e indican la complejidad de esta superficie Pt(100). Al igual que en caso del bicarbonato el recubrimiento de CO toma valores superiores a la unidad indicando la posible modificación de la estructura superficial.

Tabla 4.9: Valores de carga de oxidación de CO, Q_{CO} , potenciales de los picos de oxidación, E_p , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_r , y número de electrones por sitio de adsorción, n para distintos recubrimientos de CO, θ_{CO} , Q_T y Q_C cargas de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de CO (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente) obtenidos con un electrodo Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M.

θ_{CO}	Q_{CO} $\mu C/cm^2$	$E_p/$ V	Q_T $\mu C/cm^2$	Q_C $\mu C/cm^2$	S_b	S_r	n
0	-	-	357	227	-	-	-
0.56	255	0.58, 0.62	341	211	0.67	0.96	1.86
		0.72, 0.78	356	226	0.76	1	1.88
0.71	324	0.62, 0.71	367	237	0.86	1.03	2.51
		0.78	352	222	1	0.99	2.79
1.14	518	0.55, 0.65					
		0.72, 0.79					
1.37	621						

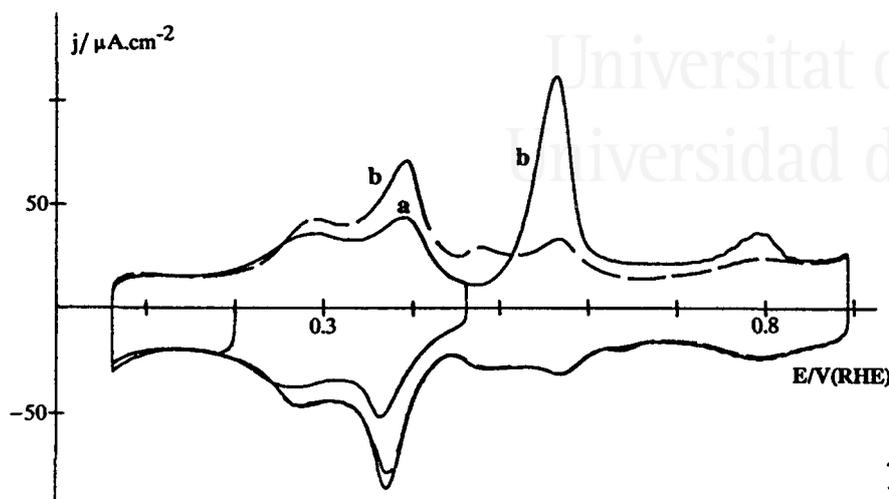


Figura 4.41. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(100) en NaOH 0.1M. $v = 50 \text{ mV/s}$. $\theta_{\text{CO}} = 0.36$. Programa de polarización: (a) $0.2 (2 \text{ min.}) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.46 \rightarrow 0.06\text{V}$. (b) $0.06 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.06\text{V}$, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

4.3.3. NaOH 0.1M.

Las Figuras 4.41-4.43 muestran la oxidación de CO sobre Pt(100) en NaOH 0.1M.

La Figura 4.41 presenta el voltograma para un recubrimiento de CO de 0.40. En esta figura la oxidación de CO da lugar a dos picos a 0.56 y 0.79V. El aumento del recubrimiento de CO hasta 0.73 produce el aumento de la intensidad de estos picos y la aparición de otro nuevo a 0.68V (Figura 4.42).

A altos recubrimientos de CO (Figura 4.43) se observa el aumento de los picos observados en la Figura 4.42 y que la oxidación de éste comienza a potenciales menos positivos.

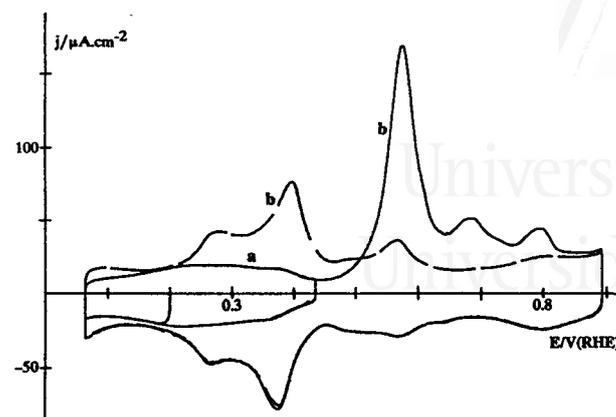


Figura 4.42. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(100) en NaOH 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} = 0.47$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.43 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

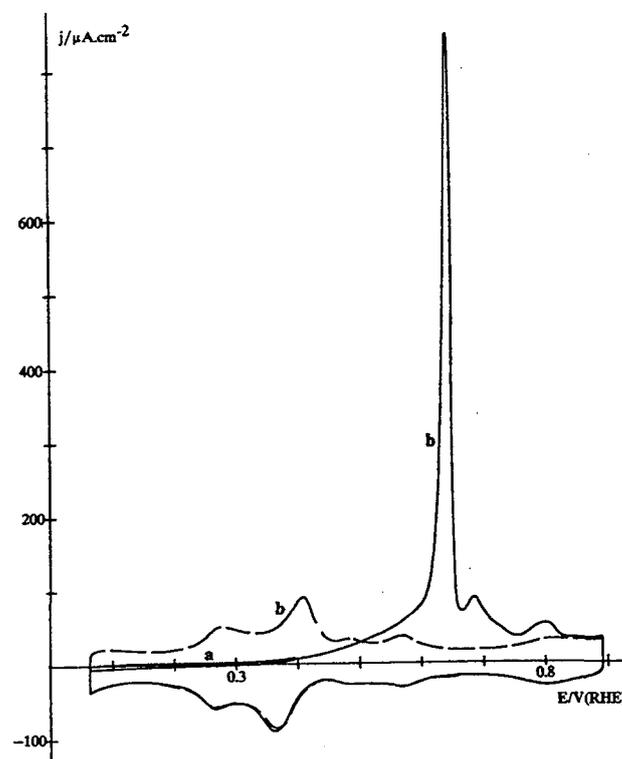


Figura 4.43. Oxidación de CO irreversiblemente adsorbido sobre un electrodo Pt(100) en NaOH 0.1M. $v = 50$ mV/s. $\theta_{\text{CO}} \approx 1$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.39 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.06V, (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

La Tabla 4.10 presenta los valores de n , observándose, en general, valores comparables a los descritos para bicarbonato y carbonato.

Tabla 4.10: Valores de carga de oxidación de CO, Q_{CO} , potenciales de los picos de oxidación, E_p , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_r , y número de electrones por sitio de adsorción, n para distintos recubrimientos de CO, θ_{CO} , Q_T y Q_C cargas de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de CO (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente) obtenidos con un electrodo Pt(100) en NaOH 0.1M.

θ_{CO}	Q_{CO} $\mu C/cm^2$	$E_p/$ V	Q_T $\mu C/cm^2$	Q_C $\mu C/cm^2$	S_b	S_r	n
0	-	-	354	213	-	-	-
0.36	155	0.56 0.80	340	199	0.40	0.93	2.17
0.47	200	0.58 0.69 0.80	344	203	0.73	0.95	2.17
1.36	709	0.65 0.69 0.80	387	246	1	1.15	2.36

4.3.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de CO sobre Pt(100) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO₃, Na₂CO₃ y NaOH.

La oxidación de CO adsorbido sobre Pt(100) da lugar a una gran multiplicidad de picos en los tres medios alcalinos, incluso a bajos recubrimientos de CO. En los tres electrolitos se obtiene un valor de número de electrones por átomo de platino muy próximo a 2, siendo superior a 2 para recubrimientos altos de CO adsorbido.

4.4. Bibliografía.

1. J.M. Orts, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1991.
2. S. Chang y M.J. Weaver, *J. Chem. Phys.*, 92 (1990) 4582.
3. J.M. Feliu, J.M. Orts, A. Fernandez-Vega, A. Aldaz y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 296 (1990) 191.
4. G.A. Somorjai y M.A. Van Hove, *Prog. Surf. Sci.*, 30 (1989) 201.
5. K. Kunimatsu, H. Seki, W.G. Golden, J.G. Gordon II y M.R. Philpott, *Langmuir*, 2 (1986) 464.
6. K. Kunimatsu, H. Seki, W.G. Golden, J.G. Gordon II y M.R. Philpott, *Surface Sci.*, 158 (1985) 596.
7. N. Furuya, S. Motoo y K. Kunimatsu, *J. Electroanal. Chem.*, 239 (1988) 347.
8. S.C. Chang, M.J. Weaver, *Surface Sci.*, 230 (1990) 222.
9. L. Palaikis, D. Zurawski, M. Hourani y A. Wieckowski, *Surface Sci.*, 199 (1988) 183.
10. T. Gritsch, D. Coulman, R.J. Behm y G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1989) 1086.
11. T. Gritsch, D. Coulman, R.J. Behm y G. Ertl, *Appl. Phys. A*, 49 (1989) 403.
12. D. Armand y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 263 (1989) 109.
13. S. Watanabe, Y. Kinomoto, F. Kitamura, M. Takahashi y M. Ito, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 54/55 (1990) 1205.
14. Y. Kinomoto, S. Watanabe, M. Takahashi y M. Ito, *Surface Sci.*, 242 (1991) 538.
15. R. Michaelis y D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 328 (1992) 341.
16. R. Gómez y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, en prensa (JEC 02701).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPITULO V



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V. EFECTO DE LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL DE ELECTRODOS MONOCRISTALINOS DE PLATINO EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL METANOL EN MEDIO ALCALINO.

V.1. ADSORCION IRREVERSIBLE DE METANOL EN MEDIO ALCALINO.

Este capítulo presenta los resultados voltamétricos obtenidos en la adsorción y oxidación de metanol sobre Pt(111), Pt(110) y Pt(100) en medio alcalino.

La adsorción irreversible de metanol en condiciones de circuito abierto se ha descrito en la sección 2.6.2 del capítulo II. Este procedimiento consiste en la introducción del electrodo tras el tratamiento a la llama, y protegido con una gota de agua, en una disolución de metanol en el electrolito fondo. Pasados 2 minutos se introduce en la disolución libre de compuesto orgánico a un potencial controlado (0.2V) durante otros 2 minutos. Pasado este tiempo se comienza el barrido de potencial en el sentido negativo hacia potenciales menos positivos.

5.1.1. Pt(111).

5.1.1.1. NaHCO₃ 0.1M.

Una vez realizada la adsorción a circuito abierto en una disolución acuosa 0.1M de metanol, el electrodo se introduce en la célula electroquímica a un potencial controlado de 0.2V. Después de dos minutos y previa agitación para eliminar el exceso de disolución orgánica en las proximidades del electrodo se obtiene el voltograma de la Figura 5.1.

La curva a de la Figura 5.1 muestra el bloqueo del proceso de adsorción-desorción del hidrógeno débilmente adsorbido. Durante el primer barrido hasta 0.89V aparece un pico de oxidación a 0.76V con una carga de 157 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. El número de

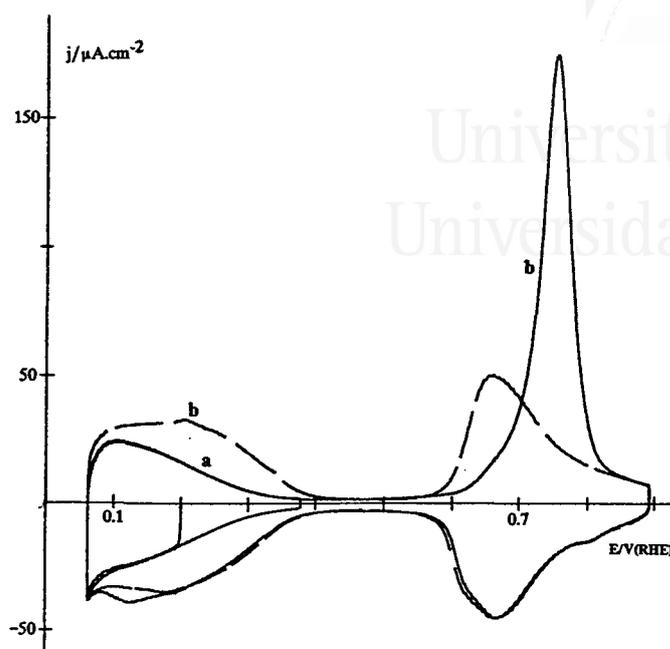


Figura 5.1. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(111). NaHCO_3 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.38 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.07V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

electrones por sitio de adsorción es 1.25. En el cálculo de esta carga de oxidación a 0.72V se ha considerado que la relación del hidrógeno fuertemente adsorbido frente al hidrógeno débilmente adsorbido es la misma que en el electrolito fondo. De esta forma es posible calcular la cantidad de hidrógeno bloqueado a partir de la carga medida en el voltograma de hidrógeno débilmente adsorbido ($Q_{\text{Hf}}/Q_{\text{Ht}} = 2/3$). Además, se ha considerado la contribución de especies oxigenadas deducida en el apartado 3.1.1 para el cálculo de esta carga de oxidación a 0.72V.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos en este mismo medio en la adsorción irreversible de CO (capítulo IV), se puede observar que la posición del pico de oxidación (0.72V) así como el número de electrones por sitio de adsorción (1.25) son

parecidos a los obtenidos para CO adsorbido (0.77V y un valor de n de 1.33 para un recubrimiento de CO de 0.38). Estos resultados nos permiten asociar este pico de oxidación a 0.72V fundamentalmente a la oxidación de CO adsorbido producido tras la adsorción irreversible del metanol.

Durante el segundo barrido (Figura 5.1), después de la oxidación de las especies adsorbidas, el voltograma que se obtiene es muy parecido al obtenido en el electrolito base, no apareciendo ninguna corriente residual de oxidación. Además, el valor de fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO (es decir, S_p) es de 0.98 lo cual indica que no deben existir especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo.

Se ha comprobado que tanto el potencial de introducción en el electrolito soporte, tras la adsorción del metanol a circuito abierto, como la dirección del barrido inicial, no influyen en el resultado descrito anteriormente.

5.1.1.2. Na_2CO_3 0.1M.

La Figura 5.2 muestra el voltograma correspondiente a la oxidación de especies adsorbidas producidas en la adsorción irreversible del metanol, realizada como en el caso anterior (sección 5.1.1.1). Se observa, la existencia de un bloqueo de la superficie del electrodo, como lo indica la disminución en la carga eléctrica asociada a la adsorción-desorción de hidrógeno débilmente adsorbido (curva a).

La oxidación de las especies adsorbidas tiene lugar entre 0.45 y 0.89V solapándose con los procesos de desorción del hidrógeno fuertemente adsorbido. La carga asociada a este proceso es $204 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, en cuyo cálculo se han tenido en cuenta las mismas consideraciones que en el caso anterior (es decir, presencia de hidrógeno fuertemente adsorbido y de especies oxigenadas). El perfil correspondiente a la oxidación de estas especies adsorbidas es muy parecido al obtenido en el capítulo IV para la oxidación de CO adsorbido. En este sentido, los potenciales de pico (0.79V en

el caso del metanol y 0.78V en el caso del CO) y los valores del número de electrones por sitio de adsorción (1.40 para el metanol y 1.3 para el CO con un recubrimiento parecido) son muy similares en ambos casos. Todos estos resultados sugieren que las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible del metanol sobre Pt(111) en este medio son fundamentalmente CO adsorbido.

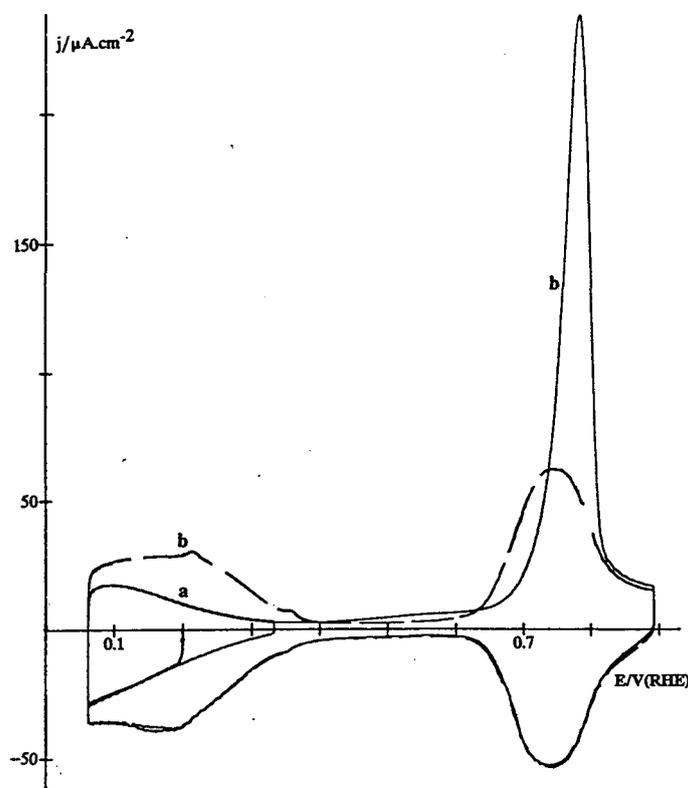


Figura 5.2. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(111). Na_2CO_3 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.04 \rightarrow 0.34 \rightarrow 0.04V. (b) 0.04 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.04V (—) primer ciclo y (— —) segundo ciclo.

La recuperación de la carga total de adsorción de hidrógeno tras la oxidación del CO adsorbido es muy elevada ($S_r=0.97$), lo cual indica que el nivel de contaminación es muy bajo, y por tanto que no existen residuos adsorbidos tras la primera oxidación.

5.1.1.3. NaOH 0.1M.

La Figura 5.3 muestra la oxidación de especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(111) en NaOH 0.1M.

Al igual que en los electrolitos anteriores la superficie del electrodo se ve bloqueada tras la adsorción irreversible de metanol, como se observa en la disminución en el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno débilmente adsorbido (curva a).

La oxidación de las especies adsorbidas se produce entre 0.45 y 0.89V. En este caso se observa un pico a 0.78V y una pequeña preonda a 0.58V. Este proceso de oxidación tiene una carga de $216 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. El número de electrones por sitio de adsorción es 1.38. El perfil voltamétrico, así como los potenciales de pico y el valor del número de electrones por sitio de adsorción son muy parecidos a los obtenidos en la oxidación de CO irreversiblemente adsorbido (sección 4.1.3 del capítulo capítulo IV) (0.81V y 1.2-1.3 en el caso del CO para un recubrimiento similar) . Por tanto, al igual que en los otros electrolitos las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible del metanol pueden asociarse fundamentalmente con CO adsorbido.

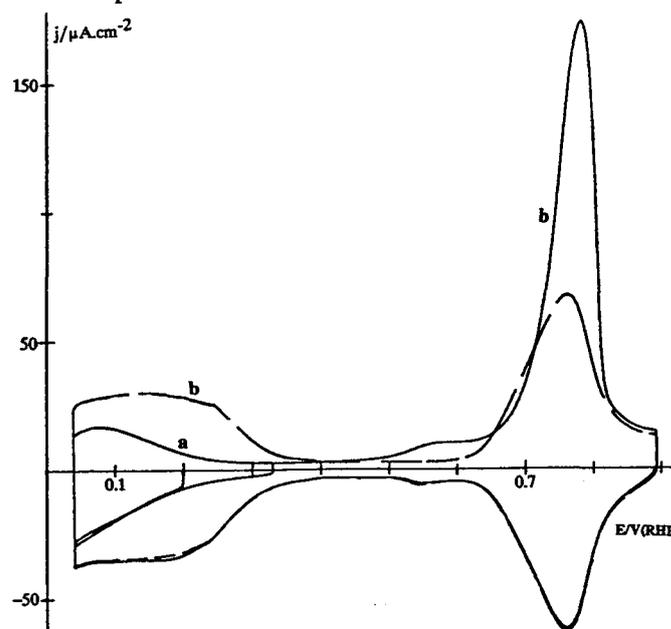


Figura 5.3. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(111). NaOH 0.1M, $v = 50 \text{ mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.04 \rightarrow 0.34 \rightarrow 0.04V. (b) 0.04 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.04V (—) primer ciclo y (— · —) segundo ciclo.

5.1.1.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(111) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO₃, Na₂CO₃ y NaOH.

La Tabla 5.1 presenta los datos de carga de oxidación de las especies adsorbidas (Q_{ox}), número de electrones por sitio de adsorción (n), fracción de superficie bloqueada (S_b), fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación del CO (S_r) y los potenciales de los picos de oxidación (E_p), obtenidos con un electrodo Pt(111) en los tres medios estudiados.

Tabla 5.1: Valores comparados de carga de oxidación de las especies adsorbidas, Q_{ox} , número de electrones por sitio de adsorción, n , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_r y potenciales de los picos de oxidación, E_p obtenidos en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(111) en las tres disoluciones alcalinas.

	$Q_{ox}/$ $\mu C/cm^2$	n	S_b	S_r	$E_p/$ V
NaHCO ₃ 0.1M	157	1.25	0.54	0.98	0.76
Na ₂ CO ₃ 0.1M	204	1.40	0.65	0.97	0.79
NaOH 0.1M	216	1.38	0.75	0.95	0.58 0.78

Puede observarse que al aumentar el pH de la disolución, se produce un aumento de especies adsorbidas (como se deduce del aumento en la carga de oxidación, Q_{ox}) así como del valor de fracción de superficie bloqueada (mayor en el caso de NaOH). Además, al elevar el pH de la disolución, se aprecia un aumento en el número de picos, siendo claro en el caso del NaOH una preonda antes del pico principal.

En los tres electrolitos puede considerarse, a partir de datos voltamétricos, que la especie fundamentalmente adsorbida en la adsorción irreversible es CO adsorbido; además el alto valor de fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de

hidrógeno tras la oxidación (S_r) indica que no existen otras especies que permanecen adsorbidas sobre la superficie tras la primera oxidación.

5.1.2. Pt(110).

5.1.2.1. NaHCO_3 0.1M.

La Figura 5.4 presenta el voltagrama de la oxidación de las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible del metanol sobre Pt(110) en NaHCO_3 0.1M.

La curva a de esta figura muestra el bloqueo de la adsorción-desorción de hidrógeno como consecuencia de la adsorción de estas especies. Durante el primer barrido hasta 0.84V aparece un pico de oxidación a 0.69V correspondiente a la oxidación de las especies formadas en la adsorción irreversible. La carga asociada a este proceso es de $260 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y el número de electrones por sitio de adsorción es $n=1.61$.

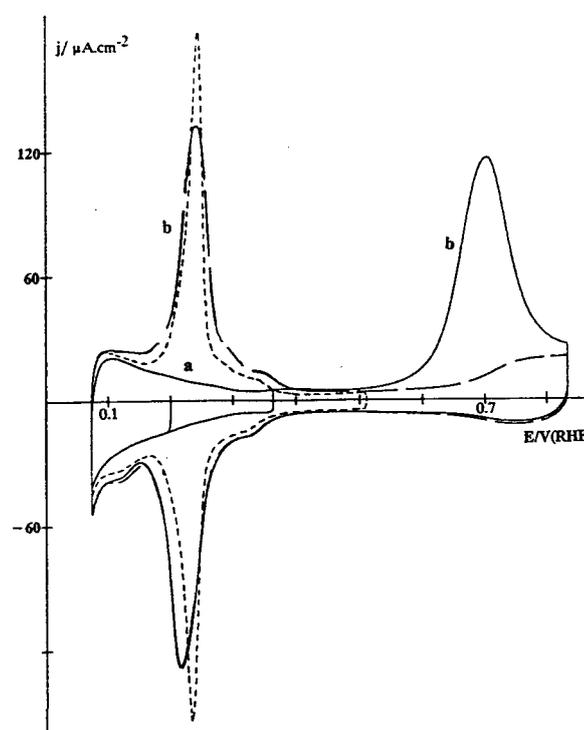


Figura 5.4. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(110). NaHCO_3 0.1M, $v = 50 \text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.37 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.83 \rightarrow 0.07V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (----) Voltagrama en el electrolito fondo.

Este valor de número de electrones por sitio de adsorción, junto con la posición del pico hacen posible asignar dicho pico a la oxidación de CO adsorbido (comparar con Figura 4.13 del capítulo IV). Al igual que ocurría en la adsorción irreversible de CO en esta superficie, la carga asociada a la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación es mayor que la obtenida en el electrolito fondo, de ahí, que podamos hablar también en este caso de una modificación superficial del electrodo por la adsorción de especies procedentes de la adsorción irreversible de metanol. El valor de esta carga de hidrógeno tras la oxidación es de 211 y 184 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa, frente a 173 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ que se obtenía en el electrolito fondo durante el primer barrido (corregida la carga asociada a la doble capa).

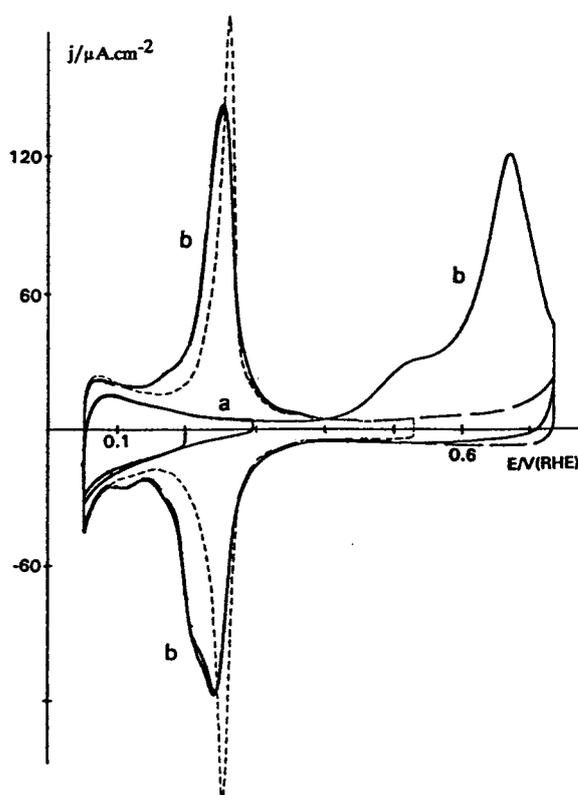


Figura 5.5. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(110). Na_2CO_3 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. $S_b = 0.94$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V (—) primer ciclo y (— —) segundo ciclo. (----) Voltograma en el electrolito fondo.

5.1.2.2. Na₂CO₃ 0.1M.

La Figura 5.5 muestra el comportamiento electroquímico de las especies adsorbidas formadas en la adsorción irreversible del metanol. Esta figura corresponde a un valor de fracción de superficie bloqueada de 0.94. Se observa en esta figura que la adsorción de hidrógeno está parcialmente bloqueada (curva a). El voltagrama de la oxidación de las especies adsorbidas (primer barrido hasta 0.74V) da lugar a una preonda con un máximo a 0.52V y un pico a 0.67V. El proceso de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas se ve modificado en relación con el obtenido en la disolución soporte (Figura 5.5, línea discontinua). Durante la adsorción de hidrógeno, aparece un pico a 0.24V con un hombro a 0.21V. El proceso de adsorción-desorción de hidrógeno es ligeramente asimétrico por la presencia de estos dos picos solapados.

Debido a que en este electrolito es más evidente la modificación de la estructura superficial por la adsorción de CO se ha realizado un estudio más extenso con diferentes recubrimientos de especies adsorbidas. Así, la Figura 5.6 muestra la curva voltamétrica para la adsorción de metanol correspondiente a un valor de fracción de superficie bloqueada de 0.49 (obtenido a partir de una disolución de CH₃OH 10⁻²M). La adsorción de hidrógeno se ve bloqueada (curva a) y la oxidación de las especies adsorbidas (curva b, primer barrido) presenta un pico a 0.68V que no aparece durante el segundo barrido. El perfil voltamétrico correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas está menos modificado que el obtenido en la Figura 5.5 (recubrimiento elevado).

Los perfiles voltamétricos de la oxidación de las especies adsorbidas mostrados en las Figuras 5.5 y 5.6 son siempre independientes del valor del potencial de inmersión, si este valor se mantiene dentro de la zona de adsorción de hidrógeno, y del sentido del barrido inicial a partir de 0.2V.

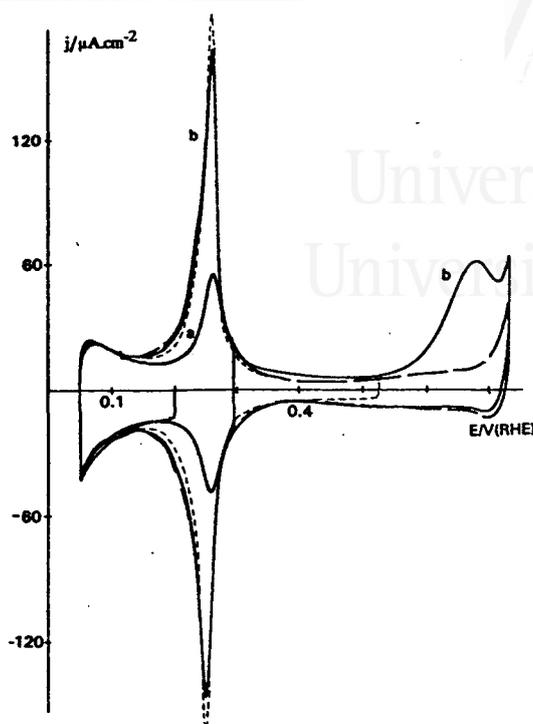


Figura 5.6. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(110). Na_2CO_3 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. $S_b = 0.49$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V (—) primer ciclo y (— —) segundo ciclo. (----) Voltograma en el electrolito fondo.

La Tabla 5.2 recoge los siguientes parámetros para diferentes valores de recubrimiento de especies adsorbidas (S_b): i) número de electrones por sitio de adsorción (n), ii) cargas eléctricas correspondientes a la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas, Q_T y Q_C , medidas entre 0.13 y 0.4V (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente), iii) carga eléctrica involucrada en la oxidación de las especies adsorbidas (Q_{ox}) y iv) potencial correspondiente a los picos de oxidación (E_p). Es de destacar que son necesarios altos valores de fracción de superficie bloqueada para que se produzca un aumento significativo en Q_T .

Tabla 5.2: Valores de carga de oxidación de las especies adsorbidas, Q_{ox} , número de electrones por sitio de adsorción, n , fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_p , potenciales de los picos de oxidación, E_p , carga eléctrica asociada a la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, Q_T y Q_C sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa, para distintos valores de fracción de superficie bloqueada, S_b , obtenidos en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(110) en Na_2CO_3 0.1M.

S_b	$Q_{ox}/$ $\mu C/cm^2$	$Q_T/$ $\mu C/cm^2$	$Q_C/$ $\mu C/cm^2$	n	$E_p/$ V
0	-	167	147	-	-
0.49	129	173	153	1.70	0.68
0.71	188	173	153	1.70	0.67
0.94	276	197	177	1.70	0.52
					0.67

Si los comportamientos mostrados en las Figuras 5.5 y 5.6 se comparan con los obtenidos para la oxidación de CO adsorbido irreversiblemente en el mismo medio (capítulo IV), pueden observarse los siguientes hechos: i) la región de potencial donde se produce la oxidación de las especies adsorbidas es la misma que en el caso del CO, ii) la forma de los picos es muy parecida, iii) los valores de número de electrones por sitio de adsorción (Tabla 5.2) son muy cercanos en ambos compuestos para recubrimientos similares (en el caso del CO se obtienen valores entre 1.50 y 1.90 para $\theta_{CO} = 0.38-0.98$). Todos estos datos permiten asignar la oxidación de las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de metanol fundamentalmente a la oxidación de CO adsorbido.

Comparando la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas (Figura 5.5 y 5.6, curva b) con la obtenida en la disolución soporte (Figuras 5.5 y 5.6, línea discontinua), puede concluirse que la estructura de la superficie del

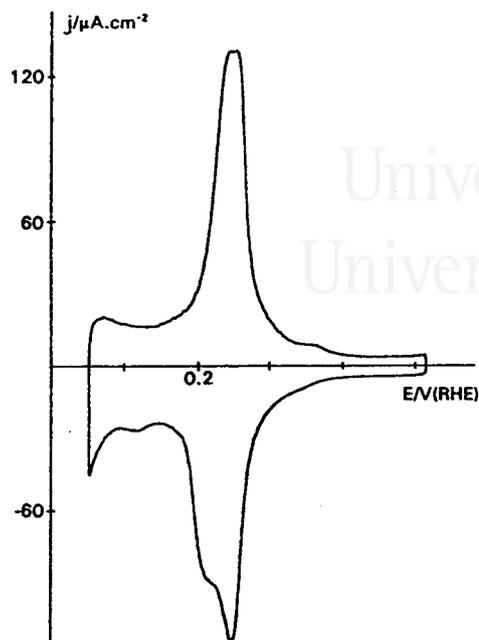


Figura 5.7. Voltagrama de un electrodo Pt(110) tras oxidar al aire las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de metanol. Na_2CO_3 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$.

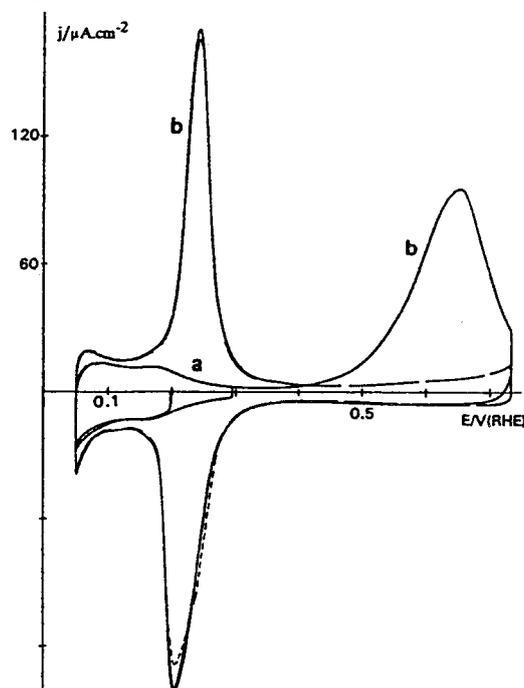


Figura 5.8. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(110) previamente modificada por adsorción irreversible de metanol. Na_2CO_3 0.1M. $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (-----) Voltagrama del estado inicial.

electrodo está reconstruida al igual que ocurría en el caso de la adsorción irreversible de CO.

Con el fin de probar que en la adsorción irreversible del metanol la modificación de la estructura superficial no está sólo producida por la oxidación electroquímica hasta 0.74V (un ciclo), se realizó el siguiente experimento: tras la adsorción irreversible de metanol el electrodo se puso al aire durante un minuto, con el fin de oxidar las especies adsorbidas. Después de esto, el electrodo se introdujo de nuevo a 0.2V en la disolución soporte evitando la oxidación superficial y se recogió el voltagrama en la zona de hidrógeno. El proceso de adsorción-desorción de hidrógeno obtenido en este experimento está modificado respecto al obtenido en las mismas condiciones pero sin la adsorción irreversible de metanol, como se observa en la Figura 5.7. Las cargas eléctricas medidas entre 0.13 y 0.4V fueron 197 y 177 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa), mostrando claramente la existencia de una modificación de la estructura superficial. El mismo comportamiento se observó con la adsorción irreversible de CO (sección 4.2). La única diferencia entre ambos casos es que en la adsorción irreversible del metanol la modificación de la estructura superficial es menos importante que en la adsorción irreversible de CO. Este comportamiento tan parecido está de acuerdo con la asignación de las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de metanol a CO adsorbido.

Si un electrodo Pt(110), cuya estructura superficial ha sido previamente modificada por dos adsorciones consecutivas de metanol y oxidación hasta 0.74V (dos experimentos consecutivos como los descritos en la Figura 5.5), se somete de nuevo a una adsorción irreversible de metanol y posterior oxidación de las especies adsorbidas hasta 0.74V, el perfil correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno está ligeramente modificado en relación con el estado inicial previo a la adsorción (Figura 5.8, línea punteada), mostrando la misma tendencia a aumentar la carga de adsorción-desorción de hidrógeno (Figura 5.8). Los valores que se obtuvieron para dicha carga fueron 200 y 180 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa).

:

Además, para este grado de modificación estructural sólo se observa un pico de oxidación a 0.65V para un valor de fracción de superficie bloqueada de 0.9. Estos resultados voltamétricos sugieren que: i) la adsorción y oxidación de las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de metanol, depende del estado inicial de la superficie del electrodo, es decir, depende del tratamiento previo que se le ha dado al electrodo, y ii) la superficie Pt(110) modificada no recupera la estructura superficial del Pt(110)-(1x1), obtenida tras tratamiento térmico, por adsorción de especies procedentes de la adsorción irreversible de metanol.

5.1.2.3. NaOH 0.1M.

Una vez realizada la adsorción a circuito abierto a partir de una disolución acuosa 0.1M de CH₃OH, se introduce el electrodo en la célula electroquímica en NaOH 0.1M a 0.2V durante 2 minutos. La Figura 5.9 muestra el comportamiento electroquímico de este electrodo en la oxidación de las especies adsorbidas en esta adsorción irreversible. Puede observarse el bloqueo de la adsorción-desorción de hidrógeno (curva a). Durante el primer barrido hasta 0.74V se observan tres picos de oxidación a 0.58V, 0.68 y 0.73V.

La carga asociada a este proceso de oxidación es de 272 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y el número de electrones por sitio de adsorción es de 1.64. Este proceso de oxidación al igual que en los otros electrolitos puede asociarse fundamentalmente a la oxidación de CO adsorbido (capítulo IV) si se comparan ambos comportamientos.

Al igual que en los otros dos electrolitos el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación se ve modificado, observándose un cambio en el perfil voltamétrico y un aumento en la carga correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno que alcanza el valor de 216 y 183 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa). Estos hechos, pueden asociarse a una modificación de la estructura superficial del electrodo por la adsorción de especies procedentes de la adsorción irreversible del metanol.

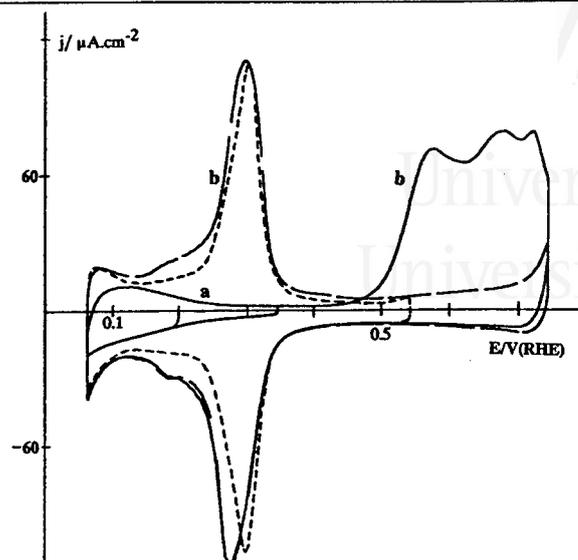


Figura 5.9. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(110). NaOH 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. $S_b = 0.88$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.34 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (----) Voltagrama en el electrolito fondo.

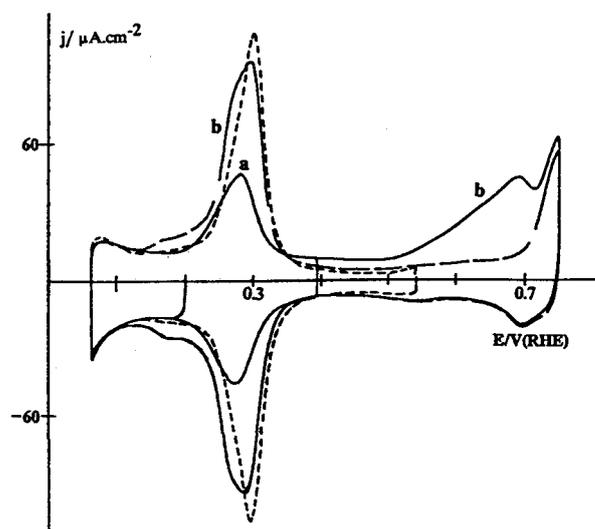


Figura 5.10. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(110). NaOH 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. $S_b = 0.46$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.39 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (----) Voltagrama en el electrolito fondo.

La Figura 5.10 muestra el perfil voltamétrico para la adsorción irreversible de metanol correspondiente a una fracción de superficie bloqueada de 0.46. En este caso, se observa un pico a 0.69V correspondiente a una carga eléctrica de $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. El número de electrones por sitio de adsorción obtenidos es 1.2. En esta figura puede, también, observarse la modificación de la curva voltamétrica, tras la oxidación de las especies adsorbidas, correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno cuya carga eléctrica alcanza para este recubrimiento de especies adsorbidas 187 y $162 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente). Por tanto, a estos valores de fracción de superficie bloqueada por especies adsorbidas, se produce modificación de la estructura superficial del electrodo Pt(110).

5.1.2.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(110) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH .

La Tabla 5.3 compara los valores de: carga involucrada en el proceso de oxidación de las especies adsorbidas (Q_{ox}), número de electrones por sitio de adsorción (n), fracción de superficie bloqueada por las especies adsorbidas (S_b), fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas (S_p) y valores de los potenciales de los picos de oxidación (E_p), en el caso de la orientación Pt(110) en los tres electrolitos estudiados. En todos los casos se ha considerado el comportamiento del electrodo para la adsorción irreversible a partir de una disolución de CH_3OH 0.1M. En esta tabla se incluye además, los valores de carga eléctrica correspondiente al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas (Q_T y Q_C , sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa).

Tabla 5.3: Valores comparados de carga de oxidación de las especies adsorbidas, Q_{ox} , número de electrones por sitio de adsorción, n , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_r y potenciales de los picos de oxidación, E_p , así como carga de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, Q_T y Q_C sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa, obtenidos en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(111) en las tres disoluciones alcalinas.

	$Q_{ox}/$ $\mu C/cm^2$	n	S_b	S_r	$E_p/$ V	$Q_T/$ $\mu C/cm^2$	$Q_C/$ $\mu C/cm^2$
NaHCO ₃ 0.1M	260	1.61	0.87	1.06	0.69	211	184
Na ₂ CO ₃ 0.1M	276	1.70	0.94	1.20	0.52	197	177
					0.67		
NaOH 0.1M	272	1.64	0.88	1.26	0.58	216	183
					0.68		
					0.73		

Puede observarse que un aumento en el pH produce un aumento en el número de picos de oxidación; aunque no se observa un claro aumento de la carga de oxidación. El valor de n es similar en los tres electrolitos; sin embargo, el valor de S_r es superior a la unidad. Este hecho, que ya se comentó en el caso de la adsorción irreversible de CO (capítulo IV), se explica considerando el aumento de la carga eléctrica asociada a la adsorción-desorción de hidrógeno como consecuencia de la modificación de la estructura superficial del electrodo Pt(110). El valor de S_r es mayor en Na₂CO₃ y NaOH, lo que indica que en estos electrolitos dicha modificación superficial es más importante.

A partir de datos voltamétricos, también puede aceptarse, al igual que en el caso del Pt(111), que en los tres electrolitos las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de metanol se asocian fundamentalmente a CO adsorbido.

:

A partir de datos voltamétricos, también puede aceptarse, al igual que en el caso del Pt(111), que en los tres electrolitos las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de metanol se asocian fundamentalmente a CO adsorbido.

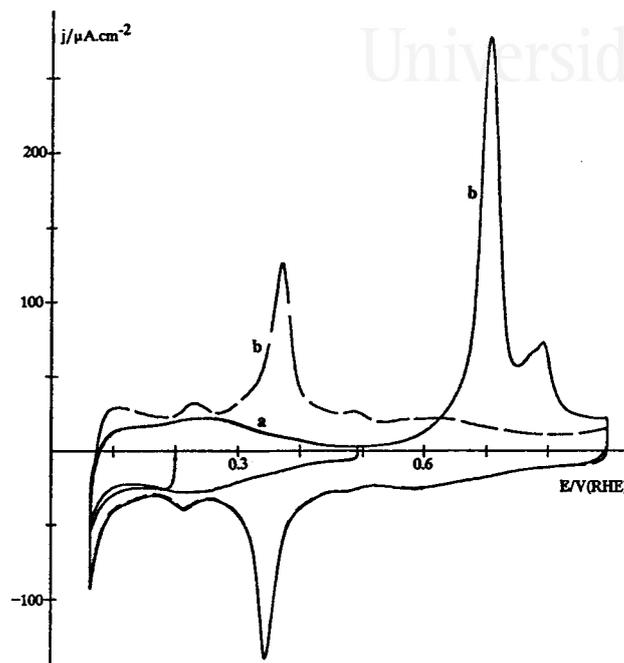


Figura 5.11. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(100). NaHCO_3 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.49 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.07V (—) primer ciclo y (— —) segundo ciclo.

5.1.3. Pt(100).

5.1.3.1. NaHCO_3 0.1M.

La Figura 5.11 muestra el voltagrama correspondiente a la oxidación de especies adsorbidas formadas en la adsorción irreversible de metanol a circuito abierto sobre Pt(100). Se observa la existencia de un bloqueo de la superficie del electrodo indicado por la disminución de la carga de adsorción-desorción de hidrógeno (curva a).

La oxidación de las especies adsorbidas tiene lugar entre 0.50 y 0.89V, siendo el perfil voltamétrico muy parecido al obtenido en la oxidación de CO adsorbido sobre esta orientación (capítulo IV, sección 4.1.3). Además, los potenciales de pico (0.70 y 0.79V en el caso del metanol) y los valores de n (2.00 para el metanol y 2.03 para el CO) son semejantes en ambos compuestos, lo cual sugiere que las especies adsorbidas mediante adsorción irreversible de metanol son especies CO.

5.1.3.2. Na_2CO_3 0.1M.

El resultado obtenido para Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M se presenta en la Figura 5.12. Se observa que la oxidación de las especies adsorbidas se produce entre 0.45 y 0.84V dando lugar a tres picos de oxidación; uno principal a 0.63V y otros dos más pequeños a 0.70 y 0.80V. En esta figura podemos ver el bloqueo de la adsorción-desorción de hidrógeno (curva a) que además se desplaza a potenciales menos positivos. El perfil voltamétrico es semejante al obtenido en el caso de la oxidación de CO irreversiblemente adsorbido (sección 4.2.3).

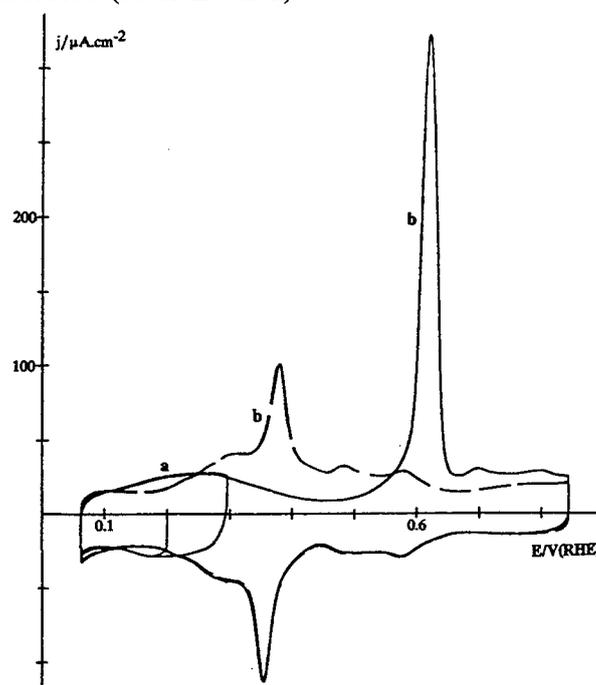


Figura 5.12. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(100). Na_2CO_3 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.39 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.84 \rightarrow 0.06V (—) primer ciclo y (— —) segundo ciclo.

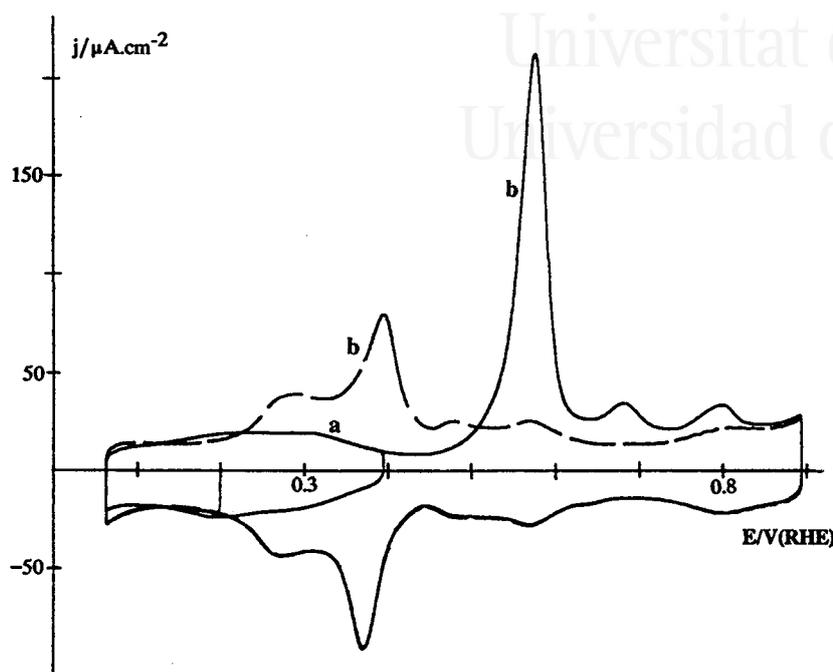


Figura 5.13. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(100). NaOH 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.39 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.84 \rightarrow 0.06V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

5.1.3.3. NaOH 0.1M.

La Figura 5.13 muestra la oxidación de las especies adsorbidas formadas en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(100) en NaOH 0.1M, podemos ver que el perfil voltamétrico es muy parecido al obtenido en los otros dos electrolitos. Así, en este caso aparecen tres picos a 0.58, 0.68 y 0.80V.

Los valores de potenciales de pico y de n (2.09 en el caso del metanol) son comparables a los obtenidos en la oxidación de CO adsorbido. Por tanto, es posible asignar las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible del metanol a CO adsorbido.

Tabla 5.4: Valores comparados de carga de oxidación de las especies adsorbidas, Q_{ox} , número de electrones por sitio de adsorción, n , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación, S_r y potenciales de los picos de oxidación, E_p obtenidos en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(100) en las tres disoluciones alcalinas.

	$Q_{ox}/$ $\mu C/cm^2$	n	S_b	S_r	$E_{pico}/$ V
NaHCO ₃ 0.1M	380	2.00	0.64	1.25	0.70
					0.79
Na ₂ CO ₃ 0.1M	284	2.13	0.68	0.95	0.62
					0.70
					0.80
NaOH 0.1M	248	2.09	0.73	0.98	0.58
					0.68
					0.80

5.1.3.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(100) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO₃, Na₂CO₃ y NaOH.

La Tabla 5.4 presenta los valores de carga de oxidación de las especies adsorbidas (Q_{ox}), número de electrones por sitio de adsorción (n), fracción de superficie bloqueada (S_b), fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas (S_r) y potenciales de los picos (E_p), para el

Pt(100) en los tres electrolitos. Como ya hemos dicho anteriormente (capítulo III) esta orientación presenta cierta complejidad. Así, podemos ver que los valores de n se aproximan en todos los casos a 2, y que el de S_b aumenta con el pH. Por el contrario esto no ocurre con la carga de oxidación.

Si bien en esta orientación hay que tener en cuenta la dificultad en determinar el valor correspondiente a la carga asociada a la doble capa, que como se estudió en el capítulo III (sección 3.3), es anormalmente alto para este electrodo Pt(100).

Al aumentar el pH se observa que el pico de oxidación principal (primer pico en los tres electrolitos) se desplaza a potenciales menos positivos. Esto indica que la oxidación de las especies adsorbidas es más fácil en el caso de NaOH (se produce un desplazamiento de 0.12V respecto al NaHCO₃).

En esta orientación, también a partir de su comportamiento voltamétrico, las especies adsorbidas procedentes del metanol pueden asignarse a CO adsorbido.

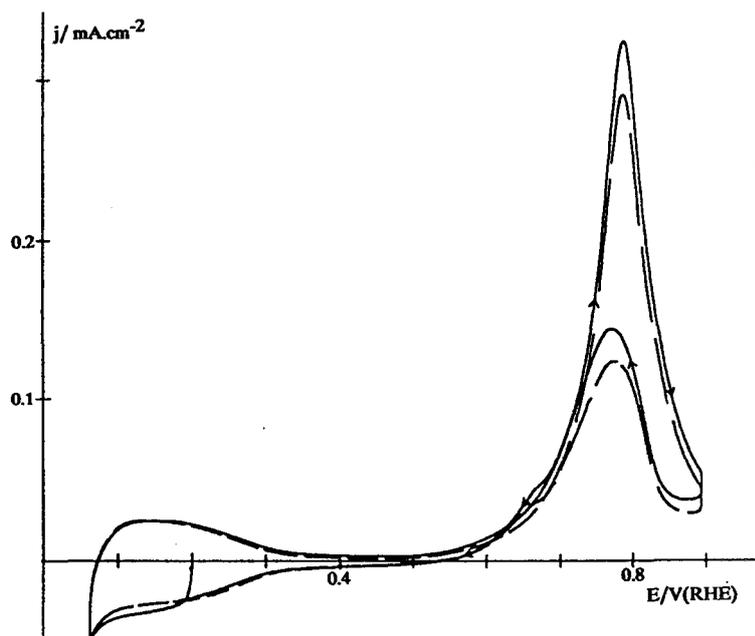


Figura 5.14. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(111) hasta 0.89V en NaHCO₃ 0.1M + CH₃OH 0.1M. (—) primer y (— —) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

V.2. OXIDACION DE METANOL EN MEDIO ALCALINO.

En esta sección se presentan los resultados voltamétricos de la oxidación electroquímica de metanol sobre los monocristales de platino, con el fin de analizar el efecto de la estructura superficial del electrodo sobre la oxidación. En todos los casos, la concentración de metanol utilizada ha sido de 0.1M y los voltagramas se obtuvieron como sigue: tras tratar térmicamente el electrodo, éste se introduce protegido con una gota de agua a un potencial controlado (normalmente a 0.2V) y se empieza el barrido de potencial en el sentido negativo hacia potenciales menos positivos.

5.2.1. NaHCO₃ 0.1M.

5.2.1.1. Pt(111).

La Figura 5.14 presenta el voltagrama del Pt(111) en NaHCO₃ 0.1M + CH₃OH 0.1M. Durante el primer barrido positivo hasta un potencial límite de 0.9V, la oxidación del metanol comienza a 0.5V y aumenta dando un pico a 0.79V con una densidad de corriente de 0.33 mA/cm². Durante el barrido negativo la oxidación pasa por un máximo a 0.78V de valor 0.15 mA/cm².

Ambas densidades de corriente de pico (tanto en el barrido positivo como en el negativo) disminuyen con el número de ciclos, alcanzándose un estado estacionario al cabo de varios barridos. Así, en el décimo barrido (Figura 5.15) se obtiene un valor de 0.24 mA/cm² en el barrido positivo, que corresponde a un 27% de descenso respecto al primer barrido, y 0.10 mA/cm² en el negativo. En esta figura además se observa que la zona correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno débilmente adsorbido se encuentra poco bloqueada indicando un bajo efecto de envenenamiento del electrodo por la adsorción de CO y de otras posibles especies adsorbidas formadas en la adsorción y/o oxidación del metanol.

5.2.1.2. Pt(110).

El voltagrama de la oxidación del metanol sobre Pt(110) en NaHCO₃ 0.1M se presenta en la Figura 5.16 para el primer y segundo barrido hasta 1.3V. Durante el

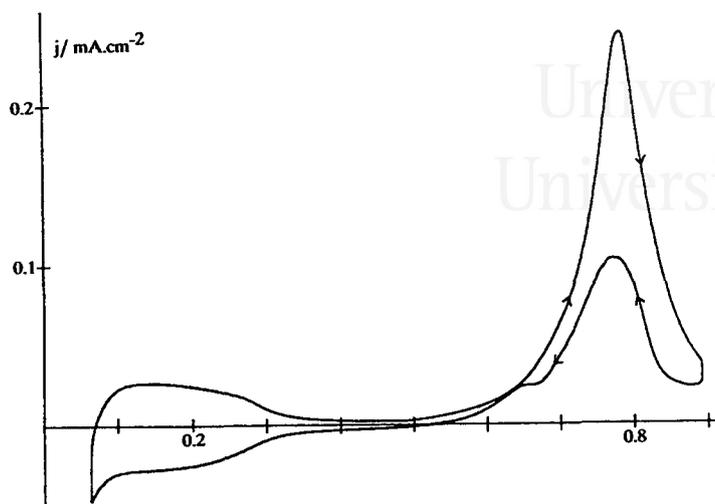


Figura 5.15. Voltograma obtenido con un electrodo Pt(111) hasta 0.89V en NaHCO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

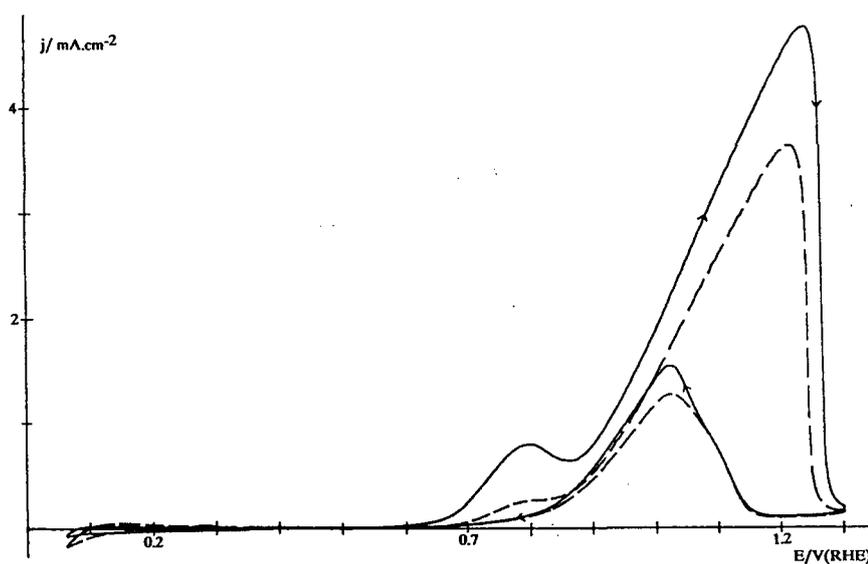


Figura 5.16. Voltograma obtenido con un electrodo Pt(110) hasta 1.3V en NaHCO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M. (—) primer y (---) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

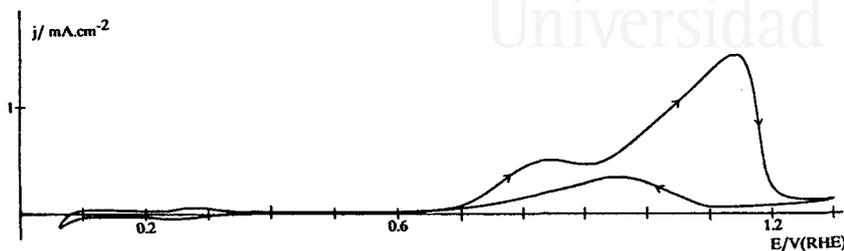


Figura 5.17. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(110) hasta 1.3V en NaHCO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M. $v = 50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

barrido positivo, la oxidación comienza a 0.60V dando dos picos: uno a 0.80V de densidad de corriente 0.79 mA/cm^2 , y otro a 1.23V cuya densidad de corriente es de 4.79 mA/cm^2 . Durante el barrido negativo se observa un pico aproximadamente a 0.92V de 1.53 mA/cm^2 .

Al aumentar el número de ciclos aplicados entre 0.06 y 1.3V se produce una rápida y continua desactivación del electrodo. En el décimo barrido (Figura 5.17) se obtiene durante el barrido positivo, una corriente máxima de 1.5 mA/cm^2 desplazada a potenciales menos positivos, y que corresponde a un 69% de disminución respecto al primer barrido. Esta desactivación puede asociarse fundamentalmente a un cambio de la estructura superficial del electrodo debido al ciclado hasta 1.3V (capítulo III).

La densidad de corriente de pico durante el barrido positivo sufre una fuerte caída tras el máximo del pico de oxidación. Esta inhibición puede deberse al bloqueo de la superficie por la formación de óxido superficial, no permitiendo, por tanto, que se produzca la oxidación de metanol.

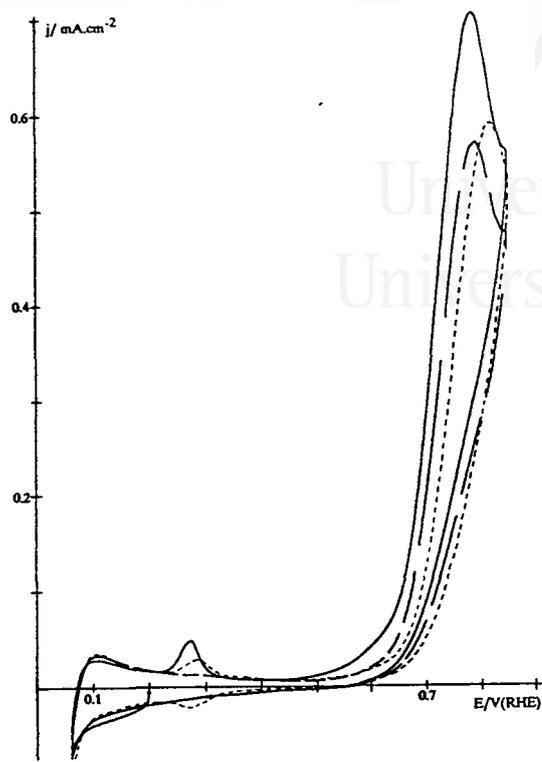


Figura 5.18. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(110) hasta 0.84V en NaHCO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M. (—) primer, (— —) segundo y (----) décimo ciclos. $v = 50\text{mV/s}$.

Si el límite superior de potencial se fija a un potencial menos positivo se observa una menor desactivación, como se muestra en la Figura 5.18, en la que el límite superior de potencial se ha fijado en 0.9V. Esta menor desactivación puede explicarse teniendo en cuenta que a este potencial la adsorción electroquímica de oxígeno es menor y por tanto, la modificación de la estructura superficial del electrodo se produce de forma más lenta. Así, en el primer barrido se obtiene una densidad de corriente de 0.71 mA/cm^2 (correspondiente al primer pico de la Figura 5.15) y tras el décimo barrido alcanza un valor de 0.59 mA/cm^2 (17% de disminución).

5.2.1.3. Pt(100).

La oxidación de metanol sobre Pt(100) se muestra en la Figura 5.19 durante los dos primeros barridos hasta un potencial límite de 1.0V. La oxidación comienza a 0.45V y durante el primer barrido positivo se observa un máximo a 0.75V, con una

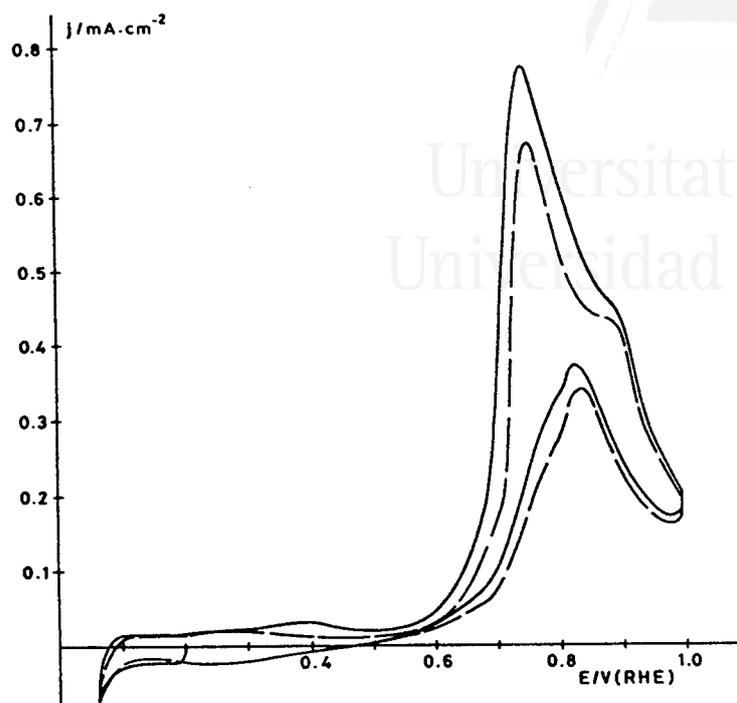


Figura 5.19. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 0.99V en NaHCO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M. (—) primer y (---) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

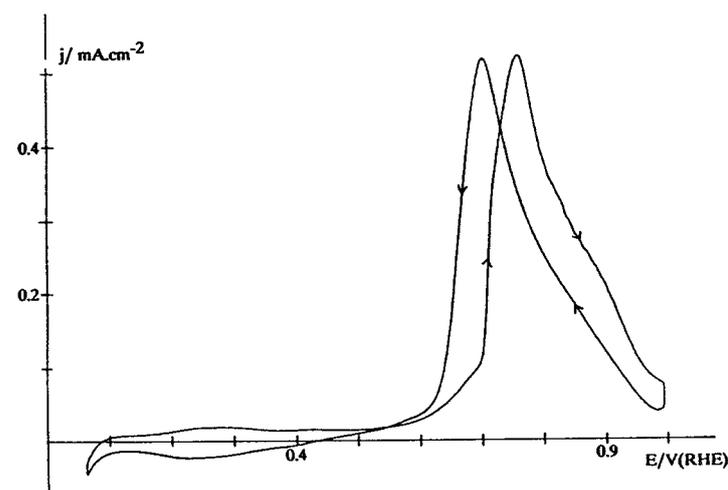


Figura 5.20. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 0.99V en NaHCO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

altura de 0.78 mA/cm²; además, aparece un hombro de menor intensidad a 0.89V. Durante el barrido negativo se observa un máximo de corriente a 0.83V de 0.38 mA/cm².

La densidad de corriente de pico disminuye con el número de ciclos alcanzando un valor estacionario durante el décimo barrido (Figura 5.20). En esta figura se observa un máximo de corriente tanto en el barrido positivo como en el negativo de densidad de corriente 0.53 mA/cm², que corresponde a una disminución del 32%. Ambos barridos se diferencian en el potencial del máximo (0.77V en el barrido positivo y 0.71V en el barrido negativo).

También en esta orientación, como en el caso del Pt(111), se observa que la adsorción-desorción de hidrógeno no se encuentra totalmente bloqueada.

5.2.1.4 Comparación del comportamiento de los tres electrodos monocristalinos frente a la oxidación de metanol en NaHCO₃.

Las características voltamétricas correspondientes a la oxidación de metanol en los tres electrodos monocristalinos (diferente forma de los voltagramas, distintos rangos de potencial de oxidación y magnitud de la densidad de corriente de pico) muestran que esta reacción es sensible a la estructura superficial del electrodo en NaHCO₃.

La Tabla 5.5 recoge los datos de densidad de corriente de pico obtenidos durante el primer y el décimo barrido positivo, porcentaje de disminución de j_p , así como los potenciales de los máximos de densidad de corriente de pico en la oxidación del metanol en NaHCO₃ 0.1M. Estos datos están comparados para los tres electrodos.

Tabla 5.5 Valores comparados de la densidad de corriente de pico durante el primer y décimo barrido positivo, porcentaje de disminución de j_p y potenciales de pico, obtenidos para los tres electrodos monocristalinos en NaHCO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M.

	$j_p / \text{mA/cm}^2$		
	Pt(111)	Pt(110)	Pt(100)
barrido n° 1	0.33	4.79	0.78
barrido n° 10	0.24	1.50	0.53
% disminución j_p	27	69	32
E_p / V	0.79	1.23	0.77

Estos resultados muestran que el electrodo que presenta una menor desactivación en este medio es el Pt(111). Esto es debido no solo a que esta superficie presenta un menor envenenamiento por la adsorción de especies procedentes del metanol sino que no sufre modificación de la estructura superficial en rango de potencial de trabajo.

Por otro lado, el Pt(110) presenta inicialmente una alta actividad electrocatalítica; sin embargo, se desactiva rápidamente como consecuencia, fundamentalmente, de la modificación de la estructura superficial producida por dos motivos: por el alto valor de potencial que se alcanza en la oxidación y por la modificación inducida por las especies adsorbidas procedentes del metanol. En este electrodo, a diferencia de los otras dos orientaciones, no se alcanza un estado estabilizado.

El Pt(100) presenta una mayor densidad de corriente de pico que el Pt(111) y además es bastante estable, por tanto, en este electrolito esta orientación es la que presenta un mejor comportamiento para la oxidación del metanol, es decir, mayor densidad de corriente de pico y menor potencial de pico de oxidación.

:

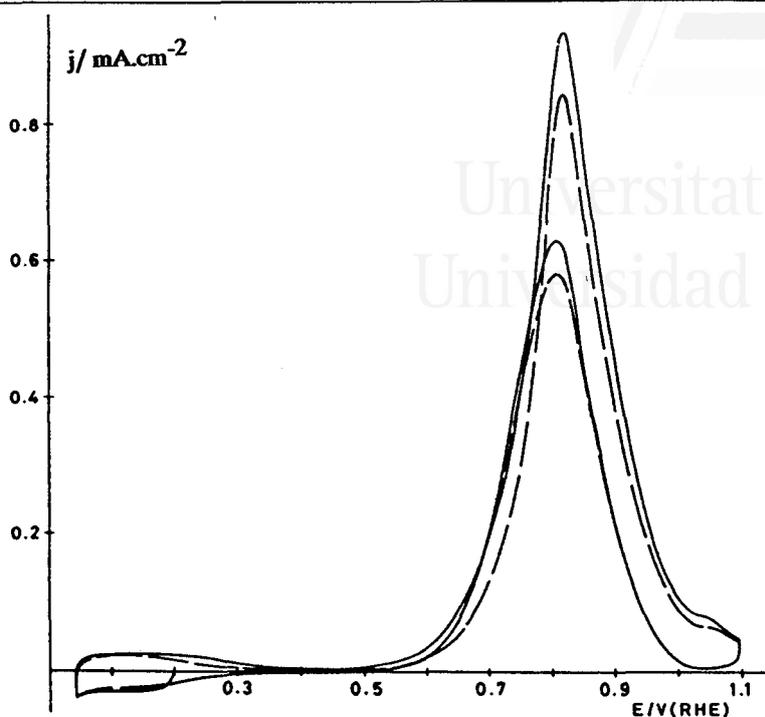


Figura 5.21. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(111) hasta 1.1V en Na_2CO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M. (—) primer y (---) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

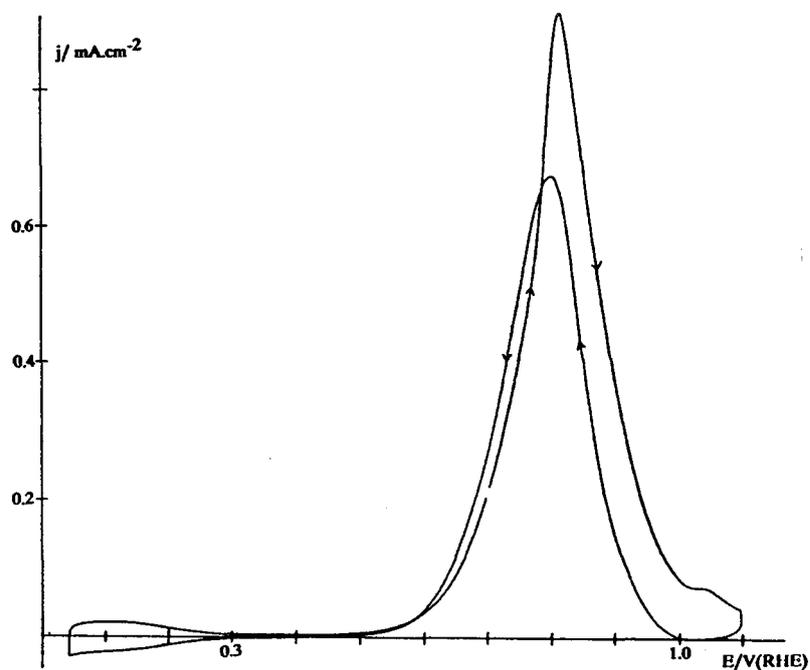


Figura 5.22. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(111) hasta 1.1V en Na_2CO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

5.2.2. Na₂CO₃ 0.1M.

5.2.2.1. Pt(111).

En la Figura 5.21 se representa el voltograma de la oxidación de metanol sobre Pt(111) en Na₂CO₃ 0.1M. Durante el primer barrido positivo la oxidación comienza a 0.50V, observándose un máximo a 0.82V de densidad de corriente 0.94 mA/cm². Durante el barrido negativo, se obtiene un pico de 0.64 mA/cm² dentro de, aproximadamente, el mismo rango de potencial.

El voltograma es bastante estable con el número de barridos; así, durante el décimo barrido (Figura 5.22) la densidad de corriente de pico durante el barrido positivo es 0.91 mA/cm², y en el barrido negativo de 0.68 mA/cm², lo cual equivale a una disminución del 3%, respecto a los valores obtenidos durante el primer barrido.

La gran estabilidad de esta orientación indica un bajo envenenamiento del electrodo. Este hecho se refleja en que la adsorción-desorción de hidrógeno débilmente adsorbido no se ve muy bloqueada, mostrando el pequeño efecto de envenenamiento de la superficie del electrodo por especies adsorbidas procedentes del metanol.

5.2.2.2. Pt(110).

La Figura 5.23 presenta el perfil voltamétrico de una disolución Na₂CO₃ 0.1M + CH₃OH 0.1M. Están representados el primer y segundo ciclo entre 0.06 y 1.1V. Se observa que la oxidación del metanol se produce dentro del mismo rango de potencial tanto en el barrido positivo como negativo. Así, durante el primer barrido positivo hasta que no se alcanzan potenciales en los que comienza la oxidación de las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible del metanol (0.55V), no se observa la oxidación directa de este compuesto. La corriente de oxidación da un pico a 1.04V de 9.9 mA/cm² en el primer barrido y durante el barrido negativo se observa una densidad de corriente de 1.9 mA/cm². Es de destacar la rápida disminución que se produce en la corriente en el barrido positivo cuando se alcanzan valores muy positivos, que como en el caso del bicarbonato podemos explicar teniendo en cuenta que a esos

?

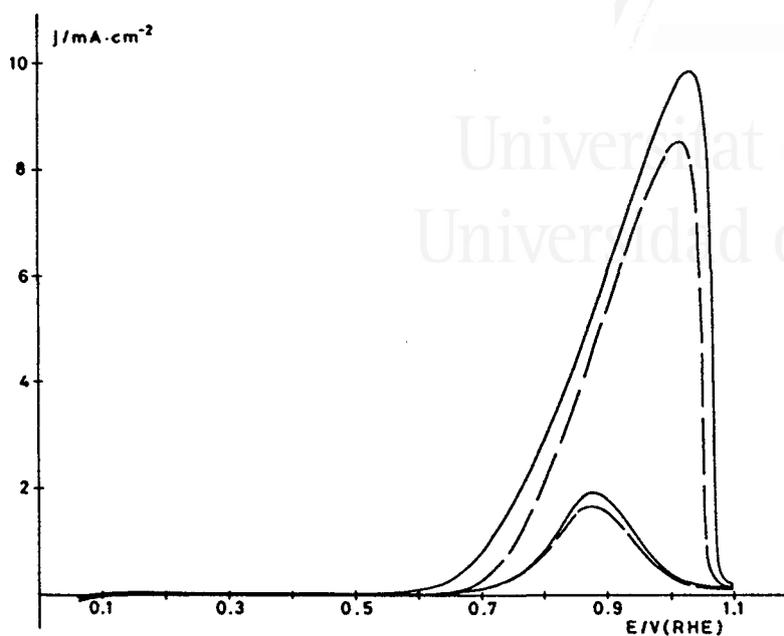


Figura 5.23. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(110) hasta 1.1V en Na_2CO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M. (—) primer y (— —) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

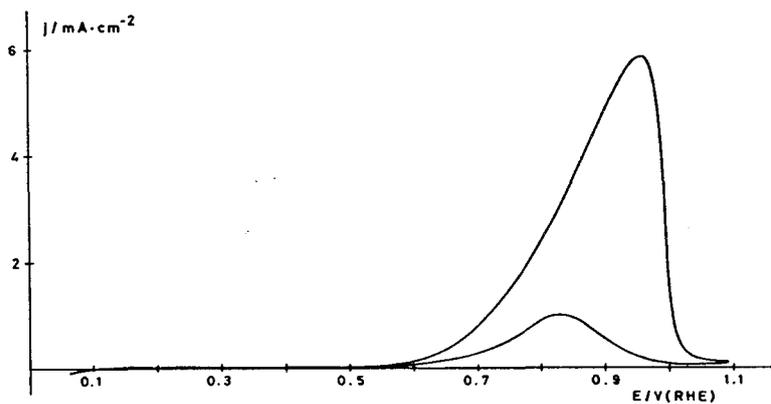


Figura 5.24. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(110) hasta 1.1V en Na_2CO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

potenciales la superficie se encuentra bloqueada por la formación del óxido superficial impidiendo la oxidación de metanol.

Durante los sucesivos ciclos hasta 1.1V se produce una continua y rápida desactivación del electrodo; así, las densidades de corriente que se obtienen en el décimo barrido son 5.9 mA/cm² (40 % de disminución) en el barrido positivo y 1 mA/cm² en el barrido negativo (Figura 5.24). Este proceso de desactivación puede explicarse como consecuencia de un cambio en la estructura superficial del electrodo, similar al comentado en el caso del NaHCO₃, debido a dos efectos: el repetido ciclado hasta 1.1V, que como vimos modifica dicha estructura superficial, así como la modificación inducida por la adsorción de especies procedentes del metanol (principalmente CO adsorbido).

5.2.2.3. Pt(100).

La Figura 5.25 presenta la oxidación del metanol sobre Pt(100) durante el primer y segundo barrido entre 0.06 y 1V. La oxidación comienza aproximadamente a 0.45V y aparece un pico a 0.80V de 6 mA/cm² de densidad de corriente, con un hombro a potenciales más positivos (aproximadamente a 0.86V). Durante el barrido negativo se observa un pico de oxidación aproximadamente dentro del mismo rango de potencial, con un máximo de 4.8 mA/cm².

Con el número de barridos se alcanza el estado estacionario correspondiente a la Figura 5.26, en la que se representa el décimo barrido. En esta figura se observa que en ambos barridos el máximo de densidad de corriente es el mismo (4.25 mA/cm²), mostrando un 29 % de disminución respecto al primer ciclo.

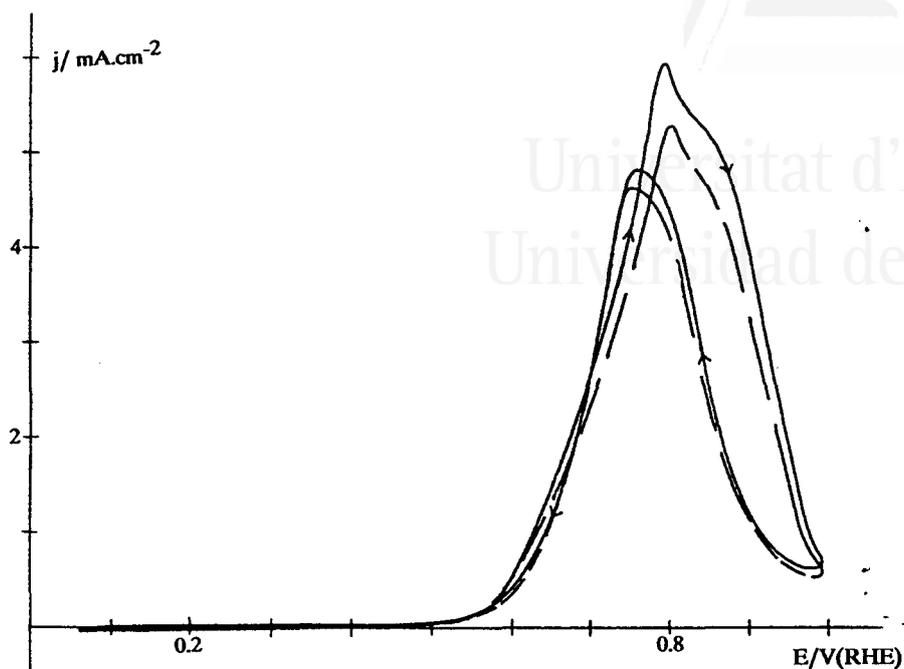


Figura 5.25. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 0.99V en Na_2CO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M. (—) primer y (---) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

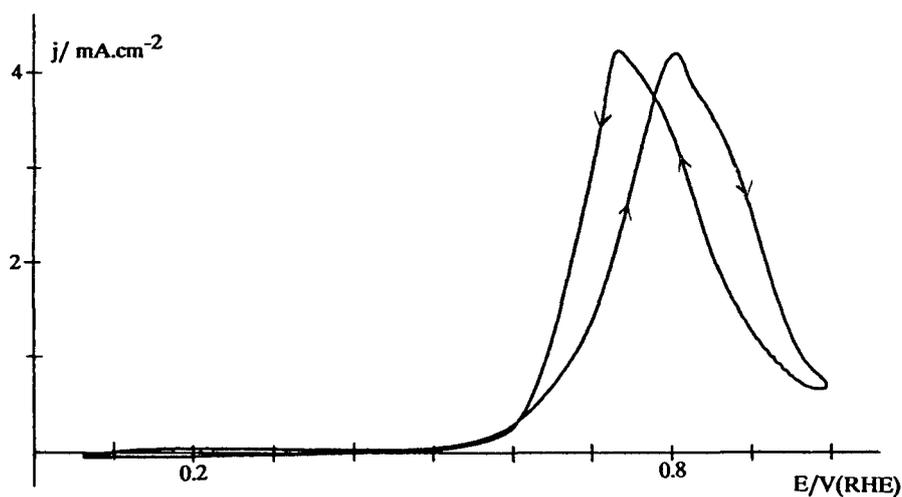


Figura 5.26. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 0.99V en Na_2CO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

5.2.2.4 Comparación del comportamiento de los tres electrodos monocristalinos frente a la oxidación de metanol en Na_2CO_3 .

De igual forma que en NaHCO_3 , la reacción de oxidación del metanol en este medio es una reacción sensible a la estructura, como muestran las diferencias observadas en los voltagramas para los tres electrodos monocristalinos.

La Tabla 5.6 compara los valores de densidad de corriente de pico (j_p) durante el primer y décimo barrido positivo, el potencial del pico (E_p) obtenidas para las tres orientaciones de platino en Na_2CO_3 durante la oxidación del metanol, además de presentar el porcentaje de desactivación ó disminución de la densidad de corriente de pico.

Tabla 5.6: Valores comparados de la densidad de corriente de pico durante el primer y décimo barrido positivo, porcentaje de disminución de j_p y potenciales de pico, obtenidos para los tres electrodos monocristalinos en Na_2CO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M.

	$j_p / \text{mA/cm}^2$		
	Pt(111)	Pt(110)	Pt(100)
barrido nº 1	0.94	9.90	6.00
barrido nº 10	0.91	5.90	4.25
% disminución j_p	3	40	29
E_p / V	0.82	1.04	0.80

En este electrolito, la orientación Pt(111) presenta el mejor comportamiento en cuanto a desactivación, debido principalmente al menor envenenamiento del electrodo, además, a los potenciales de trabajo la superficie del electrodo no sufre modificación de su estructura por la adsorción electroquímica de oxígeno. El electrodo alcanza un

estado estacionario tras los primeros barridos, aunque sin embargo, es el que presenta la actividad más baja de todos ellos.

El Pt(110), presenta un comportamiento similar al obtenido en NaHCO_3 , es decir, muestra una elevada actividad durante los primeros barridos pero se desactiva rápidamente como consecuencia, fundamentalmente, de la modificación de la estructura superficial. Sin embargo, esta desactivación es algo menor que en el electrolito anterior (NaHCO_3 0.1M). No obstante, no se alcanza un estado estacionario produciéndose continuamente una disminución en la densidad de corriente de pico.

El Pt(100) muestra un comportamiento bastante estable tras el décimo-barrido, con una mayor densidad de corriente de pico que la orientación Pt(111). Por tanto, en este electrolito, este electrodo es el que presenta un mejor comportamiento frente a la oxidación de metanol.

5.2.3. NaOH 0.1M.

5.2.3.1. Pt(111).

La Figura 5.27 presenta la oxidación de metanol durante el primer y segundo barrido entre 0.04 y 1V, sobre Pt(111) en NaOH 0.1M+ CH_3OH 0.1M.

La oxidación comienza a 0.50V dando lugar en el primer barrido positivo a un máximo de densidad de corriente 5.8 mA/cm^2 a 0.85V. El barrido negativo muestra un máximo de 4.3 mA/cm^2 a 0.79V. El perfil voltamétrico alcanza, tras varios barridos, un estado estacionario representado por el décimo barrido (Figura 5.28). Durante este décimo barrido el pico de oxidación en el barrido positivo alcanza un máximo a 4.8 mA/cm^2 , que corresponde a un 17% de descenso respecto al primer barrido; en el barrido negativo se obtiene una densidad de corriente de 3 mA/cm^2 .

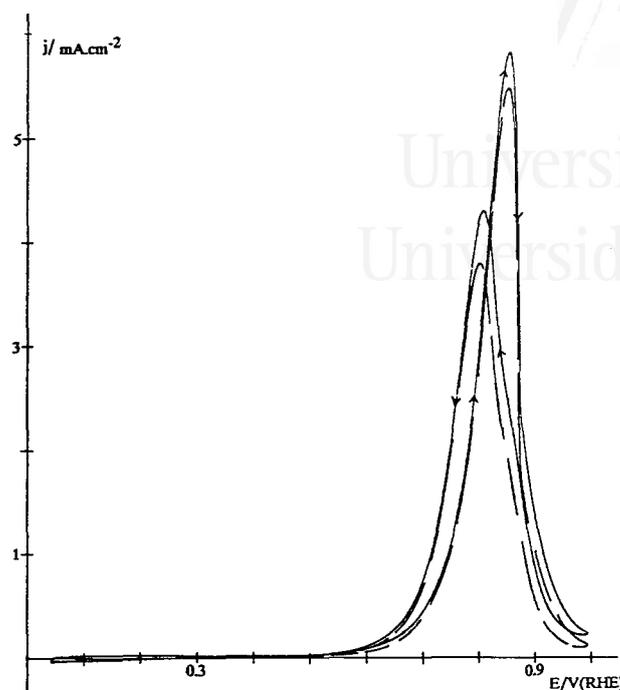


Figura 5.27. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(111) hasta 0.99V en NaOH 0.1M + CH₃OH 0.1M. (—) primer y (---) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

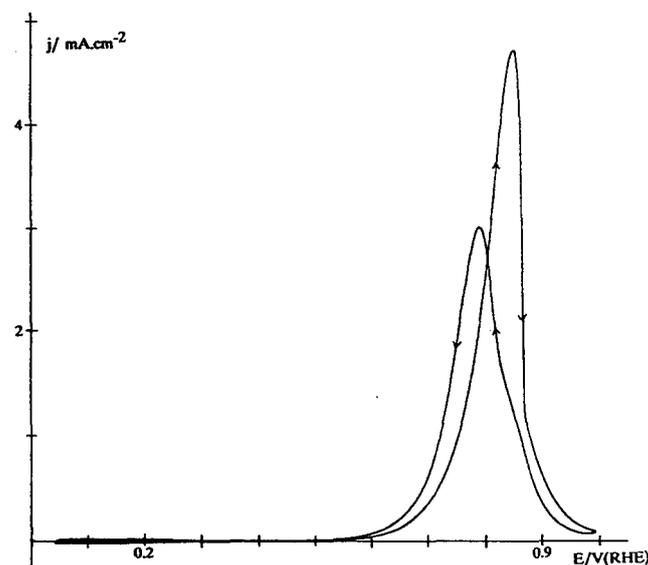


Figura 5.28. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(111) hasta 0.99V en NaOH 0.1M + CH₃OH 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

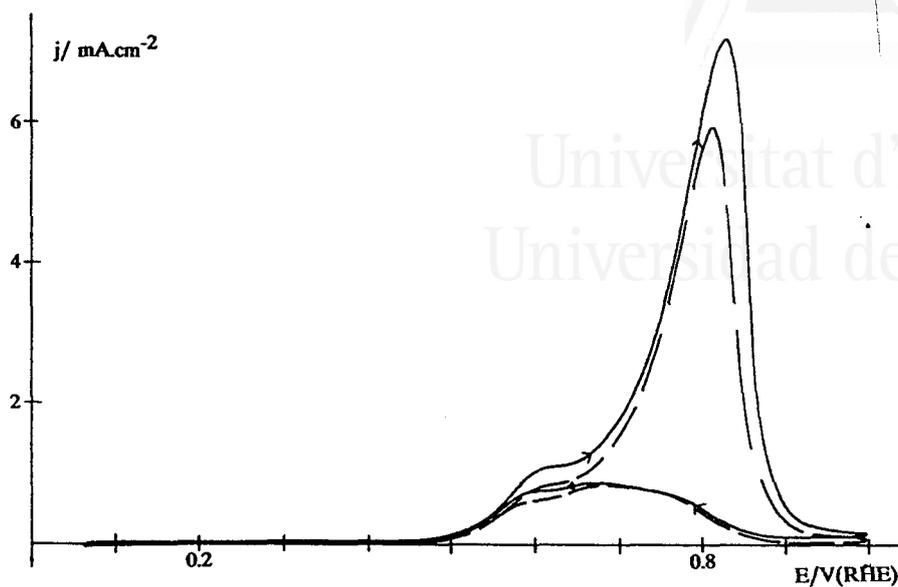


Figura 5.29. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(110) hasta 0.99V en NaOH 0.1M + CH₃OH 0.1M. (—) primer y (---) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

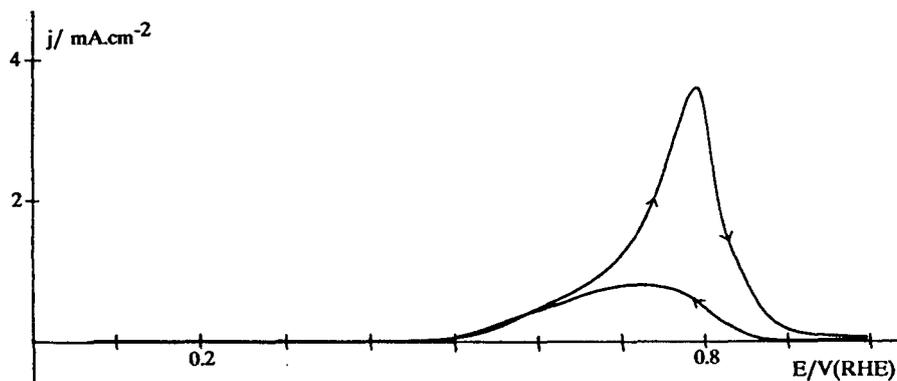


Figura 5.30. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(110) hasta 0.99V en NaOH 0.1M + CH₃OH 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

5.2.3.2. Pt(110).

El comportamiento del Pt(110) frente a la oxidación del metanol en NaOH se muestra en la Figura 5.29, en la que se reflejan el primer y segundo barrido entre 0.06 y 1V. Durante el primer barrido positivo se obtienen dos picos, uno a 0.6V y otro de densidad de corriente 7.2 mA/cm^2 a 0.81V. Durante el barrido negativo se produce una gran disminución en la densidad de corriente con la aparición de una onda ancha de oxidación cuyo máximo es de 0.88 mA/cm^2 . Se observa, por tanto, una gran diferencia entre el barrido positivo y negativo.

Al igual que en los otros dos electrolitos, este electrodo Pt(110) sufre una gran desactivación con el número de ciclos entre 0.06 y 1V. Así, en el décimo barrido (Figura 5.30), se aprecia un máximo durante el barrido positivo de densidad de corriente 3.6 mA/cm^2 , lo cual equivale a un 50% de desactivación, y de 0.82 mA/cm^2 durante el barrido negativo.

Esta gran desactivación se asocia, como en los otros electrolitos, a una modificación de la estructura superficial del electrodo debido al alto valor del potencial alcanzado y al inducido por las especies adsorbidas procedentes del metanol.

5.2.3.3. Pt(100).

El comportamiento del Pt(100) durante el primer y segundo barrido se muestra en la Figura 5.31. El voltagrama es más complicado que el obtenido en los otros dos electrolitos. Durante el primer barrido positivo la oxidación empieza a 0.45V obteniéndose dos picos bien diferenciados a 0.65V y 0.8V con densidades de corriente de 1.3 mA/cm^2 y 1.5 mA/cm^2 respectivamente. Durante el barrido negativo se obtienen dos picos a 0.62 y 0.71V cuyas densidades de corriente son 1.06 y 1.1 mA/cm^2 , respectivamente.

La Figura 5.32 muestra el estado estacionario del electrodo representado en el décimo barrido. Se puede observar que siguen apareciendo dos picos de oxidación en

:

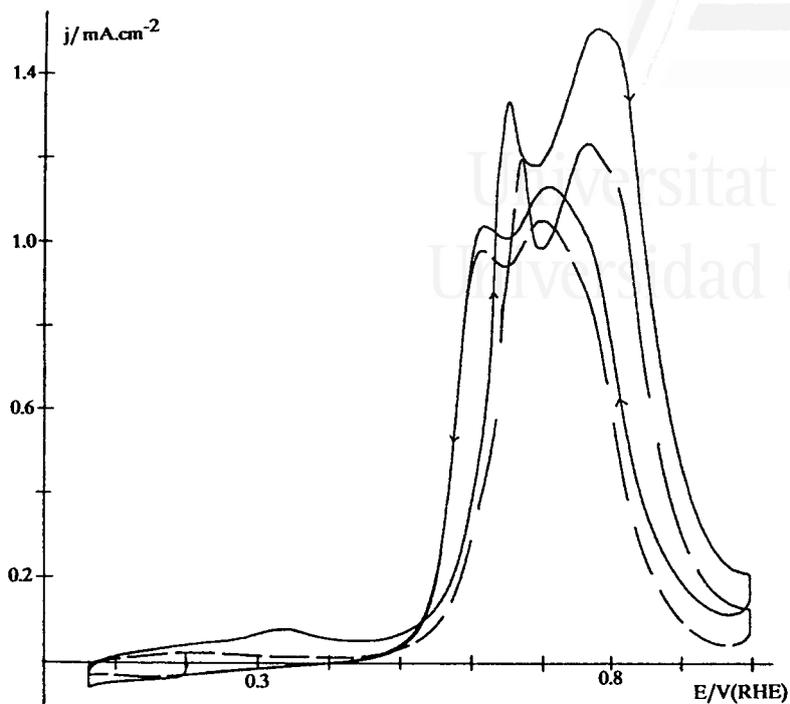


Figura 5.31. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 0.99V en NaOH 0.1M + CH₃OH 0.1M. (—) primer y (— —) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

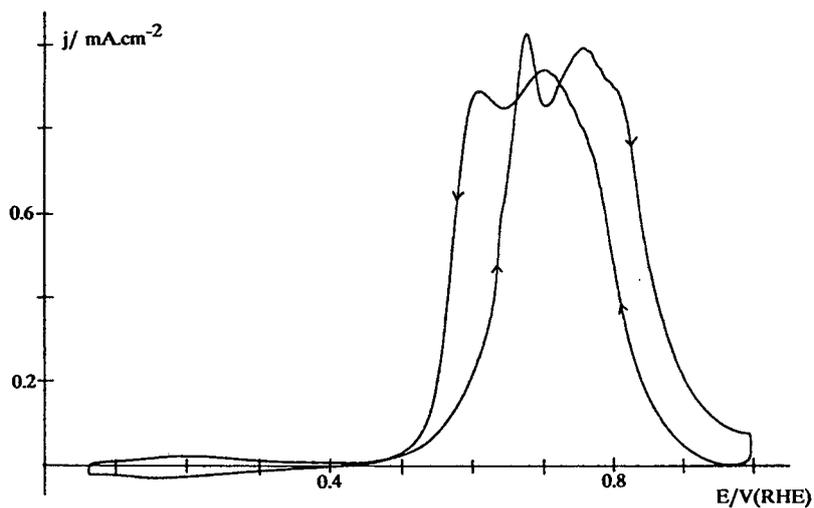


Figura 5.32. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 0.99V en NaOH 0.1M + CH₃OH 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

ambos sentidos de barrido. Las densidades de corriente han disminuido a 1.03 y 1 mA/cm² durante el barrido positivo, que corresponden a un 21% y 33% de desactivación respectivamente. La zona correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno no se encuentra totalmente bloqueada.

5.2.3.4 Comparación del comportamiento de los tres electrodos monocristalinos frente a la oxidación de metanol en NaOH.

Como en los otros dos electrolitos, la reacción de oxidación de metanol en NaOH es sensible a la estructura.

La Tabla 5.7 compara los valores de densidad de corriente de pico y de porcentaje de disminución de j_p para los tres electrodos en NaOH 0.1M.

Tabla 5.7: Valores comparados de la densidad de corriente de pico durante el primer y décimo barrido positivo, porcentaje de disminución de j_p y potenciales de pico, obtenidos para los tres electrodos monocristalinos en NaOH 0.1M + CH₃OH 0.1M.

	j_p / mA/cm ²		
	Pt(111)	Pt(110)	Pt(100)
barrido nº 1	5.80	7.20	1.30/1.50
barrido nº 10	4.80	3.60	1.03/1.00
% disminución j_p	17	50	21/33
E_p /V	0.81	0.80	0.60/0.70

Se observa en esta tabla que el electrodo que inicialmente presenta una mayor actividad es el Pt(110), pero que es también el que se desactiva más rápidamente como consecuencia, al igual que en los otros electrolitos, de la modificación de la estructura superficial.

El electrodo que presenta una mayor estabilidad es el Pt(111) y es el que, además, muestra una mayor densidad de corriente de pico en el décimo barrido; por tanto, es el electrodo que presenta un mejor comportamiento en este electrolito.

El Pt(100) presenta mayor complejidad que en los otros electrolitos, con la aparición de dos picos de oxidación bien definidos.

4.2.4 Conclusiones.

Puede concluirse que en medio alcalino (NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH) la reacción de oxidación de metanol, así como la adsorción irreversible de éste, es sensible a la estructura superficial del electrodo.

A partir de datos voltamétricos obtenidos en la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(111), Pt(110) y Pt(100), podemos decir que las especies adsorbidas en dicha adsorción son fundamentalmente CO. Dicha conclusión se obtiene a partir de la similitud de los voltagramas y del número de electrones por átomo de platino, con los obtenidos en la adsorción irreversible de CO.

En el caso del Pt(110) puede concluirse, además, que las especies adsorbidas inducen una modificación de la estructura superficial de igual forma que el CO irreversiblemente adsorbido. Dicha conclusión se ha sugerido en base a la modificación del perfil voltamétrico y al aumento en la carga eléctrica, correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas.

Si se comparan los voltagramas de la oxidación de metanol para cada uno de los electrodos monocristalinos se observa, en líneas generales, un comportamiento muy parecido en los tres electrolitos alcalinos.

En el caso del Pt(111) se produce un aumento apreciable de su actividad en NaOH respecto a la obtenida en los otros dos electrolitos. Además, es el electrodo que menos se desactiva en los tres medios.

El Pt(110) presenta inicialmente la mayor actividad, sin embargo, sufre una rápida y continua desactivación como consecuencia de la modificación de la estructura superficial del electrodo, causada por el alto potencial alcanzado en la oxidación así como por las especies adsorbidas procedentes del metanol.

El Pt(100) presenta un comportamiento más complejo; en los tres electrolitos se llega un estado estacionario, siendo en Na_2CO_3 donde alcanza una mayor actividad.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPITULO VI



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VI. EFECTO DE LA ESTRUCTURA SUPERFICIAL DE ELECTRODOS MONOCRISTALINOS DE PLATINO EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL FORMALDEHIDO EN MEDIO ALCALINO

En este capítulo se estudiará la adsorción irreversible y la oxidación de formaldehído sobre Pt(111), Pt(110) y Pt(100) en medio alcalino.

Este compuesto es de gran interés debido a que, además de poder utilizarse en una pila de combustible, es un posible intermedio en la oxidación electroquímica de metanol y de otras moléculas orgánicas más grandes.

En disolución, el formaldehído se presenta en su forma hidratada (metilen-glicol) y por tanto, existen dos especies reactivas en equilibrio, aumentando la complejidad del análisis de la reacción de oxidación.

VI.1. ADSORCION IRREVERSIBLE DE FORMALDEHIDO EN MEDIO ALCALINO.

6.1.1. Pt(111).

6.1.1.1. NaHCO₃ 0.1M.

La Figura 6.1 muestra el resultado voltamétrico tras la adsorción a circuito abierto (2 minutos en contacto con una disolución acuosa de HCHO 0.1M), y posterior contacto con la disolución de electrolito NaHCO₃ 0.1M a 0.2V durante otros 2 minutos (la disolución es agitada antes de iniciar el barrido de potencial, para eliminar el posible formaldehído en las cercanías del electrodo).

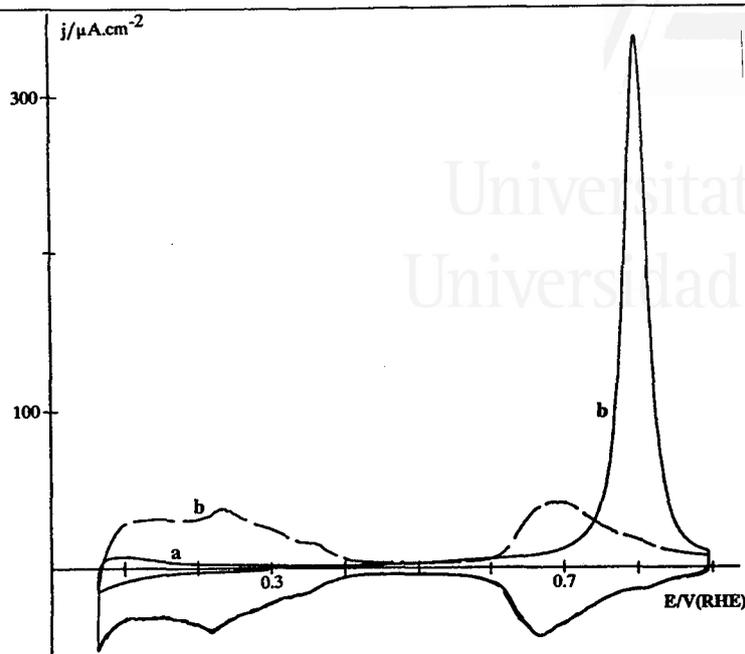


Figura 6.1. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(111). NaHCO_3 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) $\rightarrow 0.07 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.07\text{V}$. (b) $0.07 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.07\text{V}$ (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

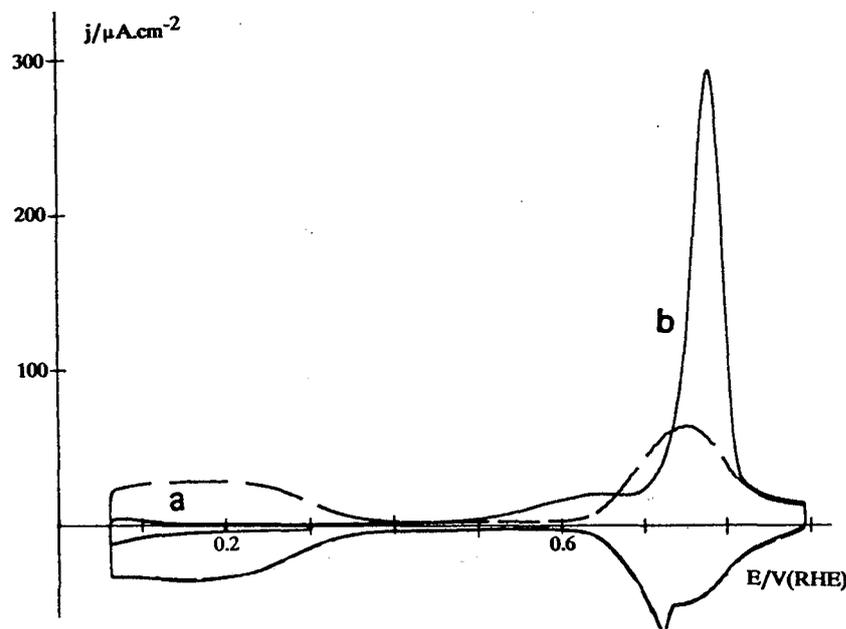


Figura 6.2. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(111). Na_2CO_3 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) $\rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06\text{V}$. (b) $0.06 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.06\text{V}$ (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

Puede observarse que los sitios correspondientes a la adsorción-desorción de hidrógeno débilmente ligado se encuentran fuertemente bloqueados (curva a). Durante el primer barrido hasta 0.89V se observa un pico de oxidación a 0.80V cuya forma es muy parecida a la obtenida en la oxidación de CO adsorbido irreversiblemente (capítulo IV). El número de electrones por sitio de adsorción es 1.34. Este similar comportamiento sugiere que la principal especie adsorbida formada por adsorción irreversible de formaldehído en este medio es CO adsorbido.

En esta orientación se ha considerado que el porcentaje de hidrógeno fuertemente ligado es 1/3 del hidrógeno total y se ha medido a partir del hidrógeno débilmente ligado, suponiendo que se mantiene la misma relación que en el electrolito fondo. Además, se ha tenido en cuenta la cantidad de carga eléctrica asociada al proceso de adsorción de especies oxigenadas deducida en el capítulo III.

En la Figura 6.1 puede observarse que el perfil voltamétrico correspondiente a la adsorción de hidrógeno fuertemente ligado (región entre 0.55 y 0.89V), tras la oxidación de las especies adsorbidas, está modificado respecto al obtenido en la disolución soporte (Figura 3.2, línea continua). Dicho proceso aparece asimétrico indicando que la adsorción irreversible de formaldehído modifica el proceso de adsorción de hidrógeno.

6.1.1.2. Na_2CO_3 0.1M.

Una vez realizada la adsorción irreversible de formaldehído a partir de una disolución acuosa de éste, el electrodo se introduce en Na_2CO_3 0.1M a 0.2V. Después de dos minutos previa agitación con argón se obtiene el voltagrama de la Figura 6.2. La curva a de esta figura muestra el bloqueo de los sitios de adsorción-desorción débil de hidrógeno; a partir de ellos se ha calculado el valor de superficie de platino bloqueada, teniendo en cuenta las mismas consideraciones que en el caso anterior.

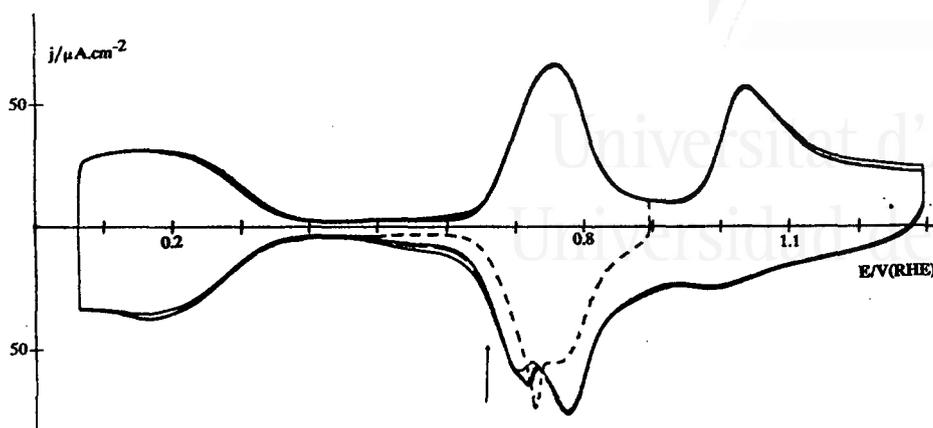


Figura 6.3. (-----) Estado inicial de un electrodo Pt(111) tras oxidación de las especies adsorbidas procedentes de formaldehído. (—) Voltagramas tras varios barridos de oxidación hasta 1.3V. Na_2CO_3 0.1M. $v = 50\text{mV/s}$.

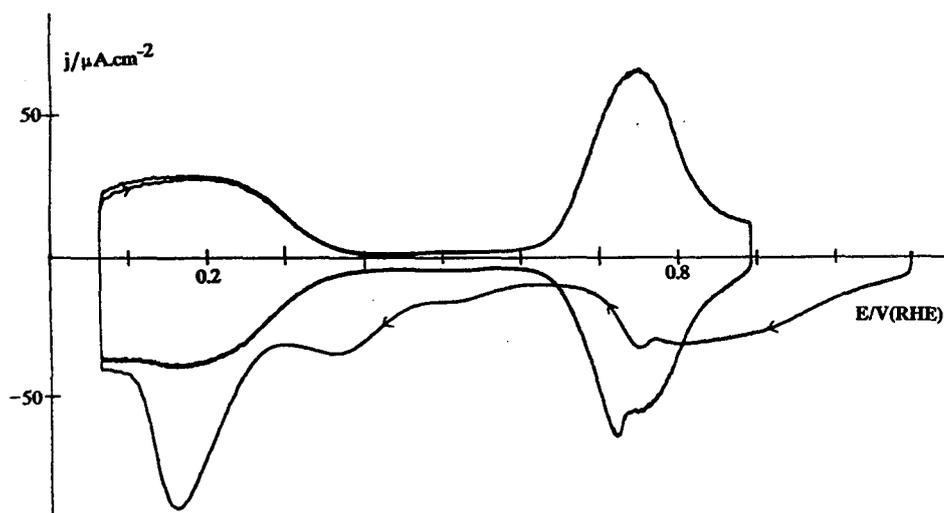


Figura 6.4. Voltagramas de los tres primeros barridos de un electrodo Pt(111) tras oxidación de las especies adsorbidas procedentes de formaldehído, lavado con agua ultrapura e introducido a 1.1V en Na_2CO_3 0.1M. (→) primer barrido. $v = 50\text{ mV/s}$.

Durante el primer barrido positivo hasta 0.89V aparece un pico de oxidación a 0.78V con una preonda a 0.64V. Dicha oxidación aparece en el rango de potenciales en el que se produce la adsorción-desorción de hidrógeno fuertemente ligado.

El valor del número de electrones por sitio de adsorción ($n=1.48$) junto con un comportamiento similar al de la oxidación de CO adsorbido (potenciales de pico y perfil voltamétrico) (capítulo IV) sugieren que esta especie es la mayoritaria formada en la adsorción irreversible de formaldehído.

Durante el primer barrido negativo a partir de 0.89V, tras la oxidación de las especies adsorbidas, se observa en el pico correspondiente a la adsorción de hidrógeno fuertemente ligado (zona entre 0.55 y 0.89V) un pico agudo a 0.72V que hace que dicho proceso sea asimétrico, ya que este pico agudo no aparece en el proceso de desorción de hidrógeno durante el siguiente barrido. La zona correspondiente al hidrógeno débilmente ligado aparece algo bloqueada; sin embargo, la carga de adsorción-desorción de hidrógeno medida entre 0.04 y 0.89V es muy próxima a la obtenida en el electrolito fondo (fracción de superficie válida para la adsorción de hidrógeno tras la oxidación: 0.97).

Con el fin de estudiar el comportamiento de este pico agudo de reducción a 0.72V, se aumentó el límite superior de potencial hasta 1.3V (potencial en el cual hemos visto que no se produce modificación del orden superficial del Pt(111) en este medio), observándose que dicho pico disminuye con el número de barridos (Figura 6.3). No se aprecia, sin embargo, ningún otro cambio en otras zonas del voltagrama. Si en lugar de oxidar la superficie lo que se hace es sacar el electrodo de la célula electroquímica, lavar con agua ultrapura y volver a introducir en la disolución soporte a 1.1V, se observa el voltagrama de la Figura 6.4. En esta figura se mantiene el pico agudo de reducción a 0.72V desde el primer barrido negativo y el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno débilmente ligado aparece ligeramente bloqueado. Por tanto, debido a que la presencia del pico afecta a este proceso de adsorción de hidrógeno, es

:

posible que este cambio en el voltagrama sea debido a una modificación de la estructura superficial del electrodo. No obstante, esta suposición necesita ser comprobada mediante otras técnicas microscópicas "in-situ".

6.1.1.3. NaOH 0.1M.

La Figura 6.5 muestra el comportamiento del Pt(111) en NaOH 0.1M frente a la adsorción irreversible de formaldehído.

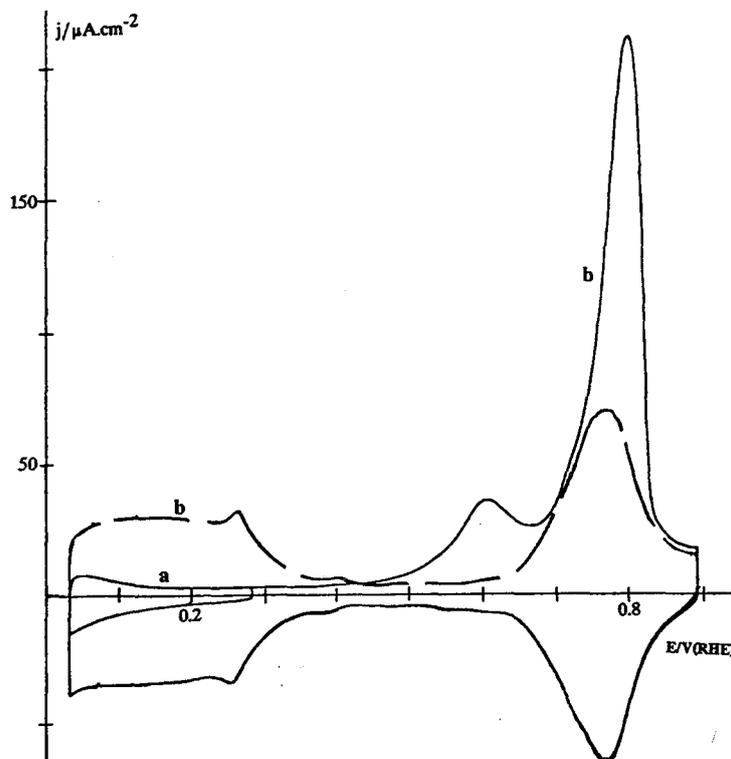


Figura 6.5. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(111). NaOH 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) $\rightarrow 0.04 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.04\text{V}$. (b) $0.04 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.04\text{V}$ (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

Al igual que en los otros electrolitos, la adsorción de hidrógeno se encuentra fuertemente bloqueada. La oxidación de las especies adsorbidas se produce entre 0.45 y 0.89V , dando lugar a dos picos a 0.61 y 0.80V . El número de electrones por sitio de adsorción es 1.84 . Podemos asignar las especies adsorbidas fundamentalmente a CO

adsorbido, debido a su similar comportamiento electroquímico con el de las especies adsorbidas procedentes del formaldehído y del CO (capítulo IV).

En este electrolito no se observa modificación en el perfil voltamétrico correspondiente a la adsorción de hidrógeno fuertemente ligado, tras la oxidación de las especies adsorbidas, como ocurría en los otros dos electrolitos anteriores y fundamentalmente en el caso del medio carbonato.

6.1.1.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible del formaldehído sobre Pt(111) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO₃, Na₂CO₃ y NaOH.

La Tabla 6.1 presenta los datos de Q_{ox} , n , S_b , S_r y E_p obtenidos en la adsorción irreversible de formaldehído sobre un electrodo Pt(111) en los tres medios alcalinos estudiados.

Al aumentar el pH de la disolución se produce un aumento de la carga de oxidación, así como en el número de electrones por sitio de adsorción, que en el caso de NaOH alcanza un valor próximo a 2. En los tres electrolitos, el comportamiento voltamétrico de las especies adsorbidas es muy parecido al observado en el caso de la adsorción irreversible de CO. Por tanto, podemos considerar que dichas especies corresponden mayoritariamente a CO adsorbido.

Los valores más altos de n y de Q_{ox} en el caso de NaOH, sugieren que en este electrolito existe una mayor proporción de especies CO linealmente ligadas. Por otro lado, el valor de fracción de superficie bloqueada es menor que en los otros dos electrolitos. Estos dos hechos podrían explicarse aceptando que el CO se adsorbe formando islas de gran empaquetamiento de CO en NaOH por lo que éste tendería a adsorberse en forma lineal.

Tabla 6.1: Valores comparados de carga de oxidación de las especies adsorbidas, Q_{ox} , número de electrones por sitio de adsorción, n , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas, S_r y potenciales de los picos de oxidación, E_p obtenidos en la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(111).

	$Q_{ox}/$ $\mu C/cm^2$	n	S_b	S_r	$E_p/$ V
NaHCO ₃ 0.1M	287	1.34	0.95	0.93	0.80
Na ₂ CO ₃ 0.1M	316	1.48	0.93	1.00	0.64 0.78
NaOH 0.1M	341	1.84	0.78	1.00	0.61 0.80

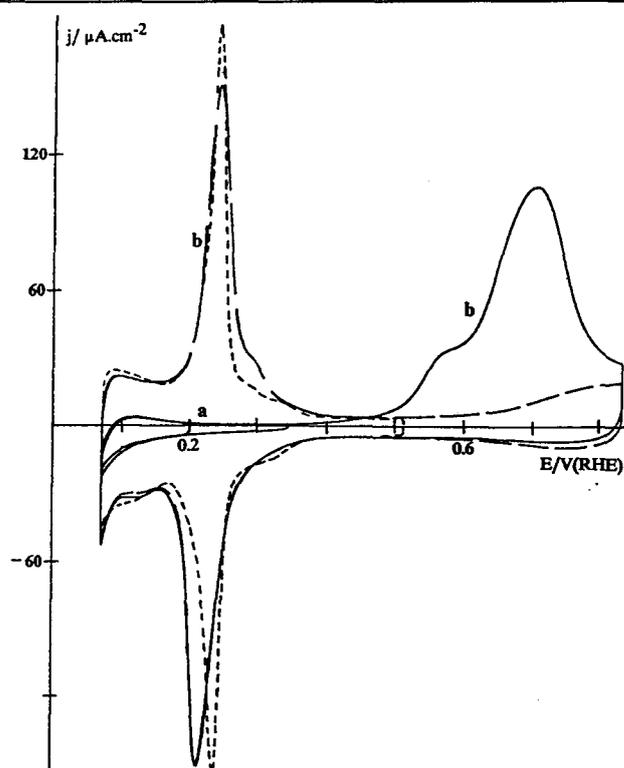


Figura 6.6. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(110). NaHCO₃ 0.1M, $v = 50$ mV/s. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.34 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.83 \rightarrow 0.07V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo. (.....) Voltagrama en el electrolito fondo.

6.1.2. Pt(110).

6.1.2.1. NaHCO₃ 0.1M.

La Figura 6.6 presenta el comportamiento voltamétrico del Pt(110) frente a la adsorción irreversible de formaldehído a circuito abierto durante 2 minutos, y posterior introducción a 0.2V en NaHCO₃ 0.1M.

Se observa la existencia de un fuerte bloqueo de la superficie del electrodo como indica la curva a de la Figura 6.6. La oxidación de las especies adsorbidas se produce entre 0.40 y 0.83V, apareciendo dos picos: uno a 0.58V y otro ancho cuyo máximo se encuentra a 0.71V. La carga asociada a este proceso de oxidación es 341 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y el número de electrones por sitio de adsorción es 2. Nuevamente, este comportamiento es muy parecido al observado en la oxidación de CO adsorbido irreversiblemente (capítulo IV); por tanto, podemos considerar que las especies adsorbidas formadas en la adsorción irreversible de formaldehído son fundamentalmente CO adsorbido.

Al igual que ocurría en la adsorción irreversible de CO, el perfil voltamétrico correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas (curva b) es diferente al obtenido en el electrolito fondo. Este cambio en el perfil de adsorción-desorción de hidrógeno se ha asociado a una modificación de la estructura superficial (capítulo IV).

6.1.2.2. Na₂CO₃ 0.1M.

Una vez realizada la adsorción irreversible de formaldehído a circuito abierto, se introduce el electrodo Pt(110) en Na₂CO₃ 0.1M a 0.2V. Tras dos minutos a este potencial y previa agitación con argón se recoge el voltagrama de la Figura 6.7. Al igual que en el electrolito anterior, la superficie se encuentra casi totalmente bloqueada por las especies adsorbidas (curva a). La oxidación de dichas especies se produce durante el primer barrido positivo hasta 0.74V dando lugar a dos picos a 0.55 y 0.68V. La carga de oxidación, así como el valor del número de electrones por sitio de adsorción, son 321 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y 1.83 respectivamente.

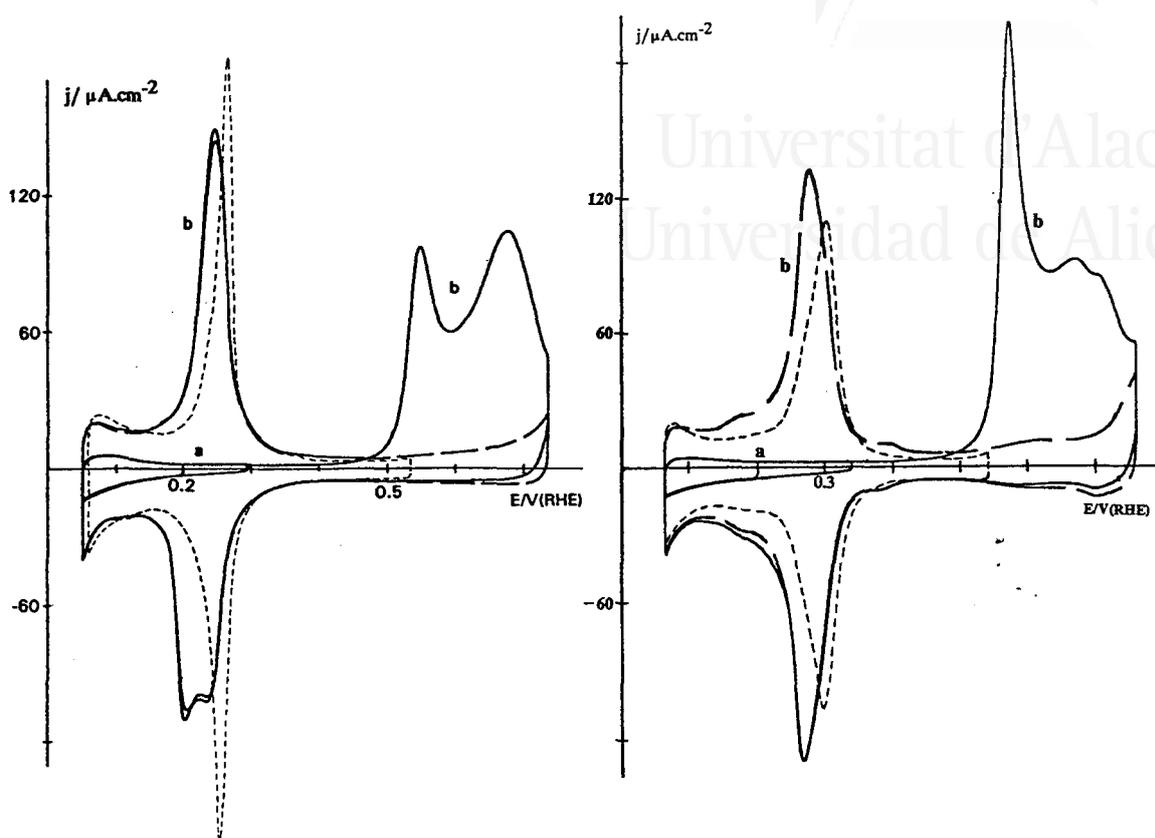


Figura 6.7. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(110). Na_2CO_3 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.39 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V (—) primer ciclo y (— —) segundo ciclo. (----) Voltograma en el electrolito fondo.

Figura 6.8. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(110). NaOH 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.34 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.74 \rightarrow 0.06V (—) primer ciclo y (— —) segundo ciclo. (----) Voltograma en el electrolito fondo.

El proceso de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación se ve fuertemente modificado como se observa al comparar la Figura 6.7, curva b entre 0.06 y 0.40V, con el voltagrama en la disolución soporte (Figura 6.7, línea discontinua). La adsorción de hidrógeno presenta dos picos solapados a 0.23 y 0.20V; y la desorción un sólo pico ancho a 0.25V. La carga eléctrica asociada a este proceso alcanza un valor de $176 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ tras corrección de la carga correspondiente a la doble capa (frente a $147 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ en el electrolito fondo). Este comportamiento ya se observó en el caso de la adsorción de CO y de metanol, y se ha asociado a una modificación de la estructura superficial inicial del electrodo Pt(110)-(1x1). Por tanto, en este caso también podemos asociar las especies adsorbidas formadas en la adsorción de formaldehído principalmente a CO adsorbido.

6.1.2.3. NaOH 0.1M.

La Figura 6.8 presenta el comportamiento voltamétrico de las especies adsorbidas formadas durante la adsorción irreversible de formaldehído (2 minutos en disolución de HCHO 0.1M, posterior introducción a 0.2V en NaOH 0.1M durante 2 minutos). La oxidación de las especies adsorbidas produce varios picos, uno bien definido a 0.57V y dos más solapados aproximadamente a 0.67 y 0.70V. La carga correspondiente a esta oxidación es $360 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y el número de electrones por sitio de adsorción es 1.95.

Al igual que en el caso de carbonato, el proceso de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación se ve drásticamente modificado, produciéndose un desplazamiento y aumento de los picos así como un aumento de la carga asociada a este proceso ($185 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ tras corrección de la carga asociada a la doble capa, frente a $145 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ en el electrolito soporte). Este resultado se asocia a una modificación de la estructura superficial inicial del Pt(110)-(1x1).

6.1.2.4. Estudio comparativo de la adsorción irreversible del formaldehído sobre Pt(111) en las tres disoluciones alcalinas: NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH .

La Tabla 6.2 compara los valores de Q_{ox} , n , S_b , S_r y E_p obtenidos en la adsorción irreversible de formaldehído sobre un electrodo Pt(110) en los tres electrolitos estudiados.

Al igual que en el caso del CO y del metanol, los valores de S_r son superiores a la unidad en Na_2CO_3 y NaOH , este hecho se ha explicado debido al aumento de la carga correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno como consecuencia de la modificación de la estructura superficial inicial del electrodo inducida por las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de formaldehído (fundamentalmente CO adsorbido). En el caso del bicarbonato, no se observa un aumento de carga de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas, aunque el perfil voltamétrico sí que varía; esto puede deberse a un menor efecto de modificación de la estructura superficial en este electrolito.

En los tres electrolitos, los datos voltamétricos hacen posible asignar las especies adsorbidas procedentes del formaldehído mayoritariamente a CO adsorbido.

En este compuesto los valores de n son superiores a los obtenidos con el metanol, lo que indica una mayor proporción de especies CO linealmente ligadas a la superficie del electrodo.

Tabla 6.2: Valores comparados de carga de oxidación de las especies adsorbidas, Q_{ox} , número de electrones por sitio de adsorción, n , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas, S_r , potenciales de los picos de oxidación, E_p , carga eléctrica de adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas, Q_T y Q_C sin y con corrección de la carga asociada a la doble capa respectivamente, obtenidos en la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(110).

	$Q_{ox}/$ $\mu C/cm^2$	n	S_b	S_r	$E_p/$ V	$Q_T/$ $\mu C/cm^2$	$Q_C/$ $\mu C/cm^2$
NaHCO ₃ 0.1M	341	1.99	1	0.99	0.58 0.71	194	172
Na ₂ CO ₃ 0.1M	321	1.83	1	1.21	0.55 0.68	196	176
NaOH 0.1M	360	1.95	1	1.27	0.57 0.67 0.70	216	185

6.1.3. Pt(100).

6.1.3.1. NaHCO₃ 0.1M.

La Figura 6.9 presenta el voltograma del Pt(100) correspondiente a la oxidación de las especies adsorbidas por adsorción irreversible de formaldehído. Se observa el bloqueo de la adsorción-desorción de hidrógeno (curva a).

La oxidación de las especies adsorbidas se produce entre 0.45 y 0.89V, dando lugar a dos picos de oxidación a 0.71 y 0.79V. La carga asociada a este proceso es de 421 $\mu C/cm^2$. El valor del parámetro n en este caso es superior a 2, si bien este valor en esta orientación presenta un mayor error, debido fundamentalmente a la dificultad

de determinar el valor de la doble capa, que, como se comentó en el capítulo III, es anormalmente alto para este electrodo Pt(100) en los electrolitos alcalinos utilizados.

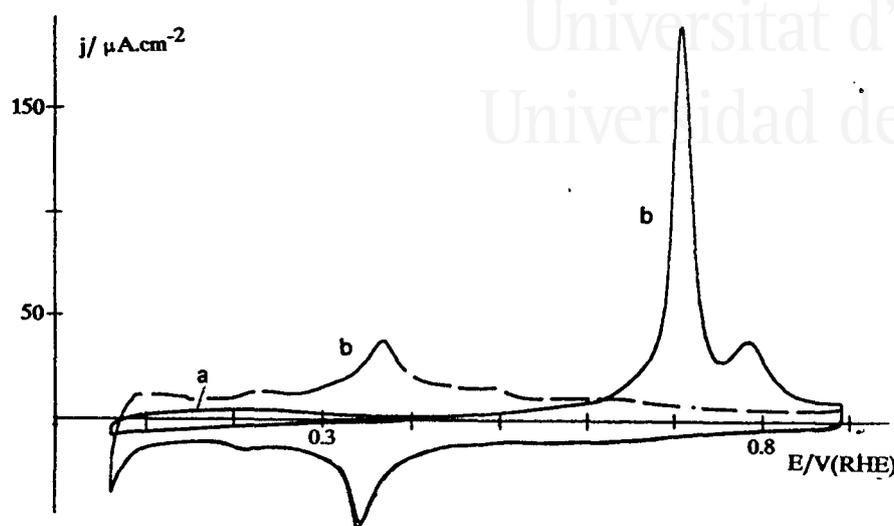


Figura 6.9. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(100). NaHCO_3 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.49 \rightarrow 0.07V. (b) 0.07 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.07V (—) primer ciclo y (— —) segundo ciclo.

6.1.3.2. Na_2CO_3 0.1M.

El resultado obtenido para Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M se recoge en la Figura 6.10. La oxidación de las especies adsorbidas comienza a 0.40V y da lugar a tres picos; uno principal a 0.64V y otros dos más pequeños a 0.70 y 0.78V.

El perfil voltamétrico, así como los potenciales de pico y el valor de n (2.03) son muy parecidos a los obtenidos en el caso de la oxidación de CO adsorbido (capítulo

IV). De este modo, mediante datos voltamétricos las especies adsorbidas procedentes del formaldehído podrían asociarse a CO adsorbido.

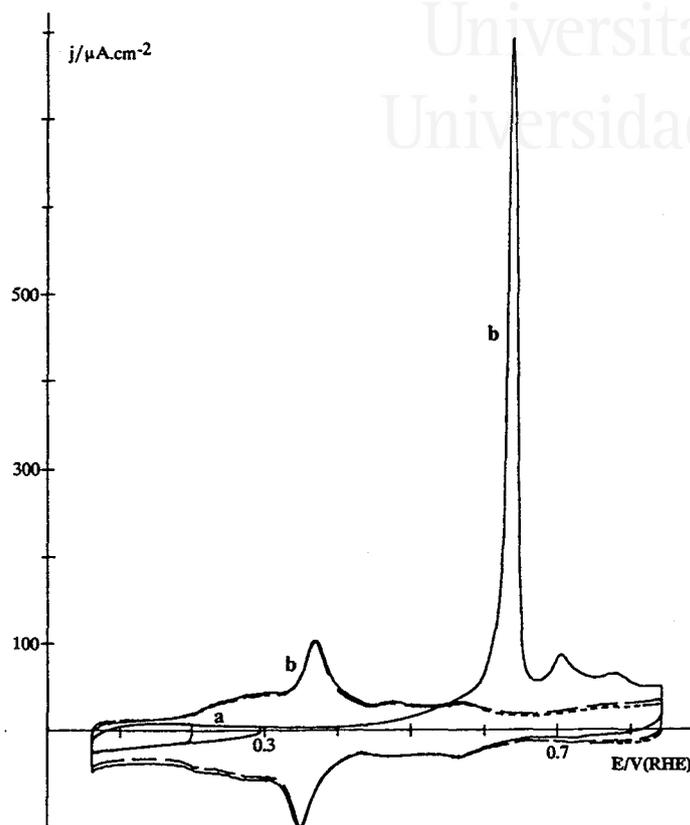


Figura 6.10. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(100). Na_2CO_3 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.84 \rightarrow 0.06V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

6.1.3.3. NaOH 0.1M.

La Figura 6.11 muestra la oxidación de las especies adsorbidas formadas en la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(100) en NaOH 0.1M. El perfil voltamétrico así como los valores de n y los potenciales de pico, son semejantes a los obtenidos en la oxidación de CO adsorbido irreversiblemente.

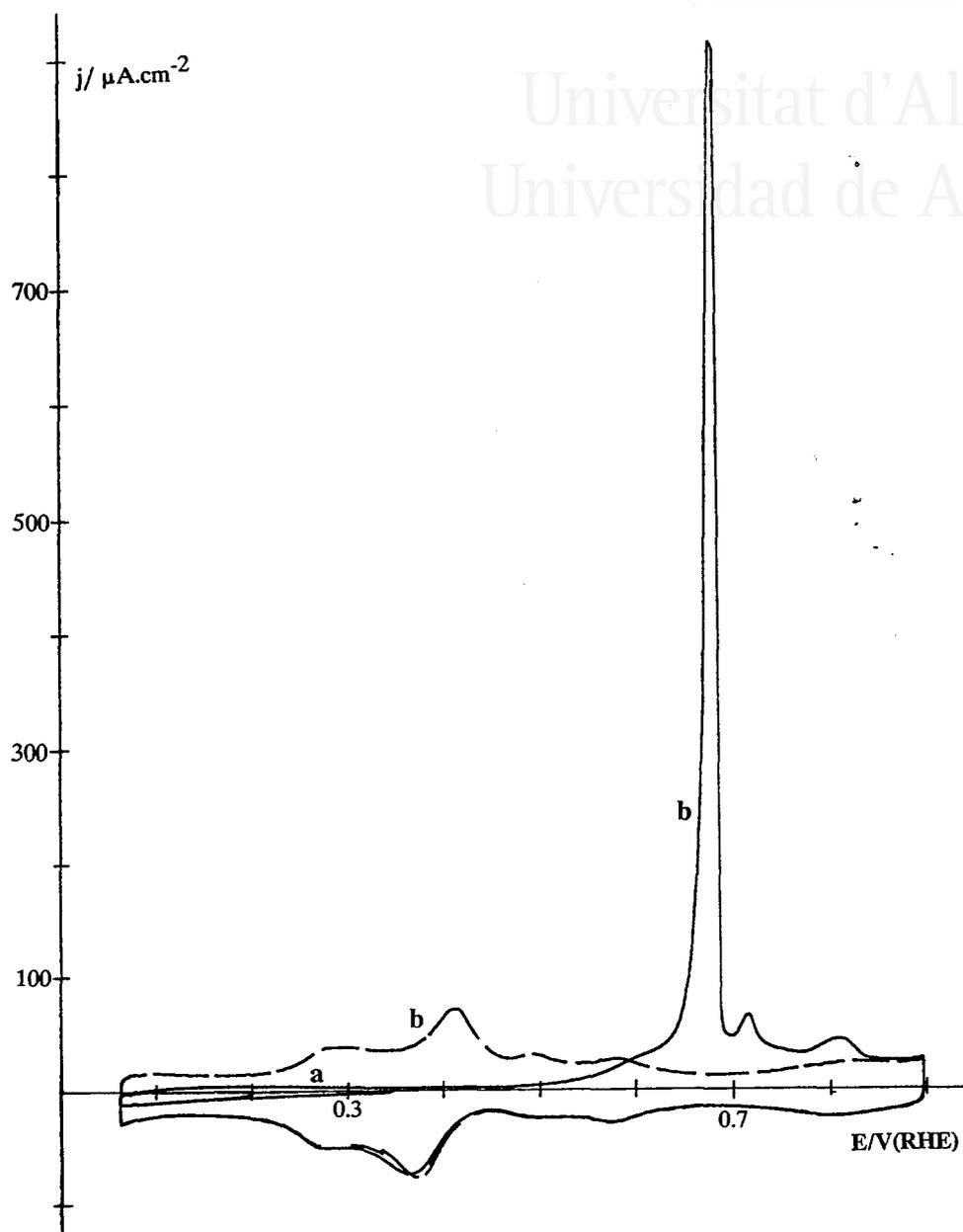


Figura 6.11. Oxidación de las especies adsorbidas en la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(100). NaOH 0.1M, $v = 50\text{mV/s}$. Programa de polarización: (a) 0.2 (2 min.) \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.34 \rightarrow 0.06V. (b) 0.06 \rightarrow 0.89 \rightarrow 0.06V (—) primer ciclo y (---) segundo ciclo.

6.1.3.4. Comparación del comportamiento del Pt(100) frente a la oxidación de formaldehído en los tres electrolitos.

La Tabla 6.3 presenta los valores de Q_{ox} , n , S_b , S_r y E_{pico} para el Pt(100).

Se observa que los valores de n se aproximan a 2, excepto en el caso del $NaHCO_3$ que alcanza un valor de 2.40. Además, el grado de superficie bloqueada aumenta con el pH, no observándose esta relación en la carga de oxidación.

Tabla 6.3: Valores comparados de carga de oxidación de las especies adsorbidas, Q_{ox} , número de electrones por sitio de adsorción, n , fracción de superficie bloqueada, S_b , fracción de superficie válida para la adsorción-desorción de hidrógeno tras la oxidación de las especies adsorbidas, S_r y potenciales de los picos de oxidación, E_p obtenidos en la adsorción irreversible de formaldehído sobre Pt(100).

	$Q_{ox}/$ $\mu C/cm^2$	n	S_b	S_r	$E_p/$ V
NaHCO ₃ 0.1M	421	2.40	0.77	1.06	0.71
					0.79
Na ₂ CO ₃ 0.1M	501	2.03	0.92	1.17	0.64
					0.70
					0.78
NaOH 0.1M	431	2.12	0.96	0.90	0.68
					0.72
					0.81

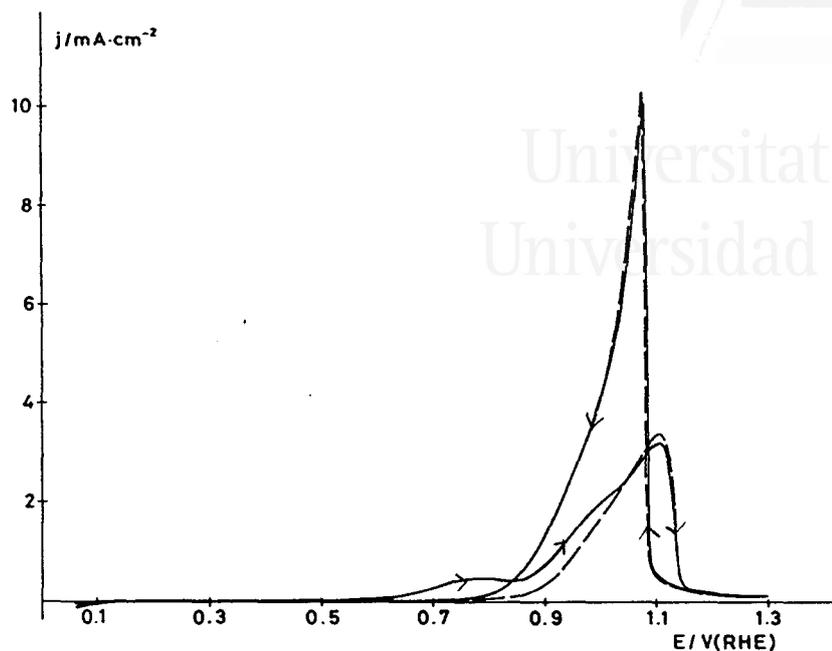


Figura 6.12. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(111) hasta 1.3V en NaHCO_3 0.1M + HCHO 0.1M. (—) primer y (---) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

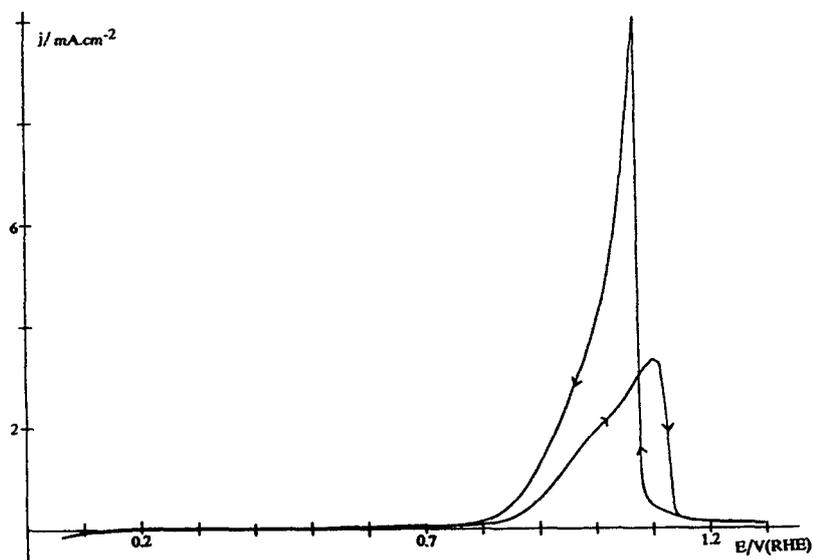


Figura 6.13. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(111) hasta 1.3V en NaHCO_3 0.1M + HCHO 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

VI.2 OXIDACION DE FORMALDEHIDO EN MEDIO ALCALINO.

6.2.1. NaHCO₃ 0.1M.

6.2.1.1. Pt(111).

La Figura 6.12 muestra el comportamiento del Pt(111) en NaHCO₃ 0.1M + HCHO 0.1M. Durante el primer barrido positivo la oxidación comienza a 0.55V, apreciándose dos picos de oxidación a 0.77V y 1.1V; este último pico presenta un hombro aproximadamente a 0.99V. Las densidades de corriente para estos picos son 0.50 y 3.20 mA/cm² respectivamente. Para potenciales ligeramente superiores a 1.1V la corriente disminuye bruscamente demostrando la existencia de un proceso rápido de inhibición. Durante el barrido negativo se observa un aumento repentino de la corriente de oxidación a partir de 1.1V que alcanza un máximo a 1.05V de 10.10 mA/cm². Esta corriente decrece lentamente al disminuir el potencial. En el segundo barrido positivo, el pico a 0.77V desaparece y el hombro a potenciales menos positivos del pico a 1.1V comienza a disminuir. Durante el segundo barrido negativo se mantiene el valor de densidad de corriente y potencial de pico a 1.05V.

El electrodo alcanza un estado estacionario tras varios barridos, no observándose disminución de la densidad de corriente de los picos principales; así en el décimo barrido positivo la densidad de corriente para el pico a 1.05V es 3.30 mA/cm². En el barrido negativo el pico a 1.05V se desplaza ligeramente a potenciales menos positivos y su densidad de corriente alcanza el valor de 10.40 mA/cm² (Figura 6.13).

Si el límite superior de potencial se fija a 0.87V (Figura 6.14) se observa un pico a 0.79V con un valor de densidad de corriente de 0.62 mA/cm². Este pico corresponde al primer pico observado en la Figura 6.12. El voltograma es bastante estable, de tal modo que en el décimo barrido, se obtiene una densidad de corriente de 0.61 mA/cm². En este caso no se observa desaparición del pico como ocurría cuando el límite superior era de 1.3V.

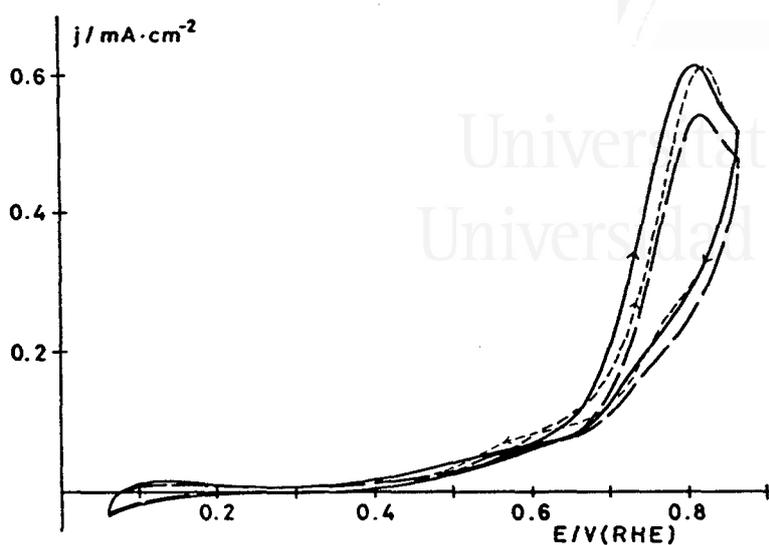


Figura 6.14. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(111) hasta 0.87V en NaHCO_3 0.1M + HCHO 0.1M. (—) primer, (---) segundo y (-·-) décimo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

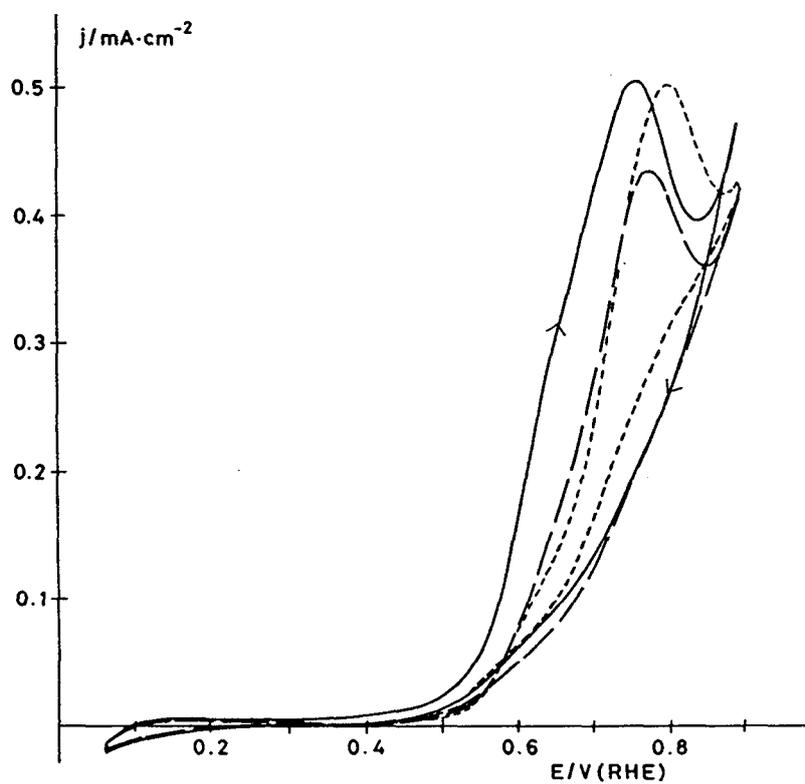


Figura 6.15. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(110) hasta 1.3V en NaHCO_3 0.1M + HCHO 0.1M. (—) primer, (---) segundo y (-·-) décimo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

6.2.1.2. Pt(110).

La Figura 6.15 presenta el voltograma de la oxidación de formaldehído sobre Pt(110) en NaHCO_3 0.1M. Durante el primer barrido positivo la oxidación de formaldehído comienza a 0.40V dando un pico a 0.74V de 0.51 mA/cm^2 . Durante el barrido negativo no se observa pico de oxidación.

Al igual que con la orientación Pt(111) el voltograma es bastante estable. En el décimo barrido se observa que el potencial del pico de oxidación se ha desplazado a valores más positivos (0.78V), de aproximadamente la misma densidad de corriente.

6.2.1.3. Pt(100).

La oxidación de formaldehído sobre Pt(100) se muestra en la Figura 6.16. La oxidación comienza aproximadamente a 0.55V durante el primer barrido positivo, observándose dos picos de oxidación a 0.72 y 1.12V de densidades de corriente 0.55 y 4.06 mA/cm^2 respectivamente.

Durante el primer barrido negativo se produce un rápido aumento de la corriente dando un pico muy agudo a 1.06V de 13.90 mA/cm^2 de densidad de corriente, que decrece lentamente al disminuir el potencial. La forma de este pico es muy parecida a la obtenida en el Pt(111).

Durante el segundo barrido positivo, el primer pico a 0.72V desaparece y a partir de este momento el voltograma prácticamente no varía con el número de barridos aplicados. En el décimo barrido positivo (Figura 6.17) se obtiene una densidad de corriente de 4.34 mA/cm^2 y de 13.20 mA/cm^2 durante el barrido negativo; en éste último pico se aprecia un pequeño desplazamiento del potencial de pico a 1.03V.

Este voltograma es muy parecido al obtenido con la orientación Pt(111), si bien en el caso del Pt(100) se obtienen mayores densidades de corriente.

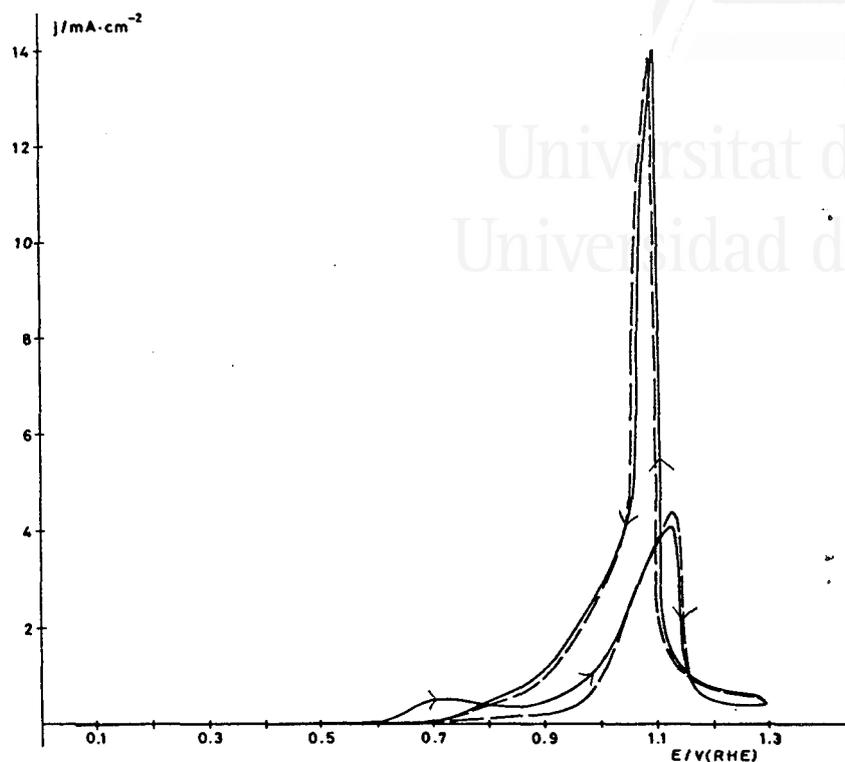


Figura 6.16. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 1.3V en NaHCO_3 0.1M + HCHO 0.1M. (—) primer y (— —) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

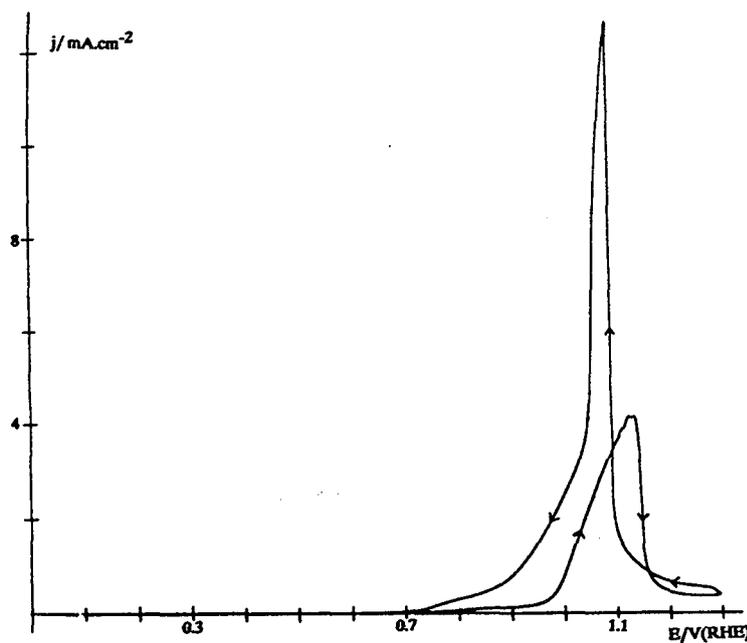


Figura 6.17. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 1.3V en NaHCO_3 0.1M + HCHO 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

Si el límite superior de potencial se fija en 0.89V se obtiene el voltagrama de la Figura 6.18, en el que se recoge el primer pico de oxidación observado en la Figura 6.16. Este pico no desaparece con el número de ciclos pero sí sufre una disminución en su máximo; así en el primer barrido se obtiene una densidad de corriente de 0.61 mA/cm² y en el décimo barrido se obtienen dos picos solapados a 0.67 y 0.72V de densidades de corriente 0.42 y 0.46 mA/cm² respectivamente. El voltagrama alcanza un estado estacionario representado en este décimo barrido.

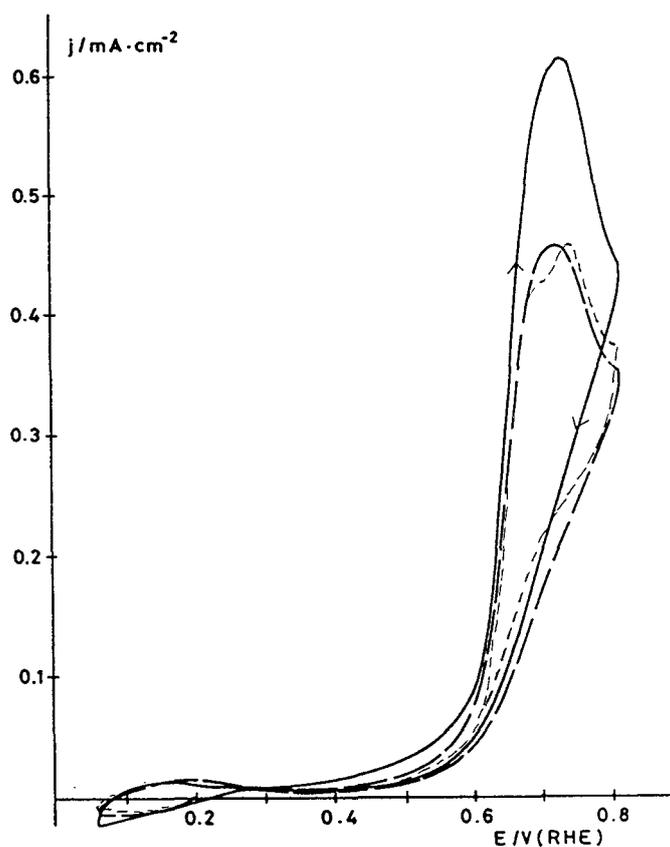


Figura 6.18. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 0.89V en NaHCO₃ 0.1M + HCHO 0.1M. (—) primer, (---) segundo y (- - -) décimo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

6.2.1.4. Comparación del comportamiento de los tres electrodos monocristalinos frente a la oxidación de formaldehído en NaHCO_3 .

El comportamiento de los tres monocristales de platino frente a la oxidación del formaldehído se compara en la Tabla 6.1. Puede observarse que este comportamiento es muy diferente al observado en el caso del metanol (capítulo V). Con el formaldehído se obtienen mayores densidades de corriente en el barrido negativo que en el positivo, salvo en el caso del Pt(110) en el que ambos valores son muy parecidos.

Tabla 6.1: Valores comparados para los tres electrodos monocristalinos de densidades de corriente (j_p) durante el primer y décimo barrido, el porcentaje de variación de j_p y los potenciales de los picos principales de oxidación, obtenidos en NaHCO_3 0.1M + HCHO 0.1M.

	j_p / mA.cm ⁻² barrido positivo			j_p / mA.cm ⁻² barrido negativo		
	Pt(111)	Pt(110)	Pt(100)	Pt(111)	Pt(110)	Pt(100)
barrido n°1	0.50	0.51	0.55	10.10	-	13.90
	3.20		4.06			
barrido n°10	-	0.51	-	10.40	-	13.20
	3.30		4.34			
% variación j_p	+3	0	+7	+3	-	-5
E_p /V	0.77	0.74	0.72	1.05	-	1.06
	1.10		1.12			

Los electrodos Pt(111) y Pt(100) presentan un comportamiento muy parecido, mostrando un rápido aumento de la densidad de corriente en el barrido negativo que produce un pico agudo aproximadamente al mismo potencial en ambos electrodos. Los valores de j_p aumentan con el número de ciclos con la excepción del Pt(100) durante el barrido negativo.

En ambos electrodos (Pt(111) y Pt(100)) se observa que la oxidación de formaldehído comienza a potenciales muy positivos; potenciales en los que se produce la oxidación de las especies que bloquean el electrodo procedentes de la adsorción irreversible (mayoritariamente CO); a continuación la corriente de oxidación se ve fuertemente inhibida. Dicha inhibición podría estar causada por el comienzo de otro proceso en la superficie del electrodo que podría ser la formación de óxido superficial. Durante el barrido negativo se produce una fuerte activación del electrodo con la aparición del pico agudo a potenciales menos positivos que la inhibición durante el barrido positivo. Este aumento repentino de la corriente podría corresponder a un desbloqueo inicial del electrodo que produce la oxidación del formaldehído que se encuentra en las cercanías del electrodo (salto potencioestático). A continuación, debido al agotamiento de formaldehído, se produce la caída lenta de la corriente que sin embargo parece enlazar con otro proceso superficial, quizás la formación de las especies adsorbidas que bloquean el electrodo (CO).

En la bibliografía se encuentran trabajos en los que han observado fenómenos de oscilación del potencial y de la corriente durante la oxidación de ácido fórmico y formaldehído en medio ácido [1-3], y que pueden asociarse al rápido aumento de la corriente observado en este trabajo durante la oxidación de formaldehído durante el barrido negativo. Rospel y col. [1] han observado oscilaciones de la corriente durante la oxidación de ácido fórmico sobre Pt(100) en HClO_4 10^{-3}M . La región de potencial en el cual observan estas oscilaciones es donde, según los autores, se produce la oxidación, por los OH adsorbidos, de las especies adsorbidas que bloquean el electrodo. Además, observan que para que se produzcan estas oscilaciones en la corriente de oxidación se requiere: i) una orientación (100), y ii) que el pH de la disolución sea mayor ó igual a 2. Proponen que este fenómeno sea debido a una variación local del pH durante la oxidación que produce la sincronización de las reacciones superficiales, siendo la formación y eliminación del CO las que juegan un papel más importante.

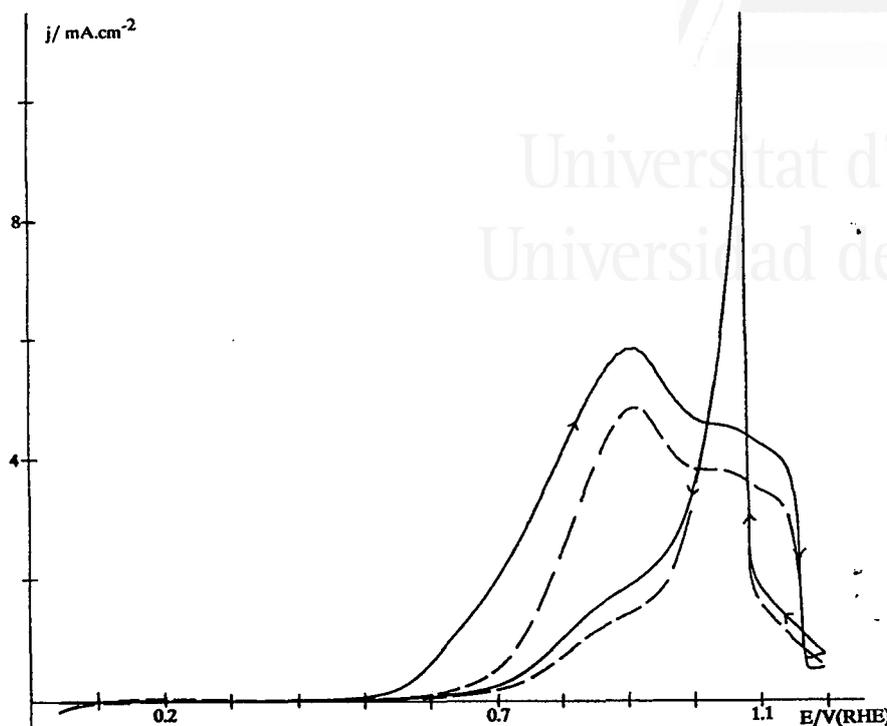


Figura 6.19. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(111) hasta 1.2V en Na_2CO_3 0.1M + HCHO 0.1M. (—) primer y (---) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

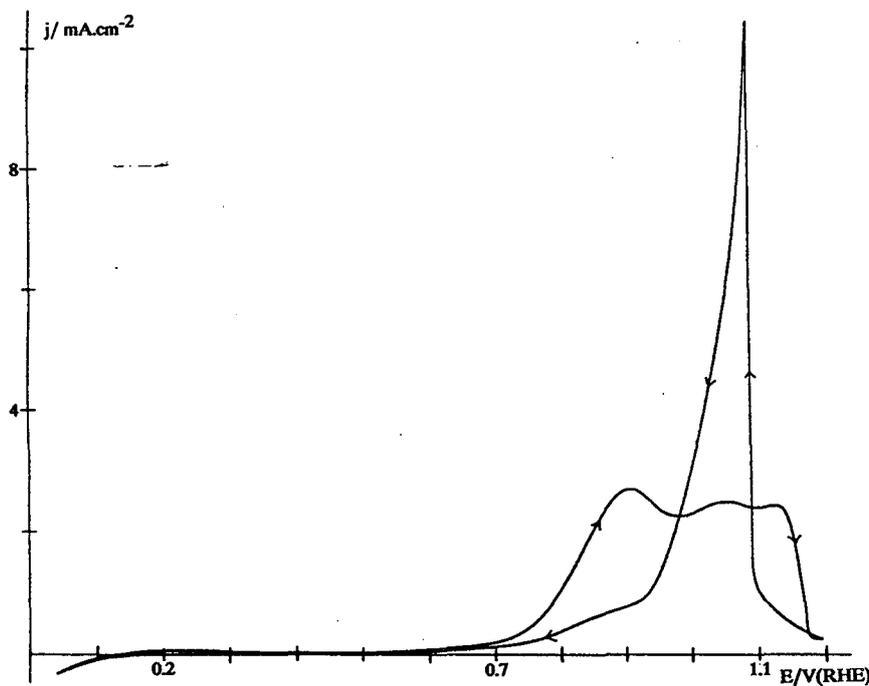


Figura 6.20. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(111) hasta 1.2V en Na_2CO_3 0.1M + HCHO 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

Okamoto y col. [2,3] han observado oscilaciones del potencial durante la oxidación de ácido fórmico y formaldehído en medio ácido (H_2SO_4 0.5M y HClO_4 0.1M), debidas a la acumulación inicial de especies que bloquean el electrodo (CO adsorbido), y la posterior formación y desorción de otra especie (probablemente el agua adsorbida) que bloquea el electrodo hasta 0.6V/RHE mientras que es muy reactiva entre 0.7 y 0.8V/RHE.

El comportamiento del Pt(110) en la oxidación de formaldehído contrasta con el que posee en la oxidación de metanol en este electrolito (capítulo V). En el caso del metanol se produce una rápida y continua desactivación del electrodo, mientras que en el formaldehído no se observa pérdida de la actividad electrocatalítica.

Comparando los tres electrodos parece que el Pt(100) presenta un mejor comportamiento en la oxidación de formaldehído, debido a su mayor densidad de corriente frente al Pt(111).

De acuerdo con estos resultados podemos decir que la oxidación de formaldehído en este electrolito es una reacción sensible a la estructura. Sin embargo, este efecto es menos marcado cuando se utilizan superficies más densas como el Pt(111) y Pt(100).

6.2.2. Na_2CO_3 0.1M.

6.2.2.1. Pt(111).

La Figura 6.19 presenta el voltagrama del Pt(111) en Na_2CO_3 0.1M + HCHO 0.1M. Durante el primer barrido positivo, la oxidación de formaldehído comienza a 0.45V y aumenta dando tres picos solapados a 0.89, 1.04 y 1.13 V de densidades de corriente 5.83, 4.49 y 3.89 mA/cm^2 respectivamente. La corriente de oxidación disminuye rápidamente tras el último pico.

Durante el barrido negativo se observa, al igual que en NaHCO_3 y con esta orientación, una rápida subida de la corriente que produce un pico agudo a 1.06V cuyo máximo se alcanza a 11.51 mA/cm^2 ; y que disminuye progresivamente al disminuir el potencial. A 0.87V se observa un hombro cuyo valor de densidad de corriente es 1.62 mA/cm^2 durante el barrido negativo.

En ambos sentidos del barrido se produce una disminución de la densidad de corriente con el número de barridos, alcanzándose finalmente un estado estabilizado como el descrito en la Figura 6.20 correspondiente al décimo barrido. Durante el décimo barrido positivo las densidades de corriente para los tres picos de oxidación alcanzan los valores de 2.70, 2.49 y 2.43 mA/cm^2 respectivamente, y durante el barrido negativo el pico agudo alcanza un valor de 10.54 mA/cm^2 y el hombro de 0.65 mA/cm^2 . Esta disminución corresponde a un 40-50 % de desactivación durante el barrido positivo mientras que la disminución del pico agudo en el barrido negativo corresponde a un 8 %.

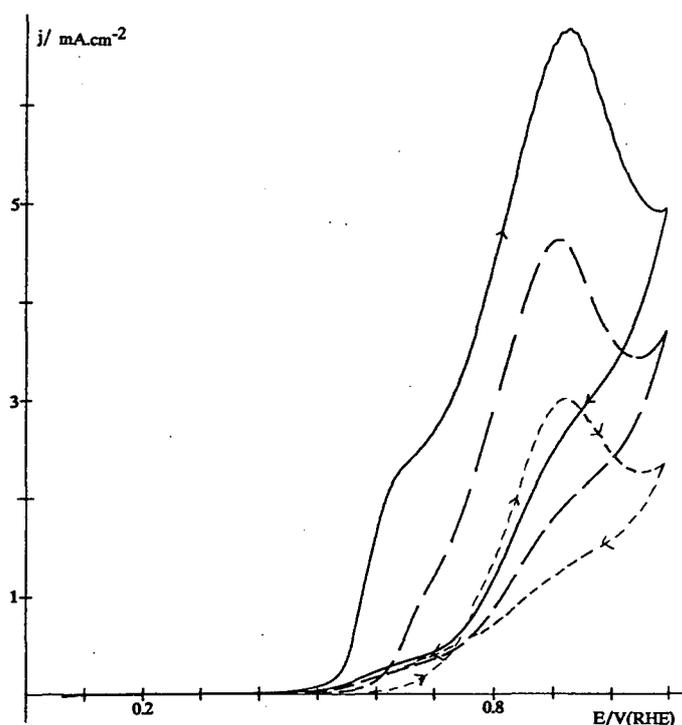


Figura 6.21. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(110) hasta 1.1V en Na_2CO_3 0.1M + HCHO 0.1M. (—) primer, (— —) segundo y (----) décimo ciclos. $v = 50 \text{ mV/s}$.

6.2.2.2. Pt(110).

En la Figura 6.21 se representa el voltagrama de la oxidación de formaldehído sobre Pt(110) en Na_2CO_3 0.1M.

Durante el primer barrido positivo la oxidación comienza a 0.40V, obteniéndose dos picos solapados a 0.62 y 0.89V de densidades de corriente 2.26 y 6.76 mA/cm^2 respectivamente. Durante el barrido negativo no se aprecia ningún pico claro de oxidación.

Al aumentar el número de ciclos se produce una continua y rápida desactivación del electrodo; así en el décimo barrido se observa la desaparición del primer pico y una densidad de corriente de 3.03 mA/cm^2 para el segundo pico a 0.89V (55 % de disminución). Esta disminución se debe, al igual que en el caso del metanol, a la modificación de la estructura superficial del electrodo por el continuo ciclado hasta 1.1V, además de la inducida por las especies adsorbidas procedentes del formaldehído.

6.2.2.3. Pt(100).

La oxidación de formaldehído sobre Pt(100) se presenta en la Figura 6.22 durante los dos primeros barridos. La oxidación comienza a 0.45V y durante el primer barrido positivo se observan dos máximos a 0.82 y 1.09V con valores de densidad de corriente de 8 y 3.87 mA/cm^2 respectivamente. Durante el barrido negativo, aparece una rápida subida de la corriente que alcanza un máximo a 1.08V de 18 mA/cm^2 , y que a continuación disminuye lentamente con la disminución del potencial. En este barrido negativo además, se observa un pico a 0.82V de 1.33 mA/cm^2 .

La densidad de corriente decrece con el número de ciclos, alcanzando un estado estacionario representado en el décimo barrido (Figura 6.23). En esta figura se observan durante el barrido positivo varios picos de densidades de corriente para los picos principales 3.42 y 2.50 mA/cm^2 . Durante el barrido negativo aparece un pico agudo a 1.06V, como en el primer barrido, de densidad de corriente 17.58 mA/cm^2 .

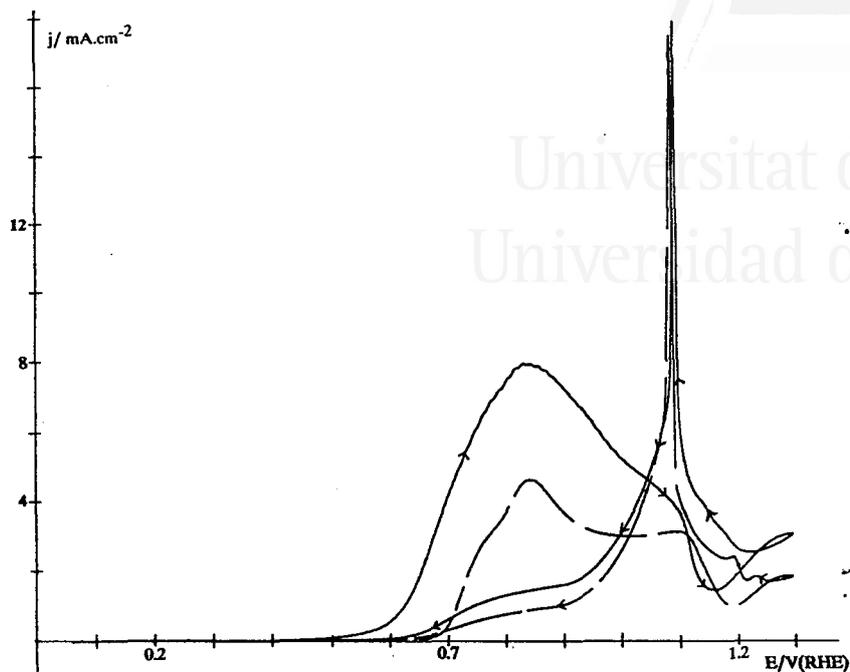


Figura 6.22. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 1.3V en Na_2CO_3 0.1M + HCHO 0.1M. (—) primer y (---) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

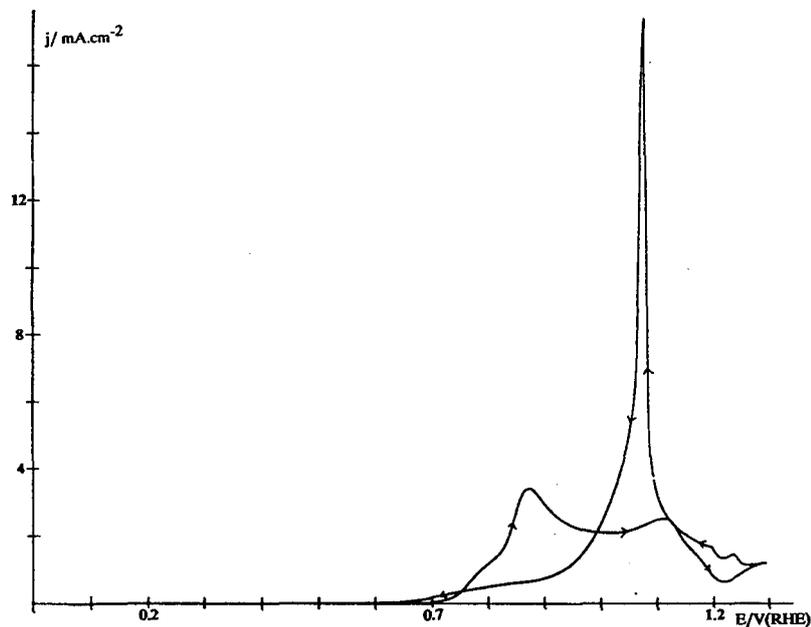


Figura 6.23. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 1.3V en Na_2CO_3 0.1M + HCHO 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

Si el límite superior de potencial se fija a 1V, se obtiene el voltagrama de la Figura 6.24 en el que se representan el primer y décimo barrido. Puede verse que el comportamiento es muy parecido al de la Figura 6.23 en cuanto a desactivación de los picos de oxidación que se obtienen durante el barrido positivo. Durante el primer barrido positivo se observa el pico a 0.82V con una densidad de corriente de 8.13 mA/cm²; tras el décimo barrido dicho pico disminuye hasta 3.50 mA/cm², observándose un hombro a potenciales menos positivos de menor intensidad.

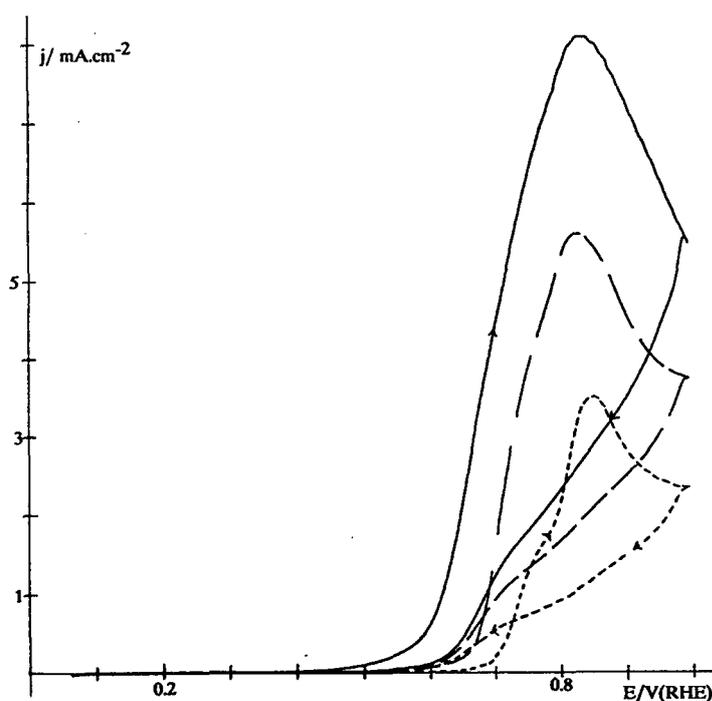


Figura 6.24. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 1V en Na₂CO₃ 0.1M + HCHO 0.1M. $v = 50\text{mV/s}$. (—) primer, (---) segundo y (-·-) décimo ciclo.

6.2.2.4. Comparación del comportamiento de los tres electrodos monocristalinos frente a la oxidación de formaldehído en Na_2CO_3 .

La Tabla 6.2 recoge los valores de densidad de corriente y de porcentaje de desactivación para los tres electrodos en Na_2CO_3 .

Puede observarse, al igual que en NaHCO_3 , que los electrodos Pt(111) y Pt(100) presentan un comportamiento muy parecido. En ambos electrodos se produce una desactivación entre el 50 y el 60% durante el barrido positivo; sin embargo, esta desactivación es muy pequeña en el barrido negativo. Al igual que en NaHCO_3 , el Pt(100) presenta una mayor densidad de corriente tras alcanzar el estado estacionario. La forma de las curvas de oxidación puede explicarse de igual forma que en el caso del bicarbonato, es decir, durante el barrido positivo, la oxidación de formaldehído se produce a potenciales donde se ha oxidado el CO procedente de la adsorción irreversible del formaldehído y que bloquea el electrodo, a continuación se produce una rápida inhibición por formación de óxido superficial. Durante el barrido negativo inicialmente la oxidación está inhibida hasta que se produce el desbloqueo de la superficie con la consiguiente oxidación del compuesto orgánico que se encuentra en las cercanías del electrodo (salto potencioestático), produciendo un aumento repentino de la corriente que tras el máximo disminuye debido al agotamiento del formaldehído.

El Pt(110) presenta una baja actividad catalítica en comparación con los otros dos electrodos. Además, este electrodo se desactiva continuamente con el número de barridos no alcanzándose un estado estabilizado. Este comportamiento puede explicarse, al igual que en el caso del metanol, por la modificación de la estructura superficial que sufre este electrodo como consecuencia del alto valor de potencial alcanzado así como la inducida por las especies adsorbida procedentes del formaldehído.

Tabla 6.2: Valores comparados para los tres electrodos monocristalinos de densidades de corriente j_p durante el primer y décimo barrido, porcentaje de variación de j_p y potenciales de los picos de oxidación (E_p) obtenidas en Na_2CO_3 0.1M + HCHO 0.1M.

	j_p / mA.cm ⁻² barrido positivo			j_p / mA.cm ⁻² barrido negativo		
	Pt(111)	Pt(110)	Pt(100)	Pt(111)	Pt(110)	Pt(100)
barrido n°1	5.83	2.26	8.00	11.51	-	18.00
	4.49	6.76	3.87	1.62		
	3.89				-	
barrido n°10	2.70	-	3.42	10.54		17.58
	2.59	3.03	2.50	0.65		
% variación j_p	2.43					
	-54/-45/-38	-55	-57/-35	-8/-60	-	-2
E_p /V	0.89	0.62	0.82	1.06	-	1.06
	1.04	0.89	1.09	0.87		
	1.13					

En este electrolito, también se observa un efecto de la estructura superficial del electrodo frente a la oxidación de formaldehído, fundamentalmente cuando la estructura superficial a nivel atómico es poco densa ó compacta.

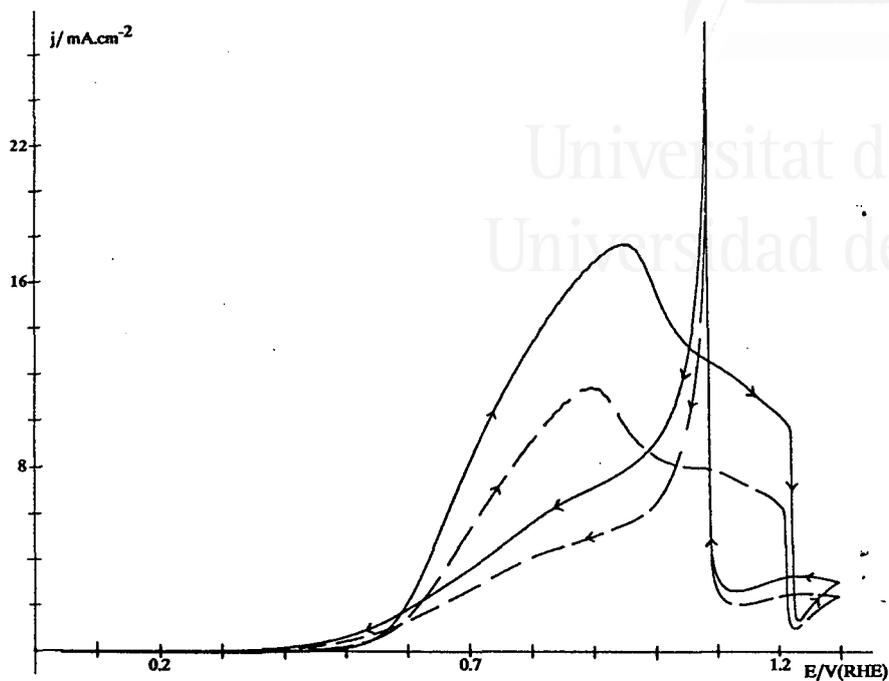


Figura 6.25. Voltograma obtenido con un electrodo Pt(111) hasta 1.3V en NaOH 0.1M + HCHO 0.1M. (—) primer y (---) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

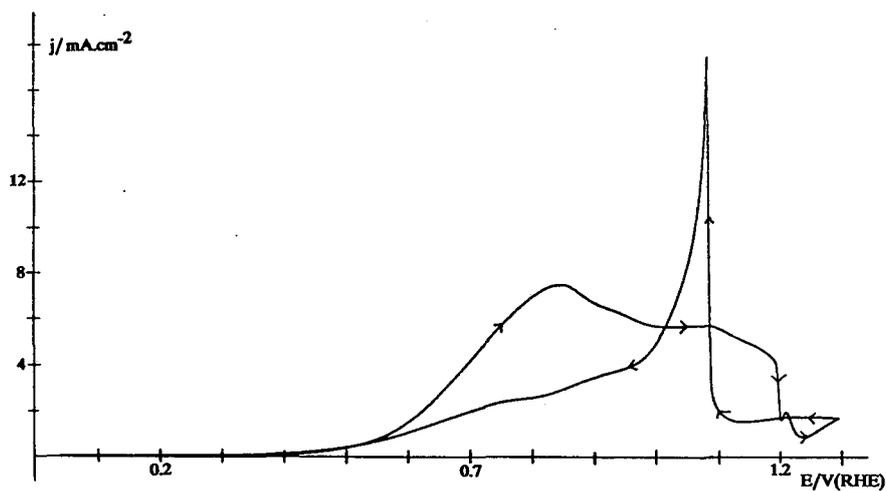


Figura 6.26. Voltograma obtenido con un electrodo Pt(111) hasta 1.3V en NaOH 0.1M + HCHO 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

6.2.3. NaOH 0.1M.

6.2.3.1. Pt(111).

El voltograma de la oxidación de formaldehído sobre Pt(111) en NaOH 0.1M se presenta en la Figura 6.25 para el primer y segundo barrido. Durante el primer barrido positivo la oxidación comienza a 0.45V dando un pico principal a 0.94V de densidad de corriente 17.87 mA/cm^2 ; a continuación, aparece un hombro aproximadamente a 1V de menor intensidad. Durante este barrido positivo se observa una rápida bajada de la corriente a 1.21V. Durante el primer barrido negativo se produce un rápido y brusco aumento de la corriente que da lugar a un pico agudo a 1.07V de 27.60 mA/cm^2 ; a continuación, aparece un pico a 0.85V de densidad 6.27 mA/cm^2 .

La densidad de corriente tanto en el barrido positivo como en el negativo disminuye con el número de ciclos, alcanzándose finalmente un estado estabilizado como el que se presenta en la Figura 6.26. Así, durante el décimo barrido positivo se observan varios picos de oxidación a 0.84 y 1.08V de densidades de corriente 7.47 y 5.73 mA/cm^2 respectivamente. Durante el décimo barrido negativo se observa el pico agudo al mismo potencial pero su densidad de corriente ha disminuido a 17.60 mA/cm^2 , lo cual corresponde a un 36 % de desactivación.

6.2.3.2. Pt(110).

El comportamiento de un electrodo Pt(110) frente a la oxidación de formaldehído en NaOH 0.1M se muestra en la Figura 6.27. Durante el primer barrido positivo se observa un máximo de oxidación a 0.83V de 25.33 mA/cm^2 ; durante el barrido negativo la oxidación se produce en el mismo rango de potencial apreciándose un pequeño máximo de densidad de corriente 9.33 mA/cm^2 . El electrodo sufre una continua y rápida desactivación con el número de barridos entre 0.06 y 1V. En el décimo barrido positivo (Figura 6.28) el máximo de oxidación se ha desplazado a 0.71V y su densidad de corriente ha disminuído hasta 10.07 mA/cm^2 , lo que indica un 60% de desactivación. En el décimo barrido negativo se obtiene un valor de 4.15 mA/cm^2 .

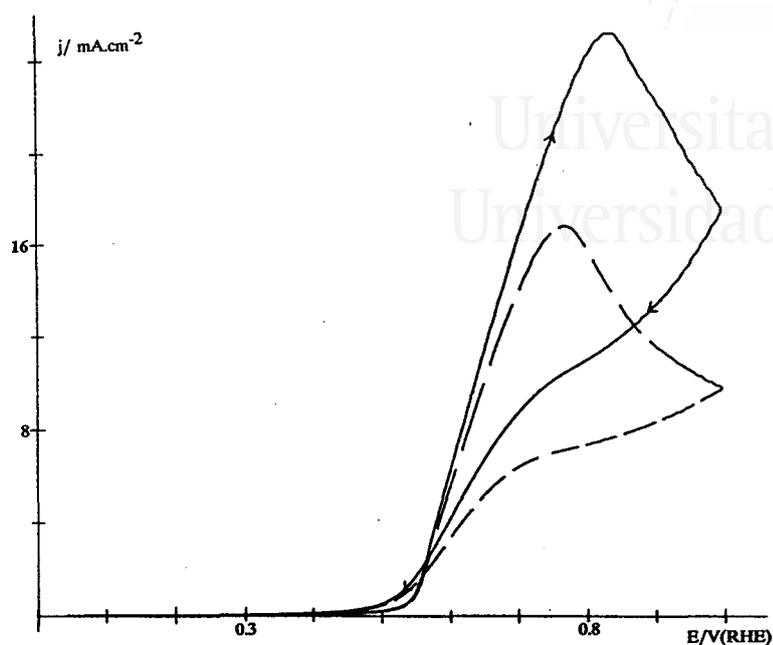


Figura 6.27. Voltograma obtenido con un electrodo Pt(110) hasta 1V en NaOH 0.1M + HCHO 0.1M. (—) primer y (---) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

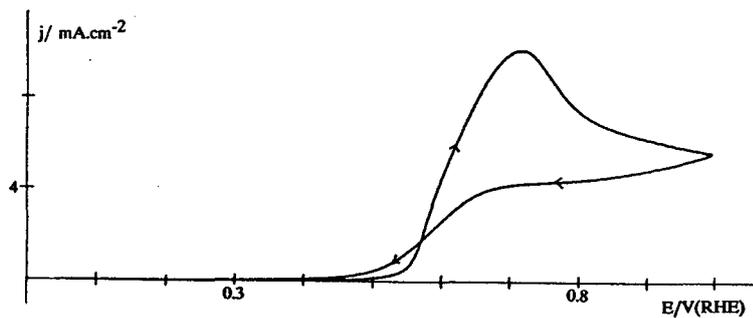


Figura 6.28. Voltograma obtenido con un electrodo Pt(110) hasta 1V en NaOH 0.1M + HCHO 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

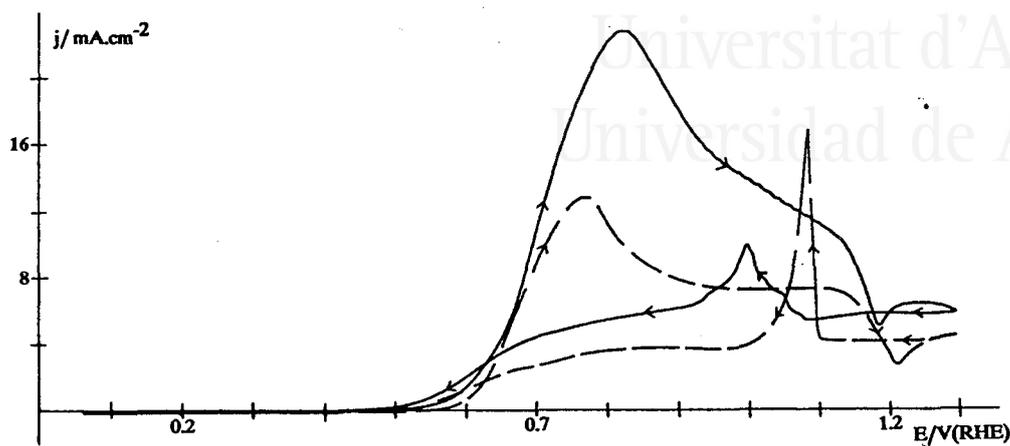


Figura 6.29. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 1.3V en NaOH 0.1M + HCHO 0.1M. (—) primer y (---) segundo ciclos. $v=50\text{mV/s}$.

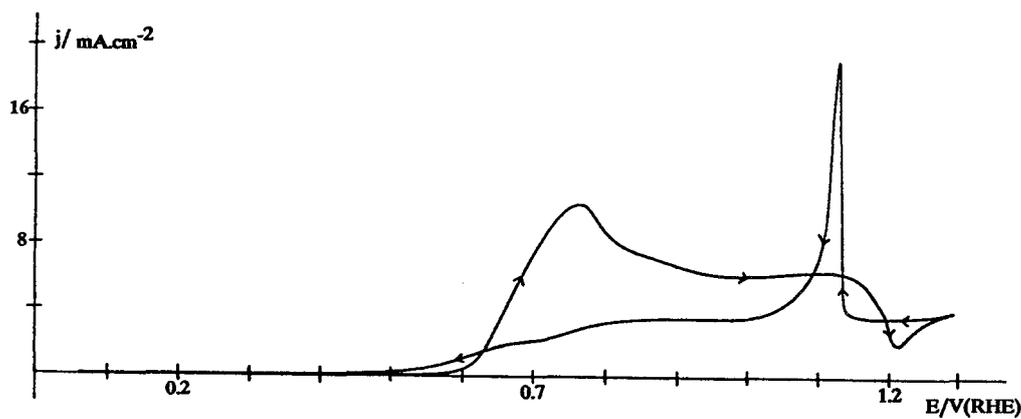


Figura 6.30. Voltagrama obtenido con un electrodo Pt(100) hasta 1.3V en NaOH 0.1M + HCHO 0.1M. $v=50\text{mV/s}$. Décimo ciclo.

Esta desactivación se debe a la modificación de la estructura superficial del electrodo por el continuo ciclado hasta 1V, además de la inducida por la adsorción de las especies adsorbidas.

Si en este electrodo aumentamos el límite superior de potencial a valores más positivos, la corriente aumenta continuamente sin observarse ningún pico de oxidación, solapándose además los barridos positivo y negativo. Hay que tener en cuenta que a estos valores de potencial la modificación de la estructura superficial del electrodo es muy importante desde el primer barrido.

6.2.3.3. Pt(100).

La Figura 6.29 muestra el voltograma de la oxidación de formaldehído sobre Pt(100) en NaOH 0.1M. La oxidación comienza durante el primer barrido positivo a 0.50V dando lugar a un pico a 0.82V de 22.95 mA/cm²; a continuación aparece otro pico aproximadamente a 1.13V de 10.55 mA/cm². Tras este pico se observa una disminución brusca de la densidad de corriente, seguida de un aumento. Este comportamiento también se ha observado en el caso del Pt(111) pero no durante el primer barrido positivo. Durante el primer barrido negativo se observa un máximo aproximadamente a 1V de 9.89 mA/cm².

Durante el segundo barrido positivo el voltograma cambia considerablemente; así, la densidad de corriente disminuye, mientras que en el barrido negativo aparece un pico agudo a 1.08V, similar al observado con el Pt(111), cuyo máximo de densidad de corriente es 16.92 mA/cm².

El voltograma alcanza un estado estacionario representado en el décimo barrido (Figura 6.30). Durante el décimo barrido positivo se aprecian dos máximos principales a 0.76 y 1.13V de densidades de corriente 10.53 y 6.53 mA/cm² respectivamente. Durante el barrido negativo se observa el pico agudo que se ha desplazado a potenciales

más positivos apareciendo a 1.12V, su densidad de corriente alcanza un valor de 19.37 mA/cm².

Este comportamiento es diferente al observado para el Pt(100) en los otros dos electrolitos, ya que en este caso se observa un máximo de densidad de corriente mayor durante el primer barrido positivo que en el negativo. Por otro lado, en los otros dos electrolitos, el pico agudo obtenido durante el barrido negativo aparecía desde el primer barrido y su potencial se mantenía con el número de barridos. En NaOH este pico agudo aparece durante el segundo barrido y además se desplaza hacia potenciales más positivos con el número de barridos.

6.2.3.4. Comparación del comportamiento de los tres electrodos monocristalinos frente a la oxidación de formaldehído en NaOH.

La Tabla 6.3 recoge los valores de densidad de corriente para los tres electrodos durante el primer y décimo barrido, así como el porcentaje de desactivación.

En los tres electrodos se observa una mayor actividad catalítica en este medio que en los dos electrolitos anteriores (ver Tablas 6.1 y 6.2).

El Pt(110) presenta inicialmente la mayor densidad de corriente pero luego disminuye drásticamente hasta un 60% en diez barridos, sin obtenerse un estado estabilizado. Esto es debido, principalmente, a la modificiación de la estructura superficial sufrida por el electrodo como consecuencia del ciclado dentro de la zona de adsorción-desorción electroquímica de oxígeno así como la inducida por las especies adsorbidas procedentes del formaldehído.

El Pt(111) y Pt(100) presentan un comportamiento similar en el estado estabilizado, al igual que en los otros electrolitos; sin embargo, el Pt(100) aumenta considerablemente su densidad de corriente durante el barrido negativo. Es este último electrodo el que presenta una mayor actividad, al igual que ocurría en los otros dos

electrolitos. Puede darse la misma explicación que en los otros dos electrolitos para el aumento repentino de la corriente de oxidación durante el barrido negativo.

Tabla 6.3: Valores comparados para los tres electrodos monocristalinos de densidades de corriente j_p durante el primer y décimo barrido, porcentaje de variación de j_p y potenciales de los picos de oxidación, E_p , obtenidos en NaOH 0.1M + HCHO 0.1M.

	$j_p/ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ barrido positivo			$j_p/ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ barrido negativo		
	Pt(111)	Pt(110)	Pt(100)	Pt(111)	Pt(110)	Pt(100)
barrido nº1	17.87	25.33	22.95	27.60	9.33	9.89
barrido nº10	7.47	10.07	10.53	6.27	4.15	19.37
% variación j_p	5.73	6.53	-54/-38	-36	-56	+96
E_p/V	0.94	0.83	0.82	1.07	0.83	1.0
			1.13			

De nuevo se observa que la reacción de oxidación de formaldehído es sensible a la estructura superficial del electrodo, siendo este efecto menos marcado para las estructuras superficiales más densas (Pt(111) y Pt(100)).

6.3. Conclusiones.

En medio alcalino (NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH) la reacción de oxidación de formaldehído, así como su adsorción irreversible, es sensible a la estructura superficial del electrodo, aunque este efecto es menos pronunciado que en el caso de la oxidación de metanol, sobre todo en el caso del Pt(111) y Pt(100).

Los resultados voltamétricos obtenidos en la adsorción irreversible de formaldehído sobre los tres monocristales de platino (Pt(111), Pt(110) y Pt(100)) permiten asignar las especies adsorbidas formadas en dicha adsorción mayoritariamente a CO adsorbido. Además, en esta adsorción irreversible se obtiene una mayor cantidad de especies adsorbidas que en el caso del metanol (mayores valores de Q_{ox} y S_b que en el caso del metanol).

En el caso del Pt(110) se observa un aumento de la carga eléctrica así como en el perfil voltamétrico asociado al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno. Estos resultados se han explicado considerando una modificación de la estructura superficial del electrodo inducida por las especies adsorbidas, de igual forma que en el caso de la adsorción irreversible de CO y metanol.

Si se comparan los voltagramas de la oxidación de formaldehído para cada uno de los electrodos monocristalinos, se observa un comportamiento muy parecido en Na_2CO_3 y NaOH obteniéndose un aumento considerable de la densidad de corriente tanto en el barrido positivo como en el negativo en el caso de NaOH.

El comportamiento del Pt(110) se diferencia, en los tres electrolitos, del obtenido para el Pt(111) y Pt(100), en éstos últimos se produce un aumento repentino de la corriente dando un pico muy agudo durante el barrido negativo.

En general, se observa un comportamiento más complejo en la oxidación de formaldehído que en el caso del metanol.

6.4. Bibliografía.

1. F. Raspel, R.J. Nichols y D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 286 (1990) 279.
2. H. Okamoto, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 37.
3. H. Okamoto y N. Tanaka, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 503.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPITULO VII



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VII. ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LAS ESPECIES ADSORBIDAS PROCEDENTES DEL METANOL Y FORMALDEHIDO EN MEDIO ALCALINO.

La oxidación de metanol sobre electrodos de platino, así como la naturaleza de los intermedios adsorbidos originados de él, han recibido gran atención en electrocatálisis durante los últimos años [1-16].

Los intermedios adsorbidos juegan un importante papel en la reacción global debido a que determinan las distintas etapas de reacción (intermedios reactivos), la selectividad de la reacción y la actividad electrocatalítica (intermedios venenosos). Por lo tanto, la identificación de estas especies adsorbidas es de gran interés en un estudio cinético detallado. Se han empleado para dicho estudio diferentes técnicas "in situ" de espectroscopía infrarroja: Electrochemically Modulated InfraRed Spectroscopy: EMIRS, Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy: SNIFTIRS, InfraRed Reflectance Absorption Spectroscopy: IRRAS, etc.) [1,5,7-12], así como espectroscopía de masas electroquímica diferencial (Differential Electrochemical Mass Spectroscopy: DEMS) [17] y espectroscopía de masas electroquímica de desorción térmica (Electrochemical Thermal Desorption Mass Spectroscopy: ECTDMS) [18].

La interpretación de los resultados sugiere que la composición de la capa adsorbida puede ser más compleja que la esperada, y podría incluir la participación de varias especies adsorbidas dependiendo de las condiciones experimentales: COH [17,18], CO [1,7-13] or CHO [7-10].

En medio ácido, estudios realizados empleando la espectroscopía EMIR han demostrado que la superficie de un electrodo policristalino se recubre de una gran cantidad de monóxido de carbono como resultado de la quimisorción de metanol

[1,7,8,11,12,19,20]. Recientemente, se ha reconocido que en medio ácido el CO está principalmente unido de forma lineal a la superficie (banda a 2080 cm^{-1}), y que existe otra especie en menor concentración unida de forma puente o multiligada a la superficie (banda a 1870 cm^{-1}). Es de destacar que la formación de CO disminuye cuando aumenta la rugosidad de la superficie de platino policristalina [21,22].

Como puede observarse, a pesar de las numerosas investigaciones realizadas empleando métodos espectroscópicos en la determinación de la naturaleza de las especies adsorbidas procedentes del metanol sobre platino, este tema está todavía en controversia. Por otro lado, se han realizado muy pocos trabajos que traten de este tema en medio alcalino [4,23].

Este capítulo estudia mediante SNIFTIRS las especies adsorbidas procedentes de la adsorción de metanol y formaldehído sobre un electrodo de platino policristalino en medio alcalino (NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH), con el fin de confirmar los resultados deducidos por voltametría cíclica con electrodos monocristalinos de platino (capítulos V y VI). Además, se presenta un estudio mediante EMIRS de la adsorción de CO y metanol sobre Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M.

7.1. Estudio realizado por espectroscopía SNIFTIR.

7.1.1. Espectros obtenidos en la adsorción de metanol sobre un electrodo de platino policristalino.

En todos los casos se ha empleado una concentración de metanol 2M en la disolución alcalina correspondiente.

La Figura 7.1 muestra los espectros SNIFTIR del metanol en la región $1750\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ en las tres disoluciones alcalinas de estudio. En todos los casos los valores entre los que se alternó el potencial del electrodo se mantuvieron dentro de la zona de adsorción-desorción de hidrógeno, evitando así la oxidación tanto de las especies adsorbidas como del metanol de la disolución. Además, se comprobó la ausencia de

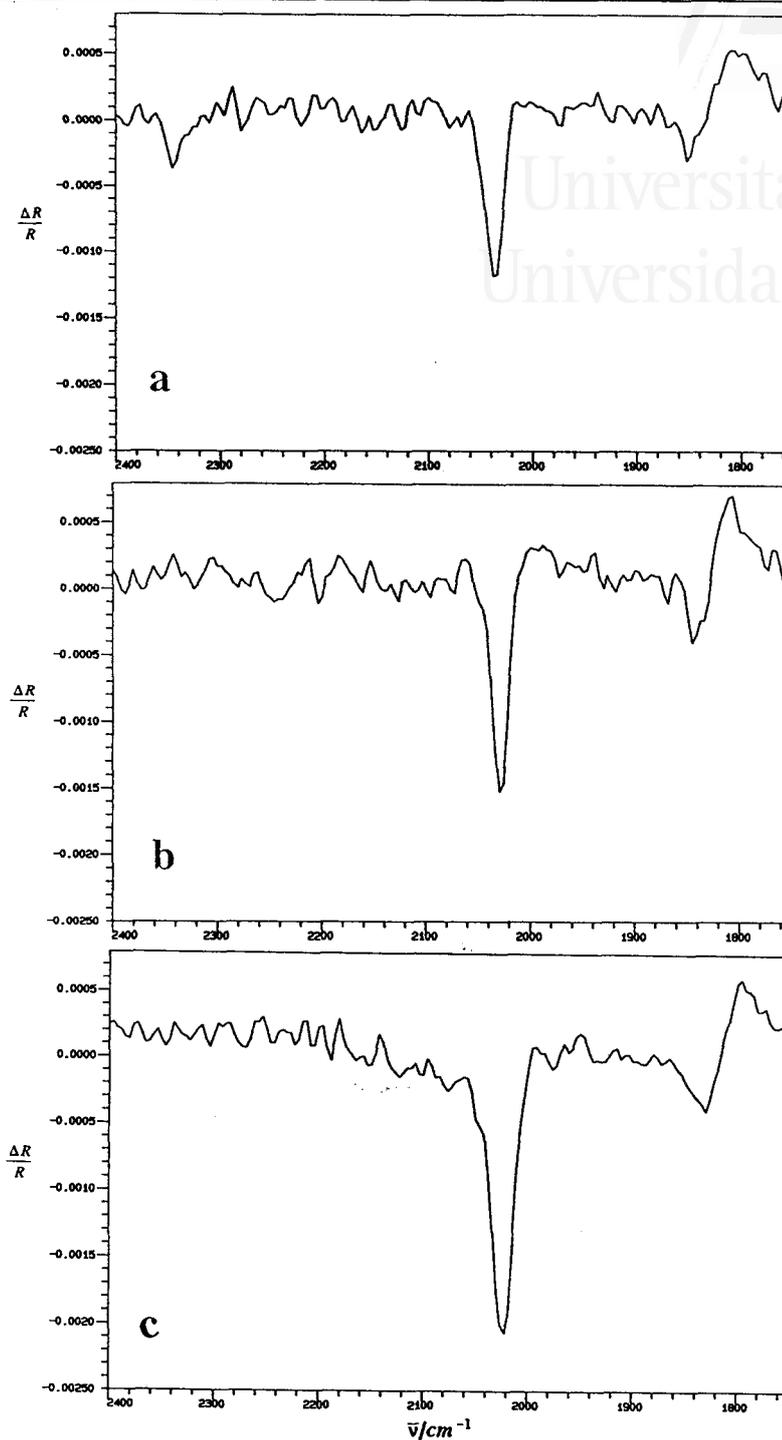


Figura 7.1. Espectros SNIFTIR entre 2400 y 1750 cm^{-1} de las especies adsorbidas procedentes del metanol en Pt policristalino.

- (a) NaHCO_3 0.1M + CH_3OH 2M, Potenciales límite: 0.08-0.28V,
(b) Na_2CO_3 0.1M + CH_3OH 2M, Potenciales límite: 0.05-0.25V y
(c) NaOH 0.1M + CH_3OH 2M, potenciales límite: 0.08-0.38V..;

CO₂ procedente del ambiente antes de iniciar la toma de espectros. En todos los casos se consiguió la eliminación del CO₂ excepto en el caso del bicarbonato, debido a su presencia en la disolución como consecuencia de la disociación del HCO₃⁻.

Podemos ver que los tres espectros son muy parecidos entre sí observándose las siguientes bandas:

i) Una banda fuerte monopolar entre 2020 y 2040 cm⁻¹, que corresponde al CO linealmente ligado a la superficie. La forma de esta banda difiere de la obtenida en medio ácido (HClO₄ 0.1M) [24,25], que presenta siempre una forma bipolar. Es condición indispensable para la existencia de una banda bipolar que exista especie adsorbida a los dos potenciales y que las bandas absolutas no se superpongan en todo el rango de número de onda. Por este motivo, la observación de una banda monopolar en el espectro SNIFTIR en medio alcalino podría conducir a la conclusión de que sólo a un potencial existe CO adsorbido. Con el fin de comprobar este resultado se obtuvieron las bandas absolutas, es decir, se comparan los espectros recogidos a cada uno de los potenciales frente a un espectro tomado como referencia en ausencia de metanol en la disolución. La Figura 7.2 muestra los espectros obtenidos de esta forma en Na₂CO₃ 0.1M (en todos los electrolitos se observa el mismo comportamiento). Como se aprecia en la figura se obtiene una banda fuerte a 2021 y 2017 cm⁻¹ respectivamente para cada uno de los potenciales del espectro de la Figura 7.1b. Esto indica la existencia de CO linealmente ligado a la superficie a ambos potenciales.

Si se observan ambas bandas absolutas de la Figura 7.2 podemos ver que existe una clara diferencia entre ellas a número de ondas altos; sin embargo, a número de ondas bajos ambas bandas se solapan. Esto supone que al realizar la resta sólo aparezca una banda en un sólo sentido dando lugar a una banda en el espectro SNIFTIR monopolar.

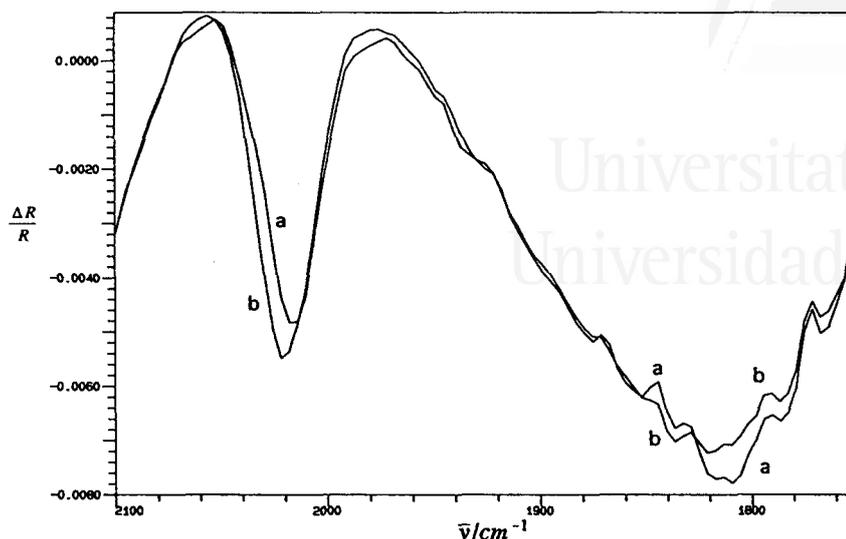


Figura 7.2. Espectros absolutos de la Figura 7.1b correspondientes a las especies adsorbidas del metanol sobre Pt policristalino. Na_2CO_3 0.1M + CH_3OH 2M. (a) 0.05V y (b) 0.25V.

Este resultado sugiere que la influencia de la variación del potencial aplicado al electrodo es despreciable para los estados de CO linealmente unido correspondientes a números de onda más bajos dentro de la banda de absorción.

La Figura 7.3 muestra la variación con el potencial del número de onda correspondiente a las bandas absolutas observadas en el caso del Na_2CO_3 (medida como mínimo de la banda de absorción) y correspondiente al CO linealmente unido a la superficie. Puede observarse una relación lineal entre ambos parámetros cuya pendiente es $35 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$. Este valor es muy parecido al obtenido en medio ácido ($30 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$) [12]. En los otros dos electrolitos se observa un comportamiento similar.

ii) Una banda bipolar entre 1800 y 1850 cm^{-1} que podemos asociar a CO multiligado a la superficie del electrodo.

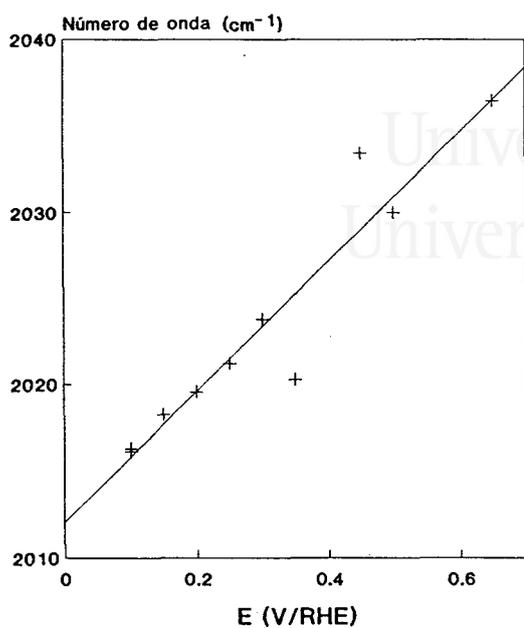


Figura 7.3. Representación del número de onda de los mínimos de las bandas absolutas correspondientes al CO procedente del metanol frente al potencial. Pt policristalino. Na_2CO_3 0.1M.

iii) En el caso de la Figura 7.1a aparece una banda a 2345 cm^{-1} correspondiente al CO_2 que se encuentra en la disolución como consecuencia de la disociación del bicarbonato.

La Figura 7.4 presenta los espectros SNIFTIRS en las mismas condiciones que en la Figura 7.1 pero en los que se ha tomado uno de los potenciales en el comienzo de la oxidación de las especies adsorbidas. Puede observarse una disminución, en los tres espectros, de la banda bipolar entre 1800 y 1850 cm^{-1} . Esto nos indica que la especie que antes se oxida es el CO multiligado a la superficie.

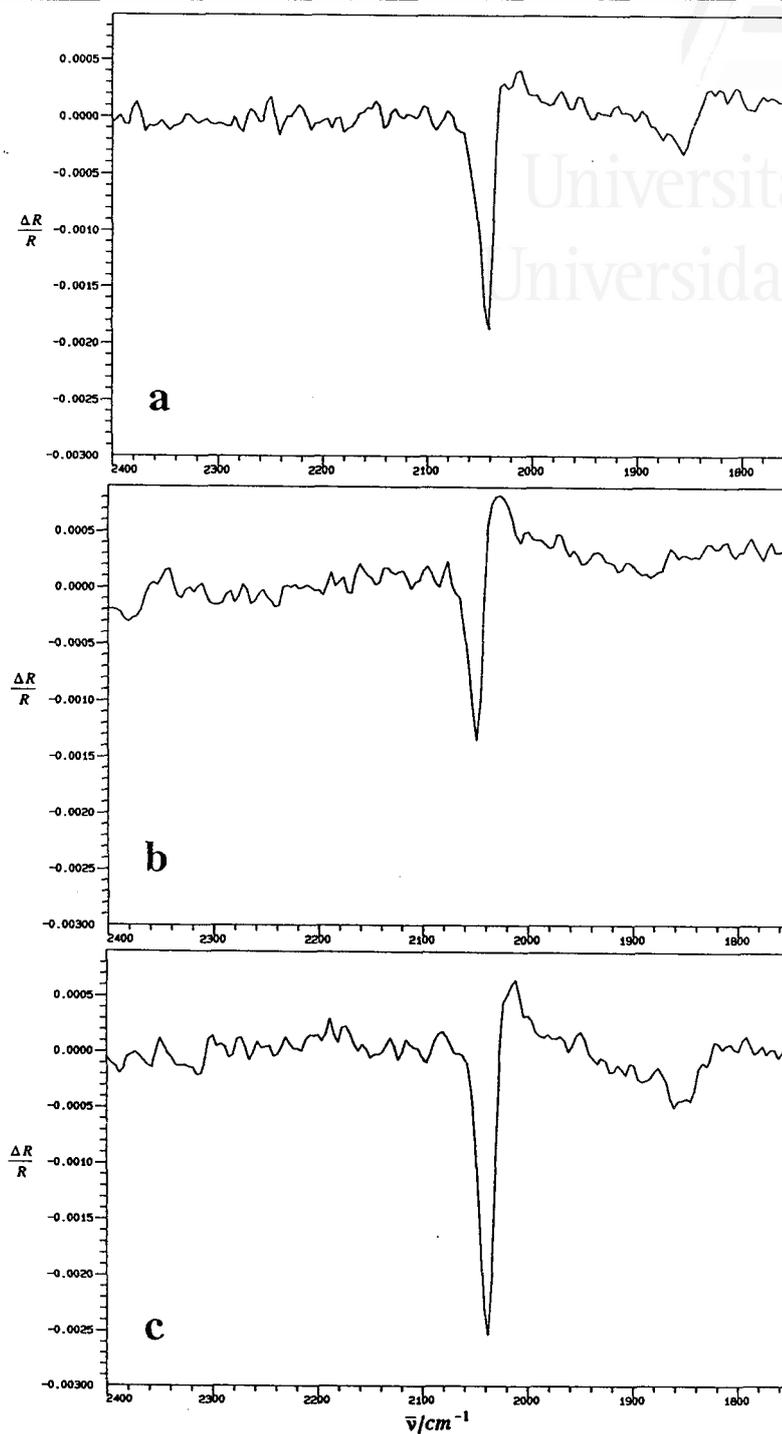


Figura 7.4. Espectros SNIFTIR entre 2400 y 1750 cm^{-1} de las especies adsorbidas procedentes del metanol en Pt policristalino.

- (a) NaHCO_3 0.1M + CH_3OH 2M, Potenciales límite: 0.2-0.4V,
(b) Na_2CO_3 0.1M + CH_3OH 2M, Potenciales límite: 0.45-0.65V y
(c) NaOH 0.1M + CH_3OH 2M, potenciales límite: 0.3-0.6V.

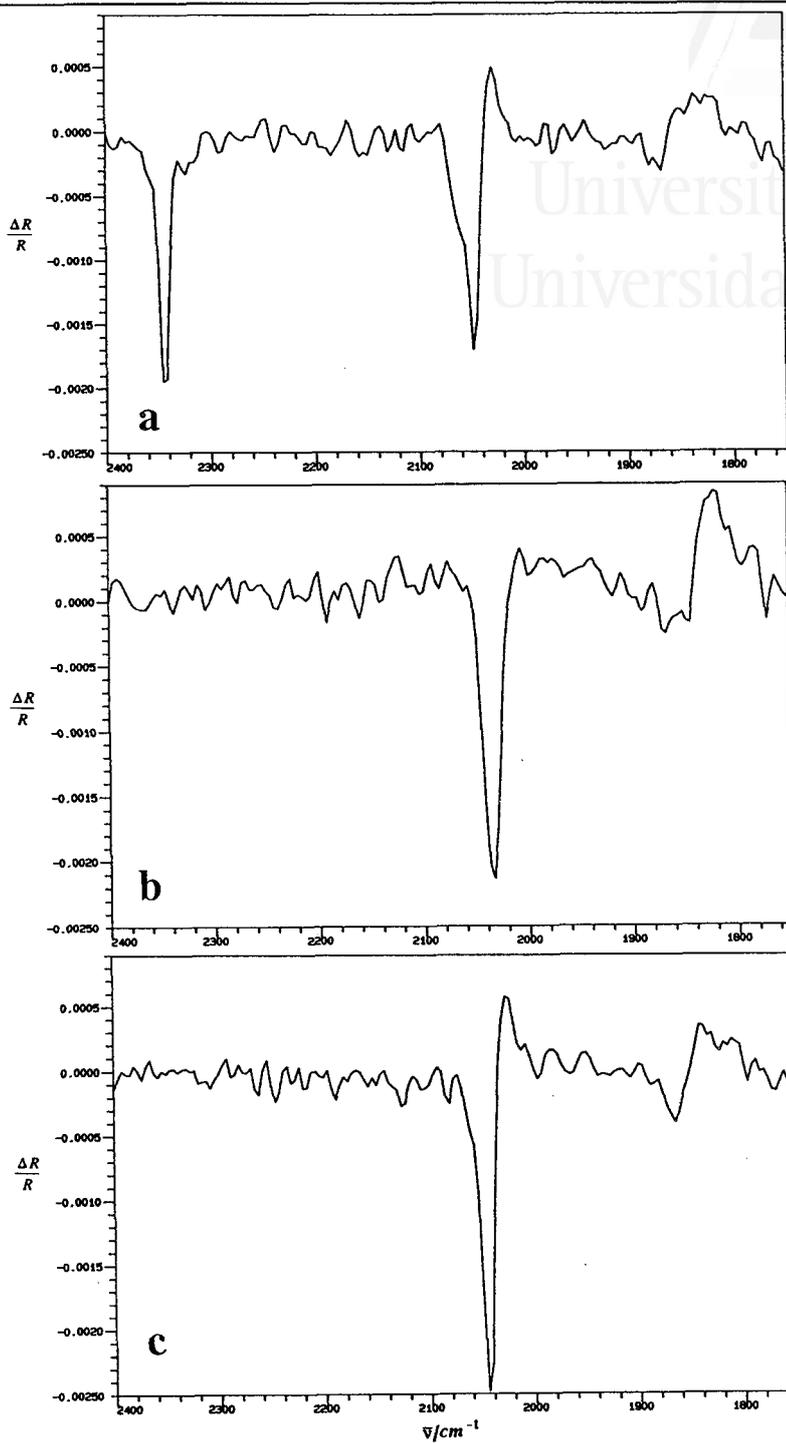


Figura 7.5. Espectros SNIFTIR entre 2400 y 1750 cm^{-1} de las especies adsorbidas procedentes del formaldehído en Pt policristalino.

- (a) $NaHCO_3$ 0.1M + HCHO 2M, Potenciales límite: 0.08-0.28V,
(b) Na_2CO_3 0.1M + HCHO 2M, Potenciales límite: 0.15-0.35V y
(c) NaOH 0.1M + HCHO 2M, potenciales límite: 0.08-0.38V.

7.1.2. Espectros obtenidos en la adsorción de formaldehído sobre un electrodo de platino policristalino.

En todos los casos se ha utilizado una concentración de formaldehído 0.1M en la disolución alcalina correspondiente.

La Figura 7.5 muestra los espectros SNIFTIRS obtenidos en NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH respectivamente. Pueden observarse las mismas bandas que en el caso del metanol, es decir:

i) Una banda fuerte entre 2020 y 2050 cm^{-1} , correspondiente al CO linealmente ligado. Esta banda en el caso del NaHCO_3 y Na_2CO_3 presenta cierta bipolaridad, lo cual indica una mayor separación entre las bandas absolutas correspondientes a cada uno de los potenciales. Esto se observa en la Figura 7.6 en la que se presentan los espectros de las bandas absolutas en el caso del carbonato.

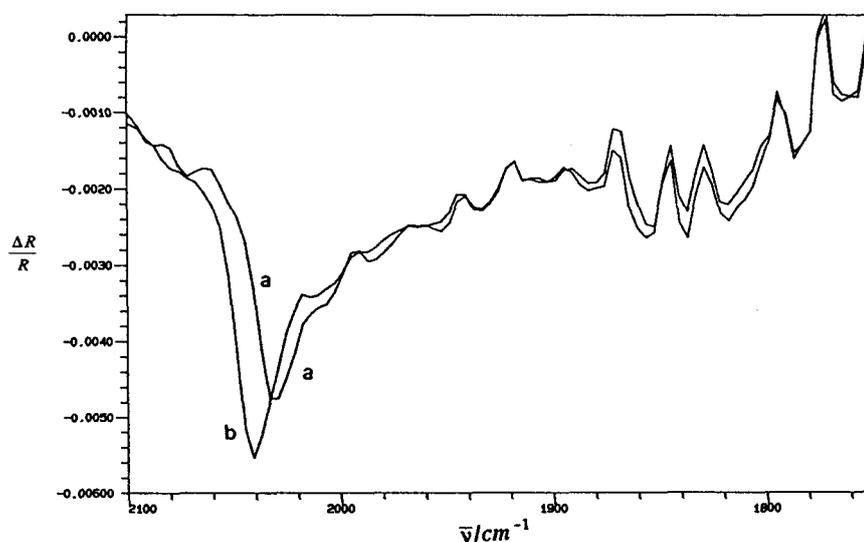


Figura 7.6. Espectros absolutos de la Figura 7.5b correspondientes a las especies adsorbidas del formaldehído sobre Pt policristalino. Na_2CO_3 0.1M + HCHO 2M. (a) 0.15V y (b) 0.35V.

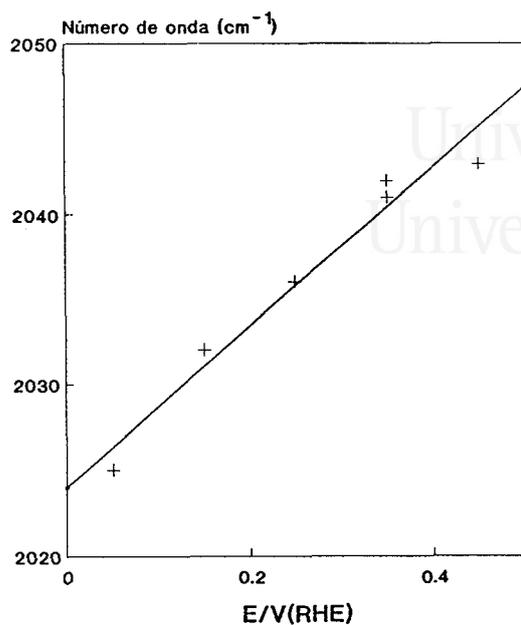
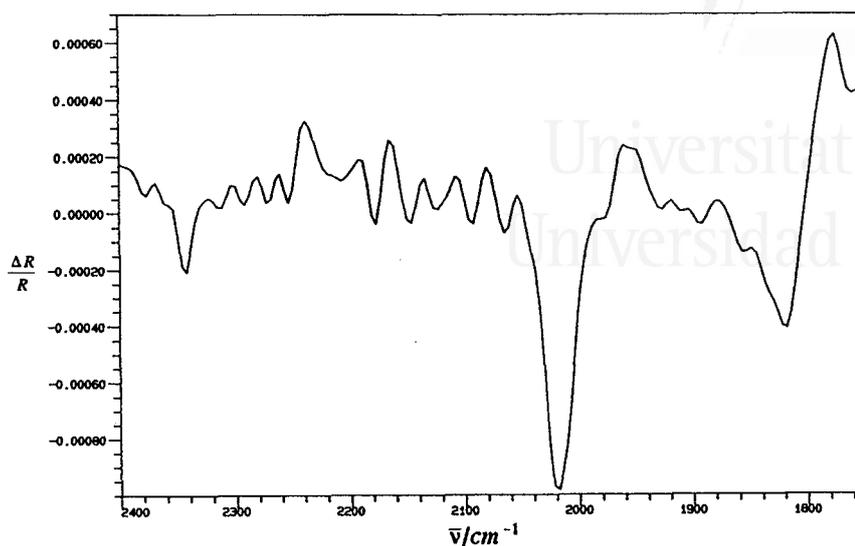


Figura 7.7. Representación del número de onda de los mínimos de las bandas absolutas correspondientes al CO procedente del formaldehído frente al potencial. Pt policristalino. Na₂CO₃ 0.1M.

La variación del número de onda con el potencial también es lineal con una mayor pendiente (47 cm⁻¹/V) (Figura 7.7).

ii) Una banda bipolar entre 1820 y 1875 cm⁻¹, correspondiente al CO multiligado. En esta banda se observa un desplazamiento entre 20 y 25 cm⁻¹ respecto a la observada en el caso del metanol.

iii) En la Figura 7.5a también se observa la banda a 2345 cm⁻¹ correspondiente al CO₂ procedente de la disociación del bicarbonato.



SNIFTIR entre 2400 y 1750 cm^{-1} de un electrodo Pt tras 60 min. en NaHCO_3 0.2M. Potenciales límite: 0.05 y

7.1.3. Espectros obtenidos en disoluciones de bicarbonato en ausencia de sustancia orgánica.

Como se estudió en las secciones 3.2 y 3.3 del capítulo III, las orientaciones Pt(110) y Pt(100) muestran un voltograma que no es estable en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno, al igual que ocurre en platino policristalino. Este comportamiento lo asociamos a un bloqueo de la superficie por CO adsorbido procedente de la reducción del bicarbonato ó bien del CO_2 producto de su disociación.

Con el fin de identificar las especies adsorbidas producidas durante el ciclado en la zona de adsorción-desorción de hidrógeno se realizó un estudio mediante SNIFTIRS con un electrodo policristalino en NaHCO_3 0.2M en ausencia de compuesto orgánico en la disolución. La Figura 7.8 muestra el espectro obtenido en el rango 1750-

2400 cm^{-1} y obtenido a dos potenciales dentro de la zona de adsorción-desorción de hidrógeno. En este espectro pueden observarse tres bandas de absorción: la banda centrada a 2340 cm^{-1} es debida a la presencia de CO_2 en la disolución, las bandas a 2018 y 1800 cm^{-1} corresponden a CO lineal y multiligado a la superficie, respectivamente. Como en los casos de las adsorciones de metanol y formaldehído (secciones anteriores) el carácter monopolar de la banda correspondiente al CO lineal se debe al solapamiento a cada uno de los potenciales de las bandas absolutas a número de ondas más bajos.

Este resultado, por tanto, demuestra la existencia de CO adsorbido producido como reducción del CO_2 que existe en las proximidades del electrodo como consecuencia de la reacción $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}^-$ ó bien de la reducción del HCO_3^- .

7.2 Estudio realizado por espectroscopía EMIR.

7.2.1 Espectros obtenidos en la adsorción de CO sobre Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M.

Las Figura 7.9a y 7.9b muestran los espectros EMIR obtenidos en el rango 1450-2200 cm^{-1} . Estos experimentos se llevaron a cabo tras introducir el electrodo Pt(100) a 0.2V en una disolución Na_2CO_3 0.1M saturada con CO, seguidos de la eliminación del CO de la disolución mediante burbujeo de N_2 durante 15 minutos (método I, descrito en el capítulo II). Durante este tiempo el electrodo se mantuvo al potencial controlado de 0.2V, tras el cual se comenzó la modulación del potencial. Los espectros así recogidos, sin CO en la disolución, pueden compararse directamente con los datos voltamétricos del capítulo IV.

La Figura 7.9a presenta el primer barrido obtenido inmediatamente después de aplicar la modulación del potencial. La Figura 7.8b presenta la suma de los cinco primeros espectros. Todos los espectros se recogieron a la misma amplitud de modulación ($\Delta E = 200$ mV), y los potenciales medios de los pulsos fueron: A) 0.2V, B) 0.3V y C) 0.4V.

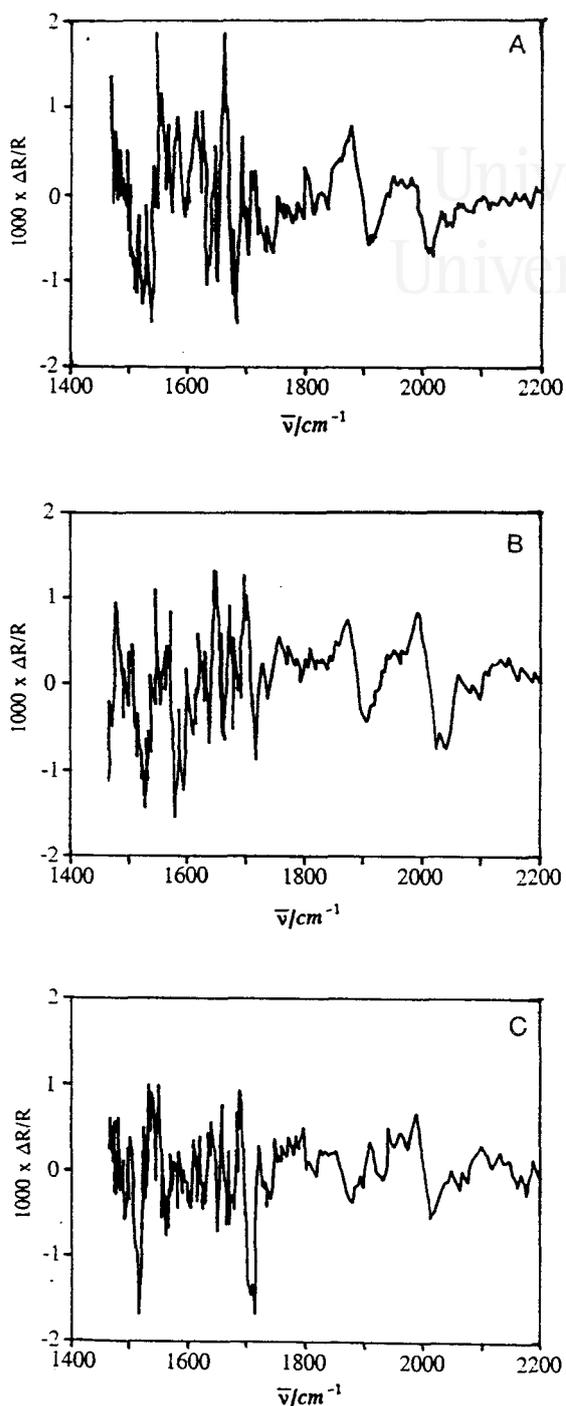


Figura 7.9a. Espectros EMIR de las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de CO sobre Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M (método I). ($E_{\text{ads}} = 0.2\text{V}$, $\Delta E = 200$ mV, $f = 13.5\text{Hz}$). 1 barrido. Potenciales límite: (A) 0.1-0.3V, (B) 0.2-0.4V y (C) 0.3-0.5V.

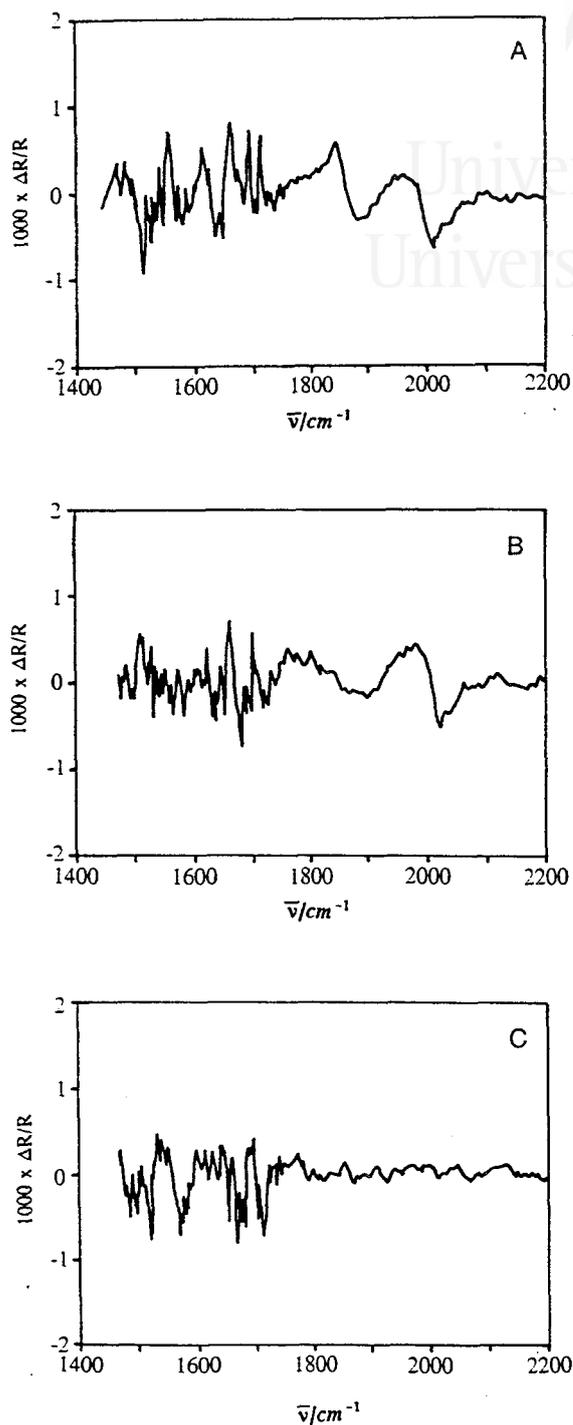


Figura 7.9b. Espectros EMIR de las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de CO sobre Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M (método I). ($E_{\text{ads}} = 0.2\text{V}$, $\Delta E = 200$ mV, $f = 13.5\text{Hz}$). 5 barridos. Potenciales límite: (A) 0.1-0.3V, (B) 0.2-0.4V y (C) 0.3-0.5V.

Puede observarse claramente en las Figura 7.9a y 7.9b, la aparición de dos bandas bipolares alrededor de 2000 cm^{-1} y $1860\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$, que corresponden al CO linealmente y doblemente y/o multiligado a la superficie respectivamente, siendo la última la dominante en algunos casos.

Es interesante notar el cambio en la forma de las bandas cuando los límites de la modulación cambian de $0.1\text{-}0.3\text{V}$ a $0.3\text{-}0.5\text{V}$ (Figuras 7.9 a y b). Esta evolución puede explicarse como sigue: i) para modulación entre los potenciales 0.1V y 0.3V (Figura 7.9b, A), ambas formas de CO (lineal y puente) aparecen a los dos límites de potencial dando bandas bipolares claras centradas a 1986 y 1869 cm^{-1} , ii) para la modulación entre los potenciales 0.2 y 0.4V (Figura 7.9b, B), la banda del CO puente cambia de bipolar a casi una banda monopolar. Esto indica que el CO puente es la primera especie que se oxida. El CO linealmente unido todavía existe a ambos potenciales. Finalmente, iii) para modulación entre los potenciales 0.3 y 0.5V (Figura 7.9b, C), ambas formas de CO están oxidadas y las dos bandas, desaparecen tras la suma de los cinco espectros.

Estos espectros son distintos a los obtenidos en medio ácido [1,9], no sólo en la forma (en medio carbonato ambas bandas correspondientes a ambas formas de CO se obtienen como bipolares), sino también en su posición, ya que están desplazadas hacia número de ondas más bajos. Esta última diferencia puede producirse como consecuencia del hecho de que en medio alcalino, el enlace CO está debilitado como consecuencia del aumento de la retrodonación de los orbitales $5d$ llenos del Pt al orbital antienlazante $2\pi^*$ del CO.

En el rango entre 1500 y 1700 cm^{-1} (Figuras 7.9 a y b) aparecen varias bandas que podrían relacionarse con especies superficiales. Pero, las fuertes bandas del carbonato de la disolución contribuyen a disminuir la transmitancia de la disolución entre 1500 y 1550 cm^{-1} . La formación de carbonatos superficiales complejos podrían explicar las bandas a 1545 y $1650\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$. Para confirmar esta suposición, se recogió

el espectro del electrolito en ausencia de CO, mostrando varias bandas en este rango espectral.

Con el fin de comparar los anteriores espectros con los obtenidos en presencia de CO en la disolución (método II, descrito en el capítulo II), se realizaron varios experimentos de modulación a bajos potenciales en una disolución Na_2CO_3 0.1M saturada con CO. La Figura 7.10 presenta los cinco primeros espectros sumados. Este espectro EMIR es bastante similar a los de la Figura 7.9. Puede observarse que las dos bandas bipolares correspondientes a CO linealmente unido ($\approx 2025 \text{ cm}^{-1}$) y CO puente ($\approx 1900 \text{ cm}^{-1}$) están desplazadas a número de ondas mayores cuando el CO está presente en la disolución. Este desplazamiento, de unos 35 cm^{-1} , puede ser debido a las interacciones dipolo-dipolo, como consecuencia del mayor recubrimiento de CO cuando éste está en la disolución [26].

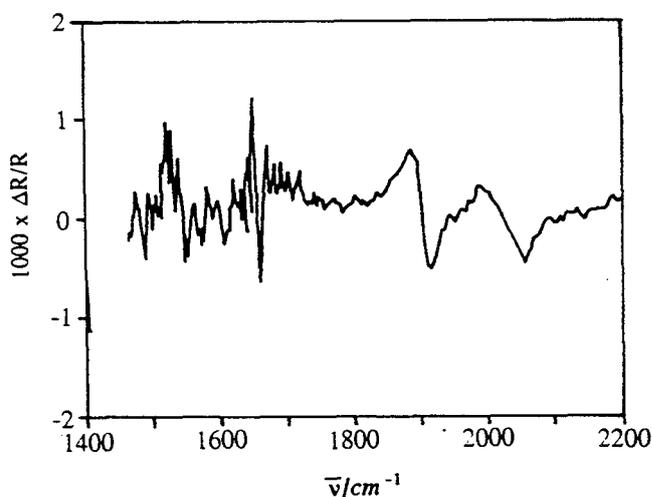


Figura 7.10. Espectros EMIR de las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de CO sobre Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M saturada con CO (método II). ($E_{\text{ads}} = 0.2\text{V}$, $\Delta E = 200 \text{ mV}$, $f = 13.5\text{Hz}$). 5 barridos. Potenciales límite: 0.1-0.3V. 5 barridos.

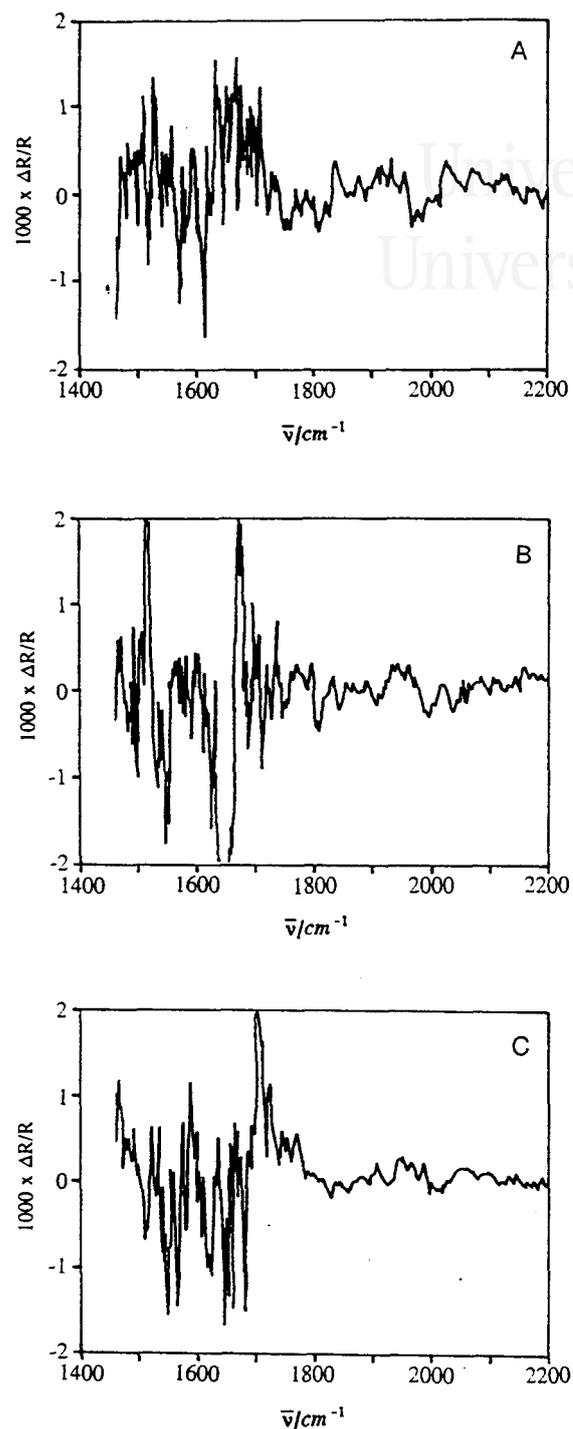


Figura 7.11a. Espectros EMIR de las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M (método I). ($E_{\text{ads}} = 0.2\text{V}$, $\Delta E = 200\text{ mV}$, $f = 13.5\text{Hz}$). 1 barrido. Potenciales límite: (A) 0.1-0.3V, (B) 0.2-0.4V y (C) 0.3-0.5V.

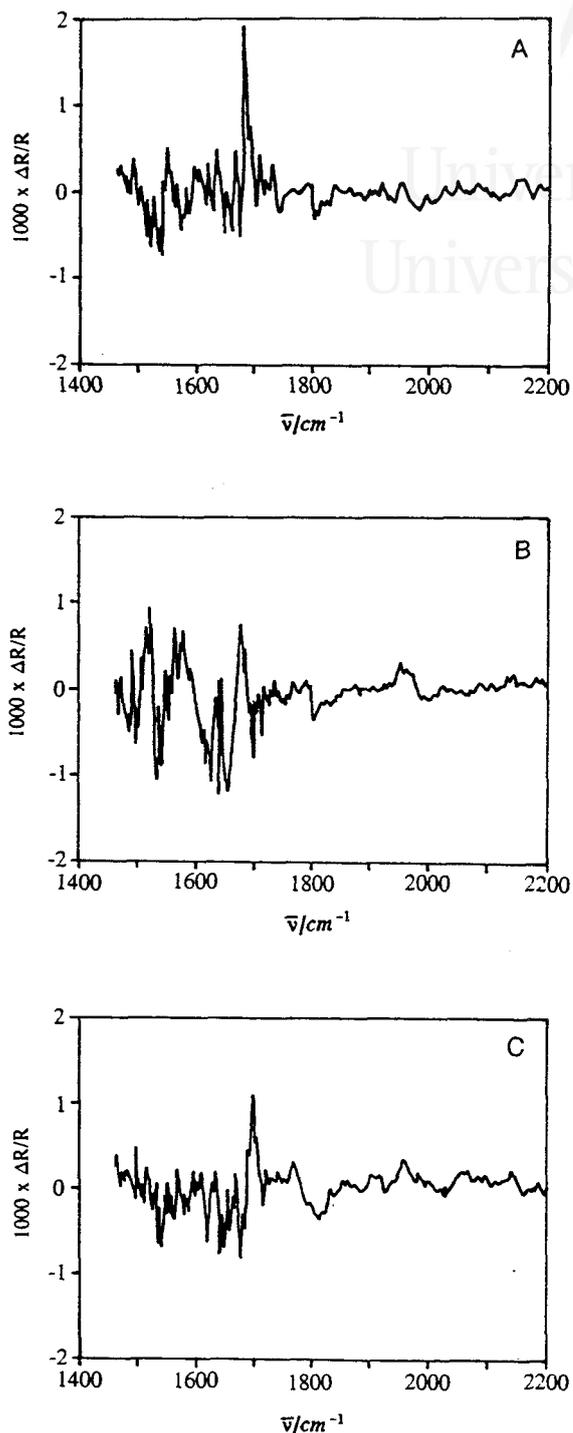


Figura 7.11b. Espectros EMIR de las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M (método I). ($E_{\text{ads}} = 0.2\text{V}$, $\Delta E = 200$ mV, $f = 13.5\text{Hz}$). 5 barridos. Potenciales límite: (A) 0.1-0.3V, (B) 0.2-0.4V y (C) 0.3-0.5V.

7.2.2 Espectros EMIR de las especies adsorbidas procedentes de la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(100) en Na₂CO₃ 0.1M.

Las Figuras 7.11a y 7.11b muestran los espectros EMIR de las especies adsorbidas obtenidas en la adsorción irreversible de metanol sobre un electrodo de Pt(100) en Na₂CO₃ 0.1M, según es procedimiento experimental descrito en el capítulo II (método I). Se utilizaron los mismos potenciales de modulación que en el caso del CO. La Figura 7.11a presenta el primer barrido y la Figura 7.11b la suma de los cinco primeros barridos tras la aplicación de la modulación del potencial (rango espectras 1450-2200 cm⁻¹).

El hecho más interesante de estos espectros (Figura 7.11) es la ausencia de bandas significativas entre 1750 y 2200 cm⁻¹. Por tanto, si se compara con los espectros de la Figura 7.8 (adsorción de CO), uno podría concluir que, en disoluciones de carbonato, se produce muy poco CO adsorbido (con la excepción de una pequeña cantidad de CO lineal) procedente de la adsorción irreversible de metanol sobre Pt(100).

En las Figuras 7.11a y 7.11b, puede observarse que las bandas entre 1600 y 1700 cm⁻¹ son relativamente importantes. Además, aparecen a todos los potenciales de modulación, por tanto, podrían relacionarse con el modo stretching del grupo carbonilo C=O unido a un grupo funcional, tal como -CHO ó -COOH [27].

Con el fin de confirmar la inexistencia de bandas características de CO en el espectro EMIR como resultado de la adsorción irreversible de metanol en disoluciones de carbonato, se realizaron varios experimentos con el metanol en la disolución (método II). Se estudiaron concentraciones de metanol de 10⁻³M y 0.1M. La concentración de metanol es lo suficientemente alta como para producir el bloqueo de la superficie por CO, como ocurre en medio ácido. La Figura 7.12 presenta los espectros EMIR para metanol 0.1M. El primer barrido muestra pequeñas bandas entre 1900 y 1990 cm⁻¹, que podrían asignarse a pequeñas cantidades de CO linealmente unido pero para el espectro suma de los cinco barridos, no se observan bandas correspondientes a CO adsorbido.

:

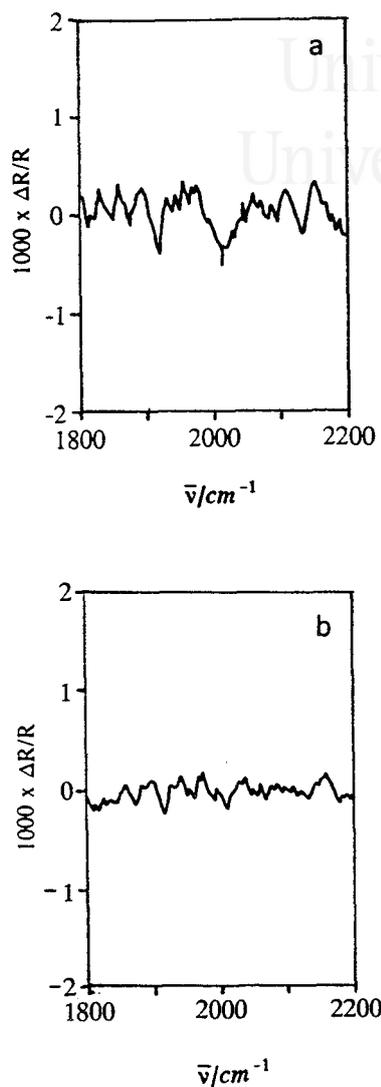


Figura 7.12. Espectro EMIR de las especies adsorbidas procedentes del metanol sobre Pt(100) en Na_2CO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M (método II). $E_{\text{ads}} = 0.2\text{V}$, $\Delta E = 200$ mV, $f = 13.5\text{Hz}$. Potenciales límite: 0.1-0.3V. (A) 1 barrido y (B) 5 barridos.

La Figura 7.13 muestra el espectro EMIRS para el metanol 0.1M sobre un electrodo de Pt policristalino en Na_2CO_3 0.1M. Puede observarse el mismo comportamiento que en el caso de la superficie Pt(100).

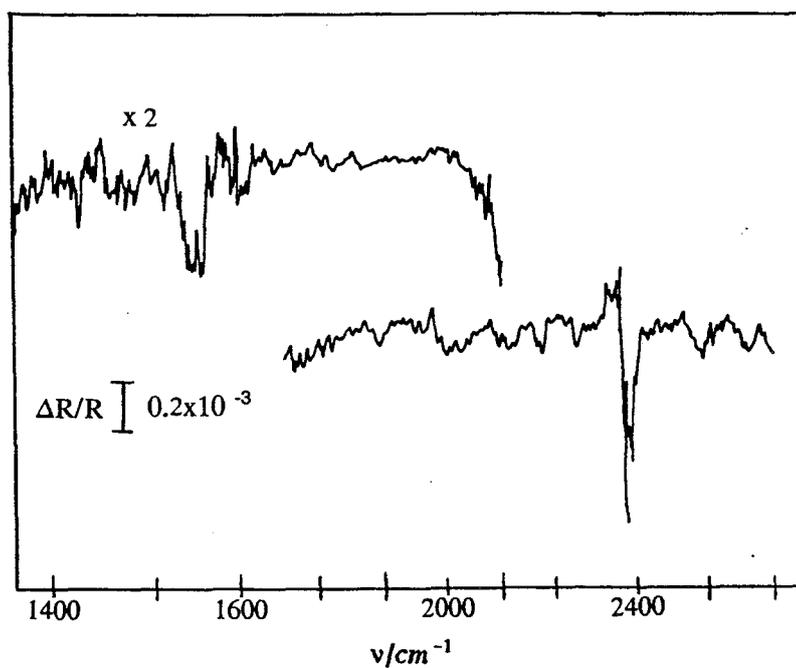


Figura 7.13. Espectro EMIR de las especies adsorbidas procedentes del metanol sobre Pt policristalino en Na_2CO_3 0.1M + CH_3OH 0.1M (método II). $E_{\text{ads}} = 0.2\text{V}$, $\Delta E = 200\text{ mV}$, $f = 13.5\text{Hz}$. Potenciales límite: 0.1-0.3V. 10 barridos.

Estos resultados indican, sorpresivamente, que la adsorción irreversible de metanol no da lugar a CO adsorbido sobre Pt(100) y Pt policristalino en disolución de carbonato, sin embargo, según experiencias voltamétricas y mediante SNIFTIRS se obtiene un resultado diferente. Como se ha explicado anteriormente (sección 7.1), en el caso de espectros SNIFTIR se observa una banda monopolar como consecuencia del parcial solapamiento de las bandas absolutas correspondientes al CO a los distintos potenciales. Así, podríamos explicar la no aparición de bandas claramente asignables a CO adsorbido en el espectro EMIR como consecuencia del total solapamiento de bandas correspondientes al CO a ambos potenciales. Este resultado en el caso de EMIRS no puede comprobarse debido a que esta técnica no permite la obtención de bandas absolutas.

Otra explicación a esta ausencia de bandas claramente asignables a CO adsorbido en el espectro EMIR podría ser que éste CO fuera inactivo en infrarrojo, es decir, que la molécula de CO se encontrara adsorbida de forma paralela a la superficie. Este tipo de especie CO-inactiva ha sido propuesto por Ikezawa y col. [28] en la adsorción de CO sobre platino policristalino en HClO₄ 1M. En este artículo se considera que sólo un 10% del CO adsorbido sobre la superficie de platino es activo en IRRAS.

7.3. Conclusiones.

Mediante espectroscopía SNIFTIR tanto la adsorción de metanol como de formaldehído en un electrodo de platino policristalino dan lugar a CO adsorbido sobre la superficie. Este resultado se obtiene en los tres electrolitos alcalinos estudiados, observándose dos formas de CO adsorbido: lineal y multiligado.

La observación de una banda monopolar en el espectro SNIFTIR para el CO linealmente adsorbido, se explica a partir del parcial solapamiento de las bandas absolutas obtenidas para ambos potenciales.

16. B. Bittins-Cattaneo, E. Santos, W. Vielstich y U. Linke, *Electrochim. Acta*, 33 (1988) 1499.
17. T. Iwasita, W. Vielstich y E. Santos, *J. Electroanal. Chem.*, 229 (1987) 367.
18. S. Wilhelm, W. Vielstich, H.W. Buschmann y T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 229 (1987) 377.
19. K. Kunimatsu, *J. Electroanal. Chem.*, 140 (1982) 205.
20. K. Kunimatsu, *J. Electron. Spectroscopy*, 30 (1983) 215.
21. B. Beden, F. Hahn, C. Lamy, J.M. Léger, N.R. De Tacconi, R.O. Lezna y A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.*, 261 (1989) 401.
22. B. Beden, F. Hahn, C. Lamy, J.M. Léger, C.L. Perdriel, N.R. De Tacconi, R.O. Lezna y A.J. Arvía, *J. Electroanal. Chem.*, 301 (1991) 129.
23. C. Lamy, J.M. Léger y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 321.
24. T. Iwasita y F.C. Nart, *J. Electroanal. Chem.*, 317 (1991) 291.
25. T. Iwasita, F.C. Nart, B. López y W. Vielstich, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 2361.
26. M. Scheffler, *Surface Sci.*, 81 (1979) 562.
27. J.M. Pérez, B. Beden, F. Hahn, A. Aldaz y C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 262 (1989) 251.
28. Y. Ikezawa, H. Fujisawa y F. Ishii, *Surface Sci.*, 218 (1989) 246.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPITULO VIII



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VIII. CONCLUSIONES GENERALES.

A continuación se van a presentar los aspectos más relevantes del trabajo descrito en esta memoria, los cuales han sido discutidos en los capítulos precedentes.

1. Se ha realizado la caracterización voltamétrica de los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno y oxígeno electroquímicos en superficies Pt(111), Pt(110) y Pt(100) en los diferentes medios alcalinos (NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH).

Es de destacar que la superficie Pt(111) presenta un voltagrama con dos estados de adsorción; uno que aparece a potenciales menos positivos, correspondiente al hidrógeno débilmente adsorbido y otro a potenciales más positivos. El estudio realizado mediante la adsorción específica de aniones indica que a este último estado contribuyen hidrógeno fuertemente adsorbido además de la adsorción de especies oxigenadas.

La presencia de aniones sulfato en la disolución de NaOH produce sobre la superficie Pt(111) la formación y adsorción de un par redox superficial (S-especies adsorbidas). Este comportamiento no se ha observado con las superficies Pt(110) y Pt(100) ni en los otros medios alcalinos estudiados.

La superficie Pt(110) muestra un sólo estado diferenciado de adsorción-desorción de hidrógeno, y presenta en el caso de Na_2CO_3 y NaOH una carga eléctrica similar a la teórica para una estructura superficial (110)-(1x1). Sin embargo, esta asignación voltamétrica de la estructura superficial está en contraposición con los resultados obtenidos mediante la técnica LEED.

En el caso de NaHCO_3 se produce la formación y acumulación de CO adsorbido sobre las superficies Pt(110) y Pt(100), que puede explicarse como producto de la reducción del HCO_3^- ó del CO_2 . Esta reducción no se produce sobre Pt(111). La

presencia de CO adsorbido se ha detectado mediante espectroscopía infrarroja (SNIFTIRS) utilizando un electrodo de Pt policristalino.

2. Se ha realizado un estudio voltamétrico de la adsorción irreversible de CO sobre Pt(111), Pt(110) y Pt(100) en medio alcalino por su relevancia en la oxidación de moléculas orgánicas.

En el caso de la superficie Pt(110)-(1x1) esta adsorción de CO produce, para recubrimientos superiores ó iguales a 0.25, una modificación de la estructura superficial hacia una estructura (110)-(1x2), atendiendo al aumento de la carga eléctrica asociada al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno y al cambio en el perfil voltamétrico de dicho proceso. La adsorción de CO no modifica la estructura Pt(110)-(1x2) hacia una del tipo (110)-(1x1), por tanto, este proceso de reconstrucción del Pt(110) en disolución no es reversible.

3. Del estudio voltamétrico de la adsorción irreversible de metanol y formaldehído sobre Pt(111), Pt(110) y Pt(100) en medio alcalino, se deduce que las especies adsorbidas consisten, mayoritariamente, en CO adsorbido. Este resultado está en concordancia con lo observado mediante espectroscopía infrarroja (SNIFTIRS) para una superficie de platino policristalina.

Los espectros SNIFTIR en medio alcalino correspondientes a un electrodo policristalino en presencia de metanol, muestran una banda monopolar correspondiente al CO linealmente adsorbido, a diferencia de la banda obtenida en medio ácido que es siempre bipolar. Esta forma monopolar de la banda se debe al solapamiento parcial de las bandas absolutas a número de ondas más bajos.

4. La oxidación de metanol y formaldehído en medio alcalino es sensible a la estructura superficial del electrodo, si bien en el caso del formaldehído esta influencia es menos importante, sobre todo para las superficies más densas (Pt(111) y Pt(100)).

La oxidación de metanol y formaldehído en los tres medios (NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH), muestra que el mejor comportamiento (mayor densidad de corriente y menor desactivación) la presenta el medio Na_2CO_3 para el metanol y NaOH para el formaldehído. Hay que destacar que, en todos los casos, la oxidación en Pt(110) sufre una fuerte desactivación posiblemente causada por la modificación de la estructura superficial como consecuencia de la adsorción de CO y/o a la propia oxidación superficial.